

Профессор
И.Н.Бекман

ТЕХНЕЦИЙ

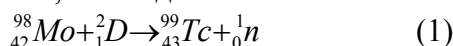
Учебное пособие

Лекция 4. ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНЕЦИЯ

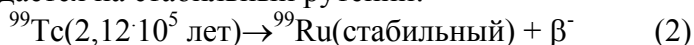
В этой лекции мы рассмотрим методы производства двух изотопов технеция с одинаковым массовым числом: долгоживущего ^{99}Tc и короткоживущего $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Единственным методом получения технеция являются ядерные реакции.

Технеций-99 можно наработать на циклотроне по ядерной реакции, происходящей при облучении дейтонами, ускоренными до высокой энергии, молибденовой мишени:

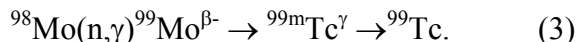


Образующийся ^{99}Tc распадается на стабильный рутений:



Однако, в технологии такой процесс не используется.

Изотопы технеция можно получить облучением молибденсодержащих образцов в потоке медленных нейтронов



В качестве мишени используют килограммовые количества либо спектрально чистого MoO_3 , либо металлического молибдена. Мишень облучают в реакторе в течение одного года и выдерживают для полного распада материнского ^{99}Mo . В результате при облучении 1 кг молибдена потоком $8 \cdot 10^{13}$ нейтр-см $^{-2}$ -с $^{-1}$ удастся накопить до 60 мг Тс. Выделение Тс необходимо проводить в камерах с дистанционным управлением «горячей» лаборатории, а выход остается небольшим.

В настоящее время более удобным способом является выделение технеция в процессе переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), поскольку технеций является продуктом деления и накапливается при облучении ядерного топлива в реакторе. Накопление Тс зависит от природы делящегося нуклида, глубины выгорания топлива и достигает ~ 1 кг на 1 т топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Выход ^{99}Tc в процессе деления ^{235}U или ^{239}Pu составляет около 6.1%. Среди продуктов деления урана были обнаружены и другие изотопы Тс с массовыми числами от 99 до 110 включительно, которые получают вследствие β -распада или нейтронного захвата. Однако их выход при работе ядерного реактора незначителен.

Целевая наработка ^{99}Tc ведётся переработкой отработанного уранового топлива. Изотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ получают облучением реакторными нейтронами высоко обогащённого по ^{235}U (оружейного) урана с последующим извлечением технеция из продуктов деления урана, облучением нейтронами молибдена, обогащённого по стабильному изотопу ^{98}Mo или в нейтронных генераторах с использованием в качестве материнского нуклида изотопа ^{99}Mo .

Другие изотопы технеция либо выделяются из продуктов деления либо получают облучением подходящего материнского изотопа нейтронами. Так, синтез ^{97}Tc ведут облучением ^{96}Ru нейтронами.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Технеций-99 из ОЯТ энергетических реакторов для целей продажи или практического использования нарабатывают только по спец. заказу. Обычно технеций выделяют не ради него самого, а ради избавления от него радиоактивных отходов. Произведённый таким образом технеций либо уничтожают трансмутацией, либо захоранивают.

1.1 Образование изотопов технеция в урановом топливе

Многие изотопы технеция (в том числе - долгоживущий ^{99}Tc) образуются при делении под действием тепловых нейтронов таких нуклидов, как ^{232}Th , ^{233}U и ^{238}U . Так, ^{99}Tc может накапливаться в ядерных реакторах в количестве нескольких кг/год.

У образующихся при делении урана изотопов есть избыток нейтронов и в результате бета-распада или испускания нейтронов они переходят в другие элементы, давая начало цепочкам радиоактивных превращений. В некоторых таких цепочках образуются изотопы технеция:

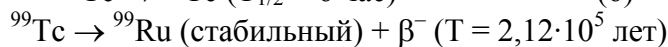
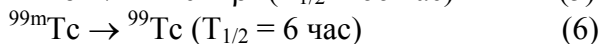
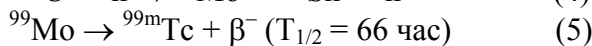
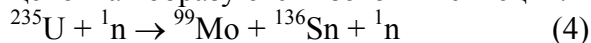


Табл. 1. Выход изотопов технеция при делении ^{235}U .

Изотоп	Выход, %
^{99}Tc	6,06
^{101}Tc	5,6
^{105}Tc	4,3
^{103}Tc	3,0
^{104}Tc	1,8
^{106}Tc	0,9
^{107}Tc	0,19

Табл. 2. Выход ^{99}Tc при делении ядер U, Pu и Th нейтронами различной энергии.

Делящийся изотоп	Нейтроны	Выход, %
^{233}U	Тепловые	4,8
^{235}U	Тепловые	6,06
	14 МэВ	5,17
^{238}U	Быстрые	6,3
^{239}Pu	Быстрые	5,9
	Тепловые	5,9
^{232}Th	Тепловые	2,7
	8 МэВ	3,1

Основным источником получения ^{99}Tc является атомный реактор; выход этого изотопа при делении ^{235}U на медленных нейтронах составляет 6,2%. В реакторе мощностью порядка 300 МВт ежегодно накапливается около 3 кг технеция. Деление 1 грамма ^{235}U в ядерных реакторах приводит к 27 мг ^{99}Tc . На килограмм продуктов деления урана приходится 10 г элемента №43. (Выход ^{99}Tc при делении ^{235}U составляет 6,06%, ^{233}U – 4,9%, ^{239}Pu – 6,21%). С наибольшим выходом образуются ^{99}Tc (6,06%), ^{101}Tc (5,6%), ^{102}Tc (4,3%). В реакторе мощностью $2,8 \cdot 10^5$ кВт образуется 3 кг Тс ежегодно. По другим данным при работе атомного реактора мощностью 1000 МВт, образуется 25 мг ^{99}Tc в сутки. Отработанное топливо энергетического реактора содержит примерно 1 кг/т.

Ядерный реактор мощностью 3500 МВт (тепл) производит 100 г ^{99}Tc в день или 6 ТБк (10 кг) $^{99}\text{Tc}/\text{ГВт}(\text{тепл})$ в год.

Исходное урановое топливо содержит ^{235}U 3,2 вес%, в отработанном топливе 0,84 вес%. Изотопы технеция с $A > 99$ распадаются за 150 дн после извлечения топлива из реактора.

^{99}Tc – основной изотоп технеция, производимый в ядерном топливном цикле. Он с высоким выходом (атом%) образуется при делении тепловыми нейтронами ^{233}U (4,8) и ^{239}Pu (5,9) и быстрыми нейтронами ^{239}Pu (5,9), ^{238}U (6,3) и ^{232}Th (2,7). Удельная радиоактивность ^{99}Tc , нормированная на топливо с выгоранием 33000 МВт(темп) день на тонну урана составляет 14,5 Ки/т или 0,85 кг/т урана.

Мировое производство технеция достигает нескольких тонн в год. Холодный технеций, ^{99}Tc , в настоящее время не находит практического применения, в то время как горячий, $^{99\text{m}}\text{Tc}$, широко используется в ядерной медицине.

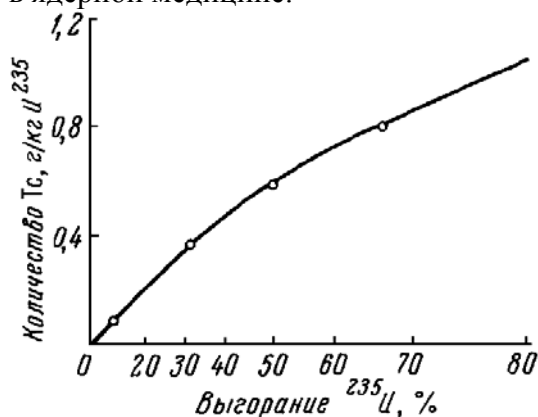


Рис. 1. Зависимость количества образующегося в ядерном реакторе изотопа ^{99}Tc от степени выгорания ^{235}U .

Получение долгоживущего изотопа ^{99}Tc в весовых количествах осуществляется выделением его из смеси продуктов деления. Этот источник получения технеция является наиболее эффективным и дешевым, так как при делении ядерного горючего образуются изотопы технеция с высокими выходами (Табл. 2).

При длительной работе ядерного реактора технеций накапливается в нем не только за счет деления ^{235}U , но и за счет

деления образующихся в реакторе значительных количеств ^{239}Pu и ^{241}Pu . Общее количество образующегося технеция можно рассчитать по уравнению

$$N = \frac{99 \cdot 10^3 N_0 \sigma_f (1 + \beta) \delta [1 - e^{(\sigma_c - \sigma_f) \psi t}] e^{-\sigma_f \psi t}}{6,02 \cdot 10^{23} 100 (\sigma_c - \sigma_f)}, \quad (7)$$

где N - количество технеция, $\text{мг/кг } ^{235}\text{U}$; N_0 - количество ядер ^{235}U в 1 кг урана; σ_c , σ_f - сечения захвата и деления ^{235}U , соответственно, усредненные по спектру нейтронов реактора; σ_f - сечение захвата ^{99}Tc ; β - отношение числа делений ^{239}Pu и ^{241}Pu к числу делений ^{235}U ; δ - выход технеция при делении ^{235}U , %; ψt - интегральный поток нейтронов.

В атомном реакторе накапливаются значительные количества ^{99}Tc . Как следует из **Рис. 1**, уже при 50%-ном выгорании ^{235}U образуется около 600 мг ^{99}Tc на каждый килограмм ^{235}U . Согласно другим данным, получение в ядерном реакторе 10 кг Pu приводит к накоплению приблизительно 150 г Tc, а при работе реактора мощностью 10^5 кВт образуется в сутки приблизительно 100 г Pu и 2,5 г Tc. Для оценки накопления технеция в продуктах деления в зависимости от мощности реактора можно применить упрощенную формулу

$$N = 28 P \cdot t, \quad (8)$$

где N - количество образовавшегося Tc, мг; P - мощность реактора, МВт ; t - время работы реактора, дни.

Согласно формуле (8), в реакторе мощностью $2,85 \cdot 10^5 \text{ кВт}$ образуется ежедневно 8 г или ежегодно 3 кг Tc.

Значительные количества технеция попадают в сбросные растворы при переработке ядерного горючего. В некоторых странах часть таких производственных растворов - отходов атомной промышленности - используется для получения технеция. Содержание технеция в них составляет 5-50 мг/л . Состав сбросных растворов после очистки ядерного горючего в редокс- и пурекс-процессах приведен в **Табл. 3**.

Табл. 3. Состав сбросных растворов, содержащих технеций.

Состав раствора	Содержание в растворе	
	Редокс-процесс	Пурекс-процесс
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1,4 М	
NH_4NO_3	1,9 М	
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0,0125 М	
HNO_3	-	3,9
^{137}Cs	0,87 кюри/л	4,4 кюри/л
^{90}Sr	0,94 кюри/л	4,6 кюри/л
^{106}Ru	0,10 кюри/л	9,0 кюри/л
^{144}Ce	0,87 кюри/л	88,7 кюри/л
^{146}Pm	1,06 кюри/л	17,9 кюри/л
^{99}Tc	6,5 мг/л	41 мг/л
Fe, Ni, Cr	Следы	-

Замечание. В отработанном топливе, после извлечения его из реактора, накоплены различные изотопы технеция, но т.к. перед началом переработки ТВЭЛы хранятся десятки лет, то в поступающем на химическую переработку отработанном урановом топливе содержится практически один ^{99}Tc . В растворе, остающемся после извлечения урана в ПУРЕКС-процессе короткоживущих изотопов технеция нет. Получить из отработанного топлива важный для медицины изотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ таким способом невозможно. Для наработки изотопа $^{99\text{m}}\text{Tc}$ используют не реакторный (3-5% ^{235}U), а обогащенный (оружейный, 95% ^{235}U) и специального облучать его в специальном реакторе.

