

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Денисов Евгений Иванович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ Mo-99 ИЗ  
ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ  
«ТЕРМОКСИД»**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
д. х. н., профессор  
Бетенеков Н. Д.

Екатеринбург – 2019

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Литературный обзор.....</b>	<b>12</b>
1.1. Получение Мо-99 по реакции ( $n, \gamma$ ) .....	13
1.2. Получение Мо-99 по реакции ( $n, f$ ).....	14
1.3. Формы состояния молибдена (VI) в водных растворах.....	17
1.4. Методы межфазного распределения для извлечения молибдена из растворов .....	21
1.5. Технологические процессы выделения и очистки Мо-99 .....	38
1.6. Получение делительного $^{99}\text{Mo}$ по малоотходным технологиям.....	45
1.7. Растворный ядерный реактор как альтернативный источник $^{99}\text{Mo}$ и других короткоживущих радионуклидов .....	47
1.8. Преимущества и недостатки растворных реакторов при производстве медицинских изотопов .....	51
1.9. Выделение молибдена из топлива растворного реактора с применением неорганических сорбентов.....	56
1.10. Постановка задачи исследования.....	66
<b>2. Физико-химические и сорбционные свойства сорбентов марки «Термоксид» .....</b>	<b>68</b>
2.1. Химическая устойчивость сорбентов Т-5 в растворах азотной кислоты ....	70
2.2. Растворимость сорбентов Т-5 и Т-52 в сернокислых растворах .....	74
2.3. Сорбционные и физико-химические свойства сорбентов Т-5 .....	75
2.4. Методика исследования сорбционных свойств сорбентов Т-5 по отношению к Мо-99 .....	82
2.5. Влияние величины рН на сорбцию Мо-99.....	85
2.6. Влияние удельного содержания сорбента в системе на сорбционное отношение Мо-99.....	94
2.7. Сорбция молибдена сорбентами «Термоксид» в зависимости от его концентрации .....	96
2.8. Влияние концентрации урана и солевого фона на сорбционное поведение молибдена.....	103

2.9. Кинетика сорбции молибдена сорбентом Т-5 .....	104
2.10. Закономерности сорбции и десорбции Мо-99 в динамических условиях	129
2.11. Выводы по главе 2 .....	135
<b>3. Сорбционное поведение йода и рутения в процессе получения концентрата Мо-99.....</b>	<b>140</b>
3.1. Закономерности перехода йода из раствора в газовую фазу .....	144
3.2. Сорбционные свойства сорбента Т-5 по отношению к йоду .....	151
3.3. Выбор модифицирующих металлов и их носителей для синтеза селективных к йоду сорбентов.....	158
3.4. Синтез селективных к йоду сорбентов.....	164
3.5. Сорбционные свойств модифицированных сорбентов марки «Термоксид» в серноокислых растворах по отношению к йоду.....	165
3.6. Сорбция йода в динамических условиях из щелочных растворов модифицированным сорбентом Т-5 .....	168
3.7 Сорбционное поведение рутения в модельных азотнокислых растворах ..	168
3.8. Выводы по главе 3 .....	174
<b>4. Выделение Мо-99 из растворов после растворения урановых мишеней «ПО «Маяк».....</b>	<b>178</b>
4.1. Разработка технологической схемы получения Мо-99 на «ПО «Маяк»» с применением сорбента «Термоксид» .....	178
4.2. Разработка способов увеличения степени очистки концентрата Мо-99 ..	196
4.3. Сорбционная технология выделения молибдена сорбентом Т-5(650) из растворов после растворения урановых мишеней .....	199
4.4. Выводы по главе 4 .....	202
<b>5. Разработка метода сорбционного извлечения Мо-99 из растворного топлива с использованием сорбентов марки «Термоксид».....</b>	<b>204</b>
5.1. Сорбция Мо-99 и урана из растворного топлива сорбентами Т-5, Т-52 в статических условиях.....	207
5.2. Влияние концентрации урана на сорбцию Мо-99 и урана сорбентами «Термоксид».....	213
5.3. Закономерности сорбции молибдена в динамических условиях из	

уранилсульфатного раствора.....	217
5.4. Технологическая схема получения Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус» с использованием сорбента Т-5 .....	220
5.5. Сорбционное поведение I-131 в условиях получения концентрата Мо-99231	
5.6. Сорбционное поведение рутения в процессе получения концентрата Мо-99 из сульфатного растворного топлива. ....	234
5.6. Технологическая схема и технологический регламент получения опытной партии Мо-99 на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ».....	237
5.7. Разработка технологии выделения Мо-99 из НОУ-топлива гомогенного реактора .....	242
5.8. Разработка рекомендаций по переработке и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов .....	249
5.9. Выводы по главе 5 .....	251
<b>6. Общие выводы и заключение.....</b>	<b>255</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>259</b>
<b>Приложение А .....</b>	<b>270</b>
<b>Приложение Б .....</b>	<b>271</b>

## Введение

**Актуальность.** Перед российской атомной промышленностью ставится амбициозная задача войти в тройку глобальных поставщиков Мо-99, на который приходится около 80% всех радиологических процедур в мире, и довести свою долю на рынке медицинских изотопов до 20%. В этой связи необходимо нахождение механизмов, которые бы, с одной стороны, позволили России стать крупным экспортером Мо-99, с другой - оказали бы содействие в адаптации российского производства к новым формирующимся требованиям рынка по наработке медицинских изотопов без использования высокообогащённого урана (ВОУ).

Более 95% от общемирового объёма молибдена получают выделением его из осколков деления, при этом большая часть <sup>99</sup>Мо производится с использованием высокообогащённого урана. Приходится признать, что дальнейшее использование ВОУ в процессе получения молибдена в мишеных технологиях на исследовательских реакторах будет ограничено вплоть до полного запрещения. В мире приняты международные программы, в частности, программа RERTR, по сокращению оборота ВОУ в мирных секторах экономики, и рано или поздно эти тенденции окажут негативное влияние на производителей делительного молибдена. Отказ от ВОУ создаст проблемы и для молибденового производства ГК "Росатом", на которое в отрасли возлагают большие надежды. На сегодняшний день риски от работы с ураном высокого обогащения в России выглядят необоснованными, но мировое атомное сообщество постарается оказать давление на Россию используя тему ВОУ для сдерживания распространения российского влияния в мировой атомной отрасли.

Большинство исследовательских реакторов подходят к окончанию проектного срока эксплуатации, так крупнейший производитель молибдена-99, до сегодняшнего времени, – канадский реактор NRU окончательно остановлен 2 апреля 2018 года и теперь будет находиться в состоянии выдержки до его вывода из эксплуатации. Реактор NRU эксплуатировался с 1957 года. На долю NRU приходилось около 40% мирового производства молибдена-99. После его остановки мировой спрос на этот изотоп удовлетворяют реакторы в Австралии, Нидерландах, России и ЮАР [1].

Для замещения выбывающих производственных мощностей и предотвращения возможных «молибденовых кризисов» ГК "Росатом" создал в 2010 году производство Мо-99 на площадке ОАО «ГНЦ НИИАР» (Государственный научный центр «НИИ

атомных реакторов», Димитровград), с перспективой производства до 2,5 тысяч Ки в неделю, что как раз и составит 20% мирового рынка. В 2016 году в НИИАР запланирован проект по началу GMP-сертификации производства и последующему оформлению разрешения на поставки продукции в страны Евросоюза [2].

Все исследовательские реакторы, используемые для производства  $^{99}\text{Mo}$ , сейчас постепенно переводятся на низкообогащённое урановое топливо (НОУ) и НОУ-мишени. Химические свойства ВОУ и НОУ идентичны, поэтому каких-либо изменений в конструкции мишени или дополнительных испытаний не требуется. В практике эксплуатации исследовательских ядерных реакторов сложились свои стандарты по обогащению топлива: ВОУ - 90% и НОУ - 20%. Соответственно выход  $^{99}\text{Mo}$  при замене ВОУ на НОУ сократится примерно в пять раз при одинаковой массе мишени. Следовательно, для получения заданной активности  $^{99}\text{Mo}$  потребуется облучить в пять раз больше мишеней и, соответственно, накопить в пять раз больше отходов. Основные мировые производители Мо-99 предпринимают активные усилия по сокращению, а в ближайшем будущем и к полному отказу от использования ВОУ.

В процессе поиска способов безопасного и коммерчески целесообразного производства  $^{99}\text{Mo}$  все больше специалистов приходят к пониманию необходимости использования гомогенных ядерных реакторов.

ГК "Росатом" начал проект по производству компактных ядерных реакторов "Аргус-М" для наработки молибдена-99. Комплекс для получения медицинского радиоактивного изотопа молибден-99 на базе усовершенствованного растворного ядерного реактора «Аргус» разработан в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (НИЦ «КИ») и представляет собой компактную установку, эффективную с точки зрения наработки изотопов. Ожидается, что в случае успеха проекта Росатом сможет занять лидирующие позиции в мире в этом направлении. Реализация проекта может обеспечить до 30% потребностей рынка медицинских изотопов и сделать Россию технологическим лидером в этой сфере [3].

Пилотный проект по созданию обновленного «Аргуса» будет реализован на площадке Российского федерального ядерного центра – Всероссийского научно-исследовательского института экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров). Реактор в Сарове планируют ввести в эксплуатацию в 2018-2019 годах. В новом «Аргусе» мощностью 50 кВт будет использовано топливо на основе низкообогащенного урана, что

важно с точки зрения вопросов нераспространения ядерных материалов [4].

**Степень разработанности темы исследования.** В ближайшее время подойдут к концу сроки службы большинства российских и иностранных исследовательских реакторов, задействованных в программе по получению молибдена. Стоит подумать о том, что придет им на замену. Можно разработать и построить новое поколение многоцелевых исследовательских реакторов и или, невзирая на экономические факторы ввести в промышленную практику ускорительные методы. Самой приемлемой альтернативой могут быть растворные реакторы, к преимуществам которых можно отнести низкую стоимость, отсутствие мишеней, сокращение на два порядка образующихся отходов, простоту технологического процесса по выделению молибдена и внутренне присущую им безопасность. Учитывая инерцию разрешительной системы и длительные сроки на проектирование и строительство радиационно-опасных объектов, необходимо сделать правильный выбор в ближайшее время.

Создание универсальной, безопасной и экономически целесообразной технологии получения Mo-99, как для мишеных технологий, так и для гомогенных ядерных реакторов, является перспективной задачей.

**Целью работы** является разработка технологий выделения Mo-99, получаемого по реакции деления урана, с использованием сорбентов «Термоксид».

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих конкретных задач:

выбор наиболее перспективных марок сорбентов «Термоксид» для выделения Mo-99 на основе анализа их физико-химических и сорбционных свойств;

установление закономерностей сорбции молибдена из азотнокислых и сернокислых растворов, при различной кислотности раствора и концентрации урана, сорбентами «Термоксид»;

установление закономерностей сорбции продуктов деления и урана сорбентами «Термоксид»;

разработка методов по очистке концентрата молибдена, выделенного из азотнокислых и сернокислых растворов облученного урана;

разработка схемы переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при технологических операциях выделения Mo-99.

**Научная новизна:**

- определены условия для выделения Мо-99 из высокоактивных растворов с применением сорбентов «Термоксид»;

- количественно охарактеризованы сорбционные свойства сорбентов на основе гидроксида титана Т-5, Т-52 по отношению к молибдену в зависимости от различных параметров растворов, проведено сопоставление сорбционных свойств с изменением форм состояния молибдена в зависимости от значений рН водного раствора с учетом различных моделей сорбции;

- показано влияние условий термообработки сорбентов «Термоксид» на их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к молибдену;

- методом кинетики определены скорость определяющие стадии сорбции Мо-99 сорбентом Т-5, наиболее значимая – превращение несорбируемых форм состояния молибдена в сорбируемые гидроксоформы (внешнекинетический режим) и на поздних стадиях процесса – диффузия сорбата в поровом пространстве сорбента;

- выявлены закономерности изменения константы скорости сорбции Мо-99 гидроксидом титана в зависимости от рН;

- предложена схема процесса сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана;

- изучены особенности сорбционного поведения радионуклидов йода и рутения по отношению к сорбентам «Термоксид» при получении концентратов Мо-99 как наиболее значимых примесей;

- с помощью разработанной методики получены систематизированные данные по межфазному распределению радиоактивного йода в системе жидкость – газ.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработана технология и проведены промышленные испытания получения концентрата молибдена-99 из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбента Т-5. Предложены пути модернизации и улучшения технологии с учетом меняющихся требований производства.

2. Предложена дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на сорбенте Т-5(Аg).

3. Разработана технология выделения препарата молибден-99 из растворного топлива реактора «Аргус» Национального исследовательского центра «Курчатовский



институт». Проведены испытания технологии на модельных растворах и реальных образцах облученного растворного топлива реактора «Аргус». Продемонстрирована возможность получения молибдена-99, соответствующего международным требованиям по радионуклидной чистоте.

4. Предложен перспективный сорбент Т-52 для технологии извлечения молибдена из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора. Проведен сравнительный анализ использования сульфатных и нитратных растворов для технологий наработки и извлечения Мо-99 из топлива гомогенного растворного реактора. Предложены оптимальные условия, с точки зрения химической технологии, выделения молибдена из НОУ-топливного раствора. Акцентируется внимание на необходимость применения комплексного подхода при проектировании гомогенного растворного реактора и разработке технологии выделения Мо-99.

5. Предложена технологическая схема для переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при реализации технологических операций выделения Мо-99 из уранил-сульфатного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке международных контрактов (1998-2003 г.) с компанией TCI (США), а также государственных контрактов (2004-2005, 2010-2011 г.) с ПО «Маяк» (Россия).

**Методология и методы исследования.** Методология диссертационного исследования основывается на объяснении всех результатов межфазного распределения различными интерпретациями закона действующих масс, выявления лимитирующих стадий и факторов сорбционных процессов. Для анализа полученных результатов применяли два методологических приема. Во-первых, детальное исследование влияния форм состояния молибдена, которое должно определять его сорбционное поведение. Выявив это влияние, можно прогнозировать сорбционное поведение молибдена в любых технологических растворах. Во-вторых, исследование влияния физико-химических свойств сорбента на его сорбционные характеристики. При соответствующей организации сорбционных экспериментов мы получим влияние зависимости свойств и сорбата и сорбента на параметры межфазного распределения молибдена. Главными параметрами сорбентов, влияющими на их специфичность и селективность, является природа сорбционных центров и их иерархическая структура - распределение пор по размерам и общая удельная поверхность. Для сорбентов «Термоксид» эти параметры, а

также химическая и радиационная устойчивость, в первую очередь зависят от температуры прокалики.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты влияния форм состояния молибдена на его сорбционные характеристики;
- результаты влияния термообработки сорбентов «Термоксид» на параметры межфазного распределения молибдена;
- химическая схема сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана;
- технологическая схема и результаты промышленных испытаний получения концентрата молибдена-99 из растворов после переработки мишеней ПО Маяк с применением сорбента Т-5;
- технологическая схема и результаты испытания выделения препарата молибден-99 из растворного топлива реактора «Аргус» (НИЦ КИ);
- технологическая схема выделения молибдена из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора;
- технологическая схема для переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием хорошо зарекомендовавшей себя методологией и согласием с результатами других работ.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Часть экспериментальных работ выполнены автором совместно с сотрудниками кафедры РХиПЭ, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) и ЦЗЛ ПО «Маяк» (г. Озерск Чел. обл.).

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждены на:

SCI Conference: IEX 2008 Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice. (Лондон, 2008); Уральской конференции по радиохимии 27-29 сентября. (Екатеринбург, 2001); II Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, 2004); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твердого тела» (Екатеринбург, 2005); Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии»

(Екатеринбург, 2006); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы радиохимии и химической технологии в атомной промышленности» (Екатеринбург, 2008); Российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Екатеринбург, 2011); Международной научно-технической конференции Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии (Екатеринбург, 2014); IV Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2003» (Озёрск, 2003); V Российской конференции по радиохимии. (Дубна, 2006); VII Российской научно-технической конференции по радиохимии «Радиохимия - 2012» (Димитровград, 2012); VIII Российской конференции по радиохимии (Железногорск, 2015); IX Российской конференции по радиохимии (Санкт-Петербург, 2018)

**Публикации.** Материал, представленный в диссертации, изложен в 19 основных публикации, в том числе в 14 статьях в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, 2 статьях в других изданиях, 2 патентах РФ и 1 патенте США.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 272 страницах, включая 94 рисунка, 74 таблицы и список литературы из 123 наименований.

## 1. Литературный обзор

Прикладное значение изотопа  $^{99}\text{Mo}$  определяется получением из него  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , который в течение последних 30 лет остается наиболее широко используемым в ядерной медицине радионуклидом. Технеций-99m используется в подавляющем большинстве диагностических процедур, порядка 70% в области онкологии, до 50% в кардиологии, порядка 90% в радионуклидной диагностике, в виду исключительного сочетания его химических и ядерно-физических свойств.

На рис. 1.1 приведена схема распада  $^{99}\text{Mo}$  с соответствующими периодами полураспада участников цепочки и коэффициентами ветвления [5, 6]. Распад молибдена-99 происходит по двум путям: переход  $^{99}\text{Mo}$  в  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (87,5 %) и в  $^{99}\text{Tc}$  (12,5 %).

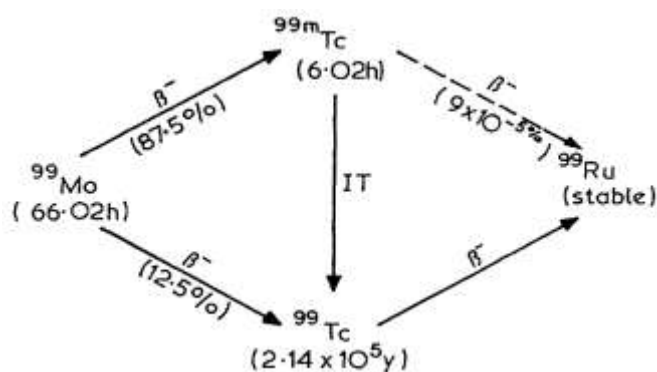


Рис. 1.1 – Схема распада  $^{99}\text{Mo}$  [6]

В табл. 1.1 приведены параметры схемы распада  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , в ней:  $y_{(i)}$ —среднее число событий (частиц, фотонов) на распад, в таблице указаны только те, энергия которых превышает 0,01 МэВ,  $E_{(i)}$ —значение энергии перехода в МэВ. [6]

Таблица 1.1 – Ядерно-физические характеристики  $^{99}\text{Mo}$  и  $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Радионуклид	Вид излучения	$y_{(i)}$ , (Бк*с) <sup>-1</sup>	$E_{(i)}$ , МэВ
$^{99}\text{Mo}$ $T_{1/2}=66$ час	$\beta^-5$ (средняя эн.)	0,166	0,1330
	$\beta^-7$ (средняя эн.)	0,820	0,4426
	$\gamma$ 8	0,0606	0,1811
	$\gamma$ 25	0,122	0,7395
	$\gamma$ 27	0,0432	0,7779
$^{99\text{m}}\text{Tc}$ $T_{1/2}=6$ час	$\gamma$ 2	0,889	0,1405
	се-К, $\gamma$ 2	0,0879	0,1194

Технеций-99m претерпевает изомерный переход, при этом основная часть гамма-излучения связана с переходом в стандартное состояние  $^{99}\text{Tc}$   $\gamma_2$  с энергией фотонов 0,1405 МэВ.

Радиоактивность, относящаяся к  $^{99}\text{Tc}$ , является незначительной из-за очень большого периода полураспада (2,14·10<sup>5</sup> лет); например, 1 кюри  $^{99}\text{Mo}$  произведет только 4·10<sup>-8</sup> кюри  $^{99}\text{Tc}$ .

Таким образом,  $^{99m}\text{Tc}$  нашел самое широкое применение в медицинской практике радиоизотопной диагностики, он обладает коротким периодом полураспада и малым периодом полувыведения из организма (менее суток для большинства соединений), поэтому он оказывает сравнительно небольшое вредное воздействие на здоровые органы обследуемого человека, что позволяет уменьшить дозовую нагрузку на пациента. Энергия  $\gamma$ -излучения  $^{99m}\text{Tc}$  (140 кэВ) обладает достаточно высокой проникающей способностью, что обеспечивает необходимую глубину анализа при хорошей эффективности диагностической аппаратуры. Кроме всего  $^{99m}\text{Tc}$  легко доступен, поскольку может добываться непосредственно в госпиталях из генератора на базе  $^{99}\text{Mo}$ , который в большом количестве образуется при делении урана.

Можно рассматривать два направления получения  $^{99}\text{Mo}$  в реакторах: «делительный» из продуктов деления (ПД) урана по реакции  $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$  и «активационный» путем накопления  $^{99}\text{Mo}$  по реакции  $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ . И в том и в другом случае мишень необходимо облучать в атомном реакторе с потоком нейтронов более  $5 \cdot 10^{13} \text{ n см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Метод выделения  $^{99}\text{Mo}$  из осколков деления урана-235 по-прежнему является основной технологией. Из продуктов деления урана можно получить  $^{99}\text{Mo}$  с большой удельной объемной активностью без изотопного носителя или с небольшой добавкой последнего, что имеет весьма важное значение при изготовлении генераторов. Однако работа с продуктами деления требует специального оборудования и решения вопроса о захоронении отходов [7, 8, 9].

### 1.1. Получение Mo-99 по реакции $(n, \gamma)$

Такие проблемы не возникают при получении  $^{99}\text{Mo}$  по реакции  $(n, \gamma)$ , но в этом случае окончательный продукт имеет относительно низкую удельную массовую активность вследствие присутствия изотопного носителя, что накладывает ограничения на количества  $^{99}\text{Mo}$ , адсорбированного в генераторах, а значит и уменьшает возможность получать  $^{99m}\text{Tc}$  с высокой удельной объемной активностью.

Возможно получение трех уровней удельной активности  $^{99}\text{Mo}$  (для потока до  $10^{14} \text{ n см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) по реакции  $(n, \gamma)$ : природный Mo  $\sim 1 \text{ Ки } ^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$ ; обогащенный Mo 4 – 10 Ки  $^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$ , по реакции  $(n, f)$  10000–30000 Ки  $^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$ .

Важно, что при получении  $^{99}\text{Mo}$  из  $^{98}\text{Mo}$  на тепловых нейтронах не образуются

высокоактивные радионуклидные примеси, в случае использования молибдена высокой химической чистоты. Количество (и, следовательно, активность) примесных радионуклидов может быть снижена при использовании молибдена с высоким обогащением по  $^{98}\text{Mo}$ . Кроме того,  $^{98}\text{Mo}$  можно регенерировать и использовать многократно, так как стоимость его высока – более 2000 \$/г [7, 8, 9].

## 1.2. Получение Mo-99 по реакции $(n, f)$

Удельная активность  $^{99}\text{Mo}$  ( $Q$ ) в расчете на 1 г всех изотопов молибдена, накопившихся в урановой мишени за время облучения, определяется тем, что кроме  $^{99}\text{Mo}$  при делении урана образуются стабильные изотопы  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$  (суммарный выход  $y = 18.1\%$ ) [10]. Число этих образующихся ядер пропорционально времени облучения. Поэтому удельная активность  $^{99}\text{Mo}$  зависит только от времени облучения и убывает со временем, при 1 сут  $Q = 112$  кКи/г Мо, при 3 и 6 сут  $Q$  составит 93 и 71 кКи/г Мо соответственно. Изотопный состав природного молибдена (%):  $^{92}\text{Mo} - 14,8$ ;  $^{94}\text{Mo} - 9,3$ ;  $^{95}\text{Mo} - 15,9$ ;  $^{96}\text{Mo} - 16,7$ ;  $^{97}\text{Mo} - 9,6$ ;  $^{98}\text{Mo} - 24,1$ ;  $^{100}\text{Mo} - 9,6$ . Теоретическая удельная активность «чистого»  $^{99}\text{Mo}$  равна 480 кКи/г.

Таким образом, способ получения молибдена из ПД урана обеспечивает возможность получения больших количеств целевого радионуклида (до десятков тысяч кюри за один технологический цикл) с высокой удельной активностью.

Однако процесс переработки облученного урана с целью выделения  $^{99}\text{Mo}$  связан с рядом проблем, среди которых первой и основной является проблема образования большого количества радиоактивных отходов.

Выход  $^{99}\text{Mo}$  в реакции деления составляет 6.1% [10]. Общая активность облученной мишени более чем в 10 раз превышает активность  $^{99}\text{Mo}$ . В табл. 1.2 приведены активности основных осколочных радионуклидов по отношению к активности  $^{99}\text{Mo}$ .

Кроме вопроса обращения с этими изотопами (в газообразном, жидком и твердом состоянии) необходимо также решать вопросы очистки конечного продукта  $^{99}\text{Mo}$  от всех этих радионуклидов. Наряду с проблемами очистки  $^{99}\text{Mo}$  от ПД добавляются проблемы очистки от альфа-радионуклидов, к содержанию которых в  $^{99}\text{Mo}$  предъявляются очень жесткие требования.

Таблица 1.2 – Основные осколочные радионуклиды (кроме  $^{99}\text{Mo}$ ), образующиеся

после 6-дневного облучения  $^{235}\text{U}$  нейтронами

Радионуклид	$T_{1/2}$ , сут	Выход, %	Относительная активность, $A(i)/A(^{99}\text{Mo})$	
			через 1 сут	через 2 сут
$^{89}\text{Sr}$	50,55	4,84	0,102	0,130
$^{91}\text{Sr}$	0,395	5,84	0,277	0,062
$^{91\text{m}}\text{Y}$	0,0347	Дочерний $^{91}\text{Sr}$	0,1595	0,036
$^{91}\text{Y}$	58,51	То же	0,1130	0,144
$^{95}\text{Zr}$	63,98	6,5	0,1095	0,139
$^{95}\text{Nb}$	35,05	Дочерний $^{95}\text{Zr}$	0,013	0,016
$^{103}\text{Ru}$	39,06	3,04	0,0807	0,10
$^{106}\text{Ru}$	367	0,39	0,0012	0,0015
$^{103}\text{Rh}$	0,039	Дочерний $^{103}\text{Ru}$	0,0807	0,10
$^{131\text{m}}\text{Te}$	1,25	0,286	0,011	0,0082
$^{132}\text{Te}$	3,25	4,29	0,677	0,70
$^{131}\text{I}$	8,04	2,89	0,288	0,34
$^{132}\text{I}$	0,096	Дочерний $^{132}\text{Te}$	0,677	0,70
$^{133}\text{I}$	0,845	6,7	0,794	0,450
$^{135}\text{I}$	0,278	6,31	0,141	0,015
$^{133}\text{Xe}$	5,29	6,7	0,868	0,98
$^{135}\text{Xe}$	0,381	6,55	0,287	0,06
$^{140}\text{Ba}$	12,79	6,29	0,448	0,546
$^{140}\text{La}$	1,68	Дочерний $^{140}\text{Ba}$	0,378	0,322
$^{141}\text{Ce}$	32,38	5,84	0,187	0,235
$^{143}\text{Ce}$	1,404	5,95	0,926	0,727
$^{147}\text{Nd}$	11,06	2,23	0,178	0,215

Альфа-активность в облученной мишени определяется в первую очередь присутствием в исходном уране изотопа  $^{234}\text{U}$  – дочернего изотопа  $^{238}\text{U}$ . Изотоп  $^{234}\text{U}$  остается в значительных количествах и в обогащенном  $^{235}\text{U}$ . Остальная альфа-активность определяется накоплением трансурановых элементов (например,  $^{239}\text{Pu}$ ) в ходе облучения урана в потоке нейтронов.

Большинство крупных производителей  $^{99}\text{Mo}$  используют высокообогащенный уран  $\text{VOU}$  ( $\geq 90\%$   $^{235}\text{U}$ ). Вместе с тем многие страны не располагают запасами высокообогащенного урана и развивают технологии, основанные на использовании обедненного сырья или альтернативные технологии [7, 8, 9].

В качестве мишеней при получении  $^{99}\text{Mo}$  по реакции  $(n, f)$  обычно используют оксиды урана или интерметаллид  $\text{UAl}_x$ , различной степени обогащения изотопом  $^{235}\text{U}$ . Выбор обогащенного урана (обогащение 80% и выше) обусловлен желанием разработчиков уменьшить накопление трансурановых альфа-активных изотопов.

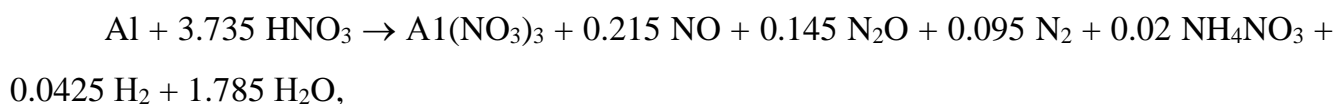
Из оксидов урана чаще всего находит применение диоксид урана, хотя известно

применение и  $U_3O_8$ . Однако в случае крупного производства  $^{99}Mo$  в основном используют диоксид урана. Этот материал после прессования и спекания в керамику обеспечивает надежный теплоотвод и сохранение структуры мишени при облучении.

Следует иметь в виду, что в ходе облучения урановых мишеней в потоке нейтронов выделяется значительное количество тепла. В высокопоточных реакторах с потоком нейтронов до  $2,5 \cdot 10^{14}$   $n$   $cm^{-2} \cdot c^{-1}$  необходимо создавать мишени, которые бы обеспечивали отдачу тепла не менее  $250$   $Вт/cm^2$ . В реакторах с меньшими потоками теплопередача соответственно может быть меньше:  $1$   $мг$   $^{235}U$ , облучаемый в потоке нейтронов  $1 \cdot 10^{14}$   $n$   $cm^{-2} \cdot c^{-1}$ , выделяет тепло порядка  $2$   $Вт$ . При недостаточном теплоотводе температура мишени может достигать значений  $1500^\circ C$ . В соответствии с этим необходимо в мишени с оксидами урана добавлять наполнители, обеспечивающие эффективную теплоотдачу. Обычно в качестве наполнителя используют материалы на основе алюминия. Можно использовать и другие материалы, например оксид цинка. Наиболее часто применяют мишени, в которых уран и алюминий находятся в химически связанном состоянии в виде интерметаллида –  $UAl_x$ . Интерметаллид или керамика урана помещается в оболочку из алюминия, обеспечивающую надежную защиту от выбросов каких-либо продуктов деления урана из мишени при ее облучении и транспортировке. Обычно общее соотношение урана к алюминию лежит в пределах от  $0,1$  до  $0,2$  [7, 8, 9].

Существует два способа вскрытия мишеней: кислотный и щелочной.

Кислотный способ является наиболее универсальным и пригоден как для оксидных так и интерметаллидных мишеней. При кислотном способе вскрытия растворяют компоненты мишени, содержащие алюминий и уран, в азотной кислоте. При этом идут следующие реакции:



Для успешного протекания процесса растворения необходимо добавлять катализатор, например ионы ртути. В результате образуются большие объемы высокоактивных растворов, которые определяются сравнительно низкой растворимостью азотнокислого алюминия в концентрированной азотной кислоте – около  $25$   $г/л$ . Кроме того, следует указать на то, что в этом случае происходит резкое выделение в парогазовую фазу таких опасных радионуклидов, как  $^{131}I$ ,  $^{132}I$  и др., в течение короткого промежутка



времени, что создает большую нагрузку на систему газоочистки данного производства. В некоторой степени ионы ртути, добавленные в качестве катализатора, могут удерживать часть радиоиода, но эта фиксируемая в растворе часть незначительна.

Щелочной способ более перспективен для вскрытия мишени, содержащей металлический уран и алюминий. В этом случае практически весь радиоiod сравнительно прочно удерживается в растворе, что позволяет оставить эти высокоактивные растворы после переработки на выдержку до практически полного распада  $^{131}\text{I}$ . В зависимости от условий проведения процесса растворения мишени можно добиться перехода основной активности  $^{99}\text{Mo}$  в щелочной раствор или, наоборот, она останется в осадке урана. И в том и в другом случае происходит существенная очистка  $^{99}\text{Mo}$  от сопутствующих радионуклидов уже на стадии растворения. Только в первом случае будет достигнута хорошая очистка  $^{99}\text{Mo}$  от урана и альфа-активных трансурановых элементов, большинства металлов, а во втором от радиоизотопов, растворимых и прочно удерживаемых в щелочных растворах иода, теллура и др. Такое разделение на стадии растворения может значительно облегчить дальнейшую очистку  $^{99}\text{Mo}$  [7, 8, 9].

### 1.3. Формы состояния молибдена (VI) в водных растворах

Для молибдена, как и для других 4 d-элементов характерна высшая степень окисления, т.е. +6. Намного реже встречаются соединения, где он проявляет степени окисления 0, +1, +2, +4, +5. [11].

Для разработки методики выделения молибдена (VI), как наиболее устойчивого, необходимо проанализировать его формы состояния в водных растворах. Основные реакции, которые будут определять физико-химическое поведение молибдена в процессах межфазного распределения в гетерогенных системах, являются гидролиз и комплексообразование. В разбавленных растворах (при концентрации молибдена меньше  $10^{-5}$  моль/л) состояние молибдена не осложнено процессами полимеризации [9–11].

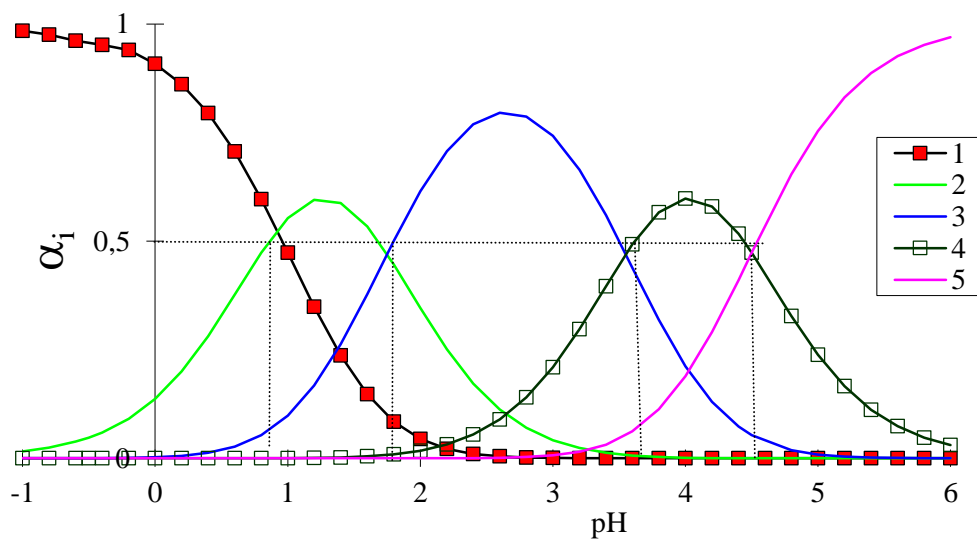
Анализ литературных данных [12–14] показывает большое разнообразие и противоречивость данных о константах гидролиза и комплексообразования молибдена (VI), что затрудняет прогнозирование сорбционного поведения молибдена в различных растворах. Для случая разбавленных растворов (при концентрации молибдена меньше  $10^{-5}$  моль/л) в расчетах форм состояния молибдена используют константы моноядерного гидролиза. Распределение форм состояния молибдена в зависимости от значения pH

расчитывают по уравнению  $\alpha_i = b_i h^i / \sum b_i h^i$ , где  $b_i$  – общая концентрационная константа моноядерного протолиза в соответствии с реакцией

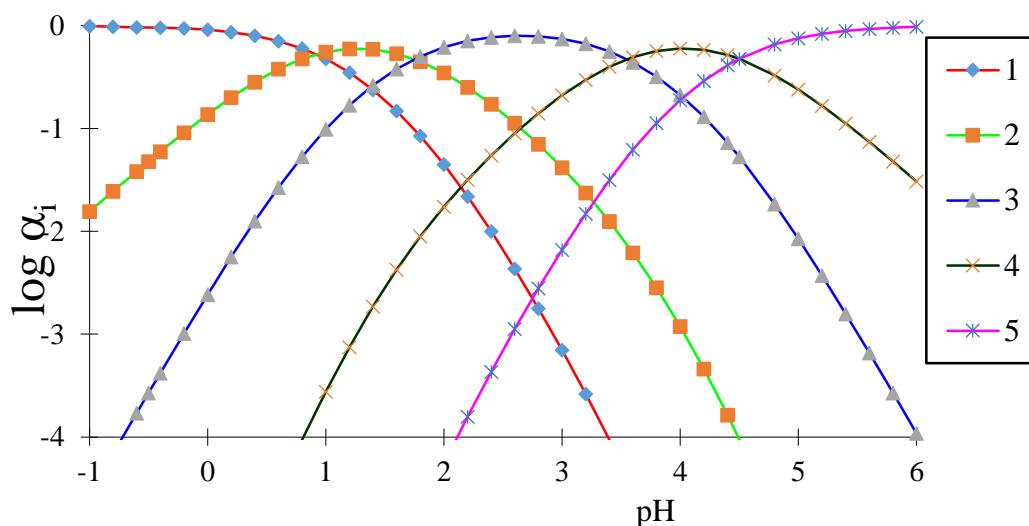


$h$  – концентрация ионов водорода, суммирование ведут от  $i=0$  до  $N$  ( $N$  – координационное число металла). Наибольшее согласие в литературных данных наблюдается при определении ступенчатой константы протолиза  $pb_3^{cm}$  (значение от 3,5 до 4), большее расхождение наблюдаем для константы  $pb_4^{cm}$  (значения от 3,0 до 5). Для константы  $pb_1^{cm}$  имеются всего несколько значений от -0,5 до 1, константа  $pb_2^{cm}$  определена с большей надежностью (значения от 0 до 2). Считая изменение величин констант протолиза ступенчатым (величина приращения ступени примерно одинаковая), рассчитано распределение форм состояния молибдена с принятием в качестве наиболее достоверных следующих значений ступенчатых констант протолиза  $pb_1^{cm} = 0,8$ ,  $pb_2^{cm} = 1,75$ ,  $pb_3^{cm} = 3,55$ ,  $pb_4^{cm} = 4,5$  (рис. 1.2).

Из рис. 1.2 наглядно видно, что форма  $\text{MoO}_2^{2+}$  является доминирующей только в сильно кислых растворах (концентрация кислоты более 1 моль/л), уже при  $\text{pH}=1,5$  преобладающей формой существования молибдена становится гидроксокомплекс  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ , а при  $\text{pH}=2,5$  максимальна доля нейтрально заряженного гидроксокомплекса  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . При  $\text{pH}=4,0$  преобладающей формой становится ион  $\text{HMoO}_4^-$ , который с дальнейшим повышением  $\text{pH}$  до нейтральных значений практически количественно переходит в форму координационно-насыщенного гидроксокомплекса  $\text{MoO}_4^{2-}$ .



а



б

Рис. 1.2 –Распределение ионных форм Mo(VI) в зависимости от концентрации ионов водорода ( $\mu=0,1$ ), а) обычные координаты, б) логарифмические координаты: 1–  $\text{MoO}_2^{2+}$ , 2–  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ , 3–  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , 4–  $\text{HMoO}_4^-$ , 5–  $\text{MoO}_4^{2-}$

Для микроконцентраций молибдена (отсутствие полимерных анионных форм) рН изоэлектрической точки, в которой, молибден должен быть распределен между анионными и катионными формами приблизительно поровну, по данным [12] колеблется от 1,1 до 1,7. При выбранных константах гидролиза значение рН изоэлектрической точки увеличивается приблизительно до 2,5. При повышении концентрации молибдена рН изоэлектрической точки смещается в область более низких значений рН [14–15]. Это связано с более высокой степенью полимеризации анионных форм по сравнению с катионными. Однако заметные количества катионов появляются в растворах уже при рН  $\sim 2-3$ . Состав соединений молибдена в растворах минеральных кислот с рН более низким, чем соответствующий изоэлектрической точке, определяется природой кислоты.

В результате взаимодействия оксокатионов молибдена с анионом минеральной кислоты могут образоваться комплексные анионы. Содержание комплексных анионов зависит от природы и концентрации кислоты: чем больше прочность координационной связи между оксокатионом молибдена и анионом кислоты, тем ниже концентрация кислоты, при которой в растворе преобладают комплексные анионы. Так, в сернокислых растворах значительные количества комплексных анионов образуются уже вблизи изоэлектрической точки, т.е. при любой концентрации серной кислоты преобладают комплексные анионы вида  $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{(2n)-}$ , в солянокислых растворах катионы преобладают до высоких концентраций  $\text{HCl}$ , а в хлорно- и азотнокислых растворах

комплексные анионы не образуются вплоть до концентрации кислот 9 моль/л [15].

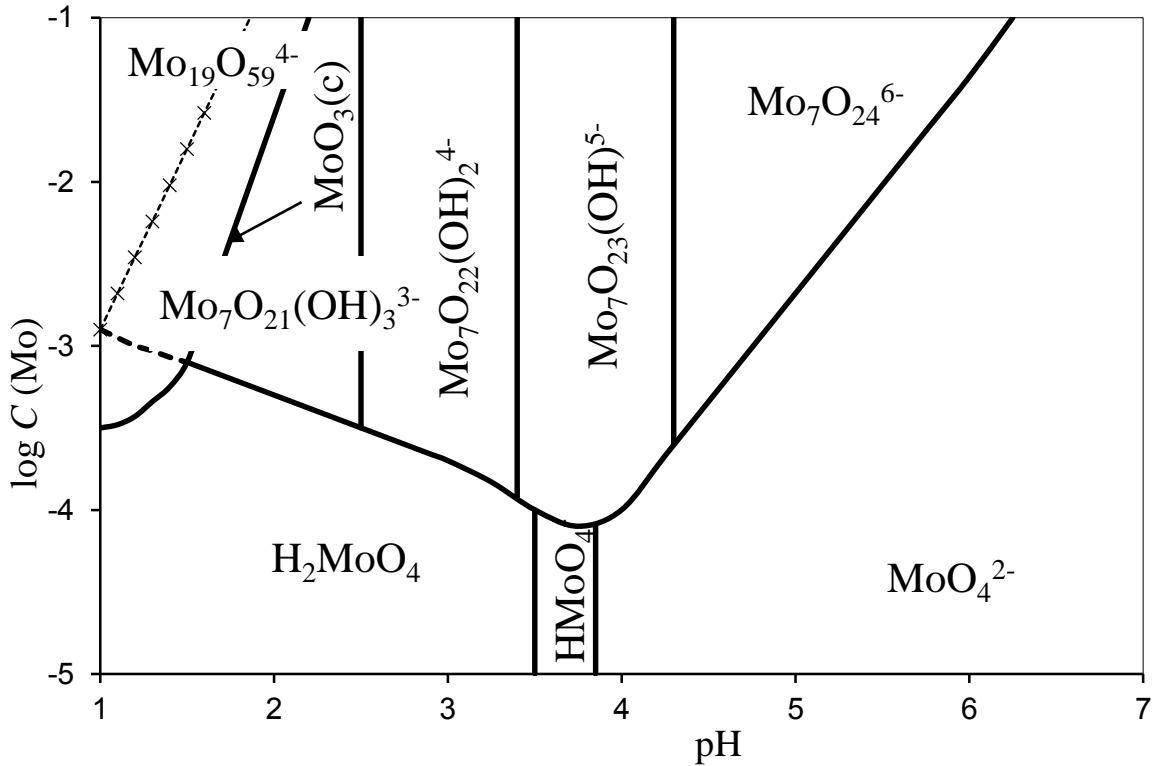


Рис. 1.3 – Наиболее вероятное существование форм Mo(VI) в зависимости от концентрации ионов водорода и концентрации молибдена ( $\mu=3$ ) [13]

В концентрированных растворах происходит образование полимерных ионов, наиболее устойчивыми из которых являются ионы  $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_5^{5-}$ . Полимолибдаты получают при подкислении растворов нормальных молибдатов щелочных металлов и аммония в определенном интервале значений pH, например от 1 до 6,5. Изучению состава, природы и условий образования полимерных ионов, содержащих молибден, посвящено много работ, выводы которых существенно расходятся (преимущественно в отношении состава сложных ионов) [14–15].

Многочисленные авторы [14–15] на основании большого ряда работ дают следующую картину распределения форм состояния молибдена в зависимости от концентрации молибдена и величины pH рис. 1.3.

Таким образом, кислотность раствора, общая аналитическая концентрация молибдена определяют формы состояния молибдена в растворах, и в конечном итоге методы его извлечения и концентрирования.

#### 1.4. Методы межфазного распределения для извлечения молибдена из растворов

В литературе накоплен огромный экспериментальный материал по закономерностям межфазного распределения молибдена и их применению для решения проблем концентрирования и выделения молибдена из растворов сложного состава.

Многообразие форм состояния молибдена позволяет использовать для его извлечения экстрагенты различных типов анионообменные, нейтральные и даже катионообменные.

##### Экстракция анионообменными экстрагентами

Закономерности экстракции из щелочных, нейтральных и слабокислых растворов анионообменными экстрагентами – солями аминов и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) – аналогичны для молибдена и других родственных анионов. Зависимость коэффициентов распределения от pH иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 1.4. [15–19]. Для извлечения металлов из нейтральных и щелочных растворов могут быть использованы только четвертичные аммониевые соединения, так как при  $\text{pH} > 5-6$  соли аминов гидролизуются.

В области  $\text{pH} > 8-9$  формы состояния молибдена не изменяются ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), поэтому коэффициенты распределения зависят только от концентрации конкурирующих анионов. При введении в раствор NaOH конкуренция аниона  $\text{OH}^-$  незначительна, коэффициенты распределения практически не зависят от pH; если же водный раствор подщелачивается  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то из-за увеличения концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  коэффициенты распределения молибдена уменьшаются при повышении pH. В интервале pH 2–5 понижение pH сопровождается увеличением коэффициентов распределения молибдена вследствие образования полимерных анионов и уменьшения их заряда.

Закономерности экстракции молибдена аминами и четвертичными аммониевыми соединениями из растворов с высокой концентрацией минеральной кислоты определяются природой последней (рис. 1.5.). В сернокислых растворах доминирующей формой молибдена являются комплексные анионы, поэтому зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации серной кислоты имеет монотонный характер: коэффициент распределения уменьшается при повышении кислотности вследствие увеличения концентрации конкурирующих анионов  $\text{HSO}_4^-$  [15–19].

В солянокислых растворах значительные количества комплексных анионов молибдена появляются в растворе лишь при высокой концентрации кислоты. Поэтому

вблизи изоэлектрической точки присутствуют только полианионы и катионы молибдена; увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению доли полианионов и снижению коэффициента распределения молибдена.

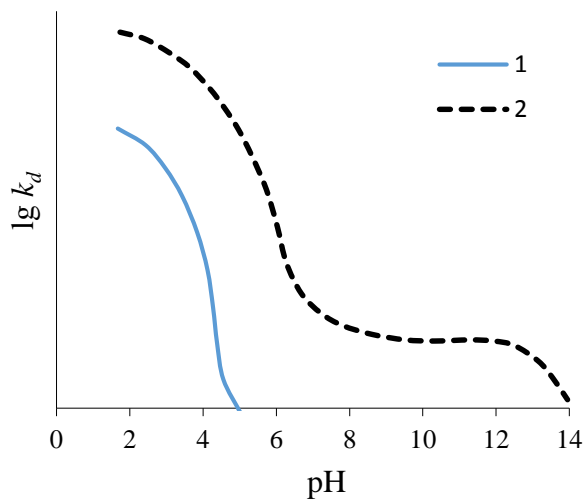


Рис. 1.4 – Зависимость  $k_d$  молибдена от рН при экстракции аминами (1) и ЧАС (2) [15–19]

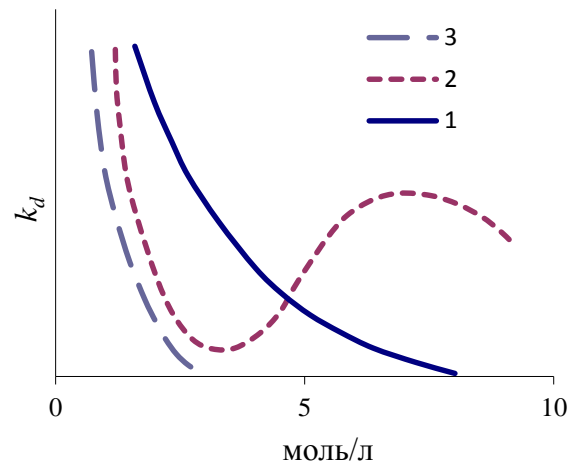


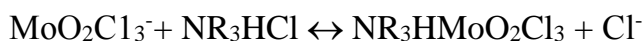
Рис. 1.5 – Влияние концентрации серной (1), соляной (2) и азотной (3) кислот при экстракции молибдена аминами и ЧАС [15–19]

В азотнокислых растворах комплексные анионы не образуются, поэтому экстракция молибдена (в виде полианионов) возможна лишь при низких концентрациях кислоты (менее 1 моль/л).

Хлориды аминов или четвертичных аммониевых оснований могут экстрагировать катионы по реакции присоединения, например:



Увеличение концентрации  $\text{HCl}$  (а следовательно, ионов  $\text{Cl}^-$ ) приводит к увеличению  $k_d$  при экстракции. И, наконец, в области наиболее высоких концентраций кислоты, когда преобладающей формой молибдена в растворе становятся комплексные анионы, экстракция идет по механизму анионного обмена



и увеличение концентрации кислоты (ионов  $\text{Cl}^-$ ) вновь ухудшает экстракцию. Таким образом, зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации соляной кислоты имеет сложный характер: кривая проходит через минимум при 2–4 моль/л и через максимум при 6–8 моль/л [15–19].

Экстракция нейтральными экстрагентами.

В зависимости от состояния молибдена в водном растворе и состава последнего

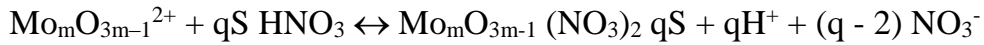
экстракция нейтральными экстрагентами может протекать по реакциям различного типа. Из слабокислых растворов молибден экстрагируется в виде нейтральных кислот: полимерных в случае достаточно высокой концентрации металлов или мономерных – при низкой.

В соответствии с предполагаемой стехиометрией взаимодействия экстрагента с молибденом коэффициент распределения должен быть связан с концентрацией ионов  $H^+$  зависимостью  $k_d \sim [H^+]^{2m-n}$  (без учета коэффициентов активности), т. е. экстракция анионов любого состава должна улучшаться при уменьшении рН. Поскольку в слабокислых растворах ( $pH > 0$ )  $[H^+] \ll 1$ , величина  $[H^+]^{2m-n}$  тем больше, чем меньше показатель степени  $2m-n$ , т. е. чем меньше заряд аниона, можно ожидать, что с заметными коэффициентами распределения экстрагируются только анионы с минимальным зарядом, образующиеся вблизи изоэлектрической точки ( $z = 2$ ). Иными словами, значительное извлечение молибдена в органическую фазу возможно лишь вблизи изоэлектрической точки. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты после достижения изоэлектрической точки приводит в случае молибдена к уменьшению доли анионов в растворе и тем самым к снижению экстрагируемости.

Таким образом, зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации ионов  $H^+$  должна иметь максимум вблизи изоэлектрической точки; положение максимума (как и положение изоэлектрической точки) практически не должно зависеть от природы минеральной кислоты; при экстракции из растворов с низкой концентрацией молибдена максимум должен наблюдаться вблизи  $pH \sim 2$ . При повышении концентрации молибдена значение рН, соответствующее максимуму, должно уменьшаться и одновременно, вследствие увеличения  $[H^+]$ , должна возрасти величина максимального коэффициента распределения. Экспериментальные данные подтверждают подобный характер зависимости коэффициента распределения молибдена от рН и концентрации раствора (рис. 1.6, 1.7.) [15, 20, 21].

Закономерности экстракции молибдена из сильнокислых растворов нейтральными экстрагентами так же, как солями аминов или ЧАС, определяются природой и концентрацией минеральной кислоты. При этом в зависимости от природы кислоты экстракция протекает по сольватному или гидратно–сольватному механизму. В азотнокислых растворах молибден присутствует преимущественно в катионной форме, экстракция протекает по сольватному механизму. Нейтральные экстрагенты, как правило,

экстрагируют значительные количества азотной кислоты даже при низких концентрациях ее в растворе. Поэтому уравнение экстракции можно представить в следующем виде:



где S – простые эфиры, ТБФ, ТАФО.

Поскольку прочность координационной связи оксокатионов молибдена с анионом  $\text{NO}_3^-$  невелика, экстрагируемость молибдена должна быть незначительной, причем в соответствии с уравнением экстракции коэффициент распределения должен уменьшаться при увеличении концентрации азотной кислоты в растворе. Подобные закономерности наблюдаются при извлечении молибдена из азотнокислых растворов фосфорорганическими экстрагентами: трибутилфосфатом и триалкилфосфиноксидом [15, 20, 21] (рис. 1.7.). В сернокислых растворах преобладающей формой молибдена являются комплексные анионы; серная кислота нейтральными экстрагентами извлекается незначительно. Экстракция комплексных анионов молибдена протекает по гидратно-сольватному механизму и описывается уравнением

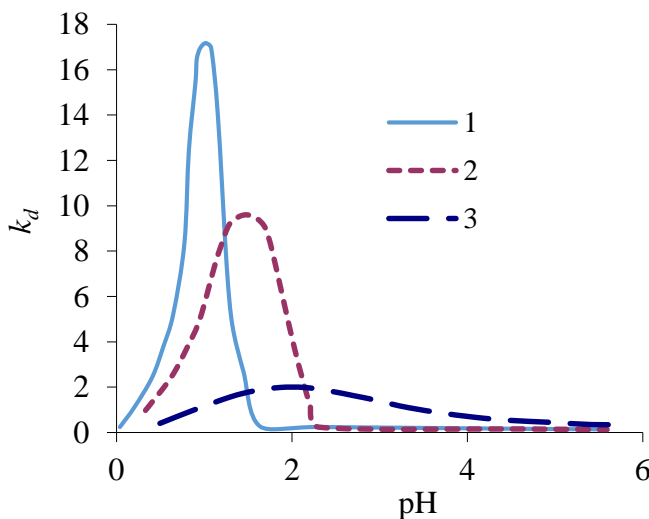
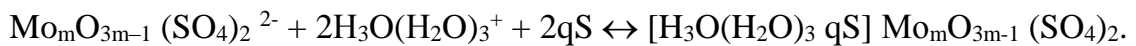


Рис. 1.6– Экстракция молибдена (VI) ТБФ из растворов серной кислоты; исходная концентрация молибдена, моль/л 1– $10^{-1}$ ; 2– $10^{-2}$ ; 3– $2 \cdot 10^{-3}$  [15, 21]

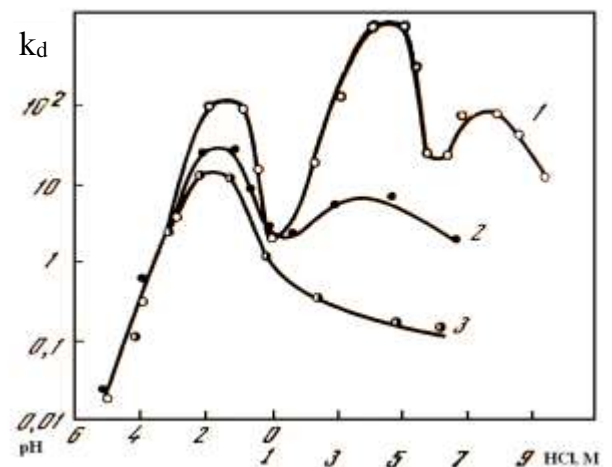
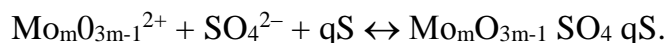


Рис. 1.7– Зависимость  $k_d$  молибдена от концентрации кислот при экстракции 0,1 моль/л раствором ТАФО в керосине. Концентрация молибдена 0,01 моль/л; 1–HCl; 2– $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 – $\text{HNO}_3$  [15, 20, 21]

Экстрагируемость комплексных анионов должна возрастать при увеличении концентрации кислоты. Однако двухзарядный комплексный анион, содержащий две сульфатные группы, обладает значительной гидрофильностью, и коэффициент



распределения анионов близок к нулю вплоть до концентрации серной кислоты 12 моль/л. При низких концентрациях кислоты в растворе присутствует небольшое количество катионов, которые могут извлекаться в органическую фазу с образованием нейтральных сольватированных молекул:

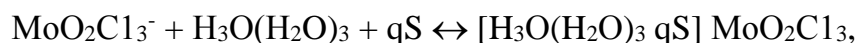


Увеличение концентрации кислоты приводит к улучшению экстрагируемости катионов. В результате зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации серной кислоты имеет максимум при 2–4 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в этой области коэффициент распределения достигает 0,2–0,3 мл/г при экстракции ТБФ и 6 мл/г при экстракции 0,1 моль/л раствором ТАФО в керосине (см. рис. 1.7).

Наиболее сложны закономерности экстракции молибдена из солянокислых растворов. При концентрации кислоты 1–4 моль/л доминирующей формой молибдена в растворе являются катионы  $\text{MoO}_2^{2+}$ , экстракция которых протекает по сольватному механизму:



Увеличение концентрации кислоты (и, следовательно, ионов  $\text{Cl}^-$ ) приводит в соответствии с уравнением реакции к росту коэффициента распределения катионов. Однако повышение концентрации  $\text{HCl}$  приводит к увеличению количества комплексных анионов типа  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^-$  которые становятся доминирующей формой при 7–8 моль/л  $\text{HCl}$ . В области концентраций соляной кислоты 3–6 моль/л комплексные анионы экстрагируются в значительно меньшей степени, чем катионы, поэтому зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации кислоты проходит через максимум при 4–5 моль/л  $\text{HCl}$  (рис. 1.7.). В области высоких концентраций соляной кислоты (> 6 моль/л) механизм экстракции гидратно–сольватный; молибден переходит в органическую фазу в виде комплексной кислоты  $\text{HMoO}_2\text{Cl}_3$ :



где S – ТБФ, кетоны и, по-видимому, ТАФО. Коэффициент распределения молибдена при увеличении концентрации соляной кислоты до 8 моль/л растет, а затем уменьшается из-за конкуренции кислоты.

Таким образом, зависимость коэффициента распределения молибдена от концентрации  $\text{HCl}$  проходит через максимум при pH 1–2 (экстракция полианионов), минимум при концентрации – 1 моль/л, второй максимум при 4–5 моль/л (экстракция

катионов), второй минимум при – 6 моль/л, третий максимум (экстракция комплексных анионов) при 7–8 моль/л (рис. 1.7.) [15, 20, 21].

Экстракция молибдена катионообменными экстрагентами

Закономерности катионообменной экстракции молибдена из слабокислых растворов определяются равновесием двух процессов:

1) образования катионов молибдена из полимерных или мономерных анионов в водном растворе;

2) межфазного обмена катионов молибдена на водород органической кислоты.

Заметные количества катионов молибдена появляются в растворе лишь при довольно высоких концентрациях ионов водорода – при  $\text{pH} < 4-5$ , причем снижение  $\text{pH}$  приводит к увеличению доли катионов. В то же время известно, что увеличение концентрации ионов водорода затрудняет экстракцию: для двухзарядных катионов молибдена  $k_d \sim [\text{H}^+]^{-2}$ . В результате для извлечения молибдена не могут быть использованы органические кислоты с малыми константами диссоциации, способные к катионному обмену лишь при высоких  $\text{pH}$ . Так, было установлено, что карбоновыми и нафтеновыми кислотами в интервале  $\text{pH}$  от 0 до 5 молибден практически не экстрагируется. Наиболее подробно изучена экстракция молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [22–24]. Зависимость коэффициента распределения молибдена от  $\text{pH}$  растворов, содержащих 0,01 моль/л металла, при экстракции раствором Д2ЭГФК в керосине приведена на рис. 1.8 [24].

В слабокислых и умеренно кислых растворах ( $\text{pH}$  0–5) коэффициент распределения молибдена одинаково зависит от  $\text{pH}$  при экстракции из серно-, соляно- и азотнокислых растворов; максимум экстракции наблюдается в интервале  $\text{pH}$  1,5–2,5. Характер зависимости коэффициента распределения молибдена от концентрации ионов водорода определяется суммарной реакцией взаимодействия экстрагента с доминирующей формой молибдена в растворе. Справа от максимума в слабокислых растворах с  $\text{pH} > 2,5-3$  доминируют анионы  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  и  $\text{H}_n\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{(6-n)-}$  в растворах с высокой концентрацией молибдена и  $\text{HMoO}_4^-$  – в разбавленных растворах.

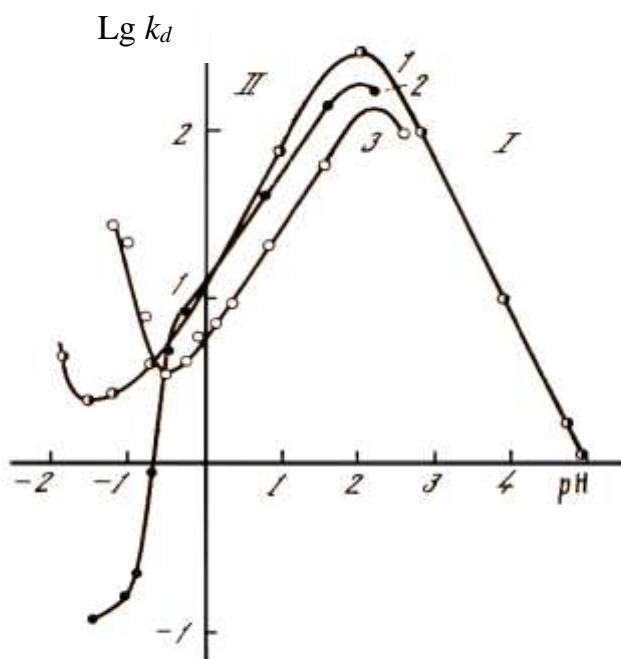


Рис. 1.8– Зависимость коэффициентов распределения молибдена от pH равновесной водной фазы при экстракции Д2ЭГФК из растворов с исходным содержанием молибдена 0,01 моль/л: 1–сернокислые растворы, 0,136 моль/л Д2ЭГФК в керосине; 2 – солянокислые растворы, 0,102 моль/л Д2ЭГФК; 3– азотнокислые растворы, 0,096 моль/л Д2ЭГФК [24]

Увеличение концентрации ионов водорода (уменьшение pH) приводит к улучшению экстракции (рис. 1.8). В более кислых растворах (pH < 2) увеличение концентрации ионов водорода снижает коэффициент распределения молибдена (см. рис.1.8). Экстрагируемый комплекс молибдена имеет состав  $\text{MoO}_2(\text{R}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{HR}_2\text{PO}_4$  [23].

При высокой концентрации водородных ионов характер зависимости коэффициента распределения молибдена от pH определяется природой минеральной кислоты. В азотно- и сернокислых растворах при увеличении концентрации кислоты коэффициент распределения уменьшается до минимального значения (при pH 0,5 и 1,5 соответственно) и затем вновь начинает увеличиваться; в солянокислых растворах коэффициент распределения уменьшается непрерывно, причем, начиная с pH=0,5, скорость уменьшения его возрастает. В случае серно- и солянокислых растворов катионообменный механизм экстракции сохраняется вплоть до самых высоких концентраций кислот; в случае солянокислых растворов это подтверждается таким же, как при экстракции из слабокислых растворов, соотношением между числом молей

Д2ЭГФК и Мо в насыщенной органической фазе, равным 4:1.

Увеличение коэффициента распределения при экстракции из сернокислых растворов с  $\text{pH} < -1,5$ , по-видимому, обусловлено ростом коэффициента активности молибдена в водном растворе. Увеличение коэффициента распределения молибдена при экстракции из азотнокислых растворов с  $\text{pH} < -0,5$  объяснить изменением коэффициента активности молибдена невозможно. По-видимому, в этой области молибден экстрагируется Д2ЭГФК по смешанному катионообменно-сольватному механизму (по аналогии с экстракцией уранилнитрата Д2ЭГФК). Этому предположению соответствует анализ насыщенной молибденом при высокой концентрации  $\text{HNO}_3$  органической фазы: молярное отношение  $\text{Mo} : \text{NO}_3^- : \text{Д2ЭГФК} = 1 : 1 : 2$  (как в соединении  $\text{MoO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{HR}_2$ ).

Сорбцию на ионообменных смолах широко применяют в гидрометаллургии и реже в радиохимии. В соответствии с возможностью существования молибдена в растворах в различных формах, он может сорбироваться и катионитами, и анионитами. Однако применение катионитов малоэффективно, так как катионы ( $\text{MoO}_2^{2+}$  и др.) присутствуют в сравнительно кислых растворах ( $\text{pH} < 1$ ), когда велика конкуренция  $\text{H}^+$ -ионов. Кроме того, в технологических растворах в значительных концентрациях присутствуют другие конкурирующие катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , и др.).

Для сорбции молибдена из промышленных растворов эффективно использование только анионообменных смол [14, 25–30]. Сильноосновные и слабоосновные смолы большей частью имеют максимальную сорбционную емкость по молибдену в слабокислых средах в интервале  $\text{pH}$  от 5 до 2, т. е. в области существования в растворах полимерных анионов типа  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$  и др. При повышении концентрации кислоты емкость смол по молибдену снижается вследствие конкурирующего действия аниона кислоты. Кроме того, снижение емкости в этом случае объясняется деполимеризацией полианионов молибдена и частичным переходом анионных форм в катионные. Из нейтральных и слабощелочных растворов слабоосновные аниониты практически не сорбируют молибден, тогда как сильноосновные аниониты имеют достаточно высокую емкость при  $\text{pH} = 10\text{--}12$ .

Сорбционная емкость смолы по молибдену в большой мере зависит от структуры смолы. Для некоторых смол поглощение крупных полимерных ионов молибдена встречает стерические затруднения, вызванные сильным экранированием ионообменных групп или малыми размерами ячейки. Это иллюстрируется сопоставлением структуры и

емкости по молибдену (при сорбции из слабокислых растворов) трех сильноосновных анионитов (табл. 1.3.).

Таблица 1.3– Обменная емкость по молибдену некоторых сильноосновных смол (концентрация в исходном растворе 1,0 г/л Мо, 0,1 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [14]

Марка смолы	Обменная емкость, мг/г
АМ	530
IRA-410	380
АМ-П	98

Низкой емкостью обладает смола АМ-П, в которой активный азот сильно экранирован, с одной стороны, пиридиновым кольцом, с другой – высокомолекулярным углеводородным радикалом. Наиболее высокая емкость у смолы АМ, в которой азот слабо экранирован (его окружают три метальные группы); промежуточное положение занимает смола IRA-410. При сорбции из слабощелочного раствора емкость смол АМ и АМ-П по молибдену одинакова, так как в этом случае молибден сорбируется в виде простого молибдат-иона MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и структурные особенности этих двух смол не влияют на сорбируемость молибдена. Лимитирующей стадией сорбции молибдена обычно является диффузия ионов внутри зерен смолы, причем величины коэффициентов диффузии и констант скорости обмена зависят от структуры анионита. Так, для среднеосновного анионита ЭДЭ-10П величина коэффициента диффузии и константы скорости обмена на три порядка выше, чем для смолы АН-1 (при одинаковых размерах набухших частиц) [14].

Наиболее высокие параметры сорбции молибдена получены для сильноосновной смолы АВ-16, несколько меньше для среднеосновной смолы ЭДЭ-10П и еще ниже для слабоосновных анионитов. В промышленной практике часто предпочитают использование слабоосновных или среднеосновных анионитов, хотя их емкость ниже емкости сильноосновных смол. Это объясняется возможностью элюирования молибдена со слабоосновных смол 5–10 %-ными растворами аммиака, тогда как сильноосновные смолы, более прочно удерживающие сорбированные ионы молибдена, требуют применения для элюирования растворов щелочей. Кроме того, некоторые слабоосновные смолы отличаются высокой избирательной способностью в отношении полианионов молибдена, например, смола АН-1 [14].

Высокой сорбционной способностью в отношении ионов молибдена обладают некоторые сорта активированных углей [14, 25–26].

Из слабокислых растворов молибден лучше всего поглощается наименее

совершенным катионитом – сульфоуглем, тогда как синтетические катиониты типа СБС, Ку-1 и др. имеют весьма малую емкость по молибдену. Из этого следует, что поглощение молибдена сульфоуглем преимущественно обусловлено молекулярной сорбцией, а не ионным обменом.

Таблица 1.4– Сорбция молибдена активированными углями и анионитом ЭДЭ-10п (концентрация молибдена в исходном растворе 0,144 г/л, концентрация серной кислоты 0,1 моль/л) [14]

Марка сорбента	ДОЕ, мг/г	ПОЕ, мг/г	$V_c$ , см <sup>3</sup> /г	$V_d$ , см <sup>3</sup> /г
ЛАМ	4,3	64	1,011	0,323
БАУ	16,7	119	1,495	0,344
КАУ	14,4	145	0,010	0,503
СКТ	14,1	180	0,949	0,626
N 1	28,8	300	2,584	0,941
ЭДЭ-10п	18,0	298		

ДОЕ и ПОЕ – динамическая и полная обменная емкости.  $V_c$  – суммарный объем пор;  $V_d$  – доступный объем пор (без микропор).

Таблица 1.5– Сорбция молибдена активированными углями различных марок (концентрация молибдена в исходном растворе 1 г/л, концентрация серной кислоты 0,1 моль/л) [14]

Марка угля	Концентрация молибдена в равновесном растворе, г/л	ПОЕ, мг/г	$k_d = C_T / C_p$ , мл/г
БАУ	0,579	107	185
КАД йодный	0,455	156	343
МКАД	0,437	164	376
Древесный уголь Б	0,320	210	659
АГ-3	0,300	215	716
СКТ	0,300	215	716
Древесный уголь А	0,276	228	826
ОУК кислый	0,274	229	836
ОУК щелочной	0,266	232	870
СКЛ	0,223	249	1116

В табл. 1.4 и 1.5 сопоставлены сорбционные свойства активированных углей различных марок. Максимальные емкости углей по молибдену достигаются в области рН = 1–3, отвечающей максимальной концентрации полимерных анионных комплексов молибдена.

Однако с возрастанием концентрации молибдена в растворе область оптимальных значений кислотности раствора расширяется. Кроме того, скорость поглощения молибдена углями существенно выше, чем ионообменной смолой при примерно равной

ионообменной емкости. Динамическая и полная обменная емкость по молибдену зависят от структуры угля. ПОЕ растет с увеличением предельного объема сорбционного пространства (табл. 1.4). Поскольку для крупных полимерных анионов молибдена мало доступны мелкие микропоры, определяют сорбционную емкость переходные поры или крупные микропоры. Для сорбционного извлечения молибдена из сернокислых растворов рекомендуют угли с широко развитой пористостью в области переходных и микропор типа СКТ и N1 (табл. 1.4) [14].

Молибден может быть десорбирован с активированного угля растворами щелочей.

Из неорганических сорбентов, в радиохимической практике, наиболее широкое применение для выделения  $^{99}\text{Mo}$  нашли сорбенты на основе оксида алюминия [31, 32]. Такие сорбенты обладают высокой радиационной стойкостью, но кроме  $^{99}\text{Mo}$  они сорбируют из слабокислых растворов (до 1 моль/л по кислоте) также анионные соединения других изотопов:  $\text{I}^-$ ,  $\text{RuO}_4^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_4^{2-}$ . В этом случае для повышения очистки целевого продукта проводят специфическую десорбцию примесных радионуклидов. Использование неорганического сорбента в конце процесса выделения и очистки  $^{99}\text{Mo}$  практикуется довольно часто [7].

В работе [33] исследовали сорбционные свойства гидратированных диоксидов олова(IV) и кремния(IV) по отношению к молибдену (VI). Для исследования использовали непористый аморфный аэросил А-175 и прокаленные при  $400^\circ\text{C}$  образцы смешаннопористого гидратированного диоксида олова (ГДО). Сорбцию молибдена проводили в статических условиях из растворов хлороводородной кислоты, соотношение  $m:V=1:100$ , при температуре  $18^\circ\text{C}$ , в области концентраций  $10^{-6}$ –  $10^{-4}$  моль/л, где  $\text{Mo(VI)}$  существует только в форме моноядерных частиц.

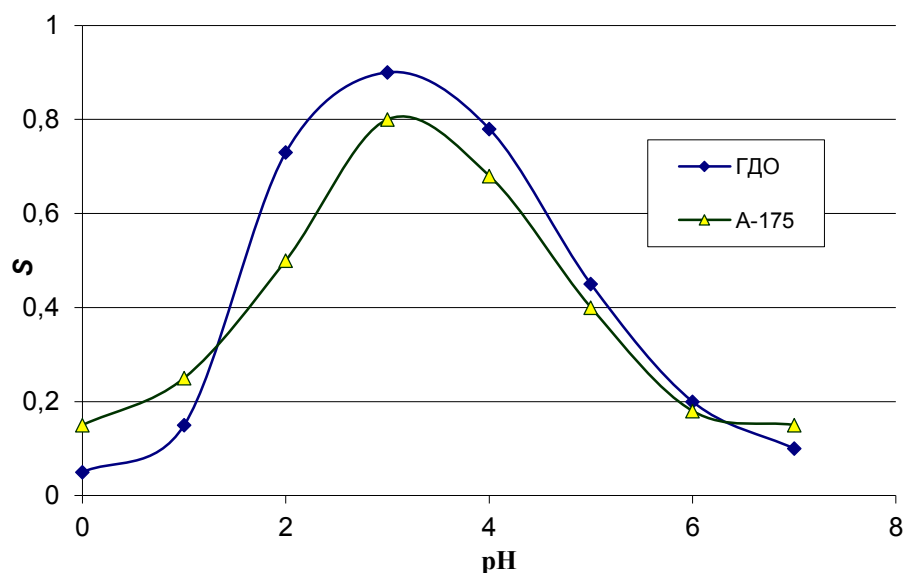


Рис. 1.9– Зависимость сорбции  $S$  молибдена(VI) на ГДО и А-175 от pH исходного раствора [33]

Ход полученных кривых (рис. 1.9.) указывает на сходство процессов поглощения Мо гидратированными диоксидами олова(IV) и кремния(IV), причем в данном случае отличие носит не качественный, так как формы кривых практически идентичны, а скорее количественный характер. Следует отметить, что ГДО является менее кислотным гидроксидом чем оксид кремния. Максимальное извлечение молибдена(VI)  $S(\text{А-175})=80\%$  при  $k_d=400$  мл/г,  $S(\text{ГДО})=90\%$  при  $k_d=1000$  мл/г наблюдается при  $\text{pH}=3$ . Подобный куполообразный характер  $S$ – $\text{pH}$  зависимостей характерен для сорбции Мо(VI) не только неорганическими сорбентами, но и любыми коллекторами. Это можно объяснить изменением форм состояния Мо(VI) в зависимости от значений pH и наличием наиболее сорбируемой формы. В то же время обращает на себя внимание некоторое увеличение сорбции Мо(VI) на ГДО по сравнению с А-175. Кинетические исследования не противоречат сделанным предположениям о повышенном сродстве Мо(VI) к ГДО, что иллюстрируется большим процентом извлечения ( $S=0,9$ ) при практически одинаковом времени установления равновесия процессов сорбции на обоих сорбентах (50 мин).

Другим перспективным сорбентом Мо является гидратированный диоксид титана (ГДТ). Литературные данные [34–34] показывают, что в гидратированном диоксиде титана содержатся молекулы воды, одиночные и двойные ОН- группы и трехспиновые конфигурации типа  $\text{H}_3\text{O}^+$ . На рис. 1.10 с использованием спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) показано, что в воздушно-сухих образцах ГДТ независимо от способа получения кроме молекулярной воды содержатся следующие кислородно-водородные



группы (где  $r$  длина связи атомов титана с кислородом) [31–37].

По данным ПМР в результате термообработки ГДТ количество кислородно-водородных группировок всех типов уменьшается. Наименьшей энергией связи обладают трехспиновые протонные конфигурации, которые практически полностью исчезают после термообработки при  $110^\circ\text{C}$ , переходя в мостиковые ОН-группы. Молекулы воды определяются в образцах ГДТ после прокалки при  $250\text{--}400^\circ\text{C}$ , результаты [38] показывают, что молекулярная вода способна довольно прочно удерживаться в ГДТ, главным образом на координационно-ненасыщенных атомах титана. Исследования ПМР показывают что молекулы воды в структуре анатаза при нагревании в интервале  $110\text{--}300^\circ\text{C}$  диссоциируют с образованием групп  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ . Гидроксильные группы являются самыми термоустойчивыми до  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ .

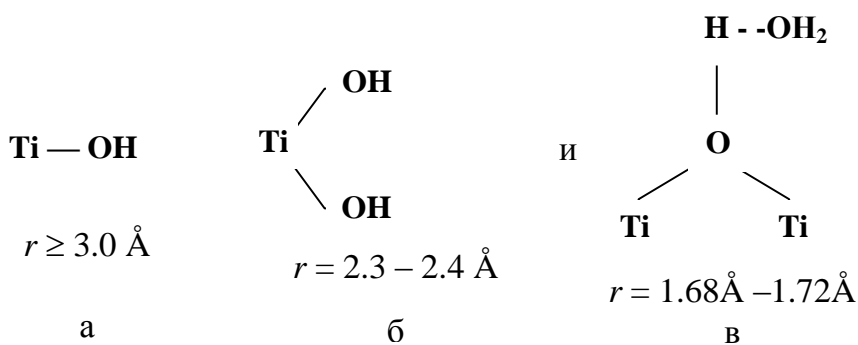


Рис. 1.10– Строение обменных групп ГДТ, а– одиночные ОН-группы, б– парные ОН-группы, в – трехспиновые конфигурации типа  $\text{H}_3\text{O}^+$  [38]

Таким образом, кислородно-водородные группы в ГДТ по катионообменной активности (относительной кислотности) можно расположить в следующий ряд (рис.1.10):  $a < б < в$ .

Авторы [39] полагают, что при высоких значениях рН раствора в реакцию катионного обмена вступают протоны парных ОН- групп по реакции:  $=\text{Ti}(\text{OH})_2 + \text{M}^+ \rightarrow =\text{Ti}(\text{OH})\text{M} + \text{H}^+$ , кроме этого возможно протекание реакции сорбционно-гидролитического взаимодействия, расщепления мостиковых оксо-связей на поверхности ГДТ по схеме:  $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} - + \text{NaOH} \rightarrow - \text{Ti} - \text{O} - \text{Na} + \text{H} - \text{O} - \text{Ti} -$ .

По результатам ПМР можно полагать, что при сорбции ГДТ анионов  $\text{As}(\text{V})$  в ионный обмен вступают преимущественно парные, а затем мостиковые ОН-группы, в то время как при поглощении ионов  $\text{Na}^+$  заполнение ионообменных центров ГДТ происходит в обратном порядке [36]. Также предполагается возможность сорбции аниона мышьяка ГДТ по реакции типа нейтрализации с выделением в раствор молекул воды

вместо гидроксильных ионов [40].

ГДТ получаемые разными способами при одинаковом «брутто-составе» могут отличаться по содержанию и доступности для ионного обмена сорбционных центров и, следовательно, иметь различные ионообменные характеристики.

Чаще всего исследователи изучают катионный обмен ГДТ, так в работах [41, 42] получены хорошо совпадающие результаты:  $pK_1 = 5.0 \pm 1.0$ ;  $pK_2 = 7.9 \pm 1.7$ ;  $pK_3 = 10.6 \pm 0.4$ . Намного реже в литературе встречаются характеристики основных свойств ГДТ, в [43] для криогранулированного ГДТ приведены характеристики как кислотных групп  $pK_1=7,7$ ,  $pK_2=8,6$ ,  $pK_3=9,3$ , так и основных групп  $pK_4=6,6$ ,  $pK_5=5,7$ ,  $pK_6=4,7$ .

Вычисленная по кривой титрования величина константы основной диссоциации участвующих в анионном обмене ОН-групп ГДТ составляет  $pK_{an}=6.2 \pm 1,8$ , что при расчете сопряженного значения константы кислотной диссоциации приводит к величине  $pK_{kat}=7.8 \pm 1.8$  [37, 40]. Близость полученных величин к экспериментальным результатам позволяет заключить, что сорбция как катионов, так и анионов может происходить в структуре ГДТ на одних и тех же ионообменных центрах. Причем возможна конкуренция между катионами и анионами при замещении ОН-групп. Сорбированные ионы занимают в составе ГДТ позиции перешедших в раствор ионообменных кислородно-водородных группировок.

Свойства кислотных и основных группировок ГДТ будут зависеть от их связи с поверхностными атомами титана. Одним из методов изучения кислотно-основных свойств ионообменников является изучение сорбционных свойств в зависимости от условий термической обработки (изменение природы и количества обменных группировок).

В последнее время появились гранулированные сорбенты, синтезируемые золь-гель методом, составляющие реальную конкуренцию ионообменным смолам и другим маркам неорганических сорбентов. ЗАО НПФ «Термоксид» г. Заречный производит широкий круг неорганических сорбентов по уникальным инновационным технологиям [44–47].

Высокая селективность ионообменников марки «Термоксид» обусловлена образованием на их поверхности химических соединений с примесями, усилением гидролиза и полимеризации примесей в фазе ионообменника, «цеолитным» и «ситовым» эффектами. Высокая радиационная, механическая и химическая устойчивость

обеспечивает длительный ресурс работы данных ионообменных материалов, который в десятки и сотни раз превышает ресурс органических ионообменных смол в аналогичных условиях. Основным показателем радиационной устойчивости является сохранение емкости, величины удельной поверхности и распределения поверхности по количеству и размерам пор. Исследованиями, проведенными в этой области, было показано, что действие облучения в реакторе на образцы сорбента не привело к изменению его структурных и ионообменных характеристик (радиационная стойкость не менее  $10^7$  Гр).

Одним из перспективных сорбентов «Термоксид» является марка Т-5. По химическому составу сорбент марки Т-5, представляет собой гидратированный твердый раствор оксидов титана и циркония  $Ti_xZr_{1-x}O_2 \cdot xH_2O$ , содержащий до 8 мол.% диоксида циркония. По внешнему виду сорбент представляет собой сферические гранулы белого или желтоватого цвета размером 0,4–1,5 мм, обладающие хорошей механической прочностью. Сорбент Т-5 является высокодисперсным пористым телом, имеющим глобулярное строение и относится к классу переходнопористых сорбентов. В нейтральных и щелочных средах Т-5 является слабокислотным катионообменником, емкость которого увеличивается с увеличением рН, достигая значения по катиону  $Na^+$  1,0 ммоль/г при рН=12 [46, 47]. В кислых средах проявляет анионнообменные свойства, его анионнообменная емкость по ионам  $Cl^-$ ,  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(PO_4)^{3-}$  составляет до 2 ммоль/г.

В работе [47] изучено термическое поведение сорбентов на основе гидратированной двуокиси титана, как наиболее действенного метода регулирования пространственной структуры сорбента. Исследованы образцы гидратированной двуокиси титана полученные золь – гель методом с различными добавками двуокиси циркония от 1 до 25 мольных процентов.

Гидратированная двуокись титана, полученная золь – гель методом, представляет собой глобулярное пористое тело, состоящее из кристаллических первичных частиц со структурой анатаза. Гидратированная двуокись циркония скорее всего располагается на поверхности первичных частиц, на границах между кристаллитами, а при большом содержании образует самостоятельную фазу. При термообработке протекают процессы дегидратации, фазовые превращения и перенос массы вещества, приводящие к существенным изменениям параметров пористой структуры и других свойств сорбента.

Результаты приведенных экспериментальных исследований [45] позволяют констатировать стабилизирующее влияние добавок циркония на изменение свойств двуокиси

титана при термообработке. Увеличение содержания циркония смещает фазовый переход анатаз – рутил и начало процесса спекания в твердой фазе в область более высоких температур и затормаживает уменьшение удельной поверхности при термообработке. Повышение содержания Zr от 1 до 5% по отношению к титану увеличивает термическую устойчивость сорбента. Дальнейшее увеличение содержания Zr не обеспечивает повышения стабилизирующего эффекта. К тому же увеличение доли фазы  $ZrO_2$  обнаруживаемой рентгеноструктурным анализом, приводит к разупрочнению материала при температурах выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . У образца с содержанием циркония 1% резкое увеличение механической прочности происходит после температуры  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , у образцов с содержанием циркония 5% и 10% – после 700 и  $900\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Увеличение механической прочности обусловлено процессом спекания, происходит увеличение прочности контактов между первичными частицами [42]. Образец с содержанием циркония 25% с повышением температуры, наоборот теряет механическую прочность, причем наиболее резко после  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , что связано с полиморфным превращением в фазе  $ZrO_2$ . Добавка Zr в количестве 5% по отношению к титану оптимальна.

Сокращение удельной поверхности при термообработке протекает с достаточно большой скоростью даже в области низких температур, что особенно хорошо видно на рис. 1.11. Причем до  $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  удельная поверхность сорбента уменьшается более чем в 2 раза, в то время как размер кристаллитов, определенный рентгеноструктурным анализом, меняется незначительно. С увеличением температуры обработки завершается перераспределение микропор в переходные поры и происходит увеличение размеров переходных пор. Образцы, подвергнутые термообработке при  $410\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}$ , являются переходнопористыми; продукты термообработки при температурах  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и выше – макропористыми сорбентами. С повышением температуры в исследованном интервале наблюдается уменьшение удельной поверхности и увеличение размеров пор сорбента, что характерно для термического поведения высокодисперсных пористых тел. Это свидетельствует об определяющей роли «кристаллизационной агрегации» в уменьшении удельной поверхности в области низких температур. С повышением температуры, особенно начиная с  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , увеличивается роль диффузионных процессов в переносе массы вещества в системе. Изменение удельной поверхности сопровождается значительным увеличением размеров кристаллитов, что связано с процессом спекания. Стабилизирующее действие циркония связано с замедлением процесса переноса твердой

массы вещества в системе. Гидратированная двуокись циркония выполняет роль «стопоров» на поверхности первичных частиц, препятствуя уменьшению доступной поверхности.

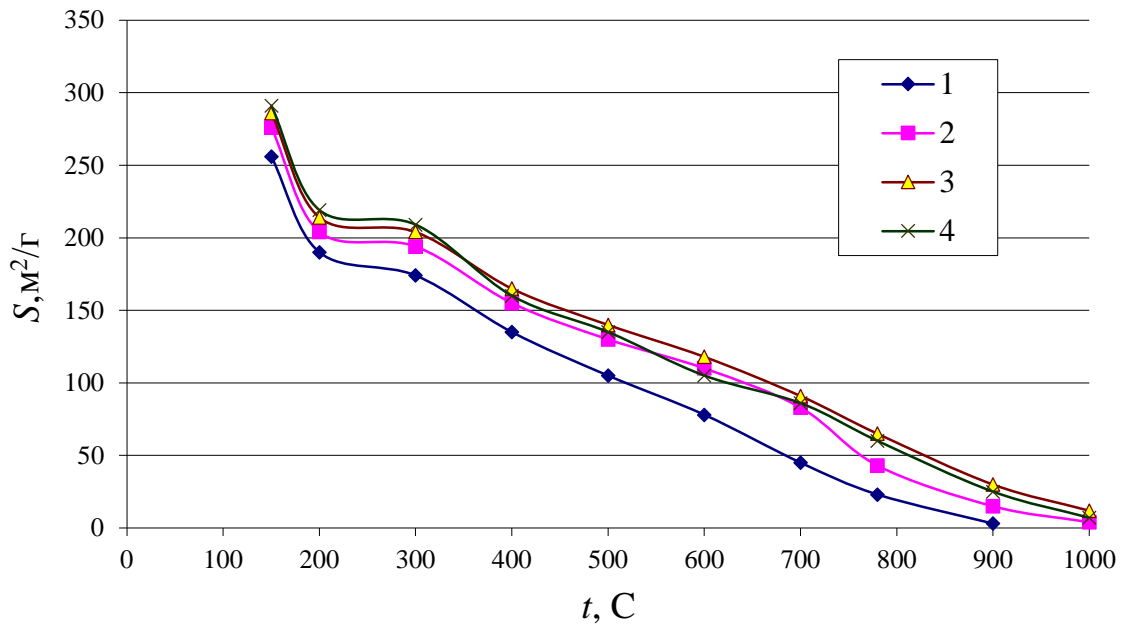


Рис. 1.11 – Изменение удельной поверхности сорбентов при термообработке (содержание Zr: 1, 5, 10 и 25 мольных процентов для образцов 1–4 соответственно) [47]

Неорганические сорбенты марки «Термоксид-5» удовлетворяют необходимым для реализации технологической схемы получения  $^{99}\text{Mo}$  требованиям: высокая радиационная, механическая и химическая устойчивость в кислых средах, обладают развитой удельной поверхностью (70–150 м<sup>2</sup>/г), имеют кристаллическую структуру рутила или анатаза, в кислых средах минимально возможная поглотительная способность по отношению к урану, ПД и максимально возможная селективность и специфичность ( $k_d =$  не мене 10<sup>3</sup> мл/г) к  $^{99}\text{Mo}$ .

Другой сорбент «Термоксид» на основе гидроксида титана пригодный для решения задач селективного выделения молибдена, особенно из уранилсульфатных растворов, это Т-52. Сорбент Т-52 на основе диоксида титана (80% TiO<sub>2</sub>, 20% SnO<sub>2</sub>), синтезируемый при низких температурах (до 80°C) но обладающий кристаллической структурой рутила, высокотемпературной модификацией TiO<sub>2</sub>. Полный переход анатазной модификации диоксида титана в рутильную заканчивается при температурах выше 800°C. При температурах ниже 800°C этот фазовый переход протекает с очень малой скоростью. Однако непосредственное использование высокотемпературной обработки в качестве стадии синтеза сорбента со структурой рутила является неприемлемым, так как при

температурах выше 800°C происходит значительное сокращение удельной поверхности и уменьшение емкостных и селективных свойств материала по отношению к молибдену.

Высокотемпературная модификация диоксида титана сорбент марки Т-52 является наиболее радиационно и химически устойчивым в кислых средах, при сохранении селективности и специфичности к  $^{99}\text{Mo}$ .

### 1.5. Технологические процессы выделения и очистки Мо-99

Для медицинского применения  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  требуется строгое соответствие требованиям чистоты его родительского нуклида  $^{99}\text{Mo}$ . В каждой стране производители Мо имеют свои собственные характеристики чистоты, однако они очень похожи. Типичная спецификация чистоты  $^{99}\text{Mo}$  приведена в табл. 1.6 [48].

Таблица 1.6 – Типичная спецификация чистоты  $^{99}\text{Mo}$

Примеси:	Отношение активностей
$^{131}\text{I} / ^{99}\text{Mo}$	$\leq 5\text{E}-05$
$^{103}\text{Ru} / ^{99}\text{Mo}$	$\leq 5\text{E}-05$
$^{89}\text{Sr} / ^{99}\text{Mo}$	$\leq 6\text{E}-07$
$^{90}\text{Sr} / ^{99}\text{Mo}$	$\leq 6\text{E}-08$
Total $\beta\gamma / ^{99}\text{Mo}$	$\leq 1\text{E}-04$
Total $\alpha / ^{99}\text{Mo}$	$\leq 1\text{E}-09$

Из таблицы видно, что значения требуемых коэффициентов очистки используемых технологий должны значимо превышать  $n 10^5$ , а для отдельных радионуклидов –  $10^6$ – $10^8$ .

