Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Васильєва Ганна Володимирівна

УДК 544.723.2,723.5; 544.726; 54.02

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ВИЛУЧЕННЯ ПРОДУКТІВ ІНІЦІЙОВАНОГО ПОДІЛУ ^{235}U ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИМИ СОРБЕНТАМИ

01.04.18-фізика і хімія поверхні

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Івано-Франківськ–2010

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
академік НАН України, професор
Стрелко Володимир Васильович,
Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, Київ.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
Атаманенко Ірина Дмитрівна,
провідний науковий співробітник відділу каталітичного очищення води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського, НАН України, Київ;

кандидат фізико-математичних наук,
Парлаг Олег Олександрович,
старший науковий співробітник відділу фотоядерних процесів, Інститут електронної фізики, НАН України, Ужгород.

Захист відбудеться "___" _____2010 року о ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 20.051.03 у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника за адресою: 76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 79, конференц-зала Будинку вчених.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника (76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 79).

Автореферат розісланий "___"_____2010 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
К 20.051.03 _____ **Кланічка В. М.**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У навколишнє середовище радіонукліди попадають як відходи виробництва короткоживучих ізотопів радіоелементів медичного призначення; в результаті аварій чи аварійних викидів; при руйнуванні паливовмісних мас внаслідок вимивання з частинок ядерного палива чи реакторного графіту. При цьому екологічні проблеми можуть бути пов'язані не тільки з довгоживучими ізотопами ^{137}Cs та ^{90}Sr, а й з короткоживучими ^{92}Sr, ^{95}Nb, ^{95}Zr, ^{137,134}Cs, ^{144}Ce, ^{106}Ru.

Як правило, радіонукліди перебувають у мікрокількостях, і тому, залежно від мети досліджень, застосовують методи концентрування і розділення, що ґрунтуються на міжфазовому розподілі мікроелементів. Серед них важливе місце займають сорбційні методи, за допомогою яких можна розділяти чи концентрувати певні елементи, детально вивчати їх хімічний стан, ідентифікувати ступінь окиснення або визначати найближче оточення як у модельних, так і в природних водних системах. Крім того, сорбція та іонний обмін є одними з найефективніших та економічно доцільних методів глибокої очистки води. Вибір реакції поділу ядер ^{235}U тепловими нейтронами з метою отримання розчину уламкових радіонуклідів зумовлений двома причинами: (1) реакція характеризується високим поперечним перерізом, завдяки чому широко застосовується в енергетиці; (2) контроль її продуктів несе велике екологічне навантаження.

У ролі сорбентів доцільно використовувати неорганічні синтетичні сорбенти – нерозчинні полімерні фосфати ряду металів IV і V груп періодичної системи елементів. Великою перевагою цих сорбентів є простота їх отримання в порівнянні зі складним синтезом органічних смол. Використання неорганічних сорбентів для виділення, розділення продуктів поділу ^{235}U, а також очистки від них водних розчинів є актуальним не тільки для розв'язання екологічних проблем, а й з точки зору розвитку фундаментальних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України за державною бюджетною темою «Дослідження закономірностей та механізмів селективної сорбції аніонних і катіонних форм важких металів та радіонуклідів неорганічними іонітами» (0105U001240). Експериментальні дослідження проводились у співдружності з кафедрою ядерної фізики Ужгородського національного університету за науковою тематикою ДБ-52, 2003–2004 рр. за підтемою "Дослідження енергетичних залежностей виходів уламків та ізомерних відношень при фотоподілі ядер" та комплексного проекту ДФФД №2.4/487 1997–2000 рр. "Експериментальне дослідження масових і кутових розподілів фрагментів фотоподілу ядер актинідів".

Метою даної роботи є встановлення загальних закономірностей сорбційного вилучення продуктів ініційованого поділу ядер ^{235}U із водних розчинів.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

– відповідно до особливостей реакції поділу ^{235}U тепловими нейтронами розробити експериментальну радіохімічну методику дослідження мікрокількостей елементів, яка включає в себе методику отримання водного розчину уламкових радіонуклідів ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, $^{131\text{-}135}I$, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce концентрацією $\sim 10^{-14}$ моль/л; γ-спектрометричну ідентифікацію та кількісне визначення радіонуклідів з використанням Ge-Li-спектрометра;

– дослідити сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, $^{131\text{-}135}I$, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce з водних розчинів фосфатом титану та деякими іншими синтетичними та природними неорганічними сорбентами; запропонувати альтернативні методи та матеріали для окремих уламкових радіонуклідів при відсутності їх сорбції неорганічними сорбентами;

– встановити загальні закономірності процесу сорбції продуктів поділу ^{235}U та вплив на процес сорбції низької концентрації уламкових елементів, початкової надлишкової енергії, кислотності середовища, ядерно-фізичних та хімічних характеристик уламкових радіонуклідів;

– оцінити можливість застосування розробленої методики для підвищення ефективності фізичних методів дослідження процесу поділу ядер.

Об’єкт дослідження – процеси вилучення мікрокількостей уламкових радіонуклідів із водних розчинів сорбційними методами.

Предмет дослідження – сорбція елементів, що утворилися при ініційованому поділі ядер ^{235}U, зокрема ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, $^{131\text{-}135}I$, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce, синтетичними неорганічними сорбентами.

Методи дослідження. Для напрацювання уламкових радіонуклідів було використано циклічний прискорювач електронів (мікротрон) М-10 та мішень оксиду урану, збагачену ^{235}U. Ідентифікацію та експериментальне визначення вмісту уламкових радіонуклідів здійснювали з використанням Ge-Li спектрометра γ-квантів ДГДК-50Б або ДГДК-80 у поєднанні з аналізатором імпульсів АИ-1024. При дослідженні впливу опромінених рідин на речовину було використано інтенсивне стронцій-ітрієве джерело β-частинок. Калібрування γ-спектрометра здійснювалося з допомогою стандартних джерел ^{241}Am, ^{137}Cs, ^{60}Co та ^{22}Na. Для визначення концентрації макрокількостей лантанідів застосовували спектрофотометр СФ-16, а при визначенні pH середовища використовували іономіри ЭЛС–41 та І-130. Питому поверхню сорбентів вимірювали методом низькотемпературної десорбції аргону з використанням хроматографічної установки «Хром-31». Поруватість сорбентів визначали ексикаторним методом. Для ідентифікації кристалічних речовин у сорбентах використовували метод рентгенофазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН–4–07. При дослідженні термічної стабільності фосфатів титану використовували метод термогравіметричного аналізу на дериватографі ТА-4000. Сорбцію радіонуклідів здійснювали в статичних та динамічних умовах.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено експериментальну радіохімічну методику дослідження сорбції продуктів ініційованого поділу урану та створено програму розрахунку коефіцієнтів вилучення радіонуклідів з урахуванням можливої сорбованості попередника, його періоду напіврозпаду, а також періоду напіврозпаду досліджуваного радіонукліду.

2. Встановлено залежність сорбції уламкових радіонуклідів фосфатом титану від кислотності розчину. Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при pH > 9; ^{139}Ba при pH ≈ 2–12; ^{92}Sr – при pH ≈ 6–12; ^{142}La та ^{143}Ce(III) – при pH ≈ 2–7; ^{97}Zr, ^{97}Nb та ^{143}Ce(IV) – із сильнокислих розчинів при pH <2.

3. Показано, що домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хімічні властивості молекул розчину-колектору та продуктів його радіолізу, які визначають хімічний стан радіонуклідів у розчині та їх сорбційну поведінку, навіть при зміні pH.