Табл. 4. Металлы в жидких отходах (3,9 М HNO_3) после Пурекс-процесса.

^{137}Cs	4,4 Ки (163 ГБк/л)	73 мг/л
^{90}Sr	4,6 Ки (170 ГБк/л)	48 мг/л
^{106}Ru	9,0 Ки (333 ГБк/л)	4 мг/л
^{144}Ce	88,7 Ки (3280 ГБк/л)	40 мг/л
^{147}Pm	17,0 Ки (629 ГБк/л)	26 мг/л
^{99}Tc	$7,0 \cdot 10^{-4}$ Ки (0,026 ГБк/л)	41 мг/л

1.2 ПУРЕКС-процесс

По степени эффективности методы выделения технеция можно расположить следующим образом: экстракционные>ионообменные>осадительные>дистилляционные>электрохимические.

Экстракционные методы основаны на экстракции технеция в форме TcO_4^- органическими растворителями: кетонами, аминами, фосфорорганическими экстрагентами из кислых и щелочных сред. Для

селективного извлечения технеция часто применяют также растворы солей тетрафениларсония в хлороформе и нитробензоле. При понижении валентности технеция уменьшается коэффициент распределения; наличие в органической фазе окислителей (например, H_2O_2) способствует его экстракции. Экстракционное отделение технеция от рения основано на более легком восстановлении пертехната по сравнению с перренатом и осуществляется из солянокислых сред метилэтилкетон или четвертичными аммониевыми и арсониевыми основаниями. При этом технеций переходит в неэкстрагируемые низшие валентные состояния, рений здесь соляной кислотой не восстанавливается и переходит в органическую фазу. Из смеси продуктов деления урана, технеций выделяют экстракцией Tc(VII) из кислой среды трибутилфосфатом в хлороформенном растворе.

1.2.1 «Классический» Пурекс-процесс

Процесс переработки ОЯТ топлива известен как ПУРЕКС-процесс (PUREX – plutonium and uranium recovery by extraction).

ПУРЭКС-процесс состоит в растворении облученного топлива в азотной кислоте, совместной экстракции U и Pu 30% раствором трибутилфосфата в синтетических насыщенных углеводородах с последующей восстановительной реэкстракцией Pu в водную фазу. Процесс осуществляется в многоступенчатых смесителях-отстойниках с пульсационным или механическим смешиванием фаз. Плутоний выделяется в виде диоксида, а уран – уранилнитрата. Процесс известен в двух структурно-идентичных модификациях – как «слабокислотный» и как «сильнокислотный»

Пурекс процесс переработки отработанного уранового топлива с использованием трибутилфосфата, ТБФ, как экстрагента, состоит из стадий: растворение топливных сборок в азотной кислоте, подготовка растворов к экстракции (органические флокулянты, и фильтрование), экстракционное выделение и разделение U , Pu , Np 30%-ным раствором ТБФ в синтетических насыщенных углеводородах с последующей восстановительной реэкстракцией Pu в водную фазу (рис. 2).

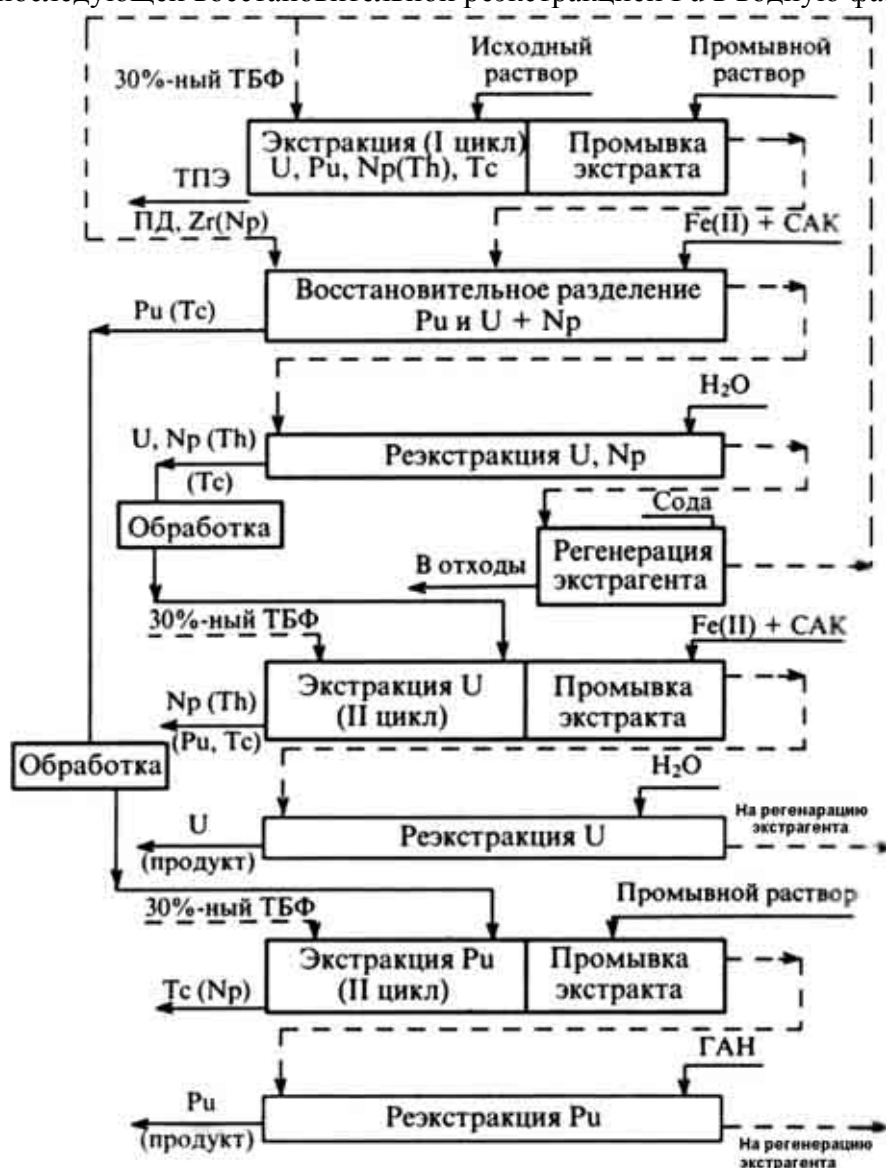


Рис. 2. Схема «классического» сильнокислотного PUREX-процесса. САК — сульфаминовая кислота, ГАН — гидроксиламиннитрат. Сплошными линиями обозначены потоки водных растворов, пунктирными — потоки органических растворов. В России экстракционная регенерация ОЯТ реализована на заводе РТ-1 («Маяк»), где используется для переработки ОЯТ энергетических реакторов типа ВВЭР 440.

В Пурекс - процессе общая очистка U и Pu от продуктов деления обычно равна 10^9 , фактор разделения U и Pu больше $7 \cdot 10^5$, потери U, Pu и Np не превышают 0,01%, 0,025%, 0,5% соответственно. Выходом (рафинатом) являются: трансурановые элементы: Am – Cm, Np, Pu; PЗЭ; Cs, Sr; Tc.

Начиная с марта 1977 в России на комбинате «Маяк» действует завод по переработке отработанного ядерного топлива для реакторов ВВЭР-440, БН-600, исследовательских реакторов и транспортных установок. Общая схема переработки ОЯТ различных энергетических реакторов представлена на **Рис. 2**. Из технологического процесса завода РТ-1 выводятся: диоксид энергетического плутония с содержанием ^{239}Pu 65-70% масс. Поступает на временное хранение на склад; плав гексанитрата уранила с содержанием ^{235}U 2,5% масс. Направляется на изготовление топлива реактора РБМК; U_3O_8 среднего и высокого обогащения по ^{235}U . Поступает на склад и частично используется для изготовления топлива реакторов БН-600 и БН-350; $^{237}\text{NpO}_2$ для реакторного получения ^{238}Pu ; концентрации Sr, Cs, Tc, Pd и др. (периодическая наработка для технических и исследовательских целей).

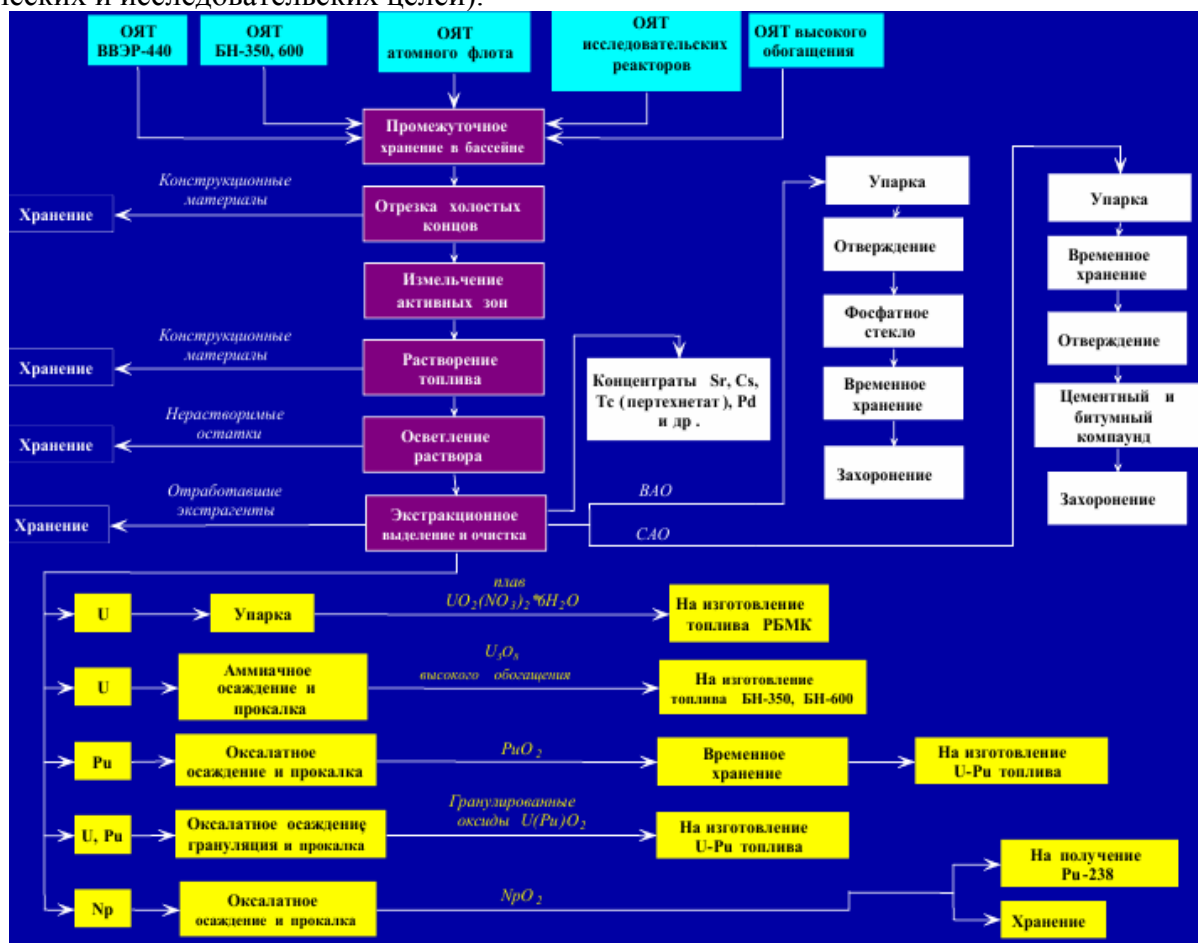


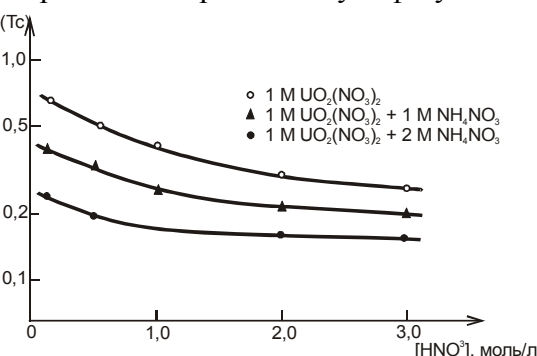
Рис. 3. Общая схема работы завода РТ-1.