На сегодняшнем рынке более 95%  $^{99}\text{Mo}$  получают по реакции деления урана-235. Современной спецификой рынка молибдена является удаленность его главных центров производства (за исключением Канады) от крупнейшего региона потребления. В США, мировом лидере в потреблении изотопа, Мо-99 в настоящее время не производится. Его основная наработка сосредоточена в других странах (Австралия, ЕС, Канада, ЮАР) на исследовательских и испытательных реакторах и, главным образом, осуществляется путем облучения мишеней на основе ВОУ. Для производства последних, по некоторым оценкам, ежегодно используется 40–50 кг ВОУ [49]. Для облучения мишеней в некоторых реакторах также используется топливо на основе высокообогащенного урана. После облучения мишени подвергаются переработке на специализированных предприятиях с целью выделения и очистки Мо-99 [49].

Еще одной спецификой рынка молибдена является высокая концентрация производства. Современный мировой спрос в размере около 10 тыс. Ки в неделю

удовлетворяется, главным образом, за счет восьми реакторов (см. табл. 1.7). К ним относятся (в порядке убывания мощности производства): реактор BR-2 в Бельгии, HFR в Нидерландах, NRU в Канаде, Safari в Южной Африке, LVR-15 в Чехии, MARIA в Польше, OSIRIS во Франции и OPAL в Австралии. Каждый из них способен облучать мишени в объеме, достаточном для еженедельного производства 1000 и более кюри Мо-99. Все они, за исключением бельгийского BR-2 и французского OSIRIS, уже прошли конверсию с ВОУ на НОУ топливо. Однако почти все они продолжают использовать ВОУ мишени (Safari облучает как ВОУ, так и НОУ мишени), либо не планируют переходить на НОУ мишени вообще (например, компания Nordion, работающая реактором–облучателем NRU, который будет закрыт в 2018 г.), либо все еще находятся в процессе перехода (компании Covidien и IRE, работающие с европейскими реакторами–облучателями).

Таблица 1.7 – Основные реакторы, где облучают мишени для производства Мо-99 [49]

Реактор	Материал мишени	Число рабочих дней в году	Доступные мощности, Ки (в неделю)	Потенциальное производство, Ки (в год)	Планируемая дата остановки реактора, год
BR-2 (Бельгия)	ВОУ	140	7800	156000	2026
HFR (Нидерланды)	ВОУ	280	4680	187200	2022
LVR-15 (Чехия)	ВОУ	200	2800	80000	2028
MARIA (Польша)	ВОУ	165	1920	42500	2030
NRU (Канада)	ВОУ	300	4680	200600	2016
OPAL (Австралия)	НОУ	290	1000	41450	>2030
OSIRIS (Франция)	ВОУ	200	1200	34300	2018
RA-3 (Аргентина)	НОУ	336	400	19200	2027
Safari-1 (ЮАР)	ВОУ/ НОУ	305	3000	130700	2025

На рынке переработки облученных мишеней (производителей Мо-99) преобладают 5 компаний, способных производить 1000 и более кюри в неделю (табл. 1.8). К их числу относятся (в порядке убывания мощности переработки): Nordion (Канада), Covidien (Нидерланды), NTP (Южная Африка), IRE (Бельгия) и ANSTO (Австралия) [50, 51]. На рынке производителей генераторов Tc-99m доминирующие позиции занимают две компании, Mallinckrodt (Нидерланды) и Lantheus Medical Imaging (США), контролирующие более 80% мирового рынка.

Таблица 1.8 – Крупнейшие производители Мо-99 [50]

Компания	Материал мишени	Доступная мощность, Ки (в неделю)	Потенциальная мощность, Ки (в год)	Ожидаемые сроки конверсии на НОУ мишени
AECL /Nordion(Канада)	ВОУ	7200	374400	Не планируется
ANSTO Health(Австралия)	НОУ	1000	52000	Изначально спроектирован для использования НОУ мишеней
CNEA(Аргентина)	НОУ	900	46800	Конверсия завершена
Covidien(Франция)	ВОУ	3500	182000	2015
IRE(Бельгия)	ВОУ	2500	130000	2015
NTP(ЮАР)	ВОУ/ НОУ	3500	156000	2013

До недавнего времени основное производство  $^{99}\text{Mo}$  сосредоточено в руках компании Nordion International, Inc. (Канада) и развёрнуто на ядерном реакторе NRU (Chalk River), мощностью 40 МВт с максимальной плотностью потока тепловых нейтронов  $2,5 \cdot 10^{14}$  н  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для реакторе NRU (Chalk River) как и для большинства европейских реакторов, подходящих к окончанию сроков их эксплуатации, лицензия на работу продлевается для избежания «молибденового кризиса», аналогичного произошедшему в 2010–2011 году. До последнего времени Nordion контролировала около 80% мирового рынка производства  $^{99}\text{Mo}$ .

Nordion заключила соглашение с Институтом радиоэлементов (Institut des Radioelements – IRE), расположенным во Fleurus, Бельгия, получив возможность использовать для производства радионуклидов любой из четырёх европейских реакторов: BR-2 в Бельгии, SILOE или OSIRIS во Франции, и HFR в Нидерландах. Переработка облучённых материалов будет проводиться в Fleurus, где у Nordion построен завод для производства  $^{99}\text{Mo}$ . Ещё в 2001 году фирмой Nordion в Канаде завершено строительство двух специализированных реакторов Maple I (Maple-10X) и Maple II и нового завода по производству  $^{99}\text{Mo}$  и других радионуклидов, проектной стоимостью 140 млн. долл. США. Здесь фирма планировала внедрить новую технологию получения  $^{99}\text{Mo}$ , позволяющую снизить количество радиоактивных отходов [48]. Однако возросшие требования по эффективности, безопасности и экологии не позволили фирме MDC Nordion открыть новые производства на основе мишенной технологии. Основных проблем при этом две: обращение с обогащенным ураном-235 и радиоактивными отходами. Эти тенденции во всем мире приводят к закрытию старых реакторов, что отражается и на российских производителях изотопной продукции.

Фармацевтический гигант США и один из самых больших заказчиков Nordion



фирма Mallinckrodt Medical Inc. в Европе организовала собственное получение  $^{99}\text{Mo}$ , построив своё производство совместно с Energie Centrum Nederland рядом с реактором HFR в г. Петтен (Petten), Нидерланды. Это позволяет фирме Mallinckrodt Medical использовать собственный  $^{99}\text{Mo}$  в Европе и в США, что обеспечивает приблизительно 25% потребности мирового рынка и приблизительно 20% американского рынка. В случае необходимости мощности по производству  $^{99}\text{Mo}$  могут быть легко увеличены (см. табл. 1.7, 1.8).

Наличие в Южно-африканской республике ядерного реактора SAFARI 1 позволяет наладить выпуск до 1000 Ки  $^{99}\text{Mo}$  в неделю вблизи г. Претория для производства генераторов технеция-99m для собственного потребления и продажи в Индию, Китай и на Тайвань. Созданное производство уже сейчас может обеспечить 15–20% текущей потребности мирового рынка в  $^{99}\text{Mo}$ , а при необходимости выйти на уровень до 10000 Ки  $^{99}\text{Mo}$  в неделю, в случае возможных аварий и остановок производства  $^{99}\text{Mo}$  в других странах [51, 52].

Есть также несколько среднеразмерных производителей делительного  $^{99}\text{Mo}$ , например, Физико-энергетический институт (ФЭИ), Российская Федерация, с производительностью приблизительно 300 Ки в неделю на конец производства. Имеется серийное производство  $^{99}\text{Mo}$  в Австралии, текущее производство австралийской Australian Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO) составляет 300 Ки в неделю. В Аргентине производится приблизительно 100–150 Ки  $^{99}\text{Mo}$  еженедельно.

Во всех вышеупомянутых случаях, при использовании в качестве материала мишеней высокообогащенного или низкообогащенного урана, качество делительного  $^{99}\text{Mo}$  очень высокое и соответствует международным требованиям.

Некоторые страны, при развитии промышленного производства  $^{99}\text{Mo}$ , прекратили исследовательскую работу по различным причинам. В 80–е годы крупное промышленное производство  $^{99}\text{Mo}$  кроме Канады было сосредоточено в Бельгии и Германии (Россендорф и Карлсруэ). Предпринимались попытки организовать его и во Франции. Одной из причин закрытия производства  $^{99}\text{Mo}$  в Карлсруэ и в Россендорфе явилось большое количество радиоактивных отходов, образующихся в результате переработки облучённых урановых мишеней при выделении из них молибдена [48–51]. Сворачивание производства произошло в США, Японии, прежней Германской Демократической Республике, прежней Федеративной Республике Германия, и Франции [53, 54]. Главными

причинами для этого были:

- Увеличение риска аварии при использовании старых реакторов для производства  $^{99}\text{Mo}$  (например: General Electric Testing Reactor (USA) закрыт в 1977; Amor-I and Amor-II plants (German Democratic Republic) закрыт в конце 1980-ых).

- Неэкономная технология, которая больше не в состоянии быть конкурентоспособной, при внезапном понижении цен на  $^{99}\text{Mo}$  на мировом рынке (Saclay Ядерный исследовательский центр, Франция, 1989);

- Отсутствие регулярных поставок обогащенного урана и отсутствие прогресса в исследованиях новых технологий (Научно-исследовательский институт Атомной энергии Японии, 1978);

- Несовместимость коммерческого производства и научного исследования (Ядерный исследовательский центр Карлсруэ, Федеративной Республики Германия, конец 1980-ых).

Недавно были предложены альтернативные возможности для производства высококачественного  $^{99}\text{Mo}$ : использование водного гомогенного реактора, циклотронов и ускорителей [55, 56]. Однако эти новые технологии находятся на ранних стадиях развития, и пройдет достаточно много времени, прежде чем определится, насколько конкурентоспособными они окажутся.

Технические требования к генераторам  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  очень тесно связаны с качеством  $^{99}\text{Mo}$ . Использование делительного  $^{99}\text{Mo}$  значительно улучшает качество генераторов  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , по сравнению с производимыми по  $(n, \gamma)$   $^{99}\text{Mo}$ . Однако, по сравнению с  $(n, \gamma)$  активацией  $^{98}\text{Mo}$ , производственный процесс получения делительного  $^{99}\text{Mo}$  довольно сложен, и требует решения большого количества проблем: разработка технологии получения и переработки мишени, условия облучения, экстремально высокие параметры при облучении мишени, фильтрация и улавливание радиоактивных газообразных выбросов, качество продукта, материал мишени должен допускать его рециркуляцию, организация сбора и удаления радиоактивных отходов (включая обращение, создание условий для хранения и заключительная утилизация), гарантии безопасности.

Основные характеристики методов, используемых для производства  $^{99}\text{Mo}$ , представлены в табл. 1.9. Технологии основных производителей делительного  $\text{Mo-99}$  широко представлены в литературе [48, 51, 57–59]. В качестве примера ниже приведена технология производства  $^{99}\text{Mo}$  в Российской Федерации.

Первое в России промышленное производство  $^{99}\text{Mo}$  и генераторов технеция- $^{99\text{m}}$  на его основе было организовано в начале 70-х годов на заводе «Медрадиопрепарат» (Москва). В настоящее время способ получения  $^{99}\text{Mo}$  по реакции  $^{235}\text{U}(n, f)$  реализуется на ядерных реакторах Физико-энергетического института (ФЭИ) и филиала Физико-химического института им. Л.Я. Карпова (ВВР-Ц), расположенных в г. Обнинске. Технологии производства Mo, используемые вышеупомянутыми институтами подобны. В качестве примера описана практика ФЭИ [60].

Таблица 1.9 – Резюме методов производства  $^{99}\text{Mo}$  [48]

Метод	Достоинства	Недостатки
Ядерное деление U-235 с использованием ВОУ ( $\geq 20\%$ U-235)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокая удельная активность Mo-99</li> <li>2. Подходит для изготовления хроматографических генераторов Tc-<math>^{99\text{m}}</math></li> <li>3. Очень распространенный процесс</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Требуется большие инвестиции.</li> <li>2. Сложная технология очистки Mo-99.</li> <li>3. Формирование относительно большого количества радиоактивных отходов.</li> <li>4. Недоступность ВОУ, потребность в охране.</li> </ol>
Ядерное деление U-235 с использованием НОУ ( $< 20\%$ U-235)	<ol style="list-style-type: none"> <li>+ 1. 2. См. выше</li> <li>3. Используется для некоторых случаев</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>+1, 2, 3. См. выше</li> <li>4. Отсутствие технологии производства мишеней из силицида урана.</li> </ol>
Облучение Mo-98 тепловыми нейтронами. Материал для производства Mo-99: – высокообогащенный стабильный изотоп Mo-98 ( $> 95\%$ ) – материал с природным содержанием Mo-98 (24,4%)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Малое количество примесных радионуклидов.</li> <li>2. Менее сложная конструкция мишени.</li> <li>3. Простая технология очистки Mo-99.</li> <li>4. Возможность мелкомасштабного производства.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Низкая удельная активность Mo-99.</li> <li>2. Не идеален для изготовления хроматографических генераторов.</li> </ol>
Ускорение заряженных частиц (протонов). Материал для производства Mo-99: – высокообогащенный стабильный изотоп Mo-100 ( $> 98\%$ ) – материал с природным содержанием Mo-100 (9,6%)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Малое количество примесных радионуклидов.</li> <li>2. Небольшой период облучения.</li> <li>3. Простая технология для очистки Mo-99.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Средняя удельная активность Mo-99.</li> <li>2. Потребность использования циклотронов или ускорителей с энергией частиц <math>&gt; 40\text{MeV}</math>.</li> <li>3. В настоящее время нет доступных технологий.</li> </ol>

Материал мишени состоит из диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ), обогащенного до 90 % по  $^{235}\text{U}$ ,

спрессованного с окисью магния ( $MgO$ ) в форме полого цилиндра. Оболочка мишени сделана из нержавеющей стали. Маленький промежуток между мишенью и оболочкой заполнен металлическим магнием для лучшей теплопередачи. Облучение мишени в настоящее время выполняется в исследовательских реакторах (уран-графитовый реактор АМ-1 с потоком тепловых нейтронов  $3 \cdot 10^{13} \text{ н см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и в реакторе ВР-10 с потоком быстрых нейтронов  $10^{14} \text{ н см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). На момент окончания облучения получают до 200 кюри  $^{99}\text{Mo}$  [7]. Для потребления на внутреннем рынке в Физико-энергетическом институте и филиале Физико-химического института им. Л.Я. Карпова суммарно производят до 7000 Ки  $^{99}\text{Mo}$  в год.

Метод, основанный на экстракции  $^{99}\text{Mo}$  Д2ЭГФК в сочетании с экстракционной хроматографией (Д2ЭГФК на фторопласте), был разработан в Институте биофизики (Россия). Эта технология периодически используется до настоящего времени с целью коммерческого производства  $^{99}\text{Mo}$  и генераторов  $^{99m}\text{Tc}$  в Физико-энергетическом институте и филиале Физико-химического института им. Л. Я. Карпова.

Время облучения 5–6 сут. После охлаждения мишени в течение 2 суток ее растворяют в 3–5 моль/л  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 90–95°C. При этом отгоняется до 80% иода, который задерживается в системе газоочистки. Полученный раствор охлаждается до 35–40°C и поступает на экстракционную переработку. В качестве экстрагента используют 25% -ный раствор Д2ЭГФК в додекане (возможно использование других разбавителей). Экстракт, содержащий уран и молибден, промывают 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  с добавлением  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  для более полного отделения  $^{99}\text{Mo}$  от продуктов деления. Реэкстракцию молибдена проводят 1 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$ , содержащим 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После добавления в раствор, содержащий молибден, носителя – иодида натрия – его упаривают досуха для разрушения пероксида водорода и удаления радиоактивного иода. Сухой остаток растворяют в 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  и проводят дополнительную очистку молибдена на хроматографической колонке, заполненной фторопластом-4, покрытым пленкой Д2ЭГФК. Раствор фильтруют через колонку, где молибден экстрагируется Д2ЭГФК и остается на колонке. После промывки колонки 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  с 0.01 моль/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  молибден вымывают с колонки 1 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$ , содержащим 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После упаривания элюата досуха сухой остаток растворяют в необходимом объеме 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор и считается готовым продуктом. Обычно нарабатывается порядка 150 Ки  $^{99}\text{Mo}$  за один технологический цикл (рис. 1.11).

Химический выход 70–80%. Продолжительность процесса 10–12 ч. Радионуклидная чистота >99.9%. Содержание радионуклидных примесей:  $^{95}\text{Zr} < 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $^{95}\text{Nb} < 1 \cdot 10^{-6}$ ,  $^{103}\text{Ru} < 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $^{131}\text{I} < 7 \cdot 10^{-4}$ ,  $^{132}\text{Te} < 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $^{140}\text{Ba} (^{140}\text{La}) < 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $^{141}\text{Ce} < 3 \cdot 10^{-7}$ ,  $^{143}\text{Ce} < 1.5 \cdot 10^{-6}$ , остальные  $\gamma$ -излучающие радионуклиды в сумме  $< 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\beta$ -активность ( $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$ )  $< 3 \cdot 10^{-6}$ ; общая  $\alpha$ -активность  $< 1 \cdot 10^{-11}$ .

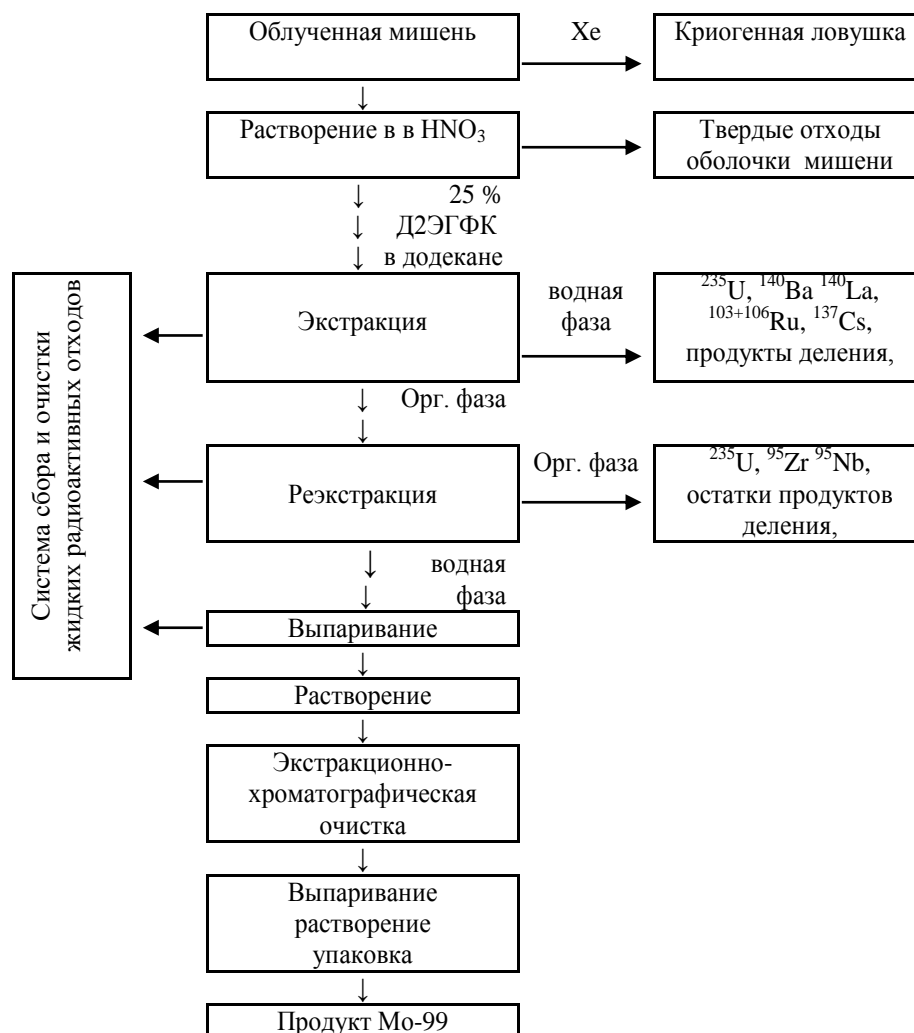


Рис. 1.11 – Принципиальная схема производства Мо-99 в ФЭИ (Россия) [60]

### 1.6. Получение делительного $^{99}\text{Mo}$ по малоотходным технологиям

Известно, что лишь около одного процента высокообогащённого  $^{235}\text{U}$  в облучаемой тепловыми нейтронами в течение от пяти до десяти суток мишень расходуется на производство молибдена. По окончании облучения мишень растворяют и выделяют из неё молибден, а практически весь уран и многие другие радионуклиды попадают в отходы. Поэтому в процесс выделения молибдена вынуждены вводить дополнительную операцию по извлечению и регенерации  $^{235}\text{U}$ . Образовавшиеся осколки деления,

суммарная активность которых значительно больше активности молибдена, дополнительно к тому порождают проблему хранения и утилизации высокоактивных газообразных и жидких отходов. Обычно на 1 г 90%-го  $^{235}\text{U}$  за 5 суток облучения в потоке нейтронов  $5 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  при выдержке мишени 2 суток получают 45 Ки  $^{99}\text{Mo}$  и порядка 260 Ки продуктов деления. Основной проблемой существующего способа производства осколочного  $^{99}\text{Mo}$  является необходимость извлечения облучённого топлива из активной зоны реактора и его полная радиохимическая переработка. Если бы имелась возможность не удаляя топливо из реактора избирательно выводить из него только  $^{99}\text{Mo}$  или небольшую группу осколочных элементов, то технологический процесс упростился бы, стал бы более безопасным и сопровождался существенно меньшим количеством радиоактивных отходов. Радикально упростить проблему утилизации отходов при производстве осколочных радионуклидов позволяет переход от традиционной технологии облучения урановых мишеней к технологии, основанной на уникальном эффекте самопроизвольного выхода осколочного  $^{99}\text{Mo}$  из жидкосолевого фторидного топлива в газовую фазу [61], обнаруженном в конце 60-х годов в экспериментальном реакторе MSRE (ORNL). Согласно результатам измерений, из расплава выходит более 50% всего молибдена, образующегося при делении урана. Большинство других осколочных элементов, таких как Zr, Ba, Sr, Cs, Br, I, редкоземельные элементы и практически весь уран, имея устойчивые хорошо растворимые в топливной соли соединения, остаётся в расплаве. Принципиально этот процесс может быть реализован в виде герметичной петлевой установки, размещённой в обычном исследовательском реакторе, заполненной жидкосолевым топливом и присоединённой к газовому контуру. В результате деления урана-235 в расплаве соли образуется  $^{99}\text{Mo}$ , который, не образуя устойчивых растворимых соединений, мигрирует к границе раздела соль–газ и переходит в газовую фазу над поверхностью солевого расплава, отделившись от топливной композиции, содержащей основную массу осколков и делящихся материалов. Накапливающуюся в свободном объёме петлевой установки газо–аэрозольную фракцию осколочных элементов удаляют путём продувки полости инертным газом. Газ–носитель, содержащий Xe, Kr, аэрозоли, а также летучие фториды Mo, Tc и Te, поступает в систему химических сорбентов или вымораживающих ловушек. Очищенный от осколочных элементов инертный газ возвращают в петлевую установку. Производительность такой петлевой установки на  $^{235}\text{U}$  тепловой мощностью 100 кВт, работающей в стационарном

режиме, может обеспечить наработку более 1000 Ки  $^{99}\text{Mo}$  в неделю. Предлагаемый способ даёт возможность значительно снизить количество радиоактивных отходов в сравнении с традиционным производством осколочных радионуклидов и не нуждается в регенерации обогащенного урана. В качестве внешнего источника нейтронов может рассматриваться не только ядерный реактор, но и линейный или циклический ускорители.

### 1.7. Растворный ядерный реактор как альтернативный источник $^{99}\text{Mo}$ и других короткоживущих радионуклидов

Использование водного гомогенного ядерного реактора для производства медицинских изотопов, является потенциально выгодным из-за множества причин. Наиболее яркие достоинства гомогенных реакторов: их низкая стоимость, небольшая критическая масса, присущая им пассивная безопасность, упрощенная обработка топлива, хорошие характеристики выделения и очистки целевого продукта. Эти преимущества основываются частично на жидкой природе топлива и частично на однородности смеси топлива и замедлителя [62–69].

Гибкость параметров конструкции растворного реактора является важной особенностью концепции гомогенных реакторов, которая позволяет подобрать конструкцию и технологию для получения необходимой изотопной продукции при использовании проверенных решений и существующей практики работы систем безопасности. Значительные производственные мощности могут быть разработаны с использованием одного или нескольких небольших, маломощных медицинских изотопных реакторов в тепловом диапазоне мощностей 50–200 кВт, что является важным преимуществом при изменяющемся спросе на продукцию ( $^{99}\text{Mo}$ ).

Достоинством растворного реактора является его «внутренняя» безопасность, позволяющая даже при введении максимальной положительной реактивности с блокированием ограничителей мощности избежать каких-либо экстремальных последствий. В сущности, во время операции деления, основная энергия теряется в растворе топлива, что заставляет его расширяться за счет увеличения температуры и образования пузырьков газа в результате радиолиза. Реактор имеет незначительный выбег по мощности в пределах проектных параметров, и благодаря внутренне присущим свойствам безопасности он просто заглохнет. Случайное разбавление раствора водой, хотя и увеличивает его объём, снижает реактивность. Выпаривание раствора, хотя и

увеличивает концентрацию в нём урана, также снижает реактивность. Реактор обладает отрицательным коэффициентом реактивности по мощности и температуре раствора.

Тем не менее, деление топлива и радиолиз приводит к формированию пузырьков газа и тепловому движению, которое будет изменять поверхность раствора топлива, чем больше мощность, тем больше перемешивание раствора. Это, в свою очередь, порождает реактивные изменения, которые препятствуют автоматическому управлению реактором с помощью регулирующих стержней. В результате удельная мощность становится важным параметром конструкции, который необходимо контролировать, чтобы обеспечить стабильную работу в пределах желаемого или выбранного диапазона мощности. Использование низкообогащенного уранового топлива (НОУ), которое рекомендовано МАГАТЭ для использования в гомогенном реакторе, требует большего количества топлива и, следовательно, приводит к увеличению объема растворов, что потенциально уменьшает реактивность за счет изменения геометрии поверхности раствора.

Особенностью растворных реакторов, важной с точки зрения безопасности, является образование радиолитического водорода при работе реактора. Образование радиолитических пузырьков газа, наряду с повышением температуры раствора, приводит к сокращению плотности топлива (объемное расширение), влияя тем самым на утечку нейтронов. Распределение мощности по объему реактора не является однородным, и эта проблема требует своих технических решений. Так в типичном реакционном объеме, растворное топливо смещается из области наибольшей плотности нейтронов (в центре реактора) к стенкам, создавая смешение потоков раствора. Эффект реактивности, в результате эксплуатации растворных реакторов, можно рассматривать как суперпозицию двух эффектов, а именно: (1) общее равномерное расширение объема раствора топлива, в связи с увеличением температуры топлива и образованием пузырьков газа из-за радиолиза, а также (2) соответствующее перераспределение плотности раствора в расширенном объеме, в котором введение эквивалентного объема пустот вытесняет горючее из областей с более высокой реакционной способностью в области с более низкой реакционной способностью к стенкам реактора. В результате уменьшения плотности раствора проявляется большой отрицательный коэффициент реактивности, который обеспечивает саморегулирующийся механизм поддержания реакции и обеспечивает ядерную безопасность. Соответствующие эксперименты во французском



CRAC и Silene продемонстрировали эти явления.

Вопрос регенерации водорода решается созданием специальной постоянно работающей системы сжигания пассивного принципа действия. Конструкция и режимы работы этой системы отработаны и проверены длительным опытом эксплуатации исследовательских растворных реакторов.

Давление раствора в корпусе реактора ниже атмосферного. Поэтому при работе реактора течи раствора и утечка газовой среды из реактора исключены. Остаточное тепловыделение при отказе основной системы теплоотвода пассивно передаётся графитовому отражателю и рассеивается в окружающем пространстве. При этом температура кипения раствора не достигается. В растворном реакторе, как и в большинстве других, для компенсации реактивности используются поглощающие стержни. Для таких реакторов рассматриваются реактивностные аварии, связанные с возможным извлечением стержней, ведущие к появлению положительной реактивности. Выполнен анализ аварии с вводом положительной реактивности при условии несрабатывания аварийной защиты. Расчёты показали, что в первые секунды происходит выбег мощности, но давление внутри корпуса не превышает 0,3 МПа. Корпус сохраняет целостность. Если корпус реактора всё же разгерметизируется, то раствор удерживается страховочным кожухом. Безопасность персонала при аварии и ликвидации её последствий может быть обеспечена организационно-техническими мерами. В результате возможного выброса летучих радиоактивных продуктов в атмосферу радиационное воздействие на население не достигает пределов, требующих введения защитных мер [63–67].

Низкие эксплуатационные характеристики топлива: температура раствора, удельная мощности и давление обеспечивают термодинамическую стабильность и минимизируют потенциальный риск аварии, и при этом позволяют проявлять достаточную гибкость к требованиям оптимизации технологии производства  $^{99}\text{Mo}$ .

В дополнение к  $^{99}\text{Mo}$  и другие используемые медицинским сообществом радионуклиды растворный реактор позволяет нарабатывать более эффективно. В частности, интенсивное радиолитическое кипение раствора топлива, которое происходит во время работы реактора, повышает насыщение отходящих газов летучими продуктами деления. Ряд ценных радиоизотопов, таких как  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$  могут быть выделены из отходящих газов. Высокая удельная активность этих изотопов в отходящих

газах делает их выделение гораздо более доступным по сравнению с традиционной технологией облучения мишеней. Например, этот способ выделения  $^{89}\text{Sr}$  примерно в 1000 раз эффективнее по сравнению с производством этого изотопа из  $^{88}\text{Sr}$  и  $^{89}\text{Y}$  при облучении мишеней [64,65].

В большинстве реакторов для производства медицинских изотопов, мишени облучают нейтронами, которые рождаются в реакторном топливе. Как правило, соотношение мощности реактора к мощности мишени составляет порядка 100 к 1, и таким образом, к стоимости потребления урана и переработки отходов мишени надо добавить еще в 100 раз большие расходы на топливо. Кроме того, уникальная особенность использования растворного реактора для производства медицинских изотопов состоит в том, что реакторное топливо и мишень одно и то же. Таким образом, потенциальное преимущество использования технологии растворных реакторов в том, что мощность реактора примерно в 100 раз ниже, и соответственно радиоактивных отходов меньше по сравнению с производством  $^{99}\text{Mo}$  при облучении мишени.

Если сравнить обращение с отходами при переработке мишеней в гетерогенном реакторе и обращение с отходами для растворного реактора, то второе куда проще. Растворный реактор не нуждается в мишени и, следовательно, все процессы, связанные с изготовлением, облучением, растворением и регенерацией мишени исключаются. Поэтому производство  $^{99}\text{Mo}$  в растворных реакторах значительно сокращает образование отходов. После выделения и очистки  $^{99}\text{Mo}$  из обычных мишеней ничем не отличается от молибдена из растворного реактора, состав твердых и жидких отходов производства так же будет аналогичен, за исключением отсутствия делящегося урана. Для обычных мишенных технологий, уран из облученных мишеней сохраняется для утилизации или переработки, уран растворного реактора перерабатывается и утилизируется только в конце кампании реактора (до двадцати лет). Но в то же время может потребоваться периодическое добавление урана (в виде НОУ) в топливо за счет потерь и выгорания, однако эти добавки очень малы за все время кампании реактора. Тогда как для мишеней в традиционных реакторах используется обогащенный уран, который является дорогим расходным материалом.

Гомогенный реактор это простой 100–200 литров экранированный сосуд, который работает при атмосферном давлении и  $80^\circ\text{C}$ . Охлаждение активной зоны, системы газовой очистки и регенерации, управления и контроля со вспомогательным

оборудованием, будут относительно небольшими и простыми по сравнению с исследовательскими реакторами с мишенями. Разделение изотопов, очистка и упаковка должны быть очень похожи на системы с мишенями. Существующая практика включает в себя перевозку облученной мишени из реакторного отделения для переработки, растворения и выделения целевого продукта. Эти шаги требуют штата дополнительных сотрудников и специальной техники, которые не нужны для гомогенного растворного реактора, в котором раствор топлива может быть перекачан в другие горячие камеры для выделения и разделения изотопов. Относительно небольшие, менее сложные растворные реакторы будут менее дорогостоящими для проектирования и строительства, чем исследовательские реакторы, используемые для производства изотопов [63–69].

#### 1.8. Преимущества и недостатки растворных реакторов при производстве медицинских изотопов

Хотя водные технологии гомогенного растворного реактора хорошо характеризуется с точки зрения ядерной и радиационной безопасности, возможности растворного реактора, как основного источника медицинской изотопной продукции в долгосрочной перспективе при непрерывном стационарном режиме работы в диапазоне мощности 50–300 кВт, не гарантируются. В частности, многие технические проблемы должны быть решены в процессе перехода технологий от научных исследований до коммерческой производственной деятельности, в том числе важнейшие из них следующие.

Разработка эффективной технологии выделения и разделения целевых изотопов ( $^{99}\text{Mo}$ ) из облученного раствора топлива – одна из ключевых проблем в использовании растворных реакторов для производства медицинских изотопов [69–78]. В частности, должно быть определено воздействие облучения и накопления продуктов деления на параметры процесса выделения  $^{99}\text{Mo}$ . Любое новое нежелательное химическое соединение в изотопном продукте и химические реакции с раствором должны быть исключены. Содержание  $^{235}\text{U}$  в топливном растворе также, возможно, придется пополнять для поддержания критической массы, без изменения параметров раствора топлива. В результате, конструкция реактора должна предусматривать корректировку топливного раствора и обеспечивать безопасное управление реактором. Кроме того, характеристики систем регенерации топлива, необходимые для поддержания

критической массы должны быть определены и проанализированы с целью количественной оценки их влияния на безопасную работу реактора.

В настоящее время два типа растворного топлива рассматриваются для гомогенных реакторов при производстве радиоизотопов, а именно, растворы уранилсульфата  $[\text{UO}_2\text{SO}_4]$  или уранилнитрата  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ . Оба раствора имеют свои преимущества и недостатки. Главное преимущество уранилсульфата в том, что только  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  образуются при радиолитическом разложении раствора топлива. Эти газы можно рекомбинировать до воды с помощью нагретого слоя катализатора, а затем конденсированную воду возвращать в топливный раствор. Его недостатки связаны с химией сульфат-иона и его солей, а именно:

– выделение молибдена из сульфатных растворов в виде анионного комплекса не так эффективно, как из нитратных растворов за счет более эффективной конкуренции при сорбции  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  со стороны анионов  $(\text{SO}_4)^{2-}$  и  $(\text{HSO}_4)^-$ , чем со стороны  $(\text{NO}_3)^-$ ;

– растворимость сульфатов, как правило, гораздо ниже, чем нитратов, по мере старения топлива и увеличения концентрации продуктов деления и коррозии могут создаться условия для образования труднорастворимых осадков, продукты деления для особого внимания – Ba, Sr и редкоземельные элементы.

Растворы уранилнитрата имеют превосходные химические свойства по сравнению с уранилсульфатными растворами, однако радиолитическое разложение водного раствора уранилнитрата является гораздо более сложным, чем у сульфатов. В дополнение к производству  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при радиолитическом разложении воды, при разложении топливного раствора образуются азот и оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ). Эти дополнительные газы имеют два негативных последствия для работы реактора:

1. Система переработки отходящих газов должна быть гораздо более сложной, чем для реактора на основе сульфатов. Эти газы должны быть удалены из системы в первую очередь, иначе может происходить возгорание колонок с активированным углем, который используется для улавливания радионуклидов йода из отходящих газов.

2. Поскольку  $\text{NO}_x$  газы являются кислотными, то их выделение из раствора топлива будет повышать его значение pH. Для корректировки значения pH раствора потребуется дополнительная кислота, тогда как для реактора на основе сульфата значения pH раствора не изменяется в процессе работы реактора. Значение pH раствора топлива (номинально  $\text{pH}=1$ ) не может подняться выше  $\text{pH}=3$ , а если это произойдет, начнется осаждение урана

и других продуктов деления.

Следует отдельно отметить проблему организации рекомбинации радиолитических газов и контроля pH раствора при долгосрочном непрерывном стационарном режиме работы растворного реактора при мощностях 50–300 кВт. Как обсуждалось ранее, уранилсульфат более радиационно устойчивый реагент по сравнению с уранилнитратом, который в поле облучения разлагается на  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO_x$ . Водород и кислород, образующиеся в результате радиолитического разложения воды, можно рекомбинировать до воды и возвращать к основному раствору для поддержания баланса величины pH и концентрации урана. К сожалению,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$  невозможно объединить в азотную кислоту и вернуть в раствор реакторного топлива, так что если не удалять их из системы, то с течением времени давление газа увеличится, а кислотность раствора топлива уменьшится. При извлечении благородных газов из реактора одновременно будут происходить потери азотной кислоты. Следовательно, при нитратном топливном растворе, должен быть разработан метод онлайн рекомбинации  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$  из газообразных продуктов, который позволит сохранять радиолитические газы в замкнутой системе реакторного контура и системе очистки от благородных газов и йода, что означает добавление к стоимости растворного реактора и повышает возможность утечки газообразных продуктов.

Поскольку обе соли имеют хорошие и плохие свойства, выбор требует дополнительных экспериментальных данных и соответствующее детальное проектирование всех систем реактора. Если проблема  $NO_x$  в отходящих газах легко решается, выбираем соль нитрата урана. Если нет, то должен быть использован сульфат урана.

При разработке конкурентноспособного процесса выделения  $^{99}Mo$  из топливного раствора, необходимо учитывать ряд вопросов: Во-первых, выбрать концентрацию урана в топливном растворе, которая будет являться компромиссом между оптимизацией дизайна реактора и параметрами эффективного выделения  $^{99}Mo$ . В сущности, более низкая концентрация соли урана в растворе топлива приводит к увеличению  $k_d$  для  $Mo(VI)$  и, следовательно, имеем более эффективное выделение  $^{99}Mo$ . В результате, размер колонки для выделения может быть меньше, что делает промывку примесей более эффективной и получение более концентрированного раствора молибдена. Тем не менее, более высокая концентрация урана в растворе позволит свести к минимуму объем

раствора реакторного топлива, что приводит к более компактным реакторам. Концентрация соли урана также влияет на плотность раствора, и, следовательно, на радиолитическое формирование количества и размеров газовых пузырьков. Оптимизация этих двух противоположных факторов является сложным аспектом для разработки конструкции реактора и технологии выделения  $^{99}\text{Mo}$  из топливного раствора.

Также должен быть рассмотрен вопрос выбора значения рН раствора топлива гомогенного реактора. В частности, более низкие значения рН, позволяют избежать гидролиза урана, продуктов деления и коррозии, которые могут выпасть в осадок, однако при низком рН анионообменные сорбенты являются менее эффективными поглотителями. Значение рН=1 является компромиссом, также и с точки зрения коррозионной устойчивости корпуса реактора и вспомогательного оборудования. Должны быть решены потенциальные проблемы, вызванные увеличением концентрации продуктов деления и коррозии, изучено их влияние на функционирование реактора и на циклический процесс переработки топливного раствора для выделения  $^{99}\text{Mo}$  с последующим восстановлением системы. Как уже говорилось ранее, другой проблемой является химическая стойкость раствора топлива подвергающегося высокой радиационной нагрузке, необходимо избежать получения новых нежелательных химических веществ и химических реакций с раствором негативно влияющих на изотопный продукт.

Одна из традиционных проблем, связанных с растворным топливом является то, что при облучении осколками деления возрастает скорость коррозии открытых металлических поверхностей, которая, в свою очередь, определяет допустимую плотность мощности в реакторе. Облучение может глубоко изменить химию жидкости через образование и разложение различных химических соединений, особенно при использовании уранилнитрата. Кроме того, коррозия и конструкционное поведение материалов может быть изменено радиационными повреждениями и трансмутациями. Конструкционные материалы должны быть оценены на предмет их химической и ядерной пригодности при длительном сроке непрерывной работы в агрессивных условиях и облучении.

Исторически сложилось, что растворные реакторы используют как научно-исследовательский потенциал, для: (1) моделирования ядерных инцидентов, (2) генерирования нейтронов для изучения влияния облучения на материалы, (3) получения

радиоизотопов. В результате, большинство операций реактора имеют циклический характер, при ограничении по мощности или времени работы.

При работе в установившемся режиме, стабильная работа может быть сохранена до тех пор, пока максимальная средняя удельная мощность не превышает примерно 2 кВт/л. Радиолитические газы и пар, которые образуются при высоких удельных мощностях создают пузыри, которые мигрируют на поверхность раствора. В результате возмущения на поверхности жидкости и волны из-за отражения от стен реактора могут вызывать изменения реактивности, что делает систему автоматического управления с помощью стержней затруднительной. Эти явления тесно связаны с удельной мощностью и должны быть тщательно изучены для разработки конструкции безопасного гомогенного ядерного реактора, приспособленного для долговременной работы.

В настоящее время крупномасштабные эксперименты по использованию растворного реактора в установившемся режиме проводятся только на российском реакторе «Аргус», который работает на максимальной удельной мощности 1 кВт/л раствора. Французский реактор Silene спроектированный для работы в стационарном режиме при мощности около 0,3 кВт/л раствора, при проведенных в прошлом испытаниях показал в 10 раз более высокие уровни удельной мощности, что следует признать неудачным результатом. В будущем для растворных реакторов рассматривается возможность работы при удельной мощности до 2–2,5 кВт/л и проводятся эксперименты для проверки, что эта удельная мощность может быть достигнута [63].

Конструкция растворного реактора для производства медицинских изотопов должна быть приспособлена к технологии выделения  $^{99}\text{Mo}$ . Обязательно необходимо проектировать и создавать единый физико-химический комплекс для производства  $^{99}\text{Mo}$  [67].

Поскольку во всем мире ни одна лицензия на эксплуатацию растворных реакторов для производства изотопов не была выдана, ядерные регулирующие органы не разработали для них правил. Два растворных реактора не были лицензированы в США (Комиссией по атомной энергии), но это были реакторы не для коммерческого производства изотопов. Американская Комиссия по ядерному регулированию разработала правила, касающиеся энергетических реакторов, «коммерческих» реакторов и исследовательских реакторов. Анализ работы растворных реакторов показал, значительно более низкий уровень опасности для работников, населения и окружающей

среды, чем те реакторы, которые в настоящее время рассматриваются регулирующими органами. Новые правила, регламентирующие работу растворных реакторов необходимо разработать, а пока решения принимаются по аналогии с действующими нормами для производства изотопов на исследовательских реакторах [63].

#### 1.9. Выделение молибдена из топлива растворного реактора с применением неорганических сорбентов

Гомогенные ядерные реакторы для производства медицинских изотопов находятся в стадии разработки в Китае, России и США. Это растворные реакторы с использованием НОУ растворов уранилнитрата или уранилсульфата в качестве топлива.

Фирма Babcock & Wilcox (США) уже более 20 лет предлагает конструкцию жидкостного гомогенного реактора для производства медицинских изотопов, в частности  $^{99}\text{Mo}$  [75]. Этот реактор будет работать на растворе уранилнитрата в воде с низкообогащенным  $^{235}\text{U}$  (до 20%) в качестве топливной композиции. Топливный раствор уранилнитрата находится в алюминиевом цилиндре, погруженном в большой бассейн воды для обеспечения отражения нейтронов и отвода тепла. Имеется система для регенерации газов (водород и кислород в воду) и удаления других радиолитических газов. Проектируется система подпитки свежим топливным раствором в результате потерь урана после каждого сорбционного цикла извлечения  $^{99}\text{Mo}$ . Этот тип реактора известен своим большим отрицательным температурным коэффициентом, небольшим количеством топлива, требуемым для создания критической массы, и простотой управления. При мощности 200 кВт он будет способен производить по расчётам примерно 1100 Ки молибдена-99 в неделю на шестой день при продажной цене молибдена 200 долларов США за кюри. Предлагаемая конструкция реактора и его характеристики позволяют получить разрешение на его размещение даже в центре больших городов. Ожидают, что строительство и физический пуск реактора займут 36 месяцев с общей стоимостью от 6 до 26 млн. долларов США [62].

Единственный в мире гомогенный ядерный реактор, находящийся в постоянной эксплуатации, это реактор «Аргус» в НИЦ «КИ».

В 1981 г. был разработан и введён в эксплуатацию головной растворный исследовательский реактор «Аргус» мощностью 20 кВт [77]. Активная зона реактора состоит из водного раствора уранилсульфата, помещённого в корпус. Корпус реактора



о́кружён боковым и нижним торцевым графитовым отражателем. Газообразные продукты радиолиза топливного раствора регенерируются с помощью системы каталитической регенерации, которая вместе с корпусом образует герметичную систему. В основу работы системы рекомбинации заложен принцип естественной циркуляции газовой смеси по контуру. Растворный тип реактора обеспечивает условия максимальной безопасности, которая гарантируется большим отрицательным эффектом реактивности и оптимальной концентрацией урана в растворе, приводящих к саморегулированию реакторной установки. С середины 90-х годов в НИЦ «КИ» с участием Уральского государственного технического университета (ныне УрФУ г. Екатеринбург) велась разработка технологии и создание демонстрационного ядерно-технологического комплекса по производству осколочного  $^{99}\text{Mo}$  на растворном реакторе «Аргус». Агрегатное состояние топлива реактора «Аргус» предоставляет принципиальную возможность наработки изотопа  $^{99}\text{Mo}$  непосредственно из топливного раствора без изменения состава и характеристик активной зоны. С этой целью, после работы реактора на мощности раствор прокачивается через предложенный УрФУ сорбент на основе оксида титана марки Т-5, который обеспечивает первую стадию выделения  $^{99}\text{Mo}$  из всей массы продуктов деления. Уран при этом не сорбируется, и топливный раствор в режиме петли полностью возвращается в корпус реактора. Всё количество претерпевшего реакцию деления урана, необходимое для обеспечения мощности реактора, расходуется на наработку целевого изотопа. Эта технология производства  $^{99}\text{Mo}$  позволяет снизить необходимую мощность реактора в 100 и более раз по сравнению с мощностью реактора в традиционной технологии, что не только влечёт снижение общего количества радиоактивных отходов производства, но и допускает его размещение в населённых районах и способствует решению вопросов лицензирования. Кроме того, исключается необходимость изготовления урановых мишеней. Накопление  $^{99}\text{Mo}$  в активной зоне при работе реактора на мощности 20 кВт составляет 800 Ки за 6 суток кампании. Разработанная технология позволяет решить актуальную задачу снижения обогащения урана при производстве  $^{99}\text{Mo}$  и снять обеспокоенность общественности по проблеме нераспространения. Схема демонстрационного ядерно-технологического комплекса производства  $^{99}\text{Mo}$  на растворном реакторе в НИЦ «КИ» показана на рис. 1.12.

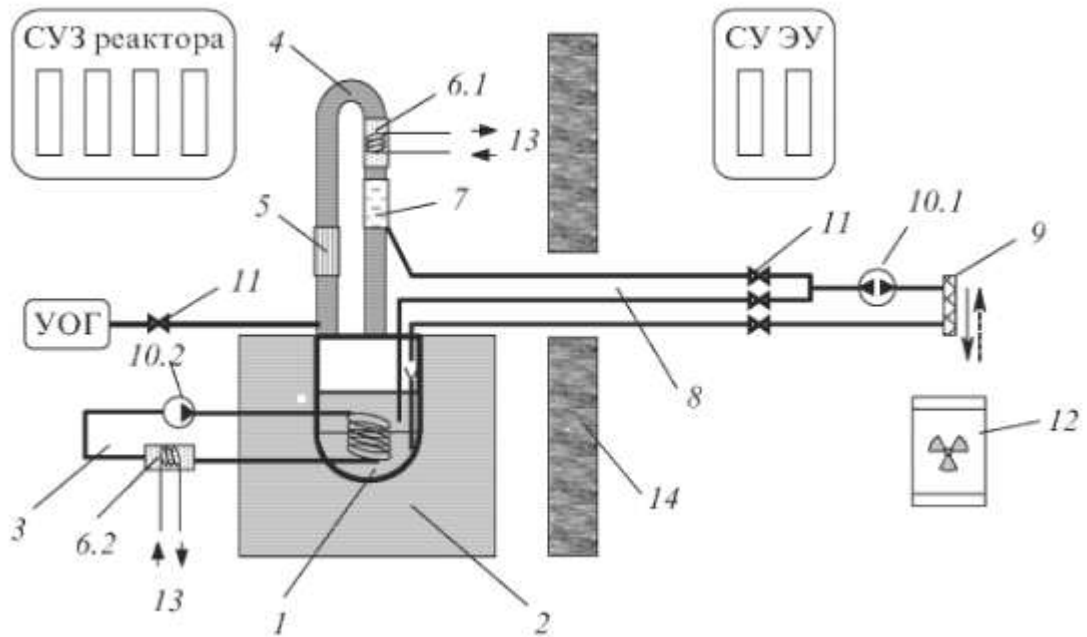


Рис. 1.12 – Технологическая схема реакторной установки «Аргус» с экспериментальным устройством для наработки  $^{99}\text{Mo}$ . 1 – активная зона реактора в корпусе, 2 – отражатель, 3 – контур охлаждения реактора, 4 – система каталитической регенерации, 5 – каталитический рекомбинатор, 6.1, 6.2 – теплообменники, 7 – конденсатосборник, 8 – гидравлический контур, 9 – сорбционная колонка, 10.1, 10.2 – насосы, 11 – арматура, 12 – транспортно-упаковочный комплект, 13 – техническая вода, 14 – биологическая защита; СУЗ – система управления и защиты; УОГ – устройство откачки газов; СУ ЭУ – система управления экспериментальным устройством [62]

Активная зона 1 реактора состоит из водного раствора уранилсульфата объёмом 21,1 литра с концентрацией урана в растворе 81,3 г/л, обогащением по  $^{235}\text{U}$  90% (кислотность раствора  $\text{pH} = 1$ ) и заключена в корпус из нержавеющей стали. Система каталитической регенерации 4 предназначена для непрерывной рекомбинации продуктов радиолитического распада воды (водорода и кислорода) топливного раствора. В основе работы системы лежит химическая реакция соединения кислорода и водорода в присутствии катализатора 5 – платиновой черни. Непрерывная прокачка через катализатор газообразных продуктов радиолитического распада воды вместе с парами воды, воздухом и радиоактивными инертными газами происходит за счёт естественной циркуляции, которая обеспечивается разностью температур на подъёмном «горячем» и опускном «холодном» участках контура, который содержит теплообменник 6.1, охлаждаемый технической водой 13. В систему установлен конденсатосборник 7 для сбора части регенерированной воды, которая используется затем для промывки сорбционной колонки с целью полного удаления из неё топливного

раствора. Устройство откачки газов (УОГ) предназначено для удаления, в случае необходимости, из корпуса реактора газообразных продуктов деления и их выдержки в течение определённого времени, а также для создания предварительного разрежения в системах и устройствах реактора. Экспериментальное устройство для осуществления процесса выделения  $^{99}\text{Mo}$  из топливного раствора находится в отдельном отсеке, оснащённом биологической защитой 14. Десорбционно-аффинажное оборудование, размещённое в горячих камерах, предназначено для проведения десорбции  $^{99}\text{Mo}$  с сорбционной колонки, очистки его от продуктов деления, проведения аффинажа, отбора проб и фасовки готового продукта

Принципиально реактор и экспериментальное устройство образуют единую систему. Экспериментальное устройство включается в работу через определённое время после остановки реактора. Обычно интервал времени между остановкой реактора и началом работы экспериментального устройства составляет не менее 1 час, что выбрано из расчёта снижения радиационных нагрузок на оборудование гидравлического контура экспериментального устройства. Работа оборудования гидравлического контура заключается в прокачке топливного раствора через съёмную сорбционную колонку, обеспечивая необходимый, по техническим условиям на сорбент, расход жидкости. Оборудование контура спроектировано на работу в нескольких режимах, обеспечивающих весь процесс извлечения  $^{99}\text{Mo}$  на сорбент: заполнение и опорожнение контура, а также его промывку водой, накопленной при работе реактора. При этом контур, совместно с реактором, образуют замкнутую систему. Колонка переносится в транспортном контейнере из реакторного отделения в камеру №1 и устанавливается в десорбционно-аффинажное оборудование. С помощью гидравлического тракта, включающего силиконовые трубопроводы и быстроразъёмные соединения, сорбционная колонка промывается растворами серной кислоты для удаления части продуктов деления. Затем колонка промывается дистиллятом и производится десорбция  $^{99}\text{Mo}$  раствором NaOH. Полученный полупродукт направляется по силиконовым коммуникациям в камеру № 2 для проведения второго аффинажа. Более детальное описание предложенной УрФУ технологии будет изложено в последующей главе 5. Для определения удельной активности и чистоты  $^{99}\text{Mo}$  отбирается проба раствора, разбавляется и направляется в лабораторию на альфа- и гамма- спектрометрический анализ. Готовый продукт фасуется в пенициллиновый флакон и упаковывается в транспортно-упаковочный комплект для

отправки заказчику. В 2004 году продукция реактора «Аргус» в виде щелочного раствора  $^{99}\text{Mo}$  была исследована на соответствие требованиям по европейским и американским стандартам фармакопеи. Был получен положительный результат по всем нормируемым параметрам [79].

Физико–энергетический институт (ФЭИ), в сотрудничестве с несколькими другими российскими институтами, предлагает создать специализированный комплекс по производству изотопов на основе водного гомогенного реактора «Аргус» [67]. Основные изотопы, производство которых целесообразно осуществить на таком реакторе – это молибден-99, йод-131, ксенон-133, стронций-89. Комплекс по производству изотопов будет включать в себя: собственно растворный реактор с системой управления и защиты, систему теплосъёма и систему каталитической регенерации продуктов радиолитического распада воды, а также вспомогательные системы обеспечения работоспособности и безопасности; технологическую установку по выделению и глубокой очистке молибдена-99; технологические установки по выделению стронция-89, йода-131 и ксенона-133 из газовой фазы. Предлагаемый ФЭИ комплекс по производству изотопов есть продолжение концепции ядерно-технологического комплекса разработанного и воплощенного в НИЦ «КИ», где более детально и комплексно разработаны системы газового контура для производства стронция-89, йода-131 и ксенона-133 а так же водного контура для селективного выделения  $^{99}\text{Mo}$  с его последующей очисткой в горячих камерах. Предполагается использовать реактор на 50 кВт, объемом не более 25 л. Топливо– это водный раствор уранилсульфата, либо ВОУ (90%-ое обогащение), либо НОУ (21%-ое обогащение), соответственно концентрация урана от 90 (ВОУ) до 300 (НОУ) г/л.

Такой комплекс имеет ряд неоспоримых преимуществ (некоторые мы уже приводили).

1. Используется реактор малой мощности.
2. Практически весь уран, требуемый для обеспечения мощности реактора, используется для наработки изотопов, т. е. урановая мишень и активная зона реактора совпадают; таким образом, мощность реактора равна мощности мишени, соответствующей заданному объёму производства  $\text{Mo-99}$ .

3. Возвращение топливного раствора вместе с осколками деления в реактор после выделения изотопов сокращает объём и количество ежедневных отходов на 2 порядка по сравнению с традиционной технологией выделения  $\text{Mo-99}$  из мишени.

Упрощается схема сбора и обработки радиоактивных отходов, как в процессе производства, так и при хранении отработавшей активной зоны.

4. Только селективное выделение Mo-99 на сорбенте должно выполняться в условиях значительной биологической защиты, дальнейшие операции по аффинажу, фасовке и пр. выполняются в горячих камерах с облегчённой биозащитой.

5. Появляется возможность выделения изотопа Sr-89 (без носителя) из газовой фазы реактора, что невозможно в случае мишенной технологии.

6. Использование урана с меньшим обогащением (около 20% по U-235).

7. Возможность размещения комплекса в населённой зоне (по условиям безопасности) вблизи транспортных коммуникаций позволяет использовать короткоживущие изотопы (йода) для медицинских целей и создать на базе растворного реактора медицинский центр нейтронной терапии.

В составе комплекса может быть предусмотрено два растворных реактора, которые, безусловно, обеспечат ритмичную поставку изотопов для медицины в течение всего года [67].

Для превращения водного гомогенного ядерного реактора в действенный инструмент производства  $^{99}\text{Mo}$  необходимо разработать технологию переработки отходящих газов уранилнитратных растворов, и технологию извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из облученных растворов содержащих уран в широком диапазоне концентраций 90–300 г/л. Прогресс в изучении радиационной химии уранилнитратных растворов и связанных с этим проблем отходящих газов наблюдается у научного коллектива Аргоннской национальной лаборатории в США [70–74].

Фундаментальные исследования радиационно устойчивых, селективных к молибдену сорбентов широким фронтом ведутся в Аргоннской национальной лаборатории в США [80, 81], в НИЦ «КИ» [82, 83] и Уральском государственном техническом университете (ныне УрФУ) [84] в России. Полная картина по поиску перспективных сорбентов для гомогенного ядерного реактора приведена в работе [80]. Исследовано четыре сорбента для выделения молибдена: оксид алюминия (наиболее часто употребляемый неорганический сорбент для выделения молибдена из кислых растворов), PZC (полицирконат, соединение, разработанное для замены оксида алюминия в генераторах  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  при низкой удельной активности  $^{99}\text{Mo}$ ), и два сорбента Isosorb (T-5), Radsorb (T-52) специально разработанных компанией «Термоксид» и УрФУ для

выделения  $^{99}\text{Mo}$  из топливного раствора гомогенного реактора. Изучено межфазное распределение молибдена в зависимости от широкого круга факторов. Наиболее лимитирующим фактором является зависимость коэффициента распределения от концентрации урана. Оценена эффективность выделения следовых количеств  $^{99}\text{Mo}$  сорбентами Isosorb, Radsorb, PZC и оксидом алюминия из растворов нитрата урана в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  (рис. 1.13) и сульфата урана при  $\text{pH}=1$  (рис. 1.14) в зависимости от концентрации урана.

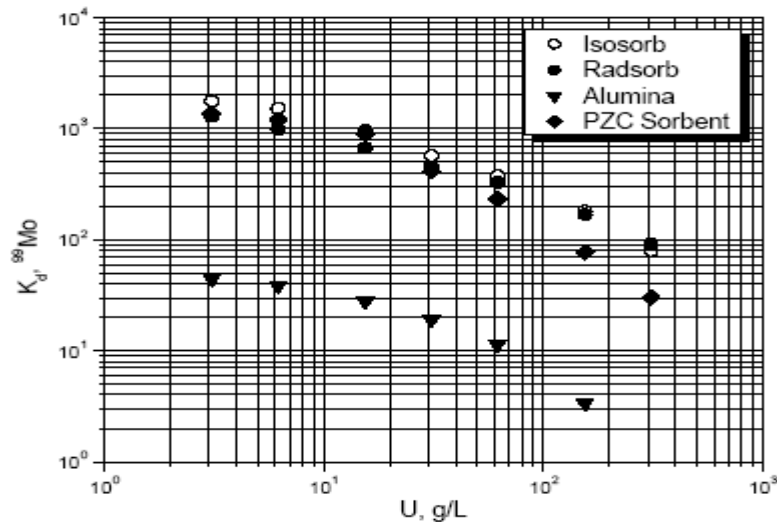


Рис. 1.13 – Влияние концентрации урана на коэффициент распределения  $k_d$  Мо-99 в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  [80]

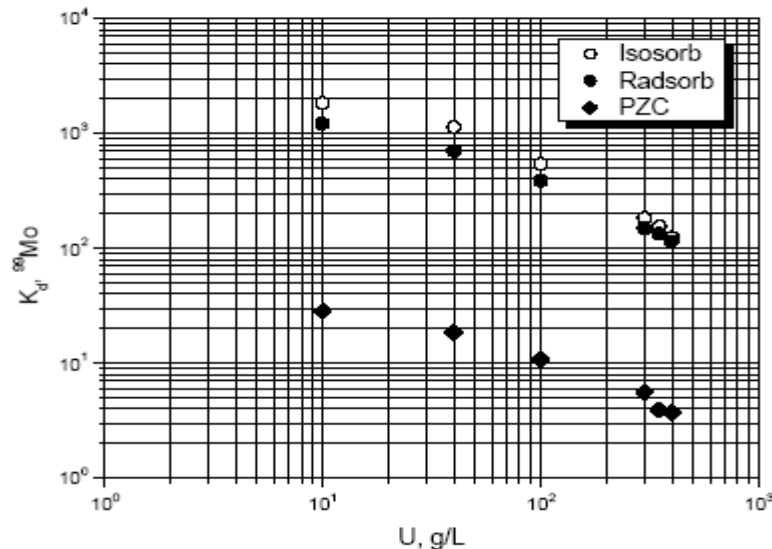


Рис. 1.14 – Влияние концентрации урана на поглощение Мо-99 из раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH} 1$  на сорбентах «Термоксид» и PZC [80]

Для растворов нитрата урана установлено, что сорбенты «Термоксид» и PZC имеют высокие коэффициенты распределения ( $k_d$ )  $^{99}\text{Mo}$ , вплоть до концентрации урана 310 г/л. Значения  $k_d$   $^{99}\text{Mo}$  для сорбентов «Термоксид» и PZC на порядок выше во всем

исследованном диапазоне концентраций урана значений коэффициентов распределения на оксиде алюминия. Сравнение сорбентов «Термоксид» и PZC показывает, что молибден одинаково хорошо извлекается до концентрации урана 150 г/л. При концентрации урана выше 150 г/л, значения  $k_d$  для  $^{99}\text{Mo}$  на обоих сорбентах «Термоксид» выше, чем для сорбента PZC. Степень сорбции  $^{99}\text{Mo}$  на оксиде алюминия из растворов урана ниже, чем это наблюдается для сорбентов «Термоксид» и PZC. Эти результаты нужно принимать с некоторой осторожностью, потому что эти данные были получены в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , а при  $\text{pH} = 1$  значения  $k_d$  будут выше.

Сорбент PZC имеет низкую степень сорбции  $^{99}\text{Mo}$  из растворов сульфата уранила 10 – 400 г/л при  $\text{pH} = 1$ . Сорбенты «Термоксид» напротив имеют наиболее высокие значения  $k_d$  для Mo (почти на 2 порядка больше) в растворах сульфатов урана, чем PZC. Значения коэффициента распределения молибдена для Radsorb и Isosorb при 350 г / л сульфата урана при  $\text{pH} = 1$ , соответственно 130 и 150, что предполагает успешное выделение Mo из растворов сульфата урана с помощью этих сорбентов.

Оксид алюминия может использоваться только для очень разбавленных растворов уранилнитратного топлива и гораздо менее эффективен, чем другие сорбенты в любых ситуациях. Сорбент PZC почти столь же эффективен в нитратных средах, но не подходит для сульфатных сред. Значительный недостаток PZC для использования в системе растворного реактора является то, что он содержит хлорид-ион, который является известным коррозионным средством для нержавеющей стали. Сорбенты марок «Термоксид» были широко испытаны Курчатовским институтом, Уральским техническим университетом и Аргоннской национальной лабораторией. В связи с этим большое количество данных для сорбентов «Термоксид» было собрано с использованием модельных растворов, имеются и ограниченные данные, полученные в НИЦ «КИ» с использованием реакторного топлива «Аргус». Предварительные результаты показывают, что сорбенты «Термоксид» будут эффективными коллекторами Mo и для нитратных и для сульфатных топливных растворов, даже при высокой концентрации солей урана. При этом их специфичность в нитратных средах выше чем в сульфатных.

Однако чтобы получить данные, необходимые для проектирования ядерно-технологического комплекса по производству осколочного  $^{99}\text{Mo}$  и свести к минимуму технический риск, необходимо гораздо больше данных, в том числе по сорбционному поведению молибдена в реальных условиях.

Влияние облучения растворов на состояние степени окисления Мо будет важным фактором определяющим его сорбцию. При этой необходимо учитывать изменение окислительно-восстановительных свойств молибдена при его охлаждении в течение нескольких часов после облучения. Было исследовано влияние облучения быстрыми электронами ( $E=3$  МэВ) на формы состояния Мо в кислой среде и его сорбционное поведение на анионообменном сорбенте «Термоксид-52» (Radsorb). Раствор азотной и серной кислоты в присутствии и без урана облучали в электронном пучке на Argonne's Van-der-Graaff генераторе. Облученные растворы содержали 10 мг Мо (VI) / л, и 300 г U / л, начальная величина рН раствора – 1,0, которая не изменялась в процессе облучения. Измерено значение  $k_d$   $^{99}\text{Mo}$  для сорбента Radsorb из облученных и необлученных как нитратных, так и сульфатных растворов, в присутствии и без урана примерно через четыре часа после облучения (рис. 1.18). Эти данные показывают, что после четырех часов выдержки изменение степени сорбции Мо из растворов азотной кислоты в отсутствие урана не происходит ( $k_d$  необлученной системы 3420 мл/г, в то время как  $k_d$  облученной системы 3150 мл/г). Как и ожидалось (см. рис. 1.15), наличие 300 г/л урана снижает коэффициенты распределения для облученных и необлученных растворов. Для облученного раствора  $k_d$  несколько ниже (155), чем для необлученных растворов (230).

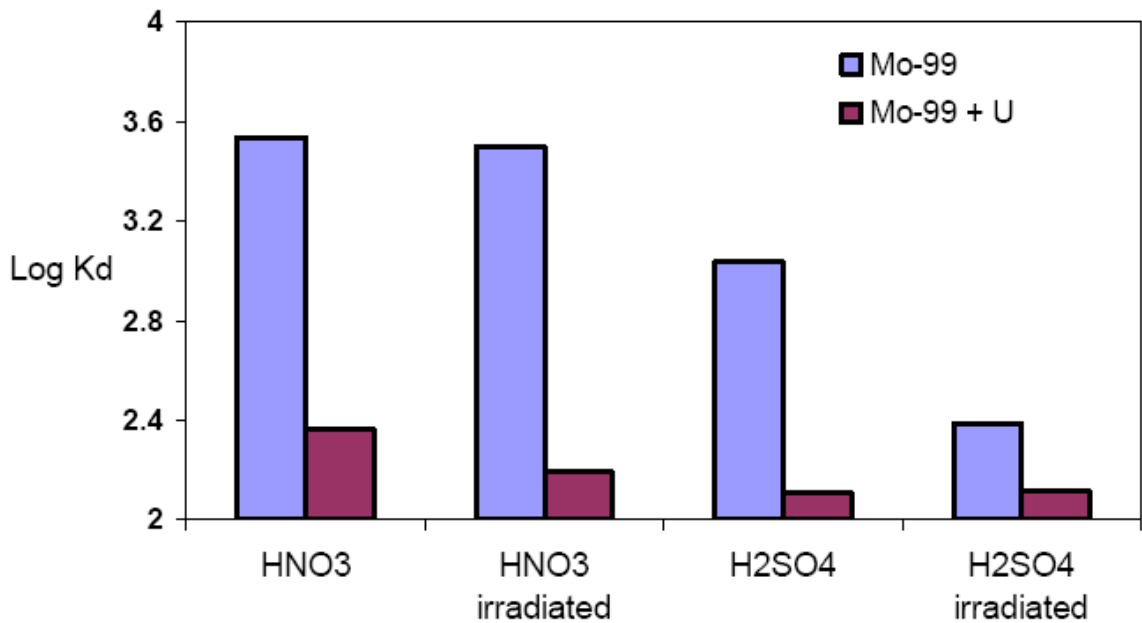


Рис. 1.15 – Зависимость  $k_d$  (Мо) для сорбента Radsorb в облученных и необлученных нитратных и сульфатных растворах при рН 1 в присутствии (300 г U/л) и без урана [81]

Сорбция Мо, в отсутствие урана менее эффективна из сульфатных растворов, чем из нитратных растворов. Облучение вызвало снижение  $k_d$  от ~ 1100 до 240 в сульфатных



растворах. С другой стороны, значения  $k_d$ , измеренные для облученных и необлученных растворов в присутствии 300 г U/l идентичны – около 130.

Снижение  $k_d$  после облучения в чистых растворах серной кислоты можно объяснить частичным восстановлением Mo (VI) до Mo (III) или Mo (IV), которые имеют низкий коэффициент распределения на анионите. В азотной кислоте эти процессы не происходят из-за взаимодействия Mo с нитрат-ионами и окисления до Mo (VI) за время после облучения. Протекание подобной реакции не возможно ожидать в присутствии сульфата. Требуется дальнейшая работа в этом направлении и измерения степени сорбции необходимо проводить в процессе реального облучения растворов на реакторе. Тогда можно будет точно определить время, достаточное для восстановления химического равновесия, вместо четырехчасовой задержки между облучением и выделением.

Результаты исследования показывают, что при использовании неорганических сорбентов возможно выделение  $^{99}\text{Mo}$  из раствора гомогенного реакторного топлива НОУ на основе нитратов или сульфатов. Выделение и очистка  $^{99}\text{Mo}$  из нитратного топлива будет лучше всего происходить с помощью сорбентов марки «Термоксид» (Isosorb и Radsorb) или сорбента PZC. Выделение и очистка от  $^{99}\text{Mo}$  из растворов на основе сульфата урана может быть получена только с помощью сорбентов марки «Термоксид». Для всех сорбентов будет обеспечиваться более эффективное выделение  $^{99}\text{Mo}$  из нитратного топливного раствора. В условиях больших радиационных нагрузок эффективное выделение основывается на стабилизации молибдена в степени окисления (VI). Для понимания и предотвращения явления восстановления молибдена(VI) необходимы гораздо более обширные и глубокие экспериментальные исследования.

Таким образом, технологии гомогенных реакторов для производства радионуклидов активно развиваются. Тем не менее, следующий шаг должен подтвердить, что эти новые технологии могут быть использованы в повседневной практике. Применение гомогенных ядерных реакторов для производства радионуклидов медицинского назначения ждет несомненный коммерческий успех. Преимущества гомогенных ядерных реакторов многочисленны и очевидны, но для достижения коммерческого успеха производители медицинских радионуклидов должны быть вовлечены в создание новых инновационных технологий на месте существующих мишенных технологий.

### 1.10. Постановка задачи исследования

Выбор конкретной схемы производства  $^{99}\text{Mo}$ , как правило, обусловлен в первую очередь техническими и сырьевыми возможностями производителя.

Традиционные «мокрые» технологии производства осколочного молибдена успешно используются до настоящего времени. Вместе с тем основной проблемой в этой области является проблема утилизации радиоактивных отходов. В конечном итоге эта часть в любой технологической схеме может являться наиболее дорогостоящей, если принять во внимание современное отношение к экологическим проблемам. В связи с этим, наиболее широкое использование в будущем найдут малоотходные технологии. В наиболее широко распространенном варианте мишенных технологий это использование высокоспецифичных и селективных сорбентов. При этом уменьшится число стадий очистки и объем раствора на каждой стадии. Второй, на наш взгляд, наиболее перспективный путь использование растворных реакторных технологий, которые могут обеспечить получение продукта высокой чистоты при минимальном количестве отходов.

Целью работы является разработка сорбционных технологий выделения  $\text{Mo-99}$ , получаемого по реакции деления урана с использованием сорбентов «Термоксид».

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих конкретных задач:

1. Исследовать возможность применения сорбентов марки «Термоксид» для выделения молибдена из растворов мишенных технологий и растворного топлива гомогенного реактора. Выбрать марку сорбента, отвечающую требованиям радиационной, химической устойчивости, специфичности и селективности к молибдену.

2. Изучить влияние форм состояния на поглощение  $^{99}\text{Mo}$  неорганическим сорбентом на примере марки «Термоксид». Выявить пути управления свойствами сорбентов «Термоксид» с целью увеличения специфичности и селективности к молибдену. Предложить оптимальный по совокупности всех свойств сорбент марки «Термоксид» для выделения  $\text{Mo-99}$  из растворов мишенных технологий и растворного топлива гомогенного реактора.

3. Исследовать сорбционные поведения йода и рутения в процессе выделения  $\text{Mo-99}$ , как основных загрязнителей получаемого продукта. Разработать технологические операции очистки  $\text{Mo-99}$  от продуктов деления до требований его медицинского применения для растворов мишенных технологий и растворного топлива гомогенного

реактора.

4. Разработать технологические операции по выделению Мо-99 из азотнокислых растворов полученных после растворения облученных урановых мишеней.

5. Разработать технологические операции по выделению Мо-99 из сернокислого растворного топлива реактора «Аргус». При этом должно быть выполнено требование к неизменности количества урана в активной зоне реактора. Предложить технологии выделения Мо-99 для будущих растворных реакторов с НОУ топливом.

6. Разработать технологические операции переработки радиоактивных отходов и определить пути уменьшения их количества в процессах выделения  $^{99}\text{Mo}$ .

## 2. Физико-химические и сорбционные свойства сорбентов марки «Термоксид»

Несмотря на значительные успехи в изучении химизма и механизмов сорбции ионов металлов на оксигидратных сорбентах (гидратированных оксидах) [85–89], многие вопросы этой важной проблемы все еще остаются нерешенными. В частности, при выборе соответствующего эффективного сорбента возникают определенные трудности, связанные с необходимостью четкой дифференциации вклада в процесс сорбции электростатической и химической составляющей. Так отсутствие прямых доказательств одновременной сорбции как нейтральных, так и заряженных форм сорбата не позволяет прогнозировать оптимальные условия извлечения и однозначно определиться с действующим механизмом сорбции, что позволило бы сделать выбор между довольно большим числом описанных в литературе [85–89] моделей адсорбции: электростатической, ионообменной, координационной, кислотно-основной, неоднородного сорбата и сорбента, гетерогенного гидролиза и т. д.

Наиболее описанные сорбционные процессы, такие как ионный обмен, комплексообразование, образование водородных связей и ионных пар, в принципе можно описать с позиций протолитической теории кислот и оснований, которые сводятся к реакциям гидролиза [85]. В этом случае основной характеристикой, ответственной за различия в величинах сорбции, могут быть кислотно-основные свойства компонентов гетерогенной системы. Несомненно, что для сорбата наиболее наглядно и специфично влияние его кислотно-основных характеристик на сорбционные процессы будет проявляться на примере легкогидролизующихся элементов (ЛГЭ), сорбционное выделение которых возможно связать с учетом их способности к гидролизу. К легкогидролизующим элементам относится и молибден. В качестве сорбентов интересны гидратированные оксиды с наиболее изученными кислотно-основными свойствами, в частности формами существования воды в приповерхностных слоях при образовании адсорбционных центров. Такими хорошо изученными сорбентами являются сорбенты марки «Термоксид», уже много лет производимые в промышленном масштабе.

Необходимо учитывать определяющее влияние молекул воды оксигидратных сорбентов, наряду с кислотностью среды, в формировании состава ионно-молекулярных форм и выделении из них наиболее сорбционно активных, при описании механизма сорбции ЛГЭ гидроксидами. На основании гидроксокомплексной теории с привлечением

понятий гидролиза, оляции и оксоляции можно объяснить как сорбционные свойства гидроксидов, так и их полимерное строение. Рассматриваемая теория включает основные идеи пептизационной и оксикислотной теории, равные права которых в объяснении сорбционных свойств гидроксидов исходят из возможности протекания реакций гидролиза как в объеме раствора, так и на поверхности сорбента. При этом компенсация заряда и ионообменный механизм могут протекать параллельно и независимо. Как допускает гидроксокомплексная теория, сорбция может завершаться достройкой полимерной матрицы гидроксида собственной фазой сорбируемого компонента, который «копирует» поведение метала матрицы в большей или меньшей степени в зависимости от близости их химических свойств. Таким образом, вопрос о механизме сорбции на гидроксидах сближается с вопросом их образования и строения [86].

Процессы происходящие при осаждении твердой фазы гидроксида при синтезе сорбентов, осаждении, соосаждении и сорбции сорбата, гидролизующегося элемента процессы одной природы и описываются одними физико-химическими закономерностями – законом действующих масс, что позволяет исследователям устанавливать зависимость величины сорбции от различных параметров системы. Во всех этих случаях на поверхности раздела фаз идут многостадийные протекающие во времени процессы. При этом гидролиз, конденсация и агрегация частиц являются общими стадиями [90, 91].

Целесообразно провести исследование межфазного распределения Мо на сорбентах Термоксид из модельных растворов для разработки широкого круга технологий. В технологиях выделения Мо используются, как правило, кислые растворы; при переработке облученных мишеней азотнокислые, для гомогенного реактора предполагается использовать как азотнокислые, так и сернокислые. Кислотность может варьироваться в интервалах от 0,1 моль/л до 3 моль/л по любой кислоте.

Несомненно, влияние форм состояния молибдена должно сказываться на его сорбционное поведение. Изучив это влияние, мы сможем прогнозировать сорбционное поведение молибдена в любых технологических растворах. Кроме свойств сорбата на межфазное распределение влияют и свойства сорбента. При правильной организации сорбционных экспериментов мы получим влияние зависимости свойств и сорбата и сорбента на параметры межфазного распределения молибдена.

При выборе сорбентов для концентрирования  $^{99}\text{Mo}$  необходимо учитывать

условия, в которых будет происходить процесс сорбции. Это приводит к необходимости исследовать растворимость сорбента в растворах различной кислотности. Особенное внимание следует уделить растворимости сорбентов при выделении молибдена из растворов гомогенного реактора.

В технологиях сорбционного извлечения молибдена операцию сорбции ведут из растворов азотной или серной кислоты, а десорбцию осуществляют раствором щелочи или гидроксидом аммония. Растворимость гидроксида титана в щелочных растворах крайне мала, однако возможен процесс пептизации. Определенная экспериментально растворимость сорбентов «Термоксид» в растворах до 5 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$  или до 1 моль/л  $\text{NaOH}$  составляет  $< 1 \cdot 10^{-3} \%$  или  $< 0,03$  мг/л.

### 2.1. Химическая устойчивость сорбентов Т-5 в растворах азотной кислоты

Для исследования растворимости использовали сорбенты марки Т-5, полученные по стандартной золь-гель технологии на основе диоксида титана с добавками оксида циркония от 2 до 5 мол. %. Растворимость изучали в зависимости от различных параметров, наиболее значимое влияние на извлечение молибдена может оказывать: перевод сорбента в серноокислую или азотноокислую форму, термообработка при различных температурах. Здесь и далее примем систему обозначения сорбентов: марка, в скобках - температура предварительной обработки, во всех случаях обработку проводили в течении 4 часов. Если температура прокалики не указана, сорбент прокачивали при  $450^\circ\text{C}$ , именно при такой термообработке сорбентов проведена большая часть сорбционных экспериментов.

Растворимость в % и мг/л определяли исходя из концентраций титана и циркония в растворах, полученных после его контакта с сорбентом. Навески различных модификаций сорбентов выдерживали при перемешивании в растворах различной кислотности, как правило, двое суток, далее фазы разделяли фильтрацией через бумажный фильтр для уменьшения вероятности попадания продуктов пептизации в фазу раствора. Во всех экспериментах с азотнокислыми растворами отношение объема к массе  $V/m=20$  мл/г. Определение компонентов проводили методом фотометрии  $\text{Ti}$  с перекисью,  $\text{Zr}$  с пирокатехиновым фиолетовым [92] .

Исследовали зависимость растворимости сорбентов марки Т-5 в растворах  $\text{HNO}_3$  от метода предварительной кислотной обработки. Перед определением растворимости

сорбенты были переведены в анионную форму: выдержаны в растворах 0,1 моль/л серной или 3 моль/л азотной кислот в течении 1 суток. Таким образом, мы сравнивали по растворимости в кислых средах Т-5 в  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  формах. Результаты исследований представлены в табл. 2.1. и на рис. 2.1.

Таблица 2.1 – Растворимость сорбентов марки Т-5 с 5%  $\text{ZrO}_2$  для различных предварительных кислотных обработок и концентраций азотной кислоты

$\text{HNO}_3$ , М	Обработка 3 М $\text{HNO}_3$				Обработка 0,1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$			
	Ti		Zr		Ti		Zr	
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0,1	4	0,007	1	0,04	3	0,005	1	0,03
1	40	0,07	5	0,2	50	0,08	3	0,1
2	55	0,01	17	0,6	90	0,15	8	0,27
3	85	0,2	30	1	100	0,2	9	0,3

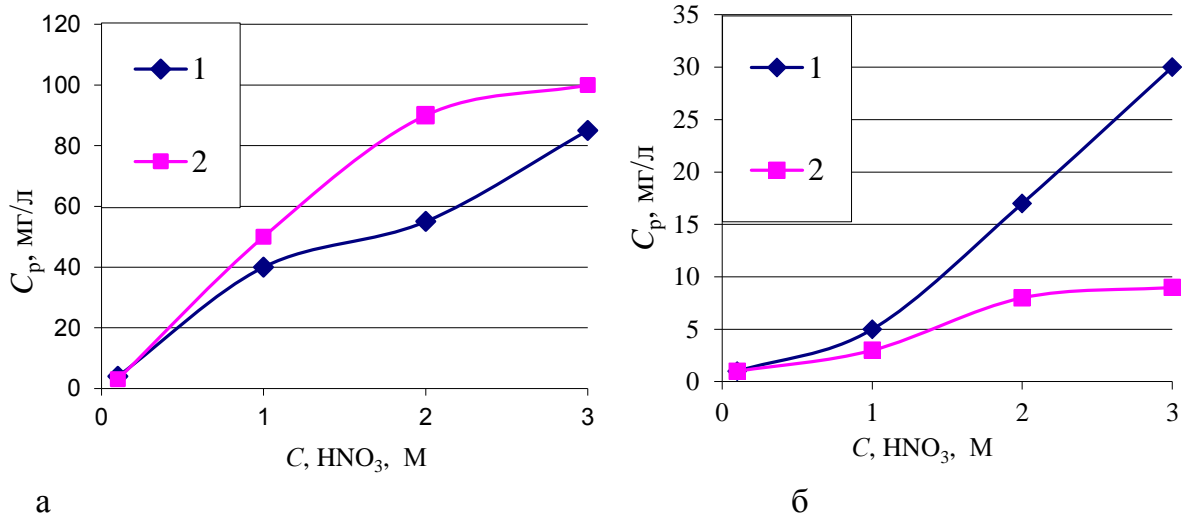


Рис. 2.1 – Зависимость растворимости сорбентов марки Т-5 от метода предварительной кислотной обработки и концентрации азотной кислоты; по титану (а), по цирконию (б), сорбент 1- азотнокислая форма, 2– сернокислая форма

Растворимость сорбента Т-5 по титану в растворах азотной кислоты увеличивается с единиц мг/л при 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$  до сотни мг/л при 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . При этом растворимость не превышает 0,2%, что позволяет использовать один и тот же сорбент многократно. По цирконию растворимость доходит до 1%, что также не скажется на сорбционных свойствах. Следует отметить факт меньшей растворимости сорбентов в  $\text{SO}_4^-$  форме по цирконию, скорее всего, это отдельный случай и рассматривать значимое влияние обработки на растворимость сорбентов по цирконию не следует.

Следующим шагом исследовали зависимости растворимости сорбента марки Т-5 в растворах  $\text{HNO}_3$  от содержания  $\text{ZrO}_2$  и температуры прокалики сорбента.

В первой серии экспериментов для исследования взяли сорбенты марки Т-5 с процентным содержанием оксида циркония 2% и 4%, прокаленные при 450°C, 550°C, 650°C.

Результаты, полученные в ходе эксперимента, представлены на рис. 2.2, 2.3

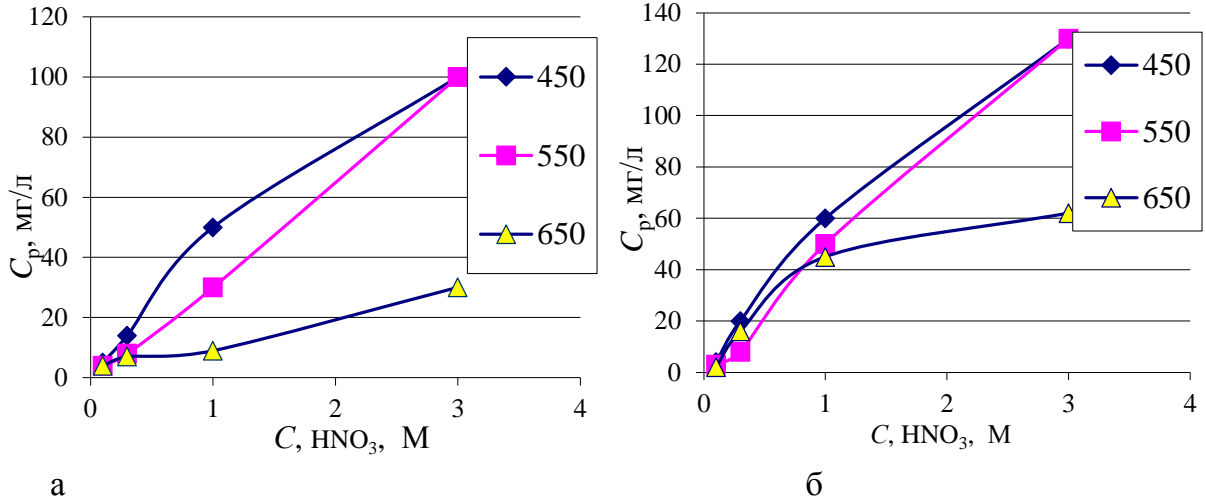


Рис. 2.2 – Растворимость сорбента Т-5 по титану, прокаленного при разных температурах с разным содержанием циркония: а-2%  $ZrO_2$ , б-4%  $ZrO_2$ ,

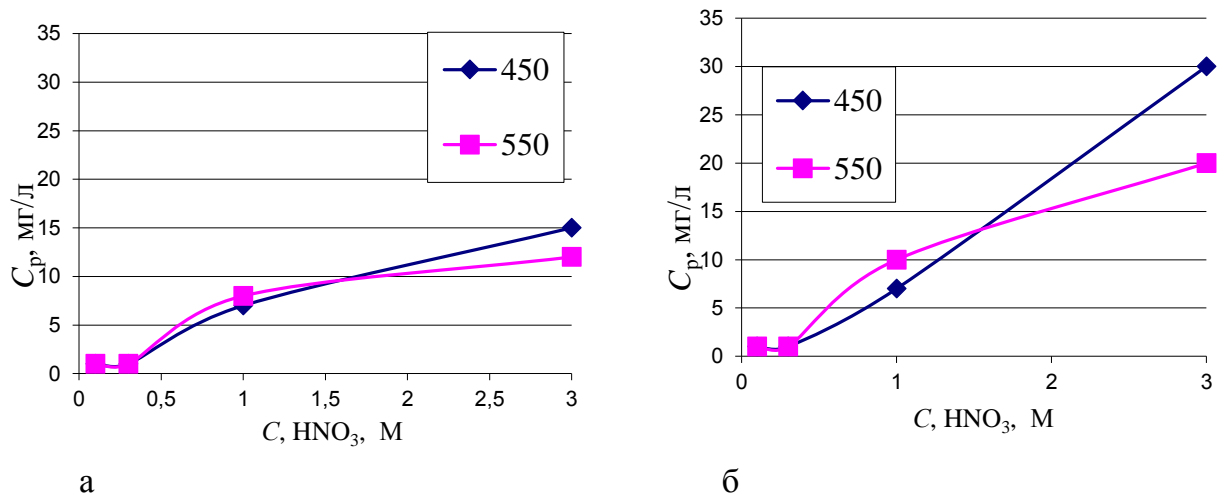


Рис. 2.3 – Растворимость сорбента Т-5 по цирконию, прокаленного при разных температурах с разным содержанием циркония: а-2%  $ZrO_2$ , б-4%  $ZrO_2$ ,

Приведенные результаты на рис. 2.2, 2.3 показывают, что синтезированные образцы сорбентов с разным содержанием оксида циркония и прокаленные при различных температурах обладают высокой химической устойчивостью. Растворимость по титану сорбентов с разным содержанием оксида циркония примерно одинакова. С увеличением температуры прокалики растворимость уменьшается, при этом более значимое её уменьшение наблюдается при увеличении температуры с 550 до 650°C. Растворимость по цирконию значимо меньше для сорбентов содержащих 2%  $ZrO_2$ .



Увеличение температуры прокалики приводит к уменьшению растворимости, как по титану, так и по цирконию.

Во второй серии экспериментов исследовали сорбенты марки Т-5 с содержанием оксида циркония 4%, прокаленные при 200–900°C. Диапазон температур прокалики выбирали, исходя из получения оптимальных характеристик сорбента – максимум как сорбционных свойств, так и радиационной и химической устойчивости. При этом растворимость изучали только в растворах 3 моль/л азотной кислоты. Для уменьшения погрешности эксперименты повторяли дважды. Результаты представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Зависимость растворимости Т-5 (4%  $ZrO_2$ ) в 3 моль/л растворах азотной кислоты от температуры прокалики

Т, °С	растворимость сорбента, % (мг/л)			
	Ti		Zr	
200	1,66	(1000)	1,0	(15)
450	0,5	(275)	1,0	(15)
600	0,3	(164)	0,8	(12)
750	0,05	(28)	0,1	(2)
900	0,025	(15)	0,1	(2)

Из полученных данных видно, что с ростом температуры прокалики уменьшается растворимость сорбентов по титану с ~ 1,0 до 0,025 %. Растворимость по цирконию для данной партии сорбентов примерно соответствует полученным результатам для сорбентов того же состава и тех же температур обработки предыдущей партии (рис. 2.2), а растворимость по титану получилась несколько выше (рис. 2.3.). Данный факт указывает на то, что сравнение зависимости «растворимость» от какого-либо фактора следует проводить конкретно для каждой серии экспериментов, что можно объяснить наличием большого числа систематических и случайных погрешностей. Только выводы по сериям экспериментов, проведенным в одинаковых условиях, можно считать корректными. Таким образом, для выделения молибдена из растворов 3 моль/л  $HNO_3$  целесообразно использовать сорбент Т-5 с 2% содержанием  $ZrO_2$ , прокаленный при 650 градусах, так как он обладает удовлетворительной химической устойчивостью. При использовании менее концентрированных растворов азотной кислоты температуру обработки можно уменьшать, для реализации большей сорбционной емкости сорбентов Т-5.

## 2.2. Растворимость сорбентов Т-5 и Т-52 в сернокислых растворах

В данном разделе в экспериментах по растворимости отношение  $V/m = 100$  мл/г. Результаты исследования растворимости сорбента Т-5 в растворах серной кислоты представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – Химическая устойчивость сорбента Т-5(450) в растворах серной кислоты

$C$ , моль/л	$C(\text{Ti})$ , мг/л	Растворимость, %
0,001	0,1	0,0004
0,01	0,1	0,0004
0,1	2	0,01
1	580	2,4
3	1900	8,0

Результаты эксперимента показали, что при концентрации серной кислоты менее 0,1 моль/л сорбенты практически не растворяются, при дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты начинается интенсивное растворение сорбентов. Растворимость сорбента Т-5 в 0,1 моль/л серной и азотной кислоте примерно одинакова, тогда как при концентрации кислоты более 1–3 моль/л растворимость в серной кислоте значительно выше, чем в азотной кислоте.

При длительной эксплуатации растворного топлива возможно его загрязнение продуктами растворения и пептизации сорбентов, что может нарушить условия эксплуатации гомогенного реактора. Проведены оценочные эксперименты по определению растворимости указанных сорбентов эмиссионным спектральным методом с применением прибора PGS-2 по ОСТ 95.959-2003. Исследована растворимость сорбентов Т-5 и Т-52 в 0,1 моль/л растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в модельном сульфатном растворе топлива с концентрацией урана 300 г/л ( $\text{pH}=1$ ) и растворе 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  для сравнения с предыдущими результатами. При определении растворимости сорбентов в сульфатном топливе определяющей будет проблема определения титана, циркония (входящих в состав Т-5) и титана, олова (входящих в состав Т-52) на фоне макроколичеств урана. Для этого определяли содержание титана и олова в исходном растворе сульфата уранила и растворе, используемом ранее в экспериментах по сорбционному концентрированию Мо-99 при достигнутой нагрузке на сорбент в режиме рециркуляции более  $10^4$  мл/г. Результаты определения приведены в табл. 2.4. Следует отметить, что анализ чистых растворов сульфата уранила, не подвергавшихся контакту с сорбентом, дает те же значения содержания титана и олова. Можно констатировать, что предложенные марки

сорбентов являются достаточно устойчивыми и их растворимость в сульфатном топливе, содержащем до 300 г/л урана, не превышает растворимости в других технологических растворах.

