

# ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АЭС И ПУТИ ОСВОЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ НА РАДИОХИМИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ

© 2022 г. Ю. А. Похитонов<sup>а,\*</sup>, И. Г. Тананаев<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

<sup>б</sup> Дальневосточный федеральный университет, 690090, Владивосток, п. Аякс, д. 10

\*e-mail: yarokhitonov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2021, после доработки 04.03.2022, принята к публикации 10.03.2022

Извлечение платиноидов (Pd, Rh, Ru) из облученного топлива, выход которых составляет килограммы на тонну, представляет собой сложную проблему вследствие ряда причин как технического, так и экономического характера. В работе предложены пути поэтапного подхода к внедрению технологии выделения металлов платиновой группы (МПГ) на одном из радиохимических предприятий. Представлены сведения по динамике объема производства и цен МПГ в мире за последние десятилетия, а также возможности использования реакторных платиноидов в различных областях. По мнению авторов, представляет интерес рассмотреть проблему выделения и использования «реакторного» Pd в водородной энергетике и при переработке отходов радиохимических предприятий.

**Ключевые слова:** отработанное ядерное топливо, палладий, родий, рутений.

**DOI:** 10.31857/S0033831122030017, **EDN:** FPNDXS

## ВВЕДЕНИЕ

Первые публикации, касающиеся работ по выделению отдельных продуктов деления из облученного топлива, появились в трудах Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева) в 1958 г. [1]. Уже тогда пришло понимание, что отработанное ядерное топливо (ОЯТ) нельзя рассматривать только как отходы или источник делящихся материалов. И на сегодняшний день точка зрения, что ОЯТ является ценным сырьевым источником для целого ряда важных радионуклидов, является общепринятой, и их промышленное производство реально существует в нашей стране и за рубежом. Так, например, на ПО «Маяк» многие годы проводится наработка цезия, стронция и других нуклидов, востребованных в народном хозяйстве.

Из перечня радионуклидов, содержащихся в ОЯТ, особого внимания заслуживают металлы платиновой группы (МПГ). Поиски способов извлечения МПГ из топлива были начаты давно [2]. Однако, несмотря на все достигнутые успехи в этой области, ни в одной стране не было предложено приемлемого промышленного метода, позволяющего извлекать платиновые металлы из реальных радиоактивных растворов, образующихся при переработке ОЯТ АЭС. Среди причин, которые привели к сложившейся ситуации, хотелось бы отметить, что освоение технологии переработки топлива начиналось с целью выделения плутония (урана) в рамках решения оборонных задач, но никак не для извлечения отдельных продуктов деления для какого-либо коммерческого использования.

Пожалуй, впервые задача промышленного выделения МПГ и других продуктов деления была озвучена в проекте завода РТ-2 с производительностью от 900 до 3000 т/год по урану, но эти планы не на-

шли воплощения. Отметим также, что были и другие отдельные программы по выделению МПГ из топлива и их дальнейшему использованию в народном хозяйстве и по созданию резерва техногенных платиноидов.

Вместе с тем, разработка даже самых эффективных технологий выделения Pd, Rh, Ru не может привести к их внедрению, если на них не будет устойчивого спроса со стороны потребителей. Перспективы выделения «реакторного» Pd (Rh) из продуктов переработки ОЯТ будут определяться в первую очередь потребностями техники и возможностью его появления на рынке по более низким ценам по сравнению со стоимостью платиноидов из рудных источников [3].

Помимо себестоимости МПГ, которые в будущем будут извлекать из топлива, остается другой важный вопрос – есть ли возможность замены природных элементов (из рудного сырья) на техногенные металлы, обладающих рядом специфических свойств. Принятие стратегических решений по проблеме платиноидов должно проходить с учетом их количеств, которые могут быть получены, а также с учетом возможности их использования в обозримом будущем.

Целью представленной работы было наметить возможные пути поэтапного внедрения технологий выделения МПГ, которые будут совместимы с основной технологией предприятия и с минимальным вмешательством в существующий производственный процесс. Вместе тем, на начальном этапе будет не менее важно совместить практику выделения МПГ (например, палладия) с текущими задачами основного производства, связанными с модернизацией узла остекловывания.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ВЫДЕЛЕНИЯ МПГ

При появлении реального спроса на техногенные МПГ рано или поздно встанет вопрос о выборе способа и промышленного предприятия, на котором начнется освоение технологии выделения платиноидов, и все это будет проходить в условиях действующего производства.

В более отдаленной перспективе будут решаться вопросы выделения Pd, Rh (Ru) и создания резерва

с перспективой их использования в будущем. При таком подходе потребуется пересмотр режима работы многих других узлов в схеме завода и, в первую очередь, узла растворения и операций по обращению с нерастворимыми осадками.