4. Розроблено експресний метод модифікації γ-спектрів для визначення незалежного виходу ^{135}Xe з використанням обміну радіоактивних ізотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом СКС.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблена експериментальна радіохімічна методика є практично важливою для:

1. Вирішення екологічних завдань, зокрема очищення водних розчинів від ізотопів стронцію.

2. Ядерно-фізичних досліджень енергетичної залежності формування уламків при фотоподілі ядер. З використанням розробленої методики визначено незалежний вихід ^{135}Xe, значення якого ^{135}Xe: Y=0,5±0,15 добре узгоджується з даними, отриманими іншими авторами з використанням більш дорогих, складних і енергомістких методик.

Особистий внесок здобувача. На основі аналізу літератури з тематики дисертації автором розроблено методику сорбційних досліджень уламкових елементів. Автором безпосередньо отримано переважну більшість експериментальних даних. Дисертантом проведено аналіз залежностей процесів сорбції від типу продукту поділу та умов здійснення сорбції, висловлено припущення про вплив на сорбцію ^{97}Nb радіоактивного розпаду його попередника ^{97}Zr. Постановку завдань здійснено науковим керівником академіком НАН України, д.х.н., професором В.В. Стрелком; використані сорбенти синтезовано, проведено їх рентгенофазовий та термогравіметричний аналіз в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України старшим науковим співробітником, к.х.н. В.І. Яковлєвим. Дані стосовно сорбції макрокількостей лантану отримано спільно з Н.М. Патреляк. Програму розрахунку коефіцієнтів сорбції розроблено к. ф.-м. н., доц. В.А. Пилипченком.

Апробація результатів дослідження. Результати роботи доповідались на Третій міжнародній конференції екології Карпатського Єврорегіону “CERECO 2000” (Мішкольц, Угорщина, 2000); на Конференції молодих вчених та аспірантів "ІЕФ-2001" (Ужгород, 2001); на Всеукраїнській конференції молодих

вчених з актуальних питань хімії (Київ, 2003), на 28-й Міжнародній конференції з хімії водних розчинів “ICSC-28”(Дебрецен, Угорщина, 2003).

Публікації. Основні матеріали дисертації опубліковано в 16 наукових роботах – 9 статей та 7 матеріалів наукових конференцій, які наведено у списку опублікованих праць в авторефераті.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Роботу викладено на 128 сторінках друкованого тексту. Вона містить 27 рисунків, 35 таблиць та 8 схем. Бібліографія складає 170 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** дисертації висвітлено актуальність теми, мету, завдання, новизну та практичне значення роботи, а також особистий внесок дисертанта.

У **першому розділі** дисертації **“Особливості сорбційних процесів за участю мікрокількостей радіонуклідів у водних розчинах”** описано хімічні форми існування радіонуклідів у водних розчинах, утворення продуктів радіолізу розчинів, механізми, за якими мікрокількості радіонуклідів можуть сорбуватися на різних типах сорбентів, розглядаються сорбційні матеріали, що застосовуються для виділення і розділення радіонуклідів, зокрема фосфат титану. Зроблено короткий опис сорбційних властивостей фосфату титану і його переваг перед іншими сорбційними матеріалами. Зроблено висновок про те, що фосфат титану за його фізичними та хімічними характеристиками є одним з найперспективніших матеріалів для дослідження сорбції уламкових радіонуклідів ^{142}La, ^{97}Zr, ^{97}Nb, ^{139}Ba, ^{143}Ce, ^{92}Sr. Для вилучення ізотопів ^{131}I, ^{133}I, ^{134}I, ^{135}I доцільно використовувати вугільні сорбенти або сорбенти, модифіковані металами, але найефективніші методи концентрування радіоактивного йоду ґрунтуються на ізотопному обміні з йодокрохмальними сполуками.

Другий розділ дисертації **“Методика одержання водного розчину продуктів поділу ^{235}U та дослідження їх хімічної поведінки”** присвячено використаним у роботі методам і методикам досліджень. Описано принцип дії та основні характеристики прискорювача елементарних частинок мікротрону М-10; методику ідентифікації і кількісного визначення уламкових радіонуклідів, яка ґрунтується на вимірюванні інтенсивності γ-випромінювання ядер-уламків поділу напівпровідниковим спектрометром з енергетичною роздільною здатністю близько 6 кеВ для лінії ^{137}Cs (~662 кеВ), подано таблицю уламкових елементів, їх ядерно-фізичних характеристик і схеми ланцюгів розпаду. Розроблено методику досліджень хімічної поведінки уламкових радіонуклідів, обґрунтовано умови проведення поділу ^{235}U та вибір сорбенту. В основу розрахунку коефіцієнтів вилучення мікрокількостей уламкових елементів покладено формулу визначення активності радіонукліду A у певному піку γ-спектру

$$A = \frac{N}{q\varepsilon T_m} \frac{1}{\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)} \ . \qquad (1)$$

Тут q – квантовий вихід γ-лінії певного уламку, ε – ефективність детектора, T_m – тривалість вимірювань, t_1 і t_2– початок і кінець вимірювань. Кількість імпульсів N та концентрація відповідного радіонукліду C пов'язані формулою

$$N_p = \lambda C\,, \qquad (2)$$

де $\lambda = 0{,}639/T_{1/2}$ – стала радіоактивного розпаду.

Коефіцієнт вилучення K визначається за формулою

$$K = \frac{N_k - N}{N_k}, \qquad (3)$$

де N_k – кількість імпульсів у контрольному зразку, N – кількість імпульсів розчину, що контактував з сорбентом.

У розділі подано опис методик сорбційних досліджень у статичних та динамічних умовах; аналітичних методів визначення вмісту елементів у розчині; методики синтезу сорбентів, визначення їх поруватості та питомої поверхні; насичення сорбенту СКС молекулярним йодом та методику проведення ізотопного обміну.

У третьому розділі дисертаційної роботи **“Сорбція продуктів поділу із водних розчинів”** описано результати дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U: ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, $^{131\text{-}135}$I, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce з водних розчинів.

Підрозділ 3.1 дисертації "**Сорбційне вилучення продуктів поділу ^{235}U із водних розчинів неорганічними та органічними сорбентами"** містить результати сорбції продуктів поділу ^{235}U з водних розчинів на різних типах сорбентів. На початку розділу обговорено фізико-хімічні властивості використаних сорбентів. Показано, що всі зразки фосфату титану і гідратованого діоксиду цирконію є рентгеноаморфними і мають добре розвинені мезопори. Кристалізація даних зразків фосфату титану починається лише при температурі понад 500°С. При температурі понад 180°С сорбенти повністю втрачають фізично зв’язану воду, що призводить до значної втрати їх сорбційної ємності.

Таблиця 1.

Параметри поруватої структури використаних сорбентів

Сорбент	$S_{пит}$ $м^2/г$,	V_{H2O} (мікропори), $см^3/г$	$V_{бензен}$ (мезопори), $см^3/г$	Вміст фізично зв’язаної води, %
ГДЦ	314	0,27	0,15	30
СКС	275	–	0,665	–
ФТ $_{(P/Ti = 0,8)}$	361	0,17	0,39	40
ФТ $_{(P/Ti = 1)}$	325	0,16	0,39	40
ФТ $_{(P/Ti = 1,5)}$	240	0,15	0,43	40
ФТ $_{(P/Ti =2)}$	122	0,16	0,42	40
ФТ$_{(P/Ti(H2O2) = 1)}$	318	0,16	0,40	30

Експериментально доведено, що фосфат титану має кращі сорбційні властивості відносно досліджених елементів порівняно з іншими сорбентами (таблиця 2).