Таблица 2.4 – Химическая устойчивость сорбентов Т-5 и Т-52

Марка сорбента	Определяемый металл	Растворимость, % (мг/л)		
		0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 моль/л HNO <sub>3</sub>	300г/л UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (рН=1)
Т-5	Ti	0,02 (1-4)	0,1 (15)	$< 3 \cdot 10^{-3}$
	Zr	(1)	(5,5)	-
Т-52	Ti	0,01 (0,6-2)	0,1 (15)	$< 3 \cdot 10^{-3}$
	Sn	(<0,2)	(<0,2)	$< 3 \cdot 10^{-4}$

Из табл. 2.4 следует, что сорбенты Т-5 и Т-52 пригодны для использования в 0,1 моль/л сернокислых растворах. Данные по содержанию титана в растворах, полученные различными методами для различных марок сорбентов, не противоречат друг другу. Во всех экспериментах наблюдается удовлетворительное совпадение по растворимости титана от 10 до 20–40 мг/л и циркония от 5 до 5–10 мг/л в растворе HNO<sub>3</sub> 1 моль/л для сорбента Т-5 при одинаковой температуре обработки (табл. 2.2– 2.4).

### 2.3. Сорбционные и физико–химические свойства сорбентов Т-5

Условия термообработки, существенным образом влияют на изменение свойств гидратированных оксидов при сорбционном концентрировании. Исследовали методами термоаналитическими, рентгенографическими и низкотемпературной адсорбции влияния термообработки на свойства сорбента Т-5, содержащего 3% масс. двуокиси циркония.

Термический анализ сорбента Т-5 проводили со скоростью нагрева 10 град/мин на дифференциальном сканирующем калориметре DSC823e/400 (METTLER TOLEDO). Показано (рис. 2.4), что потеря веса наблюдается в широком интервале температур вследствие процессов дегидратации гидроксида титана. Вид кривых термогравиметрического анализа (ТГА), плавность и отсутствие перегибов, указывает на неопределенность состояния воды в сорбенте Т-5, и вызывает трудность в установлении границы между химически связанной и адсорбируемой водой. Убыль массы при прокалке ГДТ наблюдается вплоть до 600°С, по которой, для исходного не прокаленного Т-5 определен брутто-состав, соответствующий TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

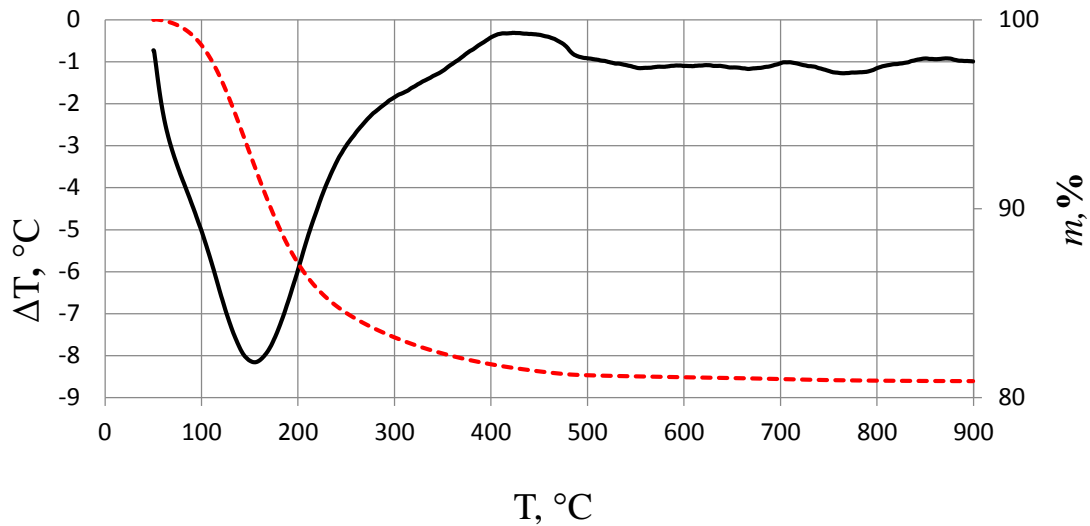


Рис. 2.4 – Кривые термогравиметрического анализа ТГА и дифференциально-термического анализа ДТА сорбента Т-5.

На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) проявляются термические превращения: дегидратация и разложение гидроксида (значимый эндоэффект максимум 160°C, удаление химически связанной и адсорбируемой воды), кристаллизация и спекание оксида (экзоэффект максимум при 450°C полное превращение в анатазную модификацию  $\text{TiO}_2$ , экзоэффект максимум при 710°C спекание  $\text{TiO}_2$  и экзоэффект максимум при 860°C полное превращение в рутильную модификацию  $\text{TiO}_2$ ). Незначительность экзоэффекта при 450°C связана с уже имеющейся кристаллической фазой анатаза в исходном материале после сушки при 100°C.

Рентгенографическое исследование дополняет картину. Анализ проводили на дифрактометре MiniFlex-600 результаты преобразовали в табл. 2.5.

Уже для исходного сорбента Т-5 полученного золь-гель методом мы видим проявление кристаллизации аморфного геля с образованием структуры анатаза. Метод электронной микроскопии дает аналогичные результаты, размера частиц осадка гидроксида титана полученного методом возникающих реактивов (~5 нм). Синтез гидроксида титана проводили при pH=1,5 из разбавленных растворов трихлорида титана с использованием в качестве осадителя мочевины при температуре 80°C. Для ГДТ в независимости от условий синтеза наблюдаются одинаковые структурные элементы, примерно близких размеров.

Таблица 2.5 – Экспериментальные межплоскостные расстояния(d) и интенсивности (I), размер кристаллитов для образцов сорбента Т-5

Unknown	100 C	
d, Å	Size, нм	I <sub>отн</sub>

28,4		4,68		494									
5,43		1,40		11,5									
Анализ		100° C			450° C			600° C			900° C		
d, Å	I	d, Å	I	Size, нм	d, Å	I	Size, нм	d, Å	I	Size, нм	d, Å	I	Size, нм
3,53	100	3,50	100	4,19	3,53	100	8,50	3,53	100	16,1	3,53	100	27,9
2,40	19,0	2,37	31,9	7,50	2,38	29,6	11,90	2,39	22,3	20,3	2,40	18,1	33,9
1,90	24,2	1,92	37,7	4,70	1,90	25,7	8,30	1,90	27,7	17,0	1,90	32,4	33,5
1,71	15,0				1,70	10,3	13,30	1,70	17,9	18,1			
1,67	14,6	1,69	23,2	5,14	1,67	15,4	5,00	1,67	16,2	17,8	1,67	20,5	42,8
1,49	10,5	1,48	13,9	5,15	1,48	12,5	7,30	1,48	14,0	17,9			
1,27	7,00	1,26	6,51	5,90	1,27	7,0	6,30	1,27	7,8	17,4	1,27	7,0	41,6
Рутил		100° C			450° C			600° C			900° C		
d, Å	I	d, Å	I	Size, нм	d, Å	I	Size, нм	d, Å	I	Size, нм	d, Å	I	Size, нм
3,26	100							3,26	100	23,7	3,26	100	40,0
2,50	46,0										2,50	49,2	42,6
2,20	17,2							2,19	24,3	24,4	2,20	22,0	45,6
1,70	51,3										1,69	63,7	52,3
1,63	14,8										1,63	20,4	59,5
1,46	7,2										1,46	8,95	56,2
1,37	16,4										1,36	18,8	51,3
1,36	8,4										1,35	8,18	41,4

\*Unknow - неопознанная фаза.

С повышением температуры наблюдаются увеличение размеров кристаллитов, постепенный переход анатаза в рутил. В исходном материале существует аморфная фаза, тогда как при 450°С весь гидроксид титана нацело переходит в фазу анатаза. При 600°С начинается появление фазы рутила ~2%, при дальнейшем увеличении температуры прокалики наступает момент спекания твердой фазы и при 900°С происходит окончательное превращение в фазу рутила (менее 3,5% анатаза).

При увеличении температуры обработки величины d, Å и I становятся все ближе к справочным значениям, сорбент Т-5 приближается по строению к идеальной кристаллической структуре анатаза а затем рутила, однако при этом он теряет свою «дефективность» и соответственно сорбционную активность.

В интервале температур 100–900 °С размеры кристаллитов, рассчитанные по наиболее интенсивным рефлексам анатазной модификации TiO<sub>2</sub>, согласно уравнению Шерера, возрастают с примерно 5 нм для 100°С, до 36–48 нм для 900°С, рост размеров кристаллитов для анатаза происходит примерно в два раза при каждой выбранной температуре, аналогично и для рутила. Размер кристаллитов анатаза меньше чем для рутила, что соответствует термодинамически более устойчивой фазе.

Подтверждение полученных результатов можно получить в исследовании

поверхности и пористости сорбента Т-5. Анализ удельной поверхности и пористости проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e компании Quantachrome. По результатам обработки изотерм адсорбции различными способами получены структурные характеристики сорбента Т-5 в зависимости от температуры обработки (табл. 2.6), так в образце сорбента Т-5(100) преобладают микропоры бутылкообразной формы, в Т-5(450) и Т-5(600) – мезопоры бутылкообразной, цилиндрической формы, в Т-5(900) – макропоры щелевой формы.

Таблица 2.6 – Структурные характеристики сорбента Т-5

Температура обработки, °С	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{\text{мп}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм	$D_{\text{крист}}$ нм
100	330	0,24	120	0,11	3,3	5,5
						-
450	120	0,25	162	0,26	7,5	8,5
						-
600	55	0,20	68	0,20	13,5	18,0
						24,0
900	2,7	0,005	1,4	0,004	60,0	36,0
						48,0

На основе обработки кривых адсорбции по двум методам БЭТ (ВЕТ) – метод Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) и БДХ (ВЈН) – метод Баррета-Джойнера-Халенды (Barret-Joyner-Halenda) составили табл. 2.6. Метод ВЈН позволяет определить параметры только мезопор ( $S_{\text{мп}}$ –площадь поверхности мезопор,  $V_{\text{пор}}$ –объем мезопор,  $D_{\text{пор}}$ - средний размер мезопор). Метод ВЕТ учитывает поры всех размеров: ( $S_N$ ) полная поверхность и ( $V_{\Sigma\text{пор}}$ ) суммарный объем пор. В таблице приведен ( $D_{\text{крист}}$ ) размер пор по рентгенофазовому анализу (1 строка - анатаз, 2 - рутил).

Анализ таблицы позволяет зафиксировать некоторые закономерности, общая поверхность с увеличением температуры прокаливания уменьшается с 330 м<sup>2</sup>/г до ~3 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор до 600°С практически не изменяется (~0,25 см<sup>3</sup>/г) и после этой температуры резко убывает. Для образца Т-5(100), суммарный объем пор 0,24 см<sup>3</sup>/г соответствует порам сильно занятым водой, этим видимо и объясняется меньшее значение поверхности мезопор 120 м<sup>2</sup>/г относительно следующего значения 162 м<sup>2</sup>/г. Скорее всего объем мезопор 0,24 см<sup>3</sup>/г а общее значение объема всех пор еще больше. Общая поверхность сорбента Т-5(450) должна иметь значение не менее ~160 м<sup>2</sup>/г.

При увеличении температуры обработки сорбентов Т-5 от 100°С к 450°С происходит перераспределение пор по размерам; при 100°С основная масса представлена

микропорами, при 450°C они превращаются в мезапоры с последующим превращением в щелевые поры при 900°C.

Сорбент Т-5(450) представляет собой глобулярное пористое тело, состоящее из кристаллических частиц, средний размер ~8,5 нм, со структурой анатаза, является переходнопористым со средним размером пор ~7,5 нм. Общая поверхность представлена практически одними мезапорами и составляет ~160 м<sup>2</sup>/г при объеме мезапор ~0,25 см<sup>3</sup>/г.

Ионообменные характеристики сорбентов исследовали методом потенциометрического титрования, позволяющим определить емкость активных групп ионита, степень их диссоциации в зависимости от значений рН среды, а также тип исследуемого ионита – кислотный (катионообменный) или основной (анионообменный). Вид кривых титрования существенным образом зависит от способа синтеза и предварительной подготовки образцов.

Кривые титрования получали при постоянной ионной силе раствора (0,5 моль/л NaCl). Кислотно-основные свойства сорбентов марки Т-5 для различных температур обработки от 100 до 800°C изучали как методом одной, так и нескольких навесок сорбента в статических условиях. Потенциометрическое титрование проводили при соотношении  $m/V = 1/50$  г/мл для образцов прокаленных при 100 – 400°C и  $m/V = 2/50$  г/мл при 600 – 800°C, измеряли начальное значение рН раствора, затем добавляли определенное количество кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) в соответствующую колбу и измеряли равновесное значение рН раствора. Время равновесия в методе одной навески составляло 1 час, затем добавляли следующую порцию кислоты или щелочи, в методе нескольких навесок время контакта фаз составляло 3 суток. Ионообменную емкость сорбента рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = (C_1 - C_2) \cdot V / m$$

где  $\Gamma$  – емкость сорбента, ммоль/г;  $C_1, C_2$  – концентрация обменивающегося иона в растворе, рассчитанная по значениям рН, до и после сорбции, ммоль/мл.

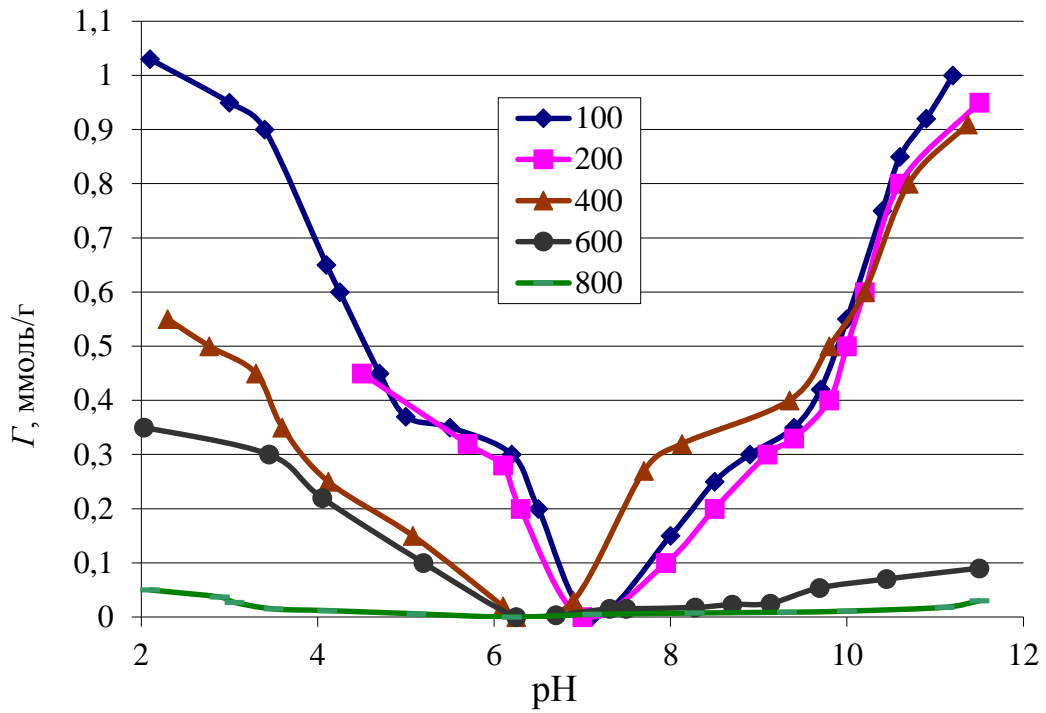


Рис. 2.5 – Кривые титрования образцов сорбентов Термоксид-5 в зависимости от температуры обработки

Экспериментальные данные показали хорошую сходимость результатов при использовании разных методик потенциометрического титрования, что говорит о высоких кинетических характеристиках сорбента марки Т-5. Поэтому на рис. 2.5 и в табл. 2.7 представлены обобщенные данные потенциометрического титрования для обеих методик.

Погрешность определения значений  $pK$  составляет  $\sim 0,3$  единицы, значений емкости  $\Gamma \sim 20\%$ .

Таблица 2.7 – Обменная емкость,  $pH_0$  изоэлектрической точки и показатели  $pK_i$  сорбентов Т-5 при различной температуре обработки

Т °С	$pH_0$	Обменная емкость, ммоль/г						Показатель $pK_i$ для					
		по катионам			по анионам			кислотных групп			основных групп		
		$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$
100	7,1	0,35	0,5	0,15	0,35	0,55	0,15	8	10,2	11,0	6,7	4,0	2,7
200	7,0	0,35	0,5	0,10	0,35	н.д.	н.д.	8,3	10,2	11,0	6,5	н.д.	н.д.
400	6,5	0,35	0,5	0,10	-	0,35	0,15	7,3	10,2	11,0	-	4,5	2,7
600	6,5	-	-	0,10	-	0,3	0,05	-	-	11,0	-	4,5	2,7
800	6,5	-	-	0,03	-	-	0,05	-	-	11,0	-	-	2,7

н.д. – нет данных

Наличие в составе гидроксида титана различных по своей природе оксо-, ол- и концевых гидроксильных групп подтверждается видом представленных на рис. 2.5 кривых потенциометрического титрования, на которых можно выделить три типа



ионогенных групп с различными значениями показателей  $pK_i$ : для кислотных групп получены следующие значения  $pK_1=7,8 \pm 0,5$ ,  $pK_2=10,2 \pm 0,5$ ,  $pK_3=11,0 \pm 0,2$ , для основных групп  $pK_4=6,5 \pm 0,2$ ,  $pK_5=4,5 \pm 0,2$ ,  $pK_6=2,7 \pm 0,2$ .

Гидроксид титана, согласно результатам табл. 2.7, отличается высокими значениями обменной емкости. Суммарная емкость по кислотным или основным группам для сорбента Т-5, высушенного при  $100^\circ\text{C}$ , равна примерно по 1,0 ммоль/г. Значения емкостей по отдельным группировкам распределяются следующим образом;  $\Gamma_1=0,35$ ,  $\Gamma_2=0,5$ ,  $\Gamma_3=0,15$ ,  $\Gamma_4=0,35$ ,  $\Gamma_5=0,55$ ,  $\Gamma_6=0,15$  ммоль/г. Наблюдается равенство емкостей по кислотным и основным группам, наиболее простое объяснение этого факта, одни и те же группы в гидроксиде титана могут диссоциировать как по кислотному, так и по основному механизму. Именно такими свойствами обладают  $\text{OH}^-$  – группировки оловых связей и концевых гидроксильных групп. Таким образом, гидроксид титана является амфотерным ионообменником. С увеличением температуры обработки уменьшается ионообменная емкость сорбента, что связано с сокращением удельной поверхности материала в процессе отжига. Первыми исчезают группы с наименьшим абсолютным значением  $pK_i$  для катионообменных групп и наибольшим абсолютным значением  $pK_i$  основных групп, самую высокую термическую устойчивость имеют самые слабокислотные и самые сильноосновные группы. До  $400^\circ\text{C}$  емкость по кислотным группам практически не изменяется, основные группы при  $400^\circ\text{C}$  теряют группу с  $pK=6,5$  с уменьшением емкости по группе с  $pK=4,5$  при неизменной емкости группы с  $pK=2,7$ . При увеличении температуры обработки данная тенденция нарастает и проявляется и на кислотных и основных группах. При прокалке сорбентов при  $800^\circ\text{C}$  остается по одной обменной группировке с емкостью по катионам 0,03 и анионам 0,05 ммоль/г. Анионообменные группы имеют большую термическую устойчивость, что особенно хорошо видно при температуре обработки  $600^\circ\text{C}$ .

По полученным экспериментальным результатам, с учетом литературных данных, для реализации ионообменных свойств Т-5 можно предложить следующую картину. В сорбенте Т-5 по причине предварительной температурной обработки нет ионов гидроксония с максимальной кислотной силой ( $pK_1 \approx 4.8 \pm 0.8$  [37]) поэтому самыми кислотными будут мостиковые  $\text{OH}^-$  группы. Кислотная сила оловых связей, мостиковые  $\text{OH}^-$  группы, должна быть больше кислотной силы концевых гидроксильных групп, так как электронная плотность на атоме кислорода  $\text{OH}^-$  – группы оловых связей

перераспределена в сторону атомов титана и связь атома водорода с кислородом существенно более ослаблена и он (водород) легче вступает в реакции катионного обмена по сравнению с атомом водорода концевых гидроксильных групп. Катионообменные группы с  $pK_1=7,8\pm 0,5$ , наблюдаемые при температуре  $400^\circ\text{C}$  – мостиковые  $\text{OH}^-$  группы, группы с  $pK_2=10,2\pm 0,5$  и с  $pK_3=11,0\pm 0,2$  – парные и одиночные  $\text{OH}^-$  группы, последние обладают самой высокой температурной устойчивостью до  $800^\circ\text{C}$ .

В свою очередь,  $\text{OH}^-$  группа парных концевых гидроксильных групп наименее прочно связана с атомами титана и поэтому легче вступает в реакции анионного обмена, т.е. является наиболее основной. Поэтому при прокалке в конце концов остаются только  $\text{OH}^-$  группы концевых гидроксильных групп (все оловые связи превратились в оксо-связи), для которых наиболее строго должна совпадать катионо- и анионообменная емкость, что, в пределах погрешности определения, и подтверждается экспериментом (0,03 и 0,05 ммоль/г). Для анионного обмена ряд основных обменных групп может выглядеть следующим образом: парные  $\text{OH}^-$  группы с  $pK_4=6,5\pm 0,2$ , потерявшие свою емкость до  $400^\circ\text{C}$ , мостиковые  $\text{OH}^-$  группы с  $pK_5=4,5\pm 0,2$ , устойчивые выше  $600^\circ\text{C}$  и одиночные  $\text{OH}^-$  группы с  $pK_6=2,7\pm 0,2$ , обладающие, как и в катионном обмене, самой высокой температурной устойчивостью до  $800^\circ\text{C}$ .

#### 2.4. Методика исследования сорбционных свойств сорбентов Т-5 по отношению к Мо-99

Стадию поглощения легкогидролизующего элемента целесообразно связать с реакциями гидролиза и закономерности межфазового распределения радионуклидов рассмотреть на основании закона действия масс с общих позиций.

При рассмотрении закономерностей статистики процесса сорбции принимают, что система пришла в равновесие и может быть охарактеризована равновесными параметрами. Исходные и равновесные параметры используют для расчета характеристик гетерогенной системы, определяющих возможности достижения конкретных технологических задач:

Степень сорбции радионуклида  $S$  – это безразмерная величина может быть определена непосредственно из опыта на основании радиометрических данных и показывает какая доля от абсолютного количества извлекаемого (концентрируемого) радионуклида ( $M_0$ ) из раствора перешла в сорбент ( $M_T$ ).

$$S = M_T / M_0 = (M_0 - M_p) / M_0 ,$$

где  $M_p$  – равновесное содержание микрокомпонента в растворе. Иногда  $S$  выражают в процентах.

Родственной величине  $S$  является распределительное отношение или сорбционное отношение ( $\varepsilon$ ). Оно вводится простым преобразованием, являясь тоже величиной безразмерной:

$$\varepsilon = M_T / M_p = S / (1 - S).$$

Наиболее важным технологическим параметром, характеризующим сорбционную систему, является величина коэффициента распределения ( $k_d$ ). Этот параметр задается как отношение концентрации компонента в концентрате  $C_T$  к остаточной равновесной концентрации компонента в пробе  $C_p$ :  $k_d = C_T / C_p$ .

В общем случае  $k_d$  – безразмерная величина, однако в случае сорбции более просто можно измерить массу сорбента, поэтому на практике часто используют выражения:  $k_d = \varepsilon / [m] = S / (1 - S) / [m]$ ,

где  $[m] = m/V$  – удельное содержание сорбента в системе ("удельная масса сорбента"), г/мл или г/см<sup>3</sup>. Тогда  $k_d$  имеет размерность мл/г или см<sup>3</sup>/г.

Зная величину  $k_d$  можно рассчитать соответствующее значение сорбции:  $S = k_d [m] / (1 + [m] k_d)$ .

Величина коэффициента очистки  $K_{оч}$  рассматривается в том случае, когда технологический интерес представляет растворитель, а не находящиеся в нем компоненты.  $K_{оч}$  показывает, во сколько раз уменьшается количество компонента или компонентов (примесей) после выполнения операций по их удалению:  $K_{оч} = M_0 / M_p$ .

$$\text{Легко показать, что } K_{оч} = 1 + \varepsilon = 1 + k_d [m]$$

Если в системе присутствуют несколько компонентов и в межфазном распределении каждый из них характеризуется своим коэффициентом распределения  $K_{d,i}$ , то коэффициентом разделения компонентов  $x$  и  $y$  называют отношение:  $K_{разд.(x,y)} = k_{d,x} / k_{d,y}$ .

Традиционно, говоря о коэффициентах распределения и разделения, считают, что их величины количественно характеризуют такие свойства сорбентов, как соответственно специфичность (средство) и селективность (избирательность). Из изложенного выше видно, что наиболее фундаментальной характеристикой межфазного распределения является коэффициент распределения. Зная его величину, можно рассчитать все прочие

важные в технологическом отношении характеристики межфазного распределения при заданном удельном содержании поглотителя в системе.

Итак, при анализе закономерностей статистики межфазного распределения достаточно установить, какие факторы и каким образом влияют на величину коэффициента распределения. Этот анализ позволяет выбрать оптимальные условия концентрирования, выделения и разделения радионуклидов с использованием методов межфазного распределения и определить влияние форм состояния радионуклидов-микрокомпонентов на параметры сорбционных процессов.

Одним из главных параметров сорбентов, влияющим на их специфичность и селективность, является их иерархическая структура - распределение пор по размерам и общая удельная поверхность. Для сорбентов «Термоксид» эти параметры в первую очередь зависят от температуры прокалики (от 450 до 900°C) и процентного содержания добавки стабилизирующего оксида. Для Т-5 содержание оксида циркония составляло от 2% до 5%  $ZrO_2$ , для Т-52 содержание оксида олова во всех сорбентах составляло 20% (в мол. %).

Исследованы зависимости коэффициента распределения от влияющих факторов в статических условиях сорбентами марки «Термоксид». Получены изотермы « $\lg k_d - pH$ », « $\lg \epsilon - \lg [m]$ » и « $\lg C_T - \lg C_P$ » для прокаленных сорбентов в широком диапазоне температур.

#### Методика проведения эксперимента.

Большинство экспериментов в этой главе проведены с использованием азотнокислых растворов (случай отсутствия влияния комплексообразования) и сернокислых растворов (случай значимого влияния комплексообразования на процесс сорбции молибдена сорбентом Т-5). В кислой области  $pH < 1$  использовали растворы соответствующей кислоты с концентрациями 7,5, 3, 1, 0,5 моль/л. В области значений  $pH$  от 1 до 11 ионную силу раствора поддерживали постоянной за счет введения в раствор достаточно высокой концентрации (0,5 моль/л) индифферентного фонового электролита  $NaNO_3$ , для сернокислых растворов использовали электролит 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$ . Значение  $pH$  в слабощелочной и щелочной областях готовили с применением ацетатных ( $pH=7-7,5$ ) и боратных ( $pH=9-9,2$ ) буферных растворов. В специально проведенных экспериментах установлено, что присутствие ацетатных и боратных ионов, в выбранных концентрациях, не влияет на степень сорбции молибдена сорбентом Т-5. Сорбция молибдена стеклом вмещающей посуды в данных условиях не происходит. В

большинстве случаев растворы с сорбентом перемешивали на мешалке в течение 2-3 суток для установления в системе сорбционного равновесия, затем разделяли фазы с помощью бумажных фильтров и проводили измерение равновесных скоростей счета, рН среды.

Для экспериментов со стабильным молибденом и при исследовании зависимости степени сорбции от концентрации сорбата в раствор добавляли расчетное количество стабильного Мо. При исследованиях с радиоактивным метчиком все растворы содержали 1 мг/л молибдена стабильного, меченого  $^{99}\text{Mo}$ . Примерно такая концентрация будет наблюдаться в растворе при наработке тысячи Ки Мо-99.

Определение активности молибдена-99 проводили по суммарному пику с  $E_{\gamma}=0,7395$  МэВ и  $E_{\gamma}=0,7779$  МэВ на гамма-спектрометре с детектором – NaI (Тl) 63х63. Для большей надежности проводили измерения скоростей счета раствора и сорбента как до, так и после процесса сорбции. Относительная погрешность данного метода измерения отдельных проб составляет  $5\div 10\%$ .

Степень сорбции ( $S$ ), в долях единицы, рассчитывали по результатам измерения раствора и твердой фазы соответственно:

$$S = 1 - \frac{I_p}{I_{исх}},$$

где  $I_p$  – значение скорости счета раствора после сорбции, имп/сек,

$I_{исх}$  – значение скорости счета раствора до сорбции, имп/сек,

$$S = \frac{I_{сор} * K}{I_{сор} * K + I_p},$$

где  $I_{сор}$  – значение скорости счета сорбента после сорбции, имп/сек;

$K$  – коэффициент пересчета, учитывающий различную геометрию измерений пробы раствора и сорбента,  $K=I_{p-a}/I_{сор-a}$ , где  $I_{p-a}$ ,  $I_{сор-a}$  скорость счета раствора и сорбента при одинаковой активности пробы.

## 2.5. Влияние величины рН на сорбцию Мо-99

Исследование влияния рН раствора на статику сорбции является одной из основополагающих в исследовании форм состояния микрокомпонентов и организации процессов выделения и концентрирования. Установив влияние форм состояния

молибдена на его сорбционное поведение можно прогнозировать параметры конкретных технологических процессов.

Исследование сорбции молибдена сорбентом марки Т-5 в зависимости от значения рН проводили следующим образом. В приготовленные растворы объемом 10 мл меченые Мо-99 помещали навески сорбентов 0,05 – 0,3 г (в зависимости от рН раствора). Для азотнокислых растворов использовали сорбент марки Т-5, прокаленный при 450°С и 900°С, для сернокислых растворов использовали только сорбент Т-5(450).

Полученные экспериментальные зависимости коэффициента распределения  $^{99}\text{Mo}$  для сорбента марки Т-5 от рН равновесного раствора приведены на рис. 2.6

Вид зависимостей « $\lg k_d - \text{pH}$ » аналогичен для обоих типов растворов. На всех кривых имеются достаточно протяженное плато ( $k_d$  в пределах погрешности эксперимента практически постоянно в области рН от 0 до 7 для Т-5(450), в области рН от 1 до 4 для Т-5(900) в случае азотнокислых растворов и в области рН от 1 до 7 в случае сернокислых растворов), имеются левая восходящая и правая ниспадающая ветви. В области плато  $k_d$  составляет:  $k_d = (43000 \pm 7000)$  мл/г для азотнокислых растворов и  $k_d = (6200 \pm 1600)$  мл/г для сернокислых растворов. Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением температуры обработки сорбента марки Т-5 с 450 °С до 900°С, что сопровождается не только процессами оксидации и дегидратации, но и фазовым переходом анатаза в рутил, величина  $k_d$  в области максимума сорбции значимо не изменяется, но зато протяженность плато существенно уменьшается по меньшей степени на три единицы рН.

При увеличении кислотности раствора величина  $k_d$  значимо уменьшается, хотя даже для 7,5 моль/л  $\text{HNO}_3$  остается очень высоким значением ( $k_d$  более  $10^3$  мл/г). Еще более существенное снижение величины  $k_d$  наблюдается при переходе от нейтральных растворов к щелочным (рН от 7 до 11).

Значение  $k_d$  в области плато (рН от 1 до 7) для сернокислых растворов почти на порядок меньше, чем для азотнокислых растворов, что может указывать на эффект комплексообразования молибдена с сульфат ионом и соответствующее уменьшение доли гидроксоформ.

Параметры уравнений линейной регрессии обработки левых и правых ниспадающих ветвей зависимости  $k_d$  от рН приведены в табл. 2.8. Угловой наклон, в пределах погрешности, левой восходящей ветви для всех растворов зависимости « $\lg k_d -$

pH» равен 1, правой ниспадающей ветви -1.

Одно из следствий закона действующих масс предполагает для зависимости «lg  $k_d$  – pH» может иметь острый максимум и экстраполируя левые и правые ниспадающие ветви изотерм «lg  $k_d$  – pH» получаем предполагаемый максимум сорбции для сорбента Т-5(450) при pH=2,9, для сорбента Т-5(900) при pH=2,7. Сопоставляя данные значения максимумов сорбции с распределением форм состояния от pH раствора (рис. 1.2), получаем, что значения максимумов соответствуют максимуму содержания  $H_2MoO_4$  формы. Большинство зависимостей  $k_d$  от pH для различных коллекторов по отношению к молибдену имеют максимумы сорбции вблизи pH изоэлектрической точки молибдена (рис 1.7, 1.8, 1.9).

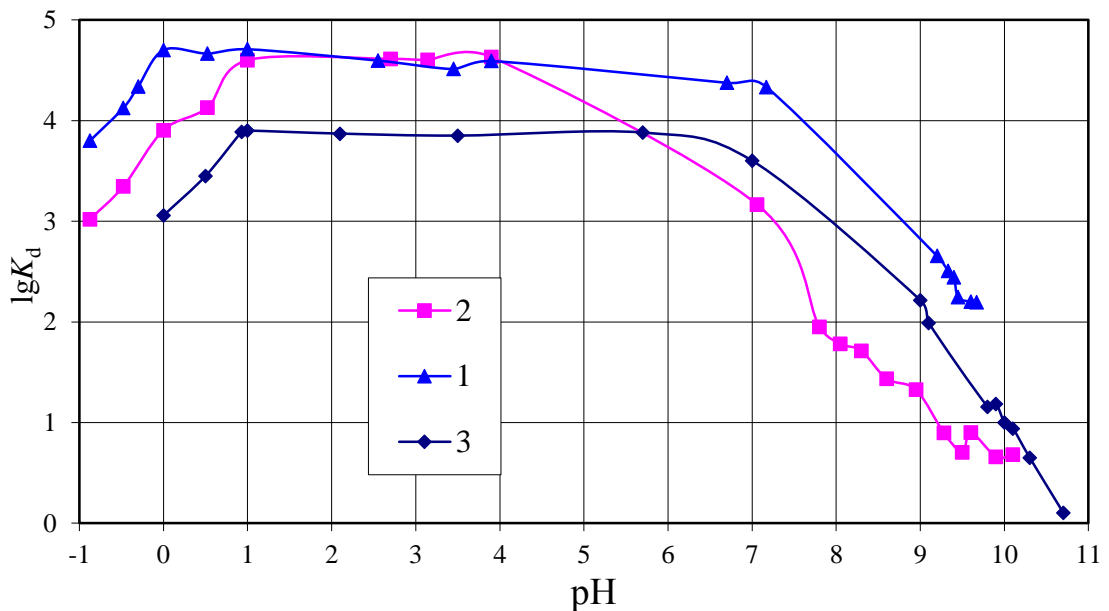


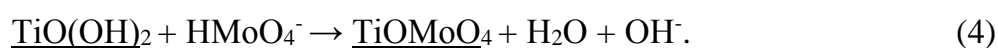
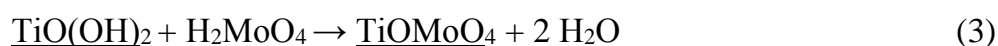
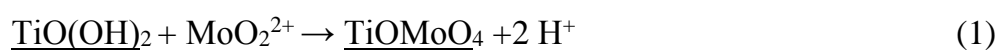
Рис. 2.6 – Зависимость коэффициента распределения молибдена от равновесного значения pH ( $\mu \approx 0,5M NaNO_3$  или 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$ ): 1 –  $NaNO_3$ , Т-5(450); 2 –  $NaNO_3$ , Т-5(900); 3 –  $Na_2SO_4$ , Т-5(450)

Таблица 2.8 – Параметры уравнений линейной регрессии зависимости «lg  $k_d$  – pH» для сорбента марки Т-5, прокаленного при разных температурах

Раствор, сорбент	Левая восходящая ветвь	Правая ниспадающая ветвь
$NaNO_3$ Т-5(450)	$(1,03 \pm 0,18)pH + (4,68 \pm 0,47)$	$(-0,79 \pm 0,13)pH + (9,80 \pm 0,29)$
$NaNO_3$ Т-5(900)	$(0,83 \pm 0,19)pH + (3,77 \pm 0,06)$	$(-0,76 \pm 0,15)pH + (8,09 \pm 0,44)$
$Na_2SO_4$ Т-5(450)	$(0,88 \pm 0,15)pH + (3,0 \pm 0,1)$	$(-1,18 \pm 0,14)pH + (12,8 \pm 0,4)$

Для объяснения полученного плато (рис. 2.6) примем, что с изменением pH молибден участвует в реакциях моноядерного гидролиза, начиная с pH=1 ионную силу раствора поддерживаем постоянной за счет введения в раствор достаточно высокой концентрации нейтрального электролита. С учетом величины константы кислотной

диссоциации T-5(450)  $pK_1 = 7.3 \pm 0.5$  для наиболее сильнокислотных группировок гидроксида титана становится очевидно, что степень перевода гидроксильных групп сорбента из водородной формы в форму катиона солевого фона составит 50% при  $pH \sim 7,5$ . Таким образом, только в щелочных растворах ( $pH$  более 8–9) можно считать все сорбционные центры поглотителя занятыми полностью катионами фонового электролита (РЭ). В кислой среде амфолит будет и в соответствующей анионной форме. Процесс сорбции радионуклида-микрокомпонента в зависимости от кислотности среды можно представить в соответствии с реакциями катионного обмена (1) и (2), молекулярной (3) и анионообменной сорбции (4) без учета возможного участия катионов солевого фона в реакциях ионного обмена:



В рамках настоящей модели только координационно-насыщенный гидроксокомплекс  $\text{MoO}_4^{2-}$  принят не сорбирующимся (частный коэффициент распределения данной формы состояния молибдена равен нулю). Следует обратить внимание, что все реакции приводят к одинаковой окисной форме нахождения молибдена в твердой фазе.

Уравнения (1) и (2) показывают, что участие ионов водорода в конкурентных равновесиях должно приводить к снижению  $k_d$  при дальнейшем росте кислотности раствора, что и наблюдается в действительности (рис. 2.6, левая ветвь). Угловой коэффициент левой ветви изотермы " $\lg k_d - pH$ " имеет строгий физический смысл (заряд сорбирующегося катиона) только в условиях постоянной ионной силы раствора, что в условиях  $pH$  от -1 до 0 не выполняется. Однако, обработка экспериментальных данных для левой ветви изотермы " $\lg k_d - pH$ " дает угловой коэффициент левой ветви изотермы очень близким к +1 (табл. 2.8), что можно считать первым свидетельством в пользу преимущественного протекания реакции (2) при сорбции молибдена в сильнокислых средах. Иными словами, в сильнокислых средах сорбируемой формой молибдена скорее всего является гидролизированный катион  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ , а не  $\text{MoO}_2^{2+}$ .

С понижением кислотности раствора в нейтральной среде вероятность существования натриевой формы сорбционных центров сорбента становится вполне



вероятной и роль водорода в обменных взаимодействиях в конце концов снижается. Тогда для случая химически неоднородного лабильного сорбата-микрокомпонента, используя выражение для доли форм состояния молибдена  $\alpha_i$  для моноядерного гидролиза, из уравнения  $k_d = \sum k_i \alpha_i$  [86] (суммирование ведем от  $i=0$  до  $n$  - число сорбируемых форм) получим связь коэффициента брутто-распределения с величиной pH раствора:

для сорбента в водородной форме и переменной ионной силы раствора [86]

$$k_d = \frac{\sum_{i=0}^{z+1} k_i^T b_i^T}{\sum_{i=0}^N b_i^T a_{(H^+)}^{z-i}} ; \quad (5a)$$

для сорбента в форме катиона солевого фона и постоянной ионной силы раствора [93]:

$$k_d = \frac{\sum_{i=0}^{z+1} k_i b_i h^{-i}}{\sum_{i=0}^N b_i h^{-i}} , \quad (5b)$$

где  $k_i$  – частный коэффициент распределения для  $i$ -ой формы состояния молибдена,  $k_i^T$  и  $b_i^T$  – термодинамические частные коэффициенты распределения и константы моноядерного протолиза для  $i$ -ой формы состояния молибдена,  $z = 2$  – максимальный положительный заряд для формы  $\text{MoO}_2^{2+}$ , в числителе суммирование проводят от  $i=0$  до  $i=z+1$ , так как только форма молибдена с порядковым номером  $i=z+2$  принята несорбирующейся ( $k_{z+2}=0$ ).

Уравнения (5a) уравнение (5b) хорошо объясняют как наличие протяженного плато на изотерме "lg  $k_d$  – pH", так и единичный угловой наклон правой ниспадающей ветви этой зависимости. Действительно, симбатность изменения функции  $b_i h^{-i}$  в числителе и знаменателе приводит к длительному постоянству величины  $k_d$ , пока в нейтральных и слабощелочных растворах (рис. 2.6) не становится значимым преобладание в растворе несорбирующейся формы  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Соответственно, уравнение асимптоты к правой ниспадающей ветви изотермы "lg  $k_d$  – pH" при  $h \rightarrow 0$  будет иметь вид:

$$\lg k_d = \lg(k_{z+1} \cdot b_{z+1} \cdot b_N^{-1}) - \text{pH},$$

иначе говоря, правая ниспадающая ветвь изотермы "lg  $k_d$  – pH" должна иметь единичный коэффициент наклона (-1), что и наблюдается в эксперименте (табл. 2.8). Угловой наклон правой ниспадающей ветви изотермы "lg  $k_d$  – pH" можно толковать и как

заряд обменивающихся анионов в соответствии с реакцией (4).

Продолжим анализ далее, предположив, что в условиях высокой ионной силы раствора (концентрация кислоты или солевого фона  $C_s$  велика) сорбция заряженных форм сорбата подавлена, а в межфазном распределении участвует только нейтральный гидроксокомплекс  $M(OH)_z^0$  в соответствии с реакцией (3). Тогда из (5б) придем к уравнению [93] :

$$k_d = \frac{k_z b_z}{\sum_{i=0}^N b_i h^{z-i}} \quad (6)$$

Из уравнений (5а) и (6) следует, при  $h \rightarrow \infty$   $k_d \rightarrow 0$  получим уравнение для левой асимптоты изотермы "lg  $k_d$  – рН":  $\lg k_d = \lg k_z + \lg b_z + z \text{ рН}$ .

Соответственно, при  $h \rightarrow 0$ ,  $k_d \rightarrow 0$  и  $\lg k_d = \lg(k_z \cdot b_z \cdot b_N^{-1}) - \mu \cdot \text{рН}$ ,

где  $\mu$  – максимальный отрицательный заряд координационно-насыщенного гидроксокомплекса.

Таким образом, как в случае сорбции ионно-молекулярных форм сорбата сорбентом в водородной форме, так и сорбции только молекулярного гидроксокомплекса сорбата, график изотермы "lg  $k_d$  – рН" должен представлять собой кривую с острым максимумом. Положение этого максимума сорбции соответствует величине рН изоэлектрической точки системы гидроксокомплексов сорбата  $M(OH)_i^{z-i}$ , а его положение на оси рН соответствует величине рН максимума доли нейтрального гидроксокомплекса  $M(OH)_z^0$  и не зависит от свойств сорбента. Эти выводы совпадают с выводами из модели катионообменной сорбции для сильнокислотного катионита [86], однако противоречат экспериментальным данным для молибдена (рис. 2.6).

Следовательно, более адекватно описывает экспериментальные данные модель допускающая поглощение как катионных, молекулярных, так и анионных форм молибдена. При этом частный коэффициент распределения для формы  $MoO_2^{2+}$  ( $k_0$ ) не может быть строго оценен даже в условиях доминирования этой формы для азотнокислой среды (3 моль/л кислоты), так как доля этой формы лишь приближается к единице и наблюдаемый в эксперименте коэффициент распределения фактически является коэффициентом брутто-распределения. Уменьшение  $k_d$  при кислотности больше 1 моль/л можно объяснить конкуренцией с ионами водорода или незначительным вкладом формы  $MoO_2^{2+}$  ( $k_0$ ) в коэффициент брутто-распределения. При единичном угловом наклоне изотермы принимаем второй довод. Этот случай больше соответствует мнениям о

несорбируемости гидроксидами негидролизированных ионов, наиболее часто высказываемым в литературе, особенно когда речь идет о соосаждении гидролизующихся элементов с осадками гидроксидов [94]. В последнем случае для улучшения коагуляции осадка в раствор вносят высокую концентрацию индифферентного электролита вплоть до 1 моль/л, так что в этих условиях сорбция негидролизированных ионов вполне может быть подавленной. В нашем случае мы имеем 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  и сорбция катиона  $\text{MoO}_2^{2+}$  может быть подавленной еще и потому, что сорбент марки Т-5 является слабокислотным катионитом. Гидролизированный же катион  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ , как и другие гидролизированные ионы молибдена, могут поглощаться фазой сорбента, например, по механизму координационной сополимеризации с образованием ол-связей [113]. Поэтому можно пойти дальше и предположить, что специфичность сорбента марки Т-5 по отношению к  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{HMoO}_4^-$  еще выше и эти формы так же могут вносить значимый вклад в величину брутто-коэффициента распределения в сильно кислых растворах  $\text{HNO}_3$ . Учитывая, что в этих условиях (3 моль/л  $\text{HNO}_3$ ) доля  $\alpha_2 =$  менее  $10^{-4}$ ,  $\alpha_3 =$  менее  $10^{-5}$ , то их частные коэффициенты распределения должны быть на уровне  $10^8$ – $10^9$  мл/г, что никак не соответствует величинам брутто-коэффициента распределения для слабокислых и нейтральных сред, где доля этих форм приближается к единице. Вероятнее всего частные коэффициенты распределения гидролизированных ионов молибдена  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{HMoO}_4^-$  близки друг к другу, что и обуславливает наличие на зависимости " $\lg k_d - \text{pH}$ " протяженного плато. Для серной кислоты подобные оценки частных коэффициентов распределения оказываются не возможными, так как в отсутствии известных констант трудно учесть роль сульфатных комплексов молибдена. По нашему мнению специфичность сорбента марки Т-5 по отношению к гидролизированным ионам молибдена многократно выше по сравнению с катионом  $\text{MoO}_2^{2+}$  и частные коэффициенты распределения для гидролизированных форм возрастают до  $10^5$  мл/г для азотнокислых растворов. В пользу этого свидетельствует единичный угловой коэффициент левой ветви изотермы " $\lg k_d - \text{pH}$ ". Проведенные выше расчеты показывают, что в сильно кислых растворах практически единственным сорбирующимся ионом является катион  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ .

Высказанные соображения были использованы для расчета изотерм " $\lg k_d - \text{pH}$ " в широкой области  $\text{pH}$  в соответствии с уравнениями (5б) и (6). Результаты этих расчетов изображены на рис. 2.7. Из этого рисунка видно, что предположение о сорбируемости одной единственной формы  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  приводит к изотерме " $\lg k_d - \text{pH}$ " с единственным

острым максимумом (кривая 2) при  $\text{pH}=2,5$ , где доля формы  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  максимальна, а угловые коэффициенты левой и правой ветви изотермы равны заряду соответственно форм молибдена с максимальным положительным  $\text{MoO}_2^{2+}$  и максимальным отрицательным  $\text{MoO}_4^{2-}$  зарядом. Эти наблюдения строго соответствуют результатам теоретического анализа уравнения (6), проведенного на предыдущей странице. Одновременно из рисунка совершенно очевидно, что сорбция единственной формы  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  никак не объясняет полученные экспериментальные данные по сорбции молибдена сорбентом марки Т-5 в широкой области  $\text{pH}$  (рис. 2.6).

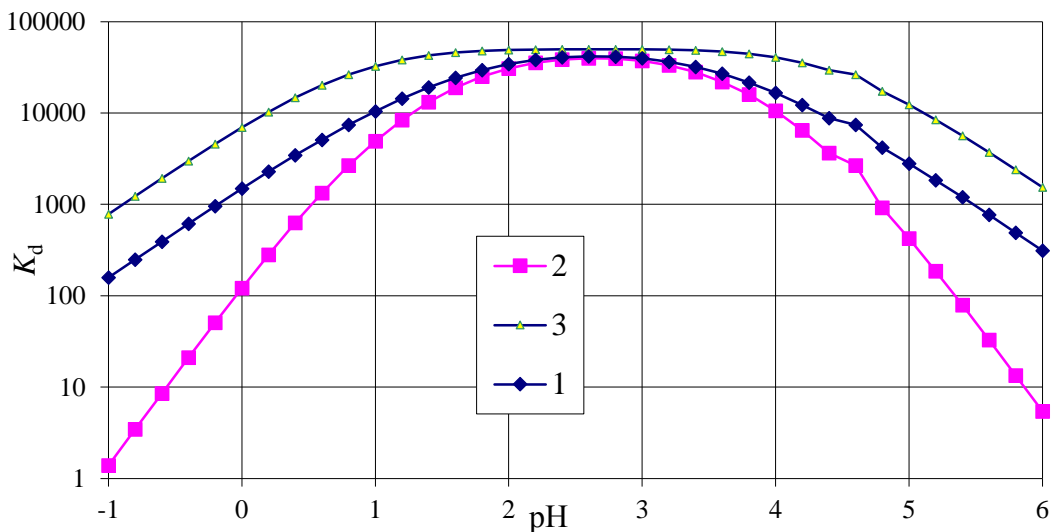
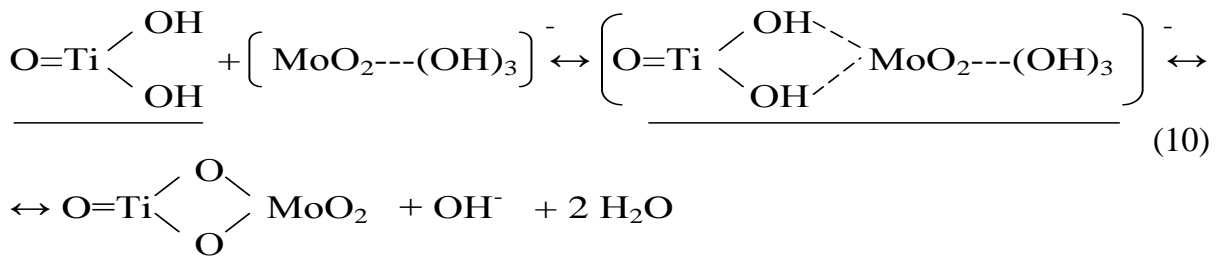
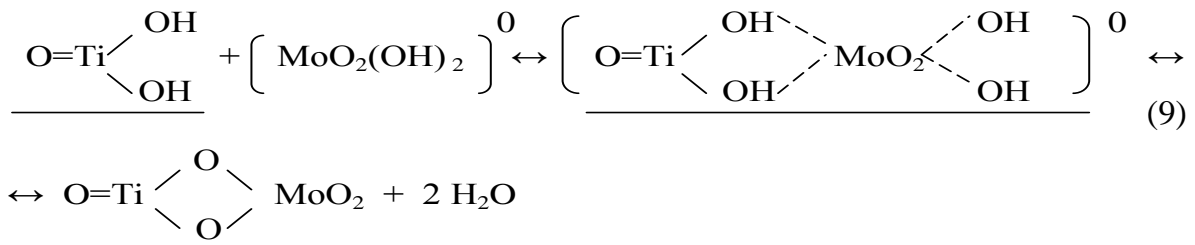
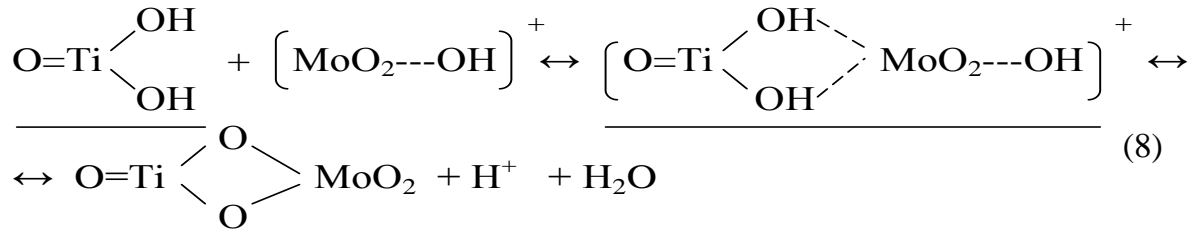
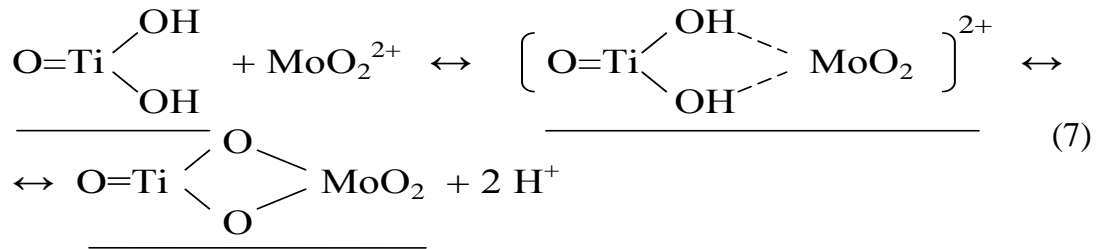


Рис. 2.7 – Расчетная зависимость коэффициента брутто-распределения молибдена от значения  $\text{pH}$ : 1 –  $k_i = 50000$  мл/г, для  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , и  $k_i = 10000$  мл/г для форм  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ , 2 –  $k_i = 50000$  мл/г для формы  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , 3 –  $k_i = 50000$  мл/г для форм  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ , и  $\text{H}_2\text{MoO}_4^-$  и  $\text{HMoO}_4^-$

Существенно лучше приближает расчетные и экспериментальные данные друг к другу предположение о сорбируемости трех форм молибдена ( $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{HMoO}_4^-$ ) с близкими друг к другу значениями частных коэффициентов распределения. При этом из сопоставления кривых 1 и 3 рис. 2.7 видно, что чем выше величина  $k_i$  для форм  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$  и  $\text{HMoO}_4^-$ , тем более протяженное плато наблюдается на изотерме " $\text{lg}k_d - \text{pH}$ ", при этом угловой коэффициент левой и правой ветвей остается близким к единичному. Скорее всего, извлечение молибдена из раствора сорбентом марки Т-5 происходит следующим образом. Ионно-молекулярные формы молибдена включаются в состав гидроксидной фазы сорбента путем образования на первом этапе поверхностного координационного комплекса с  $\text{OH}^-$  группами, который наглядно отражает явление дополнительного гидролиза сорбата в фазе сорбента (смотри схемы (7) - (10)). Возникшие

координационные связи (пунктирные линии) на втором этапе становятся валентными (сплошные линии) за счет процессов оксоляции и дегидратации по схемам (7) - (10):



Энергетические затраты на осуществление процесса сорбции по предложенным схемам максимальны для схемы (7), так как в этом случае молебденил-иону  $\text{MoO}_2^{2+}$  приходится не только преодолевать неспособность гидроксильной группы, в условиях сильноокислой среды, к диссоциации по кислотному механизму в процессе оксоляции, но и выдерживать конкуренцию за сорбционный центр с высокой концентрацией ионов водорода в растворе. Энергетические затраты существенно снижаются по мере уменьшения заряда поверхностного координационного комплекса с  $\text{OH}^-$  группами и становятся минимальными для нейтрального гидроксокомплекса молибдена  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ , так как в данном случае процесс встраивания  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  в структуру фазы сорбента не сопряжен с электростатическим отталкиванием и сопровождается только процессом дегидратации (9). Все это не только находит свое отражение в описанных закономерностях статистики сорбции молибдена сорбентом марки Т-5, но и должно

сказаться на кинетических закономерностях процесса сорбции, что требует изучения кинетики сорбции в широкой области значений pH.

## 2.6. Влияние удельного содержания сорбента в системе на сорбционное отношение Mo-99

Условия проведения сорбционных экспериментов аналогичны описанным ранее. Для сорбции Mo-99 из 3,0 моль/л HNO<sub>3</sub> использовали сорбенты Т-5 с 2%, 4% диоксида циркония с температурой обработки от 450°C до 900°C. Малый период полураспада радионуклида ограничивает время работы с ним (не более 10 дней) и за каждую поставку Mo-99 удается получить небольшой массив данных. По совокупности всех результатов, полученным в течении нескольких поставок Mo-99 построены зависимости «lgε–lg[m]» для различных температур обработки сорбента и рассчитаны параметры уравнения линейной регрессии  $lgε = a \cdot lg[m] + lgk_d$ . Полученные данные для линейных участков изотерм с указанием погрешности оцененных величин “a” и “lgk<sub>d</sub>” приведены в табл. 2.9. На рис. 2.8 приведены типичные зависимости «lgε–lg[m]».

Таблица 2.9 – Сводная таблица параметров уравнений линейных участков  $lgε = a \cdot lg[m] + lgk_d$  при сорбции Mo-99 из 3,0 моль/л HNO<sub>3</sub> сорбентом марки Т-5

№ поставки Mo-99	T °C	% сод ZrO <sub>2</sub>	$a \pm \Delta a$	$lg k_d \pm \Delta lg k_d$
1	450	2	0,98±0,1	3,0±0,1
1	450	4	0,8±0,2	2,6±0,4
3	450	2	1,1±0,04	3,61±0,16
3	450	4	1,27±0,05	4,37±0,16
среднее	450	2–4	1,04±0,1	3,4±0,1
1	550	2	0,95±0,2	2,9±0,4
1	550	4	0,94±0,1	3,1±0,2
среднее	550	2–4	0,945±0,15	3,0±0,2
2	600	4	1,05±0,26	3,78±0,67
1	650	2	1,2±0,4	3,4±0,7
1	650	4	0,75±0,25	2,5±0,1
среднее	650	2–4	0,92±0,25	3,23±0,2
2	750	4	1,04±0,68	3,85±1,73
3	900	4	1,15±0,03	3,49±0,11

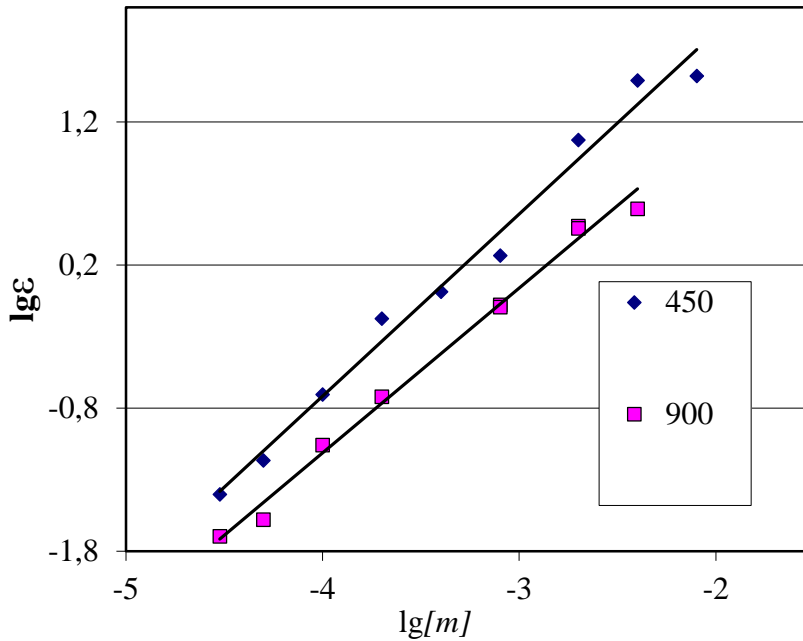


Рис. 2.8 – Типичные изотермы сорбции  $^{99}\text{Mo}$  « $\lg\varepsilon$ - $\lg[m]$ » для сорбента марки Т-5, прокаленного при разной температуре

Из всей совокупности представленных результатов следует несколько важных выводов. Во-первых, значимой разницы между сорбентами с 2% и 4% процентным содержанием  $\text{ZrO}_2$  по коэффициентам распределения  $\text{Mo-99}$  в 3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  не наблюдается. Все сорбенты, прокаленные в широком диапазоне температур от 450 до 900°C, пригодны для извлечения  $\text{Mo-99}$  из 3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$ , так как имеют значения коэффициентов распределения более 1000 мл/г. Как и следовало ожидать сорбенты, прокаленные при меньшей температуре, имеют более высокие коэффициенты распределения. Значение среднего коэффициента распределения, полученное по всей выборке результатов, равно  $\lg k_d = 3,5 \pm 0,4$ , что характеризует сорбент Т-5 как очень специфичный коллектор к молибдену. Во-вторых, во всех случаях параметр «а» уравнения линейной регрессии равен единице, что подтверждает выполнение закона Генри и свидетельствует о лабильности сорбата чем и объясняются высокие значения сорбции молибдена из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . В 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  молибден практически на 100% представлен в виде формы  $\text{MoO}_2^{2+}$ , которая не может сорбироваться гидроксидом титана по принятое ранее модели. Следовательно, скорость взаимного превращения несорбируемых ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ) форм в сорбируемые ( $\text{HMoO}_4^-$  или  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) протекает значительно быстрее, чем идет процесс сорбции.

## 2.7. Сорбция молибдена сорбентами «Термоксид» в зависимости от его концентрации

Методика проведения сорбционного эксперимента аналогична описанной ранее. В 10 мл раствора соответствующей кислоты вносили 20 мг сорбента, концентрацию стабильного Мо задавали с помощью соли молибдата аммония.

Для построения изотермы сорбции в координатах « $\lg C_T - \lg C_p$ » расчеты вели по формулам:

$C_T = C_{исх} \cdot V \cdot S / m$  – равновесная концентрация молибдена в фазе сорбента, г/г,

$C_p = C_{исх} \cdot (1-S)$  – равновесная концентрация молибдена в растворе, г/мл, здесь  $C_{исх}$  – исходная концентрация Мо стабильного, задаваемая раствором соли молибдата аммония, г/мл. Размерность концентраций молибдена в фазе сорбента и в растворе диктуется размерностью коэффициента распределения (мл/г).

Для анализа влияния концентрации молибдена на его сорбцию сорбентами марки «Термоксид» воспользуемся законом действующих масс, приняв заряд обменивающихся ионов ( $H^+$  и  $MoO_2OH^+$ )  $z = 1$ , получим изотерму Лэнгмюра:  $C_T = G_\infty \cdot q \cdot C_p / (1 + q \cdot C_p)$ , где  $q$  – параметр сорбционного сродства,  $G_\infty$  – емкость сорбента. В случае микроконцентраций сорбата ( $q \cdot C_p \ll 1$ ) получаем изотерму Генри  $C_T = G_\infty \cdot q \cdot C_p$ , здесь  $G_\infty \cdot q = k_d$  – коэффициент распределения в области выполнения закона Генри. Итак, изотерма Генри устанавливает прямо пропорциональную связь между равновесными концентрациями сорбата в фазе поглотителя и раствора  $C_T = k_d \cdot C_p$ . Тогда в логарифмическом виде закон Генри можно записать следующим образом « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ ». В случае выполнения закона Генри степень заполнения сорбционных центров стремится к 0, а коэффициент распределения не зависит от концентрации сорбата в растворе  $a = 1$ . При увеличении концентрации сорбата в растворе (когда степень заполнения сорбционных центров стремится к 1) коэффициент распределения и величина  $a$  уменьшаются. При  $q \cdot C_p \gg 1$  происходит полное насыщение сорбционных центров поглотителя ионами сорбата  $C_T = G_\infty$ .

Первым этапом изучено влияние поровой и химической структуры сорбента, определяемой температурой прокаливания сорбента Т-5, на его сорбционные свойства по отношению к Мо в 3 моль/л  $HNO_3$ . Типичные изотермы сорбции « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбентов марки Т-5 с температурой прокаливания 450, 900°С приведены на рис. 2.9. В 3 моль/л  $HNO_3$  молибден в широком концентрационном диапазоне вплоть до  $10^{-4}$  моль/л, практически на 100% представлен в виде форм  $MoO_2^{2+}$  и  $MoO_2OH^+$  ( $\alpha_0=0,9$  и  $\alpha_1=0,1$ ), при



этом специфичность сорбента к гидролизованному иону молибдена  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$  на много порядков выше по сравнению со специфичностью сорбента по отношению к негидролизованному иону  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Таким образом, вид изотермы « $\lg C_T - \lg C_p$ » будет определяться изменением только свойств сорбента. Все полученные изотермы были разбиты на участки по изменению углового наклона изотермы. Графически непротиворечиво можно выделить три участка и связать их как с различными формами состояния Мо в растворе, так и с различными сорбционными центрами сорбента. Первый участок соответствует области микроконцентраций молибдена ( $C_{\text{ucx}} < 10^{-5}$  моль/л и  $C_p < 10^{-8}$  мг/мл), второй участок соответствует области концентраций молибдена ( $10^{-5}$  моль/л  $< C_{\text{ucx}} < 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $10^{-8} < C_p < 5 \cdot 10^{-5}$  мг/мл), третий участок соответствует области начала полимеризации молибдена (рис. 1.2, 1.3) ( $C_{\text{ucx}} > 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $C_p > 5 \cdot 10^{-5}$  мг/мл). Анализ уравнений линейной регрессии (смотри табл. 2.10) показывает сложную зависимость коэффициентов распределения молибдена и углового наклона изотерм от концентрации молибдена. Для первого участка приведен угловой коэффициент  $a$  и оценка коэффициента распределения, для оставшихся двух только  $a$ , для этих участков член  $\lg k_d$  уравнения « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ » не имеет смысла, так как здесь закон Генри уже не соблюдается.

Таблица 2.10 – Параметры уравнения « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ » для сорбента марки Т-5, прокаленного при различных температурах для разных концентрационных диапазонов

Т °С	$\lg k_d + a \cdot \lg C_p$	а		Г, мг Мо/г	S (Мо), м <sup>2</sup> /г	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
	$C_{\text{ucx}} < 10^{-5}$ М	$10^{-5}$ М $< C_{\text{ucx}} < 2 \cdot 10^{-4}$ М	$C_{\text{ucx}} > 2 \cdot 10^{-4}$ М			
450	$4,80 + 1,03 \lg C_p$	(0,56±0,15)	(0,30±0,20)	80	60	160
600		(0,50±0,02)		56	42	42
750		(0,50±0,04)		36	27	27
900	$4,00 + 1,02 \lg C_p$	(0,35±0,05) $\lg C_p$	(0,26±0,15)	13	9,7	3
900		(0,45±0,04)		13	9,7	3

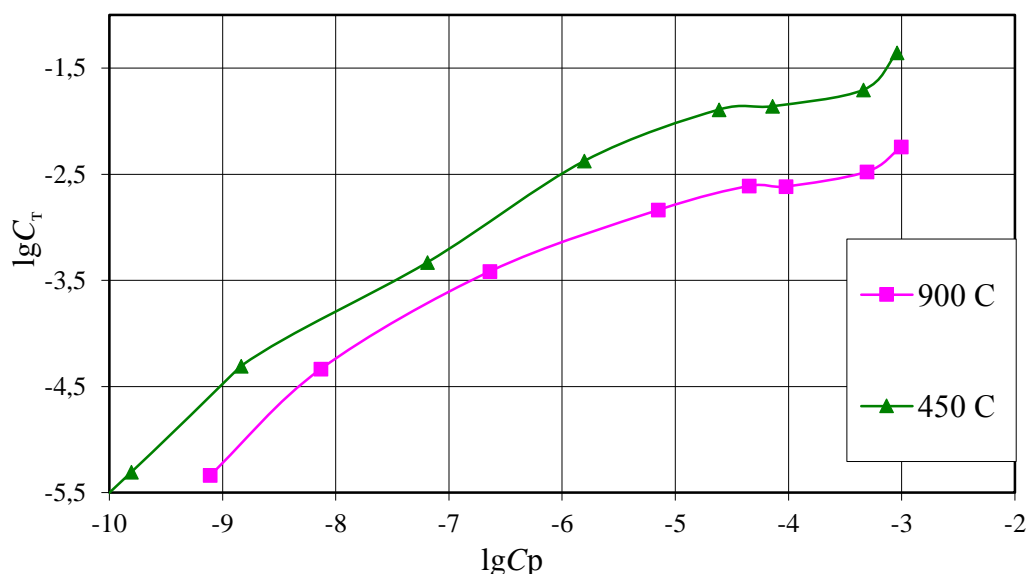


Рис. 2.9 – Типичные изотермы сорбции Mo-99 « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбента марки Т-5 прокаленного при различной температуре, 3,0 М  $\text{HNO}_3$

На первом участке для микроконцентраций молибдена угловой коэффициент изотерм сорбции « $\lg C_T - \lg C_p$ » близок к единице, тогда как с ростом концентрации молибдена он становится существенно меньше единицы (табл. 2.10). На втором участке угловой коэффициент  $a$  меньше единицы и причиной не выполнения закона Генри нельзя принять химическую неоднородность молибдена (при  $C_{\text{исх}} < 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л он является лабильным сорбатом, представленным практически единственной формой состояния  $\text{MoO}_2^{2+}$ ). Скорее всего, причиной невыполнения закона Генри для этого диапазона концентраций молибдена является химическая неоднородность сорбционных центров сорбента. Поэтому можно говорить, что сорбенты марки Т-5 обладают как минимум двумя различными сорбционными центрами по отношению к Мо.

На третьем участке угловой коэффициент  $a$  становится еще меньше, при этом в растворе начинают образовываться полимеры молибдена вплоть до выпадения осадка. При увеличении концентрации более 0,01 моль/л в 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  молибден выпадает в осадок. При этом наблюдается насыщение сорбционных центров сорбента ( $C_p > 10^{-3.5}$  мг/мл).

При исходной концентрации молибдена 1 г/л получены значения емкостей  $\Gamma$ , которые приведены в табл. 2.10. Удельная поверхность сорбента Т-5 S(Mo) рассчитана из значений емкостей  $\Gamma$ , исходя из геометрических размеров иона Mo(VI).

При увеличении температуры прокалики сорбента Т-5 до 900°C существенное уменьшение емкости с 80 до 13 мг Мо/г Т-5 происходит симбатно с уменьшением

удельной поверхности сорбента  $S_{уд}$ . Тогда как значимого уменьшения величины  $k_d$  не происходит, что означает только одно – параметр сорбционного средства  $q$  возрастает с ростом температуры термообработки, первыми отжигаясь самые неселективные группировки с наибольшей емкостью.

Типичные изотермы сорбции молибдена из растворов 1 моль/л азотной кислоты, 0,1 моль/л серной кислоты и азотнокислых растворов различной кислотности на сорбентах Т-5, Т-52 приведены на рис. 2.10, 2.11. При построении изотерм сорбции из азотнокислых растворов различной кислотности (рис. 2.10) использовали сорбент марки Т-5(200), определение концентрации молибдена проводили по твердой фазе сорбента на рентгенофлуоресцентном спектрометре Quant'x фирмы Thermo Scientific.

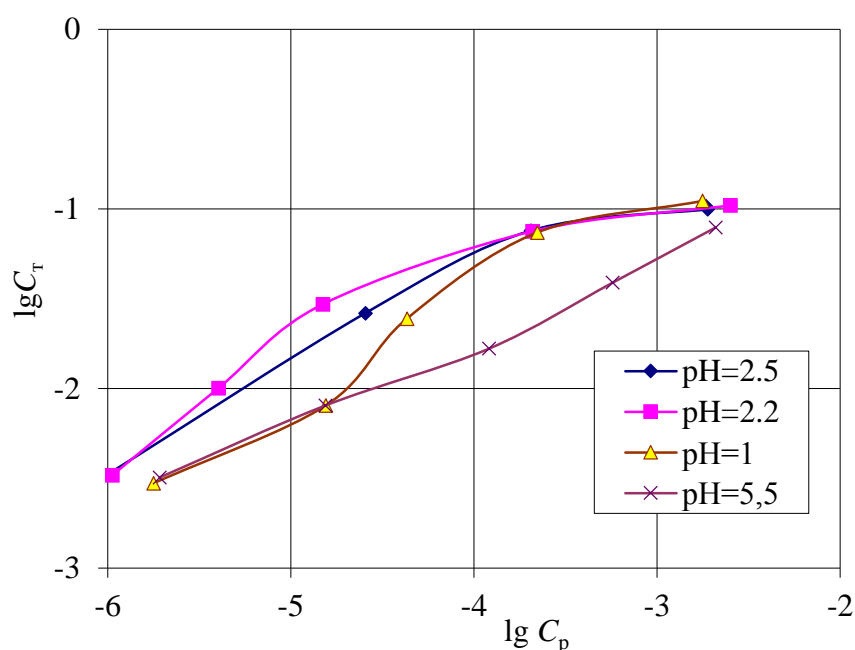


Рис. 2.10 – Изотермы сорбции молибдена « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбента марки Т-5(200) при различных рН раствора

Анализ изотерм на рис. 2.10 показывает слабую зависимость максимальной емкости от значения рН растворов в интервале 1–5,5. Ход зависимостей « $\lg C_T - \lg C_p$ » аналогичен ранее полученным результатам с радиоактивным метчиком Мо-99. Результаты, приведенные здесь, соответствуют концентрациям Мо, находящимся далеко за областью выполнения закона Генри ( $C_p$  более  $10^{-5}$  моль/л). Тем не менее, при исходной концентрации молибдена 29 мг/л получены значения  $k_d \sim 1000$  мл/г, что характеризует сорбент Т-5 как очень специфичный к Мо, наибольшую специфичность сорбент проявляет при рН 2,2–2,5, максимальные  $k_d$  более 3000 мл/г, что соответствуют максимуму содержания формы  $H_2MoO_4$ .

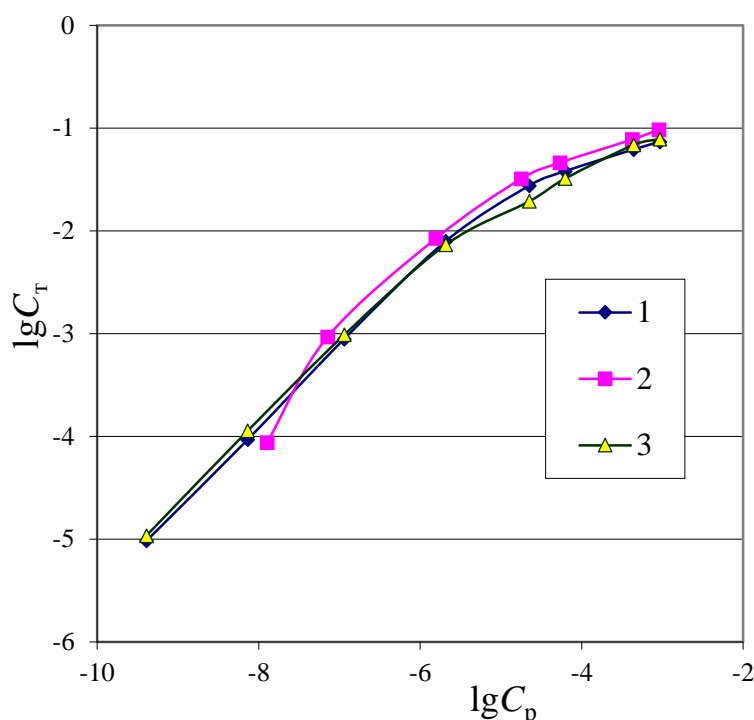


Рис. 2.11 – Изотермы сорбции  $^{99}\text{Mo}$  « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбента марки Т-52 (450) в азотнокислой (1 моль/л, кривая 1) и сернокислой (0,1 моль/л, кривая 2) средах, кривая 3 теоретический расчет аппроксимации кривой 1

На рис. 2.11. приведены типичные изотермы « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ » в более широком концентрационном диапазоне молибдена. По стандартной процедуре, исходя из аналогичных предположений как для табл. 2.10, обработали типичные изотермы, в том числе и приведенные на рис. 2.11. Анализ уравнений линейной регрессии (смотри табл. 2.11) показывает сложную зависимость коэффициентов распределения молибдена и углового наклона изотерм от концентрации молибдена и свидетельствует, что природа и концентрация электролита значимо не влияют на ход зависимости.

Таблица 2.11 – Уравнения линейной регрессии « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ » для разных концентрационных диапазонов для сорбентов прокаленных при 450 °С

№	Сорбент (среда)	Значения параметров уравнения $\lg k_d + a \cdot \lg C_p$		
		$C_{\text{уч}} < 10^{-5} \text{ M}$	$10^{-5} \text{ M} < C_{\text{уч}} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$C_{\text{уч}} > 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
1	Т-5 (1 моль/л $\text{HNO}_3$ )	$(3,6 \pm 0,9) + (0,88 \pm 0,10) \lg C_p$	$(0,55 \pm 0,20) \lg C_p$	$(0,45 \pm 0,30) \lg C_p$
2	Т-52 (1 моль/л $\text{HNO}_3$ )	$(3,0 \pm 0,9) + (0,80 \pm 0,20) \lg C_p$	$(0,55 \pm 0,1) \lg C_p$	$(0,45 \pm 0,30) \lg C_p$
3	Т-52 (0,1 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	$(3,4 \pm 2,0) + (0,9 \pm 0,3) \lg C_p$		$(0,30 \pm 0,02) \lg C_p$

В пределах погрешности определения параметров уравнения « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ » для всех полученных изотерм сорбции на втором и на третьем участке значения  $a$  совпадают.

На первом участке для микроконцентраций молибдена угловой коэффициент для всех изотерм сорбции « $\lg C_T - \lg C_p$ » близок к единице, тогда как с ростом концентрации молибдена он становится значимо меньше единицы. Совокупность всех результатов позволяет надежно установить факт не выполнения закон Генри при концентрациях молибдена более  $10^{-5}$  моль/л. Ранее уже говорилось о том, что причиной не выполнения закона Генри нельзя принять химическую неоднородность молибдена. Тем более, что в растворах азотной и серной кислоты молибден представлен лабильными формами, перераспределение между которыми не лимитирует процесс сорбции в статических условиях и не может являться причиной не выполнения закона Генри для микроконцентраций молибдена до концентрации  $C_{ucx} > 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Таким образом, наиболее вероятной причиной следует признать неоднородность сорбента.

Результаты определения статической обменной емкости в зависимости от значения pH раствора приведены в сводной табл. 2.12.

Таблица 2.12 – Сводная таблица значений статической обменной емкости сорбентов Т-5 (и Т-52<sup>1</sup>) в зависимости от кислотности нитратного (и сульфатного<sup>2</sup>) раствора и температуры прокалки

Кислотность, pH	Т °С обр			
	200	450	750	900
	Г, мг Мо/г			
3 моль/л	73±10	50±10	20±3	6±2
3 моль/л		80	27	13
1 моль/л		75±10 <sup>(2)</sup>		
pH=1	110±10 <sup>(1,2)</sup>	90±10 <sup>(1,2)</sup>		
pH=2	110±10	70±10	25±5	6±2
pH=2,2	104±10			
pH=2,5	103±10			
pH=5,5	78±10			
pH=6	95±10	63±10	20±3	5±2

Анализ табл. 2.12 показывает слабую зависимость емкости сорбентов Т-5 и Т-52 от кислотности растворов, при большой концентрации кислоты емкость чуть убывает, а в диапазоне pH от 1 до 6 остается практически без изменений, что полностью соответствует ходу зависимости « $\lg k_d - pH$ ». Это можно объяснить следующим образом. По мере поступления Мо в фазу сорбента, в разных формах в соответствии со значением pH, происходит перестройка до молекулярного комплекса молибдена, как испытывающего самую незначительную конкуренцию со стороны заряженной поверхности титана. Об этом и свидетельствует результат соответствия занимаемой поверхности молибденом и общей поверхности сорбента (табл.2.10). В дальнейшем молекулярный комплекс при

соответствующих концентрациях в поверхностной фазе может превращаться в молибдат титана (уравнени 1-4). С влиянием температуры обработки и соответственно удельной поверхности титана все аналогично табл.2.10, хотя имеются систематические отклонения между различными экспериментами. По сорбционной емкости сорбенты Т-5 и Т-52 в пределах погрешности не отличаются друг от друга. При заполнении удельной поверхности гидроксида титана  $100 - 150 \text{ м}^2/\text{г}$  монослоем молибдена реализуется максимальная емкость  $\sim 0,1 \text{ г/г}$ .

Обработку полученных изотерм « $\lg C_T - \lg C_p$ » проводили по модели неоднородного сорбента, исходя из предположения, что гидроксид титана обладает несколькими ионообменными группировками и каждая характеризуется своей величиной коэффициента распределения ( $k_{dj}$ ) и предельной емкости ( $\Gamma_j$ ). Концентрация молибдена в фазе сорбента в этом случае будет равна сумме концентраций молибдена для каждой ионообменной группировки:

$$C_T = \sum (k_{dj} C_p / 1 + q_j C_p), \quad (11)$$

где  $C_T$  – равновесная концентрация молибдена в фазе сорбента,  $C_p$  – равновесная концентрация молибдена в растворе,  $k_{dj} = q_j \Gamma_j$  -коэффициент распределения для  $j$ -ой ионообменной группировки,  $q_j$  – параметр сорбционного средства для  $j$ -ой ионообменной группировки;  $\Gamma_j$  – предельная емкость для  $j$ -ой ионообменной группировки. Уравнение (11) предполагает последовательное заполнение молибденом сначала сорбционных центров с максимальной сорбционной активностью ( $q_1$ ), затем по мере их заполнения инициируется заполнение сорбционных центров с меньшей сорбционной активностью ( $q_2$ ) и так далее, поэтому при достаточно большой разнице в величинах  $k_{dj}$  можно ожидать ступенчатый характер кривой « $\lg C_T - \lg C_p$ », по положению каждой ступени могут быть оценены величины  $\Gamma_j$ . При таком сценарии развития сорбционных процессов угловой коэффициент зависимости « $\lg C_T - \lg C_p$ » должен быть меньше единицы, а угловой коэффициент зависимости “ $\lg \varepsilon - \lg [m]$ ” должен быть равен единице, что мы и наблюдаем рис. 2.8. По данным потенциометрического титрования у Т-5 при температуре обработки более  $600^\circ\text{C}$  наблюдается наличие двух обменных центров и при подобии всех кривых « $\lg C_T - \lg C_p$ » для Мо в диапазоне температур обработки от  $200$  до  $900^\circ\text{C}$ , можно предположить его поглощение на двух обменных центрах. На основании графической разбивки изотермы « $\lg C_T - \lg C_p$ » легко выделить первый прямолинейный участок с соблюдением закона Генри  $k_d \sim 10^4 \text{ мл/г}$  и касательную к полочке максимальной емкости

сорбента  $\Gamma \approx 0,08$  г/г. Принимая во внимание полученные величины, по уравнению (11) провели методом итераций аппроксимацию изотерм « $\lg C_T - \lg C_p$ » для двух ионогенных групп. Впрочем, аппроксимация и для трех ионогенных групп сорбента дает аналогичный результат (данный случай более вероятен для изотерм, полученных при температуре обработки сорбентов до 450°C). Следует отметить, что аппроксимация изотерм по уравнению (11) для одной обменной группы не описывает экспериментальные кривые. Пример результата аппроксимации изотерм « $\lg C_T - \lg C_p$ » из табл. 2.11 для двух и трех обменных центров приведен в табл. 2.13.

Таблица 2.13 – Результаты аппроксимации изотерм « $\lg C_T - \lg C_p$ » по уравнению (11)

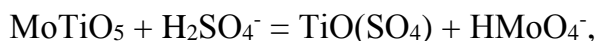
№	Сорбент	$j=$	$\Gamma_j$ , г/г	$k_{dj}$ , мл/г	$q_i$
1	Т-5 1 моль/л HNO <sub>3</sub>	1	0,0005	40000	8,0 E+08
		2	0,09	2000	2,2 E+04
2	Т-52 1 моль/л HNO <sub>3</sub>	1	0,0001	40000	4,0E+08
		2	0,005	25000	5,0E+06
		3	0,08	500	6250
2	Т-52 1 моль/л HNO <sub>3</sub>	1	0,0005	25000	5,0 E+07
		2	0,075	2000	2,6 E+04
3	Т-52 0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,006	12000	2,0 E+08
		2	0,08	2000	2,5 E+04

Из табл. 2.13 видно, что оба сорбента могут обладать двумя (тремя) типами сорбционных центров, для первого из которых ( $j=1$ ) значение  $k_{d1}$  лежит в диапазоне от  $2,10^4$  до  $4,10^4$  мл/г, что совпадает с результатами, полученными из зависимости « $\lg k_d - pH$ » и по первому участку изотермы « $\lg C_T - \lg C_p$ ». Второй тип сорбционных центров характеризуется значением  $k_{d2} = (1 - 3) 10^3$  мл/г. Для трех ионогенных групп расчетные величины  $k_{di}$  и  $\Gamma_j$  не сильно отличаются от значений для двух групп. Оценки расчетных величин  $k_{dj}$  подтверждаются экспериментальными результатами, и характеризуют сорбенты марки Т-5 и Т-52 как имеющие практически одинаковую и высокую специфичность к молибдену.

## 2.8. Влияние концентрации урана и солевого фона на сорбционное поведение молибдена

Для выяснения влияния концентрации анионов и катионов на сорбцию молибдена гидроксидными сорбентами марки «Термоксид» получены зависимости коэффициента распределения <sup>99</sup>Mo от концентрации солевого фона на примере сульфатов аммония, натрия и урана (рис. 2.12). Полученные ранее результаты исследования зависимости коэффициента распределения <sup>99</sup>Mo от величины pH позволяют сделать вывод о сорбции

молибдена как по катионообменному, так и по анионообменному механизму в зависимости от кислотности среды. Поскольку с изменением концентрации урана в растворе изменяется и концентрация анионов серной или азотной кислот, то снижение  $k_d$  с ростом концентрации урана (а, следовательно, и аниона) можно объяснить конкуренцией как анионов, так и катионов за сорбционный центр:



аналогично можно рассмотреть реакцию катионного обмена типа:

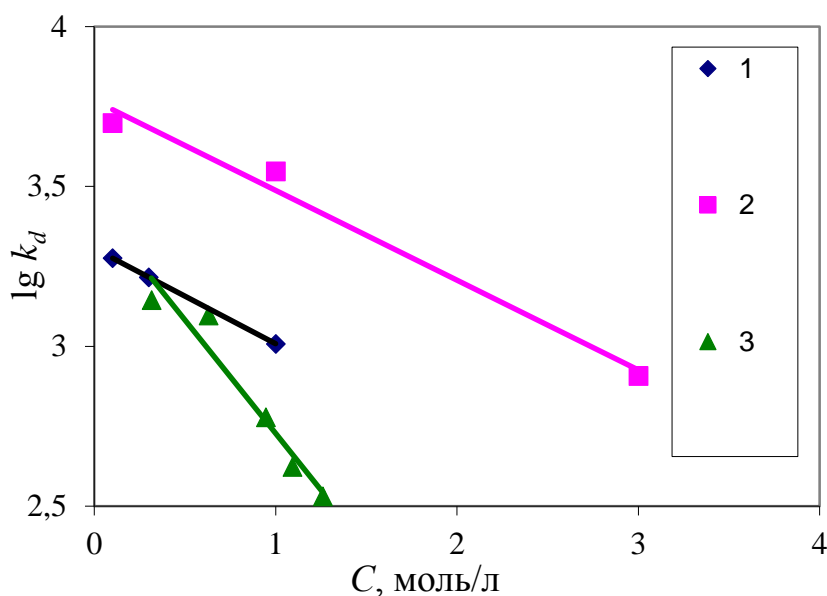
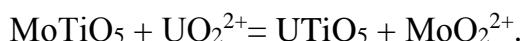


Рис. 2.12 – Влияние концентрации солевого фона на величину  $k_d$  для молибдена при  $\text{pH}=1$ . 1–сульфат натрия, 2–сульфат аммония, 3 –сульфат уранила

Даже для такого слабокислотного катионообменника как гидроксид титана, в кислой среде ( $\text{pH}=1$ ) и одинаковой концентрации сульфат иона мы наблюдаем уменьшение сорбции молибдена при изменении природы катиона. Этот факт можно объяснить только катионообменным поглощением Mo. Как видим, наибольшее уменьшение специфичности наблюдаем для сульфата уранила, наименьшее для сульфата аммония – типичный ряд специфичности для слабокислотного катионита.

## 2.9. Кинетика сорбции молибдена сорбентом Т-5

Для получения дополнительной информации о сорбируемых формах молибдена в дополнение к статическим закономерностям были привлечены результаты исследования кинетики сорбции.



В процессе сорбции радионуклида неорганическими сорбентами можно выделить несколько разделенных во времени и пространстве последовательных стадий, основными из которых являются стадии массопереноса и стадии химического взаимодействия, как в объеме раствора, так и в фазе сорбента [95, 96]. Совокупное рассмотрение всех стадий процесса сорбции трудно осуществимо, поэтому обычно прибегают к упрощениям, используя принцип лимитирующей стадии. В случае последовательных реакций – это элементарная стадия с константой скорости, намного меньше констант скоростей для других последовательных стадий.

При сорбции микроколичеств сорбата (при концентрациях менее  $10^{-5}$  моль/л, для Мо это 1 мг/л) внутри диффузионные затруднения мало вероятны, так как мы имеем дело не только с разбавленными растворами, но и с высокоспецифичными сорбентами, степень заполнения сорбционных центров близка к нулю. По этим причинам следует ожидать, что кинетика сорбции микроколичеств молибдена гидратированными оксидами должна подчиняться внешне диффузионным закономерностям.

Стадия химического взаимодействия (ионообменная реакция) протекает обычно весьма быстро. Относительно медленные процессы – диффузия вещества в жидкости, еще медленней происходит диффузия в пористом твердом теле и тем более в сплошной твердой среде. Следовательно, для процессов межфазового распределения стадии массопереноса оказывают определяющее влияние на скорость сорбции. Поэтому анализ кинетики сорбции проводят с широким привлечением теории диффузии [97,98].

Кроме стадий массопереноса накопление микрокомпонента неорганическим сорбентом могут лимитировать процессы в объеме раствора, происходящие за пределами ламинарного диффузионного слоя. В частности, скорость перераспределения между сорбирующимися и несорбирующимися формами состояния сорбата в растворе конечна и это может влиять на кинетику межфазного распределения. Такой режим процесса сорбции назван в литературе внешнекинетическим [99]. Изменяя параметры сорбционной системы (кислотность, концентрацию комплексообразователей и т.д.) можно изменять соотношение скоростей перераспределения несорбируемых форм в сорбируемые и скорости сорбции, и тем самым регулировать степень инертности или лабильности сорбата [100–101].

Для выяснения лимитирующей стадии процесса межфазового распределения радионуклидов кинетический эксперимент проводят либо методом неограниченного

объема (иначе называют его "методом тонкого слоя"), либо методом ограниченного объема раствора. В первом случае через слой частиц сорбента непрерывно пропускают поток раствора с постоянной концентрацией и скоростью. Для достаточно тонкого слоя сорбента концентрацию сорбата в растворе можно считать постоянной и равной исходной. Метод неограниченного объема обычно используют для определения констант скорости сорбции ( $\beta_c$ ) и коэффициентов диффузии.

Для выявления влияния форм состояния микрокомпонента в растворе на кинетику сорбции необходимо извлечение сорбата в фазу сорбента примерно на 90–95%, т.е. процесс следует осуществлять методом ограниченного объема [99].