При планировании работ на предприятии нужно будет учитывать два важных обстоятельства. Прежде всего, надо будет знать распределение платиноидов по узлам существующей схемы и особенности их химического поведения, определяющие распределение по отдельным продуктам в схеме. Эти вопросы играют исключительно важную роль, поскольку отдельные продукты в схеме завода существенно отличаются как по содержанию платиновых металлов, так и по удельной активности.

Также необходимо учитывать и наличие всего имеющегося оборудования в основном производстве (и возможность ремонта). Нельзя забывать, что главным требованием при выборе того или иного метода для выделения платиноидов остается условие полной совместимости с действующей схемой переработки ОЯТ, включая операции фракционирования ВАО и дальнейшее обращение со всеми отходами.

Полный обзор методов и предложенных схем выделения МПГ из ОЯТ не входил в задачи данной публикации. Здесь был сделан акцент на методы, которые наиболее подходят на первом этапе их освоения на предприятии, не затрагивают основную технологию и могут быть реализованы с минимальными затратами.

Когда мы говорим о проблеме выделения платиноидов, сразу же отметим, что на сегодняшний день большинство публикаций посвящено Pd, что во многом объясняется более простой и лучше изученной химией его соединений в нитратных средах.

Гораздо сложнее ситуация с Rh, где и число публикаций гораздо меньше. Говоря о возможности выделения родия, отметим, что по сравнению с палладием его химия гораздо сложнее, и сейчас нет достоверных данных по его распределению в Пурекс-процессе. В то же время ионообменное и экстракционное выделение родия мало перспективно, поскольку наиболее устойчивая форма  $цис-[Rh(NO_2)_3(H_2O)_3]$  имеет нулевой заряд.

Что касается рутения, то целью первых работ по его выделению было стремление исследователей

увеличить степень очистки целевых продуктов от радиоактивных изотопов Ru в I цикле Пурекс-процесса, а вопрос о выделении рутения как целевого продукта никогда не рассматривался. Для «реакторного» Ru вопрос спроса не столь актуален и малопривлекателен для потенциальных потребителей ввиду малой востребованности. Но ситуация может коренным образом измениться в случае появления непредвиденного (и большого) спроса в каких-нибудь совершенно новых стратегических областях, например, в металлургии, для замены Re в жаропрочных сплавах на Ru.

Наиболее удобным представляется извлечение основной массы рутения на операции растворения топлива путем отгонки в виде четырехоксида. В будущем при внедрении операции волоксации отгонка рутения может стать основным методом для его выделения.

На сегодняшний день в качестве потенциальных источников, из которых можно извлекать платиноиды на промышленном предприятии, в первую очередь следует назвать рафинат I экстракционного цикла Пурекс-процесса и отходы узла растворения топлива (нерастворимые осадки).

Первые работы по выделению палладия на ПО «Маяк» с участием сотрудников Радиового института были проведены в 1970-х гг., и в качестве продукта для извлечения палладия как раз и был использован рафинат I цикла. Для выделения Pd в экспериментах использовали активированный уголь, и было получено около 660 г «реакторного» палладия. Степень очистки после аффинажа от  $\gamma$ -активных примесей составила  $\geq 10^{11}$  [4].

Помимо активированного угля в ряде работ использовали сорбенты различных классов: Amberlite, Dowex и отечественный ионообменник ВП1-АП. При сорбции палладия из растворов азотной кислоты наиболее удачным оказался опыт использования отечественного амфолита ВП1-АП. [5]. В результате проведенных экспериментов был получен коэффициент очистки от  $\beta$ -активных радионуклидов  $3 \times 10^2$  при степени извлечения Pd 88.6%.

По мере совершенствования экстракционных технологий под задачи фракционирования в литературе росло число публикаций по выделению Pd из высокоактивных отходов (ВАО) с использованием различных экстрагентов. Из предложенных

экстракционных систем для переработки ВАО и последующего выделения Pd интерес представляют системы на основе нейтральных фосфорорганических соединений – алкилфосфиноксидов и карбамоилфосфиноксидов. В рамках предложенных вариантов Труэкс-процесса наряду с выделением ТПЭ, РЗЭ, U, Pu можно достичь селективного выделения Pd в отдельный продукт [6]. Отметим, что высокая емкость экстрагента позволяет перерабатывать растворы любого состава вплоть до упаренных рафинатов первого экстракционного цикла.

