



Уральский
федеральный
университет

Е.И. Денисов

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

•Целью работы является разработка технологий выделения Мо-99, получаемого по реакции деления урана, с использованием сорбентов «Термоксид» на основе гидроксида титана.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих конкретных задач:

- выбор наиболее перспективных марок сорбентов «Термоксид» для выделения Мо-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 операций 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 Мо-99.

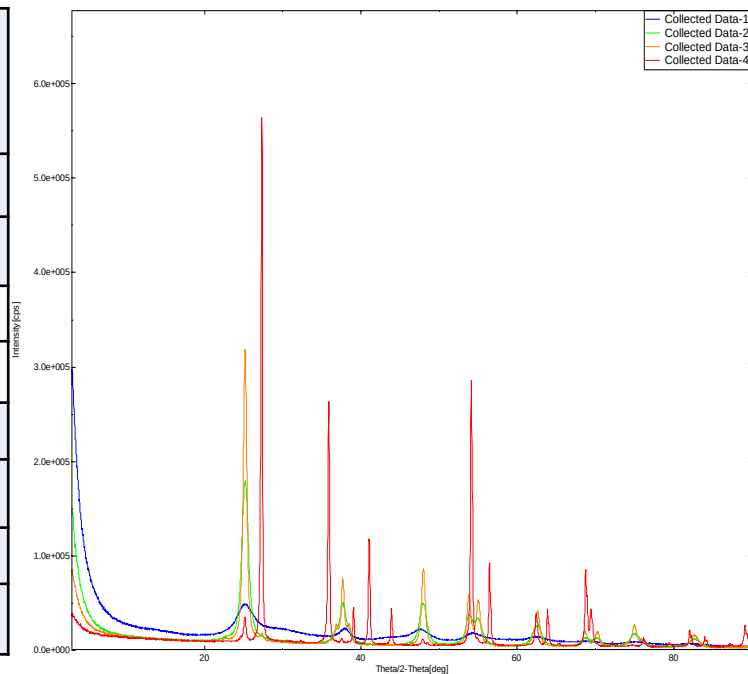
«Термоксид» сорбенты на основе гидроксида титана TiO_2 :
Т-5 содержание ZrO_2 от 2% до 5%,
Т-52 содержание SnO_2 20% (в мол. %).

Внешний вид сорбента Т-5 в зависимости от температуры термообработки

100°C	450°C	600°C	900°C
-------	-------	-------	-------

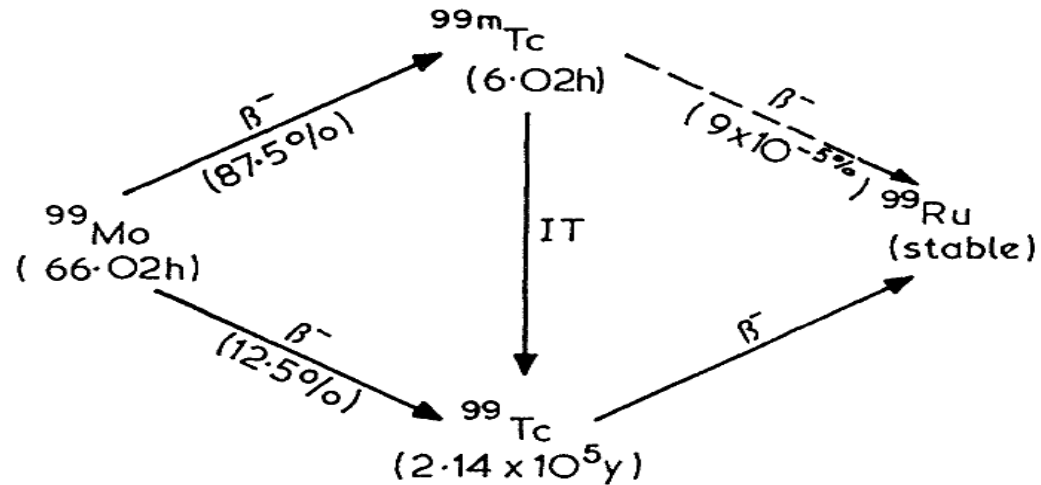
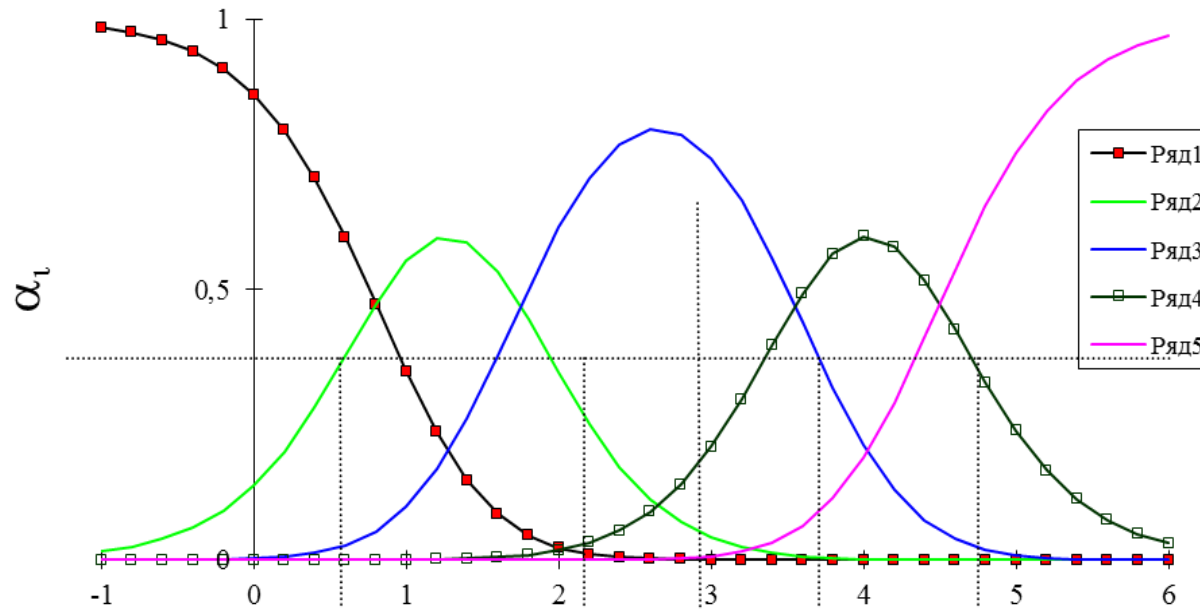
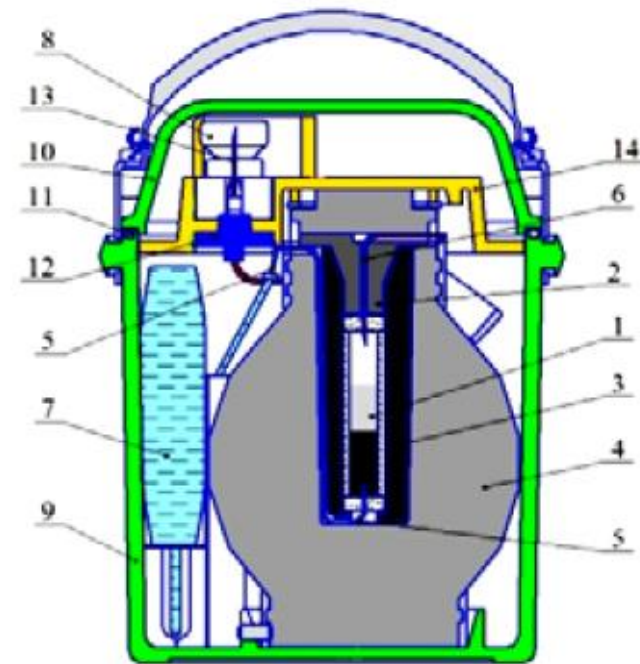


Температура обработки, °С	S, м ² /г	V Σ _{пор} , см ³ /г	S _{пп} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	D _{крист} , нм
100	331,1	0,24	119,0	0,105	3,35	5,43 -
450	118,8	0,244	162	0,26	7,48	8,51 -
600	54	0,197	68	0,205	13,43	18,09 24,05
900	2,67	0,005	1,35	0,004	60,00	35,94 48,21



