УДК 387.177

**А.В.ВОРОНИНА, Е.И.ДЕНИСОВ,
М.Л.ЗЕЛЕНСКАЯ, Е.С.КУДЫМОВ**

*Уральский государственный технический университет – УПИ,
г.Екатеринбург*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ОТХОДОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА, А ТАКЖЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДОВ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ДЕЗАКТИВАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Разработана технология селективного выделения из отходов ядерного топлива молибдена-99 для научных и медицинских целей с применением неорганических сорбентов. Осуществлен синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана и циркония, обладающих анионообменными свойствами, исследована их радиационная устойчивость и сорбционные свойства по отношению к урану и молибдену в сернокислых растворах. Для получения концентрата Mo-99 требуемой радионуклидной чистоты проведены исследования сорбционного поведения урана и йода в процессе выделения Mo-99 из растворного топлива. Продолжены работы по синтезу и изучению свойств сорбентов на основе природных алюмосиликатов, пригодных для дезактивации жидких радиоактивных отходов.

The technology of selective extraction from the irradiated nuclear fuel molybdenum-99 for the scientific and medical purposes with application inorganic sorbents is developed. The synthesis is carried out of inorganic sorbents on a basis of titanium and zirconium dioxides, having the sorbtion properties of anions, investigate their radiating stability and sorbtion properties in relation to uranium and molybdenum in solutions of H2SO4. For reception of a concentrate Mo-99 demanded radionuclide of cleanliness the researches of sorbtion behaviour of uranium and major product of division I-131 are carried out during allocation Mo-99 from irradiated fuel solution. The works on synthesis and study of properties of inorganic sorbents are continued on the basis of natural alumosilicates, suitable for cleanliness from radionuclides liquid radioactive waste.

На практике часто возникают проблемы концентрирования и разделения радионуклидов: это могут быть как реабилитационные мероприятия, требующие очистки больших объемов водных растворов от радиоактивных примесей (очистка радиоактивно-загрязненных пресных вод, в том числе и питьевой воды), так и обезвреживание жидких радиоактивных отходов (ЖРО) предприятий ядерного топливного цикла, селективное выделение радионуклидов из отходов ядерного топлива (ОЯТ).

Для решения перечисленных задач используется большое количество природных и искусственных сорбентов, однако практически все они обладают теми или иными недостатками, а для некоторых радионуклидов до сих пор не найдено эффективных коллекторов. Природные сорбенты, как правило, имеют невысокую сорбционную емкость, недостаточную механическую прочность, поэтому их фильтрационные характеристики низки, а их использование в динамическом режиме при высоких гидравлических нагрузках затруднено. Искусственные сорбенты существенно дороже, некоторые из них обладают низкой селективностью и радиационной стойкостью (например, ионообменные смолы). Поэтому создание способов изготовления механически, химически и радиационно устойчивых, хорошо фильтрующихся неорганических сорбентов в гранулированном виде – весьма актуальная задача.

Неорганические сорбенты могут быть применены в качестве коллектора для производства генераторов короткоживущих изотопов (например, ^{99m}Tc, Y-90). ^{99m}Tc яв-

ляется дочерним нуклидом Mo-99 и в последние 30 лет широко применяется в ядерной медицине радионуклидом (для диагностики различных заболеваний и лечения раковых опухолей). Существующие технологии производства Mo-99, в основном, предусматривают облучение нейтронами урановых мишеней в канале ядерного реактора с последующей процедурой растворения мишени, выделения и очистки Mo-99 от урана и продуктов деления в горячей камере.

Кафедра радиохимии университета разработала технологию селективного выделения Mo-99 из жидкого топлива гомогенных ядерных реакторов, преимущество которой состоит в сорбционном выделении Mo-99 из растворов облученного урана с помощью неорганических сорбентов в режиме рециркуляции (раствор ядерного топлива прокачивается через насыпной слой сорбента с последующим возвращением фильтрата в активную зону реактора). При оптимальной организации процесса степень селективного выделения Mo-99 из раствора облученного урана составляет не менее 90 %, а потери урана снижаются до приемлемого уровня 0,01 %.

В качестве сорбентов использованы неорганические сорбенты марки «Термоксид». По химическому составу это гидратированные оксиды титана, олова и циркония, обладающие развитой удельной поверхностью (70-150 $м^2/г$), селективностью к урану и трансурановым элементам, радионуклидам кобальта, марганца, хрома, цинка и других элементов, исключительно низкой растворимостью в воде, радиационной, химической и термической устойчивостью. Наиболее перспективными для целей селективного выделения Mo-99 как из сернокислых (реактор «Аргус-20»), так и азотнокислых сред (мишенные технологии) являются сорбенты марки Т-5М и Т-52М.

Регенерация урана с целью возврата его в растворное топливо в каждом последующем цикле выделения Mo-99 совмещена с операцией подготовки сорбента марки Т-5М. В первом цикле выделения Mo-99 операция подготовки сорбента Т-5М может осуществляться как самостоятельная процедура или в горячей камере, или в соответствующем характеру работ помещении. По существу, цель этой операции – снижение потерь урана путем приведения сорбента марки Т-5М в равновесие с раствором, состав которого аналогичен составу растворного топлива. Полученный в результате этой технологической операции сорбент используют для выделения Mo-99 из облученного растворного топлива, причем сорбент марки Т-5М поставляет в растворное топливо столько же урана, сколько и поглощает.

Во всех последующих циклах выделения Mo-99 регенерацию поглощенного из растворного топлива урана проводят путем десорбции урана из насыщенного Mo-99 сорбента марки Т-5М раствором H_2SO_4 с концентрацией 0,1 моль/л, из которого после нейтрализации кислоты до pH = 2÷2,5 концентрируют уран либо с помощью свежей порции сорбента марки Т-5М, либо сорбента, полученного после щелочной десорбции Mo-99 из его первого концентрата. Описанные операции позволяют свести уровень потерь урана до 0,01 %.

Однако процесс переработки ядерного (уранового) горючего связан с рядом проблем, одной из которых является проблема улавливания йода в процессе наработки молибдена-99. При разработке технологий получения целевого радионуклида, например молибдена-99, целесообразно предусмотреть извлечение йода из водных сред, не допуская его перехода в газовую фазу. При этом желательно иметь специфичный к йоду сорбент, не сорбирующий молибден.

Нами синтезированы специфичные к йоду металлсодержащие материалы на основе гидроксидных сорбентов марки «Термоксид» и исследована эффективность выделения радиоактивного йода в динамических условиях. Таким образом, технология получения молибдена может быть дополнена новой стадией – извлечением йода из концентрата молибдена после щелочной десорбции. При такой организации процесса мы не теряем молибден и не создаем предпосылок для уноса йода в результате последующих операций, когда требуется подкисление раствора до pH = 1 для повторной

сорбции молибдена. Извлечение более 95 % йода резко увеличивает чистоту товарного молибдена (на два порядка) и позволяет резко уменьшить нагрузку на газоочистку горячих камер, что обеспечит соблюдение требований радиационной безопасности путем снижения выбросов радионуклидов йода в атмосферу до санитарных норм.

Продолжаются поиски эффективных сорбентов для дезактивации ЖРО, в том числе загрязненных природных вод. Ведущим направлением работ в этой области остается синтез сорбентов на основе природных материалов, поскольку для очистки больших объемов средне- и слабоактивных вод нужны дешевые и эффективные коллекторы.

Были разработаны технологии получения тонкослойных неорганических сорбентов (ТНС) на основе природных алюмосиликатов. Поскольку клиноптилолит различных месторождений отличается по составу, то интерес представляет изучение и сравнение их собственных сорбционных свойств. Изучены сорбционные свойства природных клиноптилолитов двух месторождений: Грузия и Чита по отношению к искусственным радионуклидам Cs-137 и Sr-90, получены модифицированные сорбенты (смешанные ферроцианиды железа-калия, никеля-калия, гидроксид марганца на основе клиноптилолита), проведено сравнение сорбционных свойств природных и модифицированных сорбентов.

Исследования показали, что нанесение сорбирующих пленок на поверхность клиноптилолита повышает его специфичность к радионуклидам. Наибольший интерес из синтезированных материалов представляет ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита месторождения Чита (НКФ-Кл). Генриевский коэффициент распределения цезия на природном клиноптилолите составляет $(7{,}9 \pm 1{,}6) \cdot 10^3$ мл/г, а на НКФ-Кл около 10^5 мл/г. Исследования подтвердили также, что нанесение на клиноптилолит пленки, специфичной к радионуклидам цезия, не влияет на способность природного клиноптилолита извлекать изотопы стронция.

Разработка технологии сорбционного извлечения Mo-99 из растворного топлива реактора «Аргус» выполнена при финансовой поддержке компании TCI (США).

Результаты исследований применяются в учебном процессе. Студенты при выполнении учебных и научных практикумов знакомятся с новейшими достижениями в области решения радиохимических и радиоэкологических задач. На кафедре радиохимии в 2004 г. предполагается открытие специализации «Обращение с радиоактивными отходами». В настоящее время составляются учебные планы специализации и разрабатываются новые курсы, включающие изучение способов решения проблемы радиоактивных отходов.