

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И МЕТОДОВ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ДЕЗАКТИВАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Разработаны новые марки неорганических сорбентов на основе природных и искусственных (сорбентов марки термоксид) материалов, пригодные для извлечения Cs-137 из жидких радиоактивных отходов. Оптимизирована ранее разработанная кафедрой радиохимии университета технология селективного выделения из отработанного ядерного топлива молибдена-99 для научных и медицинских целей с применением неорганических сорбентов. Разработаны сереброзамещенные сорбенты на основе носителя термоксид-5 и определены оптимальные условия выделения I-131 данными сорбентами из водных растворов. Технология получения Mo-99 дополнена новой стадией извлечения йода из щелочного концентрата Mo-99 после операции десорбции.

The new marks of inorganic sorbents are developed on the basis of natural materials and artificial materials (sorbents of the mark termokside), suitable for extraction Cs-137 from liquid radioactive waste. The technology of selective allocation from the fulfilled nuclear fuel Mo-99 for the scientific and medical purposes with application inorganic sorbents is optimized earlier developed by faculty of radiochemistry USTU. Are developed Ag- sorbents on the basis of the carrier termokside-5 and the optimum conditions of allocation I-131 by the data sorbents from water solutions are determined. The technology of reception Mo-99 is complemented by a new stage of extraction I-131 from an alkaline concentrate Mo-99 after operation desorbition.

Продолжает оставаться актуальной проблема поиска новых сорбционных материалов, обладающих химической, механической и радиационной устойчивостью, которые с успехом могут быть применены для разработки технологий селективного выделения радионуклидов из отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и дезактивации жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

Проблема дезактивации сточных вод среднего и низкого уровня активности, образующихся при эксплуатации ядерных реакторов и переработке облученного ядерного топлива (контурных вод, вод бассейнов выдержки отработавших тепловыделяющих сборок, водоемов-накопителей ЖРО), связана, прежде всего, с удалением радионуклида

Cs-137, вносящего основной вклад в удельную активность воды.

Среди радионуклидов, используемых в ядерной медицине для диагностических исследований, лидирующее положение занимает  $^{99m}\text{Tc}$ . Поэтому производство Mo-99, который можно использовать в генераторах  $^{99m}\text{Tc}$ , остается актуальной задачей. Неорганические сорбенты могут быть применены для селективного выделения Mo-99 из облученного ядерного топлива гомогенных ядерных реакторов и растворов, возникающих при переработке облученных мишеней U-235. Кафедрой радиохимии университета была разработана технология селективного выделения  $^{99}\text{Mo}$  из ОЯТ. Одной из нерешенных проблем, возникающих в процессе вы-

деления  $^{99}\text{Mo}$  из ОЯТ является проблема улавливания радионуклидов йода из сернокислых и азотнокислых растворов, а также очистка от радионуклидов йода щелочных элюатов  $^{99}\text{Mo}$ .

Нами были изучены возможности химического модифицирования природных материалов (клиноптилолита) и искусственных неорганических сорбентов (сорбенты марки термоксид) с целью придания им повышенной специфичности к радионуклидам цезия. Рассмотрены два метода получения смешанных ферроцианидов: метод осаждения тонких пленок на поверхности носителя из водных растворов солей металлов и метод введения металла в матрицу неорганического соединения за счет сорбционных процессов с последующим модифицированием в смешанные ферроцианиды. Изучены сорбционные свойства синтезированных сорбентов, показана зависимость сорбционных свойств от способа получения сорбента.

Были изучены в сравнении статика и кинетика сорбции радионуклидов цезия природным клиноптилолитом и модифицированным пленкой ферроцианида никеля-калия. Как показали результаты экспериментов, режим сорбции в обоих случаях является смешанно-диффузионным, однако в случае модифицированного клиноптилолита наблюдаются более высокие константы скорости реакции. По полученным кинетическим зависимостям определено время установления сорбционного равновесия (около 504 ч или 3 недели для обоих сорбентов). Определенные по равновесным изотермам сорбции значения статической обменной емкости и равновесных коэффициентов распределения цезия на клиноптилолите и модифицированном клиноптилолите следующие:  $\text{COE} = 726 \text{ мг/г}$ ,  $K_d = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ мл/г}$  и  $\text{COE} = 780 \text{ мг/г}$ ,  $K_d = (2,2 \pm 1,2) \cdot 10^6 \text{ мл/г}$  соответственно [1].

Клиноптилолит с пленкой ферроцианида никеля-калия может найти широкое применение при дезактивации технологических водоемов-накопителей, а также при проведении реабилитации загрязненных радионуклидом Cs-137 природных водных объектов.