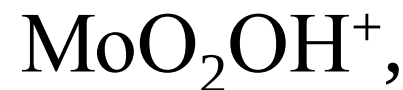
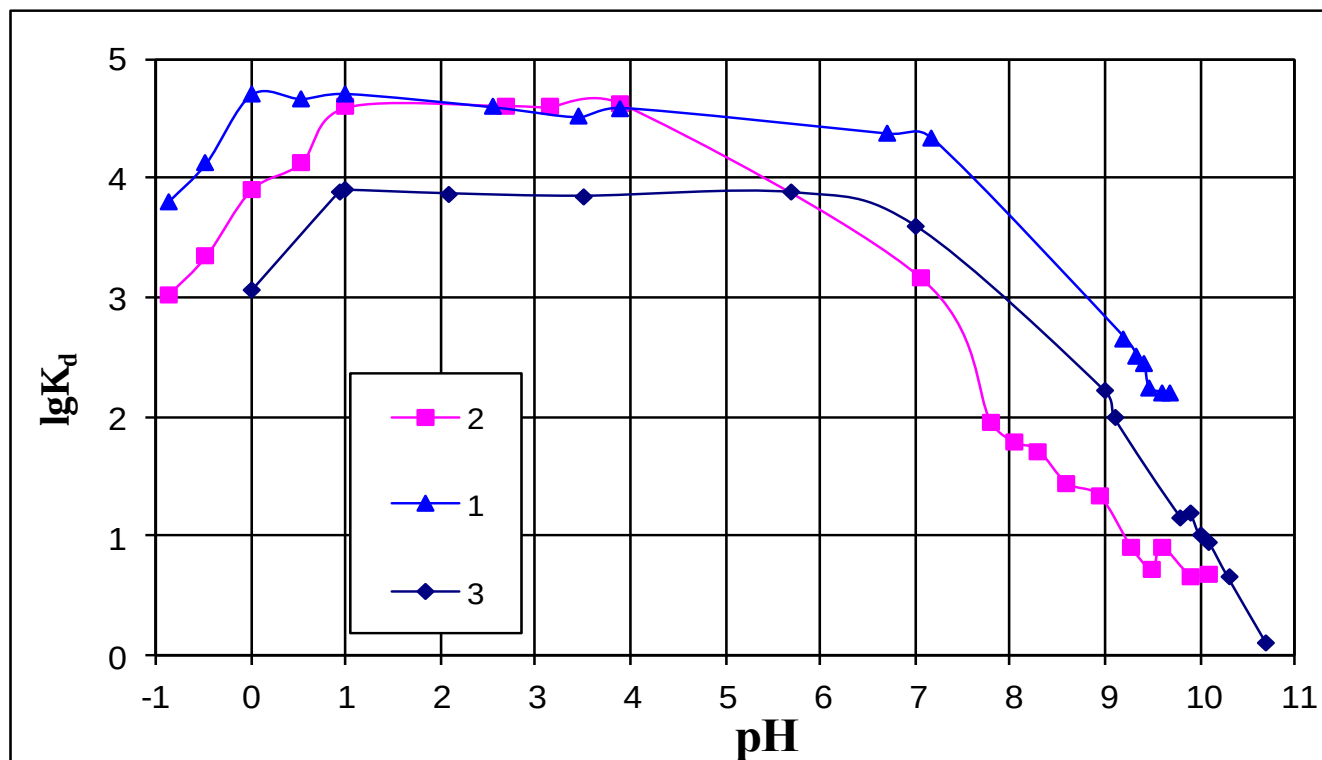
Обменная емкость, рН₀ изоэлектрической точки и показатели рК_г сорбентов Т-5 при различной температуре обработки

Т °С	рН ₀	Обменная емкость, ммоль/г						Показатель рК _г для					
		по катионам			по анионам			кислотных групп			основных групп		
		Г ₁	Г ₂	Г ₃	Г ₄	Г ₅	Г ₆	рК ₁	рК ₂	рК ₃	рК ₄	рК ₅	рК 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

Схема распада ^{99}Mo .Генератор $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 

Распределение ионных форм Mo(VI) в зависимости от концентрации ионов водорода ($\mu=0,1$): 1– MoO_2^{2+} , 2– MoO_2OH^+ , 3– H_2MoO_4 , 4– HMoO_4^- , 5– MoO_4^{2-}

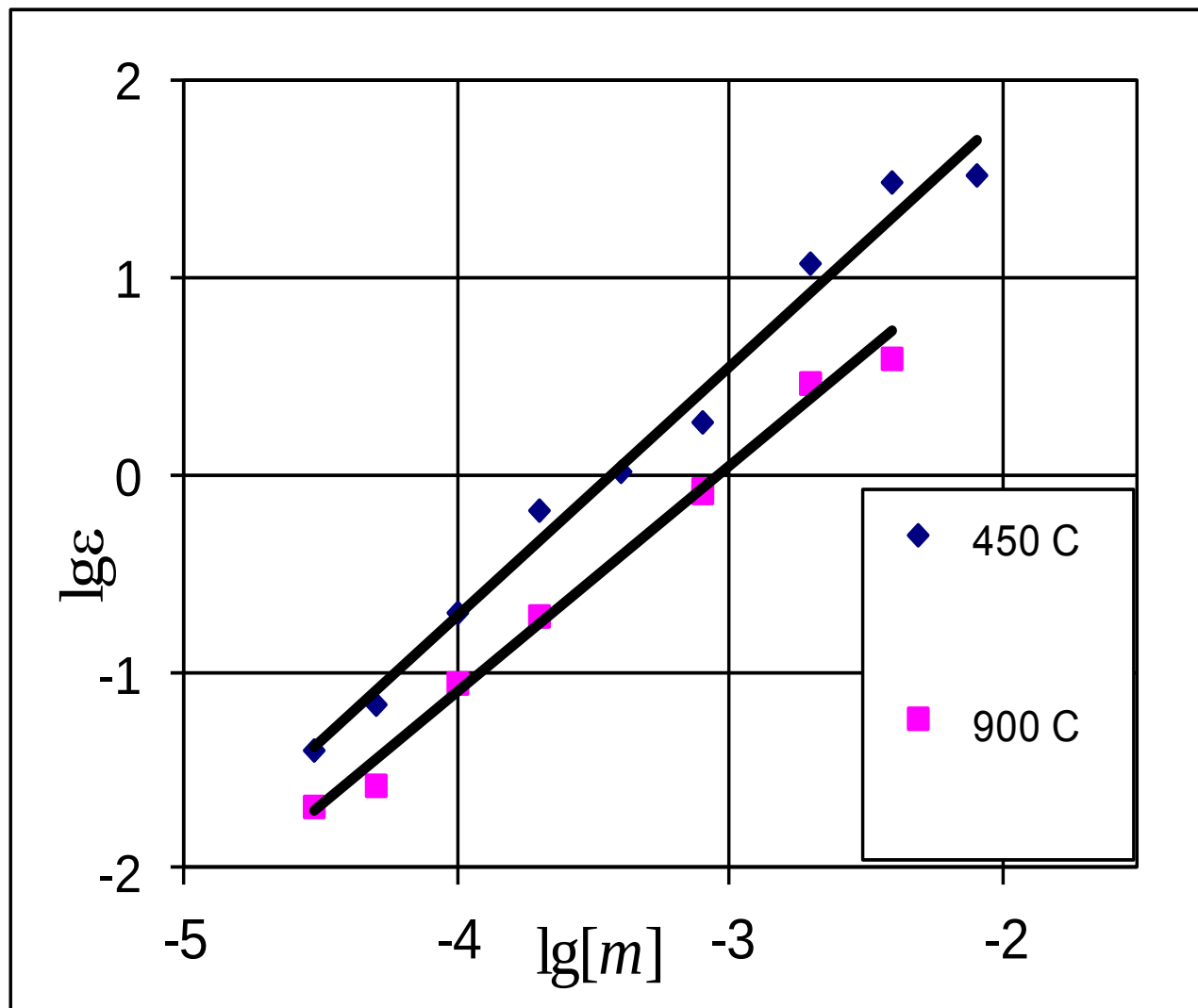
Зависимость k_d молибдена от pH ($\mu \approx 0,5$ М NaNO_3 или $0,5$ М Na_2SO_4):
 1 – NaNO_3 , Т-5 (450); 2 – NaNO_3 , Т-5 (900); 3 – Na_2SO_4 , Т-5 (450)



Параметры уравнений «lg k_d – pH» для сорбента марки Т-5, прокаленного при разных температурах