Как уже было сказано, ПУРЕКС процесс обеспечивает высокую степень извлечения урана и плутония ($>99,9\%$) при высокой степени их очистки от продуктов деления ($10^8 - 10^9$). В результате этого процесса остается значительное количество жидких азотнокислых соледержащих высокоактивных отходов (ВАО), в состав которых входят остатки урана и плутония, так называемые “минорные” актиниды - Np, Am, Cm, а также продукты деления (ПД) и стабильные элементы. Проблема обращения с ВАО может быть решена двумя путями. Первый - отверждение ВАО без предварительной переработки, т.е. совместное отверждение долго-, средне- и короткоживущих радионуклидов вместе со стабильными элементами. Второй - отверждение ВАО с предварительным фракционированием долгоживущих радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодом полураспада. В результате фракционного выделения радионуклидов для их иммобилизации и хранения удаётся использовать специфические матрицы сообразно их радиотоксичности. Это обеспечивает большую прочность их удерживания в матрицах, возможность хранения в минимальном объёме особо токсичных радионуклидов, возможно, позволит осуществить в будущем

трансмутацию долгоживущих актинидов и продуктов деления в короткоживущие и стабильные изотопы. Поэтому практика обращения с ВАО потребовала разработки эффективных технологий выделения из ВАО долгоживущих радионуклидов, в первую очередь ^{99}Tc .

1.2.2 Распределение технеция в ПУРЕКС-процессе с экстракцией ТБФ

При растворении ОЯТ в азотной кислоте технеций переходит в раствор в виде пертехнетат-ионов. На первой стадии экстракции урана и плутония в условиях действующей технологической схемы технеций(VII) переходит в органическую фазу. Степень извлечения в зависимости от условий проведения экстракционного

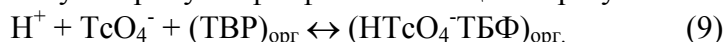


процесса составляет в японском варианте ПУРЕКС-процесса от 30% до 80%, а по схеме завода РТ-1 (ФГУП ПО «Маяк», Россия) - даже 94-98%. При этом за счет соэкстракции Tc(VII) с U(VI) технеций переходит в органическую фазу в форме комплекса $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3)(\text{ТБФ})_2$. На Рис. 4 представлены данные о степени извлечения технеция в органическую фазу в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе и ее состава.

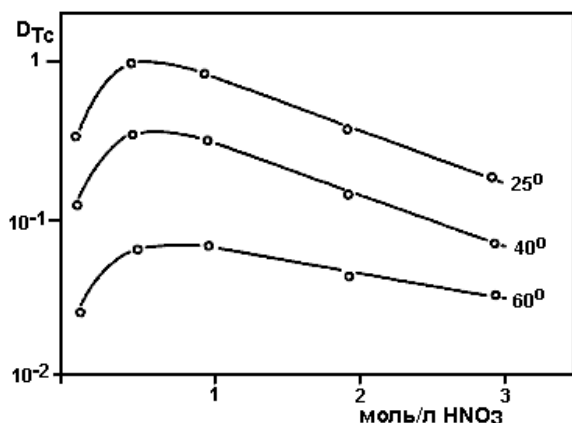
Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Tc(VII) от $[\text{HNO}_3]$ и состава водной фазы при экстракции 30% ТБФ в н-додекане.

Жидкостная экстракция TcO_4^- трибутилфосфатом (ТБФ) в н-додекане изучена в широком интервале концентраций ТБФ, HNO_3 , NH_4NO_3 и урана и при различных температурах. Обнаружено, что процесс идёт через образование $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{ТБФ}$. Увеличение концентрации ТБФ от 10 до 80% приводит в случае иона TcO_4^- к увеличению коэффициента распределения D_{Tc} почти на три порядка величины. Для конкретной концентрации ТБФ D_{Tc} увеличивается при увеличении концентрации азотной кислоты, вплоть до концентрации 0,6М HNO_3 . Выше 10М HNO_3 D_{Tc} быстро уменьшается из-за конкуренции с комплексообразованием HNO_3 с ТБФ. Когда, путём добавления $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ водной фазе достигается 0,1М раствор по $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, D_{Tc} существенно увеличивается на несколько порядков величины при концентрации HNO_3 ниже 0,1М. Видимо, экстрагируется соединение $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{TcO}_4)\cdot\text{ТБФ}$.

Технеций образует смешанные сольваты не только с ураном, но и с Pu и Zr . Созэкстракция идет по гидратно-сольватному механизму. С трибутилфосфатом технеций образует комплекс



В интервале температур 25-60° D_{Tc} уменьшается при увеличении температуры (Рис.5).



Последовательность операций переработки технологических растворов, образующихся при растворении облучённого урана, с целью извлечения технеция представлена на Рис. 6.

Рис. 5. D_{Tc} как функция концентрации HNO_3 и температуры при концентрации ТБФ 30 об% в н-додекане.

На второй стадии экстракционного процесса производится разделение плутония и урана. Для этого проводят восстановительную реэкстракцию плутония, обычно действием U(IV) или Fe(II) в присутствии гидразина. В результате этой операции образуется Pu(III) , который переходит в водный рафинат, а уран(VI) остается в органической фазе. На этой стадии важно правильно выбрать условия стабилизации U(IV) и Pu(III) в присутствии имеющегося в органической фазе технеция и, следовательно, расчет требуемого расхода вводимого восстановителя.

При использовании водного раствора U(IV) в качестве восстановителя Tc частично реэкстрагируется вместе с Pu в водную фазу, а частично — удерживается в органической. При этом ионы Tc(VII) довольно сильно влияют на устойчивость низших валентных форм урана и плутония в азотнокислых средах. Анионы TcO_4^- окисляют U(IV) .



Ионы Tc(VII) окисляют Pu(III) по реакции, скорость которой описывается уравнением

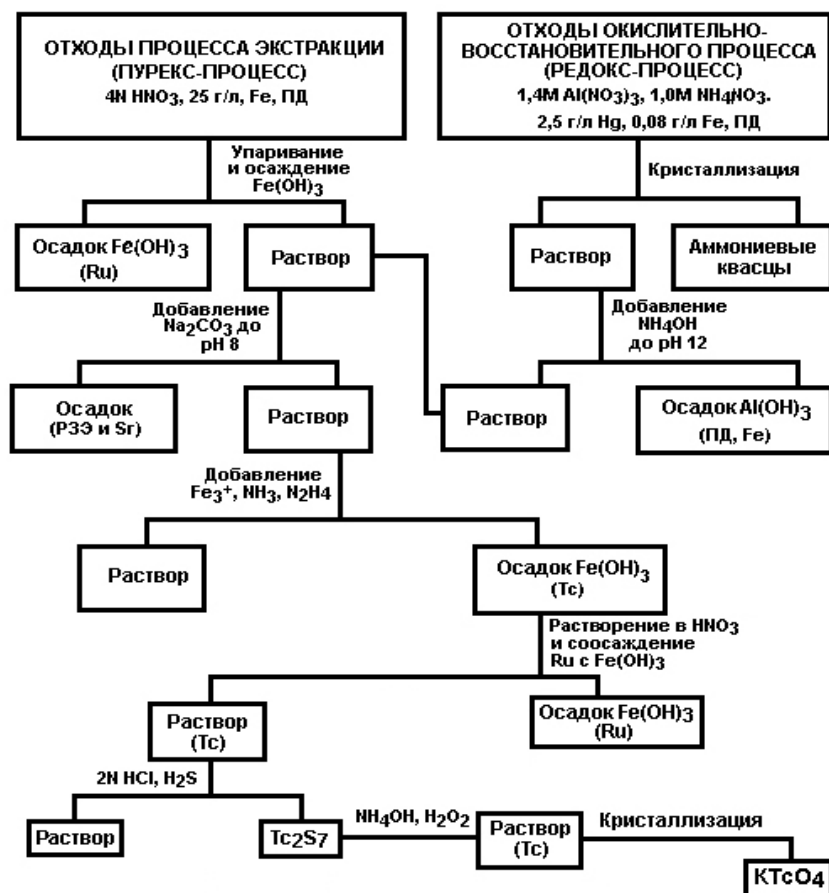
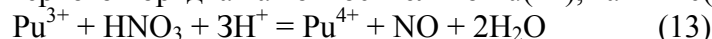


Рис. 6. Схема переработки сбросных растворов продуктов деления урана с целью получения технеция.

$$-\frac{d[Pu(III)]}{d\tau} = k[Pu(III)][Tc(VII)] \cdot [H^+] \quad (12)$$

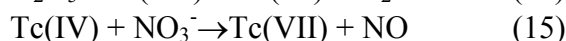
где $(3.82 \pm 0.11) \cdot 10^{-2} \text{ л}^{3,3} \cdot \text{моль}^{-3,3}$ при 50°C и $\mu=4$.

Кроме того, ионы технеция(VII) катализируют окисление Pu^{3+} азотной кислотой по реакции, описываемой уравнением первого порядка как относительно $Pu(III)$, так и $Tc(VII)$



Эта реакция протекает даже в присутствии $\sim 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ гидразин-нитрата. Показано, что $Tc(VII)$ играет роль катализатора также в реакции окисления $U(IV)$ азотной кислотой

Обнаружена роль ионов технеция(VII) в качестве катализатора разложения гидразина, используемого для стабилизации $Pu(III)$ и $U(IV)$ в технологическом процессе. Технеций(VII) в растворе последовательно восстанавливается гидразином до $Tc(V)$ и $Tc(IV)$, которые вновь окисляются азотной кислотой до исходного состояния.



В таком процессе содержание $Tc(VII)$ остается постоянным, в то время как гидразин расходуется полностью. В реакции разложения гидразина в присутствии ионов $Tc(VII)$ в концентрациях $0.4 \cdot 10^{-2}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$ и $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ кажущиеся константы скорости нулевого порядка k_0 составляют 0,0140, 0,0415 и 0,00800 $\text{ч}^{-1} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а формальные константы скорости $k_c = k_0/[Tc(VII)]$ - 3.5, 4.1 и 4.0 $\text{ч}^{-1} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Нулевой порядок реакции относительно гидразина и первый относительно технеция показывают, что реакция лимитируется стадией окисления Tc (Табл. 5).