Положительные результаты экспериментов на модельных растворах были также получены при использовании экстракционных систем на основе изоамилдиалкилфосфиноксида (ФОР), каликсаренов и диамидов дипиколиновой кислоты. Однако, несмотря на положительные результаты проведенных исследований, рассчитывать на внедрение (или даже опытную проверку) экстракционных методов в действующем производстве не приходится. Об этом можно будет говорить только после изменения подхода ко всей схеме переработки ОЯТ и когда появится возможность серьезной модернизации оборудования в цикле фракционирования. Принимая во внимание вышесказанное, на первом этапе работ по выделению МПГ из ОЯТ на промышленном предприятии следует обратить внимание на более простые технологии, использование которых минимально затронет действующее производство.

В отличие от экстракционных систем, предусматривающих выделение интересующих нас металлов, использование электрохимического или осадительного процесса может быть проведено на отдельном продукте, отобранном из основной технологической схемы работающего предприятия. И эти операции не приводят к необходимости остановки или ремонта основной схемы рециклирования делящихся нуклидов и последующей переработки ВАО.

Осадительные методы достаточно привлекательны с точки зрения как аппаратного оформления, так и возможности получить высокую очистку за одну операцию. Ввиду химических особенностей ионов Pd в азотнокислых растворах выделение Pd в виде металла кажется более предпочтительным по сравнению с его осаждением в виде какого-либо труднорастворимого соединения.

В Радиевом институте был исследован процесс осаждения палладия с использованием гидразина и монооксида углерода (СО) [7]. При комнатной температуре и избытке гидразина восстановление палладия сопровождается выпадением белого осадка гидразината палладия состава  $[Pd(N_2H_4)_2](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ . При нагревании и выдерживании раствора гидразинат палладия разлагается с образованием металлического палладия. Параллельно с процессом осаждения гидразината идет радиолитическое окисление гидразина, конечными продуктами которого являются азотистоводородная кислота, азот и нитрат аммония.

С учетом полученных результатов было предложено проводить осаждение палладия из нагретого раствора с растянутым во времени порционным добавлением гидразина. Таким образом, удалось решить задачу осаждения палладия в виде металла, минуя стадию образования объемного осадка гидразината. В диапазоне кислотности 0.9–3.0 моль/л при комнатной температуре 80–90% Pd выпадало в осадок. Повышение температуры раствора до 70°C и выше приводило к снижению количества осадка. Это могло быть связано с растворимостью гидразината палладия и его разрушением. Несмотря на достаточно высокую эффективность выделения палладия, необходимо отметить, что в случае практического использования данного процесса в технологии переработки ВАО присутствие в растворе даже небольших количеств гидразина крайне нежелательно.

Более предпочтительным является использование газообразных реагентов (водород, монооксид углерода, метан, этилен и др.). Как показали эксперименты, только монооксид углерода способен восстанавливать палладий до металла из азотнокислых растворов. Предварительное введение в азотнокислые растворы палладия добавок ряда реагентов дает возможность осаждать палладий монооксидом углерода даже при высокой кислотности [7]. При этом были получены высокие значения коэффициентов очистки от присутствующих в растворе радионуклидов. Для таких радионуклидов, как  $^{137}Cs$ ,  $^{144}Ce$ ,  $^{154}Eu$  и  $^{241}Am$ , коэффициенты очистки палладия составили свыше  $1 \times 10^3$ . Вместе с тем, отметим, что для  $^{106}Ru$  и  $^{125}Sb$  коэффициент очистки оказался не более 10. На предложенный способ был получен патент [8].

В одной из последних публикаций [9] для выделения палладия было предложено использовать осадок, включающий композицию гексацианоферратов железа и калия. Было показано, что степень извлечения Pd не зависит от кислотности раствора вплоть до концентрации азотной кислоты 5 моль/л. В экспериментах при извлечении Pd из модельного раствора последний извлекался практически полностью, и в состав образующегося композита входят цезий, молибден и серебро.

С точки зрения простоты аппаратного оформления в условиях работающего предприятия наиболее простым будет применение электрохимического способа выделения Pd. Также отметим отсутствие дополнительных реагентов, которые могут оказать отрицательное влияние на дальнейших стадиях переработки отходов.

Восстановление ионов Pd(II) протекает на платиновом электроде при потенциалах 0.1–0.2 В относительно нормального водородного электрода в широком интервале концентраций азотной кислоты, и скорость осаждения Pd на катоде будет определяться плотностью тока и условиями, обеспечивающими поступление ионов в прикатодный слой из объема раствора.

В соответствии с результатами экспериментов, представленных в работах японских ученых [10, 11], при концентрации азотной кислоты 2.5 моль/л и плотности тока 500 мА/см<sup>2</sup> из модельного раствора можно получить на катоде следующие значения выхода (%): Ru 23, Rh 28, Pd 94 и Tc 68. Таким образом, использование разницы в потенциалах осаждения и растворения осажденных металлов может позволить проводить количественное извлечение (и разделение) металлов платиновой группы.