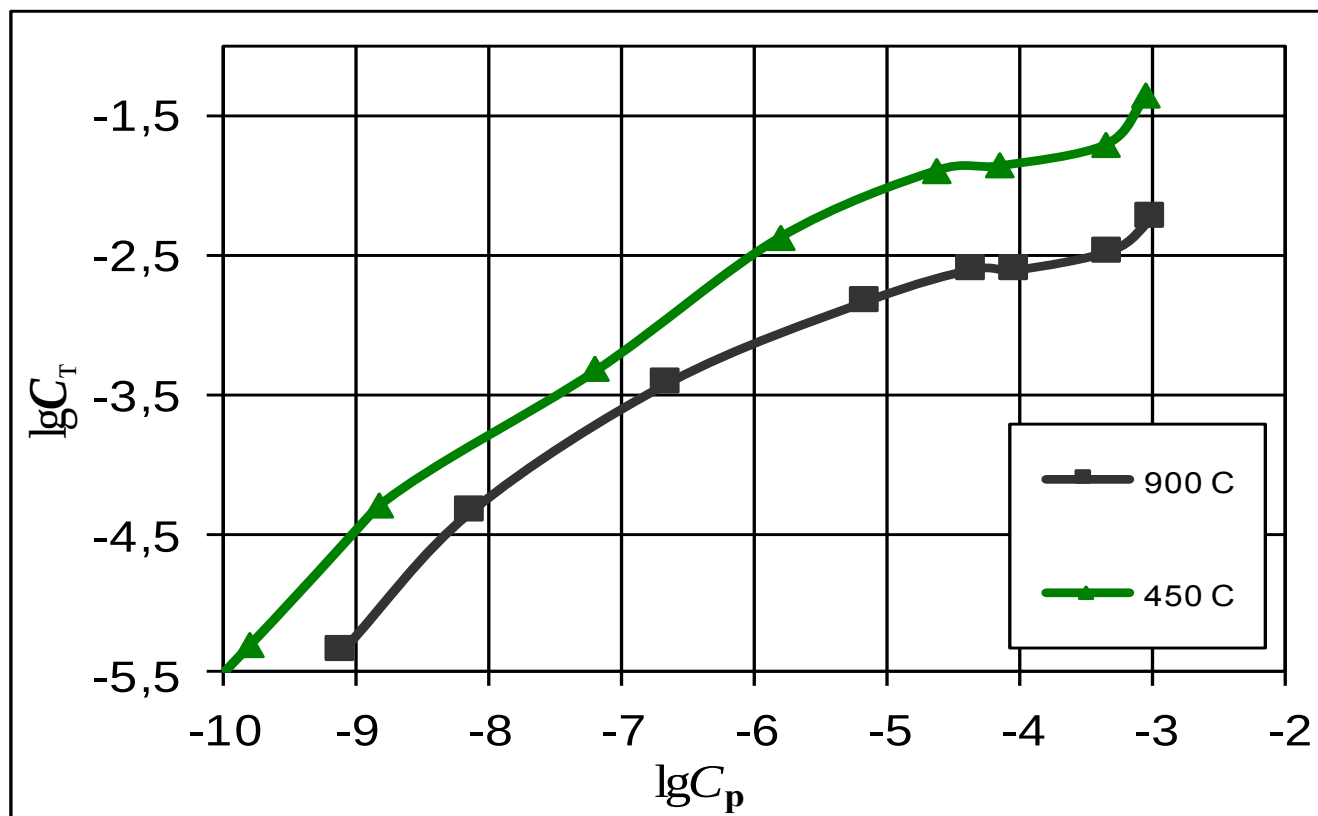
Раствор, сорбент	Левая восходящая ветвь	Правая ниспадающая ветвь
NaNO_3 Т-5(450)	$(1,03 \pm 0,18)\text{pH} + (4,68 \pm 0,47)$	$(-0,79 \pm 0,13)\text{pH} + (9,80 \pm 0,29)$
NaNO_3 Т-5(900)	$(0,83 \pm 0,19)\text{pH} + (3,77 \pm 0,06)$	$(-0,76 \pm 0,15)\text{pH} + (8,09 \pm 0,44)$
Na_2SO_4 Т-5(450)	$(0,88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

Типичные изотермы сорбции ^{99}Mo « $\lg \varepsilon - \lg[m]$ » для сорбентов марки Т-5 прокаленных при разных температурах: (3 М HNO_3 , доля MoO_2^{2+} 0,95)



$$\lg \varepsilon = (1,04 \pm 0,1) \cdot \lg[m] + \lg(3,5 \pm 0,1)$$

$$\lg \varepsilon = (0,98 \pm 0,1) \cdot \lg[m] + \lg(3,0 \pm 0,1)$$

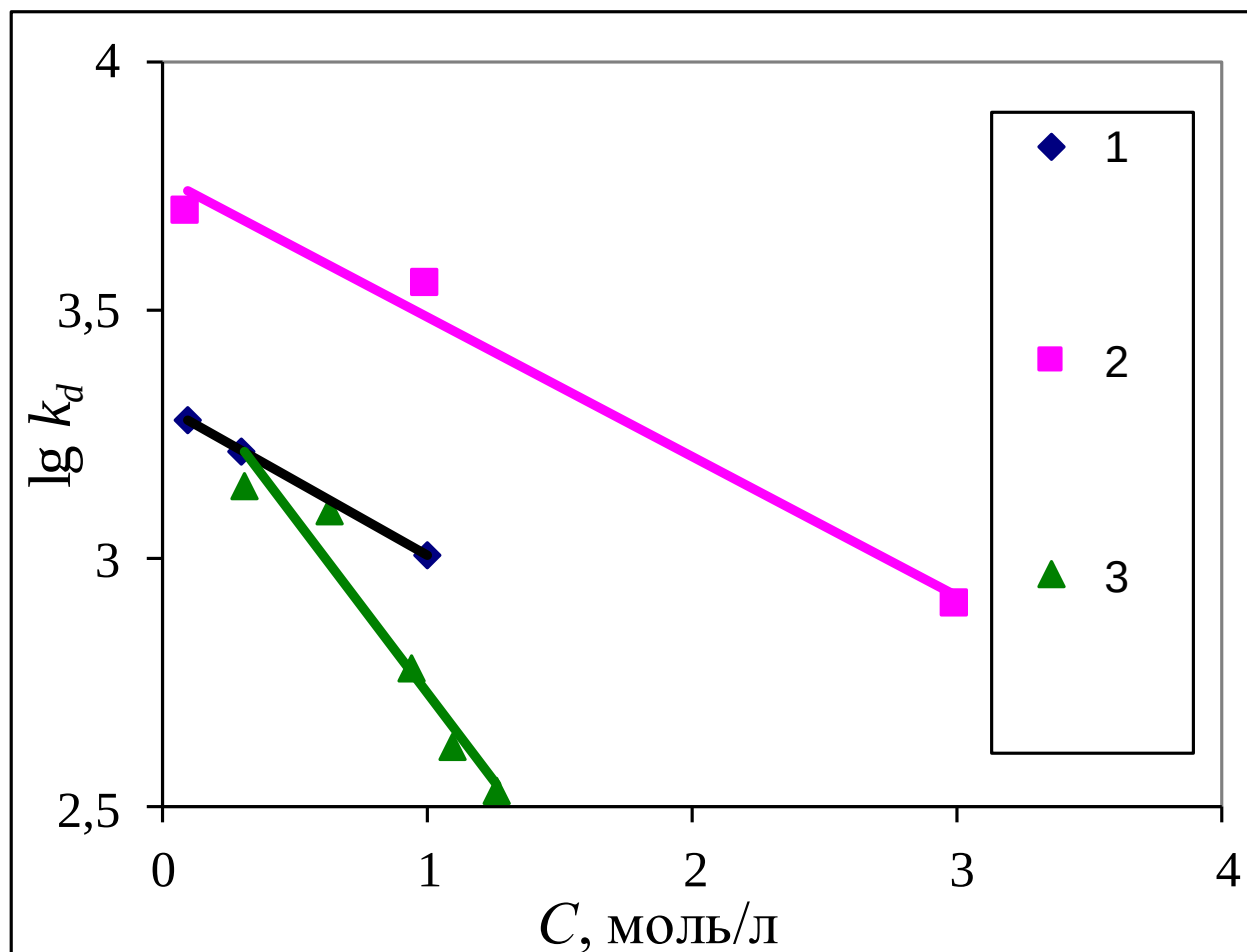


Параметры уравнения «lgC_T = lgk_d + a · lgC_p» для Т-5 в 3 М HNO₃, прокаленного при различных температурах для разных концентрационных диапазонов

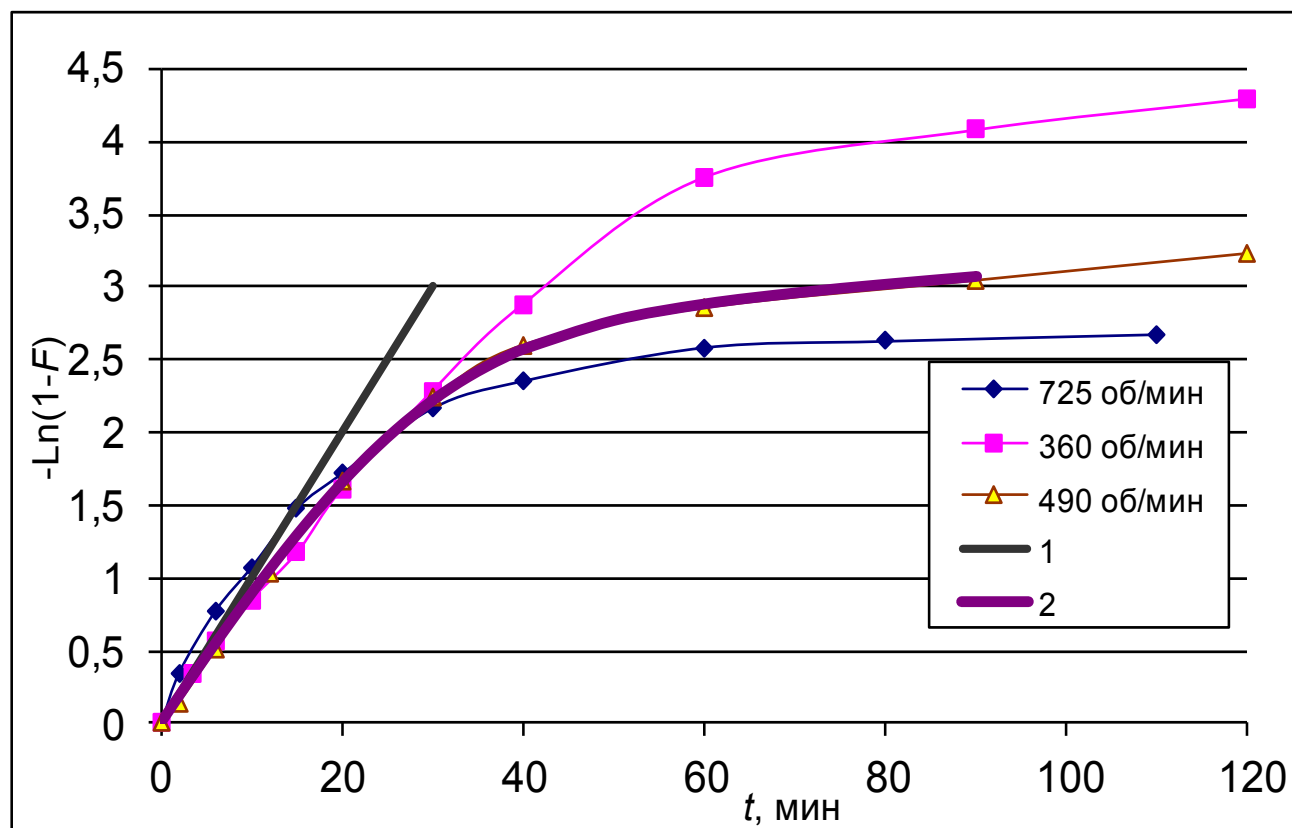
Т °С	lgk _d + a · LgC _p	a		Г, мг Мо/г	S(Mo), м ² /г	S _{уд} , м ² /г
	C _{исх} < 10 ⁻⁵ М	10 ⁻⁵ М < C _{исх} < 2 · 10 ⁻⁴ М	C _{исх} > 2 · 10 ⁻⁴ М			
450	4,80+1,03 LgC _p	(0,56±0,15)	(0,30±0,20)	80	60	160
600		(0,50±0,02)		56	42	42
750		(0,50±0,04)		36	27	27
900	4,00+1,02LgC _p	(0,35±0,05)LgC _p	(0,26±0,15)	13	9,7	3
900			(0,45±0,04)	13	9,7	3