Табл. 5. Зависимость константы скорости разложения гидразина от $[Tc(VII)]$

$[Tc]$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	k_0 , $\text{ч}^{-1} *$	$k_c = k_0/[Tc]$, $\text{ч}^{-1} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-1} **$
$0.4 \cdot 10^{-2}$	0,0140	3,5
$1.0 \cdot 10^{-2}$	0,0415	4,1
$2.0 \cdot 10^{-2}$	0,0800	4,0

* k_0 - кажущаяся константа скорости нулевого порядка;
 ** k_c - формальная константа скорости

Скорость процесса окисления Tc резко возрастает с течением времени, и он приобретает автокаталитический характер. Автокаталитический механизм предполагает накопление в процессе реакции некоторых продуктов, ускоряющих окисление гидразина. Их роль, вероятно, выполняют промежуточные

формы: Тс(V) и Тс(VI). Протекание в гетерогенной системе упомянутых выше реакций влияет на полноту восстановительной реэкстракции плутония ураном(IV).

В случае использования Fe(II) в качестве восстановителя на стадии реэкстракции плутония(III) Тс практически полностью реэкстрагируется вместе с Pu в водную фазу. Содержание восстановителя существенно влияет на экстракционную способность технеция. Например, при концентрациях Fe(II) от 0 до 0.1 моль-л⁻¹ выход экстрагируемых форм Тс снижается с 28 до 6% соответственно. В этих условиях технеций практически не остается в органической фазе, содержащей уран. На следующей стадии очистки выделенного плутония Тс переходит в водные среднеактивные отходы, из которых возможно его количественное извлечение. Так, в действующей технологии завода РТ-1 на стадии аффинажа плутония выделяется от 94 до 98% Тс.

1.2.3 Модернизация Пурекс - процесса

Следует отметить, что ПУРЕКС-процесс первоначально был разработан и применен для переработки облученного металлического урана в военных целях взамен существующего РЕДОКС-процесса, в результате действия которого накапливался большой объем высокосолевых, не подвергавшихся переработке и утилизации, отходов. С переходом к ОЯТ АЭС цели и задачи переработки существенно изменились. Изменение задач от оружейных к «энергетичным» привело, в первую очередь, к существенному выгоранию ОЯТ от 0,5-1 до 40-100 ГВт-сут-т⁻¹. Рост выгорания приводит к усложнению экстракционного извлечения и разделения компонентов с использованием растворов ТБФ. Именно в процессе экстракционной переработки ОЯТ АЭС существенную роль играет экстракционное и окислительно-восстановительное поведение Тс (и Np). Поэтому обеспечение требуемой полноты разделения экстрагируемых актинидов в присутствии технеция определяет структуру современных технологических схем переработки ОЯТ АЭС и тенденции их развития.

Основной задачей модификации Пурекс-процесса является выделение и концентрирование технеция в одном потоке. Среди новых технологий можно отметить процесс, в котором предусматривается полное извлечение U, Pu, Тс и основной части Np, тогда как Zr выводится в высокоактивный рафинат благодаря усиленной промывке экстрагента. Характерной особенностью этой схемы является стадия предварительной сильнокислотной реэкстракции Тс, удаляющая его на 80-85%, что позволяет провести восстановительную реэкстракцию плутония в условиях полного выведения Np совместно с U с последующим их разделением на II-ом урановом цикле.

Схема, принятая для проекта завода РТ-2 (Россия) предусматривает совместное извлечение U, Np, Pu, Тс и Zr растворами ТБФ на первой стадии, реэкстракцию Zr (с частью Np и Тс), сильнокислотную реэкстракцию Pu и Np (при этом Тс остается в органической фазе вместе с ураном), восстановительное разделение Pu и Np с использованием U(IV) в составе 1-го цикла, реэкстракцию Np и Тс в единый поток с использованием бессолевого комплексообразователя - ацетогидроксамовой кислоты (АГК) — с последующей реэкстракцией урана. Это - первая схема такого рода, однако она не лишена недостатков, поскольку является достаточно громоздкой и имеет большое количество внутрицикловых связей. Поле перспективной оказалась схема SuperPUREX (Рис. 7), предусматривающая экстракцию U, Pu, Np и Тс, а также Zr, а потом совместную реэкстракцию Zr вместе с Тс и Np действием гидразина при соответствующей концентрации HNO₃. Здесь возможно осуществить любой вариант выделения урана и плутония: либо их глубокое разделение и очистку в рамках одноциклической схемы, либо совместную реэкстракцию при переработке плутоний-уранового топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Важно, что выведение Zr совместно с Тс и Np создает основу для их последующего включения в матрицы для захоронения.



Рис. 7. Схема 1-го цикла переработки ОЯТ АЭС в процессе SuperPUREX.

С целью интенсификации процессов экстракционной переработки ОЯТ изучают возможность использования оборудования с высокой удельной производительностью - центробежных экстракторов и вибрационных колонн - на головных операциях процесса переработки топлива.

Дальнейший прогресс наметился в работе японских исследователей, где после совместного извлечения U, Pu, Np и Tc разбавленным ТБФ предлагается восстановительная реэкстракция Np и Tc с помощью н-бутанола и далее выделение Pu и U. Однако, реальный эффект был достигнут только в схеме, имеющей название Суперпурекс (Рис. 7), предусматривающей экстракцию также и Zr, а затем совместную его реэкстракцию вместе с Tc и Np действием растворов гидразина при соответствующей концентрации HNO_3 .

В результате оказывается возможным любой вариант обращения с ураном и плутонием, либо их глубокое разделение и очистка в рамках одноциклической схемы, либо совместная реэкстракция при переработке плутоний-уранового топлива для реакторов на быстрых нейтронах.

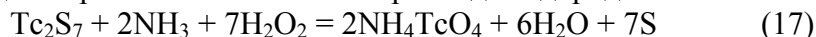
Следует отметить, что выведение Zr совместно с Tc и Np создает основу для их последующего включения в матрицы для захоронения.

1.2.4 Получение чистого NH_4TcO_4

При растворении сердечника ТВЭЛа в азотной кислоте и экстракционном выделении урана и плутония технеций в форме пертехнетат-иона остается в растворе вместе с другими продуктами деления. При пропускании раствора через анионообменную смолу с последующей десорбцией азотной кислотой получают раствор пертехнециевой кислоты (HTcO_4), после нейтрализации осаждают сульфид технеция (VII) сероводородом:



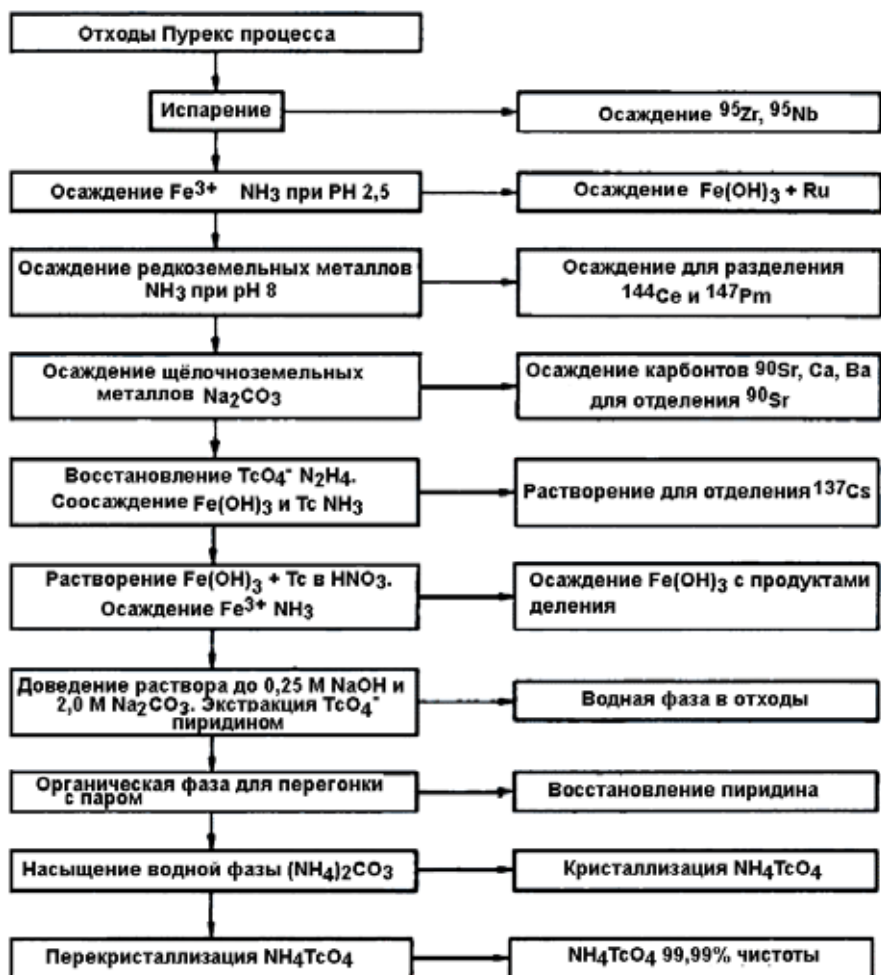
Далее сульфид технеция обрабатывают смесью пероксида водорода и аммиака:



Затем NH_4TcO_4 экстрагируют и кристаллизуют.

Схема получения химически чистого NH_4TcO_4 из отходов Пурекс процесса приведена на Рис. 8. Она включает экстракцию технеция пиридином.

Топливо, размолотое в мелкие куски, растворяется в 7,5 М HNO_3 . Растворение обычно не полное. Некоторое количество маленьких металлических частиц, содержащих Mo, Ru, Rh, Pd и Tc не растворяется и образуют высоко активные отходы.



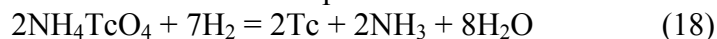
Технеций, первоначально образовавшийся как металл, конвертируется в TcO_4^- . Водный раствор азотной кислоты содержащий растворённое облучённое топливо перерабатывается путём ряда экстракций.

Рис. 8. Схема экстракции пиридином ^{99}Tc из водных отходов Пурекс-процесса.

Жидкие отходы (Рис. 8) испаряются и сухой остаток, содержащий ^{95}Zr и ^{95}Nb удаляется. Для отделения рутения, аммиаком осаждают гидроксид Fe(III) . Ионы редкоземельных элементов удаляют осаждением с аммиаком. Далее щелочноземельные металлы, включая ^{90}Sr осаждают добавлением Na_2CO_3 . Для концентрирования ^{99}Tc , TcO_4^- восстанавливают гидразином и гидрат TcO_2 соосаждают с гидроксидом Fe(III) добавлением NH_3 . Осадок растворяют в азотной кислоте и повторно осаждают Fe(III) , который не захватывает ^{99}Tc , поскольку технеций окислением азотной

кислотой переводят в TcO_4^- . Раствор TcO_4^- нейтрализуют и доводят до 0,24 М NaOH и 2,0 М Na_2CO_3 для экстракции TcO_4^- пиридином. В этих условиях коэффициент отделения TcO_4^- достигает 740. Пиридиновую фазу отгоняют перегонкой с паром, а водный раствор TcO_4^- насыщается $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и охлаждается до 0° для кристаллизации NH_4TcO_4 . После трёх перекристаллизаций NH_4TcO_4 имеет химическую чистоту более 99,9%.