Был предложен вариант процесса, в котором металлы платиновой группы извлекают из раствора после растворения топлива перед экстракционной переработкой. Согласно предложенной концепции, из раствора проводят выделение платиновых металлов с использованием электрохимических процессов, после этого из раствора экстрагируют U, Pu, Np и далее из рафината извлекают Am и Cm [12].

Результаты по электрохимическому выделению палладия, в том числе в неводных средах, приведены в работах индийских исследователей [13–15]. По мнению авторов работы [15], процесс селек-

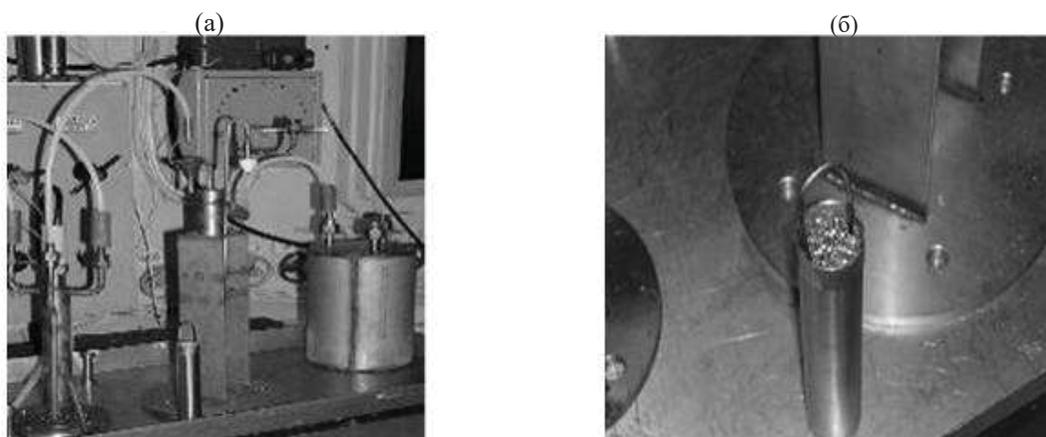


Рис. 1. Общий вид электрохимической ячейки (а) и вставка с насадкой из алюминия и нержавеющей стали (б).

тивного электрохимического выделения палладия может быть применен в сочетании с другими методами, например, после экстракции проводится его осаждение в виде металла.

Большой объем экспериментальных исследований по выбору режима электрохимического выделения Pd был проведен в Радиовом институте [5, 16, 17], и в отличие от общепринятых схем электрохимического осаждения было предложено использовать короткозамкнутую электродную пару. Если в раствор поместить биметаллическую пару, например, алюминий и нержавеющую сталь, палладий может быть выделен в виде металла на катоде. При контакте с раствором биметаллическая пара приобретает потенциал в интервале от +0.4 до +0.6 В. Эксперименты проводили в специально разработанной электрохимической ячейке (рис. 1). Рабочий объем ячейки составил 100 см<sup>3</sup>. Внутри корпуса была помещена специальная вставка, заполненная отрезками стальной и нержавеющей проволоки.

В условиях работающего предприятия будет достаточно просто провести в такой электрохимической ячейке небольшого объема (~200–1000 см<sup>3</sup>) первые эксперименты на установке, не связанной с основным технологическим процессом.

Использование электрохимического способа выделения в условиях действующего производства не только позволит осуществить наработку продукта (Pd), но и во многом поможет решить задачу очистки производственных растворов, поступающих на остекловывание.

Дальнейшее освоение электрохимической технологии и усовершенствование более крупных опытных установок позволит внедрить методы извлечения, помимо палладия, других платиноидов и технеция.

В завершении обзора методов, позволяющих извлекать Pd из водных растворов, остановимся на вопросе возможного использования и другого потенциального источника, а именно, нерастворимых осадков узла растворения топлива. По существующей технологии эти осадки отправляются на захоронение вместе с циркониевыми оболочками, и сепарация этих продуктов не предусмотрена.

Число публикаций, посвященных изучению состава осадков и методам обращения с ними, гораздо меньше по сравнению с работами по водной химии платиноидов. На сегодняшний день достоверно известно, что нерастворимые остатки, образующиеся при растворении ОЯТ, представляют собой полидисперсные частицы различных фаз: пятерного сплава Mo–Tc–Ru–Rh–Pd, оксидов и оксигидратов этих металлов, нерастворившегося топлива (UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>) и мелких фрагментов оболочек.