Влияние концентрации солевого фона на величину k_d для молибдена при pH=1, T-5(450):

1—сульфат натрия, 2— сульфат аммония, 3 —сульфат уранила



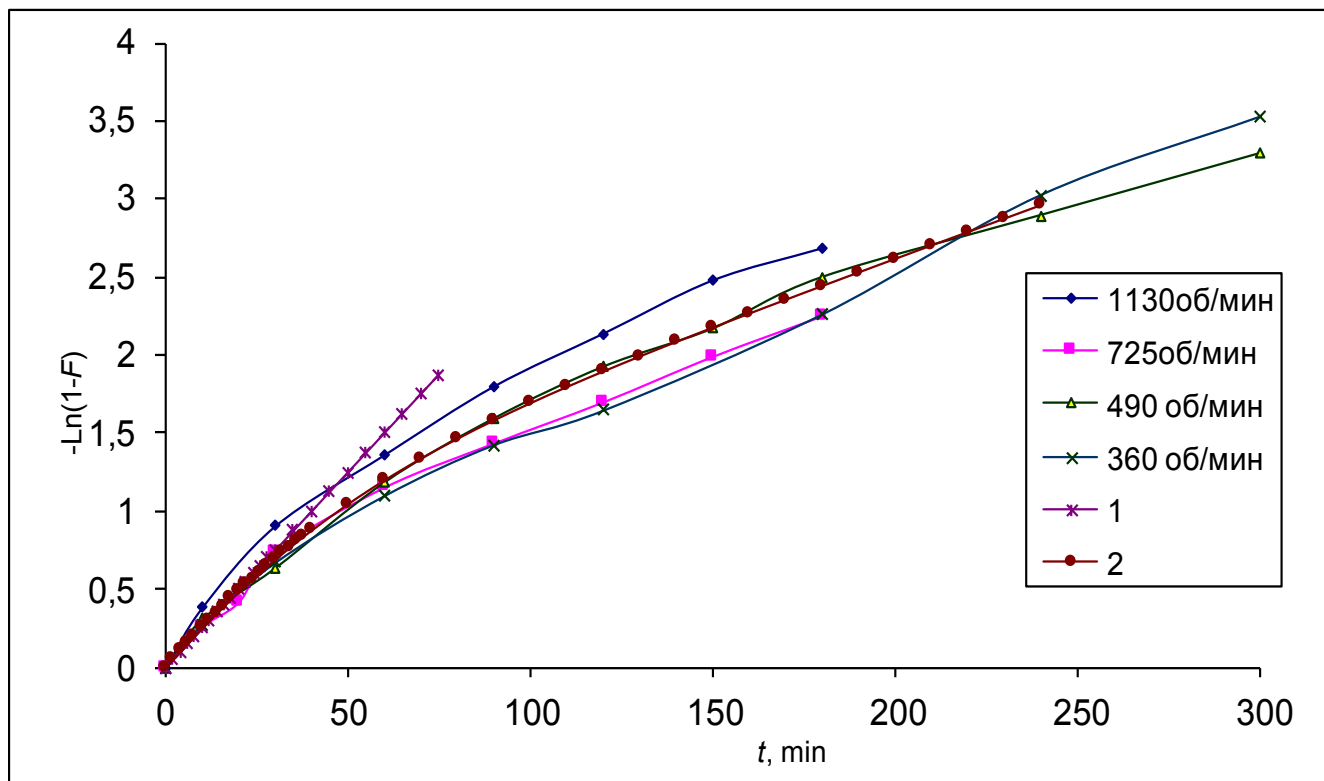
Кинетические зависимости сорбции Мо-99 сорбентом Т-5(450) при различной скорости перемешивания (рН=1, доля MoO_2^{2+} 0,35, 1 М NaNO_3)



Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99

Скор., об/мин	t 0 – 20 мин		t 60 – 120 мин		S	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_1 \pm \Delta \gamma_1$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_2 \pm \Delta \gamma_2$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
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

Кинетические зависимости сорбции Мо-99 сорбентом Т-5(450) при различных скоростях перемешивания (UO_2SO_4 , $C_u=180$ г/л, $\text{pH}=1$)



$$E_a = 50 \pm 10 \text{ кДж/моль}$$

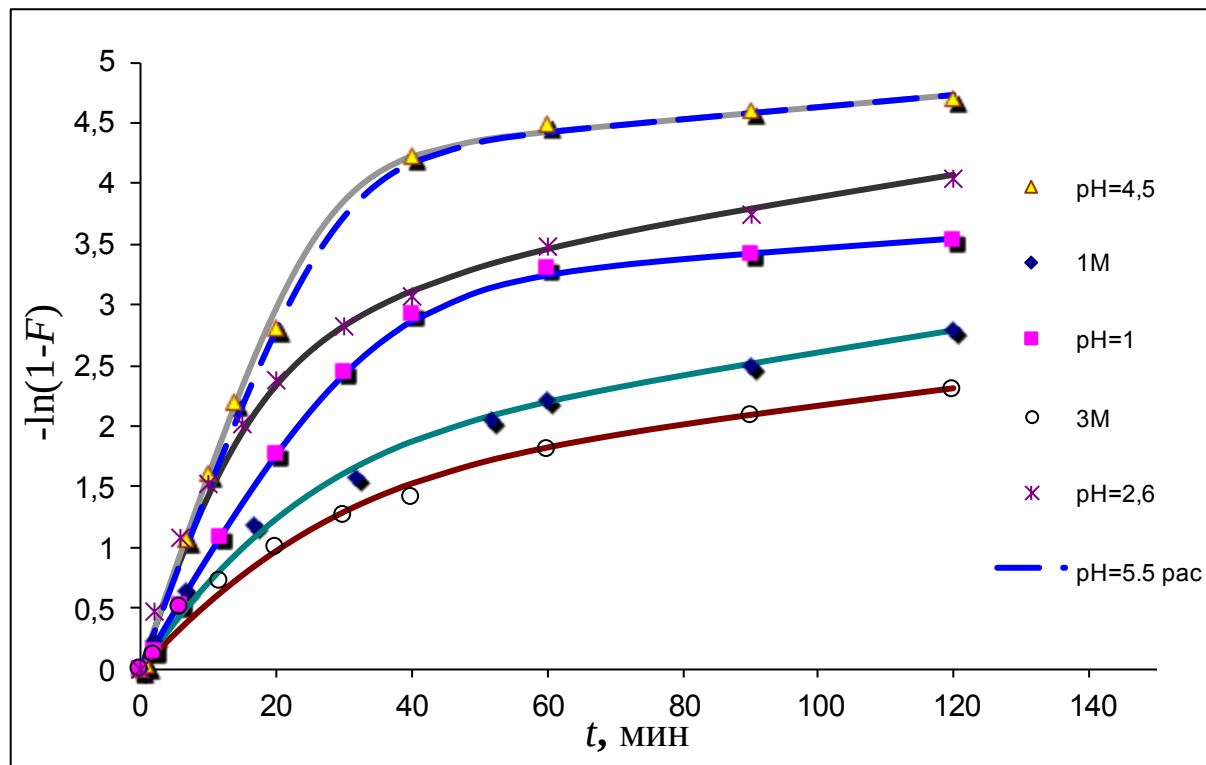
$$E_a = 10 \pm 5 \text{ кДж/моль}$$

Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 из уранилсульфатных растворов