Возможность введения функциональных групп, повышающих специфичность к

радионуклидам цезия, в искусственный неорганический сорбент после стадий формирования, сушки и прокали гранулы за счет сорбционных процессов изучен на примере освоенных к промышленному производству гидроксидных сорбентов марки термоксид. Для исследований были взяты сорбенты Т-3 (гидратированный диоксид циркония) и Т-5 (гидратированный диоксид титана). Сорбенты Т-3 и Т-5, имеющие разные температуры термообработки, в лабораторных условиях сначала были насыщены ионами никеля с последующим модифицированием в смешанные ферроцианиды никеля-калия (полученные сорбенты обозначены Т-35 и Т-55). Сорбционные свойства полученных материалов сравнивались со свойствами выпускаемых в промышленном масштабе сорбентов марки термоксид, также представляющих собой продукты химического модифицирования сорбента марки Т-3: Т-35 (ферроцианид никеля-калия) и Т-3А (фосфат циркония).

Результаты синтеза показали, что способность поглощать ионы никеля наибольшая у высушенных при  $100^\circ\text{C}$  образцов. На образцах, прокаленных при температуре  $400^\circ\text{C}$ , содержание никеля составляет не более 30 мг/г. Установлено, что исходные сорбенты Т-3 и Т-5 не извлекают цезий из водопроводной воды и что лучшими сорбционными характеристиками обладают Т-55 ( $400^\circ\text{C}$ , 0,2-0,4 мм). По изотермам сорбции цезия для ферроцианидных сорбентов были определены значения генриевских коэффициентов распределения. При концентрации цезия в водопроводной воде до 0,5 мг/л более высоким значением коэффициента распределения  $K_d = (3 \pm 2) \cdot 10^5 \text{ мл/г}$  обладает сорбент Т-55 ( $400^\circ\text{C}$ , 0,2-0,4 мм); Т-35 ( $100^\circ\text{C}$ , 0,2-0,4 мм) и Т-3А имеют  $K_d = (9 \pm 7) \cdot 10^3 \text{ мл/г}$  и  $K_d = (3 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ мл/г}$ . При концентрациях цезия в растворе свыше 0,5 мг/л сорбент Т-55 ( $400^\circ\text{C}$ , 0,2-0,4 мм) имеет коэффициенты распределения ниже, чем Т-35 и Т-3А [4].

Для оптимизации технологии селективного выделения  $\text{Mo-99}$  разработана стадия выделения изотопов йода. Изучено межфазное перераспределение йода в системе газ – жидкость в условиях, модели-

рующих условия в горячей камере реактора «АРГУС-20». Показано, что наиболее подходящим, с точки зрения, удержания йода в растворе, можно считать условия создания 2000-кратного избытка восстановителя по отношению к йоду и 5000-кратного избытка окислителя. Поэтому дальнейшие исследования поведения радионуклидов йода в растворах было решено проводить в присутствии 1 % солянокислого гидроксилamina, 0,3 М персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

С целью повышения эффективности сорбции йода получены модифицированные сорбенты на основе сорбентов Т-5М, которые используют в технологии выделения Мо-99. Модифицирование сорбента Т-5М серебром приводит к увеличению эффективности сорбции йода из растворов. Показано, что для получения Мо-99 заданной чистоты необходима регулировка химического состава водной фазы и, в первую очередь, стабилизация форм состояния йода в заданных границах редокс-потенциала раствора.

Определены оптимальные условия выделения радиойода на сереброзамещенных сорбентах на основе носителя Т-5 из щелочного концентрата молибдена после операции десорбции [2-3]. Извлечение более 95 % йода увеличивает чистоту товарного про-

дукта на два порядка и позволяет резко уменьшить нагрузку на систему газоочистки горячих камер, что обеспечит соблюдение требований радиационной безопасности путем уменьшения выбросов радионуклидов йода в атмосферу до санитарных норм.

Разработка технологии сорбционного извлечения Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус» выполнена при финансовой поддержке компании TCI (США). В настоящее время технология выделения Мо-99 из облученных мишеней U-235 внедряется на ПО «Маяк».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бетенеков Н.Д. Применение модифицированных алюмосиликатов для очистки радиоактивно-загрязненных вод / Н.Д.Бетенеков, А.В.Воронина, Е.С.Кудымов // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2004. № 5 (35). Ч.1.
2. Бетенеков Н.Д. Исследование механизма сорбции молибдена гидратированным оксидом титана / Н.Д.Бетенеков, Е.И.Денисов, Л.М.Шарыгин // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2004. № 17 (47).
3. Денисов Е.И. Синтез селективных к йоду сорбентов и разработка способов для его извлечения из водных сред / Е.И.Денисов, М.Л.Зеленская // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2004. № 5 (35). Ч.1.
4. Синтез и изучение свойств модифицированных сорбентов марки «Термоксид» / Н.Д.Бетенеков, А.В.Воронина, Н.Н.Чопко, Е.В.Ноговицына, Т.А.Недобух, Л.М.Шарыгин // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2004. № 17 (47).