Таблиця 2.

Сорбція уламкових радіонуклідів – продуктів поділу ^{235}U на різних типах сорбентів

Радіо-нуклід	Фосфат титану (аморфний)	Природний морденіт	Гідратований діоксид цирконію ГДЦ	Вугільний сорбент СКС	Фосфат титану (крист.)
^{92}Sr	0,84	0,09	0,06	0,02	0,42
^{97}Zr	0,13	0,04	0,21	0,06	0,10
^{97}Nb	0,13	–	0,18	–	0,12
^{99}Mo*	0,12	0,17	0,27	–	0,06
^{135}I	0,18	0,23	0,33	0,2	0,02
^{139}Ba	0,64	0,15	–	0,1	0,34
^{142}La	0,43	0,3	0,27	0,05	0,23
^{143}Ce	0,12	0,17	–	0,04	0,15

Було досліджено кристалічний та аморфний фосфат титану. Для останнього було проаналізовано дві модифікації – із співвідношенням P/Ti = 0,8 та P/Ti=1. Показано, що оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу є аморфний фосфат титану із співвідношенням P/Ti=1завдяки неоднорідній та гідрофільній поверхні і наявності мезопор. Експериментально оцінено зменшення загальної радіоактивності розчинів після контакту з фосфатом титану. Виявлено, що загальна радіоактивність розчину зменшується у 6–7 разів. Показано, що у межах від 20 мл до 600 мл коефіцієнти сорбції не залежать від об'єму розчину, пропущеного через фосфат титану, а зміна температури у межах 18–100°C на перебіг сорбційних процесів суттєво не впливає.

У підрозділі 3.2 дисертації **"Вплив pH розчину на сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr, ^{97}Zr, ^{97}Nb, ^{133}I, ^{135}I, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce фосфатом титану"** описано вплив pH розчину-колектору на сорбцію уламкових радіонуклідів. Результати наведено у таблиці 3.

Таблиця 3.

Сорбція продуктів поділу ^{235}U із розчинів із різними значеннями pH

Радіо-нукліди	*K*						
	Розчини-колектори уламкових елементів						
	HCl pH=2	HNO_3 pH=2	Na_2CO_3 pH=7,2	H_2O (дист.) pH=7	Етанол/ H_2O(42%) pH=6,9	Амоніачна буферна суміш pH=10	KOH pH=12
^{142}La	0,54	0,57	0,50	0,43	0,535	0,01	0,12
^{97}Zr	0,17	0,27	0,02	0,13	0,16	0,11	0,04
^{97}Nb	0,39	0,50	0,27	0,13	0,63	0,22	0,25
^{140}Ba	0,44	0,35	0,35	0,64	0,66	0,63	0,47
^{143}Ce	0,08	0,12	–	0,12	0,52	0,03	0,10

Продовження таблиці 3.

^{92}Sr	0,24	0,24	0,78	0,84	0,79	0,91	0,71
^{137}Cs	–	–	–	–	–	0,89	0,67

Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при pH ≥ 9; ^{92}Sr в інтервалі pH ≈ 6–12; ^{142}La та ^{143}Ce(III) в інтервалі значень pH ≈ 2–7 ; ^{97}Zr, та ^{143}Ce(IV) – із сильнокислих розчинів при pH <2. Сорбція мікрокількостей ^{139}Ba спостерігається у межах значень pH 2–12 (Таблиця 4).

Таблиця 4.

Залежність сорбції уламкових елементів від pH

радіонуклід	^{137} Cs	^{92} Sr	^{139} Ba	^{142} La, ^{143}Ce(III)	^{143}Ce(IV), ^{97}Zr, ^{99}Mo
pH	≥9	6 –12	2 –12	2 – 7	≤ 2

Висловлено припущення про те, що при сорбції уламкових елементів ^{142}La відбувається комплексоутворення з фосфатними групами поверхні сорбенту. Це припущення підтверджує значна сорбція ^{142}La при таких значеннях pH, при яких дисоціюють дигідрофосфатні (pH=1–4) і фосфатні (pH=4–7) групи [1]. Різке зменшення сорбції даного радіонукліду в лужному середовищі показує, що певна кількість ізотопів лантану з'єднується в порах сорбенту з фосфорною кислотою, яка є координаційно зв'язаною з матрицею сорбенту і в лужному середовищі в першу чергу вимивається в розчин. При сорбції в динамічних умовах такі елементи як цирконій, ніобій, церій, затримуються в нижній третині сорбційної колонки. Їх сорбція незначна і неспецифічна, про що свідчить наведений нижче ряд, у якому сорбованість ізотопів, оцінена за γ-спектром сорбенту, зменшується зліва направо:

$$^{92}\text{Sr} \rightarrow {}^{139}\text{Ba} \rightarrow {}^{142}\text{La} \rightarrow {}^{144}\text{Ce} \rightarrow {}^{97}\text{Nb} \rightarrow {}^{97}\text{Zr} \rightarrow ({}^{103}\text{Ru}, {}^{99}\text{Mo})$$

Окремо розглянуто властивості уламкового радіонукліду ^{97}Nb, відмінність якого від інших досліджених радіонуклідів полягає у наявності довгоживучого попередника у ланцюгу β-розпадів (рисунок 1).

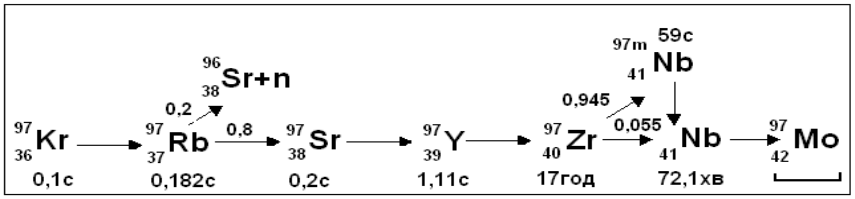


Рис. 1. Ланцюг β-розпадів нуклідів з атомною масою A=97

Обчислено середню енергію ядер ^{97}Nb, показано, що для близько половини ядер вона перевищує 9–10 еВ. Це помітно вище енергії теплового руху атомів і пов'язано з радіаційно-хімічними ефектами, що супроводжують розпад довгоживучого попередника ^{97}Zr ($T_{1/2}$ =1020 хв). Проведено сорбцію продуктів поділу через 1020 хв (17 год) після опромінення. Отриманий

коефіцієнт вилучення ^{97}Nb (≈0,6) є експериментально визначеним коефіцієнтом вилучення уламкового елементу, що утворився внаслідок β-розпаду ^{97}Zr.

Визначено вплив на фосфат титану опромінених рідин. Встановлено, що поряд із сорбцією радіонуклідів відбувається координаційна взаємодія Ті матриці сорбенту з молекулами гідроген пероксиду, утвореними внаслідок радіолізу водних розчинів. Обчислено концентрацію гідроген пероксиду, утвореного при опроміненні водних розчинів на мікротроні та внаслідок β-розпаду уламкових елементів у ланцюгах розпаду. Показано, що головна часка гідроген пероксиду утворюється при опроміненні водних розчинів на мікротроні. У середовищі, близькому до нейтрального, молекули H_2O_2 взаємодіють з атомами Ті матриці сорбенту з утворенням координаційних сполук жовтого кольору. Було проведено сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану, синтезованим у присутності молекул гідроген пероксиду. Отримані коефіцієнти вилучення доводять, що наявність молекул H_2O_2 в матриці фосфату титану не впливає на його сорбційну здатність відносно продуктів поділу.