Скор., об/мин	t 0 – 30 мин		t 30 – 300 мин			
	$\gamma_1 \pm \Delta \gamma_1$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_2 \pm \Delta \gamma_2$	$b_2 \pm \Delta b_2$	S	$\exp(-b_2)$
360	$0,02 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	$0,011 \pm 0,001$	$0,40 \pm 0,20$	0,89	0,67
490	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,06$	$0,0085 \pm 0,001$	$0,80 \pm 0,20$	0,87	0,45
725	$0,024 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,009 \pm 0,001$	$0,60 \pm 0,05$	0,80	0,55
1130	$0,029 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,05$	$0,011 \pm 0,002$	$0,76 \pm 0,15$	0,82	0,47

Кинетические зависимости сорбции Мо-99 сорбентом Т-5(450) при различной кислотности раствора (1 М NaNO₃)

12



Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99

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

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

Кислотность раствора	Сорбируемые формы, доля			Несорбируемые формы, доля
3 М	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,05$			MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,95$
1 М	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,14$			MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,86$
pH=1	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,55$	H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,1$		MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,35$
pH=2,6	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,11$	H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,8$	HMoO_4^- $\alpha_3 \approx 0,09$	≈ 0
pH=4,5		H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,05$	HMoO_4^- $\alpha_3 \approx 0,47$	MoO_4^{2-} $\alpha_4 \approx 0,48$
pH=5,5			HMoO_4^- $\alpha_3 \approx 0,1$	MoO_4^{2-} $\alpha_4 \approx 0,9$

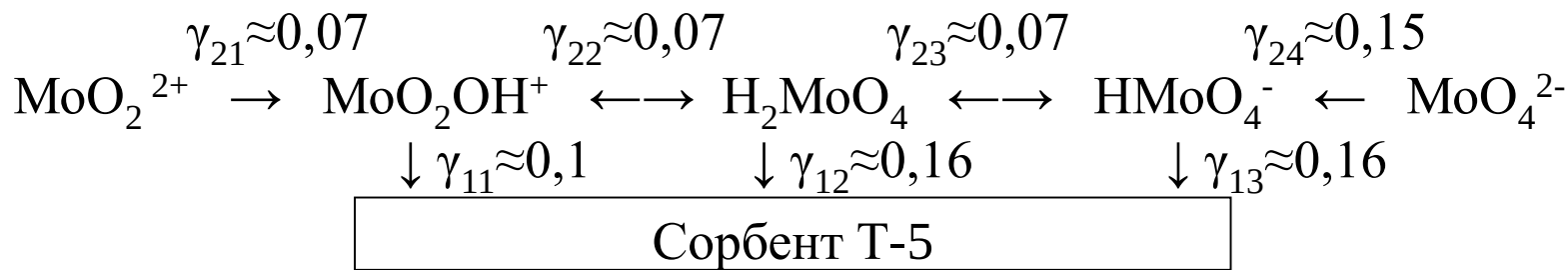
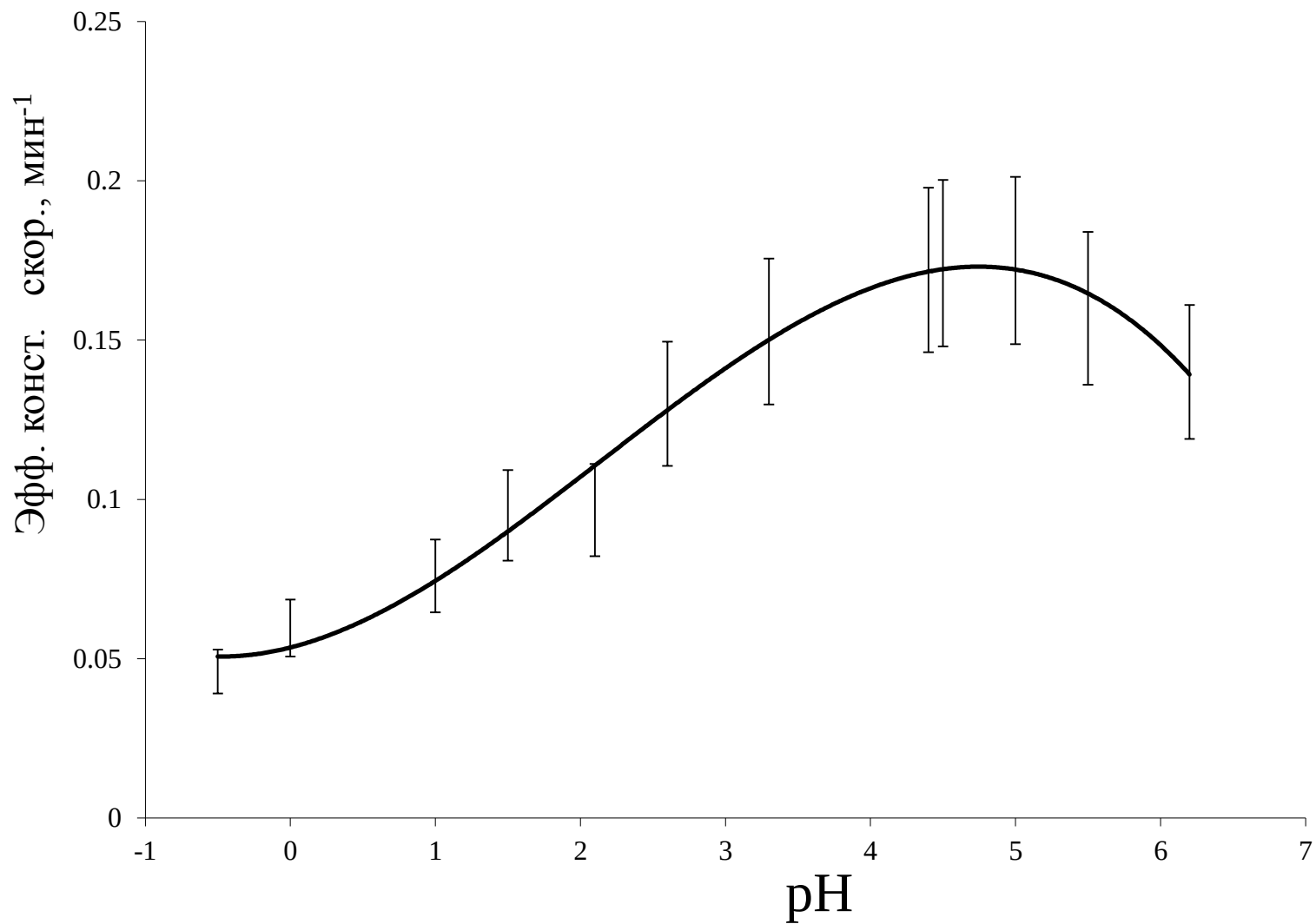
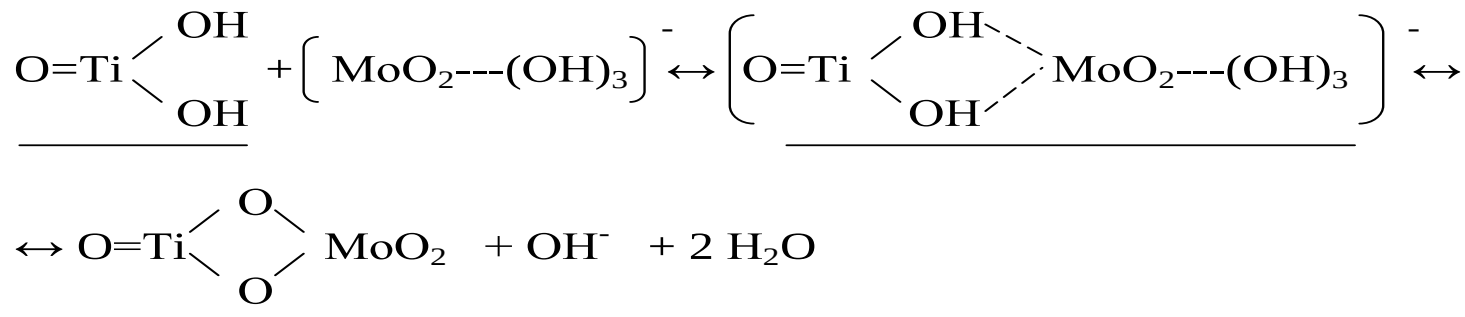
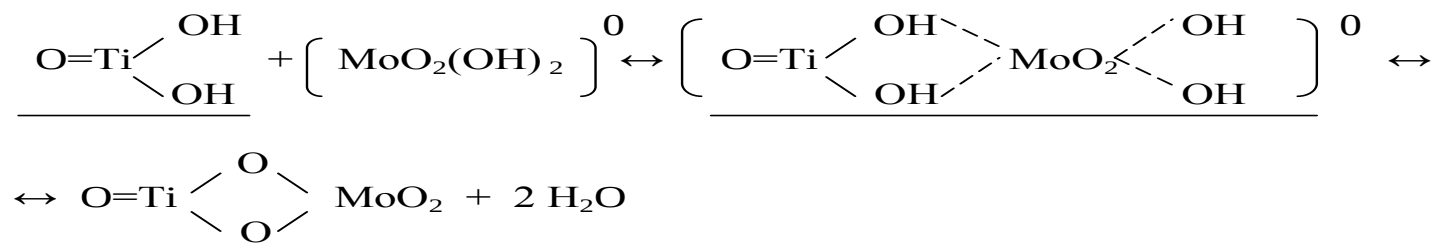
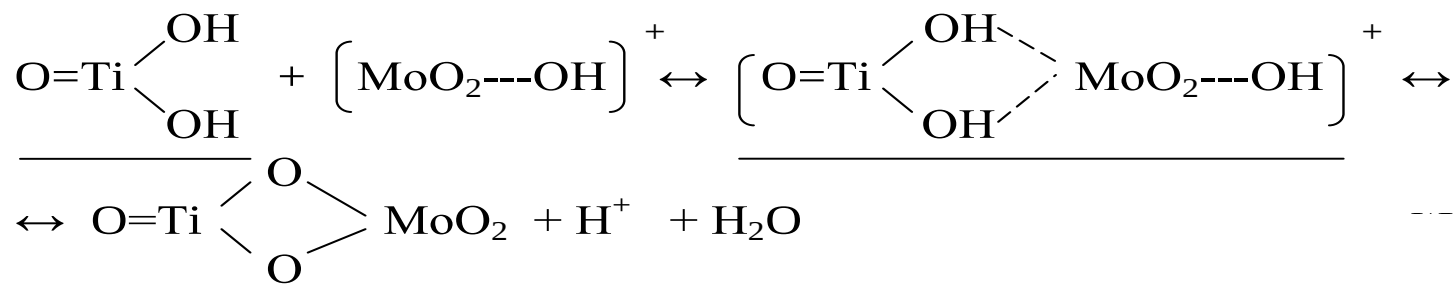