Исследования кинетики сорбции проводили методом ограниченного объема. Существует значительное количество работ, в которых проведен анализ кинетических кривых в координатах « $-\ln(1-F) - t$ » с выявлением лимитирующих стадий и определения механизмов торможения процесса сорбции [97, 100–102].

Многостадийность процесса сорбции, с резким различием скоростей его разных стадий, часто наблюдается на практике. Так в простейшем случае сорбции химически однородного сорбата кристаллическим сорбентом наблюдаются только две стадии: внешняя диффузия в ламинарной пленке жидкости на поверхности сорбента и внутренняя диффузия в твердом регулярном теле. Такая модель кинетики сорбции рассмотрена в работе [103], авторы выделили две стадии сорбции стронция на кристаллических сорбентах, быстрая до  $\sim 100$  с поверхностная диффузия и медленная до  $10^6$  с внутренняя диффузия в кристаллическом теле. Авторы предлагают математический аппарат для учета размера первичных кристаллитов твердой фазы, пористости и других особенностей твердой фазы, которые будут определять кинетику сорбции. Показано, что коэффициент диффузии стронция в грануле пористого сорбента на три порядка выше коэффициента диффузии для непористого сорбента [103].

Кроме диффузионных стадий накопление микрокомпонентов неорганическим сорбентом могут лимитировать процессы, происходящие за пределами диффузионного слоя сорбента в объеме раствора. Следовательно, проводить анализ кинетики сорбции невозможно без учета форм состояния микрокомпонента в растворе, из которого происходит сорбция. Скорость перераспределения между формами состояния конечна, что может влиять на кинетику межфазного распределения [99–102].

В литературе регулярно приводятся результаты исследования форм состояния

методами кинетики сорбции. Так в работе [104] приведены кинетические кривые, расчетные и экспериментальные данные по изменению констант скорости сорбции урана в зависимости от концентрации карбонат-иона, полученные при исследовании сорбции урана из имитата морской воды тонкослойным гидроксидом титана. Из приведенных данных следует, что кинетику сорбции урана из морской воды в целом лимитирует скорость диссоциации трикарбонатного комплекса уранила с образованием сорбирующихся гидроксоформ.

Методами кинетики и статики сорбции установлено извлечение карбонатных комплексных форм кобальта тонкослойным сульфидом цинка. Кобальт в морской воде является неоднородным сорбатом и на кинетических кривых “ $-\ln(1-F) - t$ ” имеются три участка с различными наблюдаемыми скоростями сорбции, соответствующие предполагаемым извлекаемым формам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoHCO}_3^+$ ,  $\text{CoCO}_3$ . Предполагаемые комплексные ионы выбраны на основании термодинамического расчета форм состояния для микроконцентраций кобальта [105].

В общем случае многостадийный процесс с несколькими различными скоростями на каждой стадии можно описать уравнением изотермы кинетики сорбции в виде суммы экспонент, каждая из которых отвечает за процесс сорбции, протекающий со своей скоростью:

$$1 - F = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\gamma_i t}, \quad (12)$$

где  $A_i$  – доля соответствующей  $i$  – ой формы сорбата в сорбенте,  $\gamma_i$  – константа скорости сорбции  $i$  – ой формы,  $n$  – число стадий

Следует дать некоторые комментарии по использованию величины константы скорости сорбции. Константа скорости сорбции  $i$  – ой формы  $\gamma_i$  определяет скорость процесса на соответствующем  $i$  – ом участке кинетической кривой, который лимитируется одним процессом ( $i=1$  внешняя диффузия,  $i=2$  внешнекинетический режим и  $i=3$  внутренняя диффузия). Константа скорости сорбции  $\gamma_i$  может быть вычислена по экспериментальным результатам путем аппроксимации всех участков кинетической кривой по ур. (12). Тогда как  $\gamma_{\text{эфф}}$  – эффективная константа скорости сорбции определяется графически из уравнения линейной регрессии  $-\ln(1-F) = (\gamma_{\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{\text{эфф}}) t + (b \pm \Delta b)$  для одного прямолинейного участка. Эффективная константа скорости на  $i$  – ом

участке содержит в себе вклад всех механизмов торможения процесса сорбции. В общем случае коэффициенты  $A_i$  в уравнении вида (12), определяют долю сорбата в сорбенте в равновесных условиях, извлекаемого на соответствующей стадии  $F=1=\sum A_i$ . Обработка экспериментальных результатов, выделение линейных участков в координатах « $-\ln(1-F) - t$ », позволяет найти величины  $b_i$  и определить  $A_i$ . По величине  $b_i$  рассчитываем  $A_i = (\exp(-b_i))$ , соответственно  $A_1$  и  $S_1$  рассчитываем из уравнения материального баланса.

Кинетические зависимости обработаны в координатах « $-\ln(1-F) - t$ », где  $F$  – степень достижения сорбционного равновесия. Степень достижения равновесия определяли по формуле  $F=S_t/S_\infty$ , где  $S_t$  – степень сорбции в момент времени  $t$ ,  $S_\infty$  – степень сорбции в равновесных условиях. Во всех экспериментах  $S_\infty$  брали как значение степени сорбции, рассчитанное из величины  $k_d$  для данных условий (для заданного соотношения массы сорбента и объема раствора), т.е. подразумевается значение  $S_\infty$ , близкое к истинному термодинамическому равновесию.

При исследованиях кинетики сорбции использовали сорбент марки Т-5(450). Во всех экспериментах по кинетике сорбции отношение  $V/m = 100$  мл/г. В растворе электролита 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  с помощью буфера готовили заданное значение pH, результирующая концентрация ацетат-ионов составляла 0,05–0,1 моль/л, затем вносили сорбент и перемешивали в течение 15 минут. После чего измеряли значение pH раствора и вносили аликвоту этого же раствора со стабильным и радиоактивным молибденом. За время контакта фаз значение pH раствора практически не изменялось (изменение pH на 0,01–0,03). Наибольшую кислотность устанавливали раствором 3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

На первом этапе исследовали кинетические зависимости при различных скоростях перемешивания для азотнокислых растворов (pH=1) методом отбора проб раствора. Для этого из 100 мл раствора отбирали аликвоту объемом 10 мл и измеряли ее активность в течении 100 с (однократно) без остановки кинетического эксперимента, затем аликвоту возвращали в емкость. Кинетические зависимости сорбции Mo-99 из азотнокислого модельного раствора сорбентом Т-5 при различной скорости перемешивания представлены на рис. 2.13. При временах контакта фаз более 40 минут и при больших скоростях перемешивания наблюдали частичное разрушение гранул сорбента. В этом случае для разделения фаз использовали фильтрацию через бумажный фильтр.

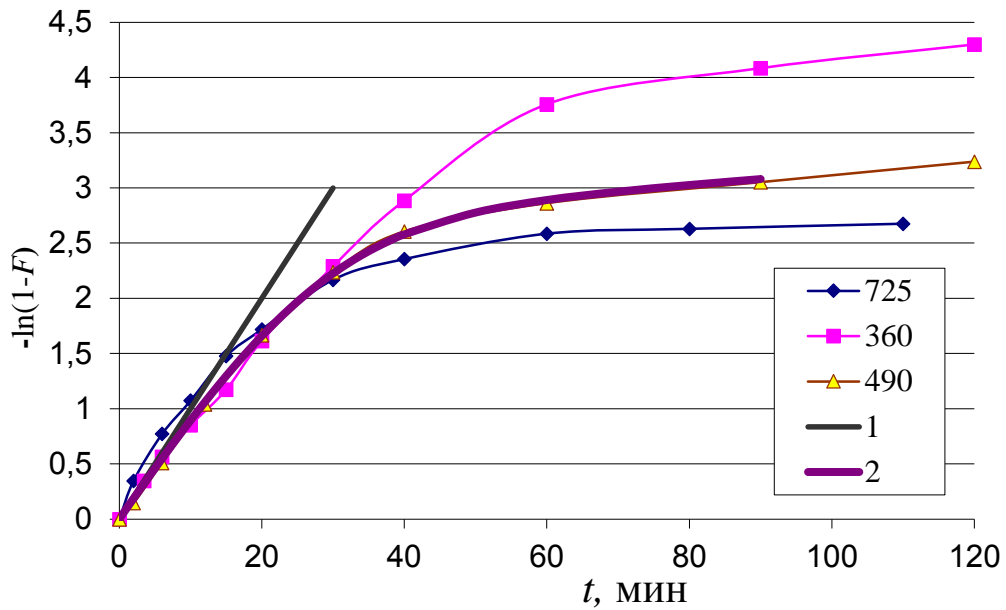


Рис. 2.13 – Кинетические зависимости сорбции Мо-99 из азотнокислого модельного раствора ( $\text{pH}=1$ , 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ ) неорганическим сорбентом Т-5 при различной скорости перемешивания, расчет по формуле (12): кривая 1 - при константе скорости  $\gamma_1=0,1$ , кривая 2 - при константах скорости  $\gamma_1=0,1$ ,  $\gamma_2=0,005$  и  $A_2=0,072$

Все кинетические зависимости исходят из начала координат, имеют экспоненциальный характер с двумя линейными участками в полулогарифмических координатах, начальный от нуля минут и конечный ближе к равновесию. Приняв, что на выделяемых нами временных участках скорость процесса сильно не изменяется (сохраняется линейность), всю кинетическую зависимость разбили на два участка: начальный от 0 до 20 мин, и последний линейный участок от 60 мин до равновесия. В табл. 2.14 приведены уравнения линейной регрессии  $-\ln(1-F)=(b\pm\Delta b)+(\gamma\pm\Delta\gamma)t$  для выбранных прямолинейных участков, а так же последнее значение сорбции ( $S$ ), зафиксированное в эксперименте. Расчетная кривая 2 рис. 2.13 по формуле (12), приведенная для аппроксимации результатов эксперимента при скорости перемешивания 490 об/мин свидетельствует о корректности принятого подхода и правильности алгоритма разбивки кинетической кривой на два участка.

Таблица 2.14 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99,  $S_\infty=0,96$  при  $k_d \approx 2000$  мл/г

Скор., об/мин	$t, 0 - 20$ мин		$t, 60 - 120$ мин		$S$	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_{1\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{1\text{эфф}}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{2\text{эфф}}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
360	$0,078 \pm 0,006$	$0,05 \pm 0,10$	$0,020 \pm 0,010$	$2,5 \pm 0,7$	0.95	0,082
490	$0,084 \pm 0,006$	$-0,01 \pm 0,05$	$0,003 \pm 0,002$	$2,7 \pm 0,4$	0.92	0,067
725	$0,095 \pm 0,020$	$0,10 \pm 0,10$	$0,005 \pm 0,003$	$2,5 \pm 0,1$	0.90	0,082

При сорбции микрокомпонентов первой стадией всегда будет внешняя диффузия

через ламинарный слой жидкости на поверхности гранул сорбента. Практически одновременно начинаются стадии – диффузии в поровом пространстве сорбента, для пористых материалов, и регулярном твердом теле. И, наконец, при наличии у сорбата несорбируемой формы и нескольких форм состояния добавится еще процесс внешнекинетического торможения в растворе.

В общем случае для двух стадий (двух участков кинетической кривой) коэффициенты  $A_1$ ,  $A_2$  в уравнении вида (12), определяют долю сорбата в сорбенте в равновесных условиях, извлекаемого на соответствующей стадии ( $F=1=A_1+A_2$ ). Обработка экспериментальных результатов, выделение линейных участков в координатах « $-\ln(1-F) - t$ », позволяет найти величины  $b_1$ ,  $b_2$  и определить  $A_1$ ,  $A_2$ . Зная значение  $S_\infty$  по величинам  $A_1$ ,  $A_2$  можно рассчитать долю сорбата, извлекаемого из раствора на соответствующей стадии. По величине  $b_2$  рассчитываем  $A_2=(\exp -b_2)$ , соответственно  $A_1=1- A_2$ . Для уравнения вида (12)  $S_1+ S_2= S_\infty$ , соответственно  $S_2=(\exp -b_2) S_\infty$  и  $S_1=S_\infty - S_2$ .

На первом, быстром, линейном участке скорость сорбции хоть и незначительно, но все таки увеличивается при увеличении скорости перемешивания, и кинетические кривые строго исходят из начала координат ( $b_1 \pm \Delta b_1 = 0$ ). Это может говорить о том, что в первый момент времени до 5–10 минут процесс сорбции молибдена в основном лимитирует внешняя диффузия. При таком малом приросте наблюдаемых констант скоростей сорбции  $\gamma_1$  в зависимости от скорости перемешивания лимитирующей стадией может являться и внешнекинетическая стадия, в нашем случае это скорость перераспределения между формами состояния молибдена.

Согласно рис. 1.2 при pH=1 в азотнокислых средах доля  $\text{MoO}_2^{2+}$  составляет  $\alpha_0 \approx 0,35$ ,  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$   $\alpha_1 \approx 0,55$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$   $\alpha_2 \approx 0,1$ . На основании исследований статистики сорбции предположено, что форма  $\text{MoO}_2^{2+}$  ( $\alpha_0 \approx 0,35$ ) не сорбируется гидроксидом титана, поверхность которого в кислых растворах заряжена положительно, тогда как гидролизованые ионы молибдена имеют высокую специфичность по отношению к гидроксиду титана и поглощаются сорбентом по механизму координационной сополимеризации. При предположении внешнекинетического торможении на второй медленной стадии в соответствии с уравнением (12) среднее значение  $b_2 = 2,50 \pm 0,4$  может являться оценкой доли в растворе несорбируемой формы состояния молибдена ( $\alpha_{0N} \approx 0,10 \pm 0,03$ ), в нашем случае это  $\text{MoO}_2^{2+}$  ( $\alpha_0 \approx 0,35$ ). Соответственно убыль из раствора

сорбирующихся форм молибдена должна сопровождаться превращением  $\text{MoO}_2^{2+}$  в гидроксокомплексы молибдена. Значительное превышение  $\alpha_0$  по сравнению с  $\alpha_{0N}$  скорее всего говорит в пользу того, что взаимопревращение форм молибдена друг в друга начинается уже с первых минут контакта фаз, а начиная с 20-ой минуты внешнекинетическое торможение становится доминирующим процессом. Действительно, уже к 20-ой минуте контакта фаз степень извлечения молибдена в фазу сорбента достигает  $S=0,75\pm 0,03$ , что превышает сумму долей всех предполагаемых сорбирующихся форм ( $\alpha_1+\alpha_2\approx 0,55+0,1=0,65$ ). На первом участке (до 40–60 мин.) константа скорости процесса взаимопревращения форм молибдена, по-видимому, слабо отличается от константы скорости сорбции, что и приводит к практически линейной зависимости кинетической кривой до 10–20 мин. и невозможности разделить внешне диффузионное и внешне кинетическое торможение, то есть эти стадии на участке от 5 до 40 мин идут совместно, и оба этих процесса описываются одной экспонентой с параметрами  $A_1$  и  $\gamma_1$  в уравнении (12).

На самом медленном участке кинетической кривой (после 60 минут) происходит значительное уменьшение скорости сорбции, связанное вероятно с особенностями строения твердой фазы гидроксида титана. Сорбент марки Т-5(450) является высокодисперсным пористым телом, имеющим глобулярное строение и относится к классу переходнопористых сорбентов, эффективный диаметр пор  $\sim 7,5$  нм. Наибольшая поверхность Т-5 образована за счет переходных пор ( $0,25$  см<sup>3</sup>/г). При этом все поровое пространство заполнено водным раствором, свойства которого должны отличаться от свойств внешнего раствора. Скорость сорбции молибдена на медленной стадии не зависит от скорости перемешивания, величины  $\gamma_2\pm\Delta\gamma_2$  и  $b_2\pm\Delta b_2$  в пределах погрешности результатов одинаковы для всех трех значений скорости перемешивания. Возможно, есть какие-то особенности строения поверхности гидроксида титана, определяющие значительное замедление процесса сорбции молибдена на временном интервале 60 – 120 мин. Вклад медленной стадии в долю извлекаемого Мо невелик, так отсекаемый отрезок  $b_2$  в среднем равен  $\sim 2,5$ , что соответствует степени сорбции молибдена на второй стадии 2 – 5 %.

Сорбент марки Т-5 является полифункциональным за счет наличия в составе гидроксида титана гидроксильных группировок с различной кислотной силой. Таким образом, внутридиффузионные затруднения могут наблюдаться даже для

микрoконцентраций, при заполнении самых специфичных сорбционных центров, дальнейшее извлечение компонента из раствора будет происходить по мере их освобождения со скоростью внутренней диффузии. Таким образом, вероятность внутридиффузионных затруднений нельзя отрицать с полной уверенностью без постановки дополнительных экспериментов.

Для оценки вклада внутренней диффузии провели эксперименты по определению зависимости скорости сорбции от крупности гранул сорбента (площади поверхности). Для этого в кинетических экспериментах использовали сорбент марки Т-5 с размером гранул 0,1–0,2 и 0,4–1 мм, ионную силу раствора задавали равной 1,0 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , значение  $\text{pH} = 5$ . Результаты экспериментов приведены на рис. 2.14 и в табл. 2.15. Ход зависимостей остался тем же, при значительно большей скорости сорбции. Кинетические кривые представляют собой сумму двух экспонент с еще более показательным наличием первого линейного участка с максимальным значением скорости сорбции (0–20 мин) и последнего линейного участка с наименьшим значением скорости сорбции (40–100 мин). Наблюдаем очень хорошую аппроксимацию экспериментальных результатов с помощью уравнения (12) кривая 2 рис. 2.14. Как следует из приведенных экспериментальных данных рис. 2.14 и табл. 2.15, размер гранул сорбента не оказывает влияния на скорость сорбции ни на одной из стадий сорбции, все величины  $\gamma_i$  и  $b_i$  не зависят от крупности сорбента.

Роль внутридиффузионного режима сорбции, обычно представляемого как диффузионные затруднения в пределах регулярной твердой фазы сорбента, можно считать незначительной при столь малом времени контакта фаз. Скорее всего, наиболее вероятной лимитирующей стадией на последнем временном этапе сорбции, должна быть диффузия молибдена в порах сорбента и преодоление электростатического сопротивления сорбируемым ионом двойного электрического слоя, сформированного на поверхности гидроксида титана.



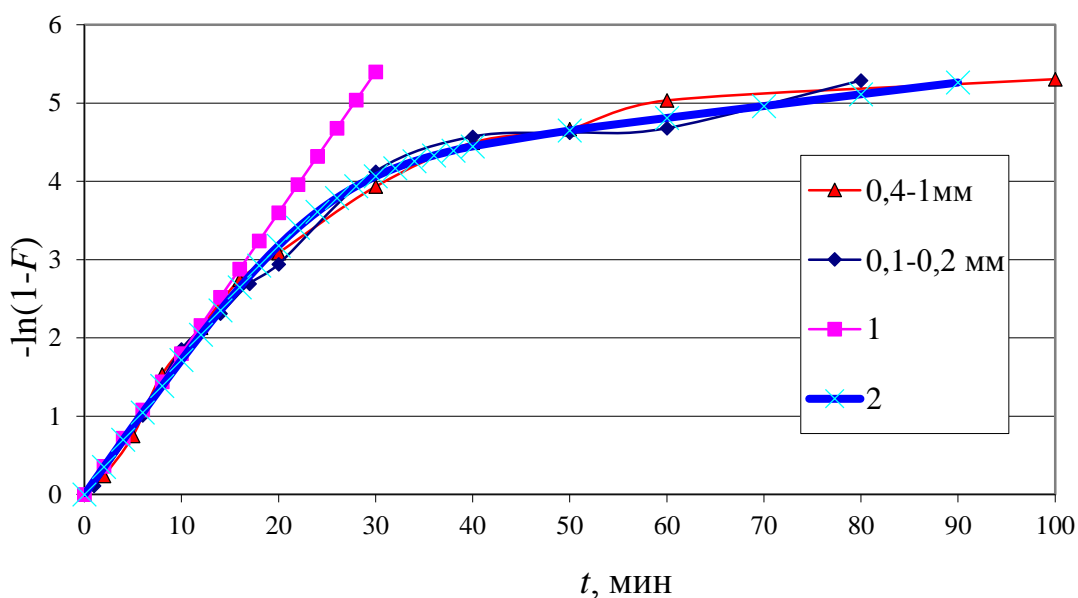


Рис. 2.14 – Кинетические зависимости сорбции Mo-99 из азотнокислого модельного раствора (рН=5, 1 моль/л NaNO<sub>3</sub>) неорганическим сорбентом Т-5 при разном размере гранул сорбента, расчет по формуле (12): кривая 1 константа скорости  $\gamma_1=0,18$ , кривая 2 константы скорости  $\gamma_1=0,18$ ,  $\gamma_2=0,015$  и  $A_2=0,02$

Таблица 2.15 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Mo-99 при разном размере гранул сорбента ( $S_\infty=0,99$ )

Размер гранул, мм	$t$ 0 – 20 мин		$t$ 40 – 100 мин		S
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$	
0,1-0,2	$0,17 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,1$	$0,015 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,5$	0,98
0,4-1	$0,17 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,1$	$0,015 \pm 0,01$	$3,7 \pm 1,0$	0,98

Согласно рис. 1.2 при рН=5 в азотнокислых средах доля  $MoO_4^{2-}$  составляет  $\alpha_4 \approx 0,75$ ,  $HM_oO_4^-$   $\alpha_3 \approx 0,24$  и  $H_2MoO_4$   $\alpha_2 \approx 0,01$ . Ранее предположено, что форма  $MoO_4^{2-}$  не сорбируется гидроксидом титана, поверхность которого в нейтральных и щелочных растворах заряжена отрицательно, тогда как гидролизованые ионы молибдена имеют высокую специфичность по отношению к гидроксиду титана и поглощаются сорбентом по механизму координационной сополимеризации. Отсекаемый отрезок  $b_2$  в среднем равен  $\sim 3,8$ , что соответствует доле молибдена, извлекаемого на второй стадии  $S_2 \sim 0,02$ , при  $S_\infty = 0,98$  соответственно на первую стадию остается  $S_1 = S_\infty - S_2 = 0,96$ . Таким образом, как и при рН=1, на первом участке до 20 минут идет перераспределение форм состояния молибдена. При рН=5 происходит превращение координационно насыщенного комплекса  $MoO_4^{2-}$  в гидроксокомплексы  $HM_oO_4^-$  и  $H_2MoO_4$ . При рН=5 вклад на последней стадии в долю извлекаемого молибдена становится еще меньше  $S_2 \sim 0,02$ .

Целесообразно сравнить кинетику сорбции молибдена из азотнокислых растворов

с кинетикой сорбции молибдена из уранилсульфатных растворов при различных скоростях перемешивания. Общий вид зависимостей для разных скоростей перемешивания одинаков, однако отличается от кинетических кривых, полученных для азотнокислых растворов (рис. 2.15). В случае сернокислых растворов кинетическая кривая также представляет собой сумму двух экспонент, следует ожидать и одинаковые механизмы торможения, как и в азотнокислых растворах. Сначала наблюдается первый, исходящий из начала координат прямолинейный участок, который в дальнейшем плавно превращается во вторую линейную зависимость. Результаты обработки кинетических кривых по принятому ранее алгоритму приведены в табл. 2.16. Для расчета кривой 2 по формуле (12) за основу взяли величины  $\gamma_2 = 0,0085$  и  $A_2 = 0,4$ , а значение  $\gamma_1 = 0,038$  подгоняли для наибольшего подобия с экспериментальной кривой для 490 об/мин, в отличие от азотнокислых растворов, для наиболее точного описания экспериментальной кинетической кривой пришлось кажущую константу скорости  $\gamma_1$  значительно увеличить относительно наблюдаемой (в  $\sim 1,5$  раза табл. 2.16).

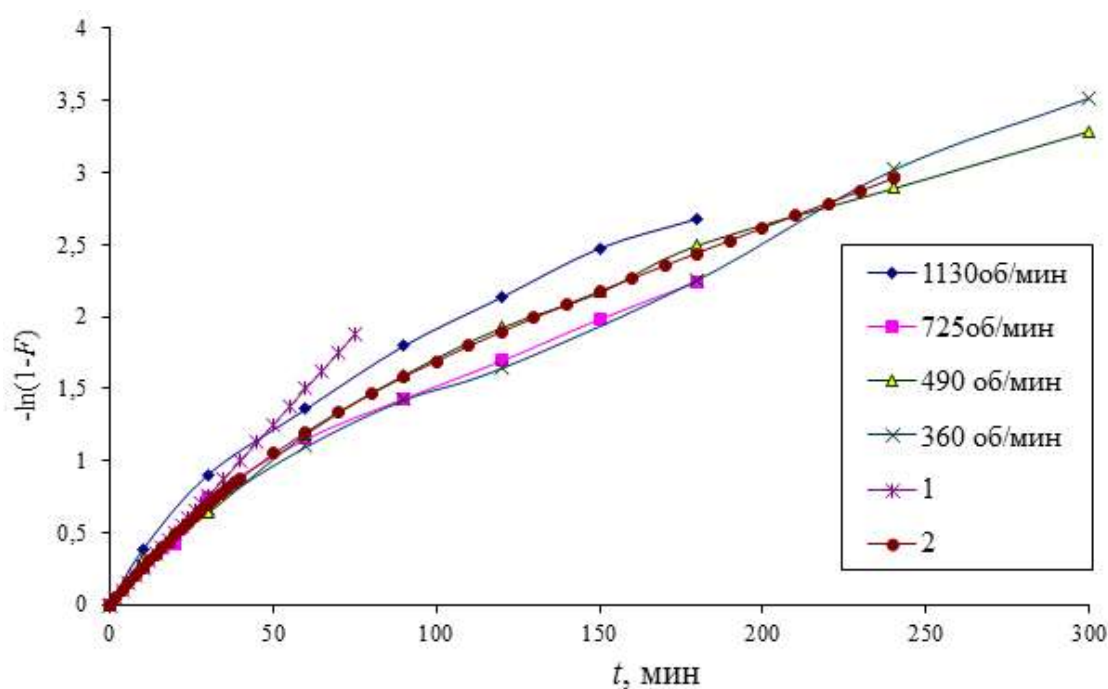


Рис. 2.15 – Типичные кинетические зависимости сорбции Мо-99 из уранилсульфатных растворов ( $C_u=180$  г/л,  $pH=1$ ) неорганическим сорбентом Т-5 при различных скоростях перемешивания, расчет по формуле (12): кривая 1 константа скорости  $\gamma_1=0,025$ , кривая 2 константы скорости  $\gamma_1=0,038$ ,  $\gamma_2=0,0085$ ,  $A_2=0,4$

Таблица 2.16 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 из уранилсульфатных растворов ( $S_\infty=0,90$ )

Скор., об/мин	t, 0 – 30 мин		t, 30 – 300 мин		S	exp(-b <sub>2</sub> )
	$\gamma_{1\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{1\text{эфф}}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{2\text{эфф}}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
360	0,02±0,02	0,02±0,01	0,011±0,001	0,40±0,20	0,89	0,67
490	0,02±0,01	0,04±0,06	0,0085±0,001	0,80±0,20	0,87	0,45
725	0,024±0,01	0,01±0,01	0,009±0,001	0,60±0,05	0,80	0,55
1130	0,029±0,01	0,03±0,05	0,011±0,002	0,76±0,15	0,82	0,47

Для уранилсульфатных растворов при pH=1 значительное увеличение скорости перемешивания не приводит к увеличению скорости сорбции на первом линейном участке кинетической кривой при уменьшении наблюдаемой константы скорости процесса до  $\gamma_1 \pm \Delta\gamma_1 = 0,02 - 0,03 \text{ мин}^{-1}$  практически в пять раз в сравнении с константой скорости для азотнокислых растворов при pH=1  $\gamma_1 \pm \Delta\gamma_1 = 0,10 \pm 0,02 \text{ мин}^{-1}$ . Эти факты свидетельствуют в пользу того, что константа скорости превращения несорбирующихся гидроксидом титана сульфатных комплексов в гидроксокомплексы молибдена ( $\beta_N$ ) так же примерно в пять раз меньше константы скорости сорбции молибдена ( $\beta_c$ ). Тем не менее, общий вид кинетической кривой (рис. 2.15) соответствует формальному уравнению (12), при сопоставимости констант  $\beta_N$  и  $\beta_c$  на первом участке до 40 минут.

Следовательно, по среднему отсекаемому отрезку  $b_2 = 0,75 \pm 0,10$  определяем степень сорбции на первой стадии  $S_1 \approx 0,5$ , которая с учетом одинаковых массы сорбента и объема раствора является мерой специфичности гидроксида титана к молибдену в сульфатных растворах. Равновесное значение степени сорбции молибдена из сульфатных растворов достигает  $S_\infty = 0,90$ , соответственно вклад последней стадии в сульфатных растворах самый значительный из рассматриваемых нами случаев  $S_2 = S_\infty - S_1 \sim 0,4$ . Таким образом, в сульфатных растворах преодоление двойного электрического слоя, сформированного на поверхности гидроксида титана, и диффузия молибдена в порах гранул сорбента процесс энергетически более затратный, чем в азотнокислых растворах. Как и в предыдущем случае, константа скорости сорбции  $\gamma_2$  и отсекаемый отрезок  $b_2$  не зависят от скорости перемешивания.

Еще одним способом определения режима процесса может быть анализ изменения наблюдаемой константы скорости процесса ( $\gamma$ ) от температуры. Для коэффициентов диффузии, констант скорости реакции ионного обмена, а так же и для констант скорости взаимопревращения форм состояния сорбата, выполняется уравнение Аррениуса:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \exp\{-E_a/RT\}.$$

Для ионов в воде или в водных растворах солей энергия активации диффузии  $E_a = 6 - 12 \text{ кДж/моль}$ . Энергия активации диффузии ионов в ионитах составляет  $24 - 40$

кДж/моль. Самое значительное ускорение процесса с повышением температуры наблюдается в случае, если сорбция протекает во внутри или внешнекинетическом режиме, т.е. лимитируется химической реакцией:  $E_a = 80 - 120$  кДж/моль [115].

В условиях значительного внешнекинетического торможения исследовали зависимость скорости сорбции от температуры при скорости перемешивания 490 об/мин. Общий ход зависимостей совпадает с данными на рис. 2.15. И в этом случае кинетические кривые представляют собой сумму двух экспонент. Результаты обработки кинетических кривых приведены в табл. 2.17.

Таблица 2.17 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 из уранилсульфатных растворов  $C_u=80$  г/л,  $pH=1$  ( $S_\infty=0,90$ )

T, °C	t, 0 – 20 мин		t, 40 – 100 мин		S	exp(-b <sub>2</sub> )
	$\gamma_{1\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{1\text{эфф}}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{2\text{эфф}}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
20	0,02±0,01	0,04±0,06	0,010±0,001	0,80±0,20	0,87	0,45
40	0,043±0,008	0,05±0,06	0,020±0,005	1,00±0,20	0,89	0,37
60	0,065±0,010	0,03±0,03	0,020±0,005	1,20±0,30	0,87	0,30

Увеличение температуры приводит к значимому увеличению скорости сорбции, значение  $\gamma_1$  увеличивается примерно в 3 раза от 0,02 до 0,065 мин<sup>-1</sup>, при этом полученная энергия активации для первой быстрой стадии составила  $E_a = 50 \pm 10$  кДж/моль. Данное значение энергии активации характерно для нижнего предела процессов, протекающих в кинетическом режиме. Можно предположить, что в сернокислых, как впрочем, и в азотнокислых растворах, на первом быстром участке процесс сорбции лимитирует внешне кинетическое торможение с незначительным вкладом внешней диффузии.

Возрос и отсекаемый отрезок,  $b_2 \approx 0,75$  до  $b_2 \approx 1,2$ , что соответствует уменьшению доли молибдена в растворе  $S_2$ , в результате торможения процесса сорбции на медленной стадии, от  $\sim 0,40$  до  $\sim 0,25$  ( $S_2 = S_\infty - S_1$ ) с ростом температуры.

На втором участке кинетической кривой скорость сорбции зависит от температуры незначительно ( $\gamma_2$  увеличивается с  $0,010 \pm 0,001$  до  $0,020 \pm 0,005$ ) при  $E_a = 10 \pm 5$  кДж/моль, величине характерной для диффузионных процессов в растворах, что подтверждает наше предположение о диффузии молибдена в порах гранул сорбента и преодоление двойного электрического слоя, сформированного на поверхности пор гидроксида титана.

Выбрав скорость перемешивания 490 об/мин и используя сорбент Т-5(450) ( $V/m = 100$  мл/г) вторым этапом изучали зависимость скорости сорбции от значения pH раствора.

Для изучения зависимости скорости сорбции от значения pH выбрали

азотнокислый раствор, в котором Мо представлен только в виде гидроксокомплексов, между которыми наблюдается подвижное равновесие, отсутствуют инертные несорбируемые формы. Совокупность полученных результатов с учетом рис. 1.2 для широкой области рН позволяет считать сорбирующимися гидролизованые координационно-ненасыщенные формы молибдена  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{HMoO}_4^-$ , формы  $\text{MoO}_2^{2+}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  приняты как несорбируемые (специфичность к гидроксиду титана намного меньше, чем для остальных). Наблюдение различных скоростей перераспределения несорбируемых форм в сорбируемые позволит нам идентифицировать эти формы в соответствии с их теоретическим распределением. Результаты кинетических исследований предполагают подтвердить эти предположения и, по возможности, выявить наиболее сорбируемую форму Мо.

В кинетических экспериментах использовали разные методики исследования скорости процесса сорбции, как с измерением активности отобранных проб раствора, методика описана ранее, так и с измерением активности сорбента без разделения фаз. Эксперименты по кинетическим исследованиям без разделения фаз проводили следующим образом. Стакан с раствором ставили на сцинтилляционный детектор NaI(Tl) 63x63, который в спектрометрическом режиме измерял молибден-99 по суммарному пику с  $E_\gamma=0,7395$  МэВ и  $E_\gamma=0,7779$  МэВ. В расчетное время останавливали мешалку, сорбент опускался на дно, после чего измеряли его активность. Время измерения не входило во время контакта фаз. Вклад активности сорбента и раствора в регистрируемую скорость счета учитывали расчетным путем как описано в работе [106]. Данный способ показал свою эффективность для определения скорости процесса сорбции Мо на первой быстрой стадии до 20–0 минут.

Исследовали зависимость скорости сорбции молибдена от значения рН раствора в условия значительного внешнекинетического торможения. Типичные результаты приведены на рис. 2.16, общий ход кинетических зависимостей аналогичен полученным ранее. Все кинетические зависимости исходят из начала координат ( $b_1 \pm \Delta b_1 = 0$ ), имеют экспоненциальный характер с двумя почти линейными участками, начальный от нуля и конечный ближе к равновесию. Как и ранее всю кинетическую зависимость разбили на два участка от 0 до 20 мин (от 0 до 10 мин для 1, 3 моль/л кислоты) и медленный линейный участок от 40–50 мин до равновесия.

В табл. 2.18 приведены уравнения линейной регрессии  $-\ln(1-F) = (\gamma_{\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{\text{эфф}}) t$

$+(b \pm \Delta b)$  для выбранных прямолинейных участков, последнее значение сорбции зафиксированное в экспериментах и доли сорбата в сорбенте, извлекаемого на медленном последнем участке  $\exp(-b_2)$ .

Таблица 2.18 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99

Кислотность	$t, 0-20$ мин		$t, 40-100$ мин		$S$	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
3 моль/л	$0,08 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,5$	0,9	0,22
1 моль/л	$0,09 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$1,7 \pm 0,1$	0,91	0,18
pH=1,0	$0,09 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,3$	0,92	0,067
pH=2,6	$0,13 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,3$	0,95	0,067
pH=4,5 и 5,5	$0,15 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$4,0 \pm 0,3$	0,97	0,018

Аппроксимация кинетических кривых в виде суммы двух экспонент в большинстве случаев адекватно описывает экспериментальные данные двумя линейными участками, где первый участок до 20 минут является общим для двух процессов, как правило, с большим вкладом внешнекинетического торможения. Таким образом, на самом деле мы имеем три стадии: внешнедиффузионное, внешнекинетическое торможение и диффузия молибдена в порах или преодоление электростатического сопротивления двойного электрического слоя, сформированного на поверхности пор сорбента. Описание экспериментальных результатов в виде суммы трех экспонент было бы логичным шагом. Следует отметить, что однозначно графически разбить экспериментальные кинетические кривые на три участка не представляется возможным, в отличие от разбивки на два участка. Для трех стадий требуется ужесточить критерий в процессе аппроксимации, для чего мы воспользовались расчетами форм состояния (рис. 1.2) и моделями сорбции молибдена. В табл. 2.19 приведены доли сорбируемых и несорбируемых форм для выбранных значений pH.

Таблица 2.19 – Доли сорбируемых и несорбируемых форм для выбранных значений pH согласно расчетам и моделям сорбции

Кислотность раствора	Сорбируемые формы, доля			Несорбируемые формы, доля
3 моль/л	$\text{MoO}_2\text{OH}^+$ $\alpha_1 \approx 0,05$			$\text{MoO}_2^{2+}$ $\alpha_0 \approx 0,95$
1 моль/л	$\text{MoO}_2\text{OH}^+$ $\alpha_1 \approx 0,14$			$\text{MoO}_2^{2+}$ $\alpha_0 \approx 0,86$
pH=1	$\text{MoO}_2\text{OH}^+$ $\alpha_1 \approx 0,55$	$\text{H}_2\text{MoO}_4$ $\alpha_2 \approx 0,1$		$\text{MoO}_2^{2+}$ $\alpha_0 \approx 0,35$

pH=2,6	$\text{MoO}_2\text{OH}^+$ $\alpha_1 \approx 0,11$	$\text{H}_2\text{MoO}_4$ $\alpha_2 \approx 0,8$	$\text{HMoO}_4^-$ $\alpha_3 \approx 0,09$	$\approx 0$
pH=4,5		$\text{H}_2\text{MoO}_4$ $\alpha_2 \approx 0,05$	$\text{HMoO}_4^-$ $\alpha_3 \approx 0,47$	$\text{MoO}_4^{2-}$ $\alpha_4 \approx 0,48$
pH=5,5			$\text{HMoO}_4^-$ $\alpha_3 \approx 0,1$	$\text{MoO}_4^{2-}$ $\alpha_4 \approx 0,9$

Аппроксимацию экспериментальных результатов проводили по уравнению (12) изотермы кинетики сорбции в виде суммы трех экспонент, каждая из которых отвечает за процесс сорбции, протекающий со своей скоростью.

Анализ табл. 2.18 показывает уменьшение доли несорбируемой формы  $\exp(-b_2)$  с увеличением значения pH, тогда как согласно табл. 2.19 зависимость должна иметь минимум при pH=2,6.

Выбор  $A_i$  – доли соответствующей  $i$  – ой формы сорбата в сорбенте и  $\gamma_i$  – константы скорости сорбции  $i$  – ой формы проводили по следующему алгоритму. Значения  $\gamma_3$  и  $A_3$  для самой медленной стадии определяем из результатов обработки кинетических кривых (табл. 2.18  $\gamma_{2\text{эфф}}$ ,  $b_2$ ), потому как это последняя стадия и другие стадии имеют здесь минимальный вклад. Следующим шагом определяем долю  $A_1$  сорбируемой формы (всех сорбируемых форм) на начало процесса по табл. 2.19. Соответственно доля несорбируемой, участвующей в перераспределении в сорбирующиеся формы, будет  $A_2 = 1 - A_3 - A_1$ . Таким образом, все доли заранее заданы и для наиболее правильной аппроксимации подгоняем значения констант скорости сорбции  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . Значения  $\gamma_1$  выбираем, исходя из максимального подобия начального участка экспериментальной кинетической кривой при фиксированном значении  $A_1$ . Затем аналогичным образом проводим процедуру для подгонки  $\gamma_2$  по среднему участку. Для максимального правдоподобия экспериментальной и расчетной кривой процедуру подгонки проводим последовательно несколько раз. При pH=2,6 алгоритм был несколько иным, потому как в этих условиях полностью отсутствует несорбируемая форма. Результаты аппроксимации при pH=2,6 для двух участков описывают результаты менее точно, чем для трех участков. В случае 3 участков можно предположить, что у каждой сорбируемой формы своя константа скорости сорбции. Впрочем, и во всех остальных случаях получается аналогичная ситуация, но мы имеем преобладающее содержание одной сорбируемой формы и остаток второй формы не вносит значимого вклада в результирующий процесс. Наиболее показательна эта ситуация с двумя сорбируемыми формами при pH=1 ( $\text{MoO}_2\text{OH}^+$   $\alpha_1 \approx 0,55$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$   $\alpha_2 \approx 0,1$ ). Результаты расчетов значений  $A_i$  и  $\gamma_i$  полученные

при аппроксимации экспериментальных результатов по уравнению (12) приведены в табл. 2.20 и кинетические зависимости, рассчитанные с их использованием, на рис. 2.16. Наблюдается удовлетворительная сходимость результатов аппроксимации с экспериментальными результатами, в пределах погрешности, для всех значений рН.

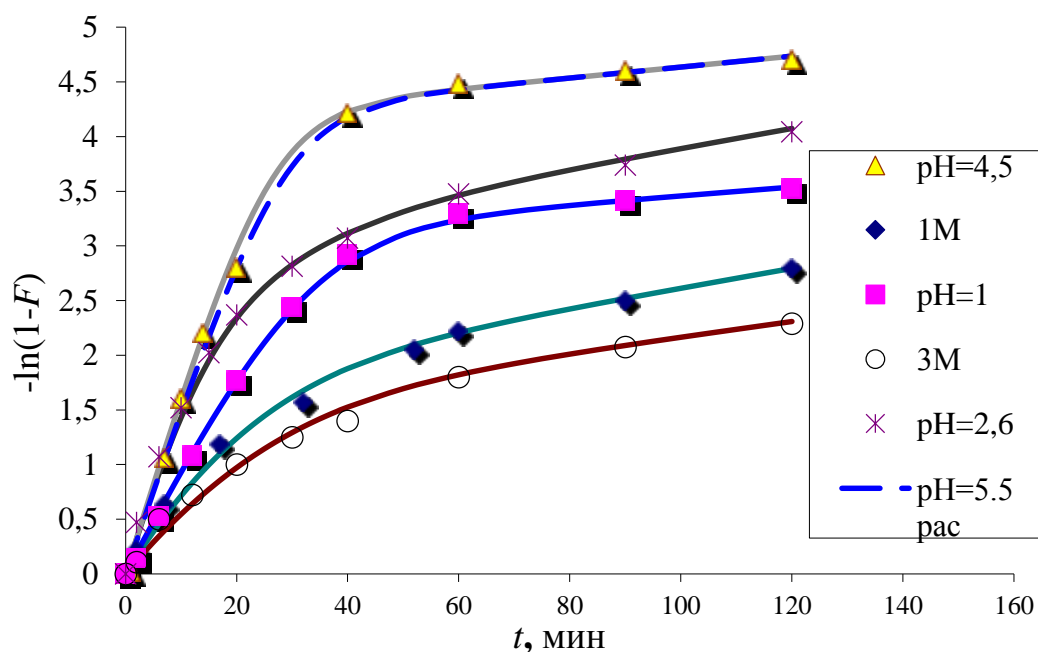


Рис. 2.16 – Типичные кинетические зависимости сорбции Мо-99 из модельного раствора неорганическим сорбентом Т-5 при различной кислотности раствора, измерение активности раствора. Точки - экспериментальные результаты, линии - расчет по ур. (12) данные табл. 2.20

Таблица 2.20 – Данные аппроксимации экспериментальных результатов по уравнению (12)

Кислотность	$\gamma_1$	$A_1$	$\gamma_2$	$A_2$	$\gamma_3$	$A_3$
3 моль/л	0,18	0,05	0,07	0,72	0,007	0,23
1 моль/л	0,18	0,15	0,08	0,67	0,009	0,18
pH=1	0,1	0,65	0,1	0,303	0,004	0,047
pH=2,6	0,19	0,8	0,07	0,15	0,009	0,05
pH=4,5	0,18	0,55	0,15	0,434	0,005	0,016
pH=5,5	0,18	0,1	0,15	0,884	0,005	0,016

При анализе результатов, приведенных в табл. 2.18 и 2.20, можно видеть, чем больше определяемая экспериментально величина  $\gamma_{iэфф}$ , тем больше будут аппроксимируемые значения  $\gamma_i$  и доли  $A_i$ .

Несомненна взаимосвязь результатов, представленных на рис. 2.16 и в табл. 2.18, 2.20, что свидетельствует о влиянии форм состояния Мо на кинетику сорбции. С увеличением значения рН скорость сорбции на первом участке 0–20 мин, (в основном



внешнекинетическое торможение) растет.

На рис. 2.17 приведена схема процесса сорбции с предполагаемыми константами скорости отдельных стадий (табл. 2.20). Для каждой стадии  $i$  от 1 до 3 при определенном значении рН торможение процесса сорбции будет происходить преимущественно с участием одной формы состояния молибдена. Целесообразно внутри каждой стадии определить скорости процесса с участием отдельных форм, это возможно при наличии процесса торможения при заданном значении рН. Так например:  $\gamma_{11}$  – константа скорости сорбции во внешнедиффузионном режиме первой сорбируемой формы  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\gamma_{21}$  – константа скорости сорбции, определяемая взаимопревращением несорбируемой формы  $\text{MoO}_2^{2+}$  в сорбируемую  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ .

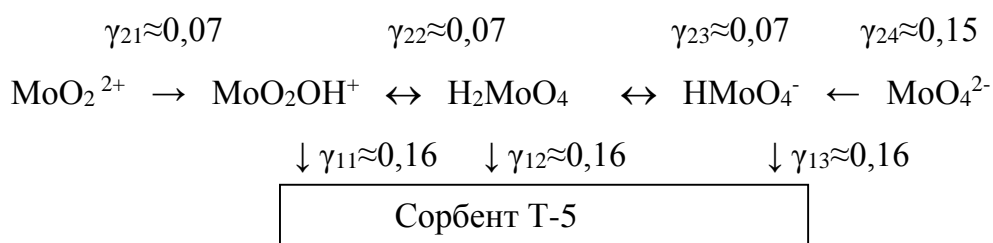


Рис. 2.17 – Схема процесса сорбции с указанием значений констант скорости отдельных стадий согласно нашим расчетам и моделям сорбции

Обсудим изменение величины  $\gamma_1$  (табл. 2.20), константы скорости (полученной по результатам аппроксимации экспериментальных кривых), с результатами  $\gamma_{1\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{1\text{эфф}}$ , величиной эффективной константы скорости сорбции на первом участке (табл. 2.18). Как видим, данные величины хоть и отражают один процесс сорбции, но имеют различные величины, в области рН=4.5–5.5 они примерно совпадают, тогда, как в кислой области значительно различаются. Это связано с вкладом в величину  $\gamma_{1\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{1\text{эфф}}$  двух (трех) процессов, тогда как значения  $\gamma_1$ , рассчитанные по уравнению (12), характеризуют только скорость своего процесса (внешняя диффузия). Наблюдается независимость константы скорости  $\gamma_1$ , определяющей скорость диффузии в ламинарном слое, от величины рН и набора сорбируемых и несорбируемых форм, кроме резкого единичного провала при рН=1, который не поддается объяснению. Такая ситуация возможна, если принять, что в растворе должна соблюдаться электронейтральность, на расстояниях превышающих размер молекул, то есть диффузия сорбируемых комплексов происходит в виде скомпенсированных нейтральных пар.

Соответственно проанализировали изменение константы скорости процесса

перераспределения несорбируемых форм в сорбируемые ( $\gamma_2$ , табл. 2.20). Имеем слабую взаимосвязь констант скорости внешнекинетического режима от форм состояния Мо. При  $\text{pH}=2,6$  нет несорбируемой формы, тогда как в 3 моль/л азотной кислоте доля несорбируемой формы  $\approx 0,95$ , а значение  $\gamma_{21}\approx\gamma_{22}$ . При  $\text{pH}=5,5$  наблюдается максимальная константа скорости взаимопревращения форм ( $\gamma_{24}\approx 0,15$ ) из координационно насыщенной несорбируемой формы  $\text{MoO}_4^{2-}$  в сорбируемый гидроксокомплекс  $\text{HMoO}_4^-$  при наибольшем присутствии в растворе несорбируемой формы  $\approx 0,90$ . Такой результат кажется трудно объяснимым. Так значение констант  $\gamma_{21}\approx\gamma_{22}\approx 0,07$ , отражающих скорость перераспределения несорбируемой  $\text{MoO}_2^{2+}$  формы в сорбируемую  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$  или молекулярную форму, значительно меньше значения  $\gamma_{24}\approx 0,15$ , которое определяет скорость перераспределения из координационно насыщенной несорбируемой формы  $\text{MoO}_4^{2-}$  в сорбируемый гидроксокомплекс  $\text{HMoO}_4^-$  (с точки зрения равенства сумм зарядов самих форм состояния скорости перераспределения должны быть одинаковы). Зато, согласно полученному результату, возможны одновременное перераспределение и сорбция нескольких форм состояния молибдена.

Таким образом, скорость сорбции на первом участке (определяемая экспериментальной величиной  $\gamma_{1\text{эфф}}\pm\Delta\gamma_{1\text{эфф}}$ ) зависит от  $\text{pH}$  раствора, заряда сорбируемых комплексов, заряда поверхности гидроксида титана (внешнедиффузионное торможение), доли несорбируемых форм и скорости их перераспределения в сорбируемые формы (внешнекинетическое торможение).

Анализ табл. 2.18 и полученные ранее результаты свидетельствуют, что на последнем, медленном участке эффективная константа скорости сорбции  $\gamma_{2\text{эфф}} = 0,010\pm 0,005$  практически не зависит от кислотности раствора и скорости перемешивания.

В дополнение исследовали зависимость скорости сорбции от концентрации солевого фона. При этом исходили из предположения, что изменение концентрации нитрат иона не должно приводить к значительному перераспределению форм состояния молибдена, по причине слабой способности комплексообразования молибдена с нитрат ионом, но должно приводить к изменению скорости сорбции за счет изменения количества заряженных ионов в двойном электрическом слое на поверхности гидроксида титана. Таким образом, при изменении распределения зарядов двойного электрического слоя на поверхности гидроксида титана должна наблюдаться зависимость скорости сорбции для заряженных сорбируемых форм, если они участвуют в процессе, от

концентрации солевого фона. Снимали кинетические зависимости в области  $pH=5,0\pm 0,5$ , где наблюдается максимальная скорость сорбции, и превалируют ионные заряженные формы молибдена (табл. 2.18, 2.19). Использовали разные концентрации раствора  $NaNO_3$  в присутствии ацетатного буфера: 1,0 моль/л; 0,3 моль/л; 0,05 моль/л. Коэффициенты уравнений линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции  $^{99}Mo$  сорбентом Т-5 и равновесные значения сорбции  $S$  приведены в табл. 2.21.

Таблица 2.21 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 при различных pH и концентрациях  $NaNO_3$

C, $NaNO_3$	pH	t, 0–20 мин		t, 40–100 мин		S
		$\gamma_{1эфф}\pm\Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1\pm\Delta b_1$	$\gamma_{2эфф}\pm\Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2\pm\Delta b_2$	
0,05 моль/л	4,50	0,17±0,01	0,01±0,01	0,01±0,005	4,5±0,5	0,97
0,3 моль/л	4,50	0,15±0,02	0,1±0,1	0,01±0,005	3,4±0,5	0,98
1 моль/л	4,50	0,14±0,03	0,01±0,1	0,01±0,005	4,0±0,3	0,97
0,05 моль/л	5,5	0,16±0,02	-0,05±0,10	0,01±0,005	4,7±0,3	0,98
0,3 моль/л	5,5	0,16±0,01	0,01±0,10	0,02±0,01	3,7±0,5	0,98
1 моль/л	5,5	0,16±0,02	0,03±0,10	0,01±0,005	4,7±0,3	0,98

Как видим, увеличение концентрации солевого фона, более чем на порядок, не приводит к значимому изменению эффективных констант скорости сорбции как на первом, так и на втором участке, все значения  $\gamma_{1эфф}\pm\Delta\gamma_{1эфф}= 0,16\pm 0,02$  мин<sup>-1</sup>,  $\gamma_{2эфф}\pm\Delta\gamma_{2эфф}$  и  $b_2\pm\Delta b_2$  в пределах погрешности одинаковы и совпадают с полученными ранее результатами. Объяснением подобного результата могут быть следующие ситуации: сорбируемые комплексы преодолевают ламинарный слой в виде незаряженных скомпенсированных ионных пар или заряд двойного электрического слоя на поверхности гидроксида титана больше определяется свойствами твердой фазы, чем концентрацией окружающего его раствора.

При использовании разных партий Мо-99, получаемого из хроматографического генератора  $^{99}Mo$ - $^{99m}Tc$ , иногда наблюдали невоспроизводимость результатов сорбционных экспериментов, проводимых в одинаковых условиях. В исследовании кинетики постарались более детально определить факторы, вызывающие невоспроизводимость сорбционных свойств гидроксида титана по отношению к молибдену. В качестве фактора исследовали «удельную активность молибдена», использовали Мо-99 высокой удельной активности, только что полученный генератор, и низкой удельной активности по прошествии 10–15 суток после получения генератора.

Вид кинетических кривых рис. 2.18 одинаков, меняется положение кривых, при относительно небольшом увеличении эффективной константы скорости сорбции на первом участке для Мо-99 с высокой удельной активностью.

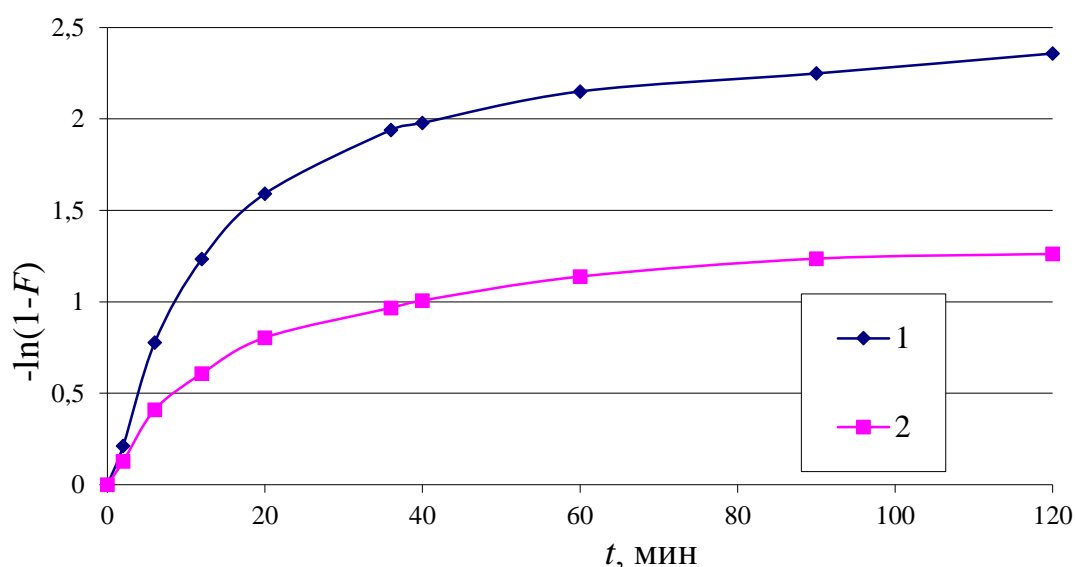


Рис. 2.18 – Кинетические зависимости сорбции Мо-99 из модельного раствора неорганическим сорбентом Т-5 при рН=1,5; 1 – молибден с высокой удельной активностью, 2– молибден с низкой удельной активностью, точки – экспериментальные результаты, линии – расчет по формуле (12): кривая 1 – константы скорости  $\gamma_1=0,16$ ,  $\gamma_2=0,005$  и  $A_2 = 0,17$ , кривая 2– константы скорости  $\gamma_1=0,12$ ,  $\gamma_2=0,003$  и  $A_2 = 0,4$

На втором участке кинетических кривых наблюдается независимость эффективной константы скорости от удельной активности используемого метки. Отсекаемый участок на оси ординат  $b_2$ , показывающий долю сорбируемого Мо на самом медленном участке при увеличении удельной активности молибдена увеличивается с  $1,0\pm 0,2$  до  $1,8\pm 0,1$ , что соответствует доле в сорбенте от 0,16 до 0,37 (табл. 2.22). Следовательно, по мере увеличения «удельной активности молибдена» происходит увеличение доли сорбируемой формы Мо, извлекаемой на первом быстром участке, возможно, уменьшается его доля в виде полимерных форм, которые в процессе сорбции перераспределяются в сорбируемые гидроксокомплексы. Вид кинетических кривых аналогичен зависимостям из сульфатных растворов, только с незначительно большими эффективными константами скорости сорбции  $\gamma_{1\text{эфф}}$ , ( $\gamma_{2\text{эфф}} = \text{const}$ ) и отсекаемыми участками  $b_2$  (рис. 2.18). Таким образом, при разных метках молибдена в растворе имеем различную долю и возможно различную природу форм состояния молибдена.

Таблица 2.22 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей

сорбции Мо-99 из модельного раствора неорганическим сорбентом Т-5 при рН=1,5, 1 – молибден с высокой удельной активностью, 2– молибден с низкой удельной активностью

	$t, 0-15$ мин		$t, 40-100$ мин		$S$	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
1	$0,08 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$1,8 \pm 0,1$	0,94	0,16
2	$0,07 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,05$	$0,005 \pm 0,003$	$1,0 \pm 0,2$	0,88	0,37

При возрастании скорости сорбции на первом и неизменной на втором участке в зависимости от удельной активности молибдена, доля хорошо сорбируемой формы, степень сорбции убывают и, следовательно, величина  $k_d$  значительно уменьшается для молибдена с низкой удельной активностью. По нашим оценкам, мы получали Мо-99 из г. Обнинска с удельной активностью  $10^9$  Бк/мг, что в лабораторных экспериментах будет соответствовать концентрации молибдена намного менее мг/л (или 1 мг/л как мы задавали в кинетических экспериментах). По прошествии 10–15 суток удельная активность составит  $10^3$  Бк/мг, что увеличит концентрацию молибдена в самом неблагоприятном случае до 10 мг/л, или  $10^{-4}$  моль/л. Согласно рис 1.3. концентрация молибдена  $10^{-4}$  моль/л не приводит к значимому изменению форм состояния и началу полимеризации во всем диапазоне значений рН. Возможно, существует и другое объяснение невоспроизводимости сорбционных свойств гидроксида титана по отношению к молибдену, в котором виновата не концентрация Мо, а технология его получения, а именно комплексообразование с остатками органики (Д2ЭГФК), влияние которой также растет с уменьшением активности Мо-99.

При обработке всего массива результатов (30 зависимостей « $-\ln(1-F) - t$ ») зависимости эффективной константы скорости сорбции  $^{99}\text{Mo}$  сорбентом Т-5 от величины рН получили следующие результаты (рис. 2.19). Обработывали первый участок от 0 до 20 мин, на котором превалирует внешнекинетическое торможение. Все кинетические кривые на начальном участке линейны и исходят из начала координат ( $b \pm \Delta b$  в пределах погрешности равно 0) с последующим отклонением от линейности, как правило, после 5–10 минут, например рис. 2.18 кривая для 3 моль/л кислоты.

Приведенные на рис. 2.19 данные показывают, что эффективная константа скорости сорбции молибдена  $\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$  гидроксидом титана на самом быстром участке в зависимости от значения рН раствора имеет максимум при  $\sim 5,0$ . В сильно кислых растворах эффективная константа скорости сорбции молибдена минимальная, далее она

увеличивается до максимальных значений при  $\text{pH}=5,0\pm 0,5$  и после чего начинает уменьшаться, что ближе всего к изменению доли формы молибдена  $\text{HMoO}_4^-$  в зависимости от величины  $\text{pH}$ . Для молибдена различной «удельной активности» наблюдается систематическое уменьшение эффективной константы скорости сорбции (рис. 2.19. кривая 1 и 2).

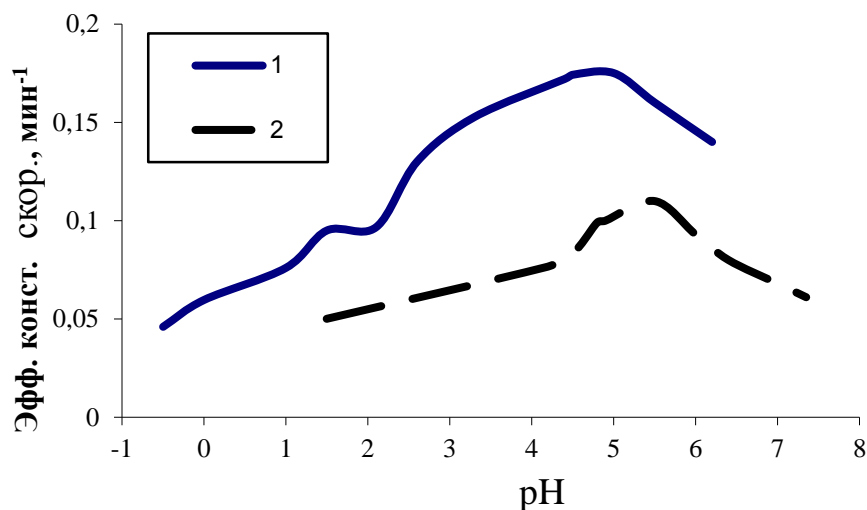


Рис. 2.19 – Зависимость эффективной константы скорости сорбции Мо-99 на первом, быстром участке (усредненные значения) сорбентом Т-5 от значений  $\text{pH}$ , 1– молибден с высокой удельной активностью, 2– молибден с низкой удельной активностью

Согласно следствиям закона действующих масс на зависимости « $\lg k_d - \text{pH}$ » должен быть максимум в области изоэлектрической точки сорбата. На рис. 1.9. приведен куполообразный характер  $S - \text{pH}$  зависимостей для сорбции  $\text{Mo(VI)}$  с максимумом при  $\text{pH} \sim 3$  для гидратированных диоксидов олова(IV) и кремния(IV), подобный вид кривых характерен не только для неорганических сорбентов, смотри рис. 1.6, 1.8. Тогда как в кинетических экспериментах мы имеем зависимость с максимумом константы скорости при  $\text{pH} \sim 5$ .

При большинстве значений  $\text{pH}$  в растворе находятся две сорбируемые формы (табл. 2.19), встает вопрос о скорости сорбции каждой формы, и как они (эти скорости) зависят от  $\text{pH}$ . Сравнение табл. 2.19 и зависимости рис. 2.19 предполагает самой быстросорбируемой формой  $\text{HMoO}_4^-$ , отрицательно заряженная форма сорбируется на положительно заряженной поверхности сорбента, при примерно одинаковой но меньшей скорости сорбции  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ . Думается что такое положение является кажущимся и сами формы состояния не определяют скорость сорбции, определяющим фактором является заряд поверхности гидроксида титана. С увеличением  $\text{pH}$  заряд форм состояния Мо изменяется с положительного на отрицательный с  $\text{pH}$  изоэлектрической

точки  $\approx 2,8$ , поверхность гидроксида титана уменьшает свой заряд с положительного до нейтрального при рН изоэлектрической точки  $\approx 7,0$ . При этом заряд поверхности сорбента меняется плавно на участке нескольких единиц рН, тогда как смена форм состояния молибдена происходит более кардинально. С этой точки зрения наименьшее электростатическое затруднение должно наблюдаться при сорбции молекулярных (любых) форм нейтральными группировками (координационная сополимеризация) или отрицательных гидроксокомплексов положительными группировками гидроксида титана. Кажется странным, что столь разные по строению и заряду формы  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$  имеют примерно одинаковую скорость диффузии в ламинарном слое и скорость перераспределения, что складывается с учетом химических реакций на поверхности сорбента в общую скорость сорбции ( $\gamma_{I\text{эфф}}$ ).

По совокупности всех результатов и исследования кинетики можно дополнить следующий химизм процесса сорбции (реакции 2–4 или 8–10)– в толще раствора процессы с участием различных форм состояния идут медленно и наблюдается относительное постоянство их долевого распределения. В ламинарном слое жидкости на поверхности сорбента процессы перераспределения форм состояния в пространстве и времени идут интенсивнее и, наконец, непосредственно на поверхности сорбента процессы идут с максимальной скоростью.

Для самых заряженных координационно-насыщенных форм  $\text{MoO}_2^{2+}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  поверхностный гидролиз на поверхности сорбента, скорее всего отсутствует, иначе никак не объяснить наличие максимумов на зависимостях “ $\lg k_d - \text{pH}$ ” и  $\gamma_{I\text{эфф}} - \text{pH}$ . Для этих форм скорее всего происходит их перераспределение в сорбируемые формы в ламинарном слое а затем и во всем объеме раствора, что и дает самое значимое торможение в сильно кислой среде и в нейтральном растворе с рН больше 7. Полученные результаты свидетельствуют в пользу равноценности всех сорбируемых форм  $\text{MoO}_2\text{OH}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 \leftrightarrow \text{HMoO}_4^-$  как точки зрения специфичности  $k_d$ , так и скорости сорбции  $\gamma_{I\text{эфф}}$ . Таким образом, полученные результаты не дают ответ на вопрос о том, какая форма ( $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ) имеет самую большую скорость сорбции, все определяется свойствами твердой фазы и которые зависят от рН раствора (рН изоэлектрической точки сорбента).

Гидроксид титана полифункциональный сорбент и следовательно при каждом значении рН на его поверхности существуют разнозаряженные центры (нейтральные и заряженные) которые и определяют суммарный заряд поверхности. При термической

обработки сорбента будет происходить изменение количества различных ионогенных группировок на поверхности гидроксида титана. Целесообразно исследовать кинетику сорбции при фиксированном наборе форм состояния в зависимости от температуры обработки сорбентов.

При значении  $pH=5,0$ , соответствующему максимальной скорости сорбции и плато “ $lgk_d - pH$ ”, исследовали влияние температуры обработки сорбента марки Т-5 на его сорбционно-кинетические характеристики по отношению к молибдену (рис. 2.20). Результаты обработки кинетических кривых по стандартной процедуре приведены в табл. 2.23. Из полученных результатов видно, что для сорбентов прокаленных при  $T=450^\circ C$  скорость сорбции максимальна, разница  $T=450^\circ C$  и  $T=600^\circ C$  невелика а при  $T=900^\circ C$  скорость сорбции заметно падает. При одинаковых формах состояния имеем совершенно различный ход зависимостей, особенно проявляющийся при переходе температуры обработки сорбентов от  $450-600^\circ C$  до  $900^\circ C$ .

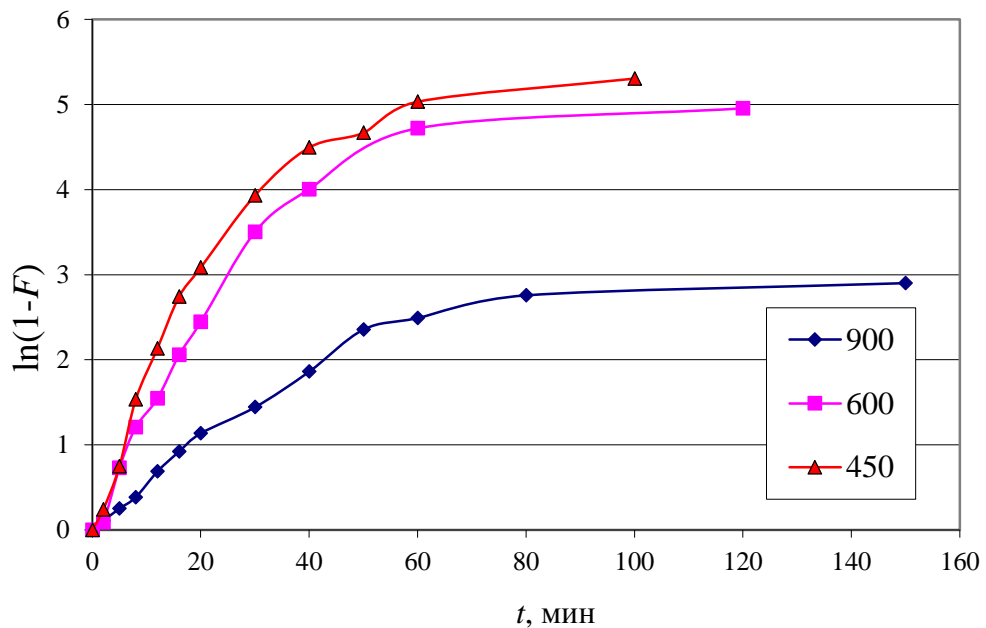


Рис. 2.20 – Кинетические зависимости сорбции Мо-99 неорганическим сорбентом Т-5 в зависимости от температуры прокалки: при  $pH=5,0$  и концентрации солевого фона  $1,0$  моль/л

Таблица 2.23 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 из модельного раствора неорганическим сорбентом Т-5  $pH=5$  ( $1$  моль/л  $NaNO_3$ ) при различных температурах прокалки сорбента

T, °C прок.	t, 0–20 мин		t, 40–100 мин		S	exp(-b <sub>2</sub> )
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		



450	0,18±0,02	-0,05±0,1	0,01±0,01	4,0±0,5	0,98	0,02
600	0,13±0,02	-0,02±0,1	0,01±0,01	3,8±1,0	0,98	0,03
900	0,06±0,01	-0,02±0,05	0,01±0,01	2,2±0,4	0,94	0,11

Как видим, увеличение температуры прокалики сорбента приводит к уменьшению скорости сорбции, но оно непропорционально изменению величины коэффициента распределения (удельной поверхности сорбента). Таким образом, скорость сорбции в большей степени определяется природой сорбционных центров, при этом за сорбцию микроколичеств молибдена гидроксидом титана отвечают сорбционные центры, характеризующиеся высокой температурной устойчивостью, до 600°C. Каждая функциональная группа характеризуется своей специфичностью и скоростью сорбции  $\gamma_{i\text{эфф}}$ . С отжигом самые «быстрые» и специфичные группировки убывают, скорость сорбции на первом участке  $\gamma_{1\text{эфф}}$  падает, соответственно доля «медленных» группировок отвечающих за последнюю стадию  $\gamma_{2\text{эфф}}$  увеличивает свой вклад в процесс сорбции и доля «плохо сорбируемой» формы возрастает с 0,02–0,03 до 0,11, при неизменном распределении форм состояния молибдена в растворе. Таким образом, кроме форм состояния сорбата в растворе, на скорость сорбции и специфичность к Мо влияет и природа сорбционных центров гидроксида титана.

## 2.10. Закономерности сорбции и десорбции Мо-99 в динамических условиях

Критерием высокой эффективности применения сорбентов марки Термоксид при концентрировании Мо из раствора облученного урана являются высокие показатели степеней сорбции и десорбции. Для их определения необходима реализация сорбционных экспериментов в динамических условиях наиболее употребительных в технологических процессах.

Методика проведения эксперимента.

Исследование сорбции и десорбции молибдена проводили на сорбентах Т-5, прокаленных при температурах от 200°C до 900°C с содержанием диоксида циркония 2–5 % и Т-52(450).

Условия проведения экспериментов наиболее приближены к реальным технологическим схемам извлечения молибдена. Наибольшее распространение получило выделение молибдена из растворов полученных после растворения в азотной кислоте облученных урановых мишеней, результирующая концентрация  $\text{HNO}_3$  как правило,

составляет 3 моль/л. Соответственно для сорбции использовали раствор 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , скорость пропускания раствора через колонку с сорбентом – 5 мл/мин\*см<sup>2</sup> или 30 к.о./ч, отношение  $V/m = 50$  мл/г. Обычно для десорбции использовали раствор  $\text{NaOH}$  (1 моль/л), скорость пропускания раствора – 120 к.о./ч, отношение  $V/m = 10$  мл/г. Между сорбцией и десорбцией осуществляли промывку сорбента 20 к.о. воды, со скоростью - 120 к.о./ч или 20 мл/мин\*см<sup>2</sup>.

Степень сорбции в варианте фронтальной хроматографии ( $S$ ) определяли аналогично как в разделе 2.4.

Степень десорбции ( $D$ ) рассчитывали по раствору и сорбенту, по формулам:

$$D = \frac{I_p}{I_p + I_{cop} * K},$$

где  $I_p$ - значение скорости счета раствора после десорбции, имп/сек,

$I_{cop}$ - значение скорости счета сорбента после десорбции, имп/сек,

$$D = 1 - \frac{I_{cop}}{I_{исхcop}}$$

где  $I_{cop}$ - значение скорости счета сорбента после десорбции, имп/сек,

$I_{исхcop}$ - значение скорости счета сорбента до десорбции, имп/сек.

Значение степени десорбции ( $D$ ) для каждой фракции при элюэнтной хроматографии рассчитывали по формуле:

$$D_i = \frac{I_{i.p}}{I_{cop} * K + \sum_i^n I_{i.p}} - \text{значение степени десорбции Mo для } i\text{-ой фракции щелочи}$$

где  $I_{i.p}$ - среднее значение скорости счета  $i$ -ой фракции щелочи после десорбции, имп/сек,

$i$ -порядковый номер аликвоты раствора щелочи после десорбции

$n$  - общее число фракции при десорбции

Первым этапом в динамических условиях определили возможность десорбции Mo-99 различными растворами кислот и щелочей с сорбентов Т-5, Т-52 ( табл. 2.24).

Таблица 2.24 – Результаты десорбции молибдена в динамических условиях различными растворами

Раствор	Степень $D$ , число к.о.
---------	--------------------------

	T-5	T-52
5 моль/л NH <sub>4</sub> OH	0,65±0,05 (15к.о)	
0,5 моль/л NaOH	0,80±0,05 (15к.о)	0,60±0,05 (15к.о)
3 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,12 ±0,03 (25к.о)	
3 моль/л H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,23 ±0,03 (25к.о)	

Из представленных данных следует, что лучшие результаты получены при десорбции Mo-99 с сорбента T-5 раствором 0,5 моль/л NaOH, при этом десорбция составила 80% за 15 колоночных объемов, в то время как раствором 5 моль/л NH<sub>4</sub>OH вымыто только 65%. В аналогичных условиях степень десорбция молибдена раствором 0,5 моль/л NaOH с T-52 составила значительно меньшее значение 60%. Для достижения количественной десорбции молибдена необходимо пользоваться более концентрированным раствором щелочи, примерно 1 моль/л NaOH.

Оценена возможность десорбции Mo-99 растворами серной и фосфорной кислот с концентрацией 3 моль/л. При пропускании 25 колоночных объемов степень десорбции Mo-99 серной кислотой не превышает 15%, а фосфорной – 25%, что вероятнее всего связано с растворением сорбента. Таким образом, кислотная десорбция Mo-99 не эффективна, и промывки сорбента кислотой (0,1 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 моль/л HNO<sub>3</sub>), не приведут к значимому уменьшению выхода молибдена.

Для десорбции молибдена выбрали раствор 1 моль/л щелочи, определили влияние температуры обработки сорбента марки T-5 на характеристики сорбентов в цикле: сорбция - десорбция при одной и той же загрузке сорбента, результаты приведены в табл. 2.25.

Таблица 2.25 – Результаты определения сорбционных характеристик сорбента T-5 в циклах сорбции и десорбции молибдена в зависимости от температуры его обработки, номера цикла его использования

Цикл	T°С	<i>S</i>	<i>D</i>	Выход <i>S</i> x <i>D</i>
1	200	0,975	0,926	0,904
2	200	0,994	0,960	0,954
3	200	0,990	0,950	0,940
1	450	0,999	0,975	0,960
1	600	0,999	0,975	0,970
1	750	0,999	0,970	0,960
2	750	0,930	0,960	0,88
1	900	0,930	0,666	0,62
2	900	0,930	0,680	0,634

Полученные результаты показывают практически одинаковые значения степени сорбции Mo при прокалке сорбента в столь широком интервале температур: от 200 до 900 (*S*=0,93–0,99). При этом значения степени десорбции для сорбента, прокаленного от 200

до 750°C ( $D=0,92-0,97$ ), также находятся на одном уровне. Резкое падение значений  $D$  наблюдается только при увеличении температуры прокалики сорбента до 900°C ( $D=0,67-0,68$ ). Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры прокалики происходит перераспределение ионогенных групп  $TiO_2$ , остаются группы имеющие наибольшее сродство к  $Mo$ . Сорбционные свойства сорбента не зависят от номера цикла его использования, то есть его можно использовать многократно.

Вторым этапом изучена десорбция  $Mo-99$  растворами 1 моль/л  $NaOH$  при различных температурах элюирующего раствора для сорбентов Т-5 и Т-52. Через сорбционную колонку пропускали 10 к.о. десорбирующего, раствора нагреваемого в термостате до заданной температуры. Результаты по десорбции  $Mo-99$  раствором  $NaOH$  с сорбентов Т-5 и Т-52 приведены на рис. 2.21.

С повышением температуры десорбирующего раствора до 70 – 90°C удалось достичь удовлетворительной десорбции 85 – 90% для обоих сорбентов. Снижение концентрации  $NaOH$  до 0,5 моль/л значительно не влияет на величину десорбции  $Mo-99$  при повышенной температуре раствора. При проведении десорбции  $Mo-99$  с колонки с большей высотой загрузки (в 3 раза) наблюдается уменьшение степени десорбции с 0,90 до 0,75, что, вероятно, связано с остыванием раствора по мере движения по колонке. Это может вызвать необходимость применения термостатированных колонок для равномерного нагрева десорбирующего раствора.

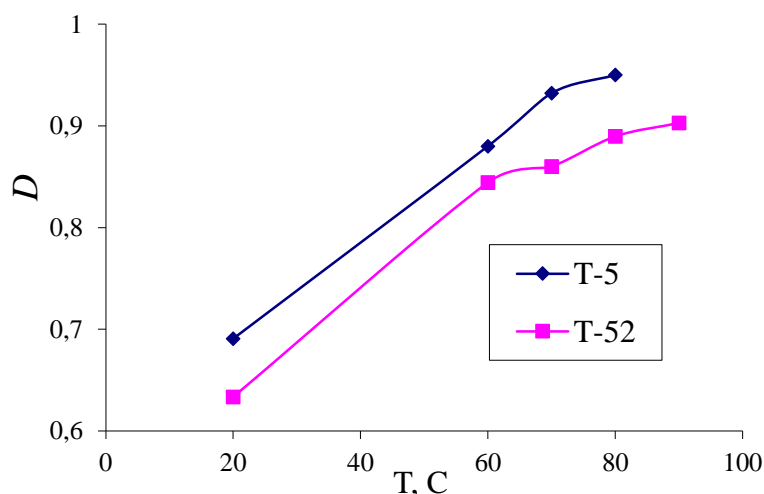


Рис. 2.21 – Зависимость степени десорбции  $Mo-99$  10 к.о. 1 моль/л  $NaOH$  в динамических условиях от температуры десорбирующего раствора

Третьим этапом продолжили исследовали влияние температуры обработки сорбента марки Т-5 на параметры в цикле: сорбция - десорбция при одной и той же

загрузке сорбента. Для более глубокого понимания процесса поглощения молибдена гидроксидом титана детально изучили десорбцию молибдена раствором 1 моль/л NaOH в режиме элюэнтной хроматографии. При этом изменяли время между насыщением сорбента молибденом и десорбцией от 0 до 24 часов. Если в фазе сорбента образуются более устойчивые, чем сорбционные, соединения молибдена и титана или имеет место диффузия молибдена вглубь сорбента, то степень десорбции молибдена должна уменьшаться. Мы посчитали, что при микроколичествах молибдена 24 часов будет достаточно для образования на поверхности сорбентов соединений типа молибдатов титана.

По полученным результатам построили дифференциальные выходные кривые (рис. 2.22).

Результаты табл. 2.25 отличны от представленных на рис. 2.22, на котором большая часть полученных значений степени десорбции меньше 0,9. Нет зависимости степени десорбции молибдена от температуры обработки сорбентов и времени прошедшего между сорбцией и десорбцией молибдена вплоть до температуры обработки сорбентов 750°C, что соответствует предположению об отсутствии внутридиффузионных затруднений и образования поверхностных соединений с участием молибдена для этих сорбентов. Подтверждено явление низких значений  $D$  для Т-5, прокаленного при 900°C.

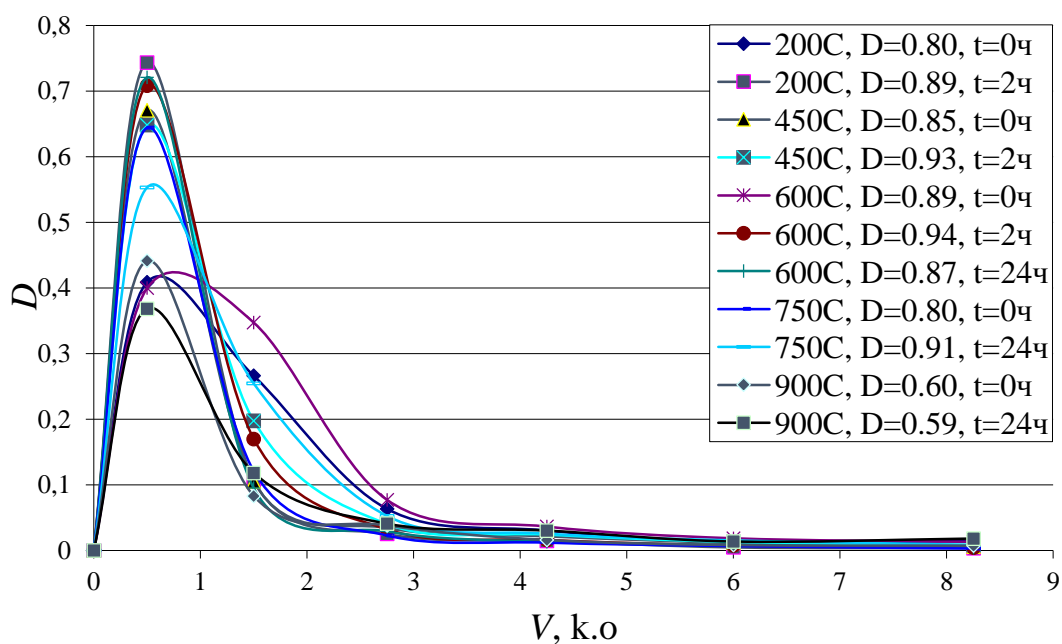


Рис. 2.22 – Дифференциальные выходные кривые десорбции с указанием общих степеней десорбции для сорбентов, прокаленных при разных температурах при разных интервалах времени между сорбцией и десорбцией

Молибден при десорбции выходит из колонки очень резким фронтом с длинным затянутым хвостом, мало влияющим на общую степень десорбции. Количественная десорбция, более 0,97 от возможного, происходит в 5–10 мл (2,5 –5 к.о.). Для использования в технологии концентрирования молибдена можно рекомендовать сорбент Т-5, прокаленный в интервале температур от 450 до 750°С.

Исследование десорбции молибдена с сорбента Т-5 растворами различной концентрации (0,5–0,2 моль/л NaOH) при разных температурах приведено на рис. 2.23.

Для количественной десорбции молибдена достаточно 5 колоночных объемов 0,5 моль/л NaOH при температуре более 70 градусов. Более разбавленная щелочь (0,2 моль/л) не обеспечивает полноты десорбции даже при повышенной температуре.

Следующим шагом изучили десорбцию молибдена с сорбентов Т-5, прокаленных при разной температуре, растворами 0,3 моль/л NaOH при температуре 80°С (рис. 2.24). Как и для 1 моль/л NaOH при комнатной температуре количественная десорбция, более 0,95 происходит в 5–6 колоночных объемов.

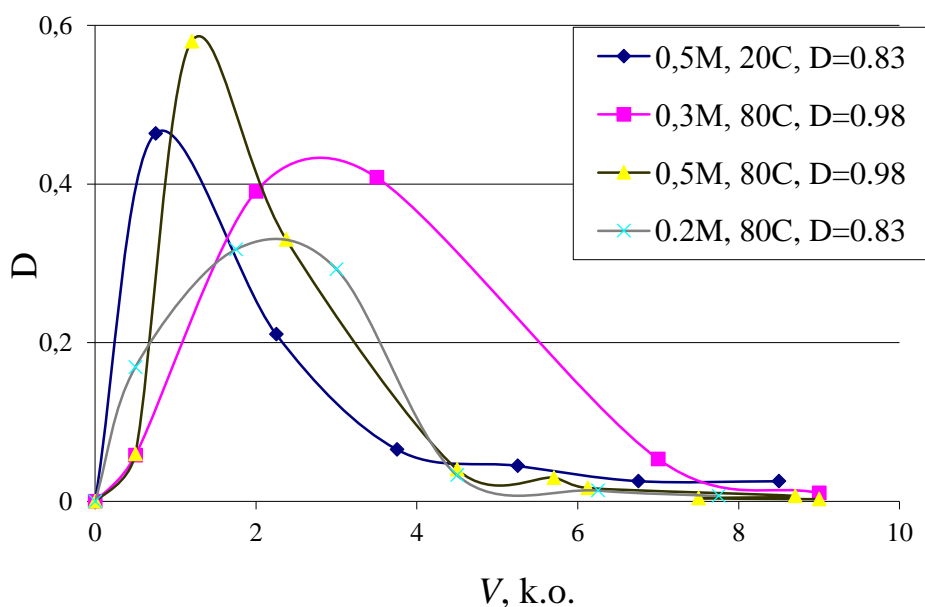


Рис. 2.23 – Выходные кривые десорбции молибдена щелочью при разных ее температурах на входе в колонку и разных концентрациях (в подписи общее значение степени десорбции)

Молибден при десорбции выходит из колонки фронтом с длинным затянутым хвостом, мало влияющим на общую степень десорбции. При этом отсутствует зависимость общей степени десорбции молибдена от температуры обработки сорбентов в диапазоне от 450 до 900 градусов, в отличие от резкого падения степени десорбции молибдена с сорбента прокаленного при 900°С при десорбции 1 моль/л NaOH при

комнатной температуре ( $D=0,6-0,7$ ).

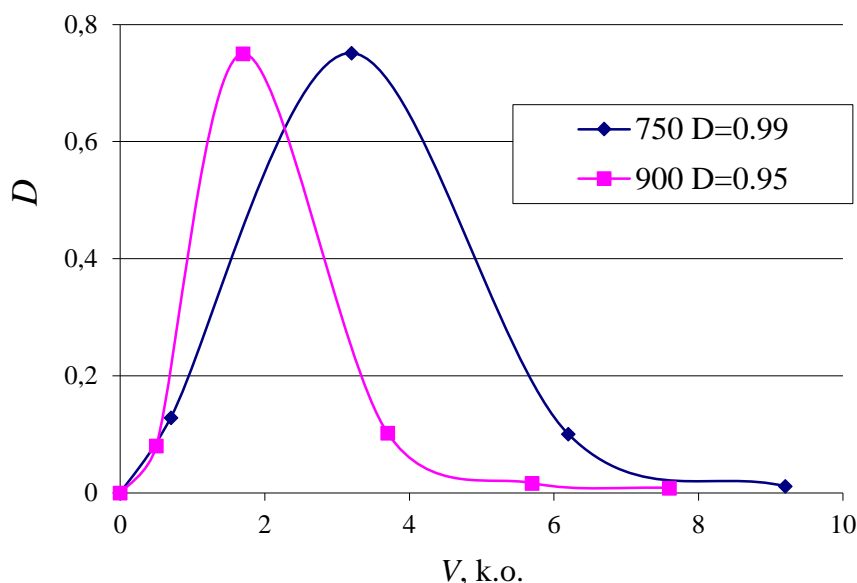


Рис. 2.24 – Зависимость степени десорбции молибдена от числа колоночных объемов 0,3 моль/л щелочи при температуре 80°C (в подписи температура прокалики сорбента и общее значение степени десорбции в 10 к.о.)

Степень десорбции при одинаковых условиях у сорбентов марки Т-5 всегда выше, чем у Т-52. Это можно объяснить большей специфичным к молибдену сорбента Т-52 чем Т-5, поэтому и десорбция с него затруднена.

Средний результат десорбции Мо с сорбентов «Термоксид» в оптимальных условиях составляет 0,9. В некоторых экспериментах наблюдали невоспроизводимость результатов по десорбции Мо, так при одинаковых условиях степень десорбции Мо (1 моль/л NaOH) получали в интервале от 0,6 до 0,9. Например, между результатами таблицы 2.25 и рис. 2.22 имеется систематический сдвиг ~ 0,1, а таблицы 2.25 и рис. 2.21 систематический сдвиг ~ 0,2.

## 2.11. Выводы по главе 2

1. Изучена химическая устойчивость сорбентов марок Т-5, Т-52. Оба сорбента отвечают требованиям химической устойчивости для технологий выделения молибдена из растворов азотной кислоты (от 0,1 моль/л до 3 моль/л) и серной (0,1 моль/л), в том числе и содержащих уран (до 300 г/л) и допускают многократное использование одной и той же порции сорбента. Так для выделения молибдена из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  целесообразно использовать сорбент Т-5 с 2% содержанием  $\text{ZrO}_2$ , прокаленный при 650 градусах, имеющий растворимость по Ti ~0,2% или  $100 \pm 50$  мг/л, по Zr ~0,8% или  $10 \pm 5$

мг/л. Для сернокислых растворов растворимость сорбента Т-5(450) составляет по  $Ti$  0,014-0,02% или 1–4 мг/л, по  $Zr$  до 1 мг/л. Химическая устойчивость в одинаковых условиях сорбента марки Т- 52 всегда выше, чем Т-5.

Для каждого конкретного случая с целью получения приемлемого значения растворимости следует проводить соответствующую термообработку сорбентов «Термоксид».

2. Для сорбента Т-5 методом потенциометрического титрования выделены три типа ионогенных групп с различными значениями показателей  $pK_i$ ; для кислотных групп  $pK_1=7,5 \pm 0,5$ ,  $pK_2 =10,2 \pm 0,5$   $pK_3=11,0 \pm 0,2$ , и основных групп  $pK_4=6,5 \pm 0,2$ ,  $pK_5= 4,5 \pm 0,2$ ,  $pK_6 =2,7 \pm 0,2$ . Емкости по всем кислотным и основным группам для сорбента Т-5, высушенного при  $100^\circ C$  равны примерно по 1,0 ммоль/г, по отдельным группам;  $\Gamma_1=0,35$ ,  $\Gamma_2=0,5$ ,  $\Gamma_3=0,15$ ,  $\Gamma_4=0,35$ ,  $\Gamma_5=0,55$ ,  $\Gamma_6 =0,15$  ммоль/г. Таким образом, гидроксид титана является амфотерным ионообменником. С увеличением температуры обработки уменьшается ионообменная емкость сорбента, что связано с сокращением удельной поверхности материала в процессе отжига. Первыми исчезают группы с  $pK_1=7,5 \pm 0,5$  для катионов и  $pK_4= 6,5 \pm 0,2$  для анионов, наиболее высокую термическую устойчивость имеют самые слабокислые  $pK_3=11,0 \pm 0,2$  и основные группы  $pK_6 =2,7 \pm 0,2$ . Выдвинуто предположение о соответствии каждой обменной группы Т-5, характеризующейся полученным значением  $pK_i$ , определенной гидроксильной группе (одиночной, парной и гидроксильной группе ол-связи).

3 Сорбенты «Термоксид» пригодны для извлечения молибдена в широком диапазоне значений рН и концентраций солевого фона. Так сорбент Т-5(450) реализует  $k_d = (43000 \pm 7000)$  мл/г в диапазоне рН =1 ÷ 7 из раствора 0,5 моль/л  $NaNO_3$ . Аналогично для сернокислых растворов в области плато рН от 1 до 7  $k_d$  постоянно и равно  $(6200 \pm 1600)$  мл/г, что почти на порядок меньше чем из азотнокислых растворов. С увеличением температуры прокалки обнаружен факт уменьшения области плато на изотерме "lg  $k_d$  – рН". Анализ зависимости  $k_d$  от рН не дает однозначного ответа в пользу сорбируемой формы (сорбируемых форм),  $H_2MoO_4$  или  $HM_oO_4^-$ . Показано, что наиболее адекватно описывает экспериментальные зависимости  $k_d$  от рН, модель, допускающая поглощение как катионных, молекулярных, так и анионных форм молибдена.