У підрозділі 3.3 дисертації **“Фізико-хімічні процеси, що відбуваються при взаємодії уламкових радіонуклідів із поверхнею сорбента”** показано, що найвищі коефіцієнти вилучення з більшості досліджуваних розчинів у ізотопів ^{92}Sr, ^{139}Ba та ^{142} La, в той час як ^{97}Zr, ^{99}Mo, ^{143}Ce та ізотопи йоду характеризуються відносно низькими коефіцієнтами вилучення (таблиця 5)

Таблиця 5.

Сорбція уламкових радіонуклідів із різних розчинів при pH ~ 7

Розчин-колектор	*K*							
	^{142}La	^{99}Mo	^{133}I	^{97}Zr	^{97}Nb	^{139}Ba	^{92}Sr	^{143}Ce
Дистильована вода	0,43	0,12	0,18	0,13	0,13	0,64	0,84	0,12
Природна мінеральна вода	0,85	0,33	–	0,42	0,46	0,64	0,75	0,22
Na_2CO_3	0,50	0,19	–	0,02	0,27	0,35	0,78	–
Етанол/H_2O(42%)	0,54	0,09	0,315	0,16	0,63	0,66	0,79	0,52
Етанол/H_2O (50%)	0,54	0,11	0,22	0,15	0,55	0,67	0,81	0,45
Етанол/H_2O (75%)	0,16	0,03	0,06	0,1	0,12	0,23	0,23	–
Ацетатна б.с.	0,45	0,46	–	0,12	–	0,53	0,35	–
Цитратна б.с.	–	–	–	–	–	0,53	–	0,31

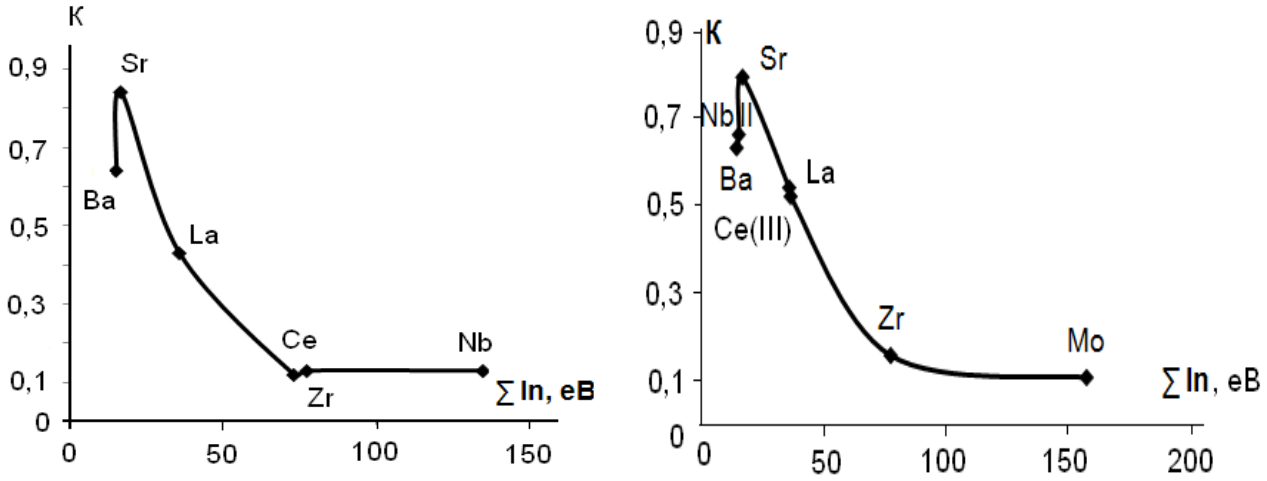
Досліджувані радіонукліди є продуктами ядерної реакції поділу. Вони попадають у розчин з надлишком нейтронів і дефіцитом електронів. Літературні дані доводять, що невідомо в якому саме ступені окиснення стабілізується той чи інший радіонуклід [2]. Однак атомні електронні рівні досліджуваних елементів заповнені, і варіанти різних ступенів окиснення коливаються у межах валентних електронів, кількість яких, разом із зарядом ядра у досліджуваних радіонуклідів монотонно зростає (таблиця 6)

Таблиця 6.

Електронні конфігурації елементів

елемент	Z (заряд ядра)	Електронні конфігурації					
		Інертного газу	Валентних електронів			*n*	ΣI_n, еВ
			4d	***5s***	***5p***		
^{92}Sr	38	Kr		2		2	16,725
^{97}Zr	40	Kr	2	2		4	77,267
^{97}Nb	41	Kr	4	1		5	134,55
^{99}Mo	42	Kr	5	1		6	157,4
			4f	***5d***	***6s***		
^{137}Cs	55	Xe			1	1	3,894
^{139}Ba	56	Xe			2	2	15,216
^{142}La	57	Xe		1	2	3	35,8
^{143}Ce	58	Xe	2		2	4	73,04

Висловлено припущення, що сорбція уламкових елементів, які є сильно гідролізовані, на гідрофільних поверхнях сорбентів буде знаходитись у певній залежності від швидкості обміну лігандами і зменшуватись зі зростанням стабільності та інертності аквакомплексів продуктів поділу. Здатність до комплексоутворення, ступінь гідролізу і властивості аквакомплексів залежать від суми енергій іонізації валентних електронів (ΣI_n) уламкових радіонуклідів (рисунок 2) та їх іонного радіусу.



(а) (б)

Рис. 2. Залежність коефіцієнта вилучення уламкових радіонуклідів *К* фосфатом титану (а) від суми енергій іонізації валентних електронів із середовища дистильованої води при pH=7; (б) при сорбції з водно-спиртової суміші.

Показано, що добре поглинаються Sr (ΣI_n = 16,725 еВ) Ba (ΣI_n =15,216 еВ), La (ΣI_n =35,8 еВ). Енергії іонізації води в рідкому стані 10,06 еВ; вільних молекул води – 12,56 еВ. Результатом невеликої різниці між ними є те, що електронна пара води, за рахунок якої здійснюється аква- чи гідроксоутворення, залишиться, в основному, у володінні води, тобто ліганда. В такому випадку у зв'язку Ме – ліганд переважає іонно-дипольний характер і енергія дегідратації буде також незначною, що сприяє взаємодії з поверхнею сорбенту. Пораховано коефіцієнт кореляції для систем [42% C_2H_5OH] – [H_2O]. Числове значення його близьке до одиниці (r=0,9632), що вказує на подібність механізмів сорбційних процесів у дистильованій води та 42%-ній водно-спиртовій суміші. На основі загальних хімічних характеристик ^{143}Ce та ядерно-фізичних особливостей ізотопів ^{97}Nb висловлено припущення про те, що у водно-спиртових сумішах, здатних відновлювати іони металів, церій перебуває у ступені окиснення +3, а ніобій +2.

Встановлено залежність коефіцієнтів вилучення уламкових радіонуклідів від їх іонних радіусів (таблиця 7)

Таблиця 7.