Схема процесса сорбции с указанием значений констант скорости отдельных стадий согласно расчетам и моделям сорбции.

Зависимость эффективной константы скорости сорбции Mo-99 на первой стадии сорбентом Т-5(450) от значений pH (1 М NaNO₃)



По совокупности всех сорбционных экспериментов можно предложить следующую схему сорбции молибдена гидроксидом титана:



Растворение мишени (U-235 90% обогащения), $V \approx 10$ л, U (1-2) г/л, Al до 30 г/л, Hg (3-4) г/л, 3 М HNO_3



Концентрирование 1

Сорбция Mo-99 на Т-5(650), $75 \pm 5^\circ\text{C}$.

Десорбция 3 М HNO_3 урана и ПД

Десорбция 0,5 М NaOH Mo-99 , $75 \pm 5^\circ\text{C}$,



Очистка Mo-99 от йода на сорбенте Т-5(Ag).



Концентрирование 2

Сорбция Mo-99 на сорбенте Т-5(650) после
нейтрализации до $\text{pH} = 0-0,5$, $75 \pm 5^\circ\text{C}$

Десорбция 3 М HNO_3 ПД

Десорбция 0,5 М NaOH Mo-99 , $75 \pm 5^\circ\text{C}$,



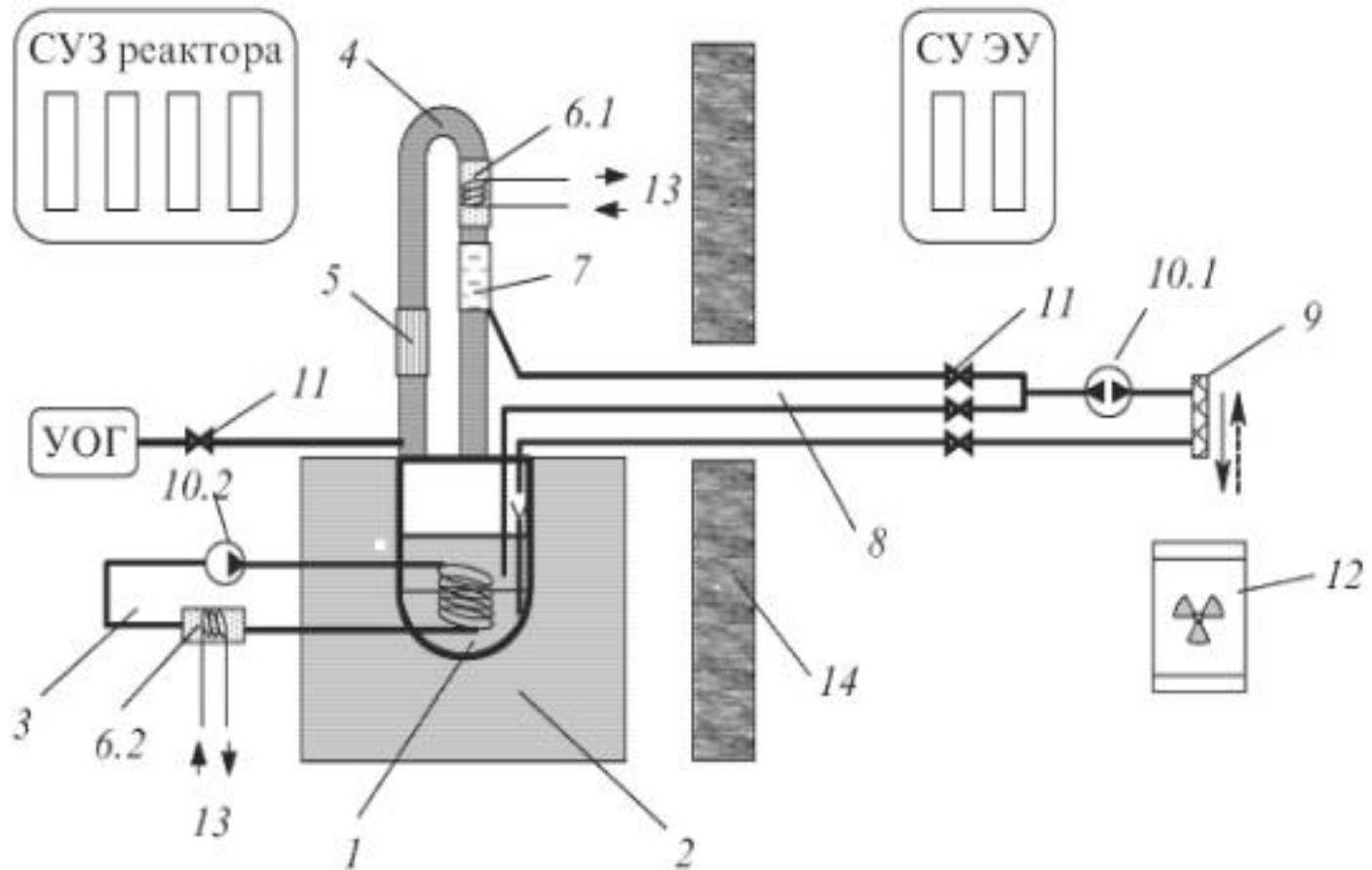
Концентрат Mo-99 в щелочном растворе
 $V = 60$ мл

Время всех
операций 8–9 ч

Выход Mo
более 0,85.