Металлический технеций получают восстановлением NH_4TcO_4 , TcO_2 , или Tc_2S_7 в токе водорода при 800–1000° или электрохимическим восстановлением пертехнетатов:



1.2.5 Альтернативные методы извлечения технеция из ОЯТ

Иногда применяют методы выделения технеция, основанные на дистилляции Tc_2O_7 при 550° или TcO_4^- из сернокислой среды в слабом токе воздуха. В качестве носителя технеция используется рений. Методы разделения технеция и рения основаны на различной летучести их хлоридов, на различной растворимости сульфидов в 9н. HCl, неодинаковой устойчивости фталоцианидных комплексов и т.д.

Для выделения TcO_4^- из смеси продуктов деления и из молибденовых мишеней с успехом используется ионообменный метод с применением сильно основных анионитов. В качестве элюента для технеция могут быть использованы растворы хлорной и азотной кислот концентрацией 3-7 моль/л. Этот метод позволяет также отделить технеций от рения.

Для отделения технеция от продуктов деления используют методы его соосаждения с сульфидами тяжелых металлов и трудно растворимыми перренатами и перхлоратами. При наличии в растворе макроколичеств технеция его осаждают в виде трудно растворимых сульфида (Tc_2S_7) и пертехнетата цезия или тетрафениларсония.

Для выделения Tc(VII) из растворов можно воспользоваться тем фактом, что Tc(VII) образует труднорастворимые соединения с органическими катионами, в том числе ряда тетраалкиламмония: пертехнетаты тетрапропил-, тетрапентил- и тетранексил аммония $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NTcO}_4$ ($n=3, 5, 6$). Коэффициенты очистки технеция от ^{239}Pu и ^{106}Ru равны соответственно $(1,2-2,5) \cdot 10^2$ и $(6,8-8,5) \cdot 10^2$ при осаждении $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NTcO}_4$ и $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NTcO}_4$. Термическое разложение подобных соединений может найти практическое применение для получения технеция в виде металла или карбида – материала для длительного хранения технеция или для использования в качестве мишеней при трансмутации технеция в рутений.

Методы дистилляции основаны на отгонке Tc_2O_7 - HTcO_4 из концентрированных растворов хлорной или серной кислот.

Электрохимические методы используются для отделения технеция от рения и молибдена. Они основаны на селективном восстановлении Tc(VII) до четырехвалентного состояния, в котором он осаждается на катоде в виде TcO_2 . Рений и молибден при этом остаются в растворе.

При обращении с технецием в ядерном топливном цикле хорошие результаты даёт одновременное использование электрохимического и осадительного методов выделения оксида и солей технеция из растворов от переработки облученного топлива, (из производственных растворов Пурекс-процесса). Для сплавов, накапливающихся в облученном ядерном топливе, содержащих технеций, рутений и другие металлы и нерастворимых в технологических условиях переработки топлива, существует электрохимический метод перевода их в раствор, обеспечивающий высокую скорость растворения в азотной кислоте.

1.2 Выделение ^{99m}Tc из облучённого нейтронами оружейного урана

Как уже упоминалось, реакторное производство ^{99m}Mo может осуществляться двумя путями:

получение ^{99}Mo как одного из осколков деления;

получение ^{99}Mo в результате реакции захвата на ^{98}Mo .

Второй метод не используется крупными поставщиками, так как не позволяет получать коммерческие объёмы ^{99}Mo . В то же время, его иногда используют для наработки небольших партий ^{99}Mo , а МАГАТЭ проводит программу совместных исследований, предполагающую дальнейшее усовершенствование данного метода.

Первый метод (из осколков деления) в настоящее время является основной технологией получения ^{99}Mo . Необходимое для него оборудование невелико по размерам и более походит на лабораторное оборудование. Способ прост в реализации, и единственное принципиальное затруднение связано с тем, что процесс выделения ^{99}Mo из осколков должен происходить в горячих лабораториях. Мишени, применяющиеся при производстве ^{99}Mo , представляют собой материал (как правило, сплав урана с каким-то подходящим металлом, например, алюминием, который бы впоследствии можно было бы легко химически

перерабатывать) содержащий уран, высокообогащённый (от 95% и выше) по изотопу ^{235}U , обычно – оружейный уран. При создании мишени стараются соблюсти пять основных принципов:

- геометрически они должны быть требуемым образом установлены в облучательном канале реактора; они должны содержать требуемое количество ^{235}U , чтобы обеспечить выход желаемого количества ^{99}Mo ;
- они должны обладать хорошей теплопроводностью, чтобы избежать перегрева в процессе облучения; мишень должна представлять собой барьер, не допускающий выхода радиоактивных изотопов;
- материал мишени должен соответствовать химическим процессам, используемым в горячей лаборатории для выделения и очистки ^{99}Mo .

Мишени выпускаются различной формы - пластины, стержни и т.п. Их материалом могут быть металлический уран, оксиды урана, сплавы урана (почти всегда с алюминием). Как правило, мишени помещаются внутрь оболочек из алюминия или нержавеющей стали. Иногда в конструкции предусматриваются промежуточные барьеры из алюминия или никеля для отделения ^{235}U от материала оболочки.

Мишени облучают в специальных атомных реакторах, обеспечивающих высокий поток тепловых нейтронов. Выход ^{99}Mo составляет, в среднем, 6% от общего количества атомов осколков деления. При плотности потока нейтронов порядка 10^{14} н/(см²×с), максимум накопления ^{99}Mo наблюдается в момент 5-7 суток с начала облучения мишени. В этот момент в мишени используется не более 3% от исходно загруженного ^{235}U . Оставшийся после облучения уран трактуется как отходы. После извлечения мишени из реактора, она охлаждается водой в течение полусуток и транспортируется в горячую лабораторию.

Выделение ^{99}Mo из мишени должно производиться как можно быстрее, так как после облучения ежечасно теряется до 1% ^{99}Mo вследствие его распада. В горячей лаборатории материал мишени растворяется, после чего производится химическое выделение ^{99}Mo . Основных способов два - щелочное и кислотное.

При щелочном выделении весь материал мишени, включая оболочку, растворяется в NaOH. В полученном растворе NaAlO_2 содержится молибдат натрия Na_2MoO_4 с небольшими примесями осколков деления и плутония, а уран и другие материалы выпадают в твёрдые осадки. В дальнейшем после фильтрации из раствора выделяется молибдат. Эффективность восстановления таким методом составляет по ^{99}Mo 85-90%. Кислотное выделение применяется для металлических и окисных мишеней. Для него требуется предварительная механическая обработка мишени, в частности, отделение материала мишени от оболочки. Материал мишени растворяется в азотной кислоте, а затем различными методами из полученного раствора восстанавливается ^{99}Mo с эффективностью 85-90%. Говоря об отходах производства ^{99}Mo , нужно помнить, что в них попадает 97% от исходной загрузки урана в мишень, и этот уран у коммерческих производителей имеет высокое обогащение. Теоретически, высокообогащённый уран, VOU , может быть извлечён для дальнейшего использования, но практически этого никто не делает.

Оба процесса выделения ^{99}Mo имеют свои плюсы и минусы и позволяют получать конечный продукт примерно с одной и той же степенью чистоты. В Аргентине продемонстрировано, что щелочной процесс применим к мишеням из низкообогащённого урана, NOU , и ведутся необходимые исследования по его оптимизации для таких мишеней. В щелочном процессе образуются твёрдые отходы, более удобные для захоронения, но общее количество отходов больше, чем у кислотного. Кроме того, кислотный метод быстрее в реализации, что позволяет сократить потери из-за распада ^{99}Mo за время выделения.

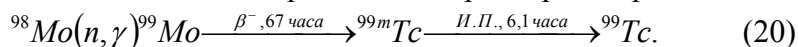
Для определения технеция используются радиометрический, активационный, масс-спектрометрический, спектрофотометрический, электрохимический и гравиметрический методы.

Значительная удельная β -радиоактивность ^{99}Tc (массовая активность $6,3 \cdot 10^2$ Бк/мкг) даёт возможность определения технеция радиометрическим анализом; чувствительность этого метода 10^{-8} г. Удобно также определять технеций нейтронно-активационным анализом, основанном на образовании короткоживущего изотопа ^{100}Tc ($T=16$ сек) при облучении медленными нейтронами ^{99}Tc ; чувствительность метода $2 \cdot 10^{-11}$ г. ИК-спектроскопия дает возможность определять миллиграммовые количества технеция в виде пертехната тетрафениларсония. Для аналитического определения технеция могут использоваться также полярографические методы, основанные на ступенчатом восстановлении Tc(VII) , и методы осаждения, основанные на осаждении сульфида технеция и некоторых труднорастворимых пертехнатов (таллия, серебра, нитрона, тетрафениларсония). В методе нейтронно-активационного анализа производится облучение ^{99}Tc нейтронами. Количество технеция определяется по изотопу ^{100}Tc ($T=15,3$ с), образующемуся по реакции $^{99}\text{Tc}(n, \gamma)^{100}\text{Tc}$. Колориметрически технеций определяется по интенсивности окраски растворов, содержащих TcO_4 в ультрафиолетовой области (длины волн 289 и 247 нм). Электрохимические методы включают в себя полярографический анализ [потенциал полуволны восстановления Tc(VII) до Tc(V) в щелочных растворах

0,85 В] и методы кулонометрии при контролируемом потенциале. Весовыми формами технеция являются пертехнаты тетрафениларсония и нитрона, а также гептасульфид.

1.3 Получение ^{99}Tc и ^{99m}Tc облучением молибдена реакторными нейтронами

Небольшие (миллиграммовые) количества технеция, в том числе изотоп ^{99m}Tc , синтезируют путем длительного облучения Мо высокой чистоты нейтронами в ядерном реакторе:



После распада ^{99}Mo выделение технеция производят в обычной радиохимической лаборатории.

Хотя получение технеция из облученного молибдена отличается простотой выделения и не требует специальных лабораторий, этот источник получения не может быть рекомендован для накопления больших количеств ^{99}Tc . Это обусловлено тем, что сечение реакции $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ составляет 0,13 барн, и для получения заметных количеств ^{99}Tc необходимо облучать килограммы молибдена в течение продолжительного времени. Отметим, что, 5,7 кг металлического молибдена, облучавшийся в течение года потоком нейтронов $5 \cdot 10^{11}$ нейтрон/см²-сек, содержат 2,8 мг Тс, т. е. всего лишь $5 \cdot 10^{-5}\%$. Для повышения выхода технеция молибден обогащают по изотопу ^{98}Mo .

Облучаемый молибден должен обладать высокой чистотой, особенно в отношении рения. В противном случае необходима очистка технеция от рения, что усложняет переработку молибдена. Кроме того, присутствие даже незначительных примесей в молибдене приводит к высоким уровням радиации вследствие их активации нейтронами, что не позволяет проводить работу в обычных лабораториях. Радиоактивными примесями могут быть ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{187}W , ^{124}Sb , ^{95}Zr и др.

Для отделения технеция от молибденовой мишени удобен хроматографический метод, основанный на поглощении технеция анионитом с последующим вымыванием его из колонки раствором NH_4CNS . Для отделения технеция от молибдена также с успехом используется метод распределительной хроматографии с применением Д2ЭГФК, закрепленной на кизельгуре.