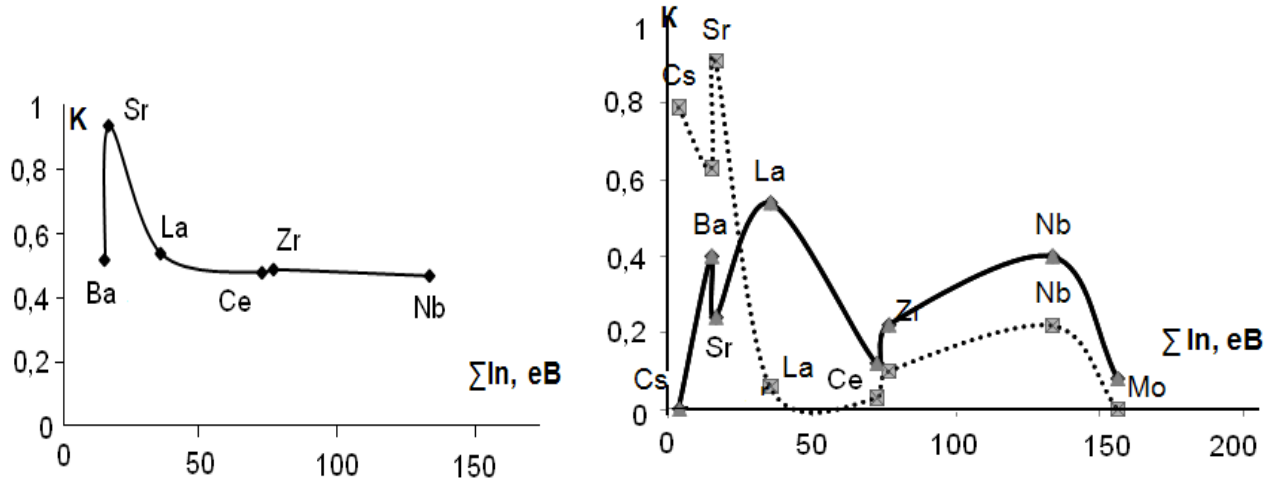
Залежність коефіцієнтів вилучення уламкових радіонуклідів від їх іонних радіусів

Радіонуклід	Іонний радіус, нм	К	pH
^{137} Cs	0,165	0	≥9
^{139} Ba	0,138	0,64	2 – 12
^{92} Sr	0,120	0,84	6 –12
^{142} La,	0,104	0,43	2 – 7
^{143}Ce(III),	0,102	0,12	2 – 7
^{143}Ce(IV),	0,088		≤2
^{97}Zr	0,082	0,13	≤2
^{99}Mo (IV)	0,068	0,12	≤2
^{99}Mo (VI)	0,065		

Радіонукліди, які у даних дослідженнях добре поглинаються фосфатом титану мають найбільші радіуси (0,104нм – 0,165 нм), при цьому при переході від одного елемента до іншого в порядку зростання його радіуса збільшується і pH його максимальної сорбції (таблиця 7). У лужному середовищі вільна фосфорна кислота, координаційно зв'язана з матрицею сорбенту, починає вимиватись у розчин, а дигідрофосфатні та гідрофосфатні групи активно обмінюються на групи OH^-, що призводить до збільшення питомої площі сорбенту. Звільнені таким чином певні площини на поверхні фосфату титану володіють або більшим сорбційним потенціалом відносно цезію, стронцію, барію; або певною структурною відповідністю. Цей факт знаходиться на стадії обговорення навіть для макрокількостей елементів. Відомо тільки, що при сорбції даних елементів фаза їх фосфатів на поверхні сорбенту не утворюється [1]. Отримана залежність ступеня вилучення уламкових елементів вії їх іонних

радіусів свідчить про те, що даним сорбентом краще поглинаються елементи, що мають менші розміри в гідратованому стані.

Досліджено вплив властивостей розчину-колектору на сорбційну поведінку уламкових радіонуклідів і визначено, що для випадку опромінення дистильованої води з подальшим додаванням кислоти у реакційну суміш для досягнення потрібного pH, форма кривої залежності K від ΣI_n подібна до залежності K від ΣI_n з дистильованої води при pH=7 (рисунок 2). Таким чином, домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хімічні властивості молекул розчину-колектору та продуктів його радіолізу, навіть при подальшій зміні pH.



(а) (б)

Рис. 3. Залежність коефіцієнта вилучення K від ΣI_n на фосфаті титану (а) при сорбції радіонуклідів із дистильованої води, підкисленої після опромінення HCl для досягнення pH=2; (б) при сорбції радіонуклідів із опроміненого розчину HCl, pH=2 (суцільна лінія) та KOH, pH=12 (пунктирна лінія).

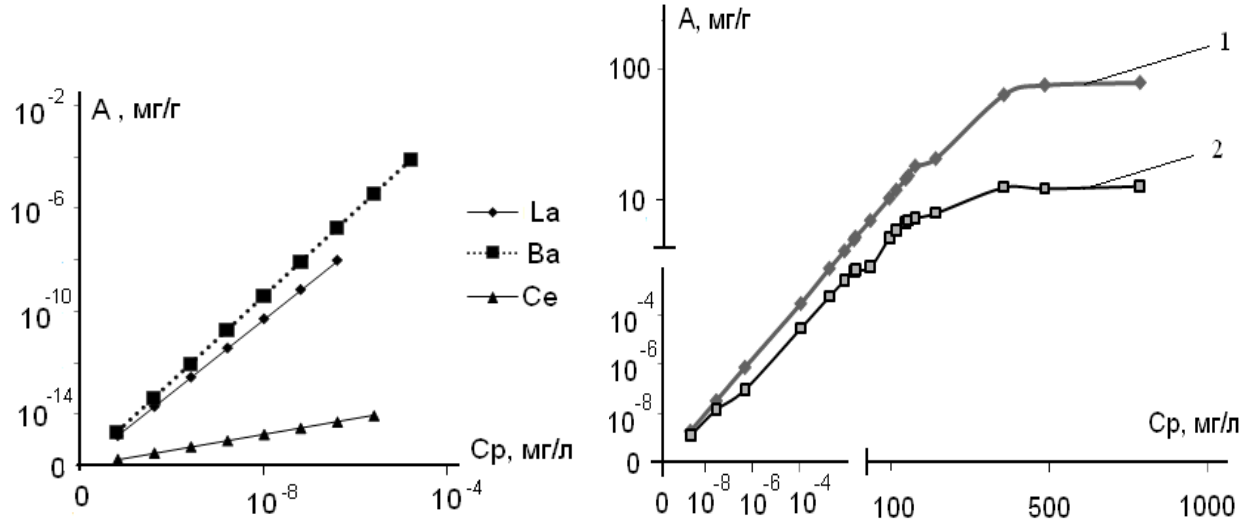
При додаванні кислоти у дистильовану воду з акумульованими в ній уламковими радіонуклідами відбувається часткова дисоціація утворених комплексів радіонуклідів з молекулами розчинника, що відразу підвищує сорбцію ^{143}Ce та ^{97}Zr (рисунок 3(а)). Під час опромінення розчинів кислот чи лугів залежності K від ΣI_n набувають іншої форми (Рисунок 3(б)). Внаслідок сильної закомплексованості ^{143}Ce, ^{97}Zr, ^{99}Mo у розчині ефективна взаємодія з поверхнею сорбенту не відбувається і, відповідно, сорбція даних елементів є незначною.

Четвертий розділ дисертації **“Застосування ядерної реакції поділу у хімічних дослідженнях”** присвячений використанню реакції поділу ядер ^{235}U в хімічних та ядерно-фізичних дослідженнях.