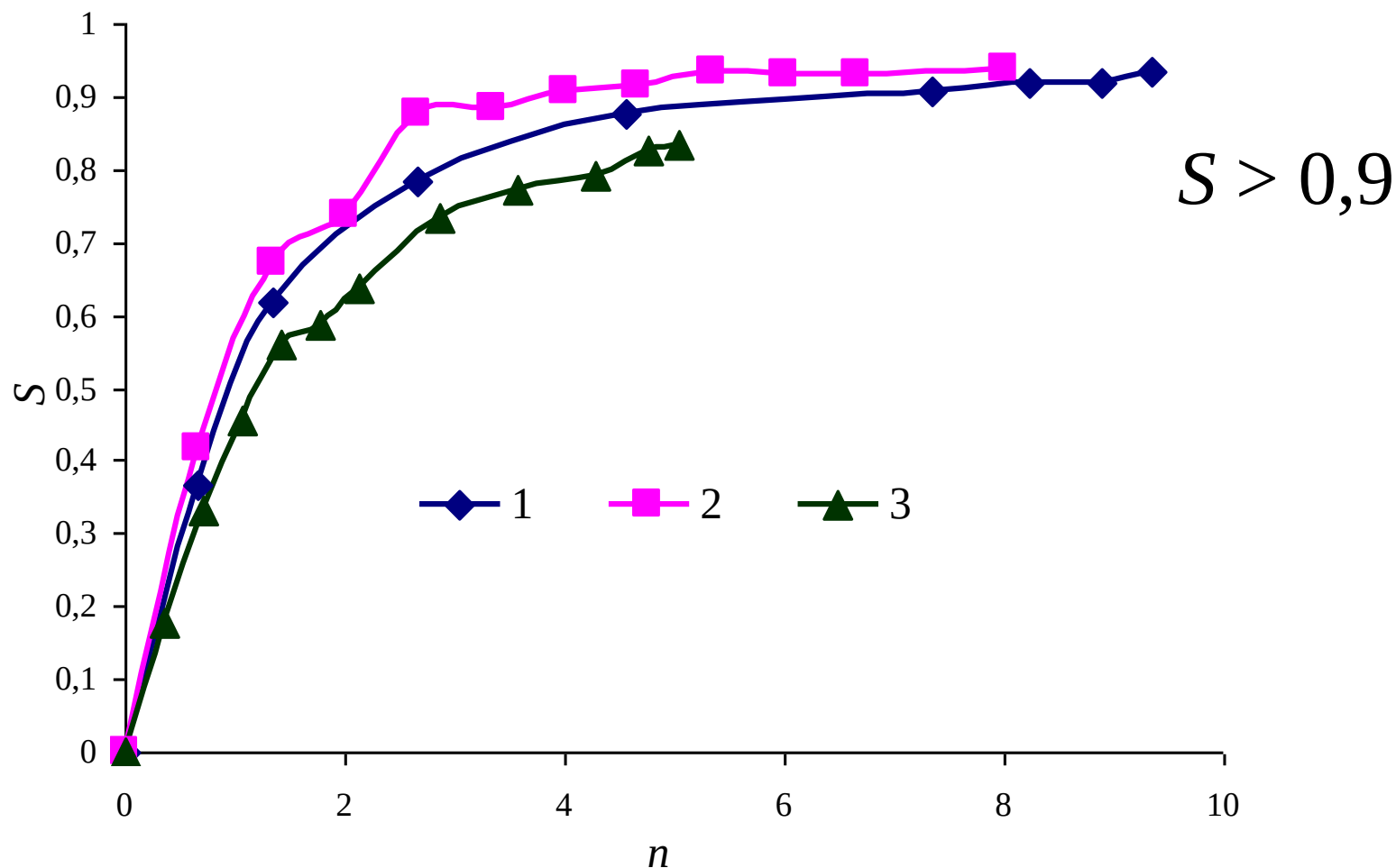
$K_{\text{оч}} = 10^5$,
по I и Ru

Технологическая схема реакторной установки «Аргус» НИЦ «КИ» с экспериментальным устройством для наработки ^{99}Mo .



- мощность 20 кВт,
- объём активной зоны 21,1 литра
- концентрация уранилсульфата 81,3 г/л,
- кислотность раствора $\text{pH} = 1$
- обогащение по ^{235}U 90%

Сорбция Мо-99 из раствора сульфата уранила с $\text{pH}=1$ и $C_u=80$ г/л в режиме рециркуляции сорбентом Т-5(450), 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



Накопление Мо-99 в растворном топливе реактора «Аргус»: $C_u = 81,3$ г/л, pH=1, U-235-90%, $V_o=21$ л



Концентрирование 1

Сорбция Мо-99 из растворного топлива реактора на сорбенте Т-5(450) в режиме рециркуляции



Регенерация урана

Насыщенный сорбент Т-5 $C_u \approx 30$ мг/г направляется на следующий цикл выделения Мо-99



Десорбция 0,1М H_2SO_4 урана и ПД



Нейтрализация элюата до pH=2,15 и сорбция урана на сорбенте Т-5 в режиме рециркуляции

Десорбция 1 М NaOH Мо-99,



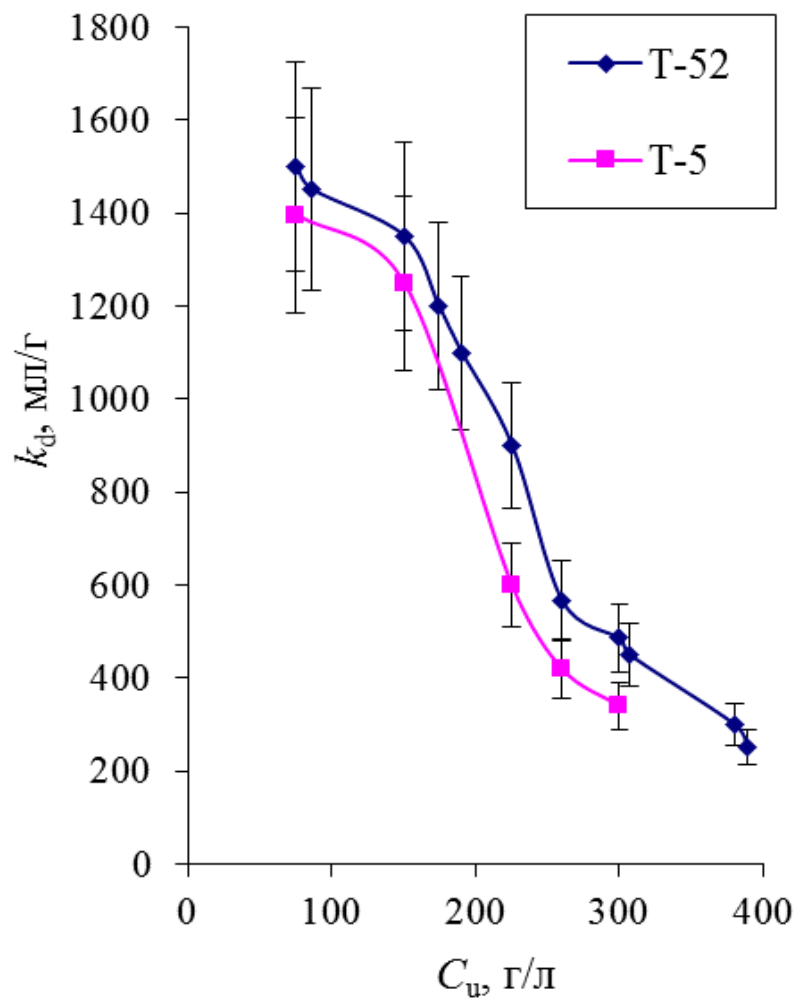
Концентрирование 2

Концентрат Мо-99 в растворе 1 М NaOH $V=250$ мл

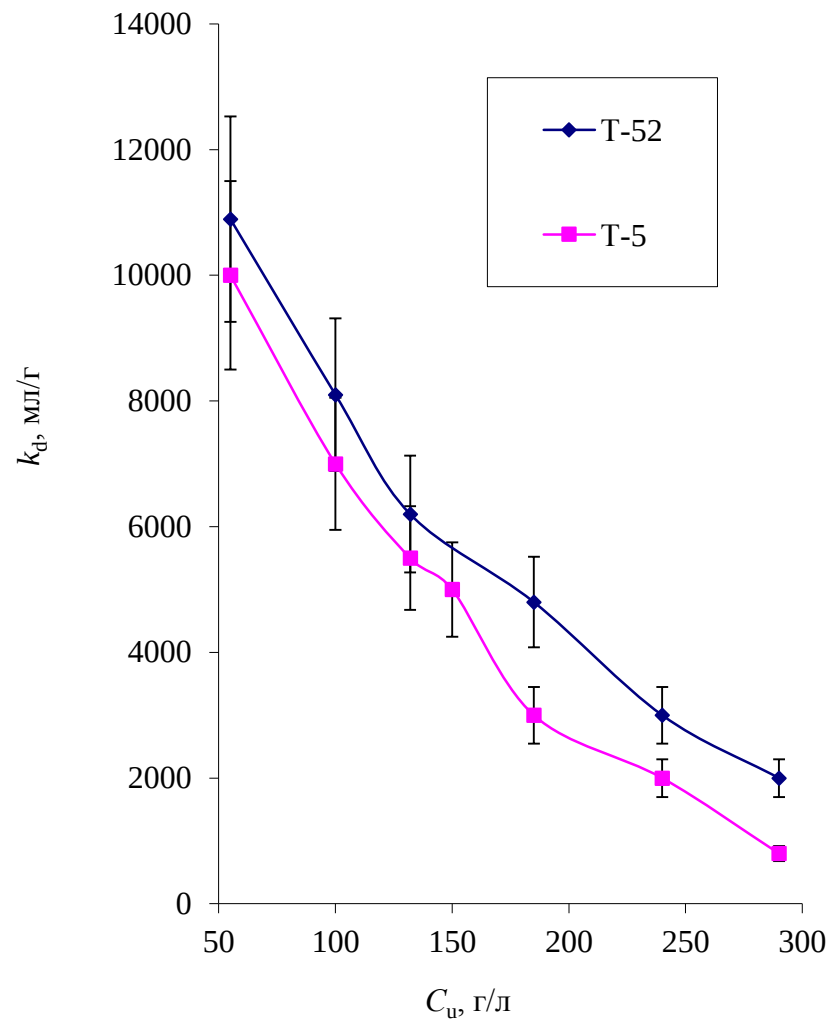
потери урана
< 0.01%

Нуклид	Содержание примесей	
	Международные требования	Образец
α -активность $\alpha/^{99}\text{Mo}$	$<1.0 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-10}$
β -активность $^{89}\text{Sr}/^{99}\text{Mo}$ $^{90}\text{Sr}/^{99}\text{Mo}$	$<6.0 \cdot 10^{-7}$ $<6.0 \cdot 10^{-8}$	$6.4 \cdot 10^{-9}$ $6.4 \cdot 10^{-10}$
γ -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 γ -, β - (β -, γ -) $_{\Sigma}/^{99}\text{Mo}$ $^{132}\text{Te}/^{99}\text{Mo}$ $^{133}\text{I}/^{99}\text{Mo}$ $^{125}\text{Sb}/^{99}\text{Mo}$	$<1.0 \cdot 10^{-4}$	$<1.0 \cdot 10^{-4}$ $4.4 \cdot 10^{-5}$ $3.4 \cdot 10^{-7}$ $2.7 \cdot 10^{-7}$

Зависимость коэффициента распределения Мо-99 от концентрации урана в растворном топливе при $pH=1$, $T_{\text{сopб}}=450^{\circ}\text{C}$



- сульфатное,



- нитратное топливо.