4. Молибден в 3 моль/л  $HNO_3$  при концентрации 1 мг/л является лабильным сорбатом то есть скорость взаимного превращения несорбируемых ( $MoO_2^{2+}$ ) форм в



сорбируемые ( $\text{HMoO}_2^+$  или  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) протекает значительно быстрее, чем идет процесс сорбции при значительном доминировании в исходном растворе формы  $\text{MoO}_2^{2+}$ , более 0,95. В пределах погрешностей разница между значениями коэффициентов распределения для сорбентов с 2% и 4% процентным содержанием  $\text{ZrO}_2$  не существует. Можно говорить о пригодности сорбентов Т-5 с температурой обработки от  $450^\circ\text{C}$  до  $900^\circ\text{C}$  для сорбции молибдена из азотнокислых растворов.

Оптимальным сорбентом для выделения молибдена из 3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  является Т-5(650) содержащий 2% циркония имеющий достаточно низкую растворимость при коэффициенте распределения более 1000 мл/г.

5. По изотермам  $\langle \lg C_T - \lg C_P \rangle$  получены значения  $k_d$ , которые указывают на высокую специфичность сорбентов марок Т-5 и Т-52 по отношению к молибдену в кислых и нейтральных растворах. В широком диапазоне концентраций Мо сорбенты марок Т-5 и Т-52 проявляют себя как полифункциональные сорбенты. Все полученные изотермы  $\langle \lg C_T - \lg C_P \rangle$  описываются уравнением Ленгмюра для полифункционального сорбента, для двух, как минимум, обменных центров независимо от форм состояния молибдена, как в азотнокислых, так и сернокислых растворах. Обменными центрами для молибдена являются основные группы в количестве не менее двух. Для широкого концентрационного диапазона молибдена наблюдается несколько иное соотношение емкостей для обменных групп по сравнению с результатами потенциометрического титрования. Объяснением этому может быть многообразие форм состояния молибдена и возможность его поглощения на гидроксильных группах, особенно из сильноокислых растворов, по механизму сорбционно-гидролитического взаимодействия, а не чисто обменными процессами, параметры которых определены по кривым титрования. С увеличением температуры обработки сорбентов Т-5 и Т-52 значения емкости уменьшаются симбатно уменьшению удельной поверхности титана, тогда как величина  $k_d$  уменьшается незначительно. Для ГДТ в зависимости от концентрации молибдена получены и подтверждены две группы значений  $k_d \approx 10^4$  мл/г, при концентрации меньше  $10^{-5}$  моль/л, и  $k_d = 1000\text{--}2000$  мл/г при концентрации  $10^{-5}$  моль/л.

Для Т-5 при сорбции молибдена характерна высокая термическая устойчивость обменных групп, и даже для сорбента прокаленного при  $900^\circ\text{C}$  аппроксимация изотермы  $\langle \lg C_T - \lg C_P \rangle$  возможна только при наличии двух обменных групп, тогда как по кривым потенциометрического титрования две группы явно не выделяются. Для Т-5 наблюдается

независимость емкости по молибдену в широкой области значений кислотности и природы раствора  $\sim 1$  ммоль/г, что подразумевает унификацию химизма сорбционных процессов, происходящих в твердой фазе.

6. Исследована кинетика сорбции молибдена сорбентом марки Т-5 в условиях ограниченного объема раствора для азотнокислых и сернокислых растворов при различных скоростях перемешивания, температуре и размере гранул сорбента.

На кинетических кривых в координатах " $-\ln(1-F)-t$ " выделены два линейных участка, отвечающих за процессы с достаточной разницей в скорости процесса сорбции. Показано, что на первом временном интервале контакта фаз от 0 до 5–10 мин. процесс сорбции лимитирует внешняя диффузия, на этой же стадии, но на более протяженном временном участке от 5 до 30 мин для азотнокислых и 10–40 мин для сернокислых растворов добавляется стадия превращения несорбируемых форм состояния молибдена в сорбируемые гидроксоформы (внешнекинетический режим). На первом участке от 0 до 30–40 минут скорости внешней кинетики и внешней диффузии сопоставимы, что приводит к описанию их одной экспонентой. На заключительном этапе (временной интервал 40 мин. – 3 часа) процесс сорбции протекает с наименьшей скоростью и вероятными лимитирующими стадиями являются диффузия молибдена в порах и преодоление электростатического сопротивления двойного электрического слоя, сформированного на поверхности пор. В сульфатных растворах, уже на первой стадии, наблюдается значительное уменьшение скорости сорбции Мо за счет снижения в растворе доли сорбируемых гидроксоформ, которые замещаются сульфатными комплексами. Таким образом, в сульфатных растворах внешнекинетический режим становится более значимым, чем в азотнокислых, в связи с затруднениями при перераспределении несорбируемых сульфатных комплексов в сорбируемые гидроксокомплексы.

Изучена кинетика сорбции Мо-99 сорбентом марки Т-5 при различных значениях рН азотнокислого раствора. Максимум зависимости от значения рН изменения эффективной константы скорости сорбции молибдена гидроксидом титана, определенной по первому участку кинетической кривой, наблюдается при рН от 4,5 до 5,5, что соответствует минимальному отрицательному заряду сорбата и близко к величине рН изоэлектрической точки сорбента. Показано, что кроме форм состояния сорбата в растворе, на скорость сорбции и специфичность к Мо влияет и природа сорбционных

центров гидроксида титана. Исследование кинетики сорбции не дает однозначного ответа на превалирующую сорбируемую форму молибдена. Проведенные кинетические исследования подтверждают предложенную ранее, по результатам изучения изотерм сорбции “lg  $k_d$  – pH” и “lg  $\varepsilon$  – lg[m]”, схему сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана. Согласно этой схеме, возможно одновременное перераспределение друг в друга и сорбция форм состояния молибдена  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ .

7. По всей совокупности исследований предложен химизм процесса поглощения Mo сорбентом марки Т-5 в широком диапазоне значений pH раствора. Сорбент марки Т-5 поглощает Mo в виде гидролизированных форм по механизму координационной сополимеризации с последующим процессом дегидратации и превращения ол-связей в оксо-связи. Конечным продуктом сорбции молибдена является молибдат титана. При этом, только комплексы  $\text{MoO}_2^{2+}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  в рамках настоящей модели приняты не сорбирующимися (частный коэффициент распределения данной формы состояния молибдена равен нулю).

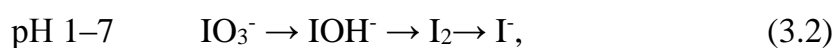
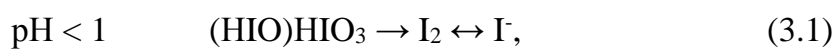
8. Исследован процесс концентрирования молибдена в динамических условиях. При сорбции молибдена в динамических условиях из растворов 3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  при скоростях ~ 30 к.о./ч имеем количественное извлечение молибдена  $0,96 \pm 0,03$ . Изучена десорбция молибдена в режиме элюэнтной хроматографии. Степень десорбции при одинаковых условиях у сорбентов марки Т-5 всегда выше, чем у Т-52. С повышением температуры десорбирующего раствора NaOH до 70 – 90 °С удалось достичь удовлетворительной степени десорбции 85 – 90% для обоих сорбентов. Снижение концентрации NaOH до 0,5 моль/л значимо не влияет на величину десорбции Mo-99 при повышенной температуре раствора. Показано, что для технологии извлечения молибдена целесообразно использовать меньший объем (5 к.о.) десорбирующего раствора 0,5 моль/л щелочи при повышенной температуре.

### 3. Сорбционное поведение йода и рутения в процессе получения концентрата Mo-99

Основной проблемой при очистке концентрата  $^{99}\text{Mo}$  является присутствие в нем радионуклидов йода, суммарная нарабатываемая относительная активность которых превышает активность молибдена. В табл. 1.2 представлены наиболее значимые изотопы йода при получении молибдена из  $^{235}\text{U}$ . В процессе производства  $^{99}\text{Mo}$  образуются как щелочные, так и кислые растворы, которые несут потенциальную опасность газовых “залповых” выбросов йода, что в свою очередь может привести к чрезмерной нагрузке на систему газоочистки производства. Поэтому в технологии получения  $^{99}\text{Mo}$  целесообразно предусмотреть, как можно раньше, извлечение йода из водной фазы, не допуская загрязнения им целевого радионуклида. К сожалению, производство  $^{99}\text{Mo}$  в г. Обнинске в первую очередь ограничено отсутствием эффективного решения проблемы утилизации  $^{131}\text{I}$ .

Элементарный йод при обычной температуре твердое вещество с температурой плавления  $114^\circ\text{C}$  и температурой кипения  $184^\circ\text{C}$ . Он имеет высокое давление паров (1,03 мм рт. ст. при  $40^\circ\text{C}$ ) и легко сублимируется. В химических соединениях йод проявляет переменную валентность. Основные валентности йода: -1 (йодиды), 0 (молекулярный йод), +5 (йодаты), +7 (перйодаты) [11].

Анализ литературных данных [107–109] свидетельствует, что даже в отсутствие внешнего воздействия в различных диапазонах pH наблюдается самопроизвольное протекание тех или иных окислительно-восстановительных (О-В) реакций (в том числе, диспропорционирование и репропорционирование) йода (см. рис. 3.1):



Эти особенности поведения йода необходимо учитывать при прогнозировании и изучении его межфазного распределения.

В технологиях выделения молибдена-99 используются серноокислые и азотноокислые растворы. Для йода характерно очень сложное химическое поведение окисленных и восстановленных форм. В серноокислых растворах поведение йода практически не осложнено побочными О-В реакциями. Однако серноокислые растворы, в первую очередь, подразумевают использование гомогенного реактора и соответственно

необходимо учитывать последствия радиационно-химических реакций в процессе облучения топлива. Тогда как в азотнокислых растворах нитрат-ион способен участвовать с йодом в самых разнообразных О-В реакциях, как правило, это окисление йода. Целесообразно исследовать формы состояния и сорбционное поведение йода в сернокислых растворах, а затем дополнить их исследованиями поведения йода в азотнокислых растворах.

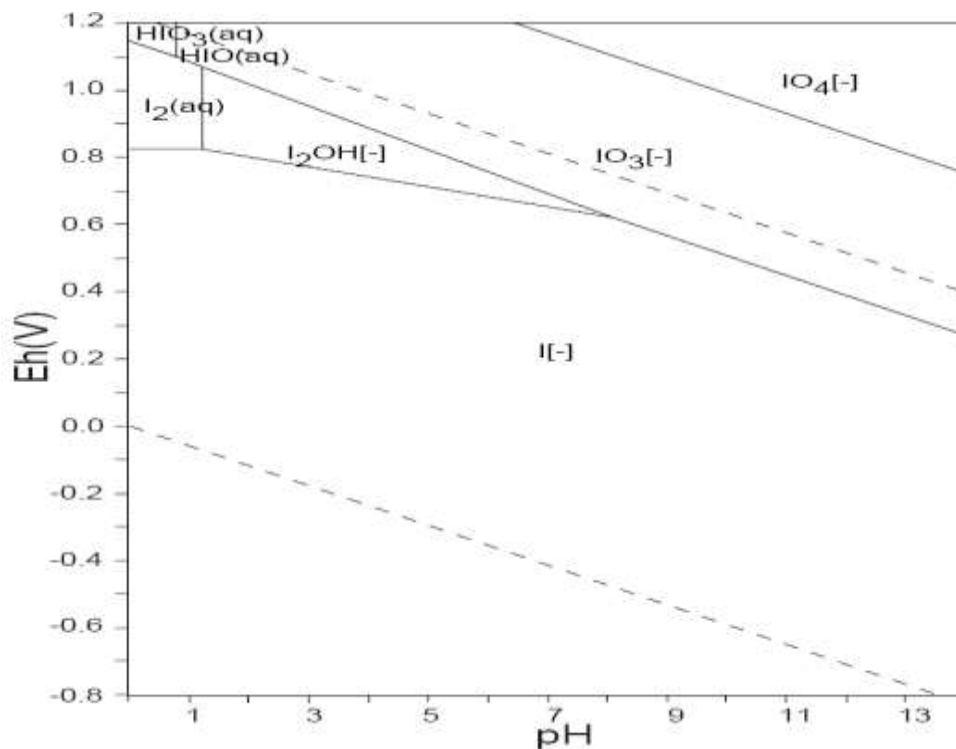


Рис. 3.1 – Диаграмма Eh–pH для микроконцентрации I в системе I–O–Н.  $I = 10^{-10}$  М [109]

Адекватный прогноз сорбционного поведения йода возможен только в случае учета форм его состояния непосредственно в условиях как необлученного, так и облученного растворного топлива реактора «Аргус» с учетом его концентрационных характеристик, pH и Eh. Изучено Eh окислительно-восстановительной среды модельного раствора необлученного растворного топлива в зависимости от концентрации перекиси водорода и различных форм стабильного йода (табл.3.1).

Таблица 3.1 – Результаты измерения Eh модельных растворов и необлученного растворного топлива 90 г/л урана при pH=1

№	Состав раствора	Концентрация, моль/л			Eh, +мВ
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KI	KIO <sub>3</sub>	
1	Модельный раствор 0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				510
2	-//-	10 <sup>-4</sup>			515

3	-//-			$10^{-4}$	570
4	-//-	$10^{-4}$		$10^{-4}$	585
5	-//-	$10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$		515
6	-//-	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$		510
7	-//-	$10^{-3*}$	$6 \cdot 10^{-3}$		510
8	Растворное топливо до сорбции				510
9	Растворное топливо до сорбции*		$10^{-3}$		610
10	Растворное топливо после сорбции (6 циклов)				510

\* наблюдается образование светло-желтого осадка.

Из представленных результатов следует что, значимое увеличение Eh модельного раствора наблюдается только при введении иодата калия, а увеличение Eh растворного топлива наблюдалось только при достижении концентрации перекиси водорода  $10^{-3}$  моль/л. Выпадение осадка в растворном топливе возможно связано с образованием труднорастворимого гидроксопероксида урана. Область наблюдаемых значений Eh соответствует области существования  $I^-$  и  $I_2^0$  при pH=1, оцененной по величинам нормальных окислительно-восстановительных потенциалов (рис. 3.1). В сернокислых растворах существование формы  $IO_3^-$  маловероятно.

Окислительный потенциал облученного растворного топлива будет другим и определяться процессами радиационной химии, но для предварительного прогноза можно воспользоваться и этими результатами. Согласно рис. 3.1 в растворах необлученного растворного топлива 90 г/л урана при pH=1 в состоянии равновесия и без учета радиационного фактора весь йод должен находиться в виде йодид иона.

Изучение межфазного распределения йода в системе жидкость – газ, жидкость–сорбент проводили с растворами  $Na_2SO_4$  или  $NaNO_3$  с концентрациями от 0,5 до 1 моль/л, в которые вводили метку радиоактивного  $^{131}I$  и стабильный йод в виде KI до концентрации по йоду 1 мг/л (в случае использования других концентраций и соединений йода это оговаривается отдельно). Это в 3–10 раз больше, чем в реальных технологических растворах для выделения Mo-99. Растворы, имеющие величину pH >12, получали разбавлением раствора 1 моль/л NaOH, в кислой области pH <1 использовали растворы  $HNO_3$  с концентрациями 3, 1, 0,5 моль/л. В этих случаях значения pH представляют собой формальный пересчет концентрации NaOH или  $HNO_3$ .

Для определения степени перехода йода из раствора в газовую фазу ( $I(I)$ ) использовали герметичный бюкс с притертой крышкой, во внутреннюю часть которой помещали поглотитель йода – бумажный фильтр, насыщенный раствором азотнокислого серебра и высушенный при температуре около 150°C. Содержание серебра в каждом

фильтре задавали на уровне 1 мг. Во всех экспериментах использовали одни и те же бюксы, объем растворов составлял 5 мл. После приготовления раствора с заданным значением рН измеряли активность йода в герметичном бюксе, затем меняли крышки с внесением серебряного поглотителя, тем самым гарантировали учет материального баланса йода. При достижении в системе равновесия (кроме кинетических экспериментов) измеряли активность растворов, пустых бюксов, серебрянодержущих фильтров и рассчитывали степень переход йода в газовую фазу. Измерения активности проводили по линии  $E\gamma = 0,3645$  МэВ на гамма - спектрометре с детектором NaI(Tl) 63x63. Относительная погрешность измерения отдельных проб составляет  $15 \div 20$  %.

Степень перехода йода из раствора в газовую фазу ( $P(I)$ ), в долях единицы, рассчитывали по результатам измерения раствора и бумажного фильтра:  $P(I) = I_{\phi} / I_{исх}$ ,

где  $I_{\phi}$  – значение скорости счета, насыщенного серебром бумажного фильтра, имп/сек,  $I_{исх}$  – значение скорости счета исходного раствора, имп/сек.

Иначе говоря, на этом этапе исследований принимали, что весь йод, который перешел из раствора в газовую фазу, поглощен серебром бумажного фильтра. Это допущение представляется вполне справедливым в условиях малого объема воздуха в герметично закрытом бюксе и достаточно большой массы серебра (1 мг).

Измерения пустых крышек бюксов показали, что их скорость счета в большинстве случаев близка к фоновой, таким образом, сорбцию йода из газовой фазы стеклянной поверхностью бюксов можно не учитывать. В силу малого размера бюксов различия в геометрии измерения раствора, фильтров и бюксов также не учитывали.

Для исследования сорбционного поведения йода в технологии выделения Мо-99 использовали сорбент марки Т-5(450). Методология экспериментов по межфазному распределению йода и молибдена описана ранее, отличия будут отмечены отдельно.

Сорбцию йода стеклом вмещающей посуды из водных растворов при расчетах исследуемых параметров учитывали по результатам отдельных измерений пустых бюксов после разделения фаз. После установления в системе сорбционного равновесия разделяли фазы с помощью бумажных фильтров и проводили измерение равновесных скоростей счета. Для большей надежности проводили измерения скоростей счета раствора и сорбента как до, так и после процесса сорбции.

Степень сорбции ( $S$ ), в долях единицы, рассчитывали по результатам измерения раствора и твердой фазы как предложено в главе 2, или с учетом вклада сорбции стеклом:

$$S = \frac{I_{cop} * K}{I_{cop} * K + I_p + I_{cm}}$$

где  $I_{cop}$  – значение скорости счета сорбента после сорбции, имп/сек;

$I_p$  – значение скорости счета раствора после сорбции, имп/сек;

$I_{cm}$  – значение скорости счета стекла вмещающей посуды, имп/сек;

$K$  – коэффициент пересчета, учитывающий различную геометрию измерений пробы раствора и сорбента,  $K=I_{p-a}/I_{cop-a}$ , где  $I_{p-a}$ ,  $I_{cop-a}$  скорость счета раствора и сорбента при одинаковой активности пробы.

Для получения сорбентов с большей специфичностью к йоду проводили модифицирование различных марок сорбентов «Термоксид» серебром, образующим труднорастворимые соединения с иодид и иодат ионами. Для модифицирования серебром был использован сорбент марки Т-5, диоксид циркония (Т-3), фосфат циркония (Т-3А) и ферроцианид Ni-K на оксиде циркония (Т-35). Последние три сорбента, в отличие от Т-5, характеризуются значительно меньшими значениями коэффициентов распределения молибдена.

Для синтеза серебросодержащих сорбентов использовали оригинальный способ модифицирования, позволяющий получать материалы с заданным содержанием серебра при практически 100 % переходе серебра из модифицирующего раствора в фазу сорбента. Удельное содержание серебра в модифицированных сорбентах, полученных по данной технологии, составляло  $(20 \pm 5)$  мг/г.

### 3.1. Закономерности перехода йода из раствора в газовую фазу

Первым этапом изучили кинетику процесса перехода йода в газовую фазу. Через определенные промежутки времени измеряли активность растворов, бюксов и серебросодержащих фильтров. Общая продолжительность эксперимента составила 96 часов. По результатам измерений рассчитали степень перехода йода в газовую фазу.

Полученная зависимость степени перехода йода в газовую фазу от времени контакта раствора с газовой фазой (поглощающим фильтром) представлена на рис. 3.2.



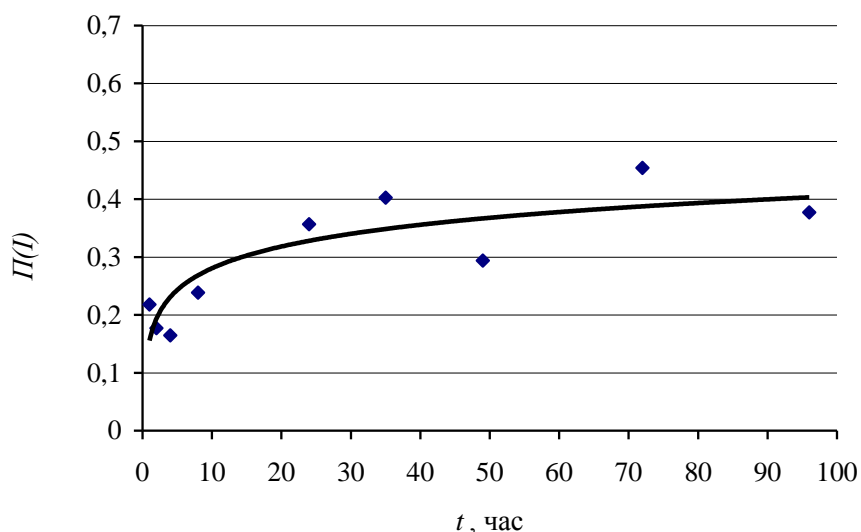


Рис. 3.2 – Зависимость перехода йода в газовую фазу от времени. 0,5 моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=1$

В течение первых 40 ч, до наступления в системе эмпирического равновесия, происходит интенсивный переход йода из раствора в газовую фазу, степень перехода йода в газовую фазу постепенно возрастает, достигая величины  $\approx 0,35\text{--}0,40$ . При дальнейшем увеличении времени контакта фаз вплоть до 100 ч значение степени перехода йода в газовую фазу остается практически постоянным и варьируется около  $0,40\pm 0,05$ . Поэтому продолжительность всех последующих экспериментов, в том числе и сорбционных в системах сорбент – раствор, составляла двое суток.

С целью изучения влияния концентрации носителя I-131 на переход йода в газовую фазу была приготовлена серия растворов 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH}=1$  с переменной концентрацией йода (от 0 до 10 мг/л). На полученной кривой (см. рис. 3.3) в диапазоне концентраций менее 1 мг/л, наблюдается тренд к увеличению перехода йода в газовую фазу, а затем выход на постоянное значение  $0,40\pm 0,05$ , что в точке, соответствующей 1 мг/л носителя, идентично результату предыдущего эксперимента. Значение концентрации стабильного йода 0,0001 мг/л на графике соответствует эксперименту, в котором I-131 присутствует без внесения дополнительной концентрации. Выбранная для большинства экспериментов стандартная концентрация носителя 1 мг/л соответствует средним значениям степени перехода йода в газовую фазу.

В соответствии с принятой методологией проведения экспериментов в закрытой системе имеется два равновесия – жидкость/газ и газ/поглотитель. Поскольку равновесие жидкость/газ оценивается за счет поглощения йода серебром на фильтре, равновесие

сдвинуто в сторону накопления йода поглотителем. В этой связи система работает как сорбционный насос, при маленьких концентрациях йода установление равновесия между жидкой и газовой фазой затруднено, переход йода в газовую фазу невелик. По мере увеличения концентрации йода равновесие приходит к наиболее устойчивому состоянию, что выражается в увеличении перехода йода в газовую фазу, на графике (см. рис. 3.3) наблюдается рост по первым четырем точкам. В реальных открытых системах поведение йода должно быть аналогичным из-за постоянного смещения равновесия в сторону газовой фазы. При появлении в растворе концентраций йода от 1 мг/л и выше (условно, макроконцентрации) степень перехода йода в газовую фазу (то есть, поглощения йода фильтром) стабилизируется, равновесие между жидкой и газовой фазой достигнуто. Выбранная концентрация носителя 1 мг/л, во всех последующих экспериментах по исследованию процесса перехода йода в газовую фазу и межфазного распределения была еще раз обоснована.

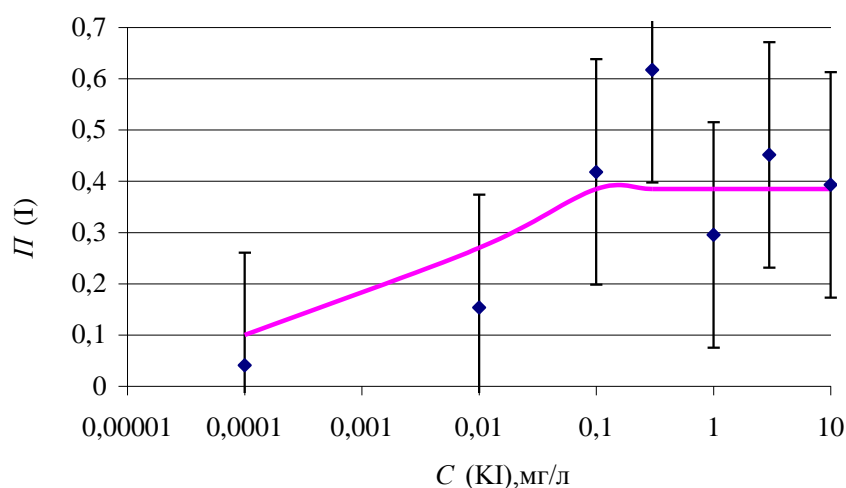


Рис. 3.3 – Зависимость перехода йода в газовую фазу от концентрации носителя, раствор 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=1

Хотя интегральное количество серебра на фильтре позволяет в соответствии со стехиометрией образования  $\text{AgI}$  с поглотить весь йод, улечившийся из раствора, можно предположить, что из-за насыщения йодом поверхностных слоев фильтра наступает замедление скорости поглощения йода. То есть, относительная величина перехода йода в газовую фазу, полученная в лабораторных экспериментах в диапазоне «макроконцентраций», не в полностью соответствует поведению йода, которое должно иметь место в открытой системе при данной концентрации, pH и солевом фоне.

Несмотря на вышесказанное, дальнейшие сравнительные выводы между этим и

другими экспериментами, проведенными в идентичных условиях, представляются, на наш взгляд, вполне корректными.

На рис. 3.4 представлены данные по влиянию показателя рН среды (в диапазоне рН=1–13) и солевого фона в диапазоне от 0,1 до 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на степень перехода йода в газовую фазу.

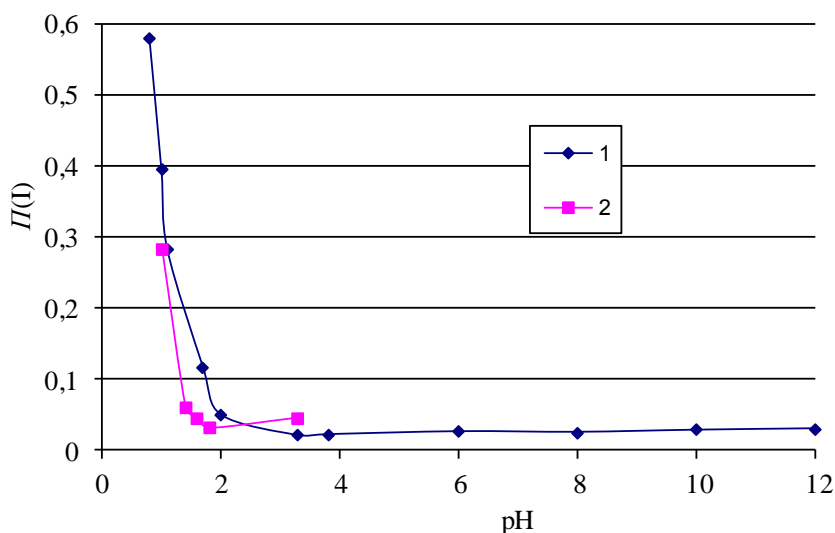


Рис. 3.4 – Зависимость степени перехода йода в газовую фазу от рН раствора и концентрации электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1– 0,1 моль/л, 2– 0,5 моль/л

Представленная на рис. 3.4 зависимость степени перехода йода в газовую фазу от рН показывает, что в отсутствие окислителей и восстановителей, то есть в условиях, когда переход йода в газовую фазу определяется только его собственными реакциями репропорционирования или диспропорционирования, максимальное значение ( $\Pi(I)$  до 0,60) наблюдается в области рН=1–1,5. Этот результат хорошо коррелирует с вышеприведенными литературными данными (рис. 3.1). В слабощелочной, нейтральной и щелочной среде переход йода в газовую фазу незначителен и составляет меньше 0,05. В рассмотренном диапазоне рН концентрация солевого фона на выход йода в газовую фазу не влияет.

Распределение йода между раствором и газовой фазой в азотнокислых растворах было рассмотрено в области концентраций, наиболее часто используемых в технологиях производства молибдена-99: от 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  до рН=2 (рис. 3.5). Следует отметить, что ход зависимостей для азотно- и сернокислых растворов в основном совпадает. В слабощелочной области (рН < 2) степень перехода йода в газовую фазу составляет менее 0,1, а уже при рН=1 этот показатель возрастает почти до 0,50 и увеличивается до 0,70 при 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . При этом дальнейшее увеличение кислотности

приводит к уменьшению величины  $\Pi$ , что можно связать с окислительными свойствами азотной кислоты. При концентрации 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , вероятно, происходит преимущественное окисление йодид-ионов до  $\text{I}_2$ , тогда как при 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  окислительной способности среды хватает для окисления до  $\text{IO}_3^-$ , находящегося в равновесии с  $\text{I}_2$ , в результате чего степень перехода йода в газовую фазу уменьшается.

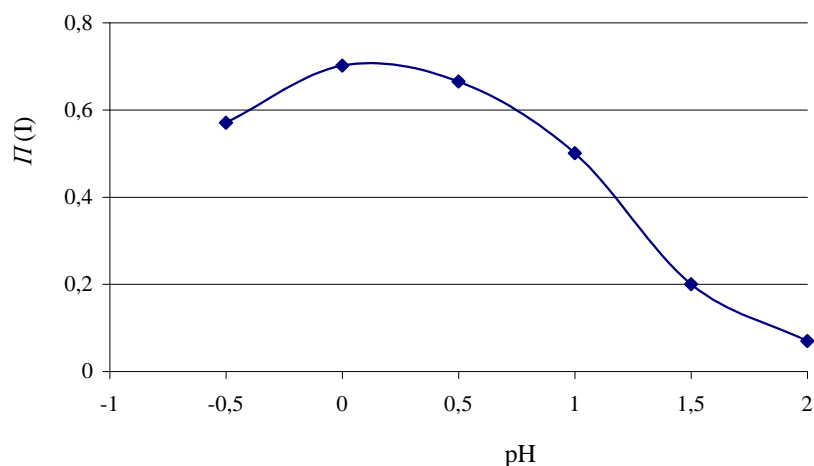


Рис. 3.5 – Зависимость степени перехода йода в газовую фазу от значения pH в азотнокислом растворе в присутствии 1 мг/л I в виде KI

Для адекватного прогнозирования сорбционного поведения йода при извлечении молибдена необходимо исследовать формы состояния йода в изменяющихся окислительно-восстановительных условиях.

Для этого в следующей серии опытов в исследуемые растворы добавляли окислители и восстановители, а именно: пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и солянокислый гидроксилламин  $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$  в различных концентрациях. Персульфат как сильный окислитель должен сдвинуть реакции (3.1–3.2) влево до  $\text{IO}_3^-$ , тогда как гидроксилламин, будучи сильным восстановителем, должен сдвинуть эти реакции вправо до  $\text{I}^-$ .

Наблюдающиеся зависимости перехода йода в газовую фазу от избытка окислителя/восстановителя (рис. 3.6) дают возможность выбора условий для стабилизации йода в сульфатном растворе в одной преобладающей форме.

При  $\text{pH}=1$  в отсутствие окислительно-восстановительных реагентов переход йода в газовую фазу составляет  $0,5 \pm 0,1$  (рис. 3.4). Ход кривых на рис. 3.6 для всех О-В реагентов не противоречит этой величине. Более чем 200-кратный избыток  $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$  по отношению к йоду приводит к существенному уменьшению перехода йода в газовую

фазу, причем, чем больше избыток восстановителя, тем значительнее это уменьшение. Присутствие большого количества восстановителя смещает окислительно-восстановительный потенциал системы в сторону образования ионов  $\Gamma$ . При 2000-кратном и более избытке восстановителя реакция перехода йода из ионной формы (йодид) в молекулярную практически полностью подавляется. Таким образом, йод надежно удерживается в растворе.

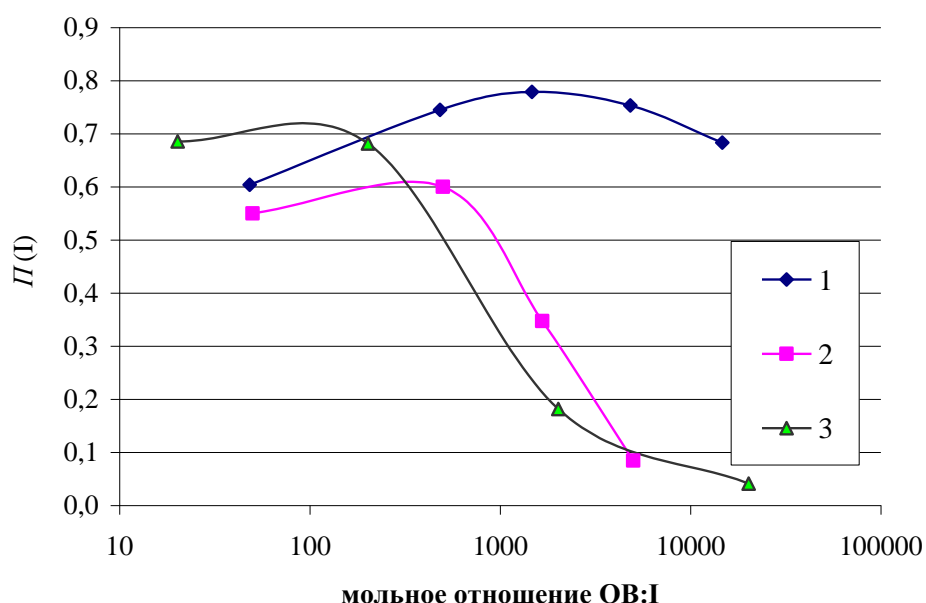


Рис. 3.6 – Зависимость перехода йода в газовую фазу от избытка окислителя/восстановителя: 1–  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2–  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 3 – гидроксилламин.  $\text{pH}=1$ , 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

В присутствии более чем 5000-кратного избытка окислителя –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  – результат практически аналогичен с той лишь разницей, что при увеличении избытка персульфата аммония йод надежно переводится и удерживается в форме  $\text{IO}_3^-$ . Это также приводит к уменьшению перехода йода в газовую фазу.

Величина перехода йода в газовую фазу от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в пределах погрешности эксперимента и анализа практически неизменна, хотя и отличается от холостого опыта (рис. 3.4) несколько большей степенью перехода йода в газовую фазу  $\approx 0,6-0,7$ . Пероксид водорода может выступать как в качестве окислителя, так и восстановителя, переводя  $\Gamma$  и  $\text{IO}_3^-$  в молекулярный йод. Так для реакций между разными ионами йода и пероксидом водорода, в зависимости от  $\text{pH}$  среды и с учетом кинетики, можно предположить следующее [108]:





Несмотря на быструю стадию  $\rightarrow \text{IO}_3^-$ , значительная часть йода видимо остается в  $\text{I} \rightarrow \text{I}_2 \leftrightarrow$ , поэтому и наблюдается значительный унос йода в кислой области (рис. 3.6).

Таким образом, наиболее подходящим приемом для подавления летучести и стабилизации той или иной формы состояния йода можно считать создание в растворе по отношению к йоду 2000–5000-кратного избытка сильного восстановителя или сильного окислителя. Простое введение в систему с  $^{131}\text{I}$  изотопного носителя (концентрация йода 1 мг/л) в соответствующей химической форме в отсутствие восстановителя или окислителя не гарантирует устойчивости йода в данной химической форме.

Поэтому дальнейшие исследования поведения йода в растворах проводили в присутствии 1% солянокислого гидроксилamina, либо 0,3 моль/л персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Для сравнения ряд экспериментов проведен в условиях значительного уноса йода, то есть в условиях преимущественной стабилизации молекулярной формы последнего, в присутствии 0,3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В последующем эксперименте исследовали переход йода в газовую фазу в присутствии дополнительной фазы–сорбента (рис.3.7).

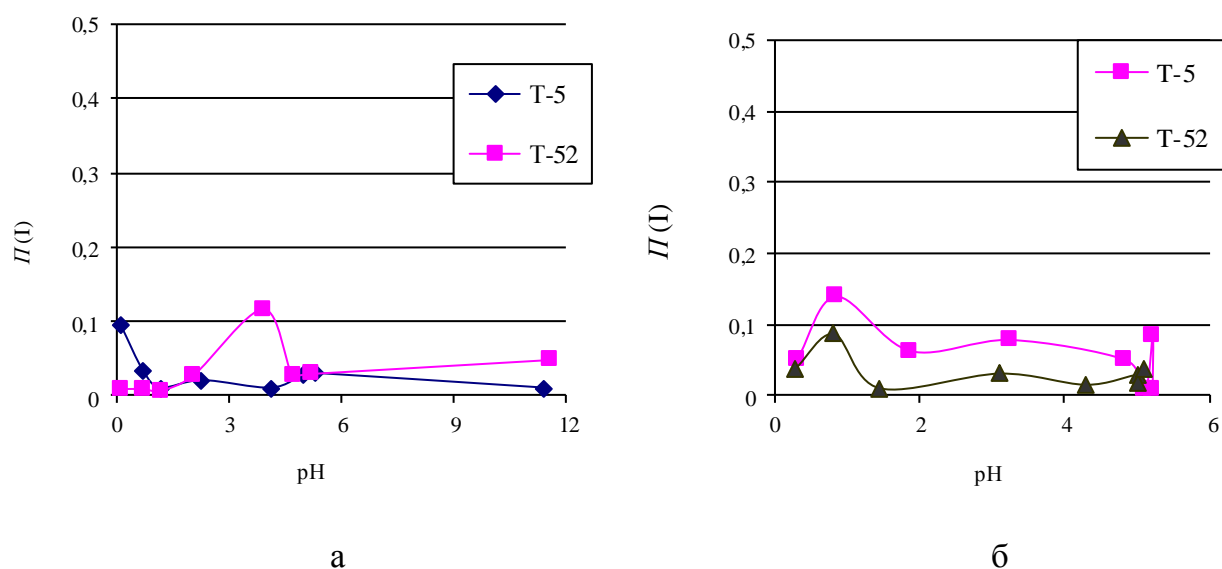


Рис. 3.7 – Зависимость степени перехода йода в газовую фазу от значения pH в присутствии сорбентов, а– 1 мг/л I в виде KI, б– 1 мг/л I в виде KIO<sub>3</sub>. Раствор 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, V/m=100 мл/г, время контакта 2 суток

Анализ зависимостей на рис. 3.7 позволяет проследить тенденцию, в кислой среде перехода йода в газовую фазу наиболее значителен до 0,15 и уменьшается до постоянного

значения, менее 0,1, в диапазоне от рН=2 до рН=10. Внесение в систему новой фазы в виде сорбента значительно уменьшает перехода йода в газовую фазу из растворов в кислой среде с 0,6 до 0,1–0,2, тогда как в остальной области рН значимых изменений  $I(I)$  не наблюдается.

### 3.2. Сорбционные свойства сорбента Т-5 по отношению к йоду

При анализе закономерностей межфазного перераспределения йода в системе сорбент - раствор необходимо в первую очередь установить факторы влияющие на величину коэффициента распределения. Этот анализ необходим как для выбора оптимальных условий выделения йода, так и для выяснения вопроса о физико-химических особенностях его поведения в исследуемой системе с целью разработки простого, надежного способа очистки концентрата Мо-99 с последующим безопасным обращением радиоактивных отходов, содержащих радионуклиды йода.

Для йода очень характерны процессы адсорбции на любые поверхности. Величина адсорбции зависит от свойств материалов и от форм состояния йода. При выборе посуды и других материалов, контактирующих с растворами, содержащими радиоактивный йод необходимо учитывать сорбцию вмещающей посудой. Провели сравнение степени сорбции йода стенками вмещающей посуды, различными материалами, в том числе трубопроводов в зависимости состава раствора при рН=1 табл. 3.3. Для сравнения использовали величину удельной сорбции ( $S_{уд}$  – степень сорбции, отнесенная к площади исследуемого материала).

Таблица 3.3 – Сравнительная сорбционная способность различных конструкционных материалов к йоду рН=1

Материал	$S_{уд}$ , на см <sup>2</sup>	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 моль/л	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 90 г/л
стекло	0,003±0,001	0,0015±0,0005
сталь	0,0025±0,001	0,0035±0,001
силикон	0,01±0,005	0,012±0,005
ПВХ	0,01±0,005	0,03±0,01

Из анализа табл. 3.3 следует, что ряд материалов по сорбционной активности для обоих исследованных растворов выглядит следующим образом стекло= сталь< силиконовый кембрик= ПВХ (поливинил хлорид) кембрик.

В аппаратурном оформлении при использовании любых растворов целесообразно использовать стекло и металл, при этом следует избегать применения любых пластмасс,

как источника вторичного распространения йода.

Приведенная зависимость  $k_d$  –рН характеризует сорбенты на основе гидроксида титана (Т-5, Т-52) как низко специфичные к йоду в сернокислых растворах (рис. 3.8). Значения коэффициентов распределения для сорбентов Т-5, Т-52 очень маленькие (на уровне единиц мл/г) и в пределах погрешности эксперимента примерно одинаковы во всем диапазоне значений рН. В кислой среде при рН от 0 до 5  $k_d$  йода при введении в виде  $KIO_3$  имеет большой разброс значений, чем в виде  $KI$  (в 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  (рН=1)  $k_d = 2 \pm 1$  мл/г при введении в виде  $KI$  и  $k_d = 4 \pm 2$  в виде  $KIO_3$ ).

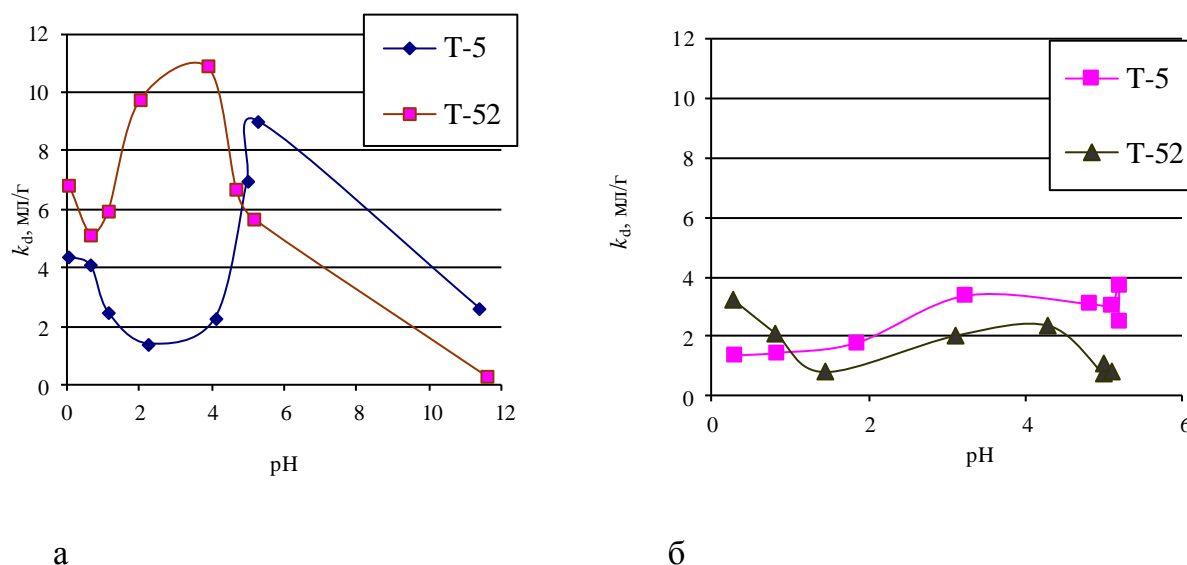


Рис. 3.8 – Зависимость коэффициента распределения йода для различных сорбентов от значения рН. Внесение стабильного йода в виде а- $KIO_3$ , б- $KI$

При исследовании зависимости сорбции различных форм йода от величины рН раствора 0,5 моль/л сульфата натрия были получены зависимости сорбции йода сорбентом Т-5 в присутствии различных О-В реагентов. Концентрации окислителей/восстановителей выбирали исходя из условий удержания йода в растворе в единственной форме, установленных в предшествующих опытах. Зависимость коэффициента распределения йода от рН в присутствии 0,3%  $H_2O_2$ , 0,3 моль/л персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  и 1% солянокислого гидросиламина  $NONH_2 \cdot HCl$  приведена на рис. 3.9.

В присутствии гидросиламина  $k_d$  йода минимален ( $k_d = 5 \pm 3$  мл/г), т.е. весь йод в растворе представлен плохо сорбируемой формой. С учетом вышеприведенных результатов с большой долей вероятности можно предположить, что это восстановленная форма йода  $I^-$ . Значение рН в данных условиях заметного влияния на степень сорбции не



оказывает.

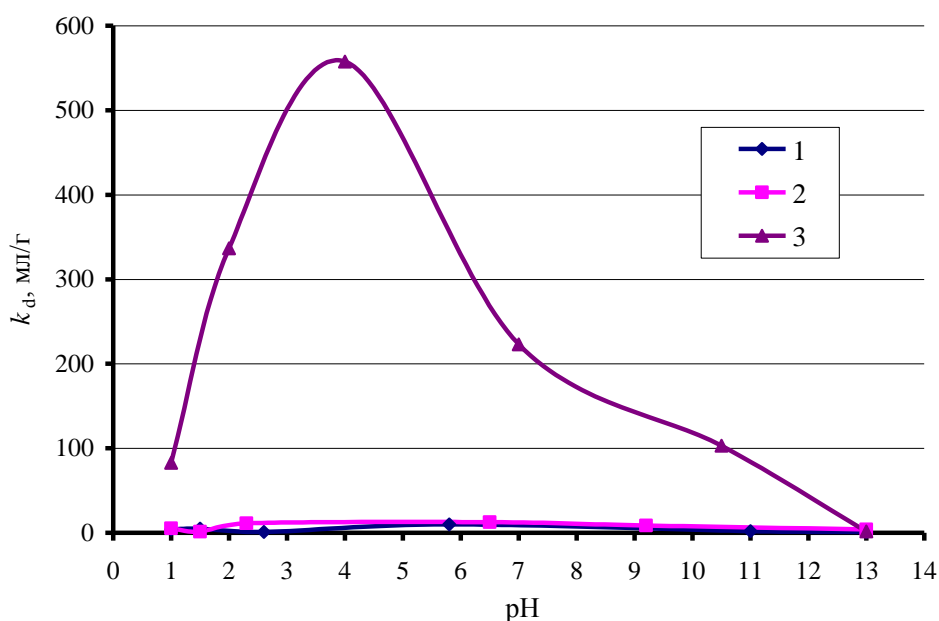


Рис. 3.9 – Зависимость коэффициента распределения йода для сорбента Т-5 от pH среды (0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и введенного реагента: 1–  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2– гидроксиламин, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Добавление в изучаемые растворы окислителя, персульфата аммония, приводит к появлению сильной зависимости величины  $k_d$  от pH раствора с наличием максимума. При pH=1–7 согласно рис. 3.1 и высоком окислительном потенциале среды (в нашем случае определяемым значительным избытком окислителя) с ростом pH доля окисленных форм йода, прежде всего, иона  $\text{IO}_3^-$  возрастает. Данный факт хорошо коррелирует с наличием левой возрастающей ветви на зависимости коэффициента распределения йода от pH в присутствии 0,3 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Это позволяет предположить, что йодат-ион является наиболее хорошо сорбируемой формой йода на сорбенте Т-5. При pH=4 коэффициент распределения достигает максимума и составляет почти 600 мл/г, а далее начинает снижаться, хотя снижения доли йодат-иона вплоть до pH=7 в окислительных средах не наблюдается. Таким образом, снижение  $k_d$  йода при значениях pH, близких к нейтральному, и далее при переходе в щелочную область объясняется не только снижением доли ионов  $\text{IO}_3^-$  в растворе, что явным образом в сильно окислительной среде проявляется лишь при  $\text{pH} \geq 7$ , но и, вероятно, уменьшением сорбционной специфичности гидроксида титана к анионам в нейтральной и щелочной области pH.

В присутствии пероксида водорода во всей исследуемой области pH  $k_d$  йода примерно одинаков ( $\sim k_d$  10 мл/г) и практически не отличается от значений в присутствии

гидроксиламина. Для кислой области низкая степень сорбции йода в присутствии перекиси водорода коррелирует с результатами, представленными на рис. 3.9 где в аналогичных условиях наблюдается максимальный переход йода в газовую фазу. Таким образом, равновесие сдвинуто в сторону образования молекулярного йода. С одной стороны, это приводит к удалению йода из раствора, с другой – количество наиболее сорбируемой формы  $\text{IO}_3^-$  сведено к минимуму. И тот, и другой факт может привести к снижению коэффициента распределения йода. В нейтральной и щелочной среде имеют место следующие равновесия: при  $\text{pH} = 5$   $\text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_2$  и при  $\text{pH} = 13$   $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$ . Это с точки зрения сорбции йода гидроксидом титана почти полностью соответствует случаю присутствия в системе гидроксиламина, когда превалирующей формой является  $\text{I}^-$ .

Таким образом, поведение йода в системах в присутствии пероксида водорода сложно интерпретировать. В этой связи для дальнейших сорбционных экспериментов со стабилизированными формами йода были выбраны растворы, содержащие 0,3 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 1%  $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$ .

С целью оценки лабильности форм состояния сорбируемого элемента в растворах 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH}=1$  были получены изотермы сорбции йода на сорбенте Т-5 в координатах « $\lg \epsilon - \lg [m]$ », представленные на рис. 3.10.

Зависимость сорбции йода в присутствии персульфата аммония описывается уравнением  $\lg \epsilon = (1,76 \pm 0,25) + (0,83 \pm 0,09) \lg [m]$ . Анализ уравнения показывает, что значение коэффициента « $a=0,83 \pm 0,09$ » при аргументе в пределах погрешности эксперимента близко к 1. Это свидетельствует о том, что йод является лабильным сорбатом. В процессе сорбции между формами состояния йода устанавливается подвижное равновесие, причем скорость превращения плохо сорбируемых форм в хорошо сорбируемые значительно выше скорости сорбции. В присутствии солянокислого гидроксиламина уравнение линейной регрессии имеет вид  $\lg \epsilon = (-0,33 \pm 0,06) + (0,37 \pm 0,05) \lg [m]$ . Очевидно, что значение коэффициента « $a$ » существенно отличается от 1, что свидетельствует об инертности системы. То есть, в присутствии солянокислого гидроксиламина формы йода слабо лабильны, скорость перераспределения плохо сорбируемых форм в хорошо сорбируемые много меньше скорости сорбции. Все формы состояния йода в процессе сорбции ведут себя независимо друг от друга. Как следствие, процесс сорбции йода замедляется.

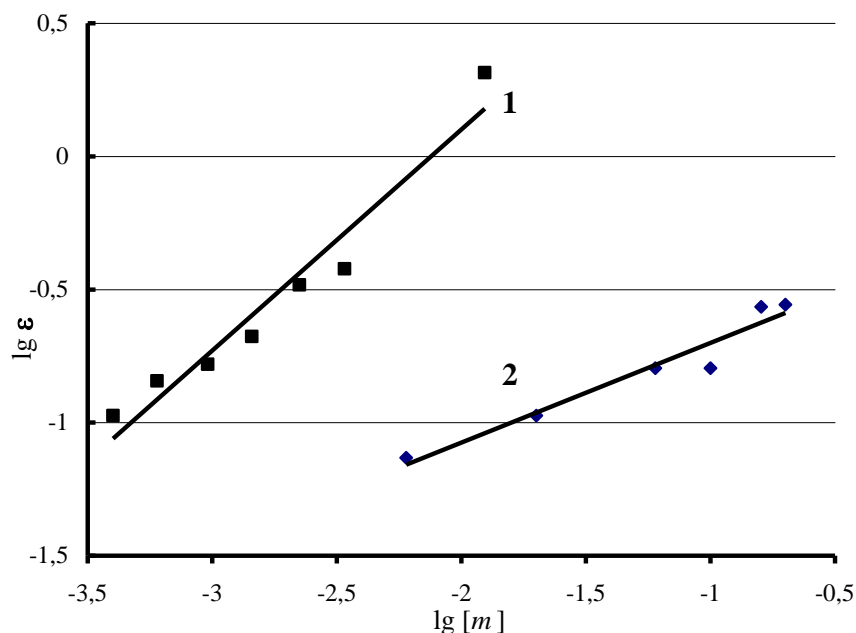


Рис. 3.10 – Изотермы сорбции йода  $\lg \epsilon - \lg [m]$  сорбентом Т-5 в присутствии 1 – 0,3 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 2 – 1%  $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$

Таким образом, сорбент Т-5 в сернокислых растворах ( $\text{pH}=1$ ) обладает большей специфичностью к окисленной форме  $\text{IO}_3^-$  ( $k_d$  составляет порядка 60 мл/г), чем к восстановленной  $\text{I}^-$  ( $k_d$  менее 2 мл/г).

Аналогичные опыты по сорбции йода проведены и для азотнокислых растворов. Поскольку нитрат-ион может рассматриваться как окислитель, то экспериментов с персульфатом в данных средах не проводили. При различных значениях  $\text{pH}$  было определено влияние восстановителя – гидроксиламин гидрохлорида, – а также ртути на сорбцию йода сорбентом Т-5 (рис. 3.11). В производственных процессах ртуть часто используется как катализатор при растворении  $\text{UAl}_x$  мишеней в азотной кислоте. Одновременно она играет роль комплексообразователя для йода, влияя тем самым на перераспределение последнего.

Коэффициент распределения йода для сорбента Т-5 в чистом 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  так и в присутствии гидроксиламин гидрохлорида практически не зависит от величины  $\text{pH}$  и составляет  $10 \pm 5$  мл/г. Это почти идентично поведению йода при сорбции на Т-5 из сульфатных растворов, поскольку окислительные свойства в рассматриваемом диапазоне концентраций азотной кислоты невелики и не приводят к увеличению содержания в растворе хорошо сорбируемой формы  $\text{IO}_3^-$ .

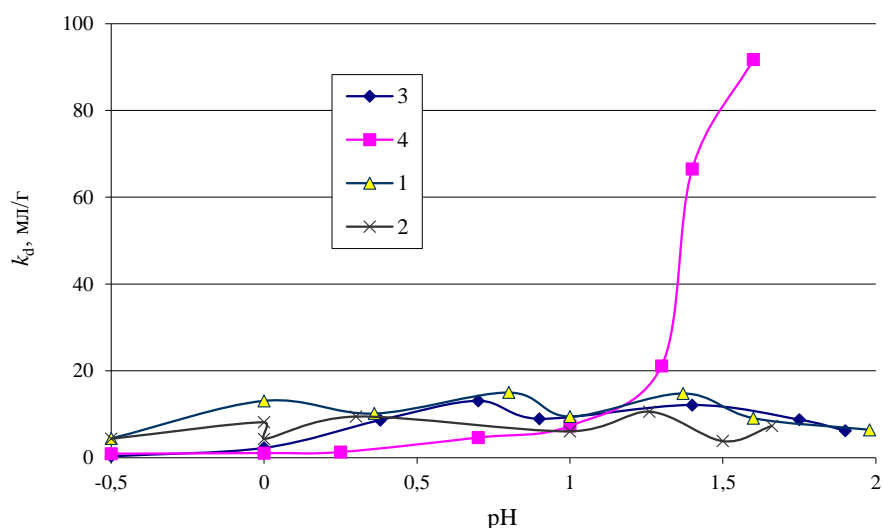


Рис. 3.11 – Зависимость коэффициента распределения йода для сорбента Т-5 от значения рН в зависимости от присутствия различных реагентов: 1, 3–нитратные растворы без О-В реагентов, 2–1% гидроксилламин гидрохлорид, 4–1 г/л Hg, 1–2  $V/m=100$  мл/г, 3–4  $V/m=30$  мл/г

При введении ртути, как очень специфичного комплексообразователя для йода, наблюдается более сложная зависимость. В кислых растворах (3 моль/л  $\text{HNO}_3$ )  $k_d$  составляет 1 – 5 мл/г, при  $\text{pH}=1$  – примерно так же, как для растворов без ртути –  $10 \pm 5$  мл/г. При дальнейшем увеличении значения рН  $k_d$  увеличивается до 100 мл/г. Наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом, предполагаем сорбцию ртути сорбентом Т-5 (модифицирование сорбента) и повышенное сродство йода к модифицированному сорбенту. Равновероятно, что сорбируются непосредственно комплексы ртути с йодом, причем определяющую роль в эффективности сорбции играет именно ртуть.

По аналогии с сернокислыми растворами для уточнения состояния сорбата в азотнокислом растворе при  $\text{pH}=1$  были получены изотермы сорбции йода в чистой кислоте, в присутствии 1% гидроксилламин гидрохлорида и 1 г/л Hg, представленные на рис. 3.12 в координатах « $\lg \epsilon - \lg [m]$ ». Анализ зависимостей, представленных на рис. 3.12, свидетельствует о подчинении межфазного распределения йода закону Генри (при достаточно большой погрешности). Для раствора кислоты без О-В реагентов  $\lg \epsilon = (1,1 \pm 0,5) + (0,8 \pm 0,4) \lg [m]$ , почти единичный угловой коэффициент, что свидетельствует о потенциальной лабильности сорбата. В то же время величина  $k_d = 11$  мл/г свидетельствует о том, что в условиях эксперимента существенного

перераспределения форм йода в пользу хорошо сорбируемой формы  $\text{IO}_3^-$  практически не происходит.

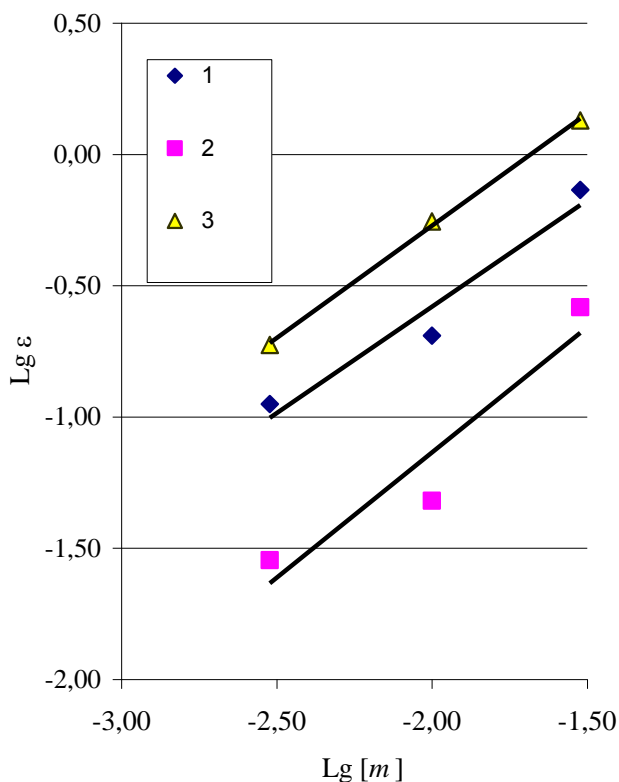


Рис. 3.12 – Изотермы « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ » йода для сорбента Т-5 в зависимости от состава раствора: 1– раствор кислоты без О-В реагентов, 2– 1% гидроксилламин гидрохлорид, 3– 1 г/л Нg

В присутствии 1% гидроксилламин гидрохлорида  $\lg \varepsilon = (0,8 \pm 0,5) + (0,95 \pm 0,4) \lg [m]$  угловой коэффициент близок к единице, что также свидетельствует о потенциальной лабильности сорбата, несмотря на низкое значение  $k_d$  (~6 мл/г). Таким образом, в пределах погрешности, для обоих растворов (без и в присутствии восстановителя) величины  $k_d$  можно считать одинаковыми. То есть, восстановленная форма I в азотнокислой среде обладает наименьшей специфичностью к гидроксиду титана.

Для азотнокислого раствора при значении  $\text{pH}=1$  в присутствии 1 г/л ртути  $\lg \varepsilon = (1,4 \pm 0,2) + (0,85 \pm 0,1) \lg [m]$ , угловой коэффициент близок к единице, а  $k_d = 27$  мл/г, что с учетом погрешности совпадает с результатами, полученными по зависимости « $k_d - \text{pH}$ » (рис. 3.11).

Таким образом, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды йод может присутствовать в растворах в трех основных формах состояния:  $\text{IO}_3^-$ , I и  $\text{I}_2$ . Долевое распределение форм состояния йода зависит от  $\text{pH}$  и О-В потенциала среды и

в меньшей степени от природы электролита. В изученных растворах сорбенты на основе гидроксида титана имеют наибольшую специфичность по отношению к  $\text{IO}_3^-$ , наименьшую к  $\text{I}^-$ . Молекулярная форма йода в кислых средах имеет высокую вероятность количественного перехода из растворов в газовую фазу.

### 3.3. Выбор модифицирующих металлов и их носителей для синтеза селективных к йоду сорбентов

Общепринятой концепцией обращения с йодом является его максимальное удаление из облученных урановых мишеней (равно как и ОЯТ) и надежной последующей изоляции от биосферы. В этой связи во всех странах, развивающих атомную энергетику и сопутствующую ей переработку ОЯТ, проводят как лабораторные, так и промышленные испытания методов и систем улавливания йода на основе жидких поглотителей и твердых сорбентов. При этом изучаются возможности улавливания, как элементарного, так и химически связанного йода, например, в форме его органических соединений. Абсорбция радиоактивного йода жидкими поглотителями находит применение, как правило, в качестве предварительной системы очистки при переработке отработанного топлива [110]. Общими недостатками всех жидкостных методов являются образование большого количества жидких радиоактивных отходов и сложность аппаратного оформления процесса. Для поглощения радиойода из газообразных сред разработан ряд сорбентов, среди которых наиболее эффективными являются материалы, содержащие нитрат серебра. В качестве носителей для серебра используют пористую керамику, оксиды кремния, алюминия или их смесь, а также цеолиты [111–113]. Ключевую роль в поглощении радиоактивного йода играет нанесенный на носитель  $\text{AgNO}_3$ , который вступает во взаимодействие с молекулярным йодом по реакции:



Другие соединения с большей прочностью связи серебра с лигандами молекулярный йод не сорбируют. Поэтому можно предположить, что чем меньше доля ионов серебра, сильно взаимодействующих с носителем, тем выше должна быть поглощающая способность сорбента.

Интерес к серебросодержащим сорбентам объясняется высокой эффективностью очистки, как от неорганических, так и от органических соединений йода, прочным удержанием йода, высокой емкостью сорбентов, пожаробезопасностью, простотой

использования. Главным недостатком серебросодержащих сорбентов являются – их дороговизна, даже при условии регенерации серебра, и значительные объемы поглотителей, которые должны рассматриваться как вторичные отходы.

К сожалению, полностью отогнать йод в газовую фазу на стадии растворения урановой мишени или специально из полученного исходного раствора не удастся. Поэтому по ходу технологического процесса при изменении О-В характеристик или концентраций кислоты (щелочи) в йодсодержащих растворах возможны неконтролируемые спонтанные поступления йода в газовую фазу. В любом случае при наработке радиофармпрепаратов, требующих глубокой степени очистки, как правило, приходится дополнительно удалять йод. Поэтому кроме процессов улавливания йода из газовой фазы широко исследуется возможность извлечения йода из растворов.

Методы сорбционного выделения радиоактивного йода из водных растворов, основанные на его поглощении различными материалами (ионообменными смолами, жидкими органическими ионообменниками, гидроксидами металлов и другими), характеризуются рядом ограничений: сравнительно низкой селективностью сорбентов, значительным влиянием кислотности растворов и соотношения различных валентных форм йода ( $I^-$ ,  $I_2$ ,  $IO_3^-$ ) на эффективность его выделения.

Для минимизации подобных ограничений требуется регулировка химического состава водной фазы, в первую очередь стабилизация в заданных границах рН и Eh раствора [114].

Из сравнительного анализа методов концентрирования йода можно сделать вывод, что основным способом является сорбция его из газовой, либо водной среды различными поглотителями, среди которых наиболее эффективны модифицированные металлами (Ag, Bi, и Cu) сорбенты.

Целесообразно предложить дополнительные операции по извлечению радионуклидов йода из концентратов молибдена-99. Наилучшим вариантом с точки зрения очистки концентратов молибдена от йода было бы удаление йода из кислых растворов в голове процесса сразу после растворения мишеней или облучения топлива в гомогенном реакторе. В принципе можно предусмотреть удаление йода на любой стадии процесса выделения молибдена.

С целью повышения эффективности сорбции йода из растворов целесообразно получение модифицированных сорбентов на основе металлов, для которых характерна

специфическая адсорбция йода. Как уже говорилось выше, такой характерной особенностью обладает целый ряд металлов, среди которых наиболее перспективными для модифицирования являются Ag, Bi и Cu. Для выбора из них металла-модификатора наиболее эффективного для поглощения йода из растворов было решено провести сорбцию йода на заранее сформированных труднорастворимых осадках данных металлов. Данный эксперимент моделирует поглощение йода модифицированными металлами сорбентами, поскольку в процессе синтеза в фазе сорбента образуется смешанный йодид-гидроксид соответствующего металла-модификатора, взаимодействующий впоследствии с радиоактивным йодом.

Сорбцию йода на свежесоздаваемых труднорастворимых осадках металлов Ag, Bi и Cu проводили при различных значениях кислотности среды, причем, исходя из литературных данных, медь стабилизируем в одновалентном состоянии солянокислым гидроксиламином, так как именно в этой степени окисления коэффициент распределения йода более высокий, чем для двухвалентной меди. Для проведения эксперимента приготовили растворы 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  объемом по 15 мл с концентрацией по металлу  $C_{\text{Me}}=0,13\text{мг/мл}$  и добавлением стабильного KI в эквимольном соотношении: для  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  1:1, для  $\text{Bi}^{3+}$  1:3, т.е. в зависимости от величины pH осаждали смешанные йодид-гидроксиды данных металлов. Эксперименты проводим в широком диапазоне pH от 1 до 13. Время сорбции–соосаждения составляет  $\approx 1,5$  часа. По окончании сорбции измеряли активность осадков, растворов и стекла вмещающей посуды.

Из полученных зависимостей коэффициента распределения от pH раствора (рис. 3.13) можно сделать следующие выводы: для извлечения йода из кислых сред (pH=1–4) лучше использовать сорбенты на основе висмута. В промежуточной области pH, щелочной и сильно щелочной средах с pH>10 наилучшие сорбционные свойства проявил гидроксид серебра. Медь же в качестве сорбента ведет себя во всем диапазоне pH примерно одинаково, проявляя меньшую специфичность по сравнению с серебром в нейтральной и щелочной среде и с висмутом - в кислой среде.



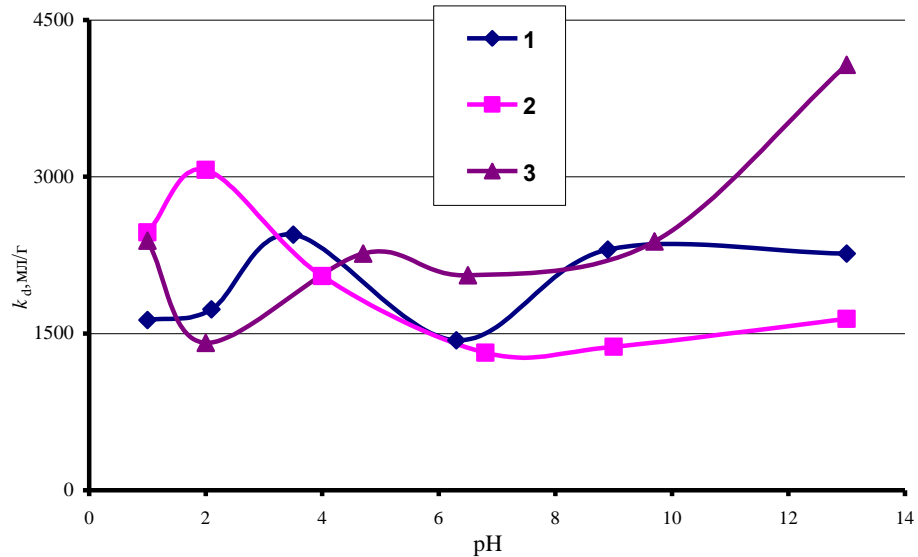


Рис. 3.13 – Зависимость коэффициента распределения йода при сорбции на свежесоздаваемых осадках йодидов-гидроксидов металлов от pH: 1–Cu в присутствии 1% гидрозина, 2–Bi, 3–Ag

В аналогичных условиях провели совместное извлечение из раствора йода-131 и молибдена-99 при осаждении йодид-гидроксида серебра (рис. 3.14).

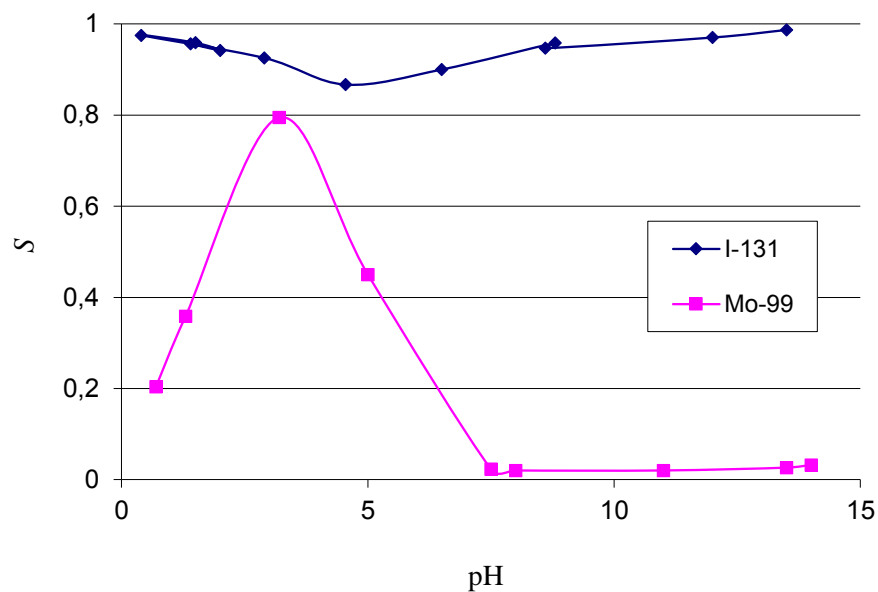


Рис. 3.14 – Соосаждение йода-131 и молибдена-99 с йодид-гидроксидом серебра

Степень соосаждения йода-131 практически постоянна в широком интервале значений pH. Степень соосаждения молибдена-99 максимальна в слабокислой среде и уменьшается в кислой и щелочной области.

Наблюдаем типичную кривую с максимумом, характерную для сорбции микроколичеств молибдена. Положение максимума  $pH=3,5$ , близко к  $pH_0$

изоэлектрической точки молибдена.

Наиболее благоприятные условия для разделения молибдена и йода наблюдаются в сильно щелочных средах, где степень сорбции йода максимальна до 0,99 при степени сорбции молибдена менее 0,02. В кислой среде условия разделения не благоприятны для очистки молибдена от йода.

Применение одновалентной меди в качестве металла-модификатора сорбентов нецелесообразно, так как кроме неудовлетворительных (по сравнению с Ag и Bi) сорбционных свойств, существует проблема стабилизации  $\text{Cu}^+$ .

Поступление йода в конечный концентрат Mo-99 является не желательным, поэтому нами исследуется возможность предварительного концентрирования йода из растворного топлива с использованием неорганических сорбентов. Сорбент, используемый на стадии предварительного выделения йода, должен иметь высокий коэффициент распределения йода и низкий коэффициент распределения молибдена.

Все гидроксидные сорбенты имеют различную специфичность к разным формам йода. В сернокислых растворах, где йод представлен йодидом и молекулярным йодом, специфичность Т-5(Т-52) во всем диапазоне рН не превышает  $k_d \sim 10$  мл/г. При этом в широком диапазоне значений рН от 0 до 7, сорбент марки Т-5, проявляет наилучшие сорбционные характеристики по отношению к Mo-99. Целесообразно определить специфичность к йоду сорбентов марок «Термоксид» имеющих наименьшее количество гидроксидных группировок, фосфат циркония (Т-3А), и ферроцианид Ni-K (Т-35). Результаты приведены на рис. 3.15.

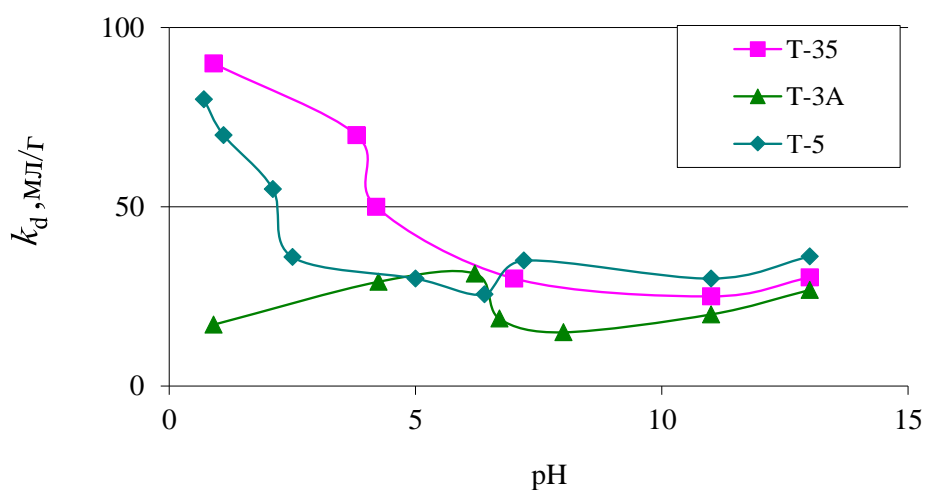


Рис. 3.15 – Зависимость коэффициента распределения йода для сорбентов Т-3А, Т-35 и Т-5 от значения рН

Без изменения О-В обстановки все сорбенты марок «Термоксид» характеризуются низкой специфичностью к йоду ( $k_d$  менее 100мл/г) и не могут быть рекомендованы для извлечения йода из технологических растворов.

Для окончательного определения возможности использования сорбентов «Термоксид» для извлечения йода из топливного раствора сульфата уранила с концентрацией урана 80 г/л с рН=1,  $V/m=100$  мл/г определили величины коэффициентов распределения йода и молибдена в статических условиях. Результаты определения коэффициентов распределения йода и молибдена различных марок неорганических сорбентов марки «Термоксид» приведены в табл.3.4.

Таблица 3.4 – Сорбция йода и молибдена в статических условиях из топливного раствора 80 г/л урана с рН=1

Сорбент	Состав	$k_d$ йода, мл/г	$k_d$ молибдена, мл/г
Т-5	TiO <sub>2</sub> , 5% ZrO <sub>2</sub>	10±5	1000±300
Т-52	TiO <sub>2</sub> , 20% SnO <sub>2</sub>	10±5	1500±300
Т-58	TiO <sub>2</sub> (Pb)	10±5	1000±300
Т-3	ZrO <sub>2</sub>	10±5	100±30
Т-38	ZrO <sub>2</sub> (Pb)	10±5	100±30
Т-35	ZrO <sub>2</sub> , ферроцианид Ni-K	10±5	100±25
Т-3А	фосфат Zr	10±5	10±5

Результаты свидетельствуют о невысокой специфичности всех сорбентов марок «Термоксид» к йоду из раствора уранилсульфата с концентрацией 80 г U/л, средняя величина  $k_d$  составляет ~ 10±5 мл/г. Все сорбенты «Термоксид» характеризуются высокой специфичностью к молибдену, величина  $k_d$  более 100 мг/л, за исключением Т-3А,  $k_d$  10±5 мг/л, а для сорбентов на основе титана  $k_d$  до ~ 1000 мл/г. Таким образом единственный кандидат для последующего модифицирования и селективного извлечения йода в кислой среде на фоне молибдена это сорбент Т-3А, однако как показано в предыдущем разделе все модифицирующие металлы, предназначенные для сорбции йода, обладают гидроксильными группировками и сами без участия носителя будут сорбировать молибден. Пример такого нехарактерного сорбента для молибдена – это гидроксид-йодид серебра рис. 3.14.

Таким образом, все исследованные сорбенты «Термоксид» не проявляют высокой специфичности по отношению к йоду, поэтому предприняты попытки модифицирования изученных сорбентов с целью увеличения их сорбционной способности по отношению к йоду при их предпочтительном использовании в щелочной среде, где сорбция молибдена отсутствует.

### 3.4. Синтез селективных к йоду сорбентов

В качестве основного принципа модифицирования нами изучена возможность насыщения сорбентов катионами, образующими труднорастворимые соединения с иодид и иодат ионами, как основными формами существования иода в облученном растворе. В качестве катионов, образующих труднорастворимые соединения с йодом, выбрано серебро.

В качестве основного сорбента для модифицирования и последующего извлечения йода из щелочных растворов решено было использовать сорбент марки Т-5, проверенный по параметрам химической и радиационной устойчивости. Для сравнения использовали носители Т-35 и Т-3А, обладающие минимальными значениями коэффициентов распределения по отношению к молибдену.

Для определения возможности применения модифицированных сорбентов в различных средах исследовали растворимость сорбента Т-5(Ag) модифицированного серебром в зависимости от кислотности среды, которую задавали раствором серной кислоты и натриевой щелочи (рис. 3.16).

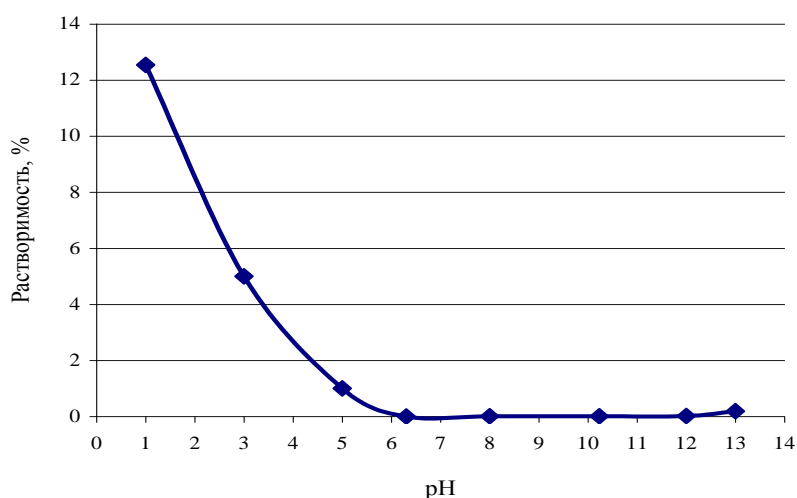


Рис. 3.16 – Растворимость модифицированного сорбента Т-5(Ag) в растворах различной кислотности

Результаты исследования растворимости показывают, что исследуемый сорбент практически не растворяется в нейтральных и щелочных растворах. Поскольку модифицирование происходит в основном за счет образования сорбционной связи, максимальная растворимость наблюдается в растворе 0,1 моль/л серной кислоты. Полученное значение растворимости, в принципе, позволяет однократно использовать

модифицированные сорбенты и в 0,1 моль/л серной кислоте.

### 3.5. Сорбционные свойства модифицированных сорбентов марки «Термоксид» в сернокислых растворах по отношению к йоду

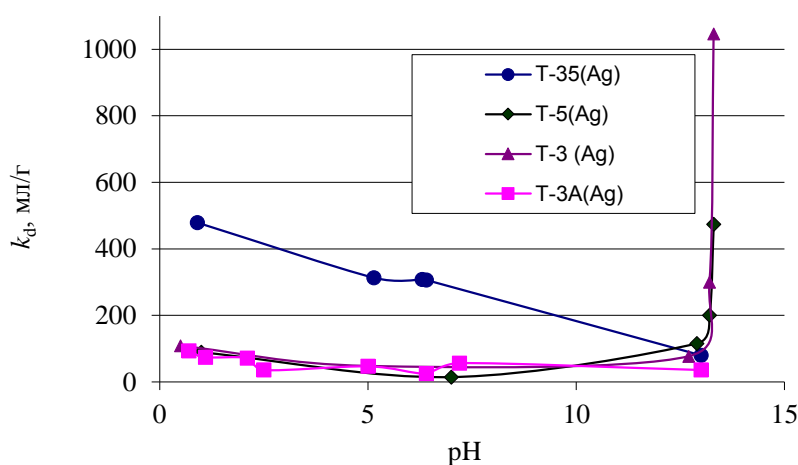
Несмотря на то, что гидроксид титана, как правило, обладает небольшой специфичностью по отношению к йоду, на практике могут быть реализованы условия, когда при 95%-ой сорбции молибдена одновременно происходит сорбция йода (от единиц до десятков процентов). То есть, при концентрировании молибдена невозможно достигнуть высоких значения коэффициентов очистки от йода. Для увеличения общего коэффициента очистки от йода в многостадийном процессе целесообразно предусмотреть отдельную стадию очистки от йода. Для этого надо подобрать условия и соответствующий сорбент, который хорошо поглощает йод и полностью инертен к молибдену.

С этой целью исследована специфичность серебрясодержащих сорбентов по отношению к йоду и молибдену в широком диапазоне pH. На рис. 3.17 приведены зависимости коэффициентов распределения йода и молибдена для модифицированных серебром сорбентов от pH раствора.

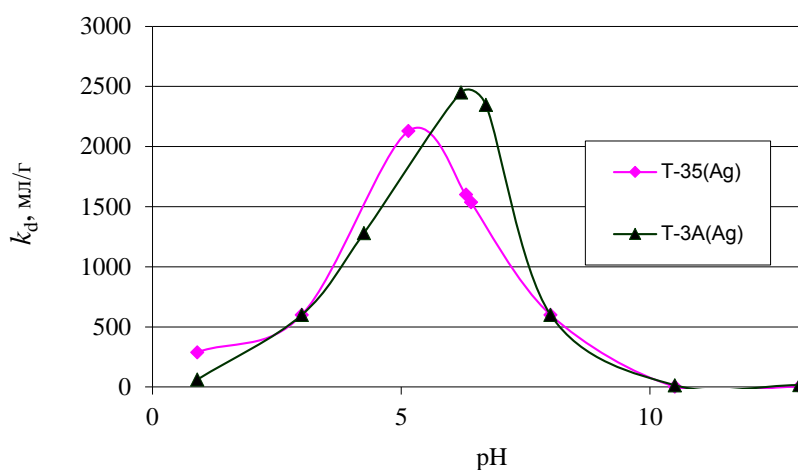
В кислой среде наибольший  $k_d$  йода (до 500 мл/г) наблюдается для сорбента Т-35, модифицированного Ag. Следует отметить, что Т-35(Ag) в кислой среде имеет соизмеримый  $k_d$  для молибдена (рис. 3.17), то есть никакого разделения молибдена и йода в данном случае не происходит. Остальные исследованные сорбенты (Т-5(Ag), Т-3(Ag), Т-3А(Ag)) имеют практически неизменное  $k_d$  от 10 до 100 мл/г в широкой области значений pH. Неизменность  $k_d$  от pH, в то время как при pH < 6 происходит превращение гидроксида серебра в другие ионные соединения, подразумевает необменное (специфическое— не выполняется закон действующих масс) поглощение йода этими сорбентами. В то же время гидроксид титана обладает максимальной специфичностью к молибдену в кислой и нейтральной области ( $k_d$  более 1000 мл/г), то есть после модифицирования серебром его обменные гидроксильные группировки не теряют свою специфичность к молибдену. Таким образом, на настоящем этапе исследований сорбент для селективной сорбции йода в кислой среде не найден.

В щелочной среде при pH > 12 условия для разделения йода и молибдена на сорбентах, модифицированных серебром, более благоприятны. Максимальные  $k_d$  (до 1000

мл/г) для йода в щелочной области при концентрации NaOH более 0,1 моль/л проявляют сорбенты на основе гидроксидов титана и циркония марки Т-5 и Т-3, модифицированные серебром.



а



б

Рис. 3.17 – Зависимость коэффициентов распределения йода (а) и молибдена (б) от значения pH для различных сорбентов, модифицированных серебром

Столь резкий рост специфичности модифицированных сорбентов к йоду можно объяснить изменением заряда поверхности гидроксида серебра (в этой области находится pH изоэлектрической точки), при этом никакие другие параметры, такие как потенциал О-В реакций и свойства гидроксида титана, в этой области pH значимо не изменяются. Гидроксид титана в щелочной области не поглощает молибден. Таким образом, по совокупности всех свойств наиболее перспективным сорбентом для извлечения йода из сильно щелочных сред, из числа рассмотренных в работе является модифицированный серебром гидроксид титана Т-5(Аg).

Для поиска лучших условий поглощения йода и упрощения форм состояния йода, для правильной интерпретации получаемых результатов, особенно в сильнощелочных средах изучили сорбцию йода на модифицированном Т-5(Ag) в присутствии восстановителя (1%-го раствора  $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ). Зависимость коэффициента распределения для модифицированных сорбентов в присутствии восстановителя от кислотности растворов приведена на рис. 3.18.

Как видим, вид кривых в области  $\text{pH}=6-11$  резко отличается от рис. 3.17, примерно до  $\text{pH}=6$  йод находится в присутствии восстановителя преимущественно в форме иодида и сорбция на данных сорбентах невелика. При  $\text{pH}$  более 6 серебро начинает образовывать гидроксокомплексы и в виде труднорастворимого соединения уже прочно удерживается гидроксидом титана (рис 3.18). В этих условиях вероятно идет ионообменная реакция  $\Gamma$  на  $\text{OH}^-$  по мере увеличения значения  $\text{pH}$  конкуренция растет, и обменная сорбция уменьшается, имеем локальный минимум при  $\text{pH}=12$ . При дальнейшем увеличении  $\text{pH}$ , после минимума, происходит поглощения йода по механизму координационной сополимеризации с образованием труднорастворимого соединения гидроксид-иодида серебра. Зависимость  $k_d$ - $\text{pH}$  показывает, что коэффициент распределения при максимальной степени сорбции йода достигает значений 2000–3000 мл/г.

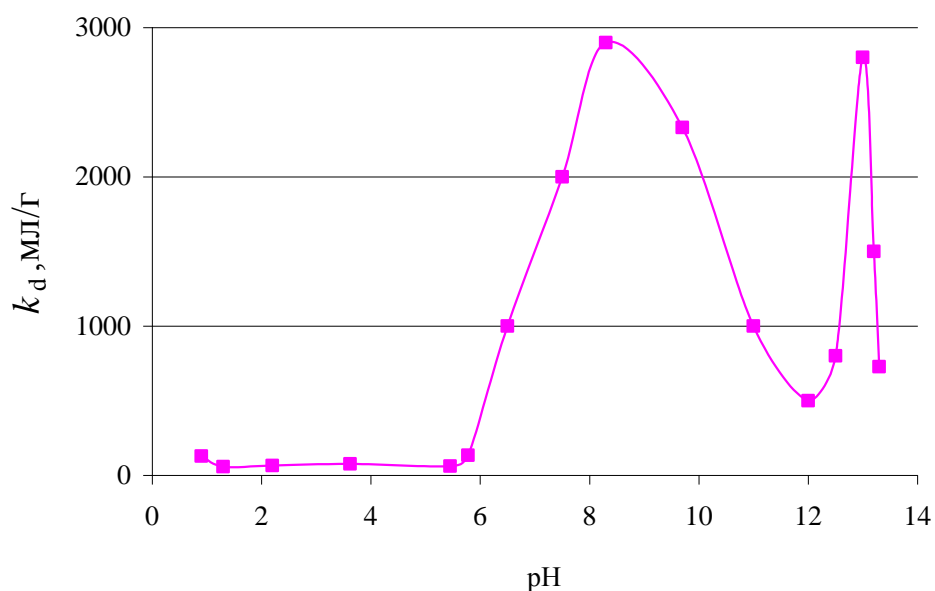


Рис. 3.18 – Зависимость коэффициента распределения йода для модифицированного сорбента в присутствии восстановителя от кислотности растворов, 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

### 3.6. Сорбция йода в динамических условиях из щелочных растворов модифицированным сорбентом Т-5

В последующих сорбционных экспериментах изучили возможность выделения, на модифицированных нами сорбентах, радиоактивного йода из щелочных растворов в динамических условиях. Таким образом, предполагается проверить эффективность очистки от йода концентрата Мо-99, полученного путем его десорбции щелочью (0,3–0,5 моль/л NaOH).

Типичный результат очистки от йода щелочных концентратов молибдена приведен на рис. 3.19. Через колонку с сорбентом Т-5(Ag) пропускали раствор 0,5 моль/л NaOH со скоростью 50 к.о./ч. Величина степени сорбции Мо очень мала и составляет  $0,02 \pm 0,01$ , что свидетельствует о низкой специфичности сорбента Т-5(Ag) к молибдену. При этом среднее значение степени сорбции йода составляет  $S=0,93 \pm 0,03$  при реализации  $k_d$  1620–2700 мл/г, что обеспечит уменьшение активности йода в концентрате молибдена более чем в 15 раз. При этом величина проскока зависит от удельной массы сорбента и скорости пропускания раствора.

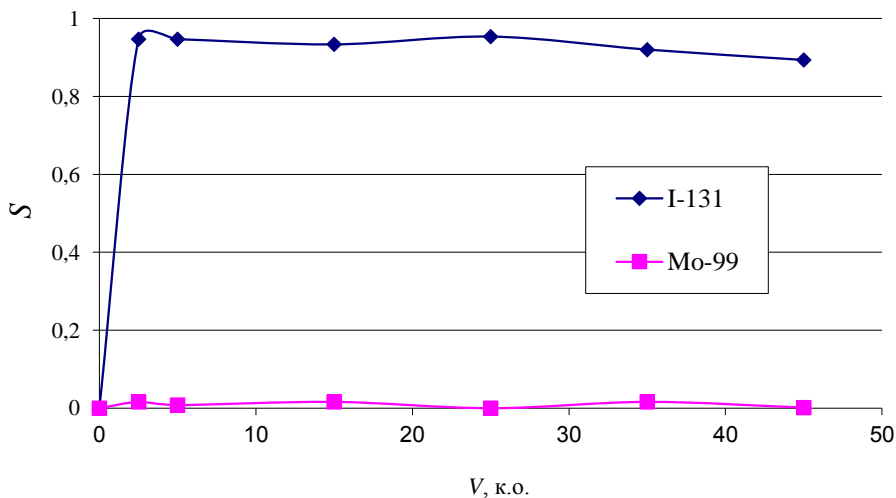


Рис. 3.19 – Зависимость степени сорбции  $S$  молибдена и йода от пропущенного объема для сорбента марки Т-5(Ag)

### 3.7 Сорбционное поведение рутения в модельных азотнокислых растворах

Из литературных данных [115] известно, что одним из самых проблемных элементов при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) является рутений. Благодаря присутствию рутения в растворах в виде большого количества разнообразных



форм состояния (анионные и катионные комплексы в различных степенях окисления) он является одним из основных загрязнителей концентрата Мо-99. Проблема исследования форм состояния и изучения механизмов сорбции рутения различными сорбентами продолжает оставаться актуальной при разработке новых технологий обращения с ОЯТ.