У підрозділі 4.1 “Використання реакції поділу ядер ^{235}U для побудови ізотерм сорбції в області низьких концентрацій” отримано ізотерми адсорбції лантану, барію та церію фосфатом титану за методикою, яка ґрунтується на методі ізотопного розведення, де у якості радіоактивної мітки був використаний уламковий радіонуклід: при дослідженні сорбції лантану –

^{142}La; церію – ^{143}Ce; барію – ^{139}Ba . Для концентрацій досліджуваних елементів, які можна аналізувати хімічними методами, проводились паралельні дослідження спектрофотометричним (для лантану) та комплексонометричним (для барію) методами. Дані, отримані різними методами, добре узгоджуються між собою, що свідчить про можливість широкого застосування розробленої методики в хімічних дослідженнях.

При низьких концентраціях елементів у розчині спостерігається лінійна залежність між коефіцієнтом сорбції і рівноважною концентрацією. Нахил прямолінійної ділянки ізотерми свідчить про значну взаємодію «адсорбат-адсорбент» для ізотопів барію і лантану (рисунок 4(а)).



(а) (б)

Рис 4. Ізотерми сорбції на фосфаті титану мікрокількостей лантану, барію та церію (а); ізотерма сорбції лантану на фосфаті титану в широких концентраційних межах (pH=2) (б).

З максимальних коефіцієнтів сорбції лантану (рисунок 4 (б)) видно, що адсорбційний шар досягає насичення при нижчих значеннях K = 10,77 мг/г, ніж теоретично обчислені ($K_{теор}$=16 мг/г). Перегин на графіку ізотерми в області рівноважних концентрацій (~10^{-4} мг/л) може свідчити про димеризацію лантану (початок полімеризації) яка сильно впливає на процес сорбції. Зважаючи на неоднорідність поверхні фосфату титану, це може також свідчити про завершення комплексоутворення лантану з фосфорною кислотою, зв'язаною з поверхнею сорбенту водневими зв'язками. Одержані результати показують, що запропонована методика може бути використана для дослідження реакційної здатності функціональних груп сорбентів відносно певних елементів при незначних ступенях заповнення поверхні.

У підрозділі 4.2 дисертації "**Сорбційне вилучення ізотопів йоду"** для вилучення ізотопів йоду із всієї суми уламкових елементів запропоновано метод ізотопного обміну з молекулярним йодом, сорбованим вугільним сорбентом. Проведено дослідження сорбції молекулярного йоду з розчину калій йодиду на різних типах вугільних сорбентів (СКНО, лігносульфонатному

вугіллі (LS) та окисленому лігносульфонатному вугіллі (LS(o)), вугільному сорбенті СКС та активованому вугільному сорбенті СКС(а), а також на фосфаті титану і гідратованому діоксиді цирконію. Показано, що сорбент СКС(а) проявляє кращі кінетичні властивості й максимально вилучає молекулярний йод із розчинів. Даний процес відбувається за механізмом фізичної сорбції. Показано, що при контактуванні у динамічних умовах двох систем, одна з яких містить радіоактивні ізотопи йоду (досліджуваний розчин) а інша – стабільні (сорбент, насичений молекулярним йодом) ізотопний обмін відбувається таким чином, що значна частка ^{135}I перейде в сорбент.

Було проведено реакцію ізотопного обміну між радіоактивними ізотопами $^{132\text{-}135}$I та стабільним йодом, сорбованим сорбентом СКС(а). Одержані коефіцієнти вилучення ізотопів йоду наведено в таблиці 8.

Таблиця 8.

Експериментальні значення ступенів вилучення ізотопів йоду

Ізотоп	^{132}I	^{133}I	^{134}I	^{135}I
E_γ, кеВ	667,7 772,6	529,9	847; 884	1131
K	0,80	0,85	0,92	0,90

Коефіцієнти сорбції ізотопів йоду у межах похибки співпадають. Результати досліджень показали ефективність використання вугільного сорбенту СКС, насиченого молекулярним йодом, для вилучення радіоактивних ізотопів йоду.

У підрозділі 4.3 “Використання процесу сорбції та ізотопного обміну для визначення незалежних виходів продуктів поділу на прикладі ^{135}Xe” описано визначення незалежного виходу ^{135}Xe в реакції поділу ^{235}U.

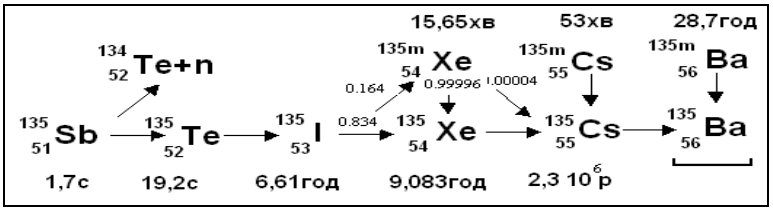
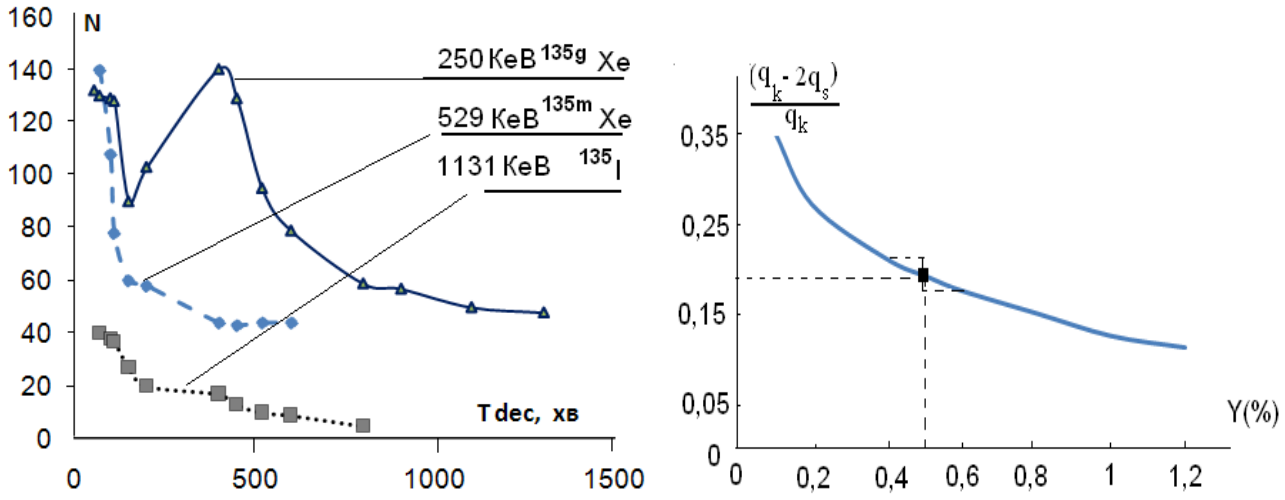


Рис. 5. Ланцюг β-розпадів елементів з масовим числом 135.

Проаналізовано можливість використання процесу сорбції та ізотопного обміну ^{135}I, який є попередником ксенону у ланцюзі β-розпадів, для γ-спектрометричного визначення незалежного виходу уламків ^{135}Xe. Розчин-накопичувач уламків відразу після опромінення був введений у контакт з сорбентом, який селективно поглинає ^{135}I, мало впливаючи на вміст ^{135}Xe з незалежним виходом. Після цього залежність інтенсивності γ-лінії ^{135}Xe від часу розпаду (T_{dec}) суттєво змінила свою форму.



(а) (б)

Рис.6. Криві розпаду ^{135g}Xe, ^{135}I та ізомеру ^{135m}Xe (а); експериментальне значення незалежного виходу ^{135g}Xe (б).