Сопоставление различных вариантов растворного реактора для наработки и выделения Мо-99:

- загрузка $\sim 2,0$ кг U-235
- удельное тепловыделение ~ 2 кВт/л

№	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_2SO_4	190	T-5	1000	0,28
2	«Аргус-М»	360	20	24	UO_2SO_4	540	T-52	400	0,16
3	100	200	20	50	UO_2SO_4	350	T-52	1200	0,11
4	100	200	20	50	$UO_2(NO_3)_2$	100	T-52	4500	0,025
5	200	100	20	100	UO_2SO_4	645	T-52	1400	0,16
6	200	100	20	100	$UO_2(NO_3)_2$	112	T-52	8000	0,028

* Масса сорбента (m , г) требуемая для достижения степени сорбции Мо не менее 90%

Технологические операции по выделению и очистке Мо-99 из топливного раствора

23

Накопление Мо-99 в растворном реакторе на НОУ топливе:
 $W=100$ кВт, $C_u=200$ г/л, $pH=1$, U-235 20%, $V_o=50$ л;



Концентрирование 1

Сорбция Мо-99 на сорбенте Т-52(450) в режиме рециркуляции, $75 \pm 5^\circ\text{C}$.

Десорбция 1 М HNO_3 урана и ПД

Десорбция 0,5 М NaOH Мо-99, $75 \pm 5^\circ\text{C}$,



Очистка Мо-99 от йода на сорбенте Т-5(Ag).



Концентрирование 2

Сорбция Мо-99 в режиме рециркуляции на сорбенте Т-52(450) после нейтрализации до $pH=1$, $75 \pm 5^\circ\text{C}$

Десорбция 0,1 М H_2SO_4 ПД

Десорбция 0,5 М NaOH Мо-99, $75 \pm 5^\circ\text{C}$,



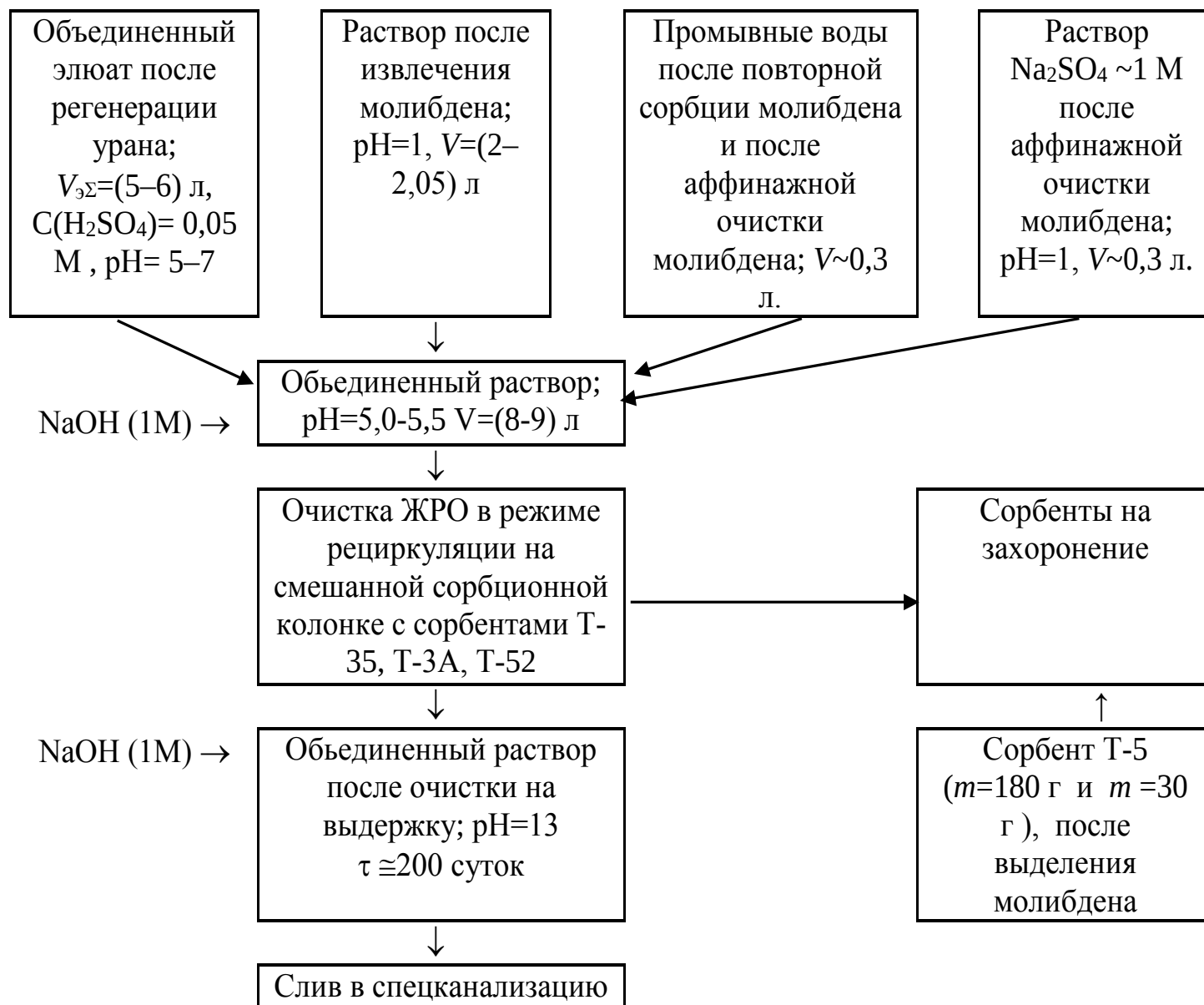
Концентрат Мо-99 в щелочном растворе
 $V=180$ мл

Время всех операций 19 ч

Выход Мо более 0,80

$K_{оч}=10^5$,
по I и Ru

Технологические операции по переработке жидких радиоактивных отходов гомогенного реактора «Аргус»



ВЫВОДЫ

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 $\text{pH}=1\div 7$ 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.

Для сорбентов Т-5, Т-52 в зависимости от концентрации молибдена получены и подтверждены две группы значений $k_d \approx 10^4$ мл/г, при концентрации меньше 10^{-5} М, и $k_d=1000\text{--}2000$ мл/г при концентрации 10^{-5} М для азотнокислых (1-3 М) и сернокислых растворов (0,1 М). Для сорбента Т-5 наблюдается независимость емкости по молибдену в широкой области значений кислотности и природы раствора ~ 1 ммоль/г. Сорбент Т-5 характеризуется высокой термической устойчивостью обменных гидроксильных групп, так сорбент, прокаленный при 900°C сохраняет часть ёмкости при сорбции молибдена.

В нитратных и особенно 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. Высказано предположение, что природа процесса торможения на втором этапе в сульфатных и нитратных растворах одинакова.

Максимум скорости сорбции Мо гидроксидом титана в зависимости от величины pH азотнокислого раствора ($\sim 5,0$) наблюдается при минимальном отрицательном заряде сорбата и близок к величине pH изоэлектрической точки сорбента.

По результатам всех сорбционных экспериментов предложена схема сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана.

С использованием оригинальной методики показано, что в отсутствие окислительно-восстановительных реакций максимальная степень перехода йода в газовую фазу наблюдается для сернокислых и азотнокислых растворов при $\text{pH} \leq 1,5$.

Изучено сорбционное поведение радионуклидов йода и рутения при получении концентратов Мо.

Предложена дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на сорбенте Т-5(Аg), позволяющая увеличить чистоту концентрата молибдена по йоду в 20 раз.

Разработана технологическая схема получения концентрата Мо-99 из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбентов Т-5. В двухстадийной схеме выделения молибдена возможны следующие $K_{\text{оч}}$: для йода и рутения не менее 10^5 , при выходе молибдена в конечный концентрат не менее 0,85.

Разработана технологическая схема выделения препарата Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус». Показана работоспособность разработанной технологической схемы, выход Мо-99 при выделении из растворного топлива более 0,90, а по всей технологической схеме выход Мо-99 составляет 0,70. Результаты анализа, полученного Мо-99 соответствует международным требованиям по радионуклидной чистоте.

Выбран перспективный сорбент Т-52 для технологии извлечения Мо-99 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. Показана необходимость применения комплексного подхода при проектировании гомогенного растворного реактора и разработке технологии выделения Мо-99.

Предложен оптимальный состав растворного топлива коммерческого реактора для производства ^{99}Mo исходя из планируемой мощности 100 кВт: сернокислый раствор урана (20% U-235) с концентрацией 200 г/л и 0,1 моль/л по серной кислоте.

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

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!