Существует технология получения технеция на центробежных экстракционных генераторах, основанная на том, что при вращении раствора молибдена его более легкая фракция - «дочерний» изотоп ^{99}Tc - отделяется и после пропускания через колонны со специальным раствором (требующие радиационной защиты оборудования) выделяются в виде конечного продукта. Поле перспективно выделение технеция из молибдена экстракцией. В результате смешивания молибдена и раствора метилэтилкетона более тяжелая фракция молибдена оседает на дне, а более легкая смесь с технецием остается наверху и может быть откачана, доочищена и расфасована. Получаемый продукт по своим потребительским свойствам, прежде всего химической чистоте, превосходит аналоги, полученные по известным технологиям, а компактный генератор можно установить практически в любом помещении, в том числе при крупных медицинских центрах, без усиления радиационной защиты.

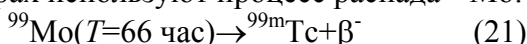
1.4 Генераторы ^{99m}Tc

В медицинской практике нашли применение генераторы изотопов технеция. Так технеций (^{99m}Tc), $T = 6$ часов - дочерний нуклид ^{99}Mo ($T = 66$ час), получается при β -распаде последнего в специальном генераторе.

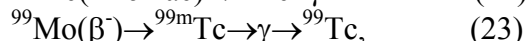
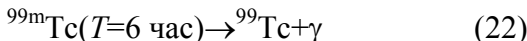
Рис. 9. Схема радиоактивных превращений в генераторе технеция- 99m .

Большая разница периодов полураспада ^{99m}Tc и ^{99}Mo позволяет использовать последний для периодического выделения технеция.

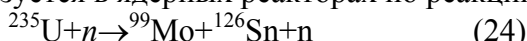
Для получения ^{99m}Tc в генераторах используют процесс распада ^{99}Mo :



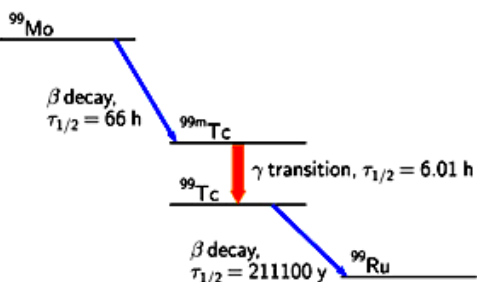
Образующийся изотоп распадается по схеме:



Материнский радионуклид образуется в ядерных реакторах по реакции (n, γ)

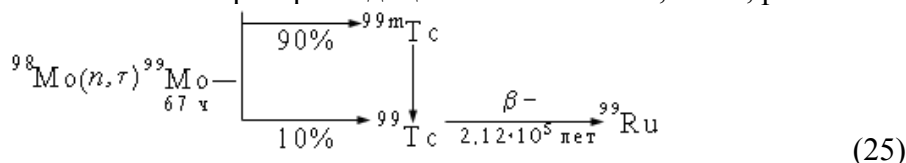


Генератор представляет собой колонку, заполненную сорбентом с прочно фиксированным на нем материнским нуклидом ^{99}Mo . При распаде ^{99}Mo образуется ^{99m}Tc в форме ионов пертехната (TcO_4^-). При элюировании (промывании) колонки раствором хлорида натрия происходит обмен между ионами хлора и



TcO_4^- , в результате которого образуется $\text{Na}^+(\text{}^{99\text{m}}\text{TcO}_4)$. Вымывание ^{99}Tc в раствор составляют не менее 80%. Срок эксплуатации генератора 14 дней.

Изотопный генератор «медицинского» изотопа, $^{99\text{m}}\text{Tc}$, работает в соответствии со схемой



Полная схема радиоактивных превращений представлена на Рис. 9, а схема распада $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – на Рис. 10.

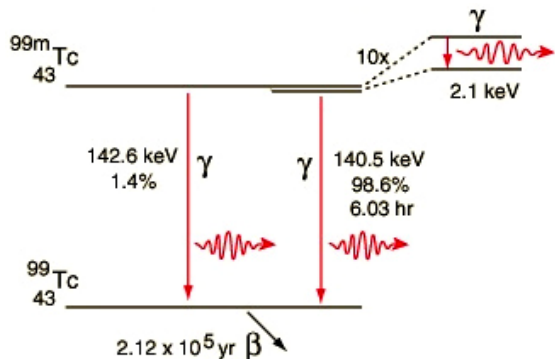


Рис. 10. Схема распада технеция- 99m.

Максимальное накопление $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в генераторе $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ происходит через 23 часа после каждой операции отделения изотопа от материнского ^{99}Mo , однако уже через 6 часов содержание технеция составляет половину от максимального. Это позволяет проводить выделение технеция-99m несколько раз в день.

Известны три основных типа генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ по способу отделения дочернего изотопа: хроматографические, экстракционные и сублимационные.

В хроматографических генераторах используют различие коэффициентов распределения Tc и Mo на различных сорбентах.

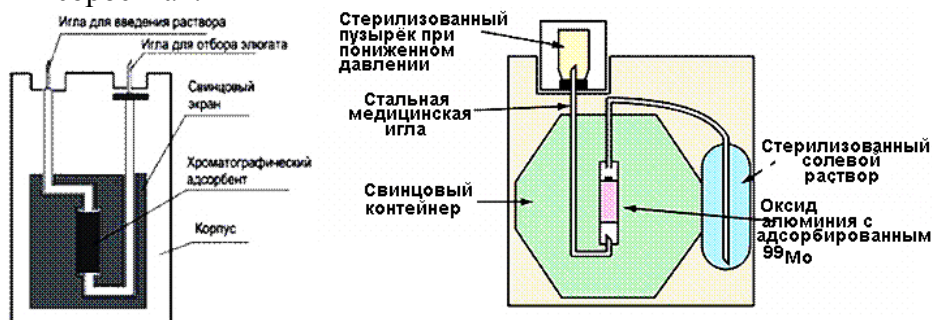


Рис. 11. Схемы медицинского генератора технеция.



Рис. 12. Внешний вид некоторых продажных медицинских генераторов технеция.

Молибден фиксируют на оксидном носителе в форме молибдат- (MoO_4^{2-}) или фосформолибдат-иона ($\text{H}_4[\text{P}(\text{MoO}_7)_6]_3^-$). Накопившийся $^{99\text{m}}\text{Tc}$ элюируют физиологическим раствором (из генераторов, используемых в ядерной медицине) или разбавленными растворами кислот.

Для изготовления экстракционных генераторов облученную мишень растворяют в водном растворе KOH или K_2CO_3 . После экстракции метилэтилкетон экстрагент удаляют выпариванием, а пертехнетат растворяют в воде.

Рис. 13. Переносные медицинские генераторы технеция

Действие сублимационных генераторов основано на большом различии летучестей высших оксидов Mo и Tc. При прохождении нагретого газа-носителя (кислород) через нагретый до $700\text{--}800^\circ$ слой MoO_3 испарившийся гептаоксид технеция удаляется в холодную часть прибора, где и конденсируется.

Каждому типу генераторов присущи свои характерные достоинства и недостатки, поэтому выпускаются генераторы всех вышеперечисленных типов.

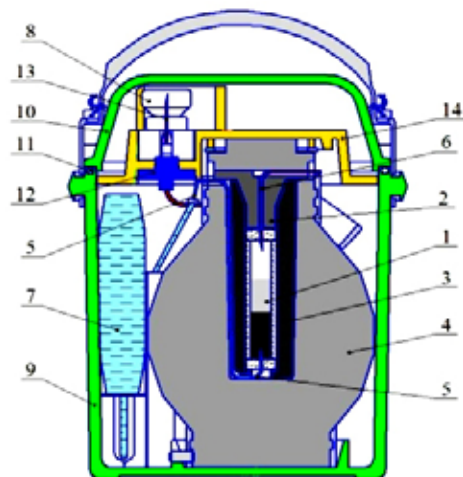


Рис. 14. Генератор технеция-99м в транспортном положении: 1 – колонка, 2 – пробка, 3 – гильза, 4 – контейнер защитный, 7 – пластмассовый контейнер, 8 – флакон предохранительный, 9 – сосуд охранный, 10 – крышка, 11 – кольцо резиновое, 12 – фильтр гидрофильный, 13 – игла инъекционная, 14 – панель.

Как уже упоминалось, ^{99m}Tc выделяется путём прохождения солевого раствора через колонну из оксида алюминия в генераторе. Раствор вымывает технеций, но оставляет на месте молибден. Подобная процедура может производиться несколько раз в день в течение недели, после чего требуется замена генератора на свежий. Упомянутая замена генератора связана с уменьшением активности ^{99}Mo вследствие распада, а также с начинающимся загрязнением технеция молибденом. "Старый" генератор может ещё некоторое время использоваться в исследовательских целях, но становится непригодным для медицинских

нужд.

В рамках безотходного производства генераторов ^{99m}Tc , отработанные генераторы перерабатывают с целью выделения из них стабильного изотопа ^{98}Mo . Дело в том, что все современные технологии получения ^{99m}Tc основаны на использовании обогащенного по нуклиду ^{98}Mo оксида молибдена, дорогостоящего и ограниченного по количеству сырья. Нейтронно-активированная же доля его при получении целевого продукта незначительна, основная часть ^{98}Mo скапливается на оксиде алюминия колонки. Например, при удельной активности исходного материала 5,0 Ки/г, нейтронно-активируется всего 10^{-5} г ^{98}Mo . При объеме производства генераторов в 1000 шт. в год скапливается до 5500-6000 г оксида алюминия с сорбированным на нем ^{98}Mo . Из этого материала, при предлагаемом решении регенерации, можно получить до 115-120 г оксида молибдена, обогащенного по ^{98}Mo , что составляет 65-70% годовой потребности предприятия, причем достигаемое качество его обеспечивает высокое качество конечного целевого продукта - ^{99m}Tc - высокий выход, объемную активность, радиохимическую чистоту.

При переработке старого генератора, в качестве исходного сырья используют молибден из сорбента-оксида алюминия отработанной генераторной колонки. Молибден выделяют из оксида алюминия путем пропускания через колонку не менее 4-х кратного колонного объема раствора серной кислоты концентрации 1 моль/л со скоростью 2 - 2,5 мл/мин. Этот раствор пропускают через сорбент на основе четвертично-фосфониевого основания (ЧФО) со скоростью 0,25 - 0,3 мл/мин, причем сорбент предварительно промывают раствором серной кислоты, а после сорбции промывают последовательно водой, подкисленной соляной кислотой, азотной кислотой и дистиллированной водой. Десорбцию молибдена-98 из ЧФО ведут раствором нитрата аммония концентрации 1 моль/л, содержащим (0,01 - 0,05)% перекиси водорода и (8 - 10)% - водного раствора аммиака, со скоростью элюирования не более 1 мл/мин. После чего раствор выпаривают с добавлением концентрированной азотной кислоты до выпадения оксида молибдена в осадок. Отделяют осадок от водной фазы, промывают его водой, высушивают и прокаливают.

По предлагаемому способу можно получить генератор ^{99m}Tc со следующими характеристиками: Объемная активность раствора пертехнетата натрия 1,53-1,64 ГБк/мл; Общая активность раствора пертехнетата натрия 10,7-11,6 ГБк; Выход ^{99m}Tc 87-92%; Радиохимическая чистота более 99%; Радионуклидные примеси: ^{99}Mo менее 0,02%; Продукты деления (^{134}Cs) в сумме менее $2 \cdot 10^{-3}\%$; pH раствора пертехнетата натрия 4,5-6,0.