При коефіцієнті вилучення ^{135}I ≈ 0,80 коефіцієнт вилучення ^{135m}Xe становив 0,5 і основний вклад у досліджуваний пік належав ^{135g}Xe з незалежним виходом. Незалежні виходи уламків поділу по заряду ядра розподілені за законом Ґаусса:

$$P(Z) = \frac{k}{\sqrt{2\pi(\sigma + \frac{1}{12})}} \exp\left(-\frac{(Z - Zp)^2}{2(\sigma + \frac{1}{12})}\right) \quad (4)$$

,

де Z_p– найбільш імовірний заряд уламку для заданого масового числа, σ – дисперсія заряду, *k*– нормуючий множник. У випадку A=135 при поділі ^{235}U тепловими нейтронами Z_p=*52,6;* σ=0,6. Розрахунок з цими параметрами дає незалежні виходи для $_{52}$Te, $_{53}$I і $_{54}$Xe (рисунок 5) відповідно 2,85%, 3,28% і 0,51%. Великий вихід йоду (3,28%) і умова, що $T_{1/2}(^{135}I)$ ‹ $T_{1/2}$ (^{135}Xe) зумовлюють у кривій розпаду ксенону максимум (рисунок 6(а)), положення якого залежить від співвідношення виходів йоду і ксенону. Теоретично незалежний вихід для ^{135}Xe очікується рівним 0,51. Експериментальне значення, визначене за запропонованою нами методикою, дорівнює 0,5±0,15.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено експериментальну радіохімічну методику дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U, яка включає методику отримання водного розчину уламкових радіонуклідів ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, $^{131\text{-}135}$I, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce концентрацією ~10^{-14} моль/л; γ-спектрометричну ідентифікацію та кількісне визначення радіонуклідів з використанням Ge-Li-спектрометра.

2. Досліджено сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, $^{131\text{-}135}$I, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce із водних розчинів фосфатом титану, гідратованим діоксидом цирконію,

морденітом та вугільним сорбентом СКС. Показано, що оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу є аморфний фосфат титану із співвідношенням P/Ti=1.

3. Досліджено загальні закономірності перебігу процесу сорбції продуктів поділу ^{235}U фосфатом титану та вплив на процес сорбції кислотності розчину. Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при pH > 9; ^{139}Ba при pH ≈ 2–12; ^{92}Sr – при pH ≈ 6–12; ^{142}La та ^{143}Ce(III) – при pH ≈ 2–6 ; ^{97} Zr, ^{97}Nb та ^{143}Ce(IV) – із сильнокислих розчинів при pH <2. Підвищена сорбція ізотопів ^{97}Nb фосфатом титану зумовлена наявністю довгоживучого попередника ^{97}Zr, β-розпад якого приводить до утворення ^{97}Nb. Поряд із сорбцією радіонуклідів відбувається координаційна взаємодія Ti матриці сорбенту з молекулами гідроген пероксиду, утвореними внаслідок радіолізу водних розчинів.

4. Встановлено, що при сорбції мікрокількостей уламкових радіонуклідів ^{92}Sr, ^{97}Nb, ^{97}Zr, ^{99}Mo, ^{137}Cs, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce аморфним фосфатом титану краще поглинаються елементи, що мають менші розміри в гідратованому стані.

5. Виявлено, що внаслідок низької концентрації та початкової надлишкової енергії домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хімічні властивості молекул розчину-колектору та продуктів його радіолізу, які визначають хімічний стан радіонуклідів у розчині та їх сорбційну поведінку, навіть при зміні pH.

6. Показано, що ізотопи йоду, утворені при поділі ядер ^{235}U, слабо поглинаються неорганічними сорбентами. Для ефективного вилучення $^{131\text{-}135}$I запропоновано метод ізотопного обміну з молекулярним йодом, сорбованим за механізмом фізичної сорбції на синтетичному вугільному сорбенті СКС.

7. Показано можливість ефективного застосування нового методу дослідження поведінки мікрокількостей радіонуклідів у хімічних та ядерно-фізичних дослідженнях. Розроблено новий експресний метод розшифровки γ-спектрів для визначення незалежного виходу ^{135}Xe з використанням обміну радіоактивних ізотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом. Розраховано незалежний вихід ^{135}Xe при ініційованому поділі ядер ^{235}U, який рівний 0,5±0,15.

Список цитованої літератури

1. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах //под ред. акад. НАН Украины В.В. Стрелко. – Киев: Наукова думка, 2008. – 303с.

2. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю.П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 222с.

Список опублікованих автором праць за темою дисертації

1. **Vasylyeva H.V.** Sorption investigation of fission fragments of uranium nuclei by titanium phosphate in water solution / Vasilieva H.V., Strelko V.V., Osypenko A.P., Kuts V.S. // Uzhgorod Univ. Scient. Herald, Ser. Physics. – 2000. – Issue 8. – P. 313–315. (*Здобувачем отримано експериментальні дані та розраховано*

коефіцієнти вилучення уламкових радіонуклідів на різних модифікаціях фосфату титану)

2. **Васильєва Г.В.** Дослідження сорбції мікрокількостей радіонуклідів із багатокомпонентних розчинів / Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко В.А. // Науковий вісник УжДУ. Серія Хімія. – 2000. – №5. – С.130-133.(*Здобувачем проведено сорбцію мікрокількостей та макрокількостей церію, цирконію та інших елементів на фосфаті титану*)

3. **Васильєва Г.В.** Використання різних типів вугільних сорбентів для концентрування та радіоаналітичного визначення йоду / Васильєва Г.В., Осипенко А.П. // Науковий вісник УжДУ. Серія Фізика. –2001. – №10. – С.111-114. (*Дисертантом отримано експериментальні дані сорбції молекулярного йоду на різних типах вугільних сорбентів*).

4. **Васильєва Г.В.** Використання процесу сорбції для визначення незалежного виходу 135-Хе / Васильєва Г.В., Пилипченко В.А., Хіміч І.В. // Науковий вісник УжДУ. Серія Фізика. – 2004. – №16. – С.123-128. (*Здобувачем отримано експериментальні дані вилучення ізотопів йоду – продуктів поділу ^{235}U методом ізотопного обміну з молекулярним йодом, сорбованим вугільним сорбентом СКС*).

5.**Vasylyeva H.V.** Radiochemical studies of state of lanthanum microamounts in water solution / H.V.Vasylyeva, V.V.Strelko, N.M.Patrylyak, V.I.Yakovlyev, V.A. Pylypchenko, I.V.Khimich // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – V.118. – P. 41–44. (*Здобувачем проведено експериментальні дослідження та розраховано коефіцієнти вилучення мікрокількостей ^{142}La для побудови ізотерми сорбції*).

6**. Васильєва Г.В.** Визначення виходів уламків поділу з використанням процесу сорбції / Г.В. Васильєва, В.С.Куць, В.А.Пилипченко, А.П.Осипенко // Ядерна Фізика та Енергетика. – 2007. – №4. – С.104–108 (*Дисертантом описано використання процесу сорбції та ізотопного обміну для визначення виходів уламків в реакціях ядерного поділу*).

7. **Васильєва Г.В.** Вплив кислотності розчину на сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану /Г.В.Васильєва, В.В.Стрелко, А.П.Осипенко // ФХТТ. Серія Хімія.– 2010.– №1. – С.195–199. (*Здобувачем визначено залежність сорбційного вилучення уламкових радіонуклідів фосфатом титану від кислотності розчину*).