Рутений обладает по сравнению с другими долгоживущими продуктами деления высокой координационной способностью. Поэтому в технологических растворах рутений практически всегда присутствует в форме комплексных соединений. Рутений образует большое количество комплексных соединений, в частности очень устойчивую и характерную для него нитрозогруппировку  $\text{Ru(III)NO}$ . Число химических форм рутения в растворах значительно увеличивается из-за относительно высокой склонности соединений рутения к гидролизу. Гидролиз приводит к образованию в растворах, смешанных аква-, гидроксо и - оксокомплексов, которые в свою очередь способны давать мостиковые, полиядерные и коллоидные формы.

Нитратные и нитрозонитратные комплексные соединения рутения представляют большой интерес для атомной техники, так как они образуются при растворении урановых блоков в азотной кислоте [116]. Одна из особенностей химии рутения состоит в том, что многие реакции комплексных соединений протекают очень медленно (иногда недели и месяцы) и часто необратимы. В связи с этим на практике часто приходится иметь дело с неравновесными системами, свойства которых заметно изменяются во времени. Кроме этого, при делении тяжелых ядер кроме радиоактивных изотопов образуются и стабильные изотопы рутения (носители), которых в несколько раз больше, чем радиоактивных.

Все эти специфические особенности рутения существенно отличают его от других долгоживущих осколочных элементов. Поэтому методы выделения, концентрирования и отделения рутения от ядерного горючего и других осколочных элементов не могут быть универсальными, для каждой новой задачи и новых условий предварительной обработки растворов ОЯТ необходима соответствующая коррекция технологических процессов, ибо химическое поведение рутения существенно изменяется в зависимости от предыстории растворов.

Было установлено, что по сравнению с другими долгоживущими осколочными элементами радиорутений не удается количественно и селективно извлечь из технологических растворов атомной промышленности соосаждением на осадках и

сорбцией неорганическими сорбентами [117]. Изменение химического состояния рутения в растворах в зависимости от способов их предварительной обработки, солевого состава, длительности выдержки, присутствия посторонних примесей, особенно органических реагентов, резко влияет на его сорбцию гидроксидными сорбентами. Механизм сорбции рутения гидроксидными сорбентами практически не изучен. Значения коэффициентов распределения рутения отличаются в ряде случаев более чем на порядок.

Исследование сорбционного поведения рутения позволит создать технологии очистки концентрата Mo-99 и дезактивации радиоактивных отходов.

Методика проведения сорбционных экспериментов аналогична описанной ранее для молибдена и йода, использовали сорбент Т-5(450). Радиоактивный Ru-106 без носителя в растворе 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  вносили либо сразу в модельный раствор 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , либо предварительно защелачивали большим избытком  $\text{NaOH}$ , а потом вносили в модельный раствор и доводили значение рН растворами  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Процессы сорбции, установления равновесного значения рН и взаимопревращения одних форм состояния рутения в другие протекали одновременно за время контакта фаз 3-5 суток при  $V/m=1000$  мл/г. Измерение активности проводили на гамма-спектрометре по раствору и сорбенту по линиям с энергией 0,5118 и 0,6221 МэВ.

Измерения активности вмещающей посуды показало наличие сорбции рутения стеклом, особенно в нейтральной области при внесении отметчика из кислого раствора. При расчете величины коэффициента распределения ( $k_d$ ) учитывали степень сорбции рутения стеклом вмещающей посуды.

Для выяснения основных сорбционных закономерностей строим зависимость « $k_d$  – рН» для рутения в широком диапазоне значений рН раствора (рис. 3.20). Вид кривой зависимости коэффициента распределения рутения от равновесного значения рН и максимально полученные значения  $k_d$  в существенной степени зависят от кислотности метки. При внесении метки рутения в щелочном растворе (0,5 моль/л  $\text{NaOH}$ ) значимое увеличение  $k_d$  начинается при рН более 1 и максимальные его значения  $100 \pm 50$  мл/г наблюдаются при рН 2,5-3,5. При рН более 3,5 значения  $k_d$  уменьшаются, что может быть связано с нарастанием процессов гидролиза. Если процесс сорбции связывать с гидролизом, начало гидролиза при рН  $\sim 1$  характерно для четырехвалентных гидролизующихся элементов, то гидроксид титана из раствора с защелаченной меткой рутения поглощает его в степени окисления 4. При внесении метки рутения в кислом

растворе (1,0 моль/л  $\text{HNO}_3$ ) значимое увеличение  $k_d$  начинается при рН 3–4 и максимальные значения  $k_d$   $1500 \pm 100$  мл/г наблюдаются при рН 5,5–7,0. В слабо щелочной среде также наблюдается уменьшение величины  $k_d$ . Начало гидролиза при рН  $\sim 3$  характерно для трехвалентных гидролизующихся элементов. В этом случае, возможно, что сорбируемой формой являются гидроксокомплексы трехвалентного Ru.

Таким образом, предыстория раствора для рутения оказывает значительное влияние на закономерности межфазного распределения. Пребывание рутения в сильно щелочной среде обуславливает образование инертных комплексов, имеющих в нейтральной области рН 4–8 намного меньшие  $k_d$ .

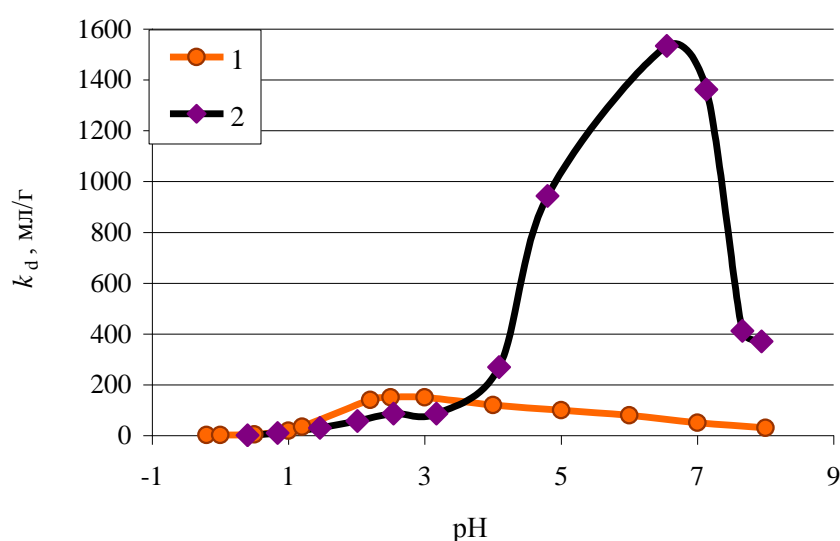


Рис. 3.20 – Зависимость коэффициента распределения рутения от значения рН раствора: при внесении метки рутения 1–в щелочной среде, 2– в кислой среде

Для исследования химизма сорбции рутения, при внесении метки в кислой среде, исследовали зависимость степени сорбции от концентрации  $\text{NaNO}_3$  при фиксированном значении рН=1,0 (рис. 3.21).

Как видно из рис. 3.21 в растворах с малой ионной силой специфичность сорбента Т-5 по отношению к рутению достаточно высока ( $k_d$  до  $\sim 10^3$ ), однако при существенном увеличении концентрации фонового электролита величина  $k_d$  резко уменьшается. Для линейного участка этой зависимости был найден тангенс угла наклона ( $\approx 0,7$ ), соответствующий величине заряда сорбируемой формы состояния Ru-106 в растворе при рН=1,0.

Величина  $k_d=10-30$  мл/г в 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  при рН=1 для рутения подтверждается (рис.3.20).

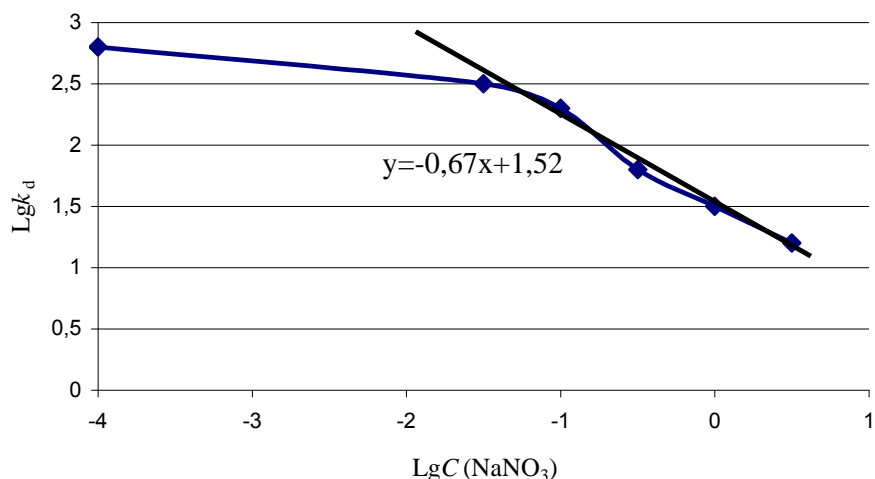


Рис. 3.21 – Зависимость коэффициента распределения рутения от концентрации электролита

Следующим шагом для рутения сняли изотермы “lgε-lg[m]” в зависимости от концентрации электролита при внесении метки в кислой среде при рН максимальной сорбции рис. 3.22.

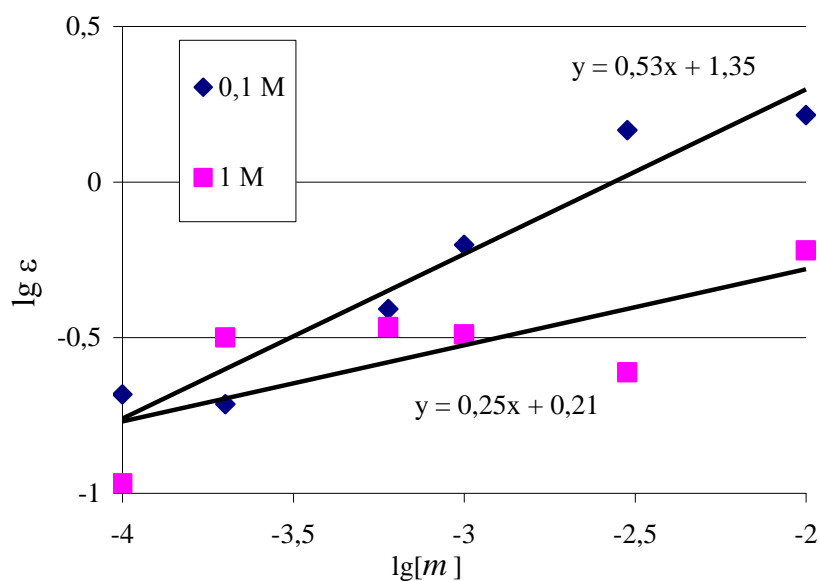


Рис. 3.22 – Изотермы сорбции Ru-106 “lgε-lg[m]” для сорбента марки Т-5 при разной концентрации электролита при рН=6,5

Из представленных на рис. 3.22 результатов следует, что рутений в данных условиях ведет себя как очень инертный сорбат, параметр «а» уравнения линейной регрессии намного меньше единицы (0,5 для 0,1 моль/л NaNO<sub>3</sub> и 0,25 для 1 моль/л NaNO<sub>3</sub>), что свидетельствует о невыполнении закона Генри и сильной зависимости  $k_d$  от удельной массы сорбента в системе. С увеличением концентрации NaNO<sub>3</sub> специфичность

падает, инертность в системе растет, в данных условиях наиболее значимым параметром в системе будет комплексообразование с  $\text{NO}_3$  ионом, а не гидролиз рутения. Кроме всего прочего налицо невоспроизводимость результатов и большая погрешность каждого отдельного определения величины  $k_d$ , что еще раз подтверждает сложность и многообразие форм существования рутения в модельных растворах (не говоря уже о реальных технологических растворах).

Кинетическая зависимость для сорбции рутения при внесении метки из кислой среды при рН максимальной сорбции представлена на рис. 3.23.

Зависимость состоит из двух линейных участков, первый, исходящий из начала координат вплоть до 60 минут контакта фаз, и второй участок, который сохраняет свою линейность в течении всего времени наблюдения. Рассчитаны значения кажущихся констант скорости процесса сорбции для первого ( $0,008 \pm 0,001$ )  $\text{мин}^{-1}$  и второго участка ( $0,0008 \pm 0,0001$ )  $\text{мин}^{-1}$ . Это намного медленнее, чем для молибдена даже в не самых оптимальных условиях ( $\text{pH}=1, 0,092 \pm 0,012$   $\text{мин}^{-1}$ ), при одном и том же  $V/m=100$  мл/г.

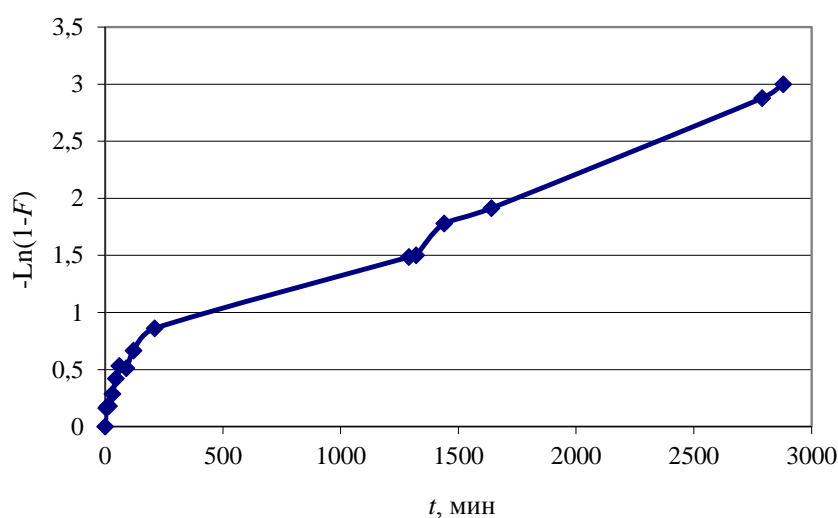


Рис. 3.23 – Кинетическая зависимости сорбции рутения из модельного раствора 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  при  $\text{pH}=7$  неорганическим сорбентом марки Т-5,  $V/m=100$  мл/г.

Результаты обработки кинетических зависимостей и изотерм сорбции “ $\lg \varepsilon - \lg [m]$ ” свидетельствуют о нахождении рутения в модельном растворе при рН около 7 в виде нескольких различно сорбирующихся гидроксидом титана форм состояния, перераспределение которых друг в друга происходит с очень малой скоростью, т.е. мы наблюдаем внешнекинетический режим сорбции.

Исследование сорбционного поведения рутения в динамических условиях провели

для процесса десорбции, был использован сорбент Т-5, ранее насыщенный  $^{106}\text{Ru}$  в процессе исследования сорбционных характеристик. Результаты экспериментов показывают очень низкие значения степеней десорбции: 0,26 и 0,37 для 1 моль/л и 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  соответственно (рис. 3.24). При этом более кислым раствором (3 моль/л  $\text{HNO}_3$ ) десорбируется всего на 10% рутения больше. Вид выходных кривых десорбции имеет затянутую правую ветвь, что подтверждает необратимость сорбции рутения.

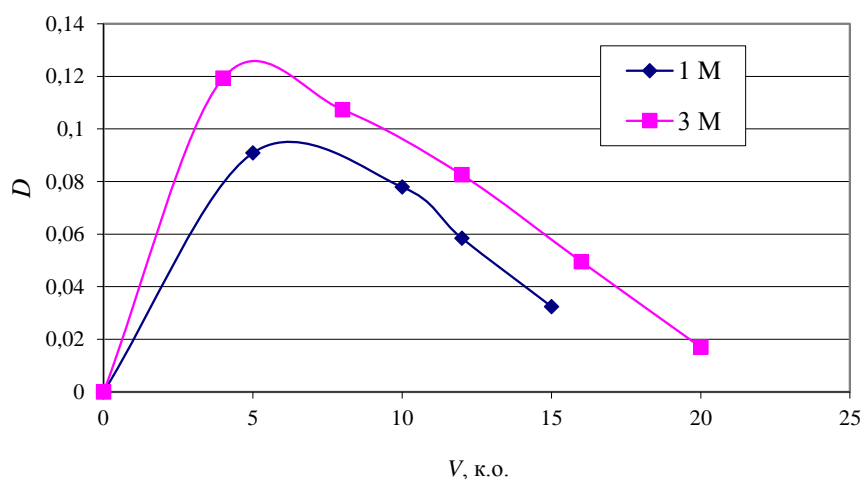


Рис. 3.24 – Дифференциальная выходная кривая десорбции рутения с сорбента марки Т-5 раствором  $\text{HNO}_3$

### 3.8. Выводы по главе 3

1. Предложена оригинальная методика изучения межфазного распределения радиоактивного йода в системе жидкость–газ. Показано, что в отсутствие окислителей и восстановителей максимальная степень перехода йода в газовую фазу (до 0,60) наблюдается в кислой среде при  $\text{pH} < 1$ . В слабокислой, нейтральной и щелочной средах переход йода в газовую фазу незначителен и составляет меньше 0,10. Таким образом, наибольшую радиационную опасность с точки зрения попадания радиойода в окружающую среду представляют кислые технологические растворы.

2. Найдены условия стабилизации форм состояния йода. Более чем 200-кратный избыток  $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$  по отношению к йоду приводит к существенному уменьшению перехода йода в газовую фазу, причем, чем больше избыток восстановителя, тем значительнее уменьшается переход йода в газовую фазу. Присутствие большого количества восстановителя смещает окислительно-восстановительный потенциал системы в сторону образования ионов  $\text{I}^-$ . Таким образом, при 2000-кратном избытке

восстановителя можно считать, что практически весь молекулярный йод перешел в форму  $I^-$ , т.е. надежно удержан в растворе.

Наличие избытка только одного изотопного носителя в соответствующей химической форме в концентрации 1 мг/л не гарантирует устойчивости соответствующей химической формы йода. И только соответствующий избыток окислителя или восстановителя гарантирует стабильную форму состояния йода.

3. Установлено присутствие йода в растворах для выделения молибдена в трех основных формах состояния  $IO_3^-$ ,  $I^-$  и  $I_2$ . Долевое распределение форм состояния йода зависит от природы электролита, pH и О-В потенциала среды. Сорбенты на основе гидроксида титана имеют наибольшую специфичность к  $IO_3^-$  наименьшую к  $I^-$ . Молекулярная форма представляет опасность в сильно кислых средах, где она склонна улетучиваться из жидкой фазы.

В серноокислых и азотнокислых растворах гидроксид титана имеет существенно большую специфичность к окисленной форме  $IO_3^-$ , чем к восстановленной  $I^-$ . В частности,  $k_d$  йода в форме  $IO_3^-$  на сорбенте Т-5 в серноокислых растворах при pH=1 составляет порядка 60 мл/г, а в форме  $I^-$   $k_d = 2$  мл/г.

В азотнокислых растворах, в диапазоне 0,1 – 3 моль/л, величины  $k_d$  йода на Т-5 практически не зависят от кислотности. Для формы  $I^-$   $k_d = 6 \pm 3$  мл/г. В чистой кислоте, видимо для смеси форм  $IO_3^-$  и  $I^-$  специфичность сорбента незначительно возрастает –  $k_d = 11 \pm 5$  мл/г. Для комплексных форм йода с ртутью  $k_d$  при значении pH=1 составляет 27 мл/г, то есть чуть выше, чем для других форм йода.

В серноокислых растворах величина  $k_d$  составляет  $2 \pm 1$  мл/г при внесении йода в виде KI и  $4 \pm 2$  при  $KIO_3$ , как и для азотнокислых растворов величины  $k_d$  практически не зависят от значения pH в широком диапазоне.

В присутствии солянокислого гидроксиламина система форм состояния йода является инертной, значения коэффициента «а» существенно отличается от 1, наблюдаем инертный сорбат, т.е. все формы состояния йода в процессе сорбции ведут себя независимо друг от друга.

С точки зрения получения максимальной очистки Mo-99 от радионуклидов йода целесообразно использовать серноокислые растворы, так как нет условий для образования наиболее специфичной к гидроксиду титана формы  $IO_3^-$ .

4. Целесообразно предложить дополнительные операции по извлечению

радионуклидов йода из концентратов молибдена-99. Исследована возможность удаления йода из растворов любой кислотности на любой стадии процесса выделения молибдена.

Все исследованные марки сорбентов «Термоксид» не проявляют высокой специфичности по отношению к йоду во всем исследованном диапазоне кислотности растворов. Предложена методика модифицирования изученных сорбентов серебром. В кислой среде наибольший  $k_d$  к йоду проявляет сорбент Т-35 модифицированный Ag (до 500мл/г), при примерно таком же  $k_d$  по молибдену, т. е. никакого разделения молибдена и йода не происходит. В щелочной среде с  $pH > 10$  для выделения йода лучшим является сорбент Т-5, модифицированный серебром. Максимальный коэффициент распределения при сорбции йода из щелочных растворов (0,3–1 моль/л NaOH) достигает значений 2000–3000 мл/г.

Разработана стадия дополнительной очистки щелочных концентратов молибдена от йода в динамических условиях. Извлечение более 95% йода увеличивает чистоту товарного продукта молибдена в 20 раз и позволяет значительно увеличить радионуклидную чистоту концентратов молибдена.

5. Изучена статика и кинетика сорбции рутения гидроксидом титана из модельных растворов. Показано, что предыстория раствора оказывает значительное влияние на закономерности межфазного распределения рутения. Предварительное пребывание рутения в щелочной среде обуславливает образование инертных комплексов, которые, попав в кислую среду, имеют намного меньшие  $k_d$ . Вид кинетических зависимостей также подтверждает предположение об инертности форм состояния рутения в растворе. Сделано предположение о внешнекинетическом режиме процесса сорбции рутения гидроксидным сорбентом. В нейтральной и слабокислой области значений pH формы состояния рутения в растворе в значительно большей степени определяют состояние межфазного равновесия, нежели свойства столь специфичного по отношению к гидролизующимся элементам сорбента как гидроксид титана. Увеличение концентрации нитрат иона приводит к усилению процессов комплексообразования и специфичность сорбента Т-5 по отношению к рутению снижается.

Сделано предположение, что в азотнокислых растворах существуют гидроксокомплексы рутения (3), хотя, не исключено и существование рутения (4).

Исследование процесса десорбции в режиме элюентной хроматографии показало, что поглощение рутения сорбентами марки Т-5 в значительной мере необратимо, можно



сказать, что десорбция рутения из сорбента марки Т-5 затруднена. Значительное повышение концентрации десорбирующего раствора не оказывает существенного влияния на степень десорбции.

6. Селективное выделение молибдена целесообразно вести как можно из более кислых азотнокислых растворов (для рутения при  $\text{pH}=1$   $k_d = 10\text{--}30$  мл/г, в 3 моль/л  $\text{HNO}_3$   $k_d$  менее 5 мл/г).

С точки зрения получения максимальной очистки молибдена-99 от рутения целесообразно использовать сернокислые растворы, где не образуются нитратные и нитрозонитратные комплексные соединения рутения, и по возможности более кислые растворы.

#### 4. Выделение Мо-99 из растворов после растворения урановых мишеней «ПО «Маяк»

Значительная часть производителей молибдена вскрытие мишеней проводит азотной кислотой, в результате чего получается раствор примерно 3 моль/л по кислоте, основными макрокомпонентами раствора являются алюминий, уран и ртуть. Согласно результатам главы 2 азотнокислые растворы, да еще в отсутствии большого количества мешающих катионов, позволяют очень эффективно использовать сорбенты «Термоксид» для извлечения молибдена. Наиболее важным параметром, определяющим коэффициент распределения, будет концентрация азотной кислоты. На основании результатов главы 2 по химической устойчивости и сорбционным свойствам по отношению к Мо-99 выбран сорбент марки Т-5 с оптимальными свойствами: содержание  $ZrO_2$  2% и термообработанный при температуре 600–650°C. Для увеличения надежности определяемых величин в части экспериментов сорбент Т-5 сравниваем с Т-52, для азотнокислых растворов, не содержащих большого количества урана и других катионов специфичность этих марок должна примерно одинакова.

Методика проведения сорбционных экспериментов аналогична описанной ранее. Изменения в методике будут описаны отдельно.

После растворения урановой мишени активностью 500–1000 Ки молибдена-99, обычная нарабатываемая активность для одной мишени, в 10 литрах раствора концентрация молибдена будет приближаться к 1 мг/л. Именно такую концентрацию молибдена мы задавали во всех сорбционных экспериментах.

##### 4.1. Разработка технологической схемы получения Мо-99 на «ПО «Маяк»» с применением сорбента «Термоксид»

В 2003 году в цехе 3 завода 235 ПО «Маяк» запущена в промышленную эксплуатацию установка по производству препарата молибден-99 из облученных урановых блоков. После растворения облученных урановых блоков получается раствор следующего состава: 3 моль/л по азотной кислоте, алюминия 10–20 г/л, ртути до 5 г/л, урана 1–2 г/л. Технологический процесс включает три сорбционных цикла с использованием сорбентов КРФ-20т-60 и алюмогеля [118]. Данная технология не лишена ряда недостатков, некоторыми из которых являются длительность и трудоемкость

процесса, что существенно сказывается на выходе молибдена-99 в конечный продукт. Эти недостатки могут быть устранены путем упрощения технологии, например, переходом к двухциклической сорбционной схеме. Однако использование вышеуказанных сорбентов в двухциклическом режиме не позволяет сократить длительность процесса, что обусловлено необходимостью применения иного десорбирующего раствора на первом цикле и, как следствие, образованием значительного объема промежуточного продукта, требующего большего времени для его фильтрации на заключительном сорбционном цикле.

Результаты исследования (гл. 2) позволяют предложить процесс получения молибдена с использованием сорбента Т5(650) за две последовательные стадии сорбционного концентрирования Мо-99 из кислого раствора в варианте фронтальной хроматографии с последующей десорбцией Мо-99. На первом цикле осуществляется сорбция молибдена из азотнокислого раствора, полученного после растворения блока. После сорбции проводится кислотная промывка сорбента для вымывания маточного раствора и катионов, с последующей водной промывкой для удаления избытков кислоты перед щелочной десорбцией. В качестве десорбирующего раствора молибдена на обоих циклах используем раствор 1 моль/л гидроксида натрия. Однако в щелочной элюат вместе с молибденом попадает часть радиоактивных примесей из числа продуктов деления, при этом основной вклад в активность примесей вносят радионуклиды йода и рутения. Далее проводят корректировку величины рН элюата молибдена и направляют полученный кислый раствор на вторую стадию выделения Мо-99. Предварительные результаты (гл. 2) свидетельствуют о возможности выполнения основного требования технического задания, сформулированного на ПО «Маяк», – процент выделения Мо-99 в готовый продукт – не менее 70%.

Во всех сорбционных экспериментах использовали модельный раствор соответствующих раствору после растворения урановых мишеней: 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 10–20 г/л Al, 3–5 г/л Ca, 1–2 г/л U. В части сорбционных экспериментов ядовитая ртуть была заменена на наиболее ближайший элемент по ионному радиусу – кальций. Замена на кальций и колебания концентрации ртути, алюминия и урана на сорбционное поведение молибдена значимого влияния не оказывают.

Для модельного раствора повторили определения специфичности сорбентов «Термоксид» в статических условиях: Т-5(650)  $k_d = 1300 \pm 200$  мл/г, Т-52(450)  $k_d = 1450 \pm 200$  мл/г. Разница в пределах погрешности в определении величин коэффициентов

распределения для сорбентов Т-5, Т-52 отсутствует, и как было сказано ранее при большей степени десорбции для Т-5(650), наш выбор в его пользу можно считать обоснованным.

Следующим этапом исследовали сорбционные характеристики сорбентов «Термоксид» в динамических условиях в варианте фронтальной хроматографии. Скорость в экспериментах в колоночном варианте удобно выражать в см/мин ( $\text{см}^3/\text{мин}\cdot\text{см}^2$ ) или в колоночных объемах в час (к.о./ч). На рис. 4.1 представлена зависимость проскока Мо-99 от пропущенного объема модельного раствора в динамических условиях. При массе сорбента в колонке 1 г, полученные результаты свидетельствуют о недостаточном выходе Мо-99, при желаемом более 0,9.

В модельном растворе заменили Са на Нг (рис. 4.2). Увеличение высоты сорбента в колонке приводит к увеличению времени контакта раствора с сорбентом и к практически количественной сорбции молибдена 0,98–0,99. В экспериментах использовали стеклянную колонку  $d=0,5$  см, при массе сорбента в колонке 1 г высота загрузки высота составляет 4 см, при увеличении массы до 2 г соответственно высота 8 см. Изменение состава модельного раствора на степень проскока не отражается. Полученные результаты подтверждают наш выбор в пользу сорбента марки Т-5(650).

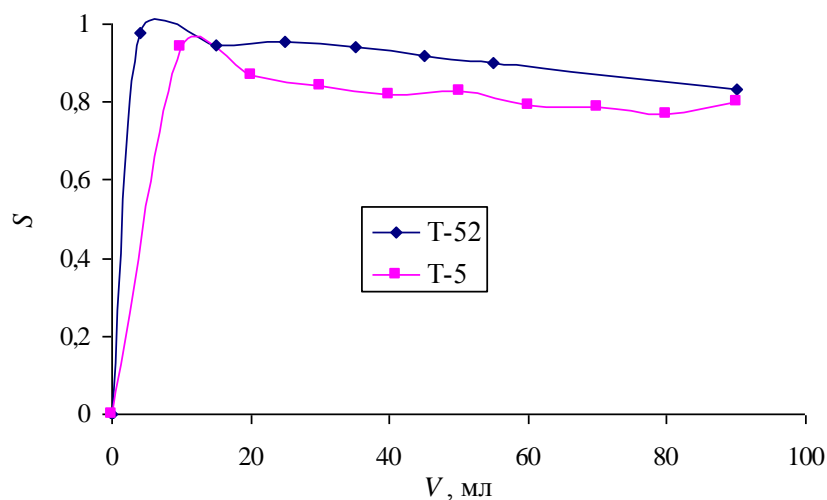


Рис. 4.1 – Зависимость степени сорбции Мо-99 от пропущенного объема модельного раствора (3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 10 г/л Al, 5 г/л Са, 2 г/л U). Скорость пропускания  $\sim 15$  к.о./ч. Отношение  $V/m=100$  мл/г, высота слоя сорбента 4 см

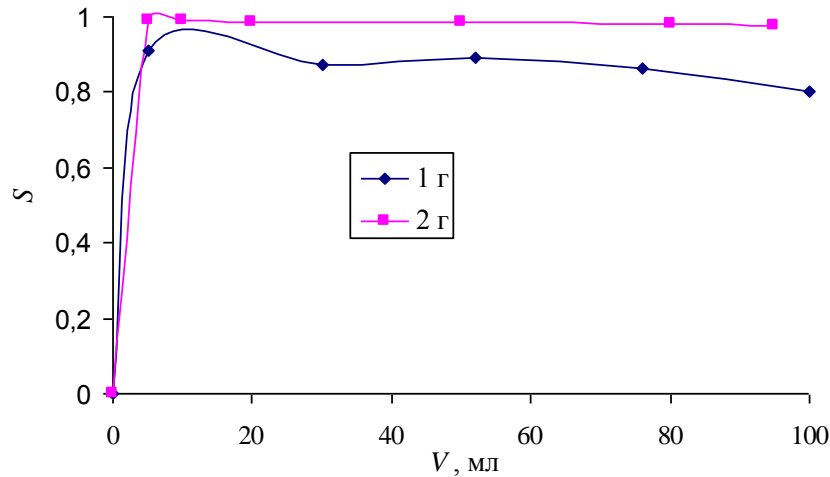


Рис. 4.2 – Зависимость степени сорбции Мо-99 от пропущенного объема модельного раствора при различных массах сорбента Т-5 в колонке. Скорость пропускания  $\sim 15$  к.о./ч, (3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 20 г/л Al, 3 г/л Hg, 1 г/л U)

Характеристики процесса концентрирования молибдена сорбентом Т-5(650) из модельного раствора  $V=100$  мл, приведены в таб. 4.1. Десорбцию проводили 10 к. о. 1 моль/л NaOH со скоростью 40 к. о./ч.

Таблица 4.1 – Результаты концентрирования молибдена сорбентом Т-5(650) в циклах сорбции и десорбции

Масса сорбента Т-5(650), г	Состав модельного раствора	$S$	$D$	Выход $S \cdot D$
1	Al, U, Ca	0,82	0,93	0,76
1	Al, U, Hg	0,88	0,97	0,85
2	Al, U, Hg	0,98	0,9	0,88
2	Al, U, Hg	0,98	0,93	0,91

При использовании колонки высотой 8 см и скорости пропускания  $\sim 12$  к.о./ч на первой стадии концентрирования молибдена получен выход 0,9, что удовлетворяет требованиям ТЗ. Полученные результаты с учетом размеров лабораторной колонки и скорости пропускания раствора можно экстраполировать на параметры концентрирования молибдена достижимые в реальном технологическом процессе.

Для проверки химической устойчивости и сорбционных характеристик выбранного нами сорбента марки Т-5(650) проведены эксперименты в динамических условиях в цикле: сорбция – десорбция молибдена.

Здесь и далее условия проведения экспериментов в динамике соответствуют некоторым параметрам предлагаемой технологической схемы: высота загрузки 8 см, масса сорбента 2 г, объем пропускаемого раствора 100 мл, промывочные растворы ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1 моль/л NaOH) по 10 к.о. Степень сорбции молибдена рассчитывали по раствору, степень

десорбции по раствору и сорбенту, т.е. на самом деле степень десорбции выше. Использовали модельный раствор одного и того же состава, при каждом цикле в него добавляли аликвоту свежего Мо-99 и стабильного Мо до 1 мг/л. Параллельно анализировали кислые промывки на содержание в них титана и циркония. Полученные результаты сорбции и десорбции молибдена раствором 1 моль/л NaOH при одной и той же загрузке сорбента Т-5(650) в зависимости от скорости пропускания ( $W$ ), приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты испытания сорбента Т-5(650) в циклах сорбции и десорбции молибдена (3,0 моль/л  $HNO_3$ , 20 г/л Al, 3 г/л Hg, 1 г/л U)

№ цикла	$S$	$W$ , см/мин	$D$	$W$ , см/ мин	Содержание в кислой промывке, мг/л	
					Ti	Zr
1	0,944	5	0,93	25	-	-
2	0,944	5	0,96	12,5	21	40
3	0,984	3,70	0,95	16,6	9	38
4	0,974	3,57	0,95	11,11	8	40
5	0,954	2,0	0,93	25	10	11
6	0,94	3,3	0,93	20	21	32

Таким образом, за 6 циклов сорбция – десорбция сорбент марки Т-5(650) значительно не изменил своих сорбционных характеристик по отношению к молибдену. Растворимость от цикла к циклу также значительно не изменяется. Изменение скорости пропускания до 30 к.о./ч при сорбции и 150 к.о./ч при десорбции не влияет на параметры межфазного распределения молибдена.

Увеличение массы сорбента до 2 г (увеличение высоты колонки до 8 см) приводит к увеличению степени сорбции молибдена, однако при этом степень десорбции уменьшается с 0,97–0,93 до 0,93–0,90. Типичные кривые десорбции приведены на рис. 4.3.

Как вариант решения проблемы недостаточной степени десорбции молибдена использование щелочи при повышенной температуре. Полученные результаты параллельных определений сорбции и десорбции молибдена с сорбента Т-5(650) подтверждают это предположение (табл. 4.3).

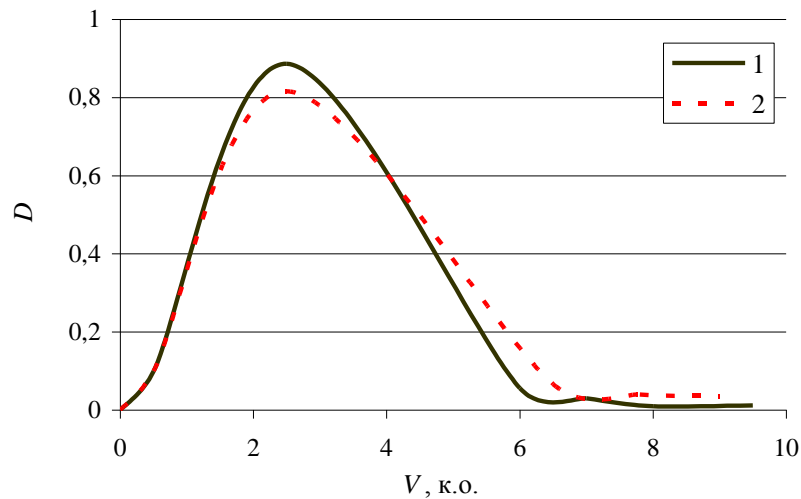


Рис. 4.3 – Зависимость степени десорбции Мо-99 от пропущенного объема 1 моль/л NaOH, 1– 1 г сорбента 2–2 г сорбента

Результаты табл. 4.3 показывают высокие значения выхода молибдена и десорбции, даже при применении раствора щелочи меньшего объема и значительно меньшей концентрации. Для десорбции молибдена в технологии желательно использовать обогреваемую колонку с рубашкой тогда уменьшение концентрации и объема щелочи положительно скажется на технологических параметрах всего процесса выделения молибдена. При нейтрализации 0,5 моль/л щелочи следует ожидать большую величина коэффициента распределения молибдена в кислой среде из-за конкурирующего влияния нитрат иона.

Таким образом, наилучший результат будет при десорбции молибдена 0,5 моль/л раствором щелочи в количестве 5–6 к.о при повышенной температуре 60–80 градусов. Однако всякое усложнение оборудования (колонка с рубашкой, термостат) в горячей камере требует дополнительных экономических затрат, поэтому в реальных испытаниях технологии выделения Мо-99 на ПО «Маяк» десорбцию подогретыми растворами ни разу не провели.

Предварительные лабораторные эксперименты свидетельствуют о селективности и специфичности сорбентов марки Т-5(650) в процессах сорбции и десорбции молибдена, что гарантирует количественное извлечение молибдена в концентрат и его очистку от макрокомпонентов и большей части продуктов деления.

Проблема очистки концентрата молибдена от урана, как и от остальных катионов алюминия и ртути не представляет больших трудностей, все эти макрокомпоненты в растворе представлены в виде катионов, и в процессе выделения молибдена участвовать

не будут.

Изучили распределение урана по предлагаемой сорбционной схеме выделения и очистки молибдена от ПД, состоящей из двух одинаковых повторяющихся циклов. Определение урана в растворах проводили фотометрически с арсеназо I [119].

После сорбции молибдена проведена промывка колонки 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  и отмывка водой этой кислоты перед щелочной десорбцией Мо-99, в эти растворы должна попадать основная часть урана. Результаты распределения урана по стадиям приведены в табл. 4.4. Сорбент использовался многократно в цикле, сделано 5 параллелей. В щелочном растворе после десорбции молибдена уран не обнаружен. В сорбенте после всех операций уран также не обнаружен.

Таблица 4.4 – Результаты распределения урана по операциям на 1 стадии

Операция	$C(\text{U})\text{г/л}$	Средняя доля
Промывка 3 моль/л $\text{HNO}_3$	$0,22\pm 0,04$	$0,015\pm 0,003$
Промывка $\text{H}_2\text{O}$	$0,006\pm 0,001$	$0,0004\pm 0,0001$

Количество урана, попадающего в промывную азотную кислоту, невелико и для регенерации урана и он может быть объединен с основным раствором, получаемым после извлечения молибдена. С промывными водами теряется менее 0,1% урана- 235, что соответствует требованиям технологии. Изучено влияние пропущенного объема воды на степень отмывки сорбента от кислоты перед щелочной десорбцией, рН промывных вод после пропускания 10–15 к.о. имеет значение  $\sim 3$ . Таким образом, 10–15 колоночных объемов промывных вод практически полностью вымывают остатки кислоты перед щелочной десорбцией молибдена.

Для получения Мо-99 медицинской чистоты необходимо в двухстадийной схеме обеспечить по I-131 коэффициент очистки не ниже  $2 \cdot 10^4$ . Изучили распределение йода-131 по двухстадийной схеме выделения молибдена. Методика проведения сорбционных экспериментов и обсчета результатов аналогична предыдущим разделам.

Для изучения сорбции йода на первой стадии использовали модельный раствор стандартного состава. Сорбцию проводили в режиме фронтальной хроматографии со скоростью  $\sim 50$  к.о./час при объеме пропущенного раствора 50 к.о. Результаты распределения (3 параллели) йода по стадиям представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты распределения йода на 1 стадии (3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 20 г/л Al, 3 г/л Hg, 1 г/л U)

Стадия (определение )	Средняя доля
Сорбция (по твердой фазе)	$0,050\pm 0,003$



Сорбция (по раствору)	0,057±0,003
Промывка HNO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O	<0,01
Десорбция 1 моль/л NaOH, (от введенного), (от сорбированного)	0,015±0,005 0,32±0,15

Между параллелями хорошая сходимость, сорбционные потери йода незначительны, разница в результатах определения степень сорбции по раствору и по твердой фазе в пределах погрешности совпадают. Коэффициент очистки от йода на первой стадии сорбции- десорбции составляет более 60. Йод с сорбента Т-5 десорбируется не количественно, степень десорбции 0,32±0,15. Аналогичные эксперименты, проведенные в другое время с другой партией сорбентов, дают несколько иные результаты, которые приведены в табл. 4.6 (2 параллели).

Таблица 4.6 – Результаты распределения йода по концентратам на 1 стадии

Концентрат (к.о.)	Доля	
	1	1
исходный (50)	1	1
фильтрат после сорбции (50)	0,91	0,988
азотнокислая промывка (10)	0,020	0,045
водная промывка (10)	0,0008	0,001
десорбат (10)	0,004	0,001
Сорбент (1)	0,003	0,001
Коэф. очистки	250	1000

Наблюдается невоспроизводимость результатов сорбции йода сорбентом Т-5. Степень сорбции йода, определенная по раствору, на первой стадии колеблется от 0,02 до 0,09, что соответствует  $k_d=1-5$  мл/г, аналогичные значения были получены в главе 3. Сорбционные потери практически незначимы (менее 0,02). Степень десорбции йода на первой стадии составляет 0,30–0,60 от сорбированного, что соответствует ранее полученным результатам. Наиболее вероятным фактором, определяющим такие большие различия в результатах по сорбции йода могут являться формы состояния йода и соответственно процедура его введения. С точки зрения чистоты концентрата молибдена по йоду, полученные значения  $K_{оч}$  от 60 до 250 и особенно до 1000, очень хорошие.

Следующим этапом исследовали поведение йода на втором сорбционном цикле. Для этого рассматривали поведение йода при переводе щелочного десорбата как в азотнокислую, так и серноокислую среду. Также проведен эксперимент с добавлением в исходный раствор изотопного носителя (йодида калия) или окислителя–персульфата аммония. Кроме того, рассмотрена возможность изотопного разбавления йода на стадии промывки насыщенного сорбента.

Для изучения стадии повторной сорбции йода готовили модельные растворы

нейтрализацией 1 моль/л NaOH с внесенной радиоактивной меткой и стабильным йодом 1мг/л в виде KI до заданного значения pH. Раствор пропускали через сорбционную колонку, заполненную сорбентом Т-5(650), в режиме фронтальной хроматографии со скоростью 1-2 см/мин, объем раствора 30 к.о. После промывки колонки кислотой, дистиллированной водой проводили измерение сорбента и рассчитывали степень извлечения и коэффициент очистки (табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Результаты распределения йода по концентратам на 2 стадии

Состав раствора (к.о.)	Доля			
	HNO <sub>3</sub> , pH=1	HNO <sub>3</sub> , pH=1,5 + гидроксиламин гидрохлорид	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=0,5	3 моль/л HNO <sub>3</sub>
исходный (30)	1	1	1	1
фильтрат после сорбции(30)	0,5	0,65	0,45	0,05
азотнокислая промывка(10)	0,12	0,15	0,010	0,07
водная промывка(10)	0,01	0,005	0,005	0,01
десорбат (10)	0,07	0,09	0,2	0,37
сорбент(1)	0,02	0,04	0,085	0,14
Соединительные шланги	0,05	0,033	0,08	0,2
Баланс (сумма во всех продуктах)	0,77	0,968	0,83	0,84
Степень сорбции	0,5	0,35	0,55	0,95
Степень десорбции от сорбированного йода	0,78	0,70	0,70	0,70
Коэф. очистки	14	11	5	3

Степень сорбции йода на второй стадии в зависимости от состава исходного раствора лежит в диапазоне от 0,35 до 0,95, что соответствует  $k_d=15-40$  мл/г.

Как видим,  $K_{оч}$  (3–14) на второй, аффинажной стадии резко отличается от  $K_{оч}$  (250–1000) на первой стадии в худшую сторону. В моделировании второй стадии аффинажной очистки мы точно выдержали параметры колонки по высоте загрузки и скорости пропускания, но удельную нагрузку значительно уменьшили. Это означает, что при реальной нагрузке следует ожидать большее значение  $K_{оч}$ . Например, при нагрузке 250 к. о. и  $k_d=30$  мл/г степень сорбции йода будет примерно 0,10, тогда с учетом десорбции в концентрат попадет 0,07, в результате имеем  $K_{оч}=15$ . За две стадии  $K_{оч}$  может составить  $10^3-10^4$ .

Для изучения возможности увеличения коэффициента очистки от йода на второй стадии проводили повторную сорбцию йода в присутствии комплексообразователя – ртути. Готовили модельный раствор нейтрализацией 1 моль/л NaOH, с внесенной

радиоактивной меткой и стабильным йодом 1 мг/л в виде KI, до заданного значения pH~1, ртуть добавляли уже в кислый раствор, после чего еще раз корректировали значение pH. Раствор пропускали через сорбционную колонку, заполненную сорбентом Т-5, в режиме фронтальной хроматографии со скоростью 1–2 см/мин. После промывки колонки кислотой, дистиллированной водой проводили измерение сорбента и рассчитывали степень извлечения йода и коэффициент очистки (табл.4.8).

Таблица 4.8 – Результаты распределения йода на 2 стадии в присутствии ртути (в долях)

Продукт	pH=1,2	pH=1,1	pH=0,5	pH=0,85	pH=0,7 без KI
Исходный (к.о.)	1 (150)	1 (150)	1 (100)	1 (100)	1 (100)
Фильтрат после сорбции	0,89	0,75	0,64	0,67	0,57
Азотнокислая промывка (10)	0,05	0,03	0,24	0,33	0,36
Водная промывка (10)	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Десорбат (10)	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001
Сорбент после десорбции (1)	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Соединительные шланги	0,001	0,001	0,0015	0,0015	0,0015
Баланс (сумма во всех продуктах)	0,9443	0,7855	0,884	1,004	0,934
Степень сорбции йода	0,11	0,25	0,36	0,33	0,43
Степень десорбции	0,8	0,7	0,6	0,55	0,55
Коэф. очистки	1000	333,333	1000	1000	1000

Степень сорбции йода из раствора, содержащего 1 г/л Hg, определенная по убыли йода из раствора, на второй стадии составляет 0,10–0,40, что соответствует  $k_d=20\text{--}30$  мл/г. Данное значение совпадает с результатами определения  $k_d$  в статике (рис. 3.11). Полученные  $K_{oc}$  333–1000 на второй стадии совпадают с  $K_{oc}$  на первой стадии, что соответствует требованиям медицинского применения по примесям радионуклидов йода в концентрате Mo-99. Как видно из приведенных данных, присутствие ртути в исходном растворе существенно снижает степень сорбции I-131 сорбентом Т-5 (0,10–0,40 по сравнению с 0,35–0,95), поэтому уменьшается и доля I-131 в щелочном элюате Mo-99, что и объясняет более высокие величины  $K_{oc}$  в присутствии ртути. В присутствии ртути за две стадии может быть получен  $K_{oc}$  Mo-99 от радионуклидов йода от  $10^4$  до  $10^6$ . Несмотря на полученный положительный результат по очистке концентратов молибдена от йода на второй стадии в присутствии ртути, специалисты ПО «Маяк» решили не проводить эти

процедуры при промышленных испытаниях в горячих камерах на реальных растворах.

В лабораторных экспериментах определены коэффициенты очистки концентратов молибдена от йода на каждой стадии. На первой стадии коэффициенты очистки по йоду однозначно выше, чем на второй (кроме как в присутствии ртути  $K_{оч}$  достигает значений, как и на первой стадии). Полученные лабораторные результаты свидетельствуют о суммарном коэффициенте очистки от йода более  $10^4$ , что позволяет получать радиохимически чистые концентраты молибдена за 2 стадии сорбционного концентрирования. Однако формы состояния йода в реальных растворах могут быть совсем другие, что требует проверки схемы выделения молибдена на реальных растворах ПО «Маяк».

Для надежного увеличения коэффициента очистки концентрата молибдена от йода целесообразно в технологическую схему включить дополнительную стадию извлечения йода из щелочного десорбата на сорбенте Т-5(Ag) после первой десорбции молибдена (глава 3).

Аналогично йоду изучили распределение рутения-106 по схеме выделения молибдена. Результаты распределения рутения по концентратам на первой стадии приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты распределения рутения по продуктам на 1 стадии

Продукт (к.о.)	Доля	
	1	1
Исходный (50)	1	1
Фильтрат сорбции (50)	0,96	0,96
Азотнокислая промывка (10)	0,03	0,04
Водная промывка (10)	< 0,001	0,001
Десорбат (10)	< 0,001	0,001
Сорбент (1)	< 0,001	0,003
Коэф очистки	1000	1000

Степень сорбции рутения на первой стадии составляет 0,04, что соответствует  $k_d = 2$  мл/г. Степень десорбции рутения раствором 1 моль/л NaOH на первой стадии составляет 0,20–0,40 от сорбированного, что также соответствует ранее полученным результатам. С точки зрения чистоты концентрата молибдена по рутению, полученные значения  $K_{оч}$  до тысячи, очень хорошие.

Для изучения стадии повторной сорбции рутения готовили модельный раствор нейтрализацией 1 моль/л NaOH с внесенной радиоактивной меткой до заданного значения pH. Раствор пропускали через сорбционную колонку, заполненную сорбентом Т-5, в режиме фронтальной хроматографии со скоростью 1–2 см/мин, объем раствора 30 к.о.

После промывки колонки кислотой, дистиллированной водой проводили измерение сорбента и рассчитывали степень извлечения и коэффициент очистки табл. 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты распределения рутения на 2 стадии

Продукт (к.о.)	Доля		
	pH=1,10	pH=1,14	pH= 0,9
Исходный (30)	1	1	1
Фильтрат после сорбции (30)	0,70	0,3	0,6
Азотнокислая промывка (10)	0,18	0,3	0,22
Водная промывка	0,01	0,01	0,01
Десорбат (10)	0,01	0,02	0,07
Сорбент (1)	0,03	0,10	0,10
Баланс (сумма во всех продуктах)	0,93	0,93	1
Степень сорбции $R_u$	0,3	0,5	0,4
Степень десорбции от сорбированного $R_u$	0,25	0,17	0,4
Кэф очистки	100	50	14

Степень сорбции рутения на второй стадии составляет 0,30–0,50, что соответствует формальной величине  $k_d=10\text{--}30$  мл/г, аналогичные значения были получены в главе 3. Степень десорбции рутения на второй стадии 0,20–0,40 от сорбированного, что соответствует результатам, полученным на первой стадии.

Аналогично ситуации с йодом для рутения при реальной нагрузке  $K_{oc}$  будет больше. Например, при нагрузке 250 к.о. и  $k_d=20$  мл/г степень сорбции рутения составит 0,07, из которых при десорбции в концентрат попадет 0,015 и в результате имеем  $K_{oc}=60$ . Как видим,  $K_{oc}$  на второй, аффинажной стадии резко отличается от  $K_{oc}$  на первой стадии в худшую сторону.

По сравнению с йодом у нас имеется полная уверенность, что результаты модельных экспериментов более полно отражают поведение рутения в реальных растворах, и мы в натуральных экспериментах за две стадии получим ожидаемые  $K_{oc}$  Mo-99 от радионуклидов рутения не ниже  $10^4$ .

В апреле 2004 г. в цехе 3 завода 235 ПО «Маяк» на установке по производству препарата молибден-99 из облученных урановых блоков проведено испытание двухстадийной технологической схемы выделения молибдена-99 с использованием сорбента марки Т-5(650). Основные параметры проведения технологических операций выделения молибдена-99 соответствуют предложенному патенту [120].

Предлагаемая двух стадийная технология гарантирует количественное извлечение Mo-99 в концентрат, при этом происходит очистка от продуктов деления, включая радионуклиды йода и рутения, которые в других технологиях представляют проблему не

только для чистоты концентратов молибдена, но и для радиационной безопасности самой технологии.

Технологические параметры двух стадийной технологии, принятые по результатам исследований, представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11 – Технологические характеристики процесса выделения молибдена с использованием сорбента Т-5(650)

Процесс		Характеристика процесса	
		Объем раствора, к.о.	Скорость фильтрации раствора, к.о./ч
1 цикл 200 мл сорбента	Сорбция	от 40 до 50	15
	Промывка 3 М HNO <sub>3</sub>	15	90
	Промывка H <sub>2</sub> O	15	90
	Десорбция NaOH	10	90
2 цикл 10 мл сорбента	Сорбция	до 250	60
	Промывка 3 М HNO <sub>3</sub>	15	90
	Промывка H <sub>2</sub> O	15	90
	Десорбция NaOH	10	90

Объем раствора после растворения одной мишени составляет 10 литров. Массу сорбента Т-5(650) для выделения молибдена при таком объеме раствора берем 200 г, что соответствует  $V_k=200$  мл. Для такой загрузки выбрали размеры колонки высота слоя сорбента 10 см, площадь колонки  $S_k=20$  см<sup>2</sup>, соответственно диаметр колонки  $d=5$  см. Тогда время прокачки раствора при заданной скорости 2,0 см/мин составит 250 минут или примерно 4 часа. Промывки сорбента 3,0 моль/л HNO<sub>3</sub> кислотой и водой с щелочной десорбцией молибдена еще до 1 часа, первый цикл концентрирования занимает 5 часов. В результате щелочной десорбции получаем 2 литра 1 моль/л NaOH. Очистка <sup>99</sup>Mo от примесей достигается путем его селективной десорбции раствором натриевой щелочи и повторной сорбции на сорбенте Т-5(650). Раствор после десорбции (2 литра 1 моль/л NaOH) раскисляем концентрированной азотной кислотой до pH 1. Полученный раствор 2,1 литра направляем на повторную сорбцию на сорбенте Т-5(650). На второй стадии масса сорбента составляет 10 г. Размеры колонки для повторной сорбции  $h=10$  см;  $S_k=1,0$  см<sup>2</sup>. При скорости пропускания раствора на второй стадии  $W=10$  см/мин время сорбции составит  $\tau_c \cong 3$  часа. Аналогичным образом проводим промывку 3,0 моль/л HNO<sub>3</sub> кислотой и водой, затем десорбцию 1 моль/л NaOH. В результате получаем технический концентрат Mo-99 в 1 моль/л NaOH объемом  $V=100$  мл. Технологические операции по выделению молибдена осуществляются в двух горячих камерах. При использовании

данной схемы значительно уменьшается количество образующихся жидких радиоактивных отходов по сравнению с ранее применяемой технологией.

Однако с целью получения концентрата молибдена-99 в менее щелочном растворе в промышленных испытаниях изменили концентрацию десорбирующей щелочи с 1 до 0,5 моль/л при уменьшении скорости ее фильтрации.

Результаты первых испытаний показали, что полученный по двухстадийной схеме Мо-99 в существенной степени загрязнен сопутствующими радионуклидами из числа продуктов деления. Этот результат находится в явном противоречии с опытом выделения Мо-99 из азотнокислых растворов в лабораторных экспериментах. Результаты промышленных испытаний приведены в табл. 4.12–4.13.

Таблица 4.12 – Результаты по распределению молибдена-99 при сорбции и десорбции.

Стадия	Сорбция		Десорбция	
	к.о	$S$	к.о. (концентр NaOH)	$D$
1 стадия	50	0,975	5 (0,5 моль/л )	0,76
2 стадия	50	0.91	5 (1 моль/л )	0,95

Полученные результаты (табл. 4.12) свидетельствуют о высокой специфичности сорбента Т-5(650) к молибдену-99 и полностью подтверждают полученные ранее результаты (для Мо-99  $k_d=1950$  мл/г на первой стадии и  $k_d=500$  мл/г на второй стадии). Такое маленькое реализованное  $k_d$  на второй стадии можно объяснить меньшей удельной нагрузкой (50 к.о.) вместо 250 по технологическому регламенту. Следует отметить, что уменьшение концентрации щелочи даже при меньшей скорости пропускания, не дало положительного результата- степень десорбции составила 0,76 вместо ожидаемых 0,90–0,95. Из лабораторных экспериментов, проведенных ранее было установлено, что для Мо-99 уменьшение скорости фильтрации при десорбции не оказывает значимого влияния на степень десорбции.

По результатам первичных анализов проб методом гамма-спектрометрии оценено содержание примесей в продуктах технологической схемы. Определены коэффициенты очистки концентрата молибдена в виде щелочного раствора по основным продуктам деления (табл. 4.13).

Таблица 4.13 – Коэффициенты очистки концентрата Мо-99 от ПД при испытании двухстадийной технологической схемы выделения Мо-99 с использованием сорбента марки Т-5(650)

Стадия	I-131	I-132	I-133	Ru-103	Zr-95	Nb-95
--------	-------	-------	-------	--------	-------	-------

1	22	28	18	520		
2	4		3	1,5		
$K_{оч}$ за 2 стадии	90		55	800	700	90

Коэффициенты очистки по йоду составили на первом сорбционном цикле приблизительно  $K_{оч}=20-30$ , на втором около 5. Примерно аналогичные коэффициенты очистки получены по рутению на втором сорбционном цикле. Причиной таких маленьких коэффициентов очистки на первой стадии могут быть либо формы состояния йода, либо вторичное загрязнение. На второй стадии такие низкие коэффициенты очистки могут наблюдаться только, в случае вторичного загрязнения Мо-99 примесными радионуклидами. Очистка практически отсутствует для всех радионуклидов, для объяснения возникшего противоречия предприняты дополнительные лабораторные исследования сорбционного поведения Мо-99 и радионуклидов других продуктов деления в азотнокислых растворах.

Приведенные в табл. 4.13 коэффициенты очистки являются оценочными, однако уже сейчас можно сделать вывод, что наиболее значащими загрязнителями Мо-99 являются радионуклиды йода и, в меньшей степени, рутения, циркония и ниобия. При требуемом коэффициенте очистки не ниже  $2 \cdot 10^4$  для получения Мо-99 медицинской чистоты полученное значение около 100 следует признать неудовлетворительным результатом.

В связи с этим последующая работа была направлена на повышение качества препарата Мо-99, т.е. увеличение степени его очистки от сопутствующих  $\gamma$ -примесей. Поэтому сразу после проведения опытной операции был проведен эксперимент на действующем оборудовании и ряд лабораторных опытов на метках реальных продуктов [121]. Эксперименты проводили в динамических условиях на имитаторе десорбата первого сорбционного цикла. Для изучения распределения  $\gamma$ -примесей в раствор 1 моль/л NaOH вводили метку из фильтрата первого сорбционного цикла с установки «Молибден» затем проводили его подкисление до значения  $pH = 1$  серной или азотной кислотой, после чего (при необходимости) в раствор добавляли иодид калия или персульфат аммония. Исходный раствор пропускали через сорбент Т-5(650) массой 0,5 г в стеклянной колонке со скоростью 50 к.о./ч на всех операциях. После стадии сорбции осуществляли элюирование радиойода с сорбента раствором с концентрациями от 0,5 до 1,0 моль/л KI или 1,0 моль/л NaCl, объем которого составлял 15 к.о. Затем колонку с сорбентом промывали 15 к.о. дистиллированной воды и проводили десорбцию молибдена раствором



1,0 моль/л NaOH. Жидкую фазу собирали по фракциям, которые анализировали на содержание целевых компонентов.

Данные по распределению радиойода сведены в табл. 4.14, из которой следует, что в случае раскисления десорбата серной кислотой (а не азотной как это делалось ранее) степень сорбции йода уменьшается примерно с 0,70 до 0,27. Введение окислителя дополнительно снижает эту величину приблизительно до 0,06. Положительный эффект очистки концентратов молибдена от йода, путем промывки сорбента раствором KI, наблюдали только один раз в случае использования растворов, содержащих ртуть, из фазы сорбента вымывается до 0,90 сорбированного йода.

Таблица 4.14 – Результаты распределения йода по концентратам на 2 стадии, pH=1

Состав раствора Продукт (к.о.)	Доля			
	HNO <sub>3</sub> , 1г/л Hg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ,
Исходный (50)	1	1	1	1
Фильтрат после сорбции (50)	0,31	0,69	0,77	0,94
Первая промывка (15)	1 моль/л KI	1 моль/л NaCl	1 моль/л KI	0,5 моль/л KI
	0,64	0,17	0,20	0,02
Водная промывка (15)	0,01	0,01	0,01	0,04
Десорбат (10)	0,04	0,09	0,0095	0,008
Степень сорбции	0,69	0,31	0,23	0,06
Коэф. очистки	25	11	105	125

Как видим степень сорбции и  $K_{oc}$  меняется очень в широких пределах, при этом нет повторяемости результатов и полного согласия результатов с точки зрения влиянием форм состояния йода на его поведение.

В табл. 4.15 приведены достигнутые в ходе опытов коэффициенты очистки десорбата молибдена от  $\gamma$ - примесей. Из представленных данных видно, что наибольшие коэффициенты очистки от йода-131 получены в третьем и четвертом опытах. В целом нет стройной зависимости между условиями экспериментов и коэффициентами очистки от отдельных радионуклидов.

Таблица 4.15 – Коэффициенты очистки продукта от  $\gamma$ - примесей

Среда, состав раствора	Номер опыта			
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4
Исходный	0,1 моль/л HNO <sub>3</sub> , 1 г/л Hg	0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
1 промывной раствор	1 моль/л KI	1 моль/л NaCl	1 моль/л KI	0,5 моль/л KI
Радионуклид	Коэффициенты очистки			
I <sup>131</sup>	25	11	105	125

Ru <sup>103,106</sup>	5	120	90	80
Sb <sup>125</sup>	22	>5,1·10 <sup>5</sup>	1200	26
Cs <sup>137</sup>	533	>2,8·10 <sup>6</sup>	3060	>1,4·10 <sup>6</sup>

Наилучшие результаты по очистке продукта от основных сопутствующих  $\gamma$ - примесей получены в случае раскисления десорбата первого сорбционного цикла серной кислотой: если при сорбции рутения из азотнокислого раствора до 0,44 компонента извлекалось сорбентом, то из сернокислого раствора рутений практически не сорбируется, а полностью уходит в фильтрат.

Не вызывает сомнений факт, что изменение сорбционных свойств рутения и йода на первой и второй стадии сорбции при выделении молибдена связано с изменением их форм состояния, что и приводит к получению столь малых коэффициентов очистки в сорбционных экспериментах.

Для определения факторов, приводящих к загрязнению молибдена ПД, особенно йодом и рутением провели моделирование технологической схемы с радионуклидами I-131, Ru-106. Эксперименты проводили с целью определения максимально достигаемых в двухстадийной сорбционной схеме коэффициентов очистки Mo-99 от Ru-103 и I-131, а также уточнения влияния вторичного загрязнения десорбатов на чистоту продукта.

Для этого опыты проводили параллельно по двум вариантам. В первом использовали сорбционные колонки, соединенные с вентилями ПХВ трубками, во втором применяли конструкции колонок, полностью изготовленные из стекла (табл. 4.16). В модельных раствор вводили метку препарат Mo-99 с установки «Молибден». В экспериментах моделировали последовательную сорбционную двухциклическую схему очистки молибдена от йода. На обоих циклах десорбцию молибдена осуществляли 1 моль/л раствором NaOH. Десорбат первого цикла раскисляли азотной кислотой до кислотности 0,1 моль/л.

Таблица 4.16 – Значения коэффициентов очистки Mo-99 от радионуклидов I-131 и Ru-103

Радионуклид	Требуемый коэффициент очистки	Колонки с соединениями на трубках (первый вариант)			Стеклоянные колонки (второй вариант)		
		I цикл	II цикл	Сумма	I цикл	II цикл	Сумма
I-131	>1·10 <sup>4</sup>	100	110	1,1·10 <sup>4</sup>	120	17	2,0·10 <sup>3</sup>
Ru-103	>3·10 <sup>3</sup>	1700	75	1,3·10 <sup>5</sup>	1200	90	1,1·10 <sup>5</sup>

Из полученных данных следует, что степень сорбции молибдена сорбентом марки Т-5(650) на первом и втором циклах соответственно превышает 0,99 и 0,93. Степень десорбции молибдена в 10 к.о. десорбата составляет 0,85–0,86 (от исходного количества)

на первом цикле и 0,71–0,73 – на втором цикле. Таким образом, общий технологический выход молибдена составляет 0,62. Сорбция йода сорбентом марки Т-5 на первом цикле достигает 0,014–0,018, а на втором цикле существенно увеличивается и для первого варианта (колонки с трубками ПХВ) составляет 0,81, для второго – 0,31. Выход йода в первые 10 к.о. десорбата относительно исходного количества элемента, поступившего на сорбцию, как на первом цикле, так и на втором составляет 0,006–0,011. Лишь на втором цикле варианта со стеклянными колонками эта величина резко возросла и достигла 0,044. В то же время, степень десорбции йода относительно сорбированного количества, на первом цикле составляет 0,60 – для первого варианта и 0,40 – для второго, а на втором цикле соответственно 0,8 и 0,14. То есть очистка на первом цикле прошла за счет малой сорбции йода, а на втором за счет малой его десорбции.

Во всех экспериментах очистка от рутения прошла более успешно, на обоих циклах большая его часть (0,83 и выше) уходит в фильтрат. На первом цикле, в первые 10 к.о. десорбата извлекается 0,0005–0,0006 рутения от его исходного или 0,023–0,033 от сорбированного количества. На втором цикле, ввиду малой концентрации элемента в растворе, данные являются не показательными.

Из данных табл. 4.16 видно, что только в первом варианте удалось приблизиться к требуемому уровню очистки от радиойода. Явного вторичного загрязнения йодом десорбата молибдена, связанного с использованием в конструкции трубок ПХВ, не отмечено.

Значения коэффициентов очистки от рутения весьма высокие и значительно превышают требуемую нормируемую величину.

Для оценки степени сорбции радиойода на поверхности шлангов проведен эксперимент на реальном оборудовании установки «Молибден». Фильтрат первого сорбционного цикла пропустили через новый ПХВ шланг в накопительную емкость, после чего через этот же шланг в эту же емкость последовательно пропускали раствор 1 моль/л азотной кислоты, воду и 1 моль/л NaOH. Объединенные промывные и щелочной растворы анализировали на содержание I-131. Результаты анализа показали, что доля I-131 в объединенных промывках составила ~ 0,005, в щелочном растворе ~ 0,02. Данный результат подтверждает возможность вторичного загрязнения десорбата молибдена сорбированным на шлангах йодом.

Проведенные эксперименты показали, что при разделении оборудования на каждой

стадии и исключении сорбции радионуклидов на шлангах, максимально достигаемые в двухцикличной сорбционной схеме коэффициенты очистки молибдена-99 от йода-131 и рутения-103 могут быть существенно увеличены до значений  $\sim 10^4$  и  $\sim 10^5$  соответственно. Тем не менее, этого не достаточно для достижения требуемого уровня очистки препарата Мо-99 от радиойода, коэффициент очистки должен превышать значение  $2 \cdot 10^4$ .

В реакторных экспериментах 2003–2004 года за две стадии сорбции – десорбции не удалось получить концентраты молибдена, отвечающие требованиям для молибдена медицинской чистоты по радионуклидам йода и рутения. Совокупность полученных данных позволяет сформулировать следующие рекомендации, реализация которых позволит существенно улучшить радионуклидную и химическую чистоту концентрата Мо-99. Необходимо полностью исключить возможность вторичного загрязнения концентрата молибдена как за счет прекращения подачи реакционных растворов с различной кислотностью через одни и те же трубопроводы, так и возможного перераспределения летучих форм радионуклидов из кислых растворов в щелочные через газовую фазу.

Расхождение результатов по получаемым  $K_{оч}$  концентратов молибдена от йода между сериями различных экспериментов, так и внутри серий, можно объяснить различием форм состояния йода.

#### 4.2. Разработка способов увеличения степени очистки концентрата Мо-99

Для увеличения коэффициента очистки концентратов  $^{99}\text{Mo}$  от некоторых химических и радиоактивных примесей, в первую очередь от радионуклидов йода необходимо дополнить технологическую схему дополнительным переделом (переделами). В качестве такого передела было предложено использовать высокотемпературный (сублимационный) процесс [122]. Главным условием для реализации сублимационного аффинажа с возгонкой Мо в виде его триоксида является отсутствие ионов натрия (и всех других металлов) в растворах, поступающих на данную стадию, что исключает применение солевых реагентов на предшествующих этапах переработки. Данное условие практически исключает возможность использования сорбента Т-5 для концентрирования (очистки) Мо перед стадией сублимации, поскольку эффективную десорбцию Мо с данного сорбента можно осуществить только раствором NaOH с концентрацией примерно 1 моль/л.

В то же время, анализ результатов свидетельствует, что при использовании сорбента Т-5 на втором сорбционном цикле имеет место резкое снижение коэффициентов очистки от основных продуктов деления, в первую очередь йода и рутения (см. табл. 4.13, 4.14, 4.16). Целесообразно заменить сорбент Т-5 на второй стадии очистки другим катионитом с возможностью увеличить чистоту концентрата молибдена и использования растворов аммиака для его десорбции.

С целью поиска альтернативы сорбенту Т-5 на втором цикле очистки, были изучены сорбционные свойства ряда синтетических катионитов, представляющих разные классы ионообменников (слабокислотный катионит Lewatit TP-260 с аминотетрафосфоновыми функциональными группами, сильнокислотный катионит Purolite S-957 с фосфоновыми и сульфоновыми функциональными группами и Purolite S-950 с аминотетрафосфоновыми функциональными группами), десорбцию молибдена с которых можно было бы осуществить бессолевыми реагентами, например, раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Выбор исследуемых катионитов проводили по максимально возможной специфичности– выход Мо в концентрат и селективности– эффективность очистки концентрата Мо от сопутствующих примесей, выбраны типичные продукты деления, представленные в растворе в катионной (цирконий) и анионной (йод) формах. Выбор этих элементов был также обусловлен критичным влиянием их радионуклидов на чистоту препарата в реальном производстве. В данной серии экспериментов использовали модельные растворы с различными концентрациями азотной кислоты, содержащие: 10–20 мг/л молибдена, 20–40 мг/л йода, 10–20 мг/л циркония, 0,5 моль/л  $\text{NaNO}_3$ . Такой состав раствора примерно соответствует раскисленному десорбату Мо, поступающему с первого цикла концентрирования и очистки на сорбенте Т-5 на второй цикл. Определение концентрации целевого компонента и примесей в твердой фазе сорбента и в растворе проводили с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора Thermo Electron QUANT X XRF с последующим расчетом материального баланса и определением степени сорбции и десорбции. Погрешность определения молибдена и циркония данным методом составляет 5 %, а йода – до 20 %.

Соотношение фаз, ( $V/m=100$  мл/г) и продолжительность их контакта в статике аналогичны условиям, описанным ранее. В ходе экспериментов в динамических условиях указанные модельные растворы пропускали через лабораторные сорбционные колонки, заполненные исследуемыми образцами ионитов. На каждую колонку подавали по 100

колоночных объемов исходного раствора.

Десорбцию молибдена и примесей в статических и динамических условиях осуществляли 3 моль/л раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В динамических экспериментах объем десорбирующего раствора составлял 20 к.о. Скорость фильтрации раствора в динамических экспериментах на стадиях сорбции, промывки и десорбции Мо составляла 40 к.о./ч.

Результаты статических экспериментов показали принципиальную возможность использования всех рассмотренных катионитов в процессе выделения Мо из азотнокислых растворов. Лучший результат с точки зрения очистки получен на сорбенте Purolite S-957. Выход молибдена на данном сорбенте составляет 0,98, коэффициент очистки от циркония и йода (независимо  $\text{I}^-$  или  $\text{IO}_3^-$ ), при сорбции из азотной кислоты 2 – 3 моль/л и последующей десорбции, составляет 10 и 7, соответственно.

Данные по сорбционному выделению молибдена исследуемыми катионитами в динамических условиях представлены в табл. 4.17. Все рассмотренные органические катиониты проявляют хорошие сорбционные свойства по отношению к молибдену. По совокупности исследуемых факторов лучшие показатели у катионита Purolite S-957 (при итоговом выходе по молибдену – 0,93).

Таблица 4.17 – Результаты сорбционного выделения молибдена исследуемыми катионитами в динамических условиях

Сорбент	$C(\text{HNO}_3)$ , моль/л	Степень сорбции	Степень десорбции	Выход
Термоксид Т-5	3	$0,95 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,10$	0,67
Purolite S-957	2	$0,94 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$	0,93
Purolite S-950	2	$0,95 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	0,91
Lewatit TP260	2	$0,99 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,02$	0,89

Катионит Purolite S-957 был выбран для заключительного эксперимента по определению коэффициентов очистки от рассматриваемых примесей в динамических условиях. Полученные результаты приведены в табл. 4.18.

Из представленных результатов следует, что степень сорбции как молибдена, так и примесных компонентов катионитом Purolite S-957 практически не изменяется в диапазоне кислотности исходного раствора от 1 до 5 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Таким образом, коэффициенты очистки от примесных компонентов в рассмотренном диапазоне концентрации азотной кислоты остаются практически постоянными. Следовательно, подкисление щелочного десорбата молибдена после первого цикла сорбции на сорбенте

T-5 нецелесообразно проводить более чем до значения 1 моль/л по кислоте.

Таблица 4.18 – Результаты сорбции и десорбции молибдена, йода и циркония катионитом Purolite S-957 в динамических условиях

C (HNO <sub>3</sub> ), моль/л	Степень сорбции			Степень десорбции			Выход Mo, %	K <sub>оч</sub> Mo от	
	I	Zr	Mo	I	Zr	Mo		Zr	I
1,0	0,20±0,10	0,98±0,03	0,98±0,03	0,50± 0,20	0,5± 0,03	0,99± 0,01	0,97 ±0,03	20	10
5,0	0,25±0,10	0,98±0,03	0,98±0,03	0,50± 0,20	0,10± 0,05	0,99± 0,01	0,97 ± 0,03	10	8

Полученные коэффициенты очистки молибдена следует признать удовлетворительными. Результат примерно соответствует коэффициентам очистки по йоду, полученным на сорбенте T-5 во втором цикле эксперимента с модельными растворами (см. табл. 4.14).

Достигнутый в эксперименте выход целевого компонента - 0,97, говорит об однозначной возможности реализации стадии десорбции Mo бессолевым реагентом – NH<sub>4</sub>OH с последующей сублимационной очисткой Mo-99. Таким образом, организация второго цикла сорбции на катионите Purolite S-957 может быть альтернативой сорбенту T-5 в предлагаемых и вновь разрабатываемых технологиях выделения молибдена.

#### 4.3. Сорбционная технология выделения молибдена сорбентом T-5(650) из растворов после растворения урановых мишеней

С учетом всех лабораторных исследований и промышленных испытаний в 2003–2004 г. на ПО «Маяк» предложена технологическая схема. Наиболее непредсказуемой и проблемной операцией при извлечении Mo из азотнокислых растворов является десорбция молибдена 1 моль/л NaOH с сорбента T-5(650). Для решения этой проблемы целесообразно операцию десорбции проводить при повышенной температуре 75±5°C меньшей концентрацией NaOH (0,5 моль/л). Для этого необходимо предусмотреть термостабилизированную промежуточную емкость и сорбционную колонку с рубашкой. В идеальном варианте технология выделения молибдена из растворов после растворения урановых мишеней может выглядеть следующим образом. Растворение мишени в азотной кислоте и передача полученного раствора в 1 горячую камеру. Технологические операции по выделению молибдена осуществляются последовательно: сначала в 1

горячей камере, затем – во 2 аффинажной горячей камере (см. рис. 4.3).

Для извлечения Мо-99 из раствора, образующегося после растворения мишени, применяется сорбционное концентрирование Мо-99 неорганическим сорбентом марки Т-5(650) в режиме фронтальной хроматографии. Используем термостатированную колонку с объемом загрузки 200 мл (200 г сорбента), скорость пропускания 15 к.о. в час, на пропускание 10 литров раствора уйдет ~3,3 часа, при выбранных параметрах и  $75\pm 5^\circ\text{C}$  степень извлечения молибдена составит  $>0,98$ . Затем колонку последовательно промываем 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  для десорбции урана, продуктов деления и водой по 15 к.о. со скоростью 90 к.о. в час. Десорбцию Мо-99 проводим при повышенной температуре раствором 0,5 моль/л  $\text{NaOH}$  в количестве 6 к.о. со скоростью 90 к.о. в час. Степень десорбции Мо-99 составит не менее 0,95. Таким образом, за 4 часа мы получаем концентрат Мо-99 в первой горячей камере. Для достижения требуемого коэффициента очистки по йоду и по возможности увеличения по другим ПД целесообразно предусмотреть дополнительные стадии. Можно добавить стадию сублимационной очистки Мо-99 с получением продукта с большим запасом по всем нормируемым примесям, но организация высокотемпературного процесса в горячих камерах задача требующая больших технических усилия и материальных затрат. Более простым путем достижения требуемых  $K_{оч}$  по йоду это введение стадии очистки щелочных элюатов на сорбенте Т-5(Ag). В этой же первой камере щелочной раствор направляем на колонку с модифицированным сорбентом Т-5(Ag) для очистки от йода, объем загрузки  $V_c=50$  мл, скорость пропускания 30 к.о. в час, на пропускание 1200 мл раствора уйдет ~1 час, при выбранных параметрах потери молибдена менее 0,01 а степень извлечения йода составит  $>0,98$ . Затем колонку с сорбентом Т-5(Ag) промываем водой 4 к.о. со скоростью 90 к.о. в час, которую объединяем с раствором щелочи. Здесь же проводим раскисление азотной кислотой до рН 0–0,5 и полученный кислый раствор подаем во вторую аффинажную камеру.



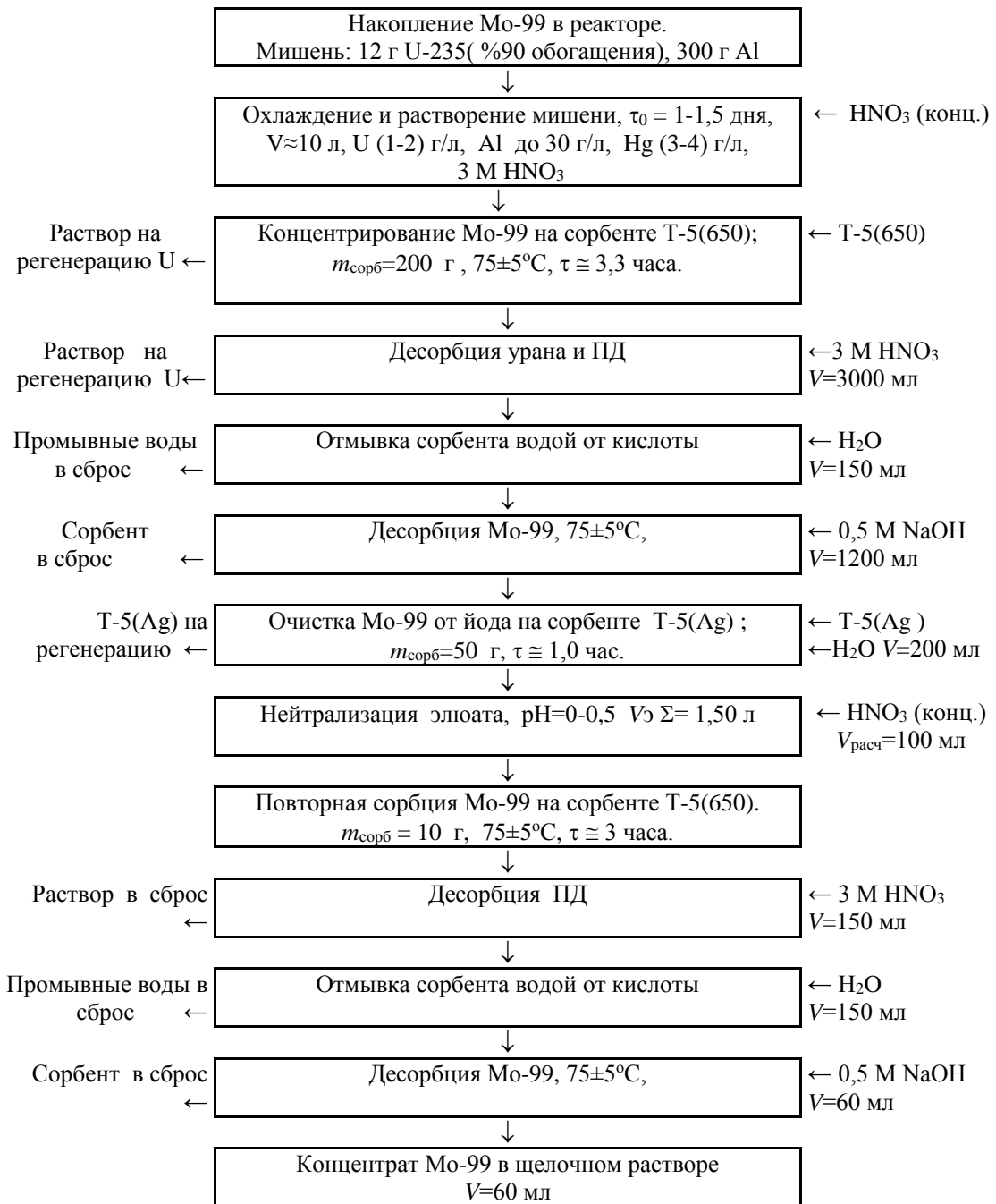


Рис. 4.3 – Технологические операции по выделению и очистке <sup>99</sup>Mo

Аффинаж во второй камере проводим по аналогичным процедурам, ~ 1,5 литра кислого раствора пропускаем через вторую колонку с сорбентом T-5(650). Используем термостатированную колонку с объемом загрузки  $V_c = 10$  мл, скорость пропускания 60 к.о. в час, на пропускание раствора уйдет ~2,5 часа, при выбранных параметрах и  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  степень извлечения молибдена составит  $>0,95$ . Затем колонку последовательно промываем 3 моль/л HNO<sub>3</sub> для десорбции урана, продуктов деления и водой по 15 к.о. со скоростью 90 к.о. в час. Десорбцию Mo-99 проводим при повышенной температуре раствором 0,5 моль/л NaOH в количестве 6 к.о. со скоростью 90 к.о. в час. Степень

десорбции Мо-99 составляет не менее 0,95. Таким образом, за ~3 часа мы получаем очищенный концентрат Мо-99 в виде 60 мл 0,5 моль/л NaOH во второй аффинажной горячей камере. Общее время всех процедур составит примерно  $4+1+3 = 8$  часов.

Предлагаемая технология позволяет с высокими показателями выделять молибден за две стадии сорбции - десорбции. Ожидаемый выход молибдена более  $0,98 \cdot 0,95 \cdot 0,95 \cdot 0,95 = 0,85$ . Потери урана при выделении молибдена, не подлежащие возврату – не более 0,10%.

Время проведения всех операций 8–9 часов при степени концентрирования молибдена 160. Очистка на первой стадии от йода 100, рутения 1000, дополнительная очистка от йода 50, на второй стадии очистка от йода 20, рутения 100. Суммарная предполагаемая очистка по всей сорбционной технологии составит: от йода  $100 \cdot 50 \cdot 20 = 10^5$ , рутения  $1000 \cdot 100 = 10^5$ .

Количество образующихся радиоактивных отходов в предлагаемой технологии минимально; высокоактивные всего 13 л, что составляет 10 л раствора после растворения мишени плюс 3 л раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  от десорбция урана и ПД, среднеактивные всего 5,1 л, что составляет 3 л раствора после отмывки сорбента водой от кислоты на первой стадии плюс 1,5 л раствора, раскисленного азотной кислотой до pH 0–0,5, после сорбции на второй стадии плюс растворы промывной кислоты и воды по 0,3 л со второй стадии.

#### 4.4. Выводы по главе 4

1. На основании лабораторных исследований предложена технология выделения молибдена из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбентов марки «Термоксид». В лабораторных экспериментах получен концентрат Мо-99 с достаточной для медицинских целей радионуклидной чистотой по предлагаемой двухстадийной технологии с дополнительным сорбционным концентрированием йода из щелочного элюата сорбентом Т-5(Ag). Эта дополнительная операция сильно не усложнит процедуру получения молибдена, однако позволяет значительно снизить содержание йода в концентрате молибдена.

2. Поведение Мо-99 по предложенной технологии в промышленных условиях не отличается от полученных результатов в модельных лабораторных экспериментах, выход молибдена в концентрат на стадии сорбции превышает 0,95, а на стадии десорбции в среднем составляет 0,9. Тогда как полученные коэффициенты очистки концентрата

молибдена от мешающих продуктов деления особенно йода и рутения сильно отличаются от лабораторных экспериментов в худшую сторону. Наиболее вероятно, что основной причиной загрязнения концентратов Мо-99 при проведении в промышленных условиях предложенного варианта сорбционной схемы извлечения Мо-99 является вторичное загрязнение. Ориентируясь на результаты лабораторных экспериментов в двухстадийной схеме выделения молибдена должны реализоваться следующие  $K_{оч}$ : для йода не менее  $2 \cdot 10^4$ , рутения до  $10^5$ , при выходе молибдена в конечный концентрат не менее 0,85.

3. Разработана технологическая схема получения концентрата молибдена-99. Для увеличения выхода молибдена его десорбцию на первой и второй стадии рекомендуется проводить раствором 0,5 моль/л щелочи в количестве 5–6 к.о. с температурой  $75 \pm 5$  °С. Для увеличения коэффициента очистки по рутению, цирконию и другим продуктам деления целесообразно на второй стадии очистки молибдена раскислять щелочной элюат молибдена до значений ( $pH=0-0,5$ ). Возможна замена сорбента Т-5 на стадии повторного концентрирования на сильноосновный катионит, например, Purolite S-957. Это позволит увеличить  $K_{оч}$  по йоду, рутению, цирконию, ниобию. Кроме того, при необходимости, эта стадия позволяет в качестве основной аффинажной стадии использовать сублимационную очистку молибдена.

4. Предлагаемая технология выделения молибдена из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбентов марки Т-5, при соответствующем аппаратно-технологическом оформлении пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство Мо-99 медицинской чистоты.

## 5. Разработка метода сорбционного извлечения Мо-99 из растворного топлива с использованием сорбентов марки «Термоксид»

Проведенные в мире расчёты и предварительные экспериментальные исследования показывают, что растворные реакторы могут иметь преимущество перед традиционными системами с точки зрения наработки радиоизотопов. Международное сообщество приходит к необходимости ограничить или даже свести к нулю оборот ВОУ в мирной сфере. Исследовательские реакторы, используемые для производства молибдена, будут постепенно переводиться на НОУ-топливо и НОУ-мишени. В этих условиях растворный реактор - практически единственный инструмент, который позволяет перейти на низкое обогащение урана без значительного ухудшения экономических показателей производства молибдена-99.

В период с 1999 по 2005 год кафедра радиохимии УГТУ-УПИ была привлечена к сотрудничеству в области разработки технологии извлечения молибдена-99 из растворного, гомогенного реактора «Аргус» мощностью 20 кВт расположенного в НИЦ «КИ». Для технологии извлечения молибдена-99 из растворного, гомогенного реактора специалистами НИЦ «КИ» сформулированы требования, обеспечивающие радиационную и ядерную безопасность процесса функционирования реактора. Для реактора «Аргус»: степень извлечения Мо-99 из облученного топлива - не ниже 90%; потери урана в одном цикле выделения молибдена – не более 0.01%. Содержание продуктов деления в первом концентрате молибдена не более 2%. Впоследствии предполагается разработка технологии выделения молибдена для реактора «Аргус» на НОУ-топливе. При принятой степени обогащения для исследовательских реакторов – 20 % концентрация урана, при сохранении размеров активной зоны, должна вырасти в ~5 раз (до 400 г/л).

В гомогенном ядерном реакторе технология выделения Мо неотделима от требования сохранения количества урана в активной зоне неизменным. Разработка технологии выделения Мо и выбор сорбентов для неё нацелен на достижение большой специфичности к молибдену и селективности к продуктам деления и особенно к урану. Сорбенты Т-5, Т-52 наилучшим образом подходят для разработки технологий выделения молибдена из облученного уранового топлива, минимальная поглотительная способность к урану и высокая специфичность к молибдену. При выполнении закона Генри и зная величину  $k_d$ , мы легко рассчитаем степень сорбции. В нашем случае на первом этапе

извлечения Мо из топливного раствора должна составлять более 90%. Например, для достижения условий, сформулированных специалистами НИЦ «КИ», при величине  $k_d$  для Мо-99 1000 мл/г,  $k_d$  для урана должно быть не более 0,01мл/г

На первом этапе исследований разрабатывали технологию выделения Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус». Результаты сорбционных исследований, полученные в предыдущих разделах, позволяют выбрать наиболее перспективный сорбент. Для мишенных технологий из двух исследованных нами сорбентов мы выбрали Т-5. Использование сернокислых растворов при широком разбеге концентраций урана требует дополнительных исследований и обоснованного выбора сорбента Т-5 или Т-52. В сернокислых растворах анионный комплекс уменьшает специфичность сорбентов к Мо, аналогично себя ведет и уранил ион. Методика проведения сорбционных экспериментов с участием молибдена, мешающих продуктов деления и расчета результатов аналогична описанной ранее (глава 2). Используем сорбенты Т-5(450) и Т-52(450) в растворах сернокислого урана (от 80 до 500 г/л рН=1) для моделирования первой стадии процесса выделения Мо и сульфата натрия (0,5 моль/л) для последующих стадий очистки. Для исследования зависимости сорбционных характеристик перспективных сорбентов изучены статика, кинетика и динамика сорбции Мо-99 из растворного топлива с определением, по возможности, степени удержания урана в сорбенте.

Для предотвращения потерь урана в технологической схеме выделения Мо-99 необходимо предусмотреть стадию возврата урана в растворное топливо. Целесообразно провести детальное исследование по определению содержания урана в фазе сорбента и выбрать единообразный методологический подход определения разных форм урана в сорбционных экспериментах. Для определения содержания урана в твердой фазе сорбента, насыщенного ураном из растворов  $UO_2SO_4$  (80 г/л U, рН=1) в статических и динамических условиях, его последовательно обрабатывали дистиллированной водой, 0,1 моль/л раствором серной кислоты, 1 моль/л раствором азотной кислоты. В результате было установлено, что общее содержание урана в сорбенте составляет 60–80 мг/г. В среднем до 70–80 % задержанного урана удаляется дистиллированной водой, 15–20 % - раствором серной кислоты и до 2–5 % – азотной кислотой. Типичные результаты вымывания и десорбции урана из неорганического сорбента марки Т-5, насыщенного из раствора  $UO_2SO_4$  (80 г/л, рН=1), приведены в табл. 5.1. Остатки маточного раствора вытесняли воздухом, затем колонку промыли последовательно дистиллированной водой,

0,1 моль/л раствором серной кислоты, 1 моль/л раствором азотной кислоты со скоростью 4,5 мл/мин, собирая на выходе отдельные фракции. При пропускании дистиллированной воды на выходе из колонки рН раствора меняется с 1,4 до 2,8. При этом гидролиз урана еще не наблюдается.