Переработка старых генераторов технеция существенно повышает экономичность медицинской диагностики и сокращает радиоактивные отходы за счет повторного использования отработанного сырья, сохраняя при этом высокое качество целевого продукта.

2. ТЕХНЕЦИЙ В ОТХОДАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯДЕРНОЙ ИНДУСТРИИ

2.1 Очистка сбросов заводов по переработке ОЯТ от технеция

В последнее десятилетие большинство технологий по переработке ОЯТ было ориентировано главным образом на глубокое выделение трансурановых элементов, поэтому выделение фракции технеция предусмотрено не во всех процессах экстракционного фракционирования высокоактивных отходов, ВАО. Технеций-99 нарабатывался лишь эпизодически для научных целей. Между тем подготовка ВАО к захоронению требует их фракционирования, с целью извлечения «малых актинидов» и долгоживущих продуктов деления из растворов ядерного топливного цикла, в частности, извлечения ^{99}Tc из дополнительного рафината

1-го цикла ПУРЕКС процесса, для его длительного хранения и/или сжигания в ядерных установках с высоким потоком нейтронов.

Коротко остановимся на разрабатываемых в настоящее время методов фракционирования ВАО.

2.1.1 Фракционирование ВАО с использованием фосфорорганических кислот

Японский институт атомной энергии предложил процесс фракционирования ВАО, основанный на использовании фосфорорганических кислот, в котором экстрагентом служит диизодецилфосфорная кислота ($\text{iso-C}_{10}\text{H}_{23}\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OH})$, ДИДФК) - аналог известной этилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК), что позволило проводить процесс в более кислых средах.

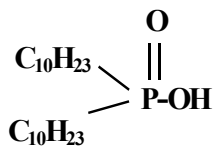


Рис. 15. ДИДФК - диизодецилфосфорная кислота

ДИДФК- процесс позволяет выделить из радиоактивных отходов следующие фракции: трансурановые элементы ^{99}Tc + платиновые металлы (ПМ); ^{137}Cs + ^{90}Sr и остальные радионуклиды. Он включает стадию предварительной корректировки состава ВАО, в ходе которой концентрацию азотной кислоты уменьшают с 2-3 моль-л $^{-1}$ до 0.5 моль-л $^{-1}$ путем денитрации муравьиной кислотой того, чтобы можно было извлекать трехвалентные плутониевые элементы (ТПЭ). Затем экстрагируют актиниды и лантаниды смесью ДИДФК и ТБФ в н-додекане. Для улучшения экстракции нептуния в раствор добавляют пероксид водорода. В рафинате остается основная масса осколочных и стабильных элементов, в том числе технеций, платиновые металлы, цезий, стронций. Америций, кюрий лантаниды реэкстрагируют из органической фазы азотной кислотой (4 моль-л $^{-1}$), плутоний и нептуний - щавелевой кислотой, уран - содой. В реэкстракте, содержащем Am, Cm и лантаниды, снова понижают кислотность с 4 моль-л $^{-1}$ до 0.5 моль-л $^{-1}$ денитрацией и экстрагируют эти элем смесью ДИДФК и ТБФ в н-додекане. Америций и кюрий вымывают смесью диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) с молочной кислотой, а лантаниды - азотной кислотой. Существует вариант, при котором U и Pu экстрагируют в самом начале процесса трибутилфосфатом, затем понижают кислотность. Далее описанным выше способом извлекают Am и Cm с последующим разделением лантанидов и трансплутониевых элементов реэкстракцией последних смесью ДТПА и молочной кислоты. Экстракционная схема дополняется извлечением ^{99}Tc и платиновых металлов из первого рафината после экстракции всех трансурановых элементов сорбцией на колонке с активированным последующим извлечением ^{90}Sr и ^{137}Cs на неорганических ионообменниках (титановая кислота и цеолит соответственно). В результате экстракции выделяется Cm, Pu, U и 99.95% Np; после сорбции - 99.90% и > 99.9% Cs и Sr. Суммарный объем четырех фракций в 3.3 раза меньше, чем объем остеклованных отходов.

В технологическом СТН-процессе, разработанном в Швеции применяют ДЭГФК и иной способ понижения кислотности раствора. Вначале U, Pu, Np и большую часть Fe экстрагируют раствором ДЭГФК в углеводородном разбавителе из раствора ВАО, предварительно подкисленного до концентрации HNO_3 , равной 6 моль-л $^{-1}$. Органическую фазу промывают раствором смеси HNO_3 и результате чего из нее удаляются Zr и Nb. Затем карбонатом аммония удаляют актиниды. Реэкстракт упаривают, подкисляют и извлекают из него U, Pu, Np. После этого понижают кислотность первого рафината с 6 до 0,1 моль л $^{-1}$, извлекая азотную кислоту раствором ТБФ в том же разбавителе. Вместе с кислотой извлекаются Pd, Ru, Tc, которые выделяют ионообменным методом. Затем экстрагируют Am, Cm и лантаниды раствором ДЭГФК с последующей их реэкстракцией раствором азотной кислоты достаточно высокой концентрации. Цезий и стронций выделяют из рафината сорбцией на неорганических ионообменниках. Существует вариант раздельного вымывания америция и кюрия смесью ДТПА с молочной кислотой и лантанидов - азотной кислотой. Коэффициенты очистки от α - и β -излучателей равны 10^5 и $\sim 3 \cdot 10^4$ соответственно.

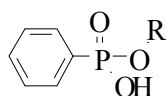


Рис. 16. АФФК – н-алкилфенилфосфоновая кислота.

Для исключения стадий денитрации или нейтрализации рафината, которые были необходимы в описанных выше процессах для понижения кислотности высокоактивного рафината, предложена схема для переработки ВАО с использованием н-алкилфенил-кислот ($\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}$, где $\text{R} = \text{n-C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$), (АФФК) и их циркониевых солей. Схема включает два цикла. В первом цикле из ВАО с концентраций азотной кислоты до 2 моль-л $^{-1}$ извлекают трансплутониевые и редкоземельные элементы с помощью раствора 19 моль-л $^{-1}$ АФФК в разбавителе РЭД-1 (предпочтительно 0.5 моль-л $^{-1}$). Реэкстракцию ТПЭ осуществляют раствором ДТПА в молочной кислоте, а РЗЭ реэкстрагируют HNO_3 (3-5 моль-л $^{-1}$). Во втором цикле

извлекают Sr и Ca из растворов азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль-л⁻¹ с использованием циркониевой соли АФФК. Известно, что цирконий улучшает экстракцию алкилфосфорными кислотами. Резэкстракцию ⁹⁰Sr раствором HNO₃ (3-4 моль-л⁻¹), Ca — раствором HNO₃ (7 моль-л⁻¹). Информация о поведении молибдена отсутствует. Использование АФФК вместо Д2ЭГФК позволило избежать образования осадков в органической фазе при экстракции железа.

2.1.2 Фракционирование ВАО с использованием нейтральных фосфорорганических соединений

Моно- и бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (МНФОС и БНФОС соответственно) позволяют извлекать ряд долгоживущих радионуклидов, в том числе актинидов и технеция, из кислых ВАО. Одним из наиболее эффективных МНФОС является «фосфиноксид разнорадикальный» ($R^1R^2R^3P(O)$, ФОР), где R^1 , R^2 , R^3 -алкильные группы C₆H₁₃-C₉H₁₉. Разработанная в Китае и в Германии технологическая схема позволяет количественно (99.9%) извлекать из ВАО актиниды растворами ФОР в керосине. Растворы ВАО, содержание азотной кислоты в которых обычно превышает 2.5 моль-л⁻¹, предварительно нейтрализуют до концентрации не выше 1 моль-л⁻¹. Для полноты извлечения нептуния используют электрохимическое восстановление Np(V) до Np(IV). Технеций выделяется совместно с актинидами и лантанидами (а также частично с Zr и Mo), которые селективно вымываются из органической фазы: Am, Cm и лантаниды вымывают HNO₃ (5.5 моль-л⁻¹); Pu, Np (вместе с Zr и Mo) - щавелевой кислотой; U (вместе с Tc) - содой. Общая очистка от α-излучателей составляет > 10³. Достоинствами метода являются невысокая цена реагента и разбавителя, а также возможность эффективного извлечения Tc наряду с актинидами.

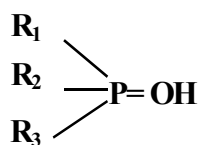


Рис. 17. Фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) $R_1R_2R_3P(O)$.

Применение БНФОС для извлечения долгоживущих радионуклидов - актинидов и технеция - позволяет устранить главные недостатки описанных выше процессов с использованием алкилфосфорных кислот и МНФОС: необходимость нейтрализации ВАО перед экстракцией актинидов и использование для резэкстракции ТПЭ из органической фазы растворов азотной кислоты. Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения экстрагируют актиниды из кислых растворов, а резэкстракцию ТПЭ осуществляют разбавленными растворами азотной кислоты. На основе одного из БНФОС — октилфенил(*N,N*-диизобутилкарбамоилметил)-фосфиноксида ($(C_8H_{17})PhP(O)CH_2C(O)NBu_2$ (OctPhBu₂)) - в Арагонской национальной лаборатории (США) был разработан так называемый TRUEX-процесс. Часто применяют также БНФОС - дифенил(*N,N*-ди-*n*-бутилкарбамоилметил) фосфиноксид (Ph_2Bu_2).

В TRUEX-процессе актиниды и лантаниды извлекают растворами OctPhBu₂ (0.2 моль-л⁻¹) в смеси с ТБФ (1.0-1.4 моль-л⁻¹) в насыщенных углеводородах из ВАО с концентрацией азотной кислоты 0.7-5 моль-л⁻¹, в которые предварительно добавляют комплексобразующее вещество (чаще всего - щавелевую кислоту) для подавления экстракции циркония. После промывки экстракта раствором смеси азотной кислоты с нитратом алюминия или со щавелевой кислотой ТПЭ и лантаниды резэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. Затем извлекают плутоний и нептуний раствором карбоната аммония или смесью разбавленной азотной кислоты с HF или со щавелевой кислотой. Если в ВАО присутствует уран, его вымывают раствором соды (вместе с Tc). Фактор очистки ВАО от актинидов составляет > 10³.

Рис. 18а. OctPh(*i*-Bu)₂, фенилоктил-*N,N*-диизобутил-карбамоилфосфинокси (СМРО)

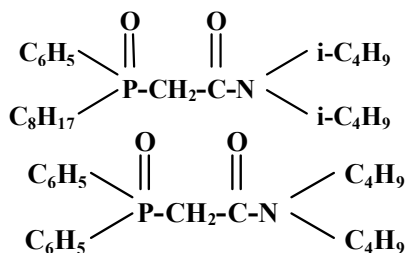


Рис. 18б. Ph_2Bu_2 , дифенил-*N,N*-дибутил-карбамоилфосфиноксид

Рис. 18. Экстрагенты класса «карбамоилов».

Российский вариант TRUEX-процесса использует полярные разбавители, позволяющие отказаться от введения в систему ТБФ и применять более дешевый дифенил(*N,N*-ди-*n*-бутил-карбамоилметил)фосфиноксид. Ph_2Bu_2 в полярных разбавителях обладает большей экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам, чем в смеси углеводородов с ТБФ. Более высокие

коэффициенты распределения наблюдаются во всем изученном диапазоне концентраций азотной кислоты от 0.01 до 10 моль-л⁻¹.