8. **Васильєва Г.В.** Сорбційне вилучення уламкових радіонуклідів із водних розчинів / Г.В. Васильєва, В.В.Стрелко, В.І.Яковлєв, Ю.М. Килівник, А.П.Осипенко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – № 9. – С. 4–8. (*Здобувачем отримано експериментальні дані сорбції радіонуклідів, що утворилися в реакції поділу ^{235}U на різних типах неорганічних сорбентів, пояснено вплив на даний процес властивостей поверхні використаних сорбентів*).

9. **Васильєва Г.В.** Фізико-хімія процесів вилучення продуктів ініційованого поділу ^{235}U із водних розчинів на неорґанічних сорбентах // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. – № 10. –с. 4–14. (*Здобувачем розглянуто особливості фізико-хімічних процесів вилучення мікрокількостей радіонуклідів із водних розчинів*).

10. **Vasylyeva H.V.** Rdiochemical investigation of heavy elements nucleus fission fragments in water solution-selective sorbent system / Vasilieva H.V., Strelko V.V., Kuts V.S. // The 3th Intern. Conf. On Carpatian Euroregion Ecology, "CERECO", 21–24 May, Hungary, 2000.: book of abstracts. – Miskolc-Lillafured, 2000. – P. 106.

11. **Васильєва Г.В.** Використання різних типів активованого вугілля для сорбційного концентрування та радіоаналітичного визначення продуктів ядерного поділу / Г.В.Васильєва, А.П.Осипенко // Конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2001. Ужгород, 2001р.: тези доп. – Ужгород, 2001. – С.27.

12. **Васильєва Г.В.** Використання модифікованих сорбентів для виділення радіоактивного йоду, продукту поділу ^{235}U методом ізотопного обміну / Г.В.Васильєва, В.В.Стрелко, В.А. Пилипченко // Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії. 26-30 травня, 2003р.: тези доп. – Київ, 2003. – С. 62.

13. **Vasylyeva H.V.** Radiochemical research of micro quantities of lanthanum in water solution / Vasylyeva H.V, Strelko V.V. // 28th International Conference on Solution Chemistry. August 23-28, Debrecen, Hungary, 2003.: book of abstracts. – Debrecen, 2003. – P.173.

14. **Васильєва Г.В.** Дослідження впливу фізико-хімічних характеристик ряду продуктів поділу ^{235}U на їх сорбцію фосфатом титану із водних розчинів / Васильєва Г.В., Пилипченко В.А., Осипенко А.П. // 20 років чорнобильської катастрофи: науково-практична конференція, 18–20 квітня, 2006 р.: тези доп. – Ужгород, 2006 – С.43.

15. **Васильєва Г.В.** Визначення виходів уламків поділу з використанням процесу сорбції / Васильєва Г.В., Куць В.С., Пилипченко В.А., Осипенко А.П. // Міжнародна конференція "Current Problem in Nuclear Physics and Atomic Energy", 29 травня – 3 червня, 2006 р.: тези доп. – Київ, 2006.– С.177.

16. **Васильєва Г.В.** Залежність сорбції ряду уламкових радіонуклідів фосфатом титану від їх місця в періодичній таблиці Менделєєва // Конференція молодих вчених і аспірантів ІЕФ–2005, 18 – 20 травня, 2005 р.: тези доп. – Ужгород, 2005 – С.105

АНОТАЦІЯ

Васильєва Г. В. Фізико-хімічні процеси вилучення продуктів ініційованого поділу ^{235}U із водних розчинів неорганічними сорбентами. – Рукопис

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2010.

У дисертації представлено результати дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U: ^{92}Sr, ^{97}Zr, ^{97}Nb, ^{133} I, ^{135}I,^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce з водних розчинів. Показано, що синтетичний неорганічний фосфат титану є оптимальним матеріалом для сорбційного вилучення продуктів поділу з водних розчинів. Встановлено головні закономірності процесу сорбції уламкових радіонуклідів. З використанням розробленої методики побудовано ізотерми сорбції лантану, церію і барію. Розроблено методику вилучення ізотопів йоду із суми продуктів поділу та спосіб її застосування для визначення незалежного виходу ^{135}Xe.

Ключові слова: уламкові елементи, фосфат титана, коефіцієнти вилучення.

АННОТАЦИЯ

Васильева А.В. Физико-химические процессы извлечения продуктов инициированного деления ^{235}U из водных растворов на неорганических сорбентах. – Рукопись

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.18 – физика и химия поверхности, Прикарпатский Национальный университет имени Василия Стефаника, Ивано-Франковск, 2010.

В диссертации представлены результаты исследования сорбции продуктов деления ^{235}U: ^{92}Sr, ^{97}Zr, ^{97}Nb, ^{133} I, ^{135}I,^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce из водных растворов. Разработана експериментальная радиохимическая методика исследования сорбции продуктов деления, которая содержит методику получения раствора осколочних радионуклидов заданной концентрации, γ-спектрометрическую идентификацию и количественное определение радионуклидов с использованием Ge-Li-спектрометра. Показано, что синтетический неорганический сорбент фосфат титана аморфной модификации с соотношением P/ Ti=1 является оптимальным материалом для сорбционного извлечения продуктов деления из водных растворов. Определено главные закономерности сорбции осколочних радионуклидов. Показано, что сорбционное извлечение осколочних элементов зависит от кислотности

раствора его химических свойств и химических свойств продуктов радиолиза раствора. Установлено, что сорбционное поведение изотопов ^{97}Nb, в значительной степени, определяется наличием прекурсора ^{97}Zr с довольно значительным периодом полураспада. При сорбции продуктов деления из водных растворов происходит также координационное взаимодействие Ti с молекулами перекиси водорода, которые являются продуктами радиолиза воды. Установлено, что при сорбции микроколичеств осокочных радионуклидов фосфатом титана аморфной модификации, лучше поглощаются элементы, которые имеют меньший радиус в гидратированном состоянии.

С использованием разработанной методики построены изотермы сорбции лантана, церия и бария. На основании разработанной методики призведено извлечение изотопов иода из суммы продуктов деления и определено независимый выход ^{135}Xe.

Ключевые слова: осколочные радионуклиды, фосфат титана, коэффициенты извлечения.

ABSTRACT

Vasylyeva H.V. Physical and chemical processes of sorption of fission fragments of ^{235}U from aqueous solutions by inorganic sorbents. Manuscript.

Thesis on obtaining to scientific degree of candidate of chemical sciences on the specialty 01.04.18 – Physics and Chemistry of Surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2010.

The thesis is devoted to the research sorption of fission fragments of ^{235}U: ^{92}Sr, ^{97}Zr, ^{97}Nb, ^{133} I, ^{135}I, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce from water solutions. The fission fragments, such as ^{92}Sr, ^{97}Zr, ^{97}Nb, ^{139}Ba, ^{142}La, ^{143}Ce were obtained from ^{235}U fission by thermal neutrons and accumulated in the water solution. The sorption coefficients for a particular fission fragment are determined using gamma-spectrometry. The influence of pH, temperature, volume of solution and personal characteristics of the elements on sorption processes was investigated. Amount the numbers of inorganic sorbents phosphate titanium showed the best sorbational properties.

These investigations may be helpful in revealing important aspects of the mechanism of the sorption reaction or in determining independent yield of ^{135}Xe for the nuclear physic.

Key words: fission fragments, titanium phosphate, sorption coefficients.

Підписано до друку 8 листопада 2010 р.
Формат 60х90/16. Папір офсетний.
Віддруковано на різографі. Гарнітура "Times New Roman".
Ум. друк. арк. 0,9. Тираж 100. Зам. № 96.

Видавництво "Плай" ЦІТ
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери, 1,
тел. (0342) 71-56-22.