Таблица 5.1 – Десорбция урана водой и растворами кислот в динамических условиях с сорбента Т-5

Десорбирующий раствор	Объем, $V$ к.о.	Степень десорбции, $D$ %	$C_T$ (*), мг/г
$H_2O$	20	70-80	$70 \pm 20$
0,1 моль/л $H_2SO_4$	10	15-20	$15 \pm 10$
1 моль/л $HNO_3$	10	2-5	$4 \pm 2$

\*  $C_T$  – здесь и далее пересчет на удельное содержание урана в сорбенте

Как следует из полученных результатов, после промывки сорбента водой и 0,1 моль/л раствором серной кислоты на сорбенте остается около 2–5% сорбированного урана, концентрация которого составляет  $4 \pm 2$  мг/г. Более 90% урана вымывается в первых 5–10 к.о. для каждого десорбирующего раствора (рис. 5.1).

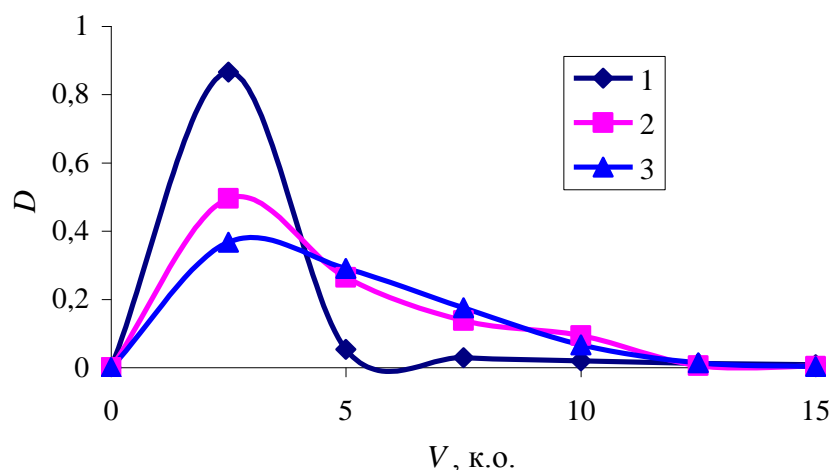


Рис. 5.1 – Кривые десорбции урана водой и растворами кислот с сорбента Т-5: 1–  $H_2O$ , 2– 0,1 моль/л  $H_2SO_4$ , 3– 1 моль/л  $HNO_3$

При реализации такого подхода первой порцией воды мы вымываем количественно весь уран с маточным раствором и частично из порового пространства сорбента, примерно на половину, серной кислотой домываем оставшуюся половину урана из порового пространства сорбента и азотной кислотой вымываем уран, поглощенный сорбентом по ионообменному механизму.

Содержание урана в маточном растворе межзеренного пространства определяется геометрическими факторами, которые сильно меняются в различных сорбционных

экспериментах: статика, динамика, и т.д. Желательно неопределенность, связанную с геометрией межзеренного пространства исключить, а следить только за ураном в поровом пространстве и в сорбированном состоянии.

Для определения характеристик исследуемых сорбентов, по отношению к урану, во всех последующих сорбционных экспериментах определяли его концентрацию в фазе сорбента следующим образом. Вымывали 1 к.о. воды уран с маточным раствором, при этом поровое пространство практически не затрагивается, затем вымываем уран из порового пространства раствором 0.1 моль/л серной кислоты и затем адсорбированный уран раствором 1 моль/л азотной кислоты. Таким образом, мы характеризуем пространственную структуру сорбента и его адсорбционную способность. При такой методике значимое различие между результатами по десорбции урана в динамических и статических условиях не наблюдается (табл. 5.2).

Таблица 5.2 – Распределение урана при типичной процедуре сорбционного концентрирования Мо-99 сорбентом Т-5

Раствор	V, к.о.	D, %	C <sub>T</sub> , мг/г	*k <sub>d</sub> (U), мл/г
H <sub>2</sub> O	1	60–70	50±20	0,625
0,1 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	20–30	25±10	0,3125
1 моль/л HNO <sub>3</sub>	10	2–5	4±2	0,05

\*k<sub>d</sub>(U)– для урана определено по его содержанию в твердой фазе сорбента

Несмотря на небольшую специфичность сорбента Т-5 к урану, доля урана сорбированного по ионообменному механизму невелика (k<sub>d</sub>=0,05 мл/г), наличие развитого порового пространства сорбента требует обязательной разработки технологии возврата урана в топливный раствор в процессе выделения концентрата молибдена-99 (k<sub>d</sub>(U) менее 0,01 мл/г не достижимо).

#### 5.1. Сорбция Мо-99 и урана из растворного топлива сорбентами Т-5, Т-52 в статических условиях

В главе 2 исследование зависимости «lg k<sub>d</sub> –pH» показало, что сорбент марки Т-5 обладает большой специфичностью к молибдену. Большая специфичность в широком диапазоне pH связана с лабильностью форм состояния Мо в азотнокислом растворе, даже в 3 моль/л HNO<sub>3</sub> за время сорбции происходит перераспределение несорбируемой формы МоО<sub>2</sub><sup>2+</sup> в сорбируемые гидроксокомплексы. В сернокислых средах специфичность Т-5 значительно уменьшается, что связано с образованием сульфатных комплексов Мо и

затруднением их превращения в сорбируемые гидроксокомплексы.

Для уточнения значения коэффициента распределения сорбентов Т-5, Т-52 в топливном растворе  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (80 г/л,  $\text{pH}=1$ ) и оценки форм состояния Мо-99 получены изотермы сорбции в координатах « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ ». Методика проведения сорбционных экспериментов аналогична описанной ранее (глава 2). Изменения в методике будут описаны отдельно.

Изотермы сорбции, полученные для различных партий исследованных сорбентов, приведены на рис. 5.2. Обработка изотерм методом наименьших квадратов дает параметры уравнения закона Генри  $\lg \varepsilon = (1,04 \pm 0,04) \lg [m] + (2,8 \pm 0,2)$  для Т-5, и  $\lg \varepsilon = (1,20 \pm 0,20) \lg [m] + (3,35 \pm 0,30)$  для Т-52. Анализ уравнений линейной регрессии показывает, что значение коэффициента  $a$  при аргументе, в пределах погрешности эксперимента равно 1, что свидетельствует о молибдене как моносортовом или лабильном сорбате. Коэффициент распределения Мо-99 для сорбента Т-5 составляет  $\sim 1000$  мл/г, для Т-52  $\sim 2000$  мл/г.

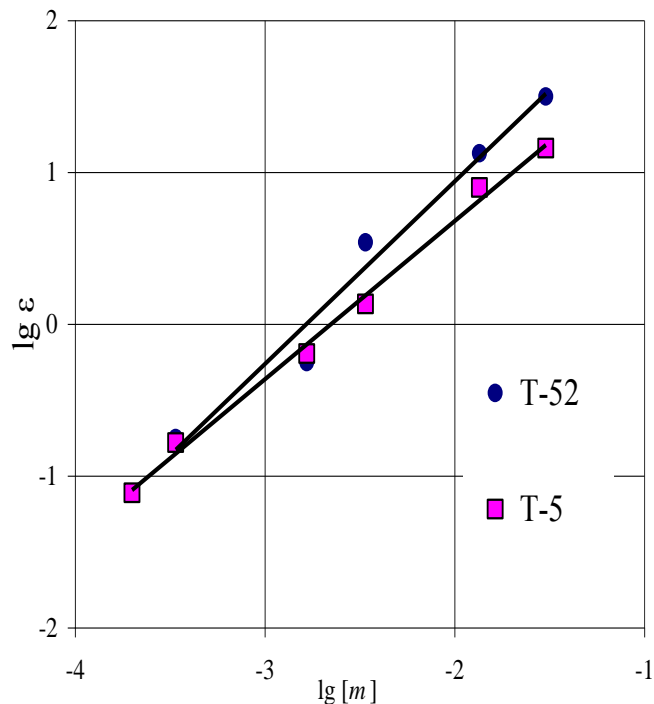


Рис. 5.2 – Изотермы сорбции Мо-99 сорбентом Т-5 и Т-52

При снятии изотерм сорбции Мо сорбентом марки Т-52 одновременно следили за ураном. Изотермы сорбции урана обработаны в координатах « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ », получено значение коэффициента распределения для урана на сорбенте Т-52 при его концентрации в растворе 80 г/л  $0,6 \pm 0,1$  мл/г (определенно по десорбции урана с сорбента серной и



азотной кислотой), значение углового коэффициента  $a$  равно  $1,0 \pm 0,1$ .

Для определения изменения специфичности сорбента марки Т-52 к молибдену в случае увеличения концентрации уранилсульфатного топлива (перехода от ВОУ к НОУ) проведены эксперименты по получению изотерм « $\lg \varepsilon - \lg[m]$ » при повышенной концентрации урана в растворе (рис. 5.3). Для каждой концентрации урана были рассчитаны параметры уравнения закона Генри  $\lg \varepsilon = a \cdot \lg[m] + \lg k_d$ . Полученные данные с указанием погрешности величин  $a$  и  $\lg k_d$  приведены в табл. 5.3.

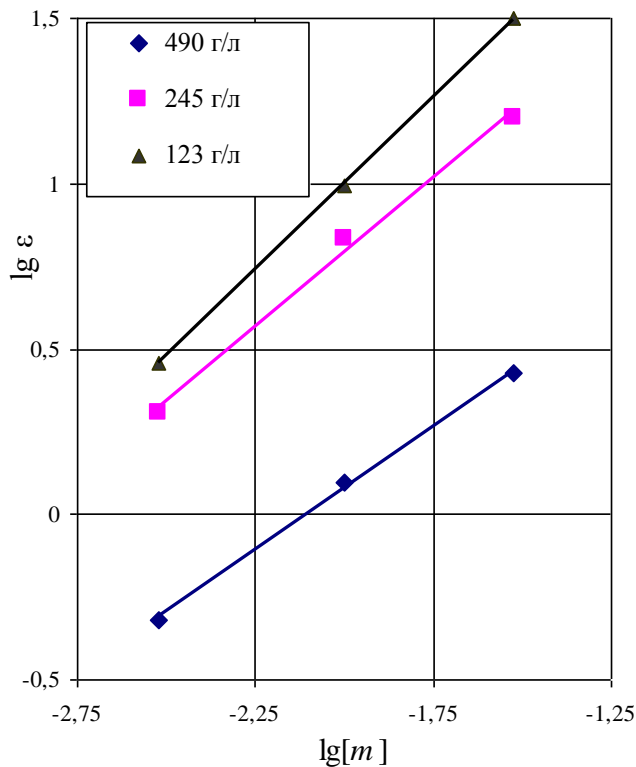


Рис. 5.3 – Изотермы сорбции Мо-99 « $\lg \varepsilon - \lg[m]$ » для сорбента марки Т-52 при различных концентрациях урана ( $\text{pH}=1,0$ )

Для всех концентраций урана, от 80 до 490 г/л, параметр  $a$  уравнения закона Генри значимо не отличается от единицы, что предполагает лабильность форм состояния молибдена в растворах уранилсульфата при столь широком варьировании концентраций урана.

Таблица 5.3 – Параметры уравнения  $\lg \varepsilon = a \cdot \lg[m] + \lg k_d$  для сорбции Мо-99 сорбентом марки Т-52

$C_u$ , г/л	$a \pm \Delta a$	$\lg k_d \pm \Delta \lg k_d$
123	$1,0 \pm 0,1$	$3,10 \pm 0,20$
245	$0,9 \pm 0,1$	$2,60 \pm 0,15$
490	$0,9 \pm 0,1$	$1,90 \pm 0,15$

Для сорбента Т-52 характерно снижение коэффициента распределения для Мо-99

с величин порядка  $(1-3) \cdot 10^3$  мл/г для концентрации урана 123 г/л до сотен мл/г при концентрации урана 490 г/л.

Для всех концентраций урана параметр  $a$  уравнения закона Генри значимо не отличается от единицы, что предполагает лабильность форм состояния молибдена в растворах уранилсульфата. Профиль изотерм  $\langle \lg \varepsilon - \lg [m] \rangle$  соответствует случаю выполнения закона Генри, когда изотерма  $\langle \lg \varepsilon - \lg [m] \rangle$  должна быть линейной на всем ее протяжении, а параметр ( $a$ ) должен быть равен единице. Как мы обсуждали ранее, при столь низких концентрациях молибдена в растворном топливе (менее  $10^{-5}$  моль/л) для него не характерно образование инертных полимерных и коллоидных форм состояния, а ионно-молекулярные формы состояния молибдена являются лабильными при столь широком варьировании концентраций урана.

Для определения емкости по молибдену сорбента Т-5 получили изотерму сорбции из растворного топлива в координатах  $\langle \lg C_T - \lg C_p \rangle$ . Для этого готовили серию растворов сульфата уранила с концентрацией 80 г/л при рН=1 с переменным содержанием молибдена, концентрацию стабильного молибдена задавали раствором соли молибдата аммония. Соотношение массы сорбента к объему раствора  $[m]=0,01$  г/мл. Зависимость  $\langle \lg C_T - \lg C_p \rangle$  приведена на рис. 5.4.

Анализ изотермы  $\langle \lg C_T - \lg C_p \rangle$  провели по выделению прямолинейных участков в зависимости от концентрации Мо. Область исследованных концентраций охватывает диапазон в котором наблюдается эффект заполнения сорбционных центров сорбента до полного насыщения ( $C_{исх} > 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Уравнения линейной регрессии в сульфатном растворе для прямолинейного участка  $\lg C_T = (0,5 \pm 1) + (0,5 \pm 0,3) \cdot \lg C_p$ , аналогичные значения коэффициентов уравнений были и для нитратных растворов без урана (табл. 2.10, 2.11 гл. 2). Емкость сорбентов по молибдену при термообработке  $450^\circ\text{C}$  составляет  $75 \pm 15$  мг/г. Полученное значение емкости соответствует емкости сорбентов Т-5, Т-52 (при одинаковой температуре обработки), полученной из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций кислоты от рН=2 до 3 моль/л в отсутствии урана. Можно констатировать слабую зависимость емкости сорбентов Т-5, Т-52 от состава, кислотности растворов и от концентрации урана. Тогда как концентрация молибдена более  $10^{-5}$  моль/л однозначно снижает  $k_d$ .

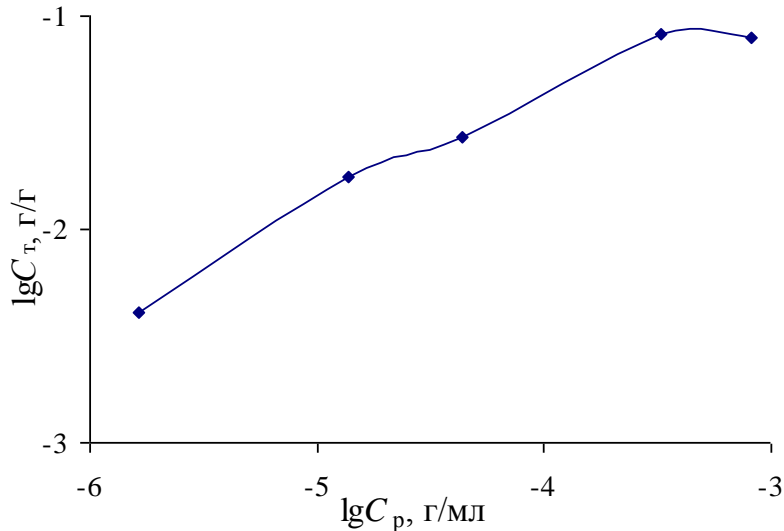


Рис. 5.4 – Изотерма сорбции Мо-99 « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбента марки Т-5(450), сернокислая среда (рН=1), концентрация урана 80 г/л

Для изучения влияния температуры обработки (пористой структуры) на сорбционные параметры сорбента Т-52 проведено комплексное исследование. Определили сорбционные характеристики, коэффициенты распределения молибдена при его сорбции из раствора сульфата уранила (90 г/л, рН=1) и концентрации урана в фазе сорбента для части образцов, емкость по молибдену ( $\Gamma$ ) и физико-химические свойства сорбента в зависимости от температуры прокали: химическую устойчивость, удельную поверхность ( $S$ ). Результаты определения приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Влияние температуры прокали на физико-химические и сорбционные характеристики сорбента Т-52

Т, °С	S, м <sup>2</sup> /г	Γ, мг Мо/г	Растворимость по титану		$k_d$ , Мо-99, мл/г	$C_T$ , урана, мг/г	$k_d^*$ , урана, мл/г
			$C_p$ , мг/л	%			
150	217	77	40,0	0,2	н.о.	н.о.	н.о.
300	118	77	14,0	0,07	н.о.	н.о.	н.о.
400	96	58	2,4	0,012	1800	30	0,375
450	70	53	2,1	0,01	2200	28	0,35
500	51	53	2,0	0,01	2400	24	0,3

\*  $k_d$  определено для урана в поровом пространстве и в сорбированном состоянии

Из табл. 5.4 следует, что химическая устойчивость сорбента Т-52 в растворе сульфата уранила возрастает с увеличением температуры обработки. Сорбент со структурой рутила обладает более высокой химической устойчивостью в кислой среде по сравнению с сорбентом Т-5, имеющим кристаллическую структуру анатаза. С увеличением температуры отжига удельная поверхность и емкость по молибдену

уменьшаются, что связано с увеличением размеров кристаллитов. Однако обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение удельной поверхности в рассматриваемом температурном интервале происходит в четыре раза, а емкость по молибдену снижается всего лишь на 30 %, при практически неизменном  $k_d$ .

Целесообразно исследовать кинетику сорбции молибдена из уранил сульфатных растворов в зависимости от концентрации урана. Для этого получены кинетические зависимости сорбции Мо-99 неорганическими сорбентами марок Т-5 и Т-52 из раствора сульфата уранила с концентрацией урана 80 и 300 г/л, рН=1 при соотношении  $V/m=200$ , скорость перемешивания раствора – 1150 об/мин температура раствора 20°C. Вид кинетических зависимостей « $-\ln(1-F) - t$ » для концентрации урана 300 г/л (а, следовательно, и с существенно большей концентрацией сульфат-иона) представлен на рис. 5.5. Общий вид кинетических зависимостей одинаков, линейный участок, исходящий из начала координат в отличие от кинетических кривых, полученным из азотнокислых растворов с несколькими участками с различной скоростью. Для расчета коэффициентов уравнений зависимости « $-\ln(1-F)-t$ » брали начальный прямолинейный участок (примерно до 90 минут), результаты приведены в табл. 5.5.

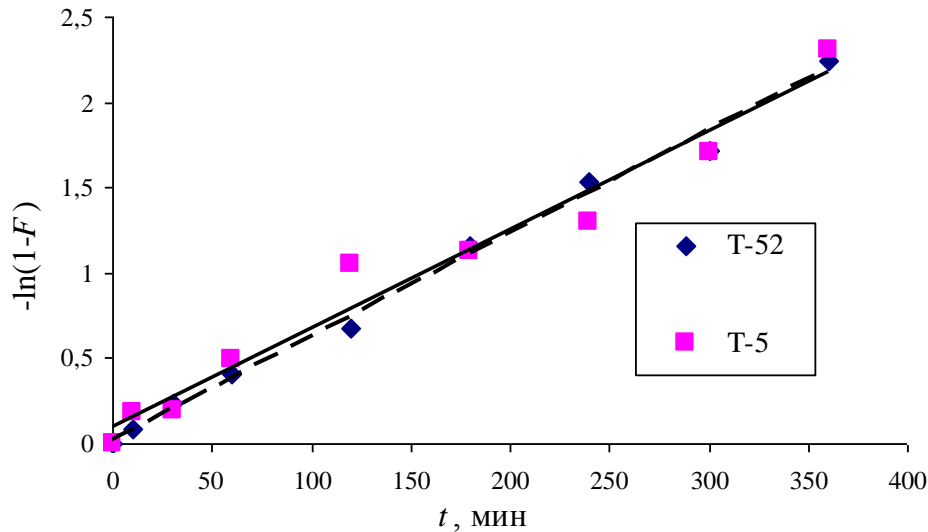


Рис. 5.5 – Кинетические зависимости сорбции Мо-99 из уранилсульфатного растворного топлива с  $C_u=300$  г/л неорганическими сорбентами Т-5 и Т-52

Таблица 5.5 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99

Сорбент	$C_u$ , г/л	Уравнение линейной регрессии
Т-5	80	$-\ln(1-F)=(0,014\pm 0,002) \cdot t+(0,1\pm 0,1)$
	300	$-\ln(1-F)=(0,006\pm 0,001) \cdot t+(0,1\pm 0,1)$
Т-52	80	$-\ln(1-F)=(0,012\pm 0,001) \cdot t+(0,01\pm 0,02)$

	300	$-\ln(1-F)=(0,006\pm 0,001) \cdot t+(0,02\pm 0,03)$
--	-----	---

Уравнение линейной регрессии полученных зависимостей свидетельствуют о существенном снижении скорости процесса сорбции с увеличением концентрации урана в растворе, так для сорбентов Т-5, Т-52 наблюдаемые константы скорости процесса уменьшаются в 1,6 – 2,3 раза. Это подтверждает предположение о комплексообразовании молибдена с сульфат ионом и соответственно о внешнекинетическом режиме сорбции уже на первом этапе сорбции. При концентрации урана 300 г/л быстрая диффузионная стадия имеет незначительный вклад и практически незаметна на фоне стадии внешнекинетического торможения.

При выделении молибдена из сульфатных растворов, в исследованном диапазоне концентраций урана от 80 до 300 г/л, при удовлетворительной специфичности сорбентов Т-5, Т-52 наблюдаются очень низкие скорости сорбции, процесс сорбции лимитируется перераспределением несорбируемых форм в сорбируемые. Для количественного извлечения молибдена требуется увеличение времени контакта сорбента с раствором или проведение процесса сорбции молибдена сорбентами «Термоксид» при повышенной температуре.

## 5.2. Влияние концентрации урана на сорбцию Мо-99 и урана сорбентами «Термоксид»

Для более детального определения специфичности и селективности сорбентов марки Т-5 и Т-52 к Мо-99 в сульфатных и нитратных растворах исследовали зависимости коэффициента распределения Мо-99 и содержания урана в сорбентах от концентрации урана в растворе. Готовили серию растворов сульфата (нитрата) уранила с переменным содержанием урана (от 50 до 300-400 г/л) при рН=1. Эксперименты проводили при соотношении  $V/m=100$  мл/г.

Результаты сорбции молибдена и урана сорбентами марки «Термоксид» из растворов различного состава приведены на рис. 5.6, 5.7. Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации урана в растворе наблюдается значительное уменьшение коэффициента распределения молибдена для всех сорбентов. В азотнокислых растворах сорбенты Т-5 и Т-52 имеют намного большую величину  $k_d$  по сравнению с сернокислыми. В обоих растворах, во всем диапазоне концентраций урана, сорбент марки Т-52 имеет более высокую специфичность к Мо-99, чем Т-5.

Даже при большой концентрации урана 300 г/л коэффициент распределения для обоих сорбентов сохраняет значения  $(450 \pm 150)$  мл/г, что технологически вполне приемлемо для организации сорбционного выделения Мо-99 из уранил сульфатного НОУ-топлива.

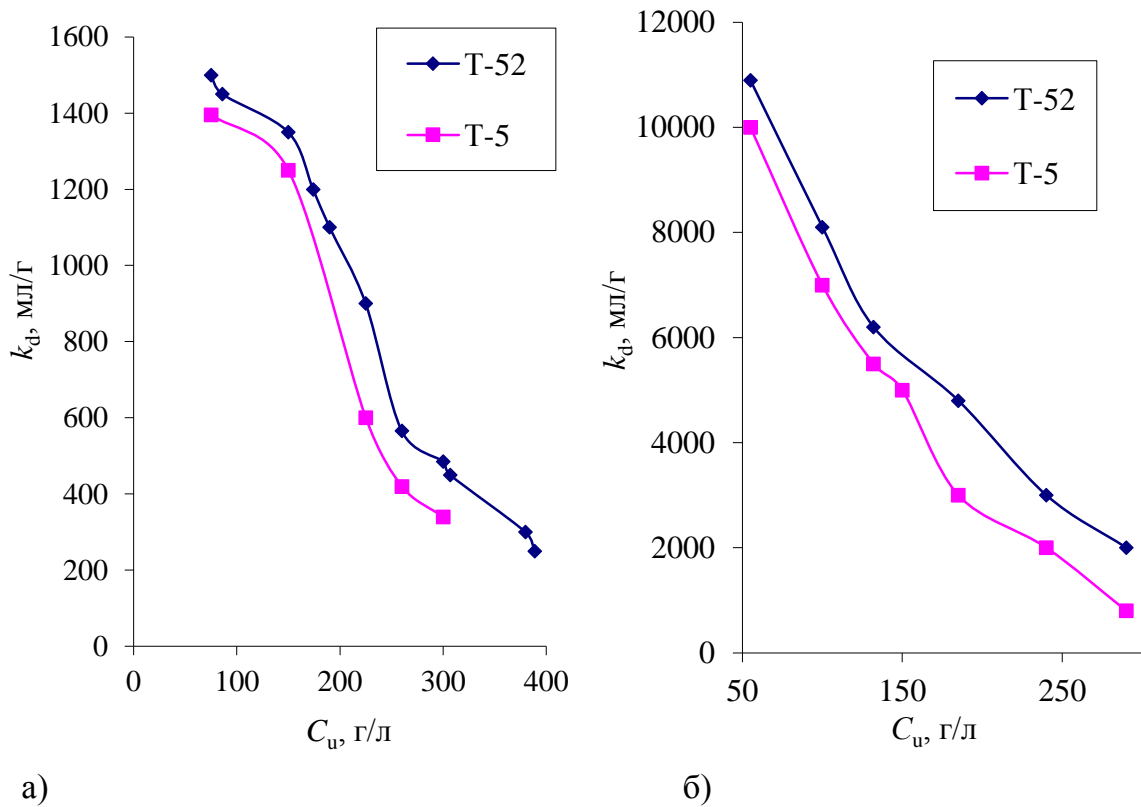
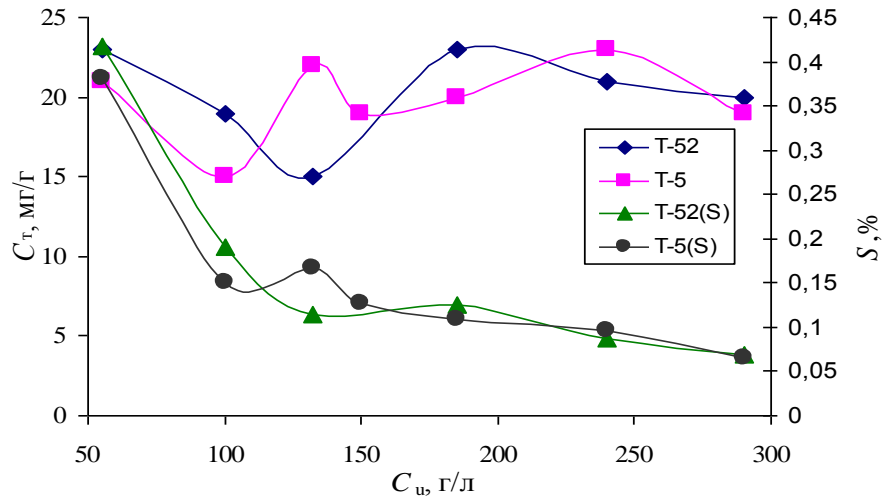
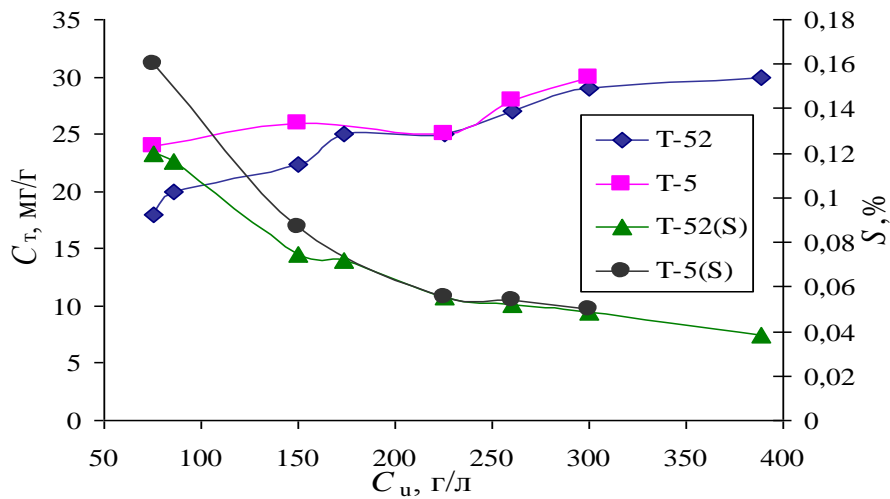


Рис. 5.6 – Зависимость коэффициента распределения Мо-99 от концентрации урана в растворном топливе при рН=1. а) сульфатное, б) нитратное топливо

Из приведенных на рис. 6.6 данных видно, что азотнокислые среды являются предпочтительными по сравнению с сернокислыми для эффективного выделения Мо-99 из растворного топлива. Так для сорбента марки Т-52 коэффициент распределения значительно превышает 1000 мл/г вплоть до концентраций урана 300 г/л. Сорбент марки Т-5 существенно уступает сорбенту марки Т-52 по специфичности к Мо-99 в области высоких концентраций урана, с уменьшением концентраций урана менее 100 г/л снижается и разница между ними. Поглотительная способность обоих марок сорбентов по отношению к урану существенно не отличается от таковой для сернокислой среды, так как определяется объемом порового пространства сорбента.



а)



б)

Рис. 5.7 – Зависимость концентрации урана в сорбенте и степени сорбции урана ( $S$ ) от концентрации урана в растворе, а) сульфатное, б) нитратное топливо

Проведенный комплекс сорбционных исследований по определению специфичности и селективности сорбентов марки Т-5, Т-52 по отношению к Мо-99 и U в различных типах топливных растворов указывает на перспективность замены сернокислой среды растворных реакторов на азотнокислую. Так величина  $k_d$  для молибдена в азотнокислых средах сохраняет высокое значение ( $k_d > 10^3$  мл/г) вплоть до 300 – 400 г/л урана, тогда как в сернокислых средах величина  $k_d$  для молибдена при этих концентрациях урана не превышает сотен мл/г.

Концентрация урана в сорбентах не превышает 30 мг/г и практически не зависит от концентрации урана в растворе, что свидетельствует о насыщении сорбента. Степень извлечения урана изменяется от 0,15 до 0,04 % при увеличении концентрации урана в растворе.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о значительном уменьшении  $k_d$  с увеличением концентрации сульфат иона. Следовательно, при использовании сульфатного топливного раствора необходимо выбирать по возможности наименьшую концентрацию. Практика эксплуатации реактора "Аргус" подтверждает правильность выбранного значения  $pH=1$  со всех точек зрения и для будущих технологий извлечения Мо из сульфатных растворов. При данном значении не наблюдается гидролиз урана и значительной части продуктов деления, отсутствуют так же и продукты коррозии, которые могут выпасть в осадок.

Для азотнокислых растворов нет единого мнения относительно кислотности топлива гомогенного реактора, рассматриваются два значения 0,1 ( $pH \approx 1$ ) и 1 моль/л. На рис. 5.8 приведены результаты сорбции Мо из азотнокислых растворов при концентрации урана 135 г/л для сорбентов Т-5, Т-52 в зависимости от концентрации азотной кислоты, с одновременным наблюдением за содержанием урана в твердой фазе.

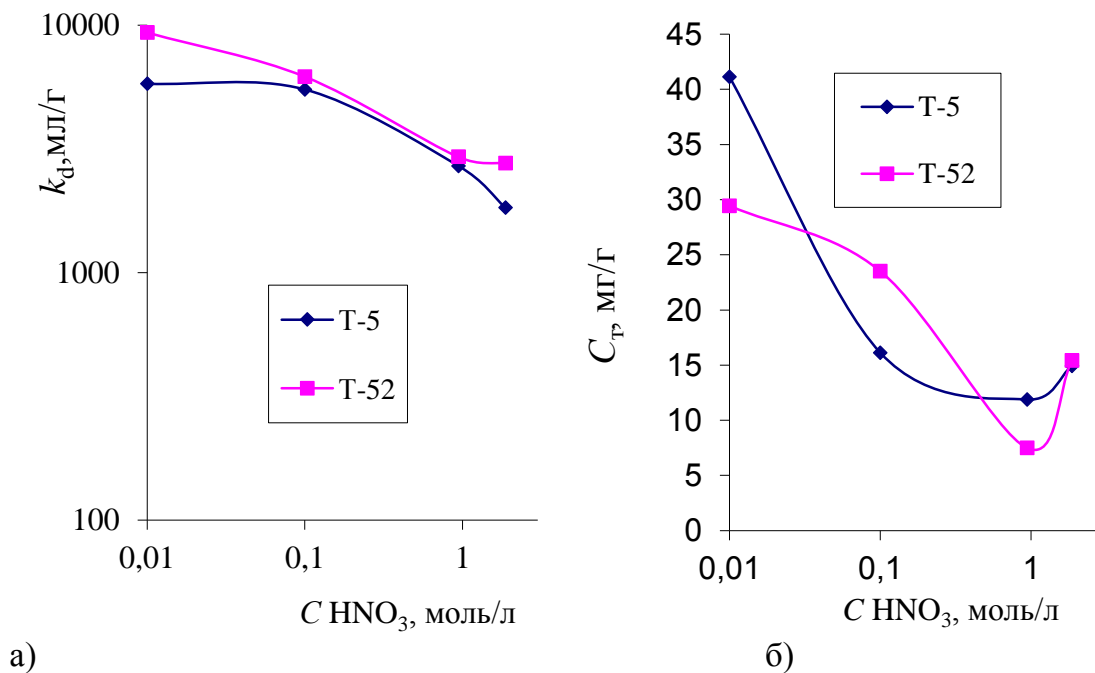


Рис. 5.8 – Влияние концентрации азотной кислоты на величину  $k_d$  для молибдена (а) и концентрации урана в сорбенте (б) при концентрации урана 135 г/л для различных сорбентов

При увеличении концентрации кислоты (нитрат иона) с 0,1 до 1 моль/л  $k_d$  уменьшается незначительно с ~ 6000 до ~3000 мл/г для обоих сорбентов, по сравнению с сульфатными растворами. Увеличение концентрации кислоты благоприятно влияет на содержание урана в твердой фазе, оно уменьшается с ~20 до ~10 мг/г. С точки зрения технологии выделения Мо 1 моль/л  $HNO_3$  представляет больше достоинств: меньше



проблем с регулированием концентрации нитрат иона, разлагающегося за счет радиолиза; уменьшение возможности образования труднорастворимых осадков; меньше проблем с регенерацией урана при его меньшей убыли из раствора; реализация большего коэффициента очистки концентрата молибдена на стадии сорбции от йода, рутения, циркония и других многовалентных продуктов деления, а также плутония.

### 5.3. Закономерности сорбции молибдена в динамических условиях из уранилсульфатного раствора.

Для концентрирования молибдена в технологии используют динамические условия, на рис. 5.9 представлена зависимость степени сорбции Мо-99 сорбентом Т-5 от пропущенного объема в режиме фронтальной хроматографии. Для этого через сорбционную колонку со скоростью 20 см/мин пропущено 1000 колоночных объемов раствора сульфата уранила с рН=1, содержащего Мо-99. В первых фракциях фильтрата степень сорбции почти количественна, с увеличением пропущенного объема  $S$  уменьшается, при 1000 к.о.  $S=0,45$ . При этом реализуется почти равновесное значение  $k_d$  больше 1500 мл/г. Увеличение скорости фильтрации и уменьшение  $V/m$  слабо влияет на величину степени сорбции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что проведение сорбционного концентрирования молибдена из растворного топлива в режиме фронтальной хроматографии является не эффективным.

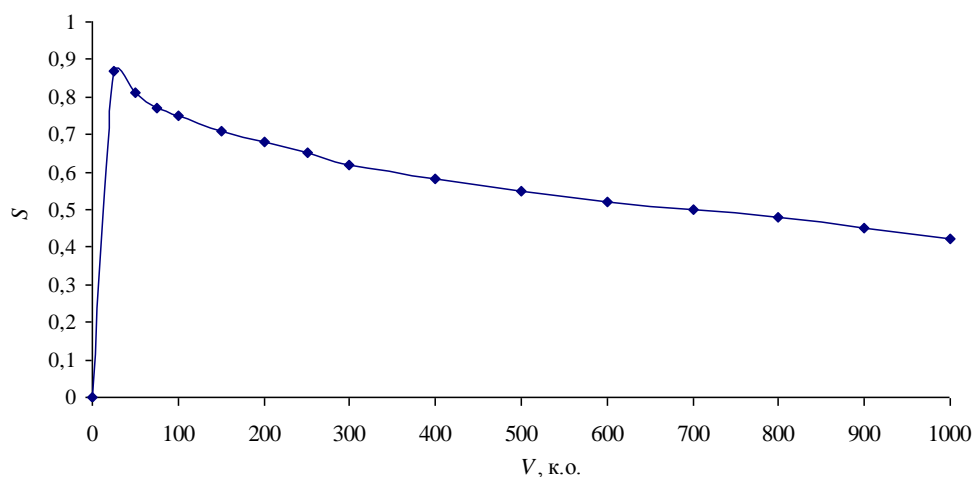


Рис. 5.9 – Зависимость степени сорбции Мо-99 на Т-5 от пропущенного объема топливного раствора в условиях фронтальной хроматографии,  $W=20$  см/мин

Ранее показано, что молибден сорбируется во внешнекинетическом режиме и в сульфатных средах перераспределение несорбируемых форм в сорбируемые идет с более медленной скоростью, чем скорость сорбции. Для увеличения времени контакта сорбента

с топливным раствором используем режим рециркуляции. Мы пропускаем раствор через колонку с достаточной, по технологическим требованиям, скоростью при этом извлекается только хорошо сорбируемая форма. В результате извлечения сорбируемой формы в растворе нарушается равновесие форм состояния молибдена, которое частично восстанавливается за время сорбции следующего цикла, и мы опять извлекаем из раствора хорошо сорбируемую форму. Такое многократное прокачивание раствора и принято называть режимом рециркуляции, которое более целесообразно, чем значительное уменьшение скорости прокачки для извлечения более 0,90 молибдена за один раз.

Получен большой массив результатов по сорбции Мо-99 из уранил сульфатных растворов в режиме рециркуляции сорбентами Т-5, Т-52. Типичные результаты приведены на рис. 5.10, зависимости получены для сорбента Т-5,  $V/m=100$  мл/г при температуре 20 и 60°C.

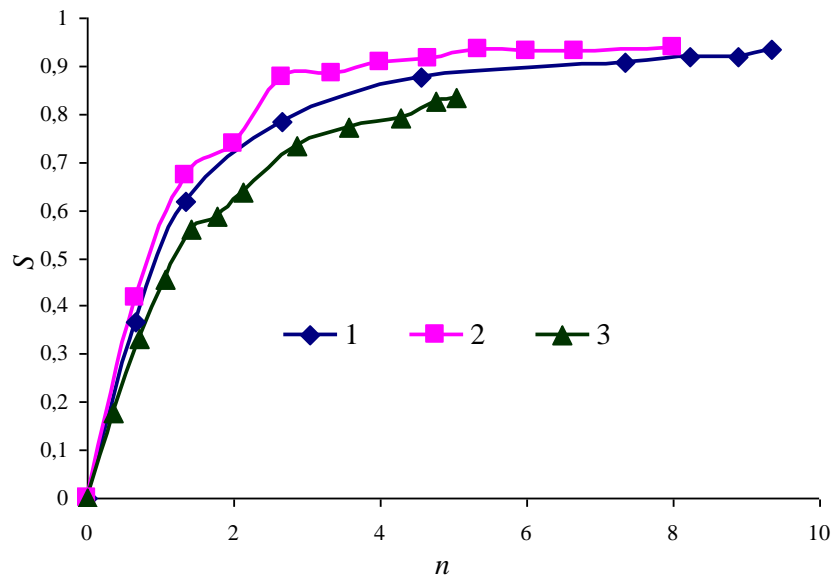


Рис.5.10 – Сорбция Мо-99 из раствора сульфата уранила с  $pH=1$  и  $C_u=80$  г/л в режиме рециркуляции сорбентом Т-5, скорость пропускания раствора 20 см/мин. температура 1, 3 – 20°C, 2 – 60°C, 1, 2 –  $V/m=100$  мл/г, 3–  $V/m=200$  мл/г

Из представленных результатов следует, что при  $V/m=100$  мл/г степень извлечения молибдена достигает 0,92 только после 6–7 циклов рециркуляции (реализуем  $k_d$  более 1150 мл/г), увеличение температуры приводит к незначительному увеличению степени извлечения и улучшению кинетики процесса ( $S=0,94$  при значительном увеличении  $k_d$  более 1570 мл/г). Для условий сорбции  $V/m=200$  мл/г за 5 циклов рециркуляции удается достичь практически равновесной величины степени извлечения молибдена 0,84, (при

этом коэффициент распределения составил 1050 мл/г). Таким образом, увеличение температуры раствора приводит к значительному увеличению  $k_d$  и что более важно скорости сорбции.

Для выбора наилучшего сорбента для выделения молибдена из НОУ топлива, концентрация урана – 300 г/л, получены кривые сорбции Мо-99 для Т-52 и Т-5 в динамических условиях в режиме рециркуляции при  $V/m=100$  мл/г, скорость фильтрации – 20 см/мин. Результаты приведены на рис. 5.11. За 8 циклов рециркуляции на сорбенте Т-5 достигается степень извлечения Мо-99 – 0,70, а на сорбенте Т-52 – 0,88. При этом реализуются коэффициенты распределения, достигнутые в статических условиях для данной концентрации урана:  $230\pm 50$  и  $455\pm 100$  мл/г соответственно.

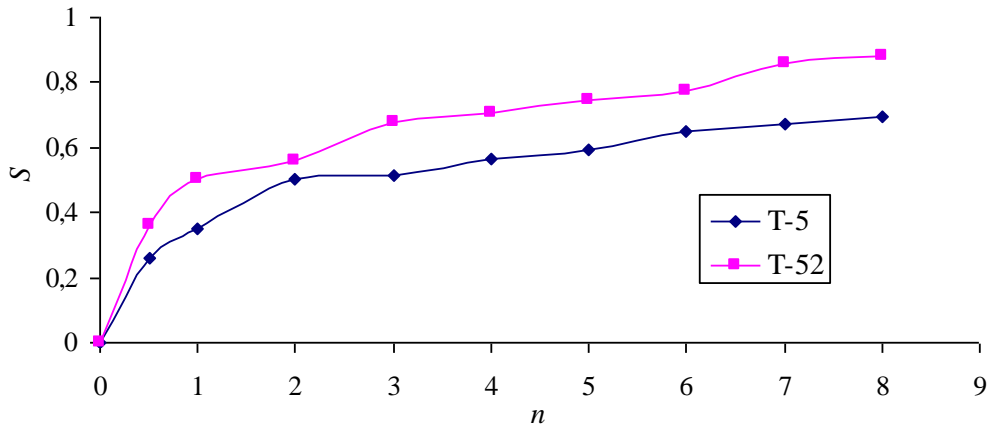


Рис. 5.11 – Сорбция Мо-99 из растворного топлива  $C_u=300$  г/л в режиме рециркуляции

Таким образом, проведенные исследования по статике, кинетике и динамике сорбции из растворов с повышенным содержанием урана свидетельствуют о снижении сорбционных характеристик неорганических сорбентов Т-5 и Т-52 по отношению к Мо-99 при  $C_u > 150$  г/л и сохранению показателей по сорбции урана. Однако достигнутые значения коэффициентов распределения Мо-99 для сорбента марки Т-52 как в статических условиях, так и в условиях рециркуляции являются достаточными для того, чтобы проводить разработку схемы сорбционного извлечения Мо-99 из низкообогащенного топлива на основе сорбционных технологий с использованием неорганических сорбентов марки «Термоксид». При выбранных соотношениях  $V/m=100$ –200 мл/г, при скорости 20 см/мин для достижения почти равновесных  $k_d$  достаточно 5–8 циклов рециркуляции.

#### 5.4. Технологическая схема получения Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус» с использованием сорбента Т-5

В результате проведенных исследований выбраны марки сорбентов Т-5(450), Т-52(450) и условия их обработки, как показавшие лучшие сорбционные свойствами для извлечения молибдена из уранового растворного топлива. Сорбент Т-5(450) целесообразно использовать в растворах, содержащих не более 100–150 г/л урана, Т-52(450) – при более высоких концентрациях до 350 г/л урана. Для обоих сорбентов необходимо оптимизировать условия десорбции молибдена, особенно для Т-52(450), обладающего более высоким коэффициентом распределения молибдена.

Все существующие в мире технологии выделения молибдена являются многостадийными. Технологические операции по выделению молибдена осуществляются последовательно: сначала в реакторном отсеке, затем проведение аффинажной очистки в горячей камере, которая сама по себе так же проводится в несколько стадий. Технологические операции в реакторном отсеке направлены на получение первого концентрата Мо-99 из облученного растворного топлива после его выдержки для распада короткоживущих продуктов деления. Для извлечения Мо-99 из растворного топлива применяется сорбционное концентрирование неорганическим сорбентом марки Т-5(450) в режиме рециркуляции. Для увеличения степени концентрирования Мо-99 и дополнительной очистки от продуктов деления предусмотрена стадия повторной сорбции в режиме рециркуляции на том же сорбенте и десорбция щелочным раствором. Конечный продукт выдается в виде щелочного раствора.

В первоначальном варианте (вариант № 1), до привлечения к проекту УрФУ (УГТУ-УПИ), гидравлический контур реактора «Аргус» ( $V_0 = 21$  л – объем растворного топлива) включал сорбционную колонку с объемом загрузки сорбента  $V_c = 1$  л, высота загрузки сорбента  $h = 30$  см, площадь поперечного сечения колонки  $S_k = 33$  см<sup>2</sup>. Этот вариант колонки выбран сотрудниками НИЦ «КИ», исходя из характеристик сорбента «Бокс-2» [82, 83]. Подача топливного раствора на колонку: снизу – вверх. Объем дистиллированной воды в конденсатосборнике  $V = 1$  л.

Для выбора типоразмеров колонки и условий сорбционного концентрирования Мо-99 с использованием сорбента Т-5 использовали его следующие характеристики: насыпная масса – 1,0 кг/л (в дальнейших расчетах массу сорбента  $m_c$  принимаем численно

равной объему сорбента  $V_c$ ); коэффициент распределения для  $^{99}\text{Mo}$   $k_d = 1000 \pm 100$  мл/г (при 80 г/л  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ); ионообменная емкость в динамических условиях по отношению к урану  $\Gamma = (4 \pm 2)$  мг U/г.

Проведены эксперименты по сорбции молибдена и основных продуктов деления сорбентом Т-5 в режиме рециркуляции при  $V/m = 20$  мл/г, полученные результаты в логарифмическом масштабе представлены на рис. 5.12.

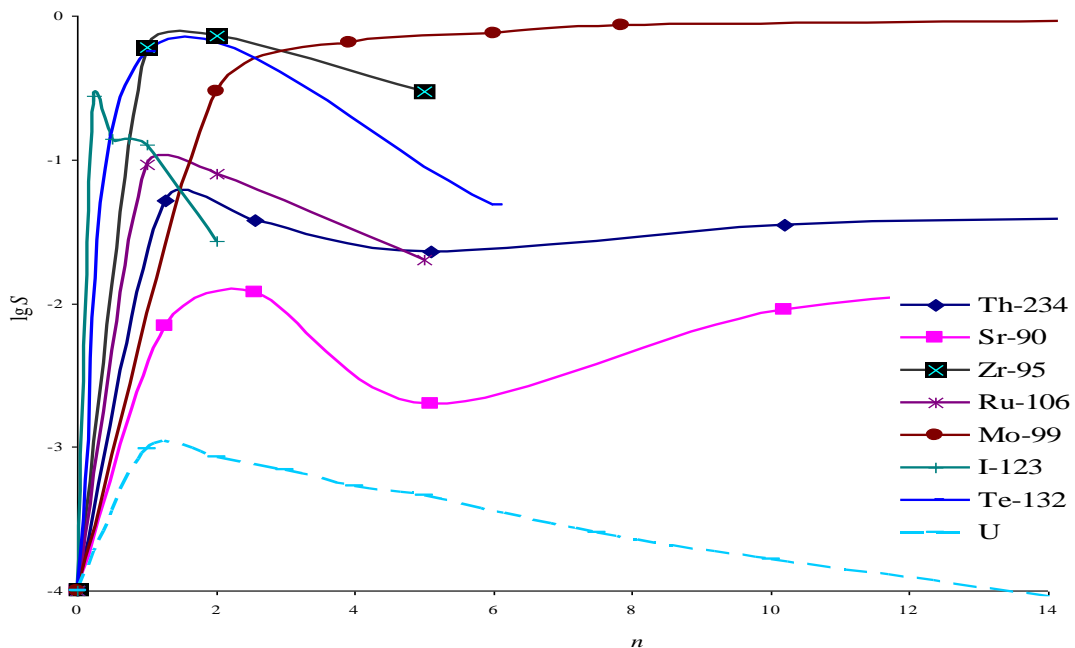


Рис. 5.12 – Результаты обработки экспериментальных данных УрФУ и НИЦ "КИ" по сорбционному поведению Mo-99 и сопутствующих радионуклидов в зависимости от числа циклов рециркуляции растворного топлива:  $V/m = 20$  мл/г

Для Mo-99, обладающего самым большим  $k_d$  среди рассматриваемых продуктов деления, достаточно 4–5 циклов рециркуляции ( $n = 4-5$ ) растворного топлива для количественного извлечения ( $S \rightarrow 100\%$ ) в фазу сорбента Т-5. В тех же самых условия радионуклиды с меньшими  $k_d$ , имеют зависимость с максимумом, в первый цикл рециркуляции сорбция велика, для значимого извлечения хватает и маленького  $k_d$ , с последующим уменьшением степени сорбции по мере увеличения пропущенного объема. Таким образом, в варианте № 1 объем загрузки сорбента избыточно велик для извлечения Mo-99 в соответствии с требованиями полноты выделения молибдена ( $S$  до 90%). При  $n = 2-3$  концентрат Mo-99 будет существенно загрязнен примесями других ПД за счет их ионообменного поглощения (до 0,70 по отношению к активности Mo-99), при  $n \geq 10$  содержание других ПД в концентрате Mo-99 снижается до десятых сотых долей по отношению к активности Mo-99. При  $n = 12-15$  может быть получен концентрат Mo-99 с

наибольшей радионуклидной чистой.

Организация процесса в режиме рециркуляции позволяет реализовать условия сорбции из ограниченного объема, следовательно, в условиях равновесия сорбционное концентрирование радионуклидов-микрокомпонентов может быть описано закономерностями статики сорбции, а именно, законом Генри. Таким образом, на основании знания величин  $k_d$  можно рассчитать ожидаемые параметры технологического процесса, в нашем случае загрузка колонки сорбентом может быть уменьшена в 10–20 раз. Совокупность результатов сорбционного поведения урана на сорбенте Т-5 показывает, что потери урана в процессе сорбционного концентрирования Мо-99 происходят как за счет ионообменного поглощения урана, так и за счет удержания растворного топлива в поровом пространстве сорбента, чем больше сорбента, тем больше потери урана на нем. Таким образом, использование всего лишь одного колоночного объема воды из конденсатосборника ( $V = V_c = 1$  л) для промывки сорбента не может существенно снизить потери урана в поровом пространстве. Это вызывает безусловную необходимость увеличения объема промывной воды (не менее 5 к.о.), что может быть также достигнуто уменьшением объема сорбента. Объем конденсатосборника является важным звеном в разработке технологии возврата урана в активную зону реактора, жизненно необходимой стадии безопасного функционирования реактора «Аргус».

Аналогичный вывод справедлив и для большинства сопутствующих Мо-99 продуктов деления, увеличения объема конденсатосборника при уменьшении объема сорбента, приведет к увеличению радионуклидной чистоты концентрата Мо-99.

Расчетным путем оценена возможность замены сорбционной колонки № 1 на колонки других размеров, позволяющих уменьшить объем загрузки сорбента, сохраняя основные заданные параметры сорбционного концентрирования. В табл. 5.6. приведены параметры и основные характеристики колонок для сорбционного концентрирования Мо-99 в сравнении с колонкой №1. Величина степени извлечения в равновесных условиях для данного отношения объема растворного топлива к объему сорбента ( $V_p/V_c$ ) определяются величиной коэффициента распределения. Результаты расчета степени извлечения радионуклидов от числа колоночных объемов для различных значений  $k_d$  приведены на рис. 5.13.

Таблица 5.6 – Минимально необходимые значения массы сорбента и  $k_d$  для обеспечения  $S \geq 0,90$  Мо-99:  $n$ ,  $t$  число циклов рециркуляции и время соответственно для

реализации  $S$

Вариант сорбционной колонки ( $H \cdot S_k$ )	$m_c$ , г	$V_p/V_c$	$k_d$ , мл/г	$n$	$V_{\text{конденсата}}/V_c$	$t$ , час
1 (30·33)	1000	20	180	3	1	1,52
2 (30·6)	180	111	999	6-8	5,6	16,67
3 (30·3)	90	222	1998	6-8	11,1	33,33

Как следует из рис. 5.13 при увеличении коэффициента распределения Мо-99 до 1000 мл/г достигается заданная степень извлечения молибдена более 0,90 при соотношении  $V/m \geq 100$  мл/г. Если в этих условиях сохраняются постоянными коэффициенты распределения для основных ПД, то есть возможность получить концентрат Мо-99 намного чище, чем в случае использования колонки №1. Реализованное в лабораторных экспериментах значение коэффициента распределения Мо-99 ( $1000 \pm 100$ ) мл/г, уже позволяет перейти к разработке схемы концентрирования Мо-99 из растворного топлива в варианте сорбционной колонки №2.

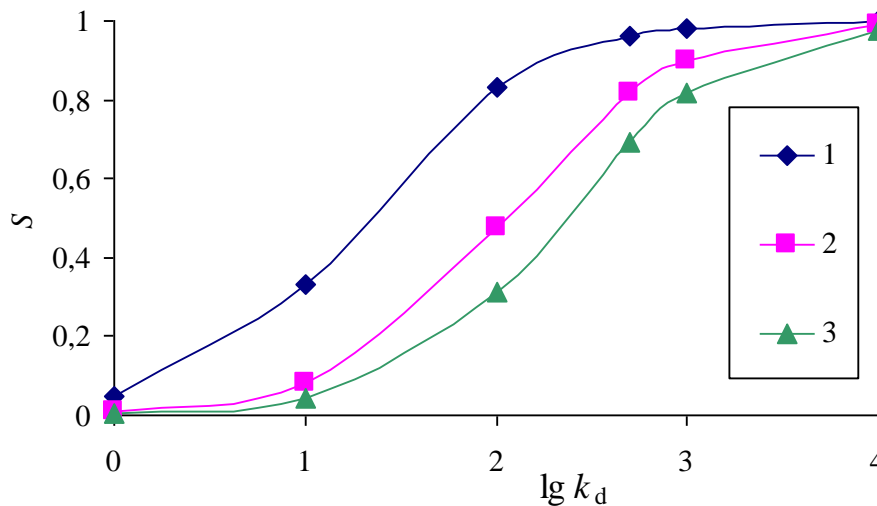


Рис. 5.13 – Степень извлечения Мо-99 сорбентом Т-5 в зависимости от величины  $k_d$  для трех вариантов колонок (1 –  $V_c=1$  л, 2 –  $V_c=180$  мл, 3 –  $V_c=90$  мл). Объем растворного топлива – 20 л

Для варианта № 1 сорбционной колонки ( $V_c=1$  л) в равновесных условиях можно получить наиболее грязный концентрат Мо-99. При практически полном извлечении Мо-99 в колонке будет содержаться 0,90–0,95 примесных радионуклидов с  $k_d=100$ , 0,60–0,70 радионуклидов с  $k_d=10$ , и до 0,10 радионуклидов с  $k_d=1$ . Более благоприятная ситуация, с точки зрения чистоты Мо-99, складывается для вариантов №2 и 3 сорбционной колонки (рис. 5.14). Однако, кроме равновесной характеристики межфазного распределения ( $k_d$ ) на конечный результат реального процесса сорбционного концентрирования будут оказывать влияние величины констант скорости процесса сорбции ( $\beta_c$ ). Полученные

экспериментальные результаты по кинетике и динамике сорбции молибдена из сернокислых растворов позволяют установить число циклов рециркуляции минимально необходимое для достижения заданной степени извлечения Мо-99.

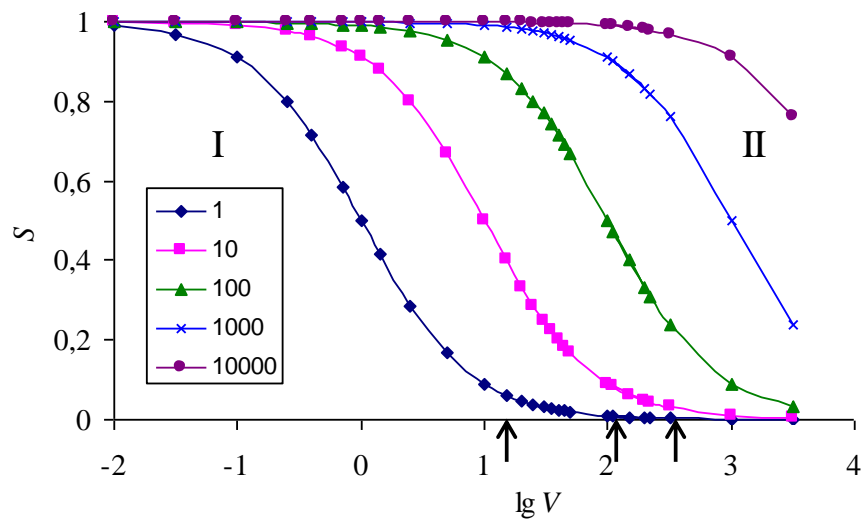


Рис. 5.14 – Зависимость степени извлечения микрокомпонента от объема раствора при реализуемых  $k_d$  (от 1 до 10000 мл/г), I – область неселективного выделения Мо-99; II – область селективного выделения Мо-99. Стрелками снизу отмечено число колоночных объемов для вариантов №1, 2, 3 сорбционных колонок

При достигнутом значении коэффициента распределения молибдена 1100 мл/г для сорбента Т-5 и отношении  $V/m=222$  мл/г (вариант сорбционной колонки №3) степень извлечения молибдена-99 составляет 0,85, при снижении степени извлечения ПД, имеющих меньшие значения коэффициентов распределения. Для обеспечения равновесного значения степени извлечения Мо-99 0,85 на стадии сорбции необходимо осуществление не менее 8–10 циклов рециркуляции, а это значительно увеличит время процесса, более 33 часов, что приведет к заметному снижению активности Мо-99 в результате радиоактивного распада. Использование для извлечения молибдена варианта сорбционной колонки №3 с выходом на стадии сорбции не менее 0,90 и заданной радионуклидной чистотой концентрата, требует получить сорбент с коэффициентом распределения не менее 2000 мл/г. Наиболее близким сорбентом к этим требованиям является Т-52.

Целесообразно в проекте технологической схемы извлечения Мо-99 из растворного топлива в варианте сорбционной колонки №2 использовать сорбент марки Т-5, для которого учтены все сорбционные характеристики по отношению к Мо-99 и урану.



Время сорбционного концентрирования в реакторном отсеке ограничено, поэтому желательно использовать сорбент с лучшими кинетическими характеристиками. Кроме того, было показано, что для достижения равновесного значения коэффициента распределения Мо-99 в режиме рециркуляции необходимо осуществление не менее 6-ти циклов для варианта № 2.

Технологическая схема получения молибдена с использованием сорбентов Т-5 на реакторе «Аргус» предполагает две последовательные стадии сорбционного концентрирования Мо-99 в режиме рециркуляции; первая стадии сорбция из топливного раствора, вторая повторное концентрирование из закисленного десорбата. В реакторном отсеке также проводится промывка сорбента водой из рекомбинатора. После сорбции проводится кислотная и водная промывка сорбента. Первая стадия заканчивается щелочной десорбцией. По окончании процесса десорбции десорбат первого цикла раскисляют до значений рН около 1 и подают на второй сорбционный цикл. В качестве десорбирующего раствора молибдена на обоих циклах используется раствор 1 моль/л гидроксида натрия.

Повторное концентрирование молибдена можно проводить в широкой области рН растворов вплоть до нейтральных, однако, для уменьшения сорбции примесных радионуклидов желательно проводить повторное концентрирование молибдена из слабокислых растворов. Результаты, приведенные в главе 2 позволяют констатировать высокие коэффициенты распределения (более  $10^3$  мл/г) при его сорбции из раскисленных растворов. Для изучения возможности повторной сорбции молибдена сорбентом Т-5 получены зависимости степени извлечения от числа циклов рециркуляции. Для этого раствор 0,6 моль/л NaOH, нейтрализовали раствором серной кислоты до рН=1,5 и проводили сорбцию Мо-99 на сорбенте Т-5 при соотношении  $V/m=100$  мл/г и скорости фильтрации 20 см/мин. Результаты эксперимента приведены на рис 5.15. Через 5 циклов рециркуляции степень извлечения молибдена составила 0,91 ( $k_d$  более 1000 мл/г).

Таким образом, повторное концентрирование молибдена может быть осуществлено в режиме рециркуляции сорбентом Т-5 в широком диапазоне значений рН раствора и концентраций солевого фона.

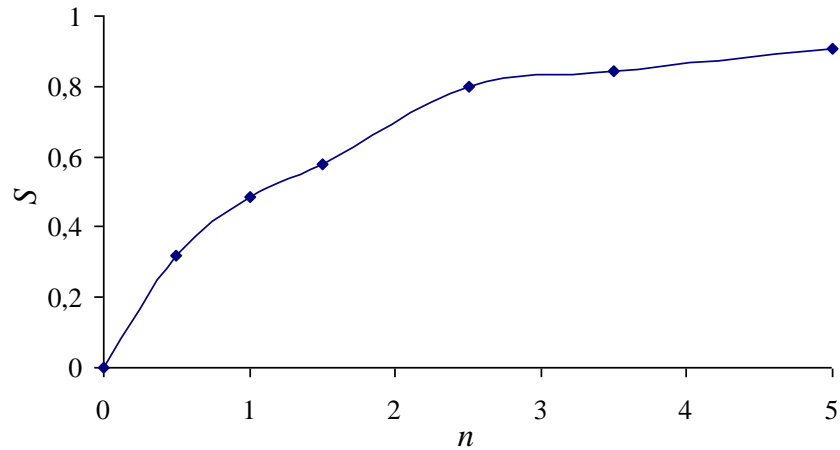


Рис. 5.15 – Сорбция Мо-99 в режиме рециркуляции сорбентом Т-5 в условиях повторного концентрирования

Для обеспечения устойчивой работы реактора «Аргус», при получении Мо-99 с использованием неорганических сорбентов, необходимо обеспечить потери урана в одном технологическом цикле не более 0,01%. Для снижения потерь урана (см. табл. 5.7), в процессе сорбционного концентрирования молибдена, необходимо предусмотреть последовательную промывку колонки дистиллированной водой из рекомбинатора, которая сразу возвращается в растворное топливо, и растворами кислот, для которых необходимо разработать методику извлечения урана для последующего его возврата в растворное топливо.

Таблица 5.7 – Прогноз потерь урана при извлечении Мо для различных вариантов реактора «Аргус»

Параметры процесса выделения Мо	Потери U, %	
	Сорбированный U, 4 мг/г	Поровый U, 25 мг/г
«Аргус» 80 г/л U, масса сорбента=180г объем реактора =21 л	0,042	0,27
«Аргус-М» 300 г/л U, масса сорбента=500г объем реактора =24 л	0,028	0,17

Для реактора «Аргус» ионообменное поглощение урана сорбентом Т-5 составляет 0,042%, что в 4 раза выше допустимого требования (не более 0,01 %), соответственно поглощение урана в поровом пространстве сорбента намного больше 0,27%. Весь этот уран необходимо вернуть в реактор. Для гомогенного реактора на НОУ топливе ситуация чуть лучше, но ненамного 0,028% и 0,17%:

Для обеспечения устойчивой работы реактора «Аргус» необходимо регенерировать более 98% урана из порового пространства сорбента и 80% ионообменно

поглощенного урана. Для десорбции ионообменно поглощенного урана используем 1 моль/л азотную кислоту, одной 0,1 моль/л серной кислоты будет недостаточно, чтобы вернуть весь уран в реактор.

Анализ литературных данных [12] свидетельствует, что при концентрации урана в десорбирующих растворах 1 г/л образование твердой фазы возможно при рН больше 5. Присутствие сульфат-иона незначительно сдвигает значение рН образования гидроксида уранила в щелочную область. Анализ форм состояния урана показывает, что эффективное извлечение урана из серноокислых и азотнокислых растворов следует ожидать при рН 5,5–6.

Для изучения условий повторного концентрирования урана из 0,1 моль/л серноокислых и 1 моль/л азотнокислых растворов вводили аликвоту урана, чтобы конечная концентрация составляла приблизительно 0,2 г/л, затем устанавливали заданное значение рН раствором аммиака. В подготовленном таким образом растворе точно определяли концентрацию урана. Затем в раствор вносили навеску сорбента Т-5 массой 100 мг и выдерживали в течение 1–2 суток для установления сорбционного равновесия. После установления равновесия определяли равновесную концентрацию урана и рассчитывали степень сорбции урана. На рис 5.16. приведены зависимости степени сорбции урана от рН для серноокислых и азотнокислых растворов сорбентом Т-5. С ростом рН наблюдается увеличение степени сорбции вплоть до максимальных значений при рН=5. При рН больше 5 степень извлечения урана падает из-за усиления процессов гидролиза урана в растворе. Для точки, в которой получено максимальное значение степени сорбции (рН=4,9), рассчитано значение коэффициента распределения. Оно составило  $1,5 \cdot 10^2$  мл/г для азотнокислых растворов и соответственно для серноокислых (рН=5,5),  $k_d = 1,5 \cdot 10^2$  мл/г. При меньших значениях рН значительно уменьшается степень извлечения урана, а при рН>5,5 происходит образование осадка гидроксида уранила, что также значительно снижает степень извлечения урана в статических условиях.

Полученные результаты могут быть положены в основу технологической операции повторного концентрирования урана из десорбирующих растворов с целью предотвращения потерь урана при извлечении молибдена из растворного топлива.

Все выше изложенное указывает на то, что для максимально полного извлечения урана (более 0,95) необходимо выбрать и обеспечить начальное значение рН раствора, из которого будет извлекаться уран в зависимости от состава раствора.

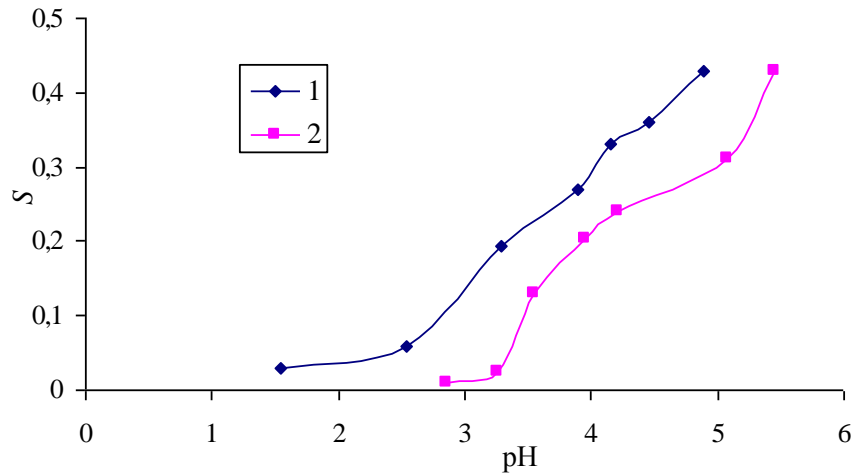


Рис. 5.16 – Зависимость степени сорбции урана сорбентом Т-5 от pH для азотнокислых (1) и сернокислых (2) растворов

Как модельная система изучена сорбция урана из сернокислых растворов сорбентом марки Т-5 в режиме рециркуляции. Перед процессом рециркуляции сорбционную колонку с сорбентом марки Т-5 промывали 10 к.о. 1 моль/л NaOH, предполагая, что регенерация урана осуществляется на сорбенте после извлечения молибдена из топливного раствора реактора «Аргус». Рабочий раствор готовили разбавлением 0,1 моль/л  $H_2SO_4$  дистиллированной водой в 2 раза, затем добавляли аликвоту раствора сульфата уранила для создания концентрации урана около 1 г/л и доводили pH раствора до заданного значения концентрированным аммиаком, общий объем составлял  $V=200$  мл. Приготовленный раствор пропускали через сорбент в режиме рециркуляции со скоростью 11 см/мин. Раствор в приемной емкости перемешивали на магнитной мешалке. Через заданные промежутки времени определяли значение pH и отбирали пробы для определения концентрации урана, по которым рассчитывали степень извлечения урана. Типичные кривые изменения степени сорбции и pH раствора в зависимости от числа циклов рециркуляции приведены на рис. 5.17.

Как следует из приведенных результатов, в процессе концентрирования урана в режиме рециркуляции происходит увеличение pH раствора от выбранного первоначально 3,85 до 7,00 за 5 циклов рециркуляции, в результате чего с  $pH \approx 5.5$  наблюдалась опалесценция раствора, которая усиливается при повышении pH. В некоторых случаях при  $pH > 5$  были замечены хлопья осадка, которые осложняют процесс фильтрации. При последующей промывке сорбента водой после окончания процесса сорбции наблюдался залповый выброс осадка гидроксида уранила, что предполагает извлечение урана по

фильтрационному механизму.

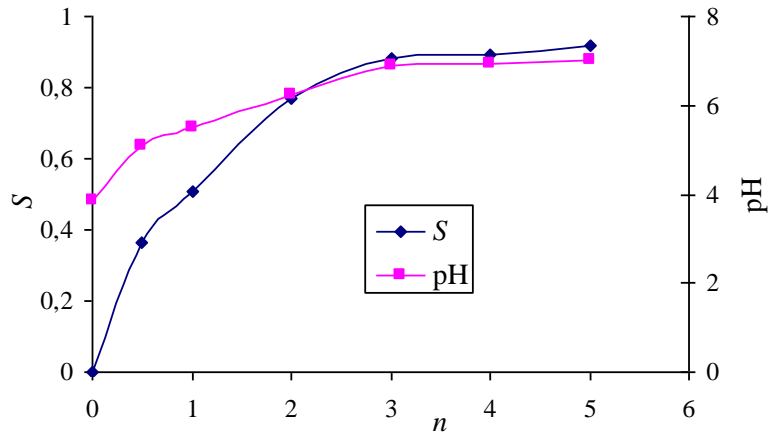


Рис. 5.17 – Зависимость степени извлечения урана и изменение pH раствора при сорбции сорбентом Т-5 в режиме рециркуляции

В случае реализации фильтрационного механизма степень извлечения урана будет зависеть от размера и свойств образующихся коллоидных частиц урана. Как известно, процесс коллоидообразования – трудно контролируемый, особенно в такой сложной системе, какой в данном случае является элюат, полученный после десорбции урана серной кислотой. Это приведет к тому, что в случае реализации фильтрационного механизма процесс извлечения урана может стать плохо воспроизводимым. Найдено оптимальное значение pH исходного раствора (2,1–2,15), которое позволяет поддерживать значение pH в процессе сорбции в режиме рециркуляции ( $5,0 \pm 0,5$ ), соответствующее максимуму сорбции урана и предотвращающее образование осадка. Определен объем раствора концентрированного аммиака, добавлением которого устанавливается оптимальное значение pH. Для уменьшения влияния местного пересыщения при корректировке pH исходный раствор разбавляли в 2 раза, до концентрации серной кислоты 0,05 моль/л. Результаты определения степени извлечения урана из десорбирующих растворов при оптимальном значении pH исходного раствора для сорбента Т-5 приведены на рис. 5.18.

За 4 цикла рециркуляции степень извлечения урана составила не менее 0,92, образование осадка при этом не наблюдалось. Таким образом, предложены условия извлечения урана из десорбирующего раствора 0,1 моль/л серной кислоты с целью возврата его в растворное топливо.

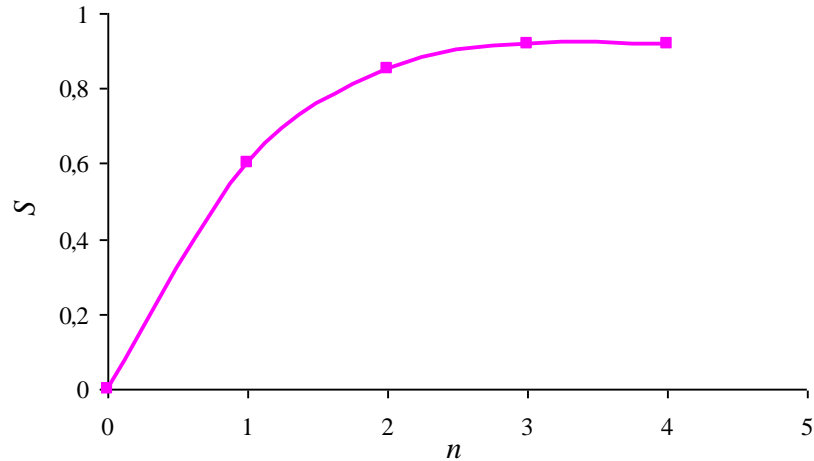


Рис. 5.18 – Степень извлечения урана сорбентом Т-5 в режиме рециркуляции из сернокислых растворов, исходное значение  $pH=2,15$  равновесное  $pH=4,8$

Для выполнения требований по постоянству количества урана в активной зоне реактора целесообразно отказаться от десорбции серной кислотой и проводить десорбцию урана сразу 1 моль/л азотной кислотой и соответственно регенерацию урана проводить из азотнокислого раствора. С точки зрения процедуры выделения и регенерации урана, при выбранном оптимальном значении  $pH$ , разницы между сернокислыми и азотнокислыми растворами нет.

Если предусмотреть в процессе сорбционного извлечения молибдена последовательную промывку сорбента дистиллированной водой и 1 моль/л раствором азотной кислоты, то к невосполнимым потерям можно отнести уран, который не десорбируется с сорбента раствором азотной кислоты.

Для исследования поведения урана при его повышенной концентрации (300 г/л) в процессе выделения Мо-99 использовали сернокислый раствор с  $pH=1$ . Насыщение сорбентов ураном проводили при  $V/m=100$  мл/г и скорости фильтрации 20 см/мин. Результаты определения содержания урана в десорбирующих растворах и степени извлечения приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8 – Результаты определения содержания урана в десорбирующих растворах (по 5 к.о.)

Десорбирующий раствор	Содержание урана на сорбенте, $C_T$ , мг/г		Степень извлечения, %	
	Т-5	Т-52	Т-5	Т-52
$H_2O$	200	200		
$H_2SO_4$ 0,1 моль/л	10,0	8,0	0,03	0,02
$H_2O$	1,0	0,7	0,003	0,002
NaOH 1 моль/л	0,3	0,3	0,001	0,001

NaOH 1 моль/л	0,3	0,3	0,001	0,001
HNO <sub>3</sub> 1 моль/л	3	3	0,01	0,01
Всего (без первой дистиллированной воды)	15	12	0,04	0,03

Таким образом, суммарная сорбция урана составляет 0,01-0,03 %, а концентрация урана в фазе сорбента – 15 мг/г для Т-5 и 12 мг/г для Т-52, что попадает в разброс значений, полученных для ВОУ топлива.

Для урана оригинальное решение возврата в растворное топливо найдено при разработке технологии выделения Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус» и включено в формулу описания патента [84]. Выбранные нами условия возврата урана в растворное топливо вполне пригодны и для реактора на НОУ топливе. Эти условия обеспечивают снижение потерь урана до требований технического задания.

Таким образом несложно вернуть почти весь уран обратно в топливный раствор реактора, предусмотрев операции нейтрализации до рН=5,5–6 всех кислых промывочных растворов и их пропускании в режиме рециркуляции через колонку с сорбентом Т-5 в горячей камере перед началом нового цикла извлечения молибдена из топливного раствора. В процессе извлечения молибдена из топливного раствора на этом же образце сорбента сверхэквивалентный уран будет полностью десорбирован в топливный раствор. Таким образом, за один цикл выделения молибдена потери урана составят не более сотых долей процентов от его содержания в топливном растворе.

### 5.5. Сорбционное поведение I-131 в условиях получения концентрата Мо-99

Для оценки влияния концентрации урана в растворном топливе на сорбцию йода-131 получена зависимость коэффициента распределения йода от концентрации урана сорбентами Т-5 и Т-52 в статических условиях при соотношении  $V/m=100$  мл/г. Как следует из полученных результатов (рис. 5.19), при повышении концентрации урана коэффициент распределения йода практически не изменяется. При учете влияния сорбции вмещающей пластмассовой посуды определено значение коэффициента распределения ( $k_d=5\pm 3$  мл/г) во всем диапазоне концентраций урана для сорбента Т-5, Т-52.

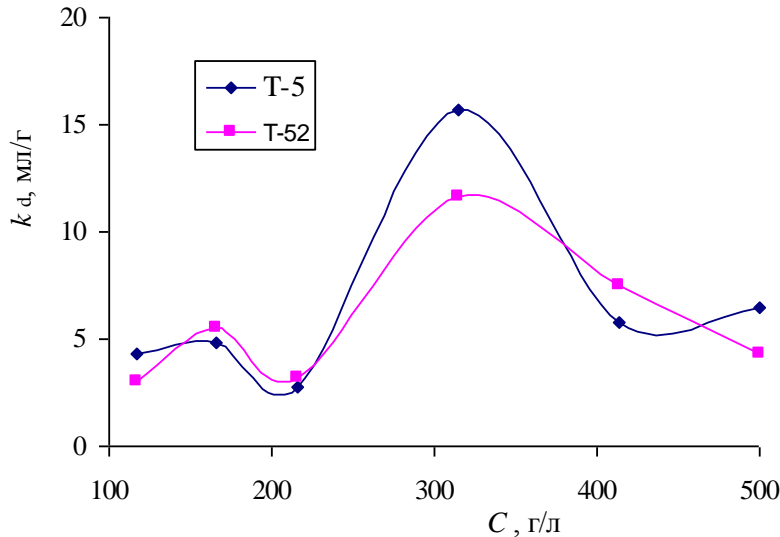


Рис. 5.19 – Зависимость коэффициента распределения йода-131 от концентрации урана в растворном топливе

Изучена сорбция I-131 неорганическими сорбентами марки Т-52 и Т-5 в режиме рециркуляции из раствора сульфата уранила (80 г/л, рН=1). Скорость фильтрации составляла 20 см/мин,  $V/m=100$  мл/г, или 0,75 цикла в час. Как следует из результатов, приведенных на рис. 5.20, за 4–6 циклов рециркуляции в системе устанавливается сорбционное равновесие, степень сорбции сорбентом Т-5 в разных экспериментах составляет от 0,15 до 0,40, соответственно  $k_d$  от 16 до 72 мл/г. Сложность химического поведения йода приводит к невоспроизводимости результатов сорбционных экспериментов, при одинаковых условия  $V/m$  наблюдаются различные величины  $k_d$ . Последующая промывка сорбентов 10 к.о. дистиллированной воды позволяет вымыть до 0,06 сорбированного йода, последующей промывкой 0,1 моль/л серной кислотой иод не вымывается.

Для сорбента Т-52 при повышенной концентрации урана получена наименьшая степень извлечения йода не более 0,12. Определение значений сорбции йода по фазе сорбента для Т-5, Т-52 даёт значения 0,04–0,06, что указывает на значительные сорбционные потери йода на стенках посуды и силиконовых трубопроводах. Значения коэффициента распределения йода, определенные по фазе сорбента, составляют  $k_d=5\pm 3$  мл/г, что совпадает со значениями, полученными ранее глава 3 и в статике рис. 5.19. На стадии сорбционного концентрирования Мо-99 из сульфатного растворного топлива коэффициент очистки от йода может составить 20–100.



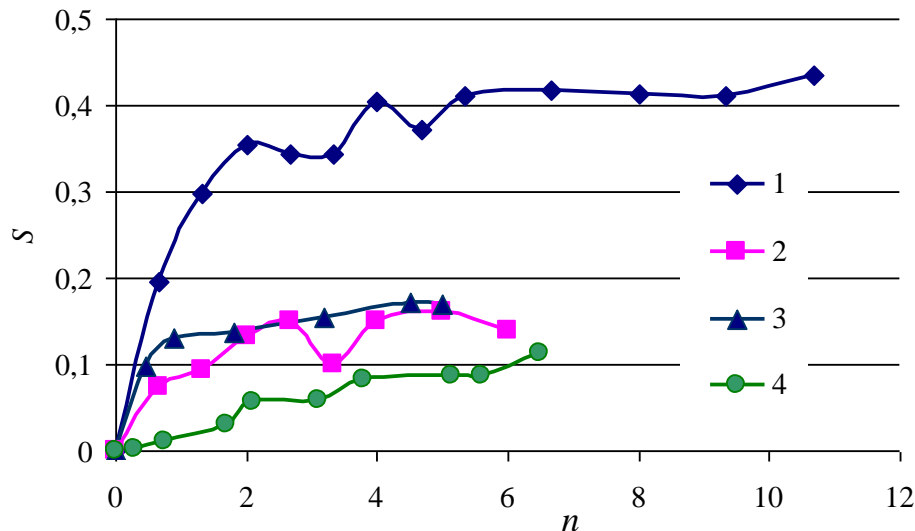


Рис. 5.20 – Сорбция I-131 в режиме рециркуляции. 1–3 сорбент Т-5, 90 г/л урана, 4 Т-52, 300 г/л урана

Для изучения распределения йода в процессе концентрирования Мо-99, прогнозирования возможных коэффициентов очистки, целесообразно воспроизвести схему его выделения из топливного раствора реактора «Аргус». В лабораторных условиях моделируем технологическую схему концентрирования молибдена, подаем модельный раствор уранилсульфата в колонку с сорбентом Т-5 и проводим концентрирование в режиме рециркуляции со скоростью 40 см/мин, число циклов рециркуляции – 6. Моделируем промывку сорбента водой из рекомбинатора для удаления маточного раствора, пропускаем  $H_2O$ . Проводим десорбцию продуктов деления и урана 0,1 моль/л  $H_2SO_4$ . Затем дополнительно промываем сорбент водой и проводим десорбцию Мо-99 1 моль/л. NaOH. Все промывки и десорбции проводим 10 к.о. со скоростью  $\approx 10$  см/мин.

На каждом этапе схемы проводим контроль активности сорбента и раствора по йоду-131 для определения сорбционных потерь.

Результаты распределение йода по стадиям при получении концентрата Мо-99 на сорбенте Т-5 приведены в табл. 5.9 (средние значения по четырем параллелям).

Таблица 5.9 – Результаты распределения йода по стадиям концентрирования Мо

Операция	доля от исходного	доля от сорбированного
1) Сорбция Мо-99	0,008±0,003	-
2) Удаление маточного раствора	0,010±0,005	-
3) Десорбция продуктов деления и урана	0,0004±0,0002	0,04±0,02
4) Промывка сорбента водой	0,0001±0,0001	0,02±0,02
5) Десорбция Мо-99.	0,004±0,001	0,58±0,15

При проведении концентрирования Mo-99 на сорбенте Т-5 в режиме рециркуляции средняя степень сорбции йода-131 составила 0,01.

Необходимо отметить наличие значительной сорбционной активности силиконовых кембриков: в среднем сорбция йода подводимым раствором в колонку кембриком составила 0,23, выходящим из колонки – 0,10. Это налагает определенные требования к конструкционным материалам, используемым для аппаратного оформления процесса концентрирования Mo-99. Необходимо исключить материалы, обладающие большой сорбционной способностью к йоду и по возможности уменьшить длину трубопроводов.

Доля радиоактивного йода, попадающая в десорбирующую серную кислоту и промывную воду, по отношению к активности исходного раствора очень мала. Вероятно, что активность этих растворов обусловлена вымыванием маточного раствора с йодом из свободного объема колонки. Таким образом, эти растворы не представляют особой радиационной опасности.

Наибольшее внимание для соблюдения радиационной безопасности вызывает раствор 1 моль/л NaOH. Доля йода, десорбированного щелочью, равна  $(0,004 \pm 0,001)$ , что может составлять единицы Ки от тысяч Ки йода, нарабатываемого в реакторе «Аргус». По регламенту щелочной раствор для повторного концентрирования молибдена подкисляется до  $pH=1$ , что создает благоприятные условия для перехода йода в газовую фазу. Следовательно, йод целесообразно извлекать непосредственно из раствора 1 моль/л NaOH, не допуская его перехода в газовую фазу. Для этого на основании проведенных исследований можно рекомендовать использовать сорбент марки Т-5(Ag).

#### 5.6. Сорбционное поведение рутения в процессе получения концентрата Mo-99 из сульфатного растворного топлива.

Для исследования влияния концентрации урана на сорбцию рутения приготовили серию растворов сульфата уранила с переменным содержанием урана при  $pH=1$ , отношение  $V/m=100$  мл/г. По результатам измерений рассчитали значение коэффициентов распределения (рис. 5.21). В исследуемом диапазоне концентраций урана коэффициент распределения Ru-106 не превышает 2,5 мл/г для сорбентов марки Т-52, Т-5, это меньше чем результаты, полученные для азотнокислых растворов при одинаковой кислотности (глава 3, 4).

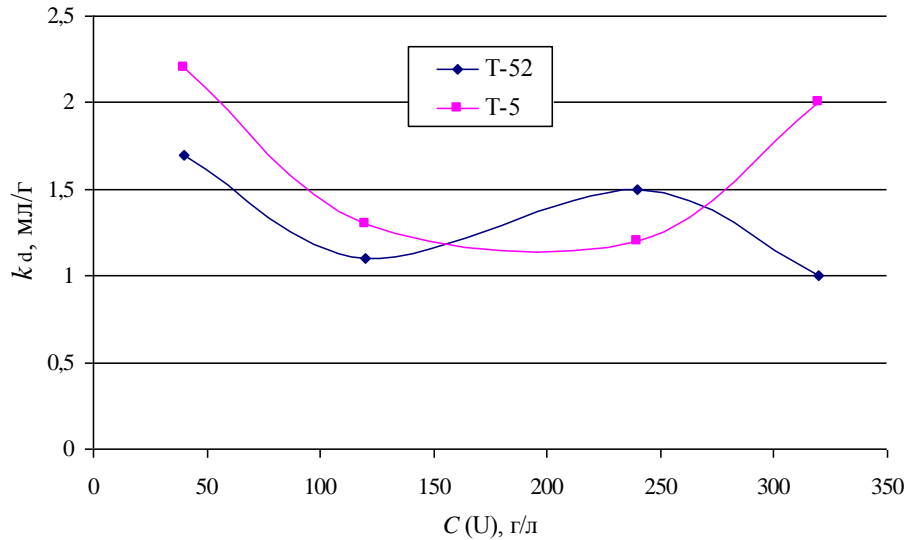


Рис. 5.21 – Зависимость коэффициента распределения рутения от концентрации уранилсульфата при pH=1

В сернокислых растворах специфичность сорбентов марки Т-52, Т-5 по отношению к рутению меньше чем для азотнокислых, возможно все определяется процессом гидролиза. В сернокислой среде меньше вероятность образования гидроксокомплексов рутения имеющих большее сродство к гидроксиду титана.

Изучено сорбционное поведение Ru-106 при реализации технологической схемы получения Мо-99. Для исследования поведения Ru-106 на первой стадии сорбции Мо в раствор сульфата уранила с концентрацией урана 220 г/л и pH=1,0 (что с учетом результатов рис. 5.21 позволяет моделировать как НОУ так ВОУ топливо) пропустили через сорбент Т-5, Т-52 при соотношении  $V/m=100$  мл/г в режиме рециркуляции со скоростью 25 см/мин. После осуществления 6 циклов рециркуляции определяли степень извлечения Ru-106, проводя измерения по раствору и сорбенту. По результатам измерений рассчитывали степень извлечения и коэффициент очистки (табл. 5.10).

Таблица 5.10. Сорбция Ru-106 из растворного топлива в режиме рециркуляции

Сорбент	Степень извлечения	Коэффициент очистки
Т-5	$6,3 \cdot 10^{-4}$	1600
Т-52	$3 \cdot 10^{-4}$	3000

Как следует из полученных результатов, степень извлечения рутения из растворного топлива составляет  $n \cdot 10^{-4}$  для обоих сорбентов, что обеспечивает коэффициент очистки от радионуклидов рутения не менее  $n \cdot 10^3$ . С учетом погрешности радиометрического определения Ru-106 коэффициенты очистки для сорбентов Т-52, Т-5 примерно одинаковы. При таких больших коэффициентах очистки, степень сорбции рутения незначительна и накопленная активность мала, что не позволяет проводить

изучение сорбционного поведения рутения, реализуя технологическую схему в полном объеме. Поэтому исследования стадий десорбции и аффинажа проводили постадийно.

Для изучения поведения рутения-106 на стадии повторной сорбции Мо приготовили модельный раствор сульфата натрия с концентрацией 0,5 моль/л и рН=1,0, который пропускали через сорбционную колонку, заполненную сорбентом Т-52, в режиме фронтальной хроматографии со скоростью 5 см/мин,  $V/m=50$  мл/г. После промывки колонки дистиллированной водой провели измерение сорбента и рассчитали степень извлечения и коэффициент очистки (табл.5.11).

Таблица 5.11 – Сорбция Ru-106 из раствора сульфата натрия на стадии аффинажа

Сорбент	Степень извлечения	Коэффициент очистки
Т-52	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4000

Как следует из приведенных результатов, на стадии повторной сорбции из раствора сульфата натрия достигается большее значение коэффициента очистки чем на первой стадии. Однако, степень извлечения также является недостаточной для исследования процесса десорбции рутения растворами кислоты и щелочи. Определение коэффициентов очистки от рутения на стадии десорбции проводили в режиме элюентной хроматографии. Для этого в верхнюю часть сорбционной колонки, заполненной неорганическим сорбентом Т-52, вводили аликвоту раствора с известной активностью рутения-106. Затем колонку последовательно промывали дистиллированной водой, раствором  $H_2SO_4$  с концентрацией 0,1 моль/л, раствором NaCl 0,5 моль/л, содержащим 0,001 моль/л KI, раствором NaOH с концентрацией 1,0 моль/л. Степень десорбции рутения кислотой, полученная по данной методике,  $D=0,9$  очень высокая и не согласуется с ранее полученными результатами  $D=0,2-0,3$ , которые более правильно описывают сорбционное поведение рутения. Результаты приведены в табл.5.12.

Таблица 5.12 – Десорбция Ru-106 с сорбента Т-52

Десорбирующий раствор	Объем, к.о.	Степень десорбции
$H_2O$	5	0,064
$H_2SO_4$ , 0,1 моль/л	5	0,85
	5	0,056
NaCl, 0,5 моль/л KI, 0,001 моль/л	5	0,26
	5	0,054
NaOH, 1,0 моль/л	5	0,23

Суммарный коэффициент очистки от Ru-106, достигнутый на стадии последовательной десорбции растворами различного состава составляет от 3 до 20. Однако, полученные значения коэффициентов очистки на стадии десорбции требуют

уточнения из-за высокой погрешности, связанной с измерениями малых активностей и инертности форм состояния Ru-106. Наиболее надежным значением коэффициента очистки на стадии десорбции Ru-106 следует считать  $K_{оч.}=3$ . Оценочные значения суммарного коэффициента очистки от радионуклидов рутения, достигаемые при последовательном выполнении операций, предусмотренных технологической схемой получения Mo-99, приведены в табл. 5.13.

Таблица 5.13 – Коэффициенты очистки от радионуклидов рутения при реализации технологической схемы получения Mo-99

№	Технологические операции	Коэффициент очистки
1.	Сорбционное концентрирование Mo-99 из растворного топлива	~3000
	Промывка сорбента и десорбция Mo-99.	~3
2.	Аффинаж. Повторная сорбция	~4000
	Промывка сорбента и десорбция Mo-99	~3
	Суммарный коэффициент очистки	~ $1 \cdot 10^8$

Полученное значение коэффициента очистки от радионуклидов рутения позволяет обеспечить требуемую чистоту концентрата, но является оценочным и не учитывает изменение форм состояния, связанное со сложной окислительно-восстановительной обстановкой, реализуемой в облученном растворном топливе.

#### 5.6. Технологическая схема и технологический регламент получения опытной партии Mo-99 на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ»

Технологический регламент предназначался для получения опытной партии Mo-99 на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ» в феврале 2000 г. в соответствии с ранее сформулированными требованиями. Технологические операции по выделению молибдена осуществляются последовательно: сначала в реакторном отсеке, затем - в горячих камерах.

Технологические операции в реакторном отсеке направлены на получение первого концентрата Mo-99 из облученного растворного топлива после его выдержки для распада короткоживущих продуктов деления. Для извлечения Mo-99 из растворного топлива применяется сорбционное концентрирование неорганическим сорбентом марки Т-5 в режиме рециркуляции с использованием колонки с массой загрузки  $m_c=180$  г. После промывки концентрата водой из рекомбинатора и продувки колонки воздухом она отключается от петли реактора. Для транспортировки колонки с сорбентом из

реакторного отсека в горячую камеру используют транспортный контейнер, рассчитанный на заданный уровень активности. В результате получают концентрат Мо-99 на сорбенте Т-5 (рис. 5.22). Дальнейшие операции осуществляют в горячих камерах 1 и 2.

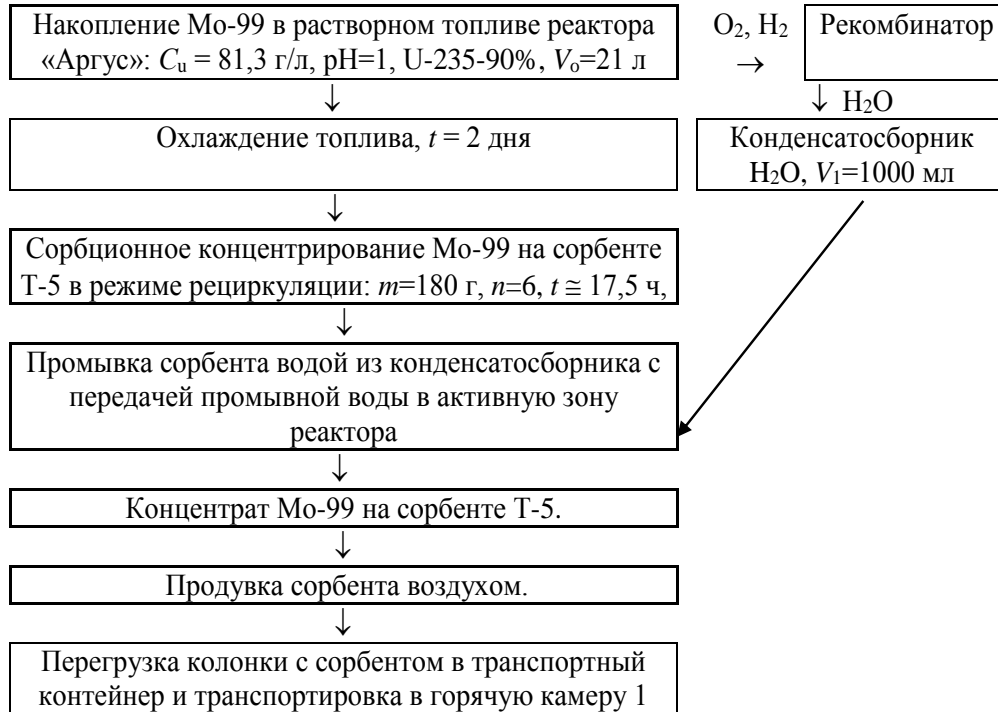


Рис.

### 5.22 – Технологические операции в реакторном отсеке

В горячей камере 1 колонку с концентратом молибдена подключаем к петле трубопроводов для подачи элюирующих растворов. Затем колонку последовательно промывают раствором 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , водой и на заключительной стадии десорбируют Мо-99 раствором 1 моль/л  $\text{NaOH}$ . Кислые элюаты по системе трубопроводов направляют на регенерацию урана, а щелочной элюат передают в горячую камеру 2 (рис. 5.23, 5.24).

Регенерация урана с целью возврата его в растворное топливо в каждом последующем цикле выделения Мо-99 совмещена с операцией подготовки сорбента марки Т-5. В первом цикле выделения Мо-99 операция подготовки сорбента Т-5 может осуществляться как самостоятельная процедура в горячей камере, или в соответствующем характеру работ помещении.

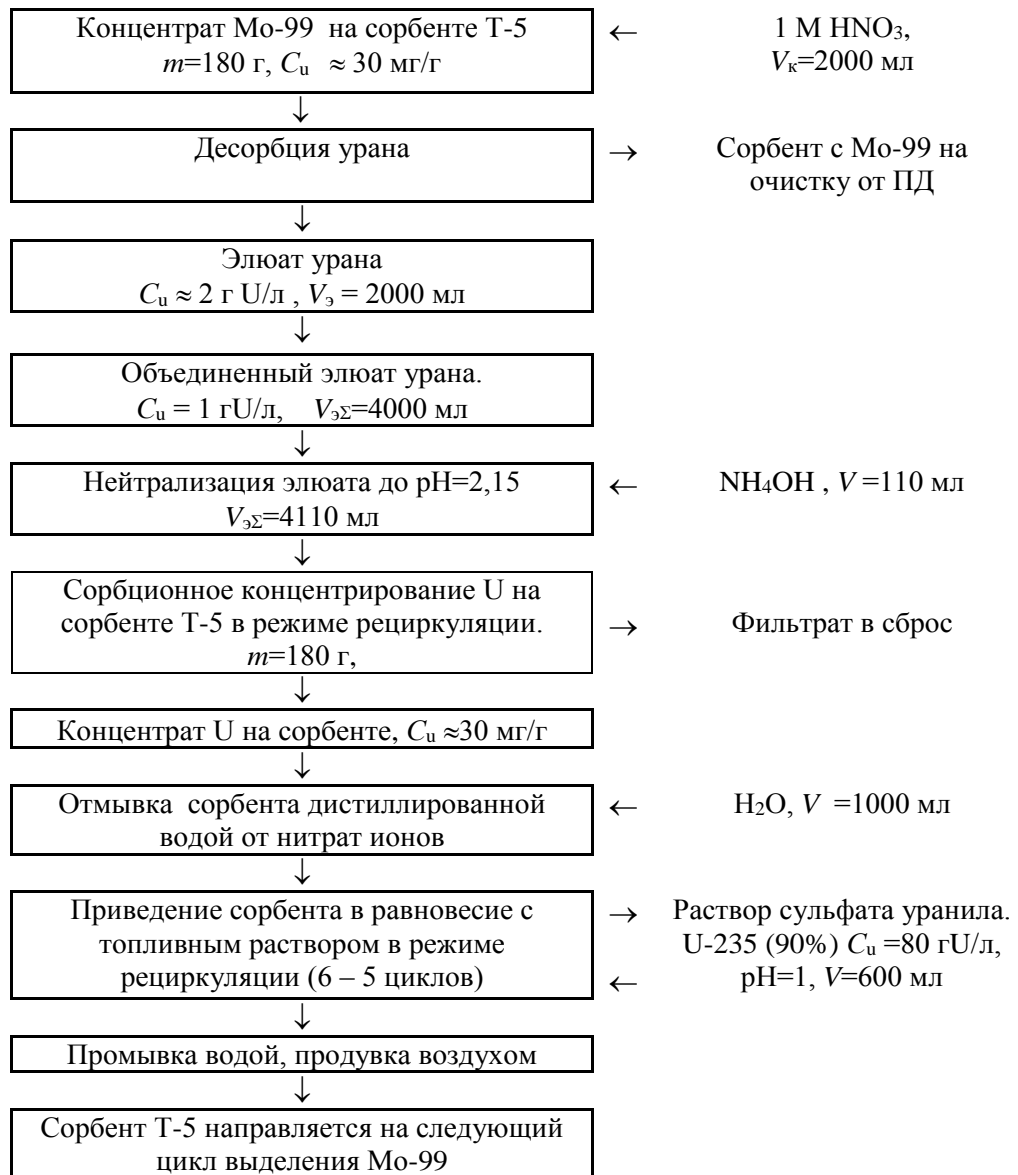


Рис. 5.23 – Регенерация урана с целью возврата его в растворное топливо в горячей камере 1

По своему существу эта операция преследует своей целью снижение потерь путем введения урана в растворное топливо потерянного в предыдущем цикле в последующий. В результате получают сорбент, который используют для выделения Мо-99 из облученного растворного топлива, при этом насыщенный ураном сорбент марки Т-5 поставляет в растворное топливо столько же урана, сколько было потеряно в предыдущем цикле выделения Мо-99. Во всех последующих циклах выделения Мо-99 регенерацию поглощенного из растворного топлива урана проводят путем десорбции урана из насыщенного Мо-99 сорбента марки Т-5 раствором 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , из которого после нейтрализации кислоты до  $\text{pH}=2-2,5$  концентрируют уран либо с помощью свежей порции сорбента марки Т-5, либо повторно используют сорбент, полученный после

щелочной десорбции Мо-99. В обоих случаях после сорбционного концентрирования урана из азотнокислого элюата сорбент дополнительно приводят в равновесие с раствором аналогичного с растворным топливом состава. Описанные операции позволяют свести уровень потерь урана до 0.01%, как и требуется для штатной работы реактора.

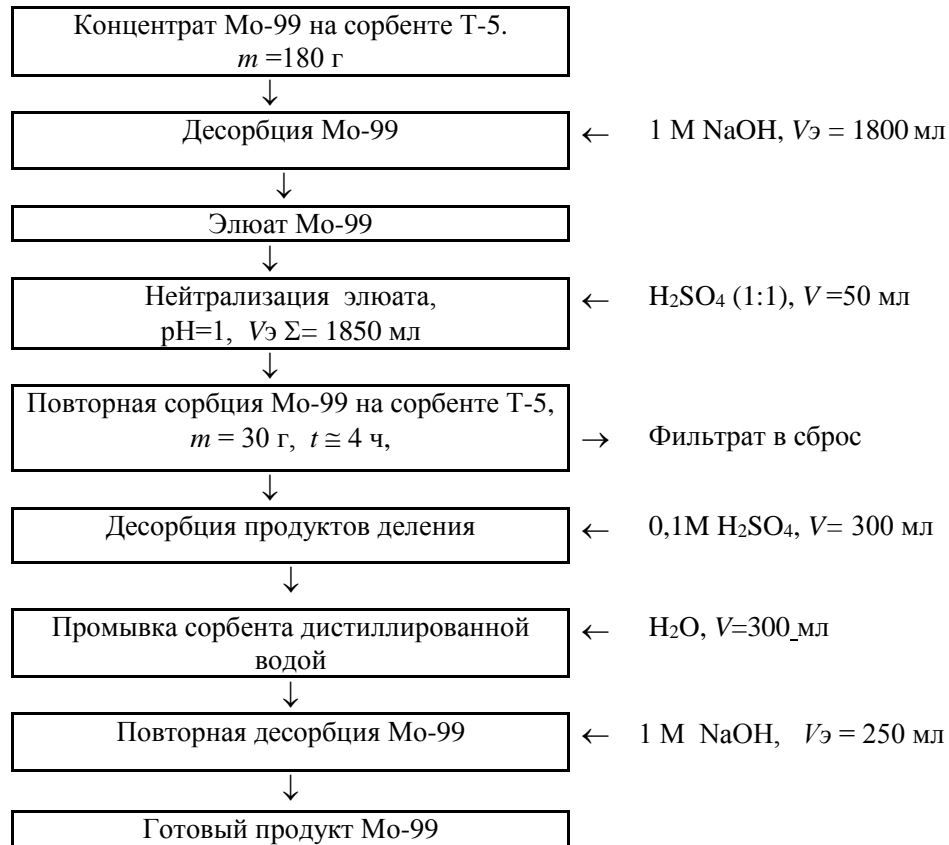


Рис. 5.24 – Очистка Мо-99 от примесей в горячих камерах 1 и 2

Очистку Мо-99 в горячей камере 2 от примесей осуществляют путем повторной сорбции Мо-99 на сорбенте Т-5 из щелочного элюата после его закисления до pH = 1. После щелочной десорбции получаем технический концентрат Мо-99.

В это же время, были проведены эксперименты по выделению Мо-99 в реакторном отсеке, полностью удовлетворившие НИЦ “КИ” по выходу молибдена в концентрат и частично проведены эксперименты по моделированию стадий аффинажной очистки. После принятия необходимых мер (исключение подачи растворов через одни и те же трубопроводы, проведение аффинажной стадии выделения Мо-99 в соседней камере) коэффициенты очистки в реакторном и лабораторных экспериментах стали одинаково высокими. Испытания аффинажной стадии на реальных растворах проводили следующим образом. Элюат 1 моль/л NaOH, содержащий ПД, в количестве 60 к.о.



нейтрализовали концентрированной  $H_2SO_4$  до значения  $pH=1,0$  и пропускали через колонку в режиме фронтальной хроматографии со скоростью 5 см/мин. Проведенные ранее измерения показали сорбцию ПД как на поверхности шлангов, так и на фиксирующих тампонах из стекловаты. Для определения истинного коэффициента очистки на сорбенте Т-5 было исключено влияние сорбции йода на поверхностях трубопроводов и дренажных решетках. Значения достигнутых коэффициентов очистки приведены в табл. 5.14.

Таблица 5.14 – Коэффициенты очистки, достигнутые в предложенной схеме (сорбция, промывка 1 моль/л NaCl, кислотная промывка, водная промывка, десорбция 1 моль/л NaOH)

ПД	I-131	Ru-103	Zr-95	Nb-95	Sn-125
Коэффициент очистки	1300 ( $\pm 10\%$ )	2300	68000	3500	20

Из табл. 5.14 следует, что коэффициенты очистки Mo-99 от основных ПД значительно выше тысячи даже за одну стадию.

Проведенные натурные испытания позволяют предложить вариант технологической схемы и на его основе разработать проект технологического регламента получения опытной партии Mo-99 на реакторе «Аргус» с использованием сорбентов марки Т-5. За 17,5 часов извлекаем молибден из растворного топлива при  $S=0,9$ , и последующую очистку и регенерацию урана проводим примерно за 5 часов, при концентрате в щелочном элюате с общим выходом  $\sim 0,7$ . Таким образом, общее время выделения молибдена не превышает одних суток.

При полной схеме с получением концентрата молибдена в щелочном растворе и правильно проведенных операциях очистки суммарная предполагаемая очистка по всей сорбционной технологии составит не менее: от йода  $100 \cdot 100 = 10^4$ , рутения  $1000 \cdot 50 = 5 \cdot 10^4$ . Данные коэффициенты очистки позволяют получать молибден сразу медицинской чистоты без дополнительных стадий очистки.

В течение последних 15 лет на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ» были проведены различные эксперименты, в том числе два полноразмерных полупромышленных. Реактор непрерывно работал пять суток (120 часов). Такой период требовался, чтобы в нём образовалось достаточное количество молибдена для моделирования промышленной эксплуатации. Далее реактор глушился, выдерживался примерно сутки для распада короткоживущих ПД. Выделение молибдена проводили по двухстадийной схеме с

применением сорбента Т-5. Было проверено качество полученного молибдена самостоятельно, а также в сторонних организациях в ГНЦ РФ - ФЭИ, в бельгийском институте радиоэлементов во Флерусе, в Аргоннской национальной лаборатории. Качество получаемого Мо-99 с использованием неорганических сорбентов с запасом удовлетворяем международным требованиям по радионуклидной чистоте табл. 5.15.

Таблица 5.15 – Результаты анализа качества образцов  $^{99}\text{Mo}$

Нуклид	Содержание примесей	
	Международные требования	Образец
$\alpha$ -активность $\alpha/^{99}\text{Mo}$	$<1.0 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-10}$
$\beta$ -активность $^{89}\text{Sr}/^{99}\text{Mo}$ $^{90}\text{Sr}/^{99}\text{Mo}$	$<6.0 \cdot 10^{-7}$ $<6.0 \cdot 10^{-8}$	$6.4 \cdot 10^{-9}$ $6.4 \cdot 10^{-10}$
$\gamma$ -активность $^{131}\text{I}/^{99}\text{Mo}$ $^{103}\text{Ru}/^{99}\text{Mo}$	$<5.0 \cdot 10^{-5}$ $<5.0 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$ $0.9 \cdot 10^{-6}$
Другие $\gamma$ -, $\beta$ - ( $\beta$ -, $\gamma$ -) $\Sigma/^{99}\text{Mo}$ $^{132}\text{Te}/^{99}\text{Mo}$ $^{133}\text{I}/^{99}\text{Mo}$ $^{125}\text{Sb}/^{99}\text{Mo}$	$<1.0 \cdot 10^{-4}$	$<1.0 \cdot 10^{-4}$ $4.4 \cdot 10^{-5}$ $3.4 \cdot 10^{-7}$ $2.7 \cdot 10^{-7}$

### 5.7. Разработка технологии выделения Мо-99 из НОУ-топлива гомогенного реактора

В случае применения низкообогащенного (20% U-235) топлива в реакторе типа «Аргус» для достижения критической массы делящегося материала необходимо увеличение общей концентрации урана до 360 г/л, при увеличении объема растворного топлива до 24 л. Это потребует принципиальных изменений как в компоновке реакторно-технологических помещений, так и в ранее предложенной технологической схеме получения концентрата Мо-99 из высокообогащенного растворного топлива, которые необходимо учесть уже на стадии проектирования реактора на НОУ-топливе.

Для безопасного поддержания цепной реакции в гомогенном реакторе необходимо соблюдать два основных условия; критическая масса примерно 1,6 кг U -235 [63] и удельное тепловыделение 1–2 кВт/л.

В НИЦ «КИ» для проектирования предложен комплекс из двух реакторов, на основе модификации реактора «Аргус» до мощности 50 кВт, без координального изменения геометрических размеров реактора, и переводу его на низкообогащенное

уранилсульфатное топливо «Аргус-М». Получаем самый сложный для технологии извлечения молибдена из топливного раствора вариант реактора с объемом активной зоны 24 л и концентрацией урана 360 г/л. При достигнутых показателях специфичности сорбента марки Т-52 по отношению к Мо-99 при столь высокой концентрации урана минимально необходимое количество сорбента для обеспечения 90% извлечения Мо-99 составляет 500 г, что значительно снизит показатели селективности технологии выделения Мо-99. В первую очередь за счет удержания топливного раствора в межзеренном и поровом пространстве сорбента, удалить который полностью из сорбента всего лишь двумя - тремя колоночными объемами дистиллированной воды из конденсатосборника окажется просто невозможно. Это вызывает безусловную необходимость увеличения объема конденсатосборника до (1,5 – 2,0) л (объем промывной воды желательно иметь не менее 5 колоночных объемов) для увеличения эффективности схемы регенерации урана в горячей камере для разрабатываемой технологии возврата урана в растворное топливо реактора «Аргус-М».

Приняв чуть с запасом критическую массу примерно 2,0 кг U -235 и удельное тепловыделение 2 кВт/л можно прикинуть мощности и объемы гомогенных ядерных реакторов, спроектированных специально для выделения молибдена. Для коммерческой наработки молибдена целесообразно проектировать реакторы с возможностью использования разных степеней обогащения топлива (ВОУ, НОУ) и разных типов растворов азотнокислые и сернокислые растворы с мощностью не менее 100 кВт. Принципиально можно иметь в виду несколько возможных вариантов для проектирования реактора на НОУ топливе. Основные характеристики этих вариантов перспективных реакторов в сопоставлении с ранее полученными данными для растворного ВОУ-топлива реактора «Аргус» приведены в табл. 5.16, 5.17.

Таблица 5.16 – Сопоставление различных вариантов реакторов для наработки Мо-99 с определением массы и марки сорбента

№	Мощность реактора, кВт	$C_u$ , г/л	U-235, %	$V_0$ , л	Тип раствора	$m$ , масса сорбента, г*	Сорбент	$k_d$ , Мо мл/г	Потери U, % **
1	«Аргус», 20	81,3	90	21	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	190	Т-5	1000	0,28
2	«Аргус-М»*	360	20	24	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	540	Т-52	400	0,16
3	100	200	20	50	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350	Т-52	1200	0,11
4	100	200	20	50	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	Т-52	4500	0,025
5	200	100	20	100	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	645	Т-52	1400	0,16
6	200	100	20	100	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	112	Т-52	8000	0,028

\* Ранее планировался как 50 кВт, сейчас рассматривается возможность достижения мощности 14–17 кВт [123]

\*\* Масса сорбента ( $m$ , г) для достижения степени сорбции Мо не менее 90%

\*\*\* Доля урана находящегося в сорбированном состоянии и в поровом пространстве сорбента ( $C_{ту} = 25$  U мг/г сорбента) тогда потери (%),  $U = 100 \cdot (C_{ту} \cdot m) / (C_u \cdot V_0)$

Таблица 5.17 – Сопоставление различных вариантов топливных растворов с точки зрения показателей специфичности и селективности извлечения Мо-99 сорбентом Т-52.

Радио-нуклид	80 г/л UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		360 г/л UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		200 г/л UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		200 г/л UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	$k_d$ , мл/г	$S$	$k_d$ , мл/г	$S$	$k_d$ , мл/г	$S$	$k_d$ , мл/г	$S$
Мо-99	1000	0,9	400	0,9	1200	0,9	8000	0,9
Zr-95	40	0,26	15	0,24	20	0,13	20	0,04
Nb-95	25	0,18	15	0,24	20	0,13	20	0,04
Ce-141	<1	<0,01	<1	<0,02	<1	<0,01	<1	<0,002
I-131	~3	~0,03	~3	~0,06	~3	~0,02	~6	~0,01
Ru-103	~2	~0,02	~2	~0,04	~2	~0,01	~5	~0,01

Анализ прогнозируемых значений  $S$  для Мо-99 и основных ПД табл. 5.17 показывает, что, наилучшие показатели специфичности и селективности будут достигаться при выделении Мо-99 из азотнокислого растворного топлива по сравнению с другими вариантами сульфатных растворов, принятых в реакторах типа «Аргус».

Пока не решены проблемы радиационной химии нитратных растворов, анализ всей совокупности полученных результатов и мирового опыта свидетельствует в пользу выбора уранилсульфатного НОУ топлива, вариант реактора №3. По мере решения проблем радиационной химии нитратных растворов данный реактор может быть переведен на уранилнитратное топливо, при этом режим безопасной работы реактора уже будет апробирован.

С учетом накопленного опыта работы на реакторе «Аргус» и полученных экспериментальных данных можно сформулировать следующие технические требования к реакторно-технологическому комплексу реактора на НОУ топливе в целом и со стороны петли реактора в частности (см. рис. 5.25):

1. Реакторно-технологический комплекс должен располагаться в отдельном специально спроектированном здании;

2. Колонка 1 для сорбционного выделения Мо-99 должна находиться выше уровня реактора. Во внештатной ситуации все радиоактивные растворы сливаются самотеком в реактор. Целесообразно иметь две колонки с организацией нескольких независимых

контуров для сорбционного выделения Мо-99 и его предварительной очистки от примесей: 1-ый контур – для пропускания топливного раствора, воды из конденсатосборника и реакторных газов через загрузку сорбента, 2-ой контур для гидротранспортировки сорбента в колонку 1 и из колонки 1 в колонку 2 (сорбенты марки «Термоксид» в силу идеальной сферической формы их гранул допускают гидротранспортировку), 3-ий контур – для подачи на колонку 2 промывных и десорбирующих растворов, 4-ый контур – для десорбции Мо-99 раствором щелочи. Это будет гарантировать невозможность попадания в контур топливного раствора и в сам реактор никаких посторонних продуктов и реагентов, а также позволит исключить вторичное загрязнение концентрата Мо-99 радиоактивными примесями, удержанными в силу их сорбционной активности на поверхности трубопроводов. В случае использования колонки патронного типа необходимость во втором контуре отпадает, однако в этом случае должны быть приняты меры для исключения протечек радиоактивного раствора при перегрузке патрона с сорбентом из одной колонки в другую;

3. Необходимо обеспечить минимальную длину трубопроводов для уменьшения сорбционных потерь и свободных объемов при выполнении технологических операций. Все трубопроводы должны быть изготовлены из нержавеющей стали или титана;

4. В каждом технологическом помещении необходимо иметь систему газоочистки и контейнеры для радиоактивных отходов, обеспеченные биологической защитой;

5. Необходимо иметь по возможности максимальный объем конденсатосборника (до 10 к.о.). В случае использования азотнокислого топлива целесообразно обеспечить возможность подачи кислоты в конденсатосборник для создания кислой среды промывных вод, что позволило бы резко уменьшить потери урана и увеличить радиохимическую чистоту Мо-99.

При выбранном варианте реактора 3 для выполнения требований к технологии выделения Мо из сульфатного НОУ топлива основное значение будут иметь свойства сорбента. Требования для реактора «Аргус-М» не должны отличаться от требований к «Аргус».

Полученные результаты сорбционных исследований свидетельствуют, что повышение коэффициента распределения молибдена на стадии сорбционного концентрирования (сорбент Т-52) приводит к затрудненной десорбции. Для решения этой проблемы было предложено операцию десорбции проводить при повышенной

температуре  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  и меньшей концентрации 0,5 моль/л NaOH. Для этого необходимо предусмотреть термостабилизированную промежуточную емкость и сорбционную колонку с рубашкой.

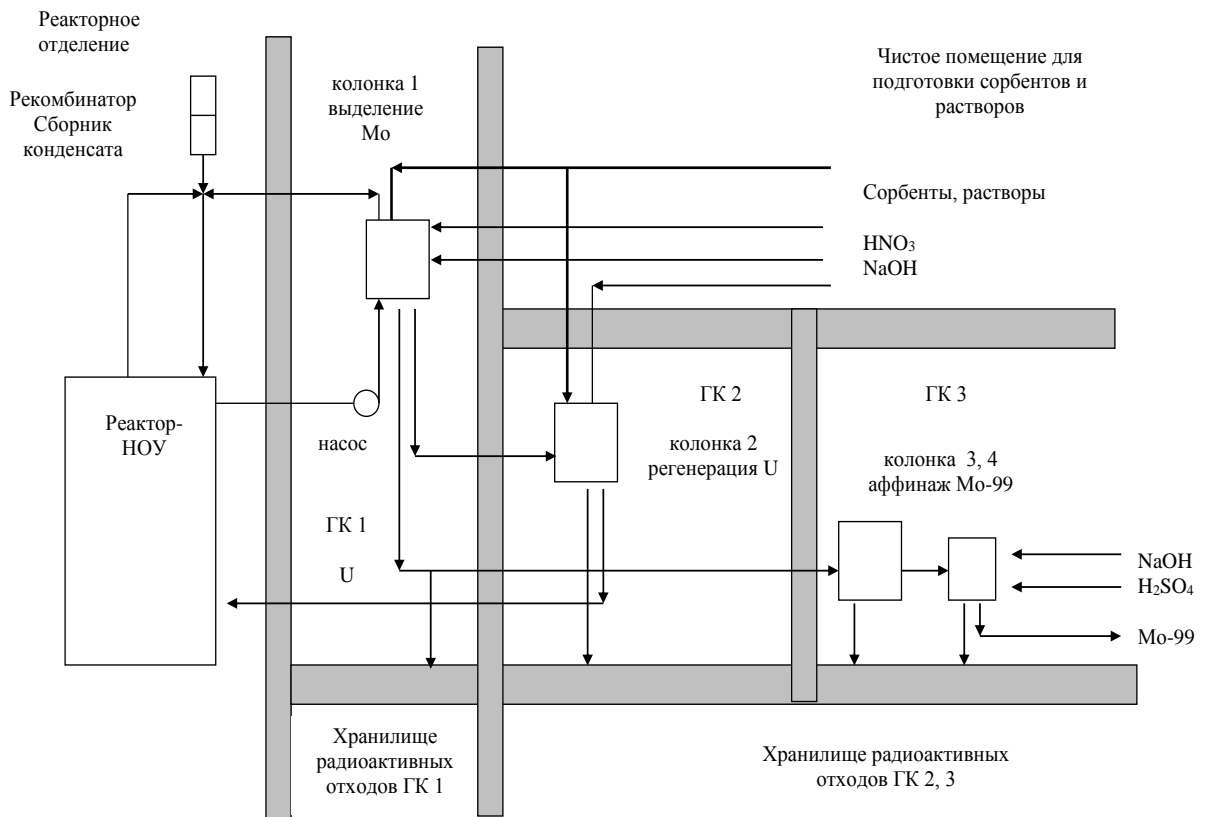


Рис. 5.25 – Схема реакторно-технологического комплекса с реактором на НОУ топливе

Технологические операции в горячей камере (ГК) 1, смежное с реактором помещение, направлены на получение первого концентрата Мо-99 из облученного растворного топлива после его выдержки для распада короткоживущих продуктов деления (см. рис. 5.26).

Для извлечения Мо-99 из растворного топлива применяется сорбционное концентрирование Мо-99 неорганическим сорбентом марки Т-52 в режиме рециркуляции с использованием колонки массой загрузки  $m_c=350$  г. Используем термостатированную колонку с размерами: высота слоя загрузки 20 см, площадь сечения  $S=17$  см<sup>2</sup>, скорость пропускания 20 см/мин, на пропускании в режиме рециркуляции 5 циклов уйдет ~12,5 часов. При выбранных параметрах колонки и температуре  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  степень извлечения молибдена составит  $>0,95$ .

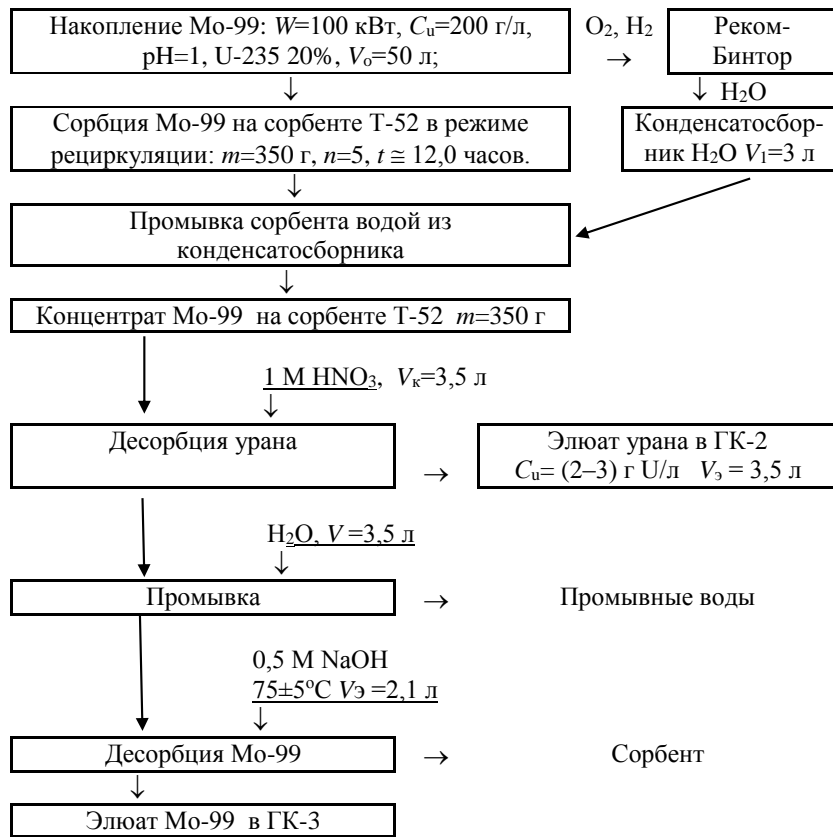


Рис.5.26 – Технологические операции выделения Мо-99 из топливного раствора в ГК 1

В результате получаем концентрат Мо-99 на сорбенте Т-52. После промывки концентрата водой из конденсатосборника и продувки воздухом колонка отключается от петли реактора и подключается к петле трубопроводов для подачи элюирующих растворов. Затем колонку последовательно промываем 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  для десорбции урана, продуктов деления и водой по 15 к.о. со скоростью 20 см/мин. Десорбцию Мо-99 проводим при температуре  $75 \pm 5$  °С раствором 0,5 моль/л  $\text{NaOH}$  в количестве 6 к.о. со скоростью 20 см/мин. Степень десорбции Мо-99 составит не менее 0,95. Таким образом, за 13 часов мы получаем щелочной концентрат Мо-99 в ГК 1. Кислые элюаты по системе трубопроводов передают в ГК 2 для регенерации урана, щелочной элюат передают в ГК 3 для последующей очистки молибдена.

Дальнейшие операции осуществляют в горячих камерах 2 и 3. В горячей камере 3 щелочной раствор направляем на колонку с модифицированным сорбентом Т-5(Ag) для очистки от йода в режиме фронтальной хроматографии (рис. 5.27). Используем колонку с массой загрузки  $m_c = 100$  г, скорость пропускания 30 к.о. в час, на пропускание 2100 мл раствора уйдет ~1 час, при выбранных параметрах потери молибдена менее 0,01 а степень

извлечения йода составит  $>0,98$ . Затем колонку с сорбентом Т-5(Аг) промываем водой 4 к.о. со скоростью 90 к.о. в час, которую объединяем с раствором щелочи. Здесь же проводим раскисление щелочи с промывными водами серной кислотой до pH 1 и полученный кислый раствор подаем на вторую стадию очистки.

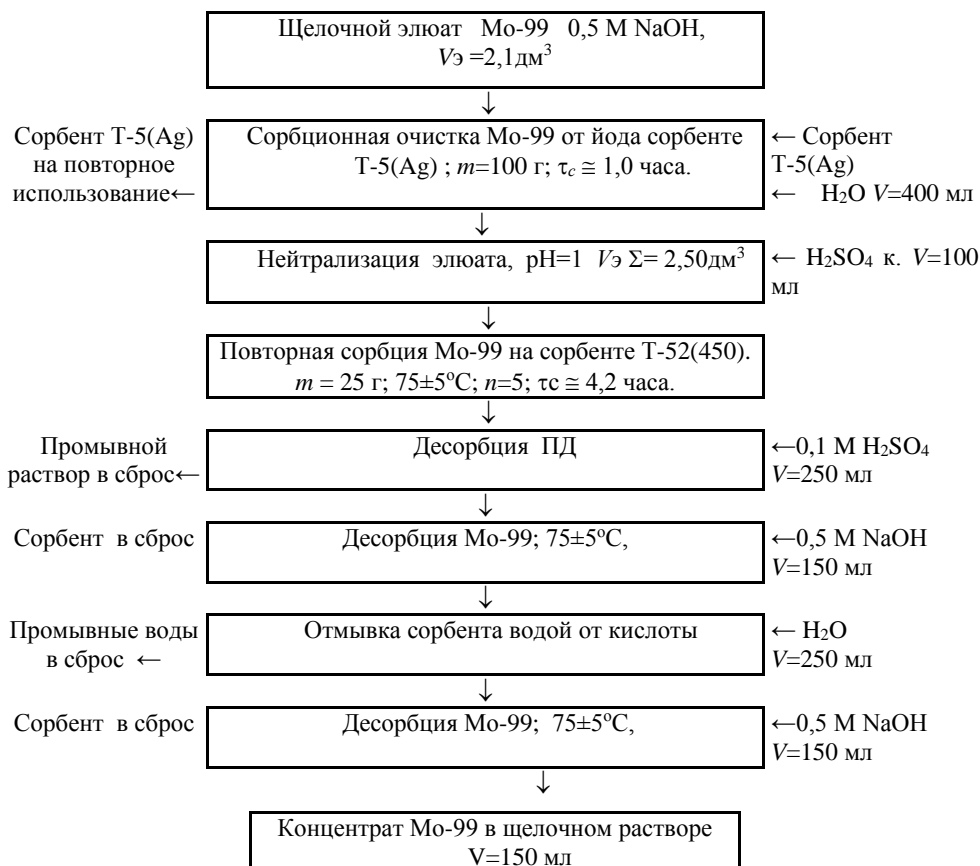


Рис. 5.27 - Технологические операции по выделению и очистке  $^{99}\text{Mo}$

Кислый раствор  $\sim 2,5$  литра пропускаем через вторую колонку с сорбентом Т-52(450). Используем термостатированную колонку с массой загрузки  $m_c = 25$  г, скорость пропускания 20 см/мин, на пропускание раствора в режиме рециркуляции 5 циклов уйдет  $\sim 4,2$  часа, при выбранных параметрах колонки и температуре  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  степень извлечения молибдена составит  $>0,95$ . Затем колонку последовательно промываем 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для десорбции продуктов деления и водой по 10 к.о. со скоростью 20 см/мин. Десорбцию Мо-99 проводим раствором 0,5 моль/л NaOH в при температуре  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  в количестве 6 к.о. за 10 минут. Степень десорбции Мо-99 составляет не менее 0,95. Таким образом, за  $\sim 5$  часов мы получаем очищенный концентрат Мо-99 в виде 150 мл 0,5 моль/л NaOH. Общее время всех процедур составит примерно  $13+1+5=19$  часов. Предполагаемый выход молибдена более  $0,95 \cdot 0,95 \cdot 0,95 \cdot 0,95 = 0,80$  при степени концентрирования 330.

Очистка на первой стадии от йода – 100, рутения – 1000, дополнительная очистка от



йода – 20, на второй стадии очитка от йода – 50, рутения – 100. Суммарная предполагаемая очистка по всей сорбционной технологии составит не менее: от йода  $100 \cdot 20 \cdot 50 = 10^5$ , рутения  $1000 \cdot 100 = 10^5$ .

#### 5.8. Разработка рекомендаций по переработке и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов

Данная схема предназначена для реактора «Аргус», но с соответствующими дополнениями она пригодна для переработки отходов любого гомогенного реактора. По предложенному регламенту для реактора «Аргус» жидкими радиоактивными отходами будут следующие растворы: объединенный с промывными водами элюат после регенерации урана  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/л,  $\text{pH}_p = 5-7$ ,  $V_{\Sigma} = (5-6)$  л; раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim 1$  моль/л после извлечения молибдена,  $\text{pH} = 1$ ,  $V = (2-2,05)$  л; промывные воды после повторной сорбции молибдена  $V = 0,15$  л; раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim 1$  моль/л после аффинажной очистки молибдена,  $\text{pH} = 1$ ,  $V = 0,25$  л; промывные воды после аффинажной очистки молибдена  $V = 0,15$  л. Достоинством технологии выделения Мо-99 из топлива гомогенного реактора является отсутствие высокоактивных отходов, чего не удастся достичь в мишенных технологиях.

Таким образом за один цикл выделения молибдена будет накапливаться до 10 литров слабокислых жидких радиоактивных отходов, которые по принятой для реактора «Аргус» технологии предполагается выдерживать для распада короткоживущих радионуклидов, а затем при необходимости перерабатывать для выделения долгоживущих радионуклидов. Время выдержки предусмотрено от 1 до 3 и более месяцев в зависимости от наличия емкостей в горячей камере (за месяц предполагается проводить 4 операции выделения Мо-99 и общий объем жидких радиоактивных растворов (ЖРО) составит 40 литров). Как показали реакторные эксперименты в апреле 2002 г. в процессе производства молибдена-99 велика вероятность уноса в газовую фазу из полученных слабокислых растворов радионуклидов йода в виде молекулярных соединений. Это обстоятельство становится решающим фактором не только с точки зрения соблюдения норм радиационной безопасности в случае недостаточно эффективной очистки воздушных выбросов в окружающую среду, но и возможности дополнительного загрязнения щелочного концентрата Мо-99, если процедуры аффинажной очистки Мо-99 проводятся в той же горячей камере, в которой хранятся ЖРО. Поэтому в емкостях, в

которых будут копиться высокоактивные жидкие радиоактивные отходы, необходимо создавать нейтральную или слабощелочную среду для стабилизации йода в не летучих ионных формах. Кроме того, эти емкости должны быть защищены от контакта с воздухом гидравлическими затворами, соединенными с щелочными или угольными ловушками для улавливания радионуклидов йода. Эти меры должны быть предусмотрены в технологии наработки молибдена на реакторе «Аргус».

Для выработки стратегии дезактивации радиоактивных отходов проведен большой объем экспериментов по изучению влияния кислотности растворов на сорбционные свойства доступных марок сорбентов типа «Термоксид» по отношению к радионуклидам широкого круга из числа продуктов деления, которые определяют удельную активность ЖРО. Анализ зависимости “ $S$ – $pH$ ” для раствора 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  показал, что для подавляющего числа радионуклидов ПД оптимальной областью кислотности является диапазон значений  $pH=5,0-7,0$ , где достигаются максимальные значения  $k_d$ . Оценочные значения  $k_d$  основных ПД на различных сорбентах для этого диапазона значений  $pH$  приведены в табл. 5.18.

Таблица 5.18 – Коэффициенты распределения различных радионуклидов для раствора 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  при  $pH=5,0-7,0$

Радионуклид	$k_d$ (мл/г) для сорбентов		
	T-52	T-35	T-3A
Sr-91	30	30	3000±500
Y-91	1300±500	1500±500*	1500±500*
Zr-95	350±50	400±50	400±50
Nb-95	350±50	400±50	400±50
Ru -106	5000±500	6000±500	6000±500
I-131	<10	<10	<10
Ba-140	50	80	3000±500
La-140	1300	1500	1500
Ce-144	1500±500	1500±500*	1500±500*
Cs-137	<10	>10000	>1000

Из приведенных в табл. 5.18 данных следует, что сорбент марки T-3A является сорбентом коллективного действия и с высоким коэффициентом распределения поглощает из нейтральных солевых растворов радионуклиды щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных и гидролизующихся элементов. Сорбент марки T-35 наиболее специфичен к радионуклидам цезия и рутения, тогда как сорбент марки T-52 в нейтральных средах специфичен только к радионуклидам гидролизующихся элементов. При этом ни один из изученных сорбентов не проявляет специфичности к радионуклидам йода. Полученные ранее результаты позволяют для сорбции йода в слабо щелочных и

особенно щелочных средах рекомендовать использовать Т-5 модифицированный серебром. Технологическая схема переработки ЖРО после штатной выдержки может выглядеть следующим образом (рис 5.28).

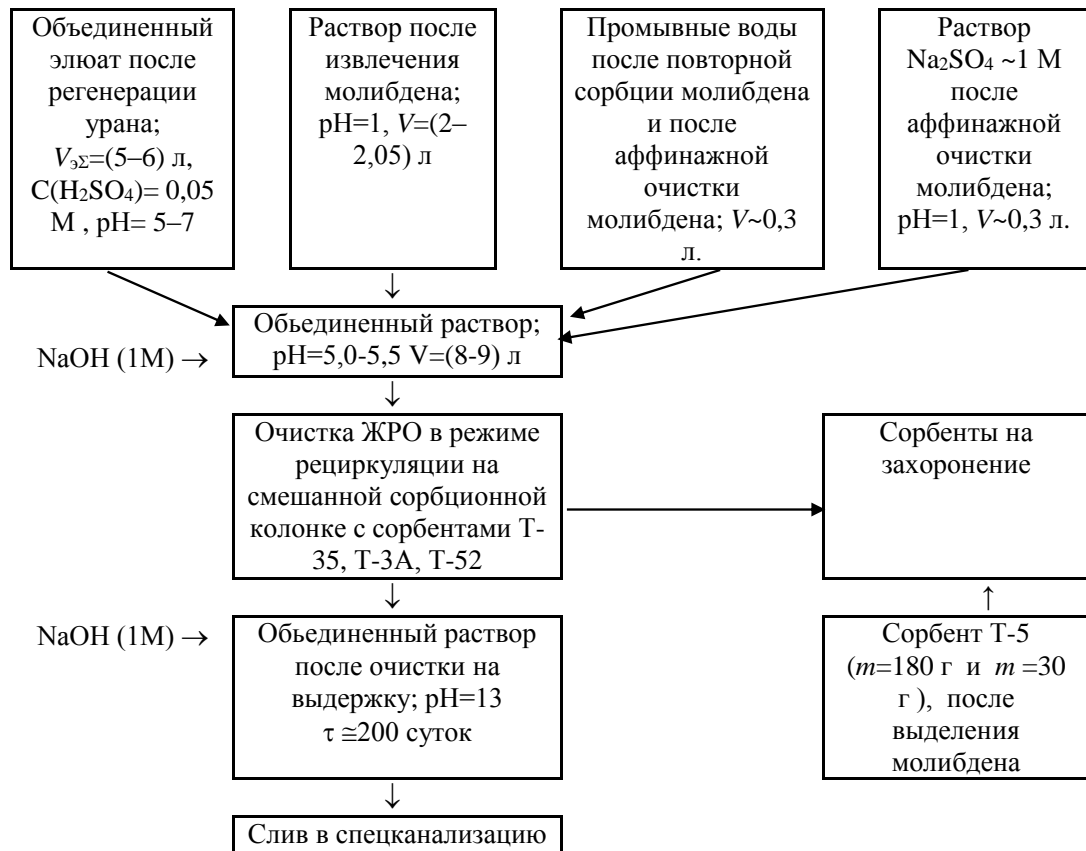


Рис. 5.28 – Технологические операции по переработке жидких радиоактивных отходов гомогенного ядерного реактора

## 5.9. Выводы по главе 5

1. Предложен однообразный подход для контроля урана при всех сорбционных экспериментах по выделению молибдена. Несмотря на очень маленькую специфичность сорбента Т-5 к урану, доля истинно сорбированного урана невелика ( $k_d = 0,05$  мл/г), наличие развитого порового пространства сорбента требует обязательной разработки технологии возврата урана в топливный раствор в процессе выделения молибдена-99.

2. Определены коэффициенты распределения сорбентов Т-5, Т-52 в сульфатном топливном растворе ( $U = 80$  г/л,  $pH=1$ ) и по изотермам сорбции в координатах « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ » оценены формы состояния Мо-99. Обработка изотермы для сорбентов марки Т-5, методом наименьших квадратов, дает параметры уравнения закона Генри  $\lg \varepsilon = (1,04 \pm 0,04) \lg [m] + (2,8 \pm 0,2)$ , коэффициент распределения Мо-99 для сорбента Т-5 составляет около

1000 мл/г, аналогично для сорбента Т-52  $\lg \varepsilon = (1,20 \pm 0,20) \lg [m] + (3,35 \pm 0,30)$ , коэффициент распределения молибдена в пределах погрешности надежно составляет  $\sim 2000$  мл/г. Значение коэффициента «а» при аргументе для обоих сорбентов, в пределах погрешности эксперимента равно 1.

Установлена емкость сорбента Т-5(450) по молибдену из сульфатного растворного топлива (U 80 г/л, рН=1)  $75 \pm 15$  мг/г. Полученное значение емкости соответствует емкости сорбентов Т-5, Т-52, при одинаковой температуре обработки, полученной из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций кислоты от рН=2 до 3 моль/л. Имеем слабую зависимость емкости сорбентов Т-5, Т-52 от состава и кислотности растворов.

Получены зависимости коэффициента распределения Мо-99 и концентрации урана в сорбенте Т-5 и Т-52 от концентрации урана в растворе. Для обоих сорбентов характерно снижение величины  $k_d$  Мо-99 при увеличении концентрации урана. При концентрации сульфата урана  $\sim 100$  г/л (топливо реактора «Аргус») коэффициент распределения Мо-99 для обоих сорбентов составляет примерно 1000–2000 мл/г при увеличении концентрации до  $\sim 300$  г/л коэффициент распределения уменьшается до  $(450 \pm 150)$  мл/г. В нитратных растворах, коэффициент распределения Мо-99 для Т-52 приближается к  $10^4$  мл/г ( $\sim 100$  г/л) и при высоких концентрациях урана уменьшается до 1000 мл/г ( $\sim 300$  г/л). Сорбент марки Т-5 всегда уступает сорбенту марки Т-52 по специфичности к Мо-99 особенно существенно в области высоких концентраций урана, с уменьшением концентраций урана менее 100 г/л уменьшается и разница между ними. Концентрация урана в сорбентах не превышает 30 мг/г и практически не зависит от типа сорбента и концентрации урана в растворе, что свидетельствует о насыщении и одинаковой величине порового пространства сорбентов. Степень извлечения урана изменяется от 0,15 до 0,04 % при увеличении концентрации урана в растворе. Полученные результаты указывают на перспективность замены серноокислых растворов на азотнокислые.

3. При выделении молибдена из сульфатных растворов, в исследованном диапазоне концентраций урана от 80 до 300 г/л, при удовлетворительной специфичности сорбентов Т-5, Т-52 наблюдаются очень низкие скорости сорбции. Для количественного извлечения молибдена требуется увеличение времени контакта сорбента с раствором. В сульфатных растворах целесообразно сорбцию молибдена сорбентами «Термоксид» вести при повышенной температуре. Полученные результаты свидетельствуют о том, что

проведение сорбционного концентрирования молибдена из растворного топлива в режиме фронтальной хроматографии является не эффективным. Концентрирование молибдена необходимо вести в режиме рециркуляции, при выбранных соотношениях  $V/m=100-200$  мл/г, скорости 20 см/мин для достижения почти равновесных  $k_d$  достаточно 5–8 циклов рециркуляции.

4. Проведено исследование сорбционного поведения, основных загрязнителей концентрата Мо-99, йода и рутения в сульфатном растворном топливе. В лабораторных экспериментах получены удовлетворительные коэффициенты очистки. Коэффициент очистки Мо-99, на стадии его сорбционного концентрирования из растворного топлива, от йода составляет 20–100, от рутения 1000–3000. В серноокислых растворах в отличие от азотноокислых растворов наблюдали хорошую повторяемость результатов в лабораторных и реакторных экспериментах.

Изучено распределение йода по стадиям, предусмотренным технологическим регламентом, в процессе концентрирования Мо-99. Показано, что наиболее опасна с точки зрения попадания йода в газовую фазу повторная очистка молибдена путем его сорбции из подкисленного до  $pH=1$  щелочного раствора.

5. В результате проведенных исследований выбраны марки сорбентов Т-5(450) и Т-52(450), имеющие лучшие сорбционные свойства для извлечения молибдена из растворного топлива. Сорбент Т-5(450) целесообразно использовать в растворах, содержащих не более 100–150 г/л урана, Т-52(450) - при более высоких концентрациях до 350 г/л урана. Для обоих сорбентов оптимизированы условия десорбции молибдена, особенно для Т-52(450), обладающего более высоким коэффициентом распределения. Полученные значения коэффициентов распределения Мо-99 для сорбента марки Т-52 достаточны для того, чтобы разработать схему сорбционного извлечения Мо-99 из НОУ-топлива на его основе.

Разработана технология регенерации урана, позволяющая довести уровень потерь урана до 0,01% как, и требуется для штатной работы реактора. Возврат урана в топливный раствор реактора, потерянного в предыдущем цикле выделения Мо-99 происходит с сорбентом Т-5, насыщенным ураном от предыдущего цикла и вымываемого в последующем цикле выделения Мо-99.

Разработаны технологическая схема и технологический регламент получения опытной партии Мо-99 на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ» в соответствии с ранее

сформулированными требованиями. Выделение молибдена проводили по двухстадийной схеме с применением неорганических сорбентов Т-5. Выход молибдена при выделении из растворного топлива более 0,90, по всей технологической схеме ~ 0,70. Длительность выделения молибдена из растворного топлива составляет 17,5 часов, последующая очистка и регенерация урана примерно 5 часов, при этом общее время выделения молибдена не превышает одни сутки.

Проверено качество полученного молибдена на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ» самостоятельно, а также в сторонних организациях в ГНЦ РФ – ФЭИ, в Бельгийском институте радиоэлементов во Флерусе, в Аргоннской национальной лаборатории. Было установлено, что качество получаемого Мо-99 с использованием неорганических сорбентов с запасом удовлетворяет международным требованиям по радионуклидной чистоте.

6. Предложена технология выделения молибдена из сульфатного НОУ-топлива на сорбенте Т-52. Препарат Мо-99 может быть получен с достаточной для медицинских целей радионуклидной чистотой по предлагаемой двухстадийной технологии с дополнительным сорбционным концентрированием йода из щелочного элюата сорбентом Т-5(Аg). Десорбцию молибдена на первой и второй стадии следует проводить с использованием раствора 0,5 моль/л щелочи в количестве 5–6 к.о. подогретого до  $75 \pm 5$  °С. Таким образом, при правильном проведении двухстадийной схемы выделения молибдена должны реализоваться следующие параметры:  $K_{оч}$  для йода не менее  $10^4$ , рутения до  $10^5$ , выход молибдена в конечный концентрат не менее 0,80. Для коммерческого использования предлагаемая технология выделения молибдена требует дальнейшей апробации на промышленном оборудовании и реальных растворах.

7. Одним из достоинств гомогенного ядерного реактора является отсутствие высокоактивных отходов при производстве Мо-99, в том числе и содержащих делящиеся материалы. Предложена схема дезактивации среднеактивных ЖРО при получении Мо-99 на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ» с применением разных классов неорганических сорбентов «Термоксид».

## 6. Общие выводы и заключение

Обобщая полученные результаты по технологиям сорбционного выделения молибдена из облученного урана, следует отметить следующее:

1. Установлено, что, сорбент Т-5 является полифункциональным амфотерным ионообменником, методом потенциометрического титрования выявлены три типа ионогенных групп. Выдвинуто предположение о соответствии каждой обменной группы сорбента Т-5, характеризуемой полученным значением  $pK_i$ , определенной гидроксильной группе.

2. Сорбенты марок Т-5 и Т-52 проявляют высокую специфичность по отношению к молибдену в кислых и нейтральных растворах. Так в азотнокислых растворах в области плато  $pH = 1 \div 7$  сорбент Т-5(450) имеет  $k_d = 4,3 \cdot 10^4$  мл/г, аналогично для сернокислых растворов  $k_d$  равно  $6,2 \cdot 10^3$  мл/г. Полученные зависимости сопоставлены с изменением форм состояния молибдена в зависимости от значений  $pH$  раствора и с расчетными данными в соответствии с различными моделями сорбции. Показано, что наиболее адекватно описывает экспериментальные данные модель, допускающая поглощение как катионных, молекулярных, так и анионных форм молибдена.

3. Для сорбентов Т-5, Т-52 установлена полифункциональность и в зависимости от концентрации молибдена получены и подтверждены две группы значений  $k_d \approx 10^4$  мл/г, при концентрации меньше  $10^{-5}$  моль/л, и  $k_d = 1000 - 2000$  мл/г при концентрации  $10^{-5}$  моль/л для азотнокислых (1–3 моль/л) и сернокислых растворов (0,1 моль/л). Наблюдается независимость емкости по молибдену для сорбента Т-5 в широкой области значений кислотности и природы раствора  $\sim 1$  ммоль/г. Сорбент Т-5 характеризуется высокой термической устойчивостью обменных гидроксильных групп, так даже для прокаленного при  $900^\circ C$  сорбента остается надежно определяемая ёмкость при сорбции молибдена.

4. Все экспериментальные кинетические кривые описываются суммой двух экспонент. Показано, что на первом временном интервале контакта фаз от 0 до 5–10 мин процесс сорбции лимитирует внешняя диффузия, с 10 до 40 мин к числу определяющих стадий добавляется стадия превращения несорбируемых форм состояния молибдена в сорбируемые гидроксоформы (внешнекинетический режим). На заключительном этапе (временной интервал от 40 мин до 2–3 часа) процесс сорбции протекает с наименьшей скоростью и наиболее вероятными лимитирующими стадиями становятся диффузия молибдена в порах и преодоление электростатических затруднений

на поверхности пор гидроксида титана. В сульфатных растворах уже на первом этапе наблюдается значительное уменьшение скорости сорбции Мо, при этом внешнекинетический режим становится наиболее значимым в связи с затруднениями при перераспределении несорбируемых сульфатных комплексов в сорбируемые гидроксокомплексы. Предположено, что природа процесса торможения в сульфатных и нитратных растворах одинакова. Максимум скорости сорбции Мо гидроксидом титана в зависимости от величины рН (4,5 – 5,5) наблюдается при минимальном отрицательном заряде сорбата и близок к величине рН изоэлектрической точки сорбента.

5. По результатам всех сорбционных экспериментов предложена схема сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана. Согласно этой схеме, возможно одновременное перераспределение друг в друга и сорбция сорбирующихся форм состояния молибдена  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ .

6. Предложена оригинальная методика исследования межфазного распределения радиоактивного йода в системе жидкость– газ. Показано, что в отсутствие окислительно-восстановительных реакций максимальная степень перехода йода в газовую фазу наблюдается для серноокислых и азотноокислых растворов при  $\text{pH} \leq 1,5$ . В слабоокислой, нейтральной и щелочной средах переход йода в газовую фазу незначителен и составляет менее 5%. Найдены условия стабилизации форм состояния йода: присутствие О-В реагентов и кислотность растворов.

7. Изучено сорбционное поведение радионуклидов йода и рутения при получении концентратов Мо как наиболее значимых продуктов его загрязнения. Максимальная очистка Мо-99 от радионуклидов йода наблюдается в серноокислых растворах, где вероятность образования наиболее специфичной к гидроксиду титана формы  $\text{IO}_3^-$  минимальна. Для рутения наибольшая очистка также наблюдается в серноокислых растворах.

8. Сорбенты марки «Термоксид», модифицированные серебром, пригодны для селективной сорбции йода только в щелочной среде (0,3–0,5 моль/л NaOH,) наилучший результат по выделению йода получен для Т-5(Ag), коэффициент распределения йода 2000–3000 мл/г. Предложена дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на сорбенте марки Т-5(Ag), позволяющая увеличить чистоту концентрата молибдена по йоду в 20 раз.

9. Разработана технология получения концентрата молибдена-99 из растворов



после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбентов марки «Термоксид-5». в двухстадийной схеме выделения молибдена должны реализоваться следующие  $K_{оч}$ : для йода не менее  $10^5$ , рутения до  $10^5$ , при выходе молибдена в конечный концентрат не менее 85%. Предлагаемая технология выделения молибдена, при соответствующем аппаратурно-технологическом оформлении пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство молибдена-99 медицинской чистоты. Предложены пути модернизации и улучшения технологии с учетом меняющихся требований производства. Рассмотрена возможность замены неорганического сорбента марки Т-5 катионообменной смолой на втором цикле концентрирования Мо-99.

10. Разработана технология выделения препарата молибден-99 из растворного топлива реактора «Аргус» НИЦ КИ. Проведены испытания технологии на модельных растворах и реальных образцах облученного растворного топлива реактора «Аргус». Продемонстрирована принципиальная работоспособность разработанной технологической схемы, выход Мо-99 при выделении из растворного топлива более 90%, а по всей технологической схеме (два этапа сорбции и два этапа десорбции) выход Мо-99 составляет 70%. Результаты анализа, полученного молибдена-99 в НИЦ КИ, а также в сторонних организациях (в ГНЦ РФ – ФЭИ, в бельгийском институте радиоэлементов во Флерусе, в Аргоннской национальной лаборатории) свидетельствуют, что он по всем контролируемым параметрам с запасом соответствует международным требованиям по радионуклидной чистоте.

11. Выбран перспективный сорбент Т-52 для технологии извлечения Мо-99 из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора (как имеющий максимальный коэффициент распределения по отношению к Мо-99 в концентрированных растворах урана более 100-200 г/л). Проведен сравнительный анализ использования сульфатных и нитратных растворов для технологий наработки и извлечения Мо-99 из топлива гомогенного растворного реактора. Предложены оптимальные условия, с точки зрения химической технологии, выделения молибдена из НОУ-топливного раствора. Акцентируется внимание на необходимость применения комплексного подхода при проектировании гомогенного растворного реактора и разработке технологии выделения Мо-99.

12. Предложен оптимальный состав растворного топлива коммерческого реактора для производства  $^{99}\text{Mo}$ , исходя из планируемой мощности 100 кВт: сернокислый раствор

урана (20% U-235) с концентрацией 200 г/л и рН=1.

13. Предложена технологическая схема для переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при реализации технологических операций выделения Мо-99 из уранил-сульфатного раствора.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследования** в данном научном направлении – применение радиационно стойких неорганических сорбентов "Термоксид" во вновь разрабатываемых технологиях выделения Мо-99 и других радионуклидов для ядерной медицины из высокоактивных растворов. Разработанные технологии выделения Мо-99 с учетом особенностей реакторно-технологических комплексов будут использованы при проектировании новых гомогенных реакторов. Результаты данной работы послужат основой дальнейших исследований для повышения показателей выделения Мо-99 из облученного ядерного топлива: экспрессности, выхода Мо-99 и его радионуклидной чистоты, уменьшение количества радиоактивных отходов.

### Список литературы

1. Канадский изотопный реактор NRU окончательно остановлен Для мощностей необходимо строить новые реакторы [Электронный ресурс]: <http://www.atomic-energy.ru/news/2018/04/04/84701.html> (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
2. Росатом сертифицирует производство молибдена-99 для медиков США и Европы [Электронный ресурс]: <https://ria.ru/atomtec/20170530/1495391852.html> (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
3. Росатом намерен опробовать реактор для наработки молибдена-99 в 2018 году [Электронный ресурс]: <http://www.atomic-energy.ru/news/2017/09/26/79607.html> (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
4. Росатом намерен стать мировым лидером производства молибдена-99 [Электронный ресурс]: <https://ria.ru/atomtec/20160330/1399733135.html> (дата обращения: 1 ноября 2018 г).
5. Helus, R., Colombetti, L.G., Radionuclide Production, Vol. II, CRL Press, Inc. (1983) p. 126–152.
6. International atomic energy agency, Radioisotope Production and Quality Control, Technical Reports Series No. 128, IAEA, Vienna (1971) p. 698–701.
7. Зыков М.П. Методы получения Мо-99 (обзор)/ Зыков М.П. Кодина Г.Е.// – Радиохимия.1999, Т.41, N 3, С.193–203.
8. Management of radioactive waste from <sup>99</sup>Mo production IAEA, VIENNA.– 1998 IAEA–TECDOC–1051
9. Review of potential molybdenum–99/technetium–99m production technologies, Nuclear energy agency. OECD 2010.
10. Радиационные характеристики облученного ядерного топлива: справочник/В.М. Колобашкин и др. М.: Энергоатомиздат, 1983. –384 с.
11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1981.– 670 с.
12. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.–М: Атомиздат, 1979. –192 с.
13. Baes C.F., Mesmer R.E. Hydrolysis of cations.–N/Y/ John Wileyand Sons, 1979, 489p.
14. Зеликман А.Н. Молибден М: Металлургия, 1970.
15. А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман Экстракционные процессы в гидрометаллургии молибдена и вольфрама. Сборник под ред.Б.Н. Ласкорина Гидрометаллургия.

- Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. М: Наука, 1976.
16. Справочник по экстракции / Под ред. Розена А.М. Т.3. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичными аммониевыми основаниями.– М.: Атомиздат, 1977.– 304 с.
  17. Kamiya S., Tokutomi M., Matsuda Y. The extraction of molybdenum (VI) with long-chain alkylamine // Bull. Chem. Soc. Japan.–1967.– Vol.40.– № 2.– P. 407–408.
  18. Палант А.А., Резниченко В.А. Влияние температуры на экстракцию шестивалентного молибдена триалкиламином из солянокислых растворов // ЖПХ.– 1972.– Т. 45.– № 7.– С. 1631–1632.
  19. Шестериков В.Н., Шмидт В.С., Новикова С.С. Экстракция молибдена (VI) три-н-дециламином из азотнокислых растворов // ЖНХ.– 1972.– Т. 17.– №11.– С.3044–3047.
  20. Справочник по экстракции / Под ред. Розена А.М. Т.1. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. 598 с.
  21. Ахметова Куралай Шегебаевна. Экстракция рения и молибдена из азотнокислых растворов трибутилфосфатом; автореф. дисс. / Инст. металлургии и обогащения. Алматы, 1994.
  22. Справочник по экстракции / Под ред. Розена А.М. Т.2. Мартынов В.В. Экстракция органическими кислотами и их солями. М.: Атомиздат, 1978.– 365 с.
  23. Зеликман А.Н., Нерезов В.М. Механизм экстракции молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из слабокислых растворов// ЖНХ.– 1969.– Т.14. – Вып.5.– С.1307–1313
  24. В. М. Нерезов. Экстракция молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из кислых растворов молибденового производства. Автореф. канд. дисс. М., МИСиС, 1967.
  25. Иониты в цветной металлургии / Лебедев КБ., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. М.: Металлургия, 1975.– 360 с.
  26. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ.– М.: Химия, 1980.–271 с
  27. Холмогоров А. Г., Мохосоев М. В., Зонхоева Э. Л. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама,– Новосибирск: Наука, 1985. –180 с.
  28. Холмогоров А. Г., Юркевич Т. Н., Кириллова В. П. Исследование ионообменного

- извлечения рения и молибдена из азотнокислых растворов // Комплексное использование минерального сырья. –1981. –N 3. –С. 51–55.
29. Сорбционные процессы в технологии гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов / Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Смирнов К.М. // Цветные металлы. –2010. –№ 12. –С. 56–59.
30. Исследование ионообменного извлечения молибдена на ионитах с длинноцепочными сшивающими агентами / Холмогоров А.Г., Панченко О.Н., Ступко Т.В., Пташенко Н.Ю. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. –2006. –Т. 49. –№ 2. –С. 52–55.
31. M. Yamaura, A.A. Freitas, A.P.G. Yamamura, R.M.N. Tanaka, C.A.L.G. de O. Forbicini, R.L. Camilo and I.C. Araujo «Studies on the separation of <sup>99</sup>Mo from nitric acid medium by alumina» Proceedings of the RERTR 2010 International Meeting, October 10–14.- 2010 SANA Lisboa Hotel Lisbon, Portugal, 2010.
32. В. В. Коробочкин. Исследование адсорбции Мо на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной структурой / В. В. Коробочкин, Е. А. Нестеров, В. С. Скуридин, Е. С. Стасюк, Е. В. Чибисов // Радиохимия.- 2004. –Т. 46, –N 2, –С. 144–147.
33. Чеботарев А. Н., Зеленая Е. А., Ковальчук Т. Н. Сорбция ванадия (V) и молибдена (VI) гидратированными диоксидами олова (IV) и кремния (IV) // Ж. прикл. химии. – 1998. – № 4. – С. 579–584.
34. Денисова Т. А. Состояние протонсодержащих групп в сорбентах на основе оксигидратных, гетерополиметаллатных и цианоферратных фаз: дис. д-ра хим. наук. Российская академия наук. Уральское отделение. Институт химии твердого тела. – Екатеринбург, 2009.
35. Первушин В.Ю., Денисова Т.А., Толчев А.В., Марченко В.П., Плетнев Р.Н., Тюстин В.А., Клещев Д.Г. Структурные изменения гидратированного диоксида титана при старении на воздухе и термообработке. // Журн. неорганической химии. –1985. –Т. 30. –№ 4. –С. 855–859.
36. Онорин С.А., Ходяшев М.Б., Захаров Н.Д., Вольхин В.В., Денисова Т.А. Физико-химические исследования гидратированного диоксида титана и продуктов сорбции на нем ионов As и Na // Журн. неорганической химии. –1992. –Т.37. –№6.–С. 1223–1227.
37. Онорин С.А., Ходяшев М.Б., Денисова Т.А., Вольхин В.В., Захаров Н.Д. Влияние условий синтеза на строение и ионообменные свойства гидратированного диоксида

- титана. //Журн. неорган. химии. –1992. –Т.37. –№ 6. –С. 1218–1222.
38. Zhang W., Chen S., Yu S., Yin Y. Experimental and theoretical investigation of the pH effect on the titania phase transformation during the sol–gel process // J. Crystal Growth. – 2007. –V. 308. –P. 122–129.
39. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. –246 с.
40. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М.: Мир, 1975. –148 с.
41. Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М., Малых Т.Г. Кислотные свойства сорбента на основе гидратированного диоксида титана // Радиохимия. –1982. –Т. 24. –№ 3. –С. 295 – 298.
42. Вольхин В.В., Онорин С.А. Сорбционные свойства гидратированной двуокиси титана и продуктов ее обезвоживания // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. –1976. –Т. 12. – № 8. –С. 1415 – 1418.
43. Зеленин В. И. Синтез, свойства и применение неорганических сорбентов и катализаторов на основе оксидов и гидроксидов: дис. д-ра техн. наук. Уральский государственный технический университет-УПИ, – Екатеринбург, 2005.
44. Шарыгин Л.М Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
45. Шарыгин Л.М. Влияние термообработки на свойства гидратированной двуокиси циркония, полученной золь–гель методом / Шарыгин Л.М., Галкин В. М. // Сб.Адсорбция и адсорбенты. –1983.– Вып.11. –С.40–44.
46. Малых Т.Г. Исследование свойств сорбентов на основе гидротированного диоксида титана, полученного золь–гель методом / Малых Т.Г, Шарыгин Л.М., Третьякова С.Я., Гаридулич Л.Н., Дорофеев Ю.А. // Неорганические материалы. –1980. –Т.6. – N10. –С.1857–1860.
47. Шарыгин Л.М Термическое поведение сорбента на основе гидротированной двуокиси титана, полученной золь–гель методом / Шарыгин Л.М., Малых Т.Г, Дорофеев Ю.А Третьякова С.Я. // Сб.Адсорбция и адсорбенты. –1983. –Вып.11. –С.44–48.
48. International atomic energy agency, Fission Molybdenum for Medical Use, IAEA–TECDOC–515. Vienna (1989).
49. Антон Хлопков, Майлз Помпер, Валерия Чекина. Отчет «Прекращение использования ВОУ в производстве медицинских изотопов: возможности для

- сотрудничества России и США» [Электронный ресурс]: Центр энергетики и безопасности [www.ceness-russia.org](http://www.ceness-russia.org) (дата обращения: 1 ноября 2018 г.).
50. A Supply and Demand Update of the Molybdenum-99 Market. OECD Nuclear Energy Agency. –2012. August. Appendix 1. –P. 9. <http://www.oecd-nea.org/med-radio/docs/2012-supply-demand.pdf> (дата обращения: 1 ноября 2018 г.).
51. Nuclear Technology Review 2010, International atomic energy agency Vienna. 2010 ([www.iaea.org/About/.../gc54inf-3-att7\\_en.pdf](http://www.iaea.org/About/.../gc54inf-3-att7_en.pdf)) (дата обращения: 1 ноября 2018 г.)
52. Iturralde M.P. Molybdenum-99 production in South Africa // European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging. –1997. –V. 24. –№7. –P. 842.
53. Shikata, E., Iguchi, A., Production of  $^{99}\text{Mo}$  and its application in nuclear medicine, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Special Report. –1986 –Vol. 102. –No. 2.–P. 533–550.
54. Bourges, J., Madic, G., Koehly, G., Nguyen, T.H., Baltes, D., Landesman, C, Simon, A., On the French project developed in the 1980s for the production of  $^{99}\text{Mo}$  from the fission of  $^{235}\text{U}$ , Nucl. Technol. –1996. –Vol. 113. –N 2.–P. 204–220.
55. Михаил Сторожевой Молибден по-мирному. имир [Электронный ресурс]: <http://atominfo.ru:17000/hl?url=webds/atominfo.ru/news4/d0856.htm&mime=text/html&charset=windows-1251> / (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
56. Lagunas-Solar, M.C., Kiefer, P.M., Carvacho, O.F., Lacunas, C.A., Cha, Ya. P., Cyclotron production of NCA  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  and  $^{99}\text{Mo}$ . An alternative nonreactor supply source of instant  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  and  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generators, Appl. Radiat. Isot., Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A. –1991.–Ver.42. –N 7 –P. 643–657.
57. Salacz, J., Production of fission  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{131}\text{I}$  and  $^{133}\text{Xe}$ , Revue I.R.E. –1985.–Vol. 9.–N3.–P.3–6.
58. Marchand, L., Irradiation of U in OSIRIS reactor for the production of  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{133}\text{Xe}$  radioisotopes, Review I.R.E. -1985.-Vol. 9.- N 3.
59. Sameh, A.A., Ache, H.J., Production techniques of fission molybdenum-99, Radiochimica Acta. –1987.–Vol.41.–P 65–72.
60. Старков О. В. Производство радионуклидов для медицины и научных исследований. ГНЦ-РФ ФЭИ: 50 лет. – Обнинск, 1996. –С. 359–363.
61. Чувилин Д.Ю., Загрядский В. А. // Патент РФ №2102807. Бюлл. изобрет., 1998, №2.
62. В.А. Павшук, Д.Ю. Чувилин Получение радионуклидов — осколков деления

- ядерного топлива В кн. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2-х кн. Кн / Под ред. В.Ю. Баранова Н.Д. –М. : Физматлит, 2005.
63. Homogeneous aqueous solution nuclear reactors for the production of Mo-99 and other short lived radioisotopes. IAEA-TECDOC-1601, IAEA, Vienna, 2008.
64. Yu.D. Baranaev, N.A. Nerozin, V.A. Pivovarov, E.Ya. Smetanin. Medical complex for radioisotope production. IAEA-TECDOC-1601, IAEA, VIENNA.-2008. –P. 49–65.
65. V.A. Pavshook. Effective method of 99Mo and 89Sr production using liquid fuel reactor. IAEA-TECDOC-1601, IAEA, VIENNA. – 2008. –P.65–73.
66. Ball, R.M., "Use of LEU in the aqueous homogeneous medical isotope production reactor", Int. Mtg on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Williamsburg, VA, 1994.
67. Н.А. Нерозин, Э.Я. Сметанин Методы получения радиоактивных изотопов для ядерной медицины В кн. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2-х кн. Кн / Под ред. В.Ю. Баранова Н.Д. –М. : Физматлит, 2005.
68. Personal Communication with Edward Bradley, IAEA (International Atomic Energy Agency), September 2008 concerning an IAEA Technical report for a Consultancy on the "Assessment of utility of Homogeneous Aqueous Solution Nuclear Reactors for the Production of Mo-99 and Other Short-Lived Radioisotopes" –2007.–Vienna, Austria, 20–22 June, draft—to be published soon.
69. George Vandegrift, Jeffrey Fortner, Allen Bakel, Sergey Chemerisov, Artem Gelis, James Jerden, Dominique Stepinski and Amanda Zeigler «Overview of argonne progress related to implementation of Mo-99 production by use of a homogeneous reactor» Proceedings of the RERTR 2004 International Meeting. Vienna. Austria November –P.7–12, 2004.
70. James L. Jerden Jr. And George F. Vandegrift, «Predictive modeling of solution chemistry in an aqueous homogeneous reactor used for Mo-99 production». Proceedings of the RERTR –2008 International Meeting. Washington D.C. October 5–9, 2008.
71. A. Gelis, S. Chemerisov, A. Bakel, and G. Vandegrift, "Radiolysis Effects on Molybdenum Oxidation State and Recovery from Aqueous-Homogeneous-Reactor Fuel," Proceedings of the RERTR 2008 International Meeting, Washington D.C, October 5–9, 2008
72. S. Chemerisov, A. Gelis, A. Bakel and G. Vandegrift, "Radiolysis Effects on the Composition and Rate of Gas Generation in an Aqueous Homogeneous Reactor," Proceedings of the RERTR 2008 International Meeting, Washington D.C, October 5–9, 2008



73. Sergey Chemerisov, Art Gelis, Allen Bakel, and George Vandegrift, «Measurements of composition and rates of gas generated in an aqueous homogeneous reactor» Proceedings of the RERTR 2009 International Meeting. November 1–5, 2009.
74. Artem Gelis, Sergey Chemerisov, Allen Bakel, and George Vandegrift, «Radiolysis effects on molybdenum oxidation state and recovery from aqueous–homogeneous–reactor fuel» Proceedings of the RERTR 2008 International Meeting, Washington D.C, October 5–9, 2008.
75. W. Evans Reynolds, «Babcock & wilcox medical isotope production system status» Proceedings of the RERTR 2004 International Meeting, Vienna, Austria November 7–12, 2004.
76. Ball R.M. IAEA Consultants Meeting on Production Technologies for Molybdenum–99 and Technetium–99m. Faure, Republic of South Africa, 10–12 April –1997.
77. Афанасьев Н.М., Беневоленский Л.Н., Венцель О. В. и др. Реактор «Аргус» для лабораторий ядерно–физических методов анализа и контроля // Атомная энергия. – 1986. –Т. 61.–Вып. 1. –С. 7–9.
78. J. Bakel, S. B. Aase, K. J. Quigley, and G. F. Vandegrift, «Thermoxid sorbents for the separation and purification of  $^{99}\text{Mo}$ » Proceedings of the RERTR 2004 International Meeting, Vienna, Austria November 7–12, 2004
79. Владимир Павшук. Было бы желание [Электронный ресурс]: <http://atominfo.ru:17000/hl?url=webds/atominfo.ru/news3/c0669.htm&mime=text/html&charset=windows-1251> / (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
80. D.C. Stepinski, A.V. Gelis, P. Gentner, A.J. Bakel, G.V. Vandegrift Evaluation of radsorb, isosorb (Thermoxid) and PZC as potential sorbents for separation of  $^{99}\text{Mo}$  from a homogeneous–reactor fuel solution IAEA–TECDOC–1601, IAEA, VIENNA.–2008.–P. 73–81.
81. A. Ziegler, D. Stepinski, J. Krebs, A. Bakel, and G. Vandegrift, “Mo–99 Recovery from Aqueous–Homogeneous–Reactor Fuel—Behavior of Termoxid Sorbents,” Proceedings of the RERTR 2008 International Meeting, Washington D.C, October 5–9, 2008.
82. Бебих Г.Ф., Павшук В.А., Пономарев–Степной Н.Н., Трухляев П.С., Хвостинионов В.Е., Швецов И.К. Способ получения и выделения осколочного молибдена–99 из жидкой гомогенной фазы, содержащей уран. Патент RU2145127
83. Бебих Г.Ф., Павшук В.А., Пономарев–Степной Н.Н., Трухляев П.С., Хвостинионов

- В.Е., Швецов И.К., Вандыш Е.Л. Твердый полимерный сорбент для выделения осколочного молибдена-99 из облученного нейтронами уранилсульфатного раствора и способ его получения. Патент RU 2132730
84. Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, Т.А. Недобух, Л.М. Шарыгин. Inorganic sorbent for molybdenum-99 extraction from irradiated uranium solutions and its method of use. Патент США № 6337055 от 08.02.02.
85. Печенюк С. И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, Вып. 4. – С. 711-733.
86. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидроксидами. – М.: Атомиздат, 1975. – 198 с.
87. Артюхин П. И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1982. – Вып. 1. – С. 53-59.
88. Мелихов И. В., Бордоносова Ц. Г., Сичейкин Г. И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Усп. химии. – 2002. – Т. 71. Вып. 2. – С. 159-178.
89. Synthetic inorganic ion-exchangers. I. Hydrous-oxides and acidic salts of multivalent metals./ Vesely V., Pekarek V. //Atlanta. –1972. –V.19. –№ 3. –P. 219-262.
90. Бетенеков Н.Д. Радиохимическое исследование гидроксидных пленок. VI. Коллоидно-химические закономерности формирования слоев гидроксида титана из растворов титана (III). / Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Егоров Ю.В., Недобух Т.А. // Радиохимия. –1996. –Т. 38. –N 3. –С. 248 – 253
91. Бетенеков Н.Д. Радиохимическое исследование гидроксидных пленок. VII. Электронно-микроскопическое изучение структуры осадков и пленок гидроксида титана. / Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Егоров Ю.В., Недобух Т.А. // Радиохимия. – 1996.– Т.38.– N 3. –С.254 – 260.
92. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов./ Бусев А.И. , Типцова В. Г., Иванов В.М -М.:Химия, 1978.–432с.
93. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. Радиокolloиды в сорбционных системах. XI. Природа максимума  $\epsilon$ -рН изотермы. Соотношение сорбционных и коллоидных свойств радиоизотопа при образовании истинных коллоидов.-Радиохимия. –1974. Т.16. –N. 1.–С.20-26.

94. Новиков А.И., Гордеева Л.Н. Соосаждение урана (VI) с гидратированными окислами железа (III), циркония, марганца (IV) и магния. //Радиохимия. –1972. –Т.14. –№1. – С.14-20.
95. В.В.Вольхин, Егоров Ю.В., Белинская Ф.А. и др. Неорганические сорбенты. В кн.:Ионный обмен/под ред. М.М.Сенявина. М.:Наука, 1981. –271 с.
96. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена.- Л.: Химия, 1970. –336 с.
97. Родигин Н.М., Родигина Э.Н. Последовательные химические реакции (Математический анализ и расчет). М.:АН СССР, 1960. –137 с.
98. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.:Высшая школа, 1984. – 463 с.
99. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. М.:Химия, 1975. –280 с.
100. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. Радиоколлоиды в сорбционных системах. XVIII. К вопросу о кинетике сорбции неоднородного сорбата.// Радиохимия.–1985. –Т. 27. – N 6. –С.779–784.
101. Недобух Т.А., Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. Радиохимическое исследование гидроксидных пленок.V.Влияние карбонат иона на статику и кинетику сорбции микроколичеств урана тонкослойным гидроксидом титана. // Радиохимия. –1987. – Т.29. –N 6. –С.787–794.
102. Кафтайлов В.В. Внешнедиффузионная кинетика сорбции в линейной области изотермы с учетом комплексообразования сорбата в исходном растворе. / Кафтайлов В.В., Недобух Т.А., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В. // ЖФХ. –1990. –Т.64. –N 9. –С. 2439–2444.
103. Мелихов И.В. Кинетическая модель сорбции радионуклидов./ Мелихов И.В., Бердонос С.С., Знаменская И.В., Бердоносова Д.Г.// Радиохимия. –2008. –Т. 50. –№ 4. –С. 338–344.
104. Кафтайлов В.В. Внешнедиффузионная кинетика сорбции в линейной области изотермы с учетом комплексообразования сорбата в исходном растворе./ Кафтайлов В.В., Недобух Т.А., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В. // ЖФХ. –1990. –Т.64. –N 9. –С. 2439–2444.
105. Бетенеков Н.Д., Кафтайлов В.В., Денисов Е.И. и др. Радиохимическое исследование халькогенидных пленок. X. О сорбции кобальта тонкослойным

- сульфидом цинка из карбонатсодержащих растворов. –Радиохимия. –1986, –Т.28. –N 5. –С.599–603.
106. Бетенеков Н.Д., Виноградов В.Н. Радиохимическое исследование халькогенидных пленок. XI. Методика исследования кинетики сорбции без разделеня фаз. Радиохимия. –1988. –Т.30. –N 1. –С.128–130.
107. Б. В. Некрасов Основы общей химии, Издание третье, исправленное и дополненное. Москва. : Химия, 1973.
108. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. проф. М. Е. Позина. Ленинград.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1951. –475 с.
109. Atlas of Eh–pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO May, 2005.
110. Ровный С.И. Улавливание йода-129 при переработке облученного ядерного топлива энергетических установок./ Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомин И.А. //Атомная энергия. –2002. –Т.92. –№6. –С.167-171.
111. Ананьин В.Н. Сорбенты на основе соединений серебра для улавливания радиойода/ Ананьин В.Н., Другаченок М.А., БондарчукИ.В. // Радиохимия.–1989. –№6. –С.113-115.
112. Кулюхин С.А. Сорбция  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из паровоздушного потока на неорганических сорбентах, содержащих Ag и цветные металлы (Cu, Ni, Zn) / Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А., Занина Е.В. // Радиохимия. –2014. –Т. 56. –№ 4. – С. 353–359.
113. Кулюхин С.А. Поглощение молекулярного радиоиода из паровоздушного потока / Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А., Занина Е.В., Левушкин Д.С.// Радиохимия. –2013. –Т. 55. –№ 3. –С. 253–258.
114. Кулюхин С.А. Фундаментальные и прикладные аспекты химии радиоактивного иода в газовой и водной среде // Успехи химии. –2012. –Т. 81. –№ 10. –С. 960–982.
115. Химия долгоживущих осколочных элементов / Под ред. А. В. Николаева. М.: Атомиздат, 1970. –328 с.
116. Никольский Б. П. Исследование гидролиза нитратных комплексов нитрозорутения

- / Никольский Б. П., Ильенко Е. И. // Радиохимия. –1966. –Т. 8. –Вып. 2. –С. 189-197.
117. Вознесенский С. А. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью алюминия / Вознесенский С. А., Пушкарев В. В., Багрецов В. Ф. // ЖНХ. –1958. –Т. 3. –Вып. 1. –С. 235-239.
118. Г.Ш. Баторшин. Разработка технологии производства препарата молибден-99 на ФГУП «ПО «Маяк»./ Г.Ш. Баторшин, К.В. Бугров, Ю.А. Ворошилов, В.С. Ермолин, Н.М. Коннов, М.В. Логунов, С.А. Лукин, О.Н. Макаров, С.В. Фадеев, Н.Г. Яковлев // Вопросы радиационной безопасности. –2014. –№ 1. –С. 3–15.
119. Уран. Методы его определения / Под ред. В. К. Маркова. М.: Атомиздат, 1964. – 503 с.
120. С.И. Ровный, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, Л.М. Шарыгин, К.В. Бугров, В.Б. Никипелов. Способ получения концентрата радионуклида  $^{99}\text{Mo}$ . Патент на изобретение № 2288516.. Опубликовано – 27.11.2006, Бюл. № 33.
121. Оптимизация и проверка сорбционной технологии выделения молибдена-99 на неорганическом сорбенте Т-5: Отчет о НИР/ ФГУП «ПО «Маяк»; Исполн. М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, А.Г. Клемакова, К.В. Бугров и др. - Инв. № ЦЛ/7404. Озерск, 2004. –53 с.
122. С.В. Баранов, Г.Ш. Баторшин, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, К.В. Бугров, Е.И. Денисов, и др. Способ получения препарата  $^{99}\text{Mo}$ . Патент на изобретение № 2560966. Опубликовано – 20.08.2015, Бюл. № 23.
123. S.V. Myasnikov, A.K. Pavlov, N.V. Petrunin, V.A. Pavshook, «Conversion of the ARGUS Solution Reactor to LEU Fuel: Results of Feasibility Studies and Schedule» RERTR 2012 — 34th International meeting on October 14-17, 2012.

## Приложение А

Акт внедрения результатов диссертационной работы на кафедре на кафедре радиохимии и прикладной экологии Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в образовательной программе «Управление экологической безопасностью радиохимических технологий»



**Уральский  
федеральный  
университет**  
имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002  
факс: +7 (343) 375-97-78; тел.: +7 (343) 374-38-84  
контакт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный)  
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru  
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/667001001

12.10.2018 № \_\_\_\_\_  
На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### Акт

внедрения результатов диссертационной работы Денисова Е.И. на тему: «Разработка технологий выделения Мо-99 из высокоактивных растворов с использованием сорбентов «Термоксид»» представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности: 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Настоящий акт составлен об использовании в учебном процессе результатов диссертационной работы: методов сорбционного концентрирования молибдена на сорбентах «Термоксид» из растворов различного состава. Полученные Денисовым Е.И. данные о закономерностях межфазного распределения молибдена открывают новые возможности реализации технологических процессов получения молибдена для использования в ядерной медицине.

Результаты исследований используются при чтении курса лекций по дисциплине «Технологии производства радиоактивных изотопов», а также при выполнении научно-исследовательской работы, практических и лабораторных занятий по другим смежным курсам в соответствии с действующей магистерской программой «Управление экологической безопасностью радиохимических технологий».

Начало использования объекта внедрения с 2014 г.

Акт составлен 15 октября 2018 года.

Зав. кафедрой РХи ПЭ,

Воронина А.В.

И.О. директор ФТИ  
ФГАОУ ВО УрФУ



Иванов В.Ю.

## Приложение Б

Акт проведения промышленных испытаний двухстадийной технологии выделения молибдена из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбентов марки «Термоксид».



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«МАЯК»  
ФГУП «ПО «МАЯК»  
ЦЗЛ  
АКТ

10.10.2018 № 193-С.8/5111

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Результаты промышленных  
испытаний сорбционной технологии  
выделения  $^{99}\text{Mo}$  на основе сорбента  
марки «Термоксид» на  
ФГУП «ПО «Маяк»

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ЦЗЛ  
ФГУП «ПО «Маяк»

М.А. Семенов



С 2002 года на ФГУП «ПО «Маяк» были возобновлены работы по поиску оптимального способа наработки  $^{99}\text{Mo}$  из облученных урановых мишеней на установке «Молибден» цеха 3 завода 235.

В связи со снятием с производства всех ранее использовавшихся на установке сорбционных материалов и выявленной необходимостью оптимизации существующей технологии при участии специалистов УГТУ УПИ (УрФУ) в ЦЗЛ проведены исследования по оценке возможности использования в технологии производства молибдена-99 неорганического сорбента марки Т-5(650).

В результате была разработана рекомендация № ЦЛ/1164 от 12.03.2004 на реализацию двухстадийной технологической схемы выделения молибдена-99 из облученной урановой мишени с использованием сорбента марки Т-5 в производственных условиях на установке «Молибден». В апреле 2004 г. на установке проведена опытная операция по переработке одной мишени, итоги которой отражены в сообщении № ЦЛ/2306 от 23.05.2004.

В целом результаты опытной операции показали простоту реализации двухстадийной технологии, высокую кинетику сорбции молибдена сорбентом Т-5. Предложенная технология гарантирует количественное извлечение  $\text{Mo-99}$  в концентрат. Так, степень извлечения молибдена на стадии сорбции превысила 95 %, а степень десорбции в среднем составила 90 %, что полностью удовлетворяло требования Технического Задания.

Тем не менее, поскольку итоговый концентрат содержал значительное количе-

ство сопутствующих  $\gamma$ - примесей, в основном радионуклидов йода и рутения, работы были продолжены в направлении дополнения рассмотренной технологической схемы дополнительными переделами. Технология на основе сорбента Т-5 была принята как базовая, а дальнейшие исследования были направлены на ее модернизацию.

Итоговый вариант технологической схемы после доработки был испытан в промышленных условиях на установке «Молибден» в 2012 г. Результаты опытно-промышленных операций отражены в сообщении № 2.3.1/10592 от 04.02.2013. Объемная активность молибдена-99 в конечном продукте достигла 1,5 Ки/см<sup>3</sup>. В препарат выделено более 80 Ки молибдена-99, при этом технологический выход целевого компонента составил 54 %. Нарботанный препарат молибдена-99 был поставлен в ФЭИ для контроля качества, результаты которого показали, что все контролируемые показатели препарата соответствуют требованиям Европейской фармакопеи.

В соответствии с вышеизложенным можно заключить, что разработанная технология выделения молибдена-99 из растворов облученных мишеней ФГУП «ПО «Маяк» с применением сорбента марки Т-5 при соответствующем аппаратурно-технологическом оформлении пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство молибдена-99 медицинской чистоты.

Заместитель начальника ЦЗЛ  
по науке и технологии

Начальник технологической  
лаборатории ЦЗЛ

Руководитель группы ЦЗЛ



С.А. Лукин

А.Н. Машкин

Ю.А. Ворошилов