Основными факторами, определяющими количество и состав осадков, образующихся на стадии переработки топлива, являются степень выгорания и условия растворения. Количество нерастворимых остатков растет примерно линейно с ростом выгорания. В их состав входят: 0.5–5% Tc, ~20% Mo, 50–60% Ru и ~10% Rh + Pd. К сожалению, до настоящего времени процессы растворения облученного топлива и сопутствующие процессы осадкообразо-

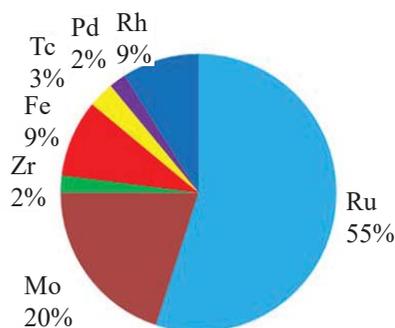


Рис. 2. Диаграмма распределения основных компонентов в осадке ОЯТ ВВЭР-1000 [19].

вания изучены недостаточно, и среди авторов публикаций нет единого мнения о механизме их образования.

Работы по изучению нерастворимых осадков после растворения облученного топлива реактора ВВЭР-1000 с разным выгоранием были проведены в Радиовом институте. Их целью явилось не только определение массы и состава первичных осадков, но и исследование природы вторичных осадков, образующихся в процессе выдержки уже осветленных растворов. Полученные результаты приведены в работе [18].

Было показано, что содержание платиноидов в осадках от растворения топлива с разным выгоранием может сильно отличаться в зависимости от условий получения растворов (табл. 1). На основании результатов работы [18] были выполнены расчеты

и наглядно показано, что в зависимости от условий растворения (и выдержки растворов) относительный выход отдельных продуктов деления (Pd, Rh, Ru, Zr, Mo), а также U и Pu в осадки может быть большим.

Во многом аналогичные результаты были получены в работах ПО Маяк (табл. 2). Диаграмма распределения основных компонентов взвесей, присутствующих в растворах ОЯТ ВВЭР-1000 (по средним значениям), приведена на рис. 2 [19].

Согласно результатам масс-спектрального анализа, основными компонентами осадка являются Ru, Mo, Al и Mg. Сумма массовых долей составляет 86% к массе осадка (остальные компоненты идентифицированы не были).

Задача анализа высокоактивных продуктов связана с трудностями как при пробоотборе, так и непосредственно при анализе и оценке результатов. Обращает на себя внимание наличие Na, Mg, Al, K, Ca, Cu, образующих хорошо растворимые соли как в воде, так и в азотной кислоте. Очевидно, что эти соли должны были вымыться из осадков при их промывке в процессе подготовки к вскрытию. Причины загрязнения проб растворов от вскрытия осадков неясны и требуют отдельного изучения. Необходимо подчеркнуть и другое важное обстоятельство. Условия растворения (концентрация кислоты, температура) оказывают настолько сильное влияние на массу и состав, что даже при использовании в экспериментах одинаковых образцов то-

Таблица 1. Условия проведения экспериментов по растворению топлива и результаты анализа по содержанию платиноидов в первичных осадках

Выгорание, МВт·сут/(кг U)	Условия растворения		Выход первичных осадков, % от массы топлива	Содержание элементов в воздушно-сухом осадке, мас%		
	температурный режим	концентрация кислоты в фильтрате, моль/л		Pd	Rh	Ru
15.0	Кипение	3.1	0.023	15	8	27
	Кипение 80°C	1.7	0.25	28	13	48
23.8	Кипение	2.8	0.055	3.6	13	43
	Кипение 80°C	3.3	0.071	11	14	58
41.1	Кипение	3.5	0.27			
	Кипение 80°C	3.3	0.18	8.2	13	48
43.1	Кипение	3.2	0.20	28	13	48
	Кипение 80°C	3.7	0.44	7.0	4.0	22
53.8	Кипение	2.6	0.37	13	10	25
	Кипение 80°C	3.2	0.41	7.0	4.5	24

**Таблица 2.** Данные анализа раствора после растворения топлива и рафината 1-го экстракционного цикла на комбинате Маяк

Продукт	Массовая концентрация, мг/л	Результат анализа проб от операций			
		1	2	3	4
Раствор от растворения ОЯТ, выгорание 25–28 ГВт·сут/(т U), выдержка 4.7 года	Ru	296.0	503.0	–	–
	Rh	60.2	92.9	–	–
	Pd	137.0	254.0	–	–
Высокоактивный рафинат 1-го экстракционного цикла, выгорание 47.1 ГВт·сут/(т U), выдержка 5.2–6.7 года	Ru <sup>стаб</sup>	420	400	400	–
	<sup>107</sup> Pd	20	5.6	4	38

плива можно получать осадки, сильно отличающиеся по своему составу. В свою очередь, изменение состава осадков приводит к изменению их удельной активности и содержания в них урана и плутония.

Подводя итог сказанному выше, попробуем определить 2 направления в подходе к обращению с нерастворимыми осадками. Первый вариант связан с режимом растворения, при котором будут созданы условия максимально полного перевода МПГ в раствор. При этом платиноиды можно будет извлечь из раствора перед циклом экстракции.

Альтернативой такого подхода является решение задачи максимально полного выведения МПГ в осадок. Обеспечить условия полного выделения платиноидов в осадок достаточно сложно. Трудность заключается в выборе оборудования, обеспечивающего эффективное осветления большой массы трудно фильтруемых осадков. Не будем забывать и о больших потерях урана (плутония), которые останутся в осадке.

С другой стороны, если операцию растворения–фильтрации проводить с целью максимально возможного выделения платиноидов и других мновалентных продуктов деления (молибден, цирконий), то можно получить значительный выигрыш на следующих стадиях переработки (упаривание, остекловывание ВАО). Задача дальнейшего извлечения платиновых металлов из таких осадков представляется достаточно сложной, но, тем не менее, отрицать такую возможность не следует.

Главным преимуществом такого подхода будет возможность создавать некий запас платиноидов в нерастворимых осадках, который в дальнейшем может быть использован. И в случае успеха перед про-

мышленным предприятием откроется возможность снять проблему очистки ВАО перед остекловыванием, где присутствие МПГ крайне нежелательно. Здесь же отметим, что использование высокотемпературных методов для выделения платиноидов перед остекловыванием представляется нецелесообразным.

Еще раз подчеркнем, что задачи планируемых работ по выделению МПГ на предприятии надо четко разделить во времени с учетом технической возможности и актуальности их проведения для самого производства, а также и появлением областей, где они будут востребованы.

И самым простым методом с точки зрения аппаратурного оформления в условиях работающего промышленного предприятия будет электрохимический способ выделения Pd с использованием короткозамкнутой электродной пары. Имеющейся на сегодняшний день информации вполне достаточно для подготовки проекта небольшой установки с привязкой к оборудованию, имеющемуся на производстве.

Разработка технологии выделения МПГ из всей массы ОЯТ, выгруженного и находящегося на хранении, будет востребована только в будущем. К этому времени в топливе останутся только стабильные нуклиды Rh (Ru), и низкая активность самого топлива сделает эти платиноиды более доступными и дешевыми.

Задача промышленного освоения технологии выделения МПГ из отработавшего топлива неразрывно связана с появлением спроса на эти технологические металлы. Поэтому, начиная с первых публикаций, наряду с описанием различных методов

выделения платиноидов мы старались наметить те области техники, где МПГ будут востребованы [3]. Наиболее полно обзор по запасам платиноидов, динамике мировых цен и прогнозам применения техногенных металлов представлен в работах [20, 21].

#### ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАКТОРНЫХ МПГ, РАЗВИТИЕ КОТОРЫХ ПРИВЕДЕТ К ИХ ПРОМЫШЛЕННОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

Мировые ресурсы платиноидов, включая запасы в недрах, на конец XX в. оценивались в 120–140 тыс. т. Мировым лидером по запасам платиноидов является ЮАР (залежи составляют 95% всех мировых запасов). На долю России приходится около 2% [22]. Но благодаря составу руд Россия на сегодняшний день является мировым лидером в производстве палладия и родия. Четыре крупнейших компании контролируют 90% всей добычи палладия, и среди них ГМК «Норильский никель», на долю которого приходится около 37% всей мировой добычи. Структура мощностей по добыче МПГ в России и ЮАР коренным образом различается. В рудах ЮАР преобладает платина, объем производства которой примерно в 2 раза больше, чем палладия. В России же запасы палладия в рудах более чем в 3 раза превышают запасы платины. И поэтому, если проводить сопоставление с ЮАР, то при существенно меньших объемах добычи платины (по сравнению с ЮАР) Россия больше добывает палладия, и уже с 1970-х гг. СССР был основным поставщиком палладия на мировом рынке.

На сегодняшний день основная масса потребляемого в мире палладия расходуется на катализаторы дожигания выхлопных газов в автомобилях и в химической промышленности [21]. И автомобильный сектор остается основным сегментом спроса на палладий (82% от общего спроса в 2020 г.).

Не будем забывать, что помимо постоянного роста производства в горнорудной отрасли в мире происходит постоянный рост производства рециклируемых МПГ. И рецикл этих металлов растет каждым годом.

С точки зрения химических свойств замена палладия, произведенного из рудных источников, на палладий из ОЯТ вполне допустима. Присутствие

небольших количеств  $^{107}\text{Pd}$  никак не повлияет на его каталитическую активность. Низкая удельная активность изделий (катализаторов), содержащих в своем составе нуклиды  $^{107}\text{Pd}$ , на первый взгляд, не будет представлять какой-либо значимой опасности для потребителей. Но при этом не будем забывать о двух важных обстоятельствах.

Во-первых, само производство катализаторов сразу попадет в сферу обращения с радиоактивными материалами. А это повлечет целый ряд проблем как в самом производстве таких катализаторов, так и при использовании автомобилей.

Другим серьезным препятствием является то, что палладий входит в состав государственных стратегических материалов, и при использовании «реакторного» палладия всегда существует риск смешения эти продуктов. И никто не может дать гарантий, что этого не произойдет в процессе использования катализаторов или при обращении с отработавшими свой срок изделиями (при рецикле). Сейчас мало кто помнит, что это обстоятельство послужило причиной сворачивания в СССР программ по использованию платиноидов, которые планировалось извлекать из отработавшего топлива [3].

На увеличение спроса на палладий может повлиять рост интереса к возобновляемым источникам энергии, где палладий используется в солнечных батареях и существенно повышает их эффективность за счет улучшения проводимости контактов металл–полупроводник. Были также разработаны материалы на основе палладия, обладающие термоэлектрическими свойствами. Другой перспективной сферой можно считать применение палладия в газовых сенсорах – устройствах для контроля загрязнения окружающей среды и контроля состава газов в ряде технологических процессов.

Наиболее вероятно ожидать спроса на «реакторный» палладий в областях, где работа с радиоактивными веществами не потребует серьезных изменений в лицензировании и ограничений, обусловленных работой с РАВ.

Речь идет о применении Pd в процессах и аппаратах, применяемых в атомной энергетике, изолированной от гражданского сектора. Одним из таких применений может быть обращение с водородом и защита от избыточного давления в корпусах реакторов с кипящей водой. Для удаления водорода

из корпуса реактора исследовали возможность использования тантала с покрытием из палладия. Использование уникальных свойств палладия по отношению к водороду может найти применение в процессе «сухого» хранения облученного ядерного топлива [3].

Заслуживает внимания идея использования «реакторного» палладия и в технологии переработки ОЯТ на стадии волоксидации топлива. В процессе окисления отработавшего топлива в газовую фазу переходит более 99% трития, который может быть выделен в отдельный продукт в виде гидрида палладия.

С другой стороны, в литературе известен малорастворимый иодид палладия, который может претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения  $^{129}\text{I}$ . И использование «реакторного» палладия для синтеза подобных продуктов в данном случае представляется вполне оправданным [23].

Точно так же можно рассчитывать на использование реакторного палладия при выборе композиций для иммобилизации трансплутониевых элементов. Отличительной чертой палладия по сравнению с другими платиноидами является его способность растворяться в азотной кислоте. Если использовать материалы на основе Pd для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в азотной кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, Am, Cm) [20].

Отметим, что переход на водородную энергетику и крупномасштабное производство водорода, а также его хранение, транспортировка и использование для выработки энергии с помощью топливных элементов могут стать главным фактором, который приведет к спросу на реакторный палладий. Трудно прогнозировать темпы развития этой новой отрасли, но с уверенностью можно сказать, что при растущем дефиците палладия на рынке востребованность «реакторного» палладия станет реальностью.

Также отметим, что будущее водородной энергетики напрямую связано с успехами создания промышленных высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР). С помощью высокотемпературного тепла можно осуществлять процессы

разложения и газификации органического топлива и получать водород. Трудно сейчас оценить объем палладия, который потребуются в случае успешной реализации намеченных планов, но именно использование «реакторного» палладия внутри пристанционного комплекса ВТГР будет вполне оправданным.

Если говорить о Rh и Ru, то состав смесей их радионуклидов, образующихся в ОЯТ, после выдержки позволяет использовать эти металлы в технике без каких-либо ограничений, наравне с полученными из рудных источников.

Резюмируя сказанное, повторим, что благодаря уникальным свойствам платиноиды остаются незаменимы во многих областях. И никто не может гарантировать, что в ближайшие десятилетия не появятся новые направления в технике, где будут востребованы платиноиды из отработавшего топлива.

Авторы не претендуют на отсутствие в статье спорных и недостаточно обоснованных положений, но очень надеются, что высказанные предложения будут внимательно проанализированы и учтены при планировании будущих работ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самым простым методом с точки зрения аппаратного оформления в условиях работающего промышленного предприятия представляется использование на первом этапе электрохимического способа выделения Pd. Имеющейся на сегодняшний день информации достаточно для подготовки проекта небольшой установки. Эти работы будут способствовать и решению другой насущной задачи, а именно, удаления палладия из растворов ВАО перед остекловыванием. И серьезным подспорьем для старта работ могут стать результаты совместных исследований в Радиовом институте (Отделении прикладной радиохимии, Гатчина) и на ПО «Маяк».

Поскольку ожидать появления спроса на технологические платиноиды в традиционных отраслях не представляется возможным, первым шагом на пути промышленного применения «реакторного» палладия может стать его использование в радиохимической отрасли (изоляция РАО, улавливание водорода (трития)).

Существенные изменения на рынке могут произойти при дальнейшем успешном развитии водородной энергетики, которая, в свою очередь, будет базироваться на использовании высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны К.К. Корченкину за помощь в подготовке работы и предоставленные материалы.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по <https://doi.org/10.31857/S0033831122030017> для авторизированных пользователей

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиев А.В., Аладьев И. Т., Савицкий И.С.* Тр. Второй Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева 1958. Докл. советских ученых. Получение и применение изотопов / Под общ. ред. Г.В. Курдюмова, И.И. Новикова. М.: Атомиздат, 1959. С. 7–24.
2. Feasibility of separation and utilization of ruthenium, rhodium and palladium from high level wastes: IAEA Tech. Rep. Ser. Vienna: IAEA, 1989. N 308.
3. *Похитонов Ю.А.* // Атом. стратегия. 2021. № 173. С. 11–15.
4. *Зайцев Б.Н., Королев В.А., Попик В.П., Прокопчук Ю.З., Чубаров М.Н.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 3. С. 411–412.
5. *Похитонов, Ю.А., Давыдов В.А., Киришин М.Ю., Королев В.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 151–153.
6. *Похитонов, Ю.А., Зайцев Б.Н., Квасницкий И.Б., Королев В.А.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 4. С. 343–346.
7. *Похитонов Ю.А., Гевирц В.Б., Зеленцова Л.А., Козлов А.Е.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 4. С. 347–350.
8. *Похитонов Ю.А., Гевирц В.Б., Зеленцова Л.А., Козлов А.Е.* Пат. RU 2228380. 2004.
9. *Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников Л.В., Крецер Ю.Л.* // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 3. С. 213–216.
10. *Koizumi K., Ozawa M., Kawata T. J.* Nucl. Sci. Technol. 1993. Vol. 30, N 11. P. 1195–1197.
11. *Ozawa M., Sano Y., Nomura K., Koma Y., Takanashi M.* A new reprocessing system composed of PUREX and TRUEX processes for total separation of long-lived radionuclides. Akasaka, Tokyo, Japan: Japan Nuclear Cycle Development Inst. (JNC). II paper 1.pdf (yandex.ru)
12. *Ozawa M., Ishida M., Sano Y.* // The Third Russian-Japanese Seminar on Technetium (Tc-2002): Extended Synopses. Dubna, Russia, June 23–July 1, 2002. P. 82–85.
13. *Giridhar P., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V.* // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81, N 1. P. 30–39.
14. *Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G.* // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52, N 24. P. 7121–7127.
15. *Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. J.* Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39, N 10. P. 1955–1962.
16. *Похитонов, Ю.А., Киришин М.Ю.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 334–338.
17. *Похитонов Ю.А., Киришин М.Ю.* Пат. RU 2235374. 2002.
18. *Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. (Rance P.J.W.)* // Радиохимия. 2010. Т. 53, № 3. С. 342–345.
19. *Машкин А.Н.* Особенности переработки ОЯТ Влияние выгорания на особенности переработки ОЯТ. Выполнение требований на готовую продукцию со стороны фабрикации топлива / VII Междунар. школа по обращению с ОЯТ энергетических реакторов. М., 03.09.2019.
20. Палладий. Мировая добыча, потребление и торговля в 2019 году. Кто лидеры? <https://zen.yandex.ru/media/statistica/palladii-mirovaia-dobycha-potreblenie-i-torgovlia-v-2019-godu-kto-lidery-5ed38550a12a0d12252838f8>
21. Обзор рынка металлов платиновой группы. Центр интеграционных исследований 04/2019. [https://eabr.org/upload/iblock/b32/EABR\\_Platinum-Group-Metals\\_04\\_2019.pdf](https://eabr.org/upload/iblock/b32/EABR_Platinum-Group-Metals_04_2019.pdf)
22. Platinum Group Metals World Reserves. [http://americanresources.org/wp-content/uploads/2011/05/PtGroup\\_Reserves\\_small.jpg](http://americanresources.org/wp-content/uploads/2011/05/PtGroup_Reserves_small.jpg)
23. *Похитонов Ю.А.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 21–27.