2.1.3 Фракционирование ВАО с использованием растворов диамидов

Процесс выделения актинидов из ВАО экстракцией диамидами общей формулы $[R^1R^2NHC(O)]_2CHR^3$, где R^1, R^2, R^3 - алкильные заместители, носит название DIAMEX-процесс. N,N'-Диметил-N,N'-ди-н-бутил-1,2-тетрадецилмалонамид предложен во Франции. По своим экстракционным свойствам диамида близки к БНФОС, в частности, к OctPhBu₂, используемому в TRUEX-процессе. Актиниды(III,IV,VI) вместе с лантанидами экстрагируют из растворов ВАО с содержанием азотной кислоты 3-5 моль-л⁻¹, в которые предварительно добавляют оксо-малоновую кислоту и пероксид водорода для подавления экстракции циркония и молибдена. После промывания органической фазы актиниды вместе с лантанидами реэкстрагируют раствором азотной кислоты (0.5 моль-л⁻¹) и раствором нитрата калия (0.01 моль-л⁻¹). В дополнение к DIAMEX-процессу разработана технологическая схема разделения актинидов и лантанидов из разбавленных растворов HNO₃ растворами 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридина с предельными углеводородами и октанолом. Этот процесс имеет преимущества перед известными процессами разделения актинидов и лантанидов TALSPEAK и TRAMEX (США), поскольку не требуется строго устанавливать pH, не используются соли, а экстракционное равновесие достигается быстро.

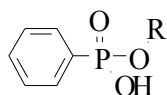


Рис. 19. Диамида $(R_1R_2NC(O))_2-CH(R_3)$, где $R_1R_2R_3$ - алкильные радикалы

2.1.4 Выделение технеция из ВАО

Существующие варианты выделения актинидов из ВАО не предусматривают возможности разделения фракций других особо опасных долгоживущих радионуклидов (⁹⁹Tc, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹²⁹I) в рамках одной и той же экстракционной технологической схемы.

При переработке топлива первых отечественных реакторов на быстрых нейтронах регенерацию урана осуществляли методом возгонки с последующим отделением фторированных продуктов деления сорбционным способом с использованием фторконденсаторов и колонок с NaF. Технеций улавливали известковым поглотителем; при этом он отделялся практически от всех продуктов деления. Позднее была создана отечественная технология выделения технеция из отходов от переработки ядерного горючего, основанная на сорбции технеция на анионите АВ-17 из раствора, предварительно нейтрализованного до pH 7-9; коэффициент очистки от продуктов деления составлял 200. После десорбции концентрированной азотной кислотой и нейтрализации элюата технеций экстрагировали ацетоном. Дальнейшую очистку осуществляли путем осаждения в виде труднорастворимых Tc₂S₇ и пертехнетата тетрафениларсония и прокаливания их в токе водорода с восстановлением до металла.

Недавно в рамках оптимизации PUREX-процесса была предложена схема глубокого выделения технеция и нептуния при экстракции трибутилфосфатом вместе с ураном и плутонием с последующим их отделением и объединением с фракцией ТПЭ + РЗЭ, выделенной из рафината первого цикла. В Японском институте атомной энергии был разработан так называемый PARK-процесс (Partitioning Conundrum Key), также являющийся усовершенствованным PUREX-процессом. Эта схема обеспечивает выделение (наряду с ураном и плутонием) нептуния и плутония, которые затем отделяют от первых двух последовательной реэкстракцией восстановителем – масляным альдегидом – и затем концентрированной азотной кислотой. В PARK-процессе удаляют также иод путём его дистилляции и сорбционной концентрации.

2.1.5 Электрохимические методы

Электрохимические методы использованы при разработке промышленных методов выделения «малых актинидов» и некоторых продуктов деления, в частности технеция-99, из растворов топливного цикла, а также для их растворения. Применение электрохимических методов не требует введения в раствор дополнительных химических реагентов, приводящего к повышению концентрации солей в растворах, подлежащих дальнейшей переработке. Кроме того, использование электрохимических методов в значительной степени облегчает технологический контроль протекания процесса. Разработан электрохимический метод выделения ⁹⁹TcO_{2-x}·2H₂O из растворов из дополнительного рафината ПУРЕКС процесса для его передела в металлический Tc или в TcC, которые могут служить мишенью в процессе его трансмутации.

В процессе выгорания топлива реакторов ВВЭР на основе UO₂ образующиеся продукты деления молибден, технеций, рутений - палладий накапливаются в ОЯТ в виде «белых включений» - сплавов Mo–Tc–

Ru–Rh–Pd. Их содержание в отработанном топливе увеличивается при увеличении выгорания и содержания ^{235}U в топливе, и составляет от 5 до 10 кг.т U. Растворение этих сплавов в азотной кислоте протекает медленно, неполно. Вследствие этого около 10% технеция остаётся в нерастворимых остатках после растворения топлива. Метод электрохимического растворения «белых включений» (анодный процесс) позволяет существенно повысить эффективность растворения топлива в условиях ПУРЕКС процесса.

Для электрохимического выделения ^{99}Tc из дополнительного рафината ПУРЕКС процесса на первой стадии проводят каталитическую денитрацию рафината муравьиной кислотой. Полученный раствор нейтрализуют до pH 5,0 -7,0 добавлением кристаллического $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ для приготовления формиатного электролита. Электролиз приготовленного раствора проводят на графитовом электроде при потенциалах от -1,0 В до 1,4 В/нас.к.э. (плотность тока 70-100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Полученный $\text{TcO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1 – 0,5 моль/л HNO_3 при потенциалах ГЭ 0,3-0,5 В/нас.к.э., с образованием 0,2 – 0,5 моль/л раствора Tc(VII) . Этот раствор служит стартовым материалом для осаждения пертехнетатов тетраалкил аммония с их последующим переделом в металлический Tc или TcC . Таким образом, разработанный метод позволяет готовить из технеция, выделенного из растворов ПУРЕКС процесса, мишени для его последующего долговременного хранения или трансмутации.

Электрохимическое восстановление Tc(VII) на стационарном капаящем ртутном электроде (СКРЭ) и графитовом электроде (ГЭ) в растворе азотной кислоты протекает с образованием Tc(III) . Прямое электрохимическое выделение технеция при его восстановлении из растворов азотной кислоты не может проходить достаточно полно. Для повышения выхода реакции электроосаждения в виде гидроксида Tc(IV) используют буферные электролиты, образующие устойчивые комплексы с технецием в степенях окисления (III)-(V). При электрохимическом восстановлении Tc(VII) на СКРЭ на ацетатном буферном растворе (pH4,5-4,6) в интервале от -0,3 до -0,5 В/нас.к.э. продуктом электродной реакции является Tc(V) , хорошо растворимый в данном электролите. При потенциалах отрицательнее -7 В/нас.к.э. наблюдается значительная адсорбция малорастворимых соединений Tc(IV) и Tc(III) на поверхности СКРЭ. Этот эффект положен в основу электрохимического метода выделения технеция из растворов ПУРЕКС процесса - из дополнительного рафината ПУРЕКС процесса (**Рис. 20**).



Рис. 20. Схема получения технеция и его монокарбида при электрохимической переработке дополнительного рафината ПУРЕКС процесса.

На первой стадии процесса проводят каталитическую денитрацию муравьиной кислотой исходного раствора, содержащего 2,0-4,0 моль/л HNO_3 и $(1,0-2,0)\cdot 10^{-3}$ моль/л Tc(VII) . Полученный раствор нейтрализуют для приготовления формиатного электролита. Электролиз приготовленного

раствора проводят на графитовом электроде при потенциалах от -1,0В до 1,4В/нас.к.э. в электролизёре с катодным и анодным отделениями, разделёнными катионообменной мембраной. В качестве промежуточных продуктов электролиза образуются формиатные комплексы, содержащие группы Tc_2^{8+} и Tc_2^{7+} , которые замедляют гидролиз ионов Tc(V) и Tc(IV) в диффузионном слое электрода. Электролиз при катодной плотности тока 70-100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ приводит к образованию гидратированного TcO_2 толщиной до 3,0 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ на поверхности графитового электрода, ГЭ. При оптимальных условиях электролиза осаждается 95% Tc на электроде достигается за 2 часа. Полученный $\text{TcO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1-0,5 В/нас.к.э. HNO_3 при потенциалах ГЭ 0,3-),5 В/нас.к.э. с образованием 0,2-0,5 моль/л раствора Tc(VII) . Этот раствор служит стартовым материалом для осаждения пертехнетатов тетраалкиламмония, из которых получают металлический технеций или в TcC .



Рис. 21. Схема отверждения ВАО.

2.2 Утилизация технеция

Среди продуктов деления, образующихся в атомных реакторах, ^{99}Tc является наиболее экологически опасным. Это связано с большим периодом полураспада (213000 лет), высоким содержанием в облученном ядерном топливе (0.8–1.0 кг в тонне ОЯТ), низкой сорбционной способностью и высокой подвижностью в аэробных условиях. Более 60 т ^{99}Tc к настоящему времени накоплено в высококонцентрированном виде. Радиоактивность технеция, накапливающегося в РАО, определяется нуклидами ^{99}Tc и ^{98}Tc и составляет менее 10^{-3} % от общей радиоактивности ОЯТ в настоящее время. Однако через 500 лет, когда распадутся короткоживущие ПД, доля технеция в β -радиоактивности станет одной из самых больших. Актуальность решения задачи по изоляции ^{99}Tc от окружающей очевидна. Необходимым звеном в решении этой задачи является иммобилизация технеция в высокоустойчивой труднорастворимой матрице, что обеспечит надежную изоляцию на тысячи лет до его полного распада.

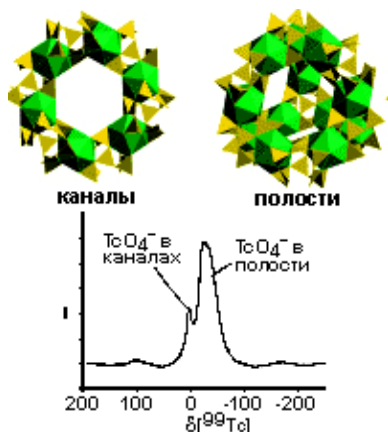


Рис. 22. ^{99}Tc ЯМР спектр, демонстрирующий, что ион TcO_4^- можно захватывать в каналах и полостях катионного каркасного материала, и тем самым эффективно удалять его из отходов

2.2.1 Отверждение технеция

Одним из возможных методов изоляции технеция биосферы является его цементирование с образованием матриц, устойчивых при хранении. К сожалению, содержащие технеций цементные матрицы не являются устойчивыми при хранении, поскольку Тс в них находится в форме хорошо растворимого в воде пертехнетат-иона. Поэтому при цементировании содержащих технеций ВАО необходимо перевести его в нерастворимую в воде форму, например, в TcO_2 . В качестве восстанавливающего агента используют шлак или добавки FeS и Na_2S , которые хорошо восстанавливают пертехнетат в устойчивую форму. Однако, в этом случае Tc(VII) до Tc(IV) восстанавливается не полностью, что делает процесс недостаточно эффективным.

Инкорпорирование технеция в такую цементоподобную матрицу, как бентонит, также не приводит к стабилизации Тс. Например, при контакте матрицы с водой уже через 20 сут выщелачивается до 40% технеция. В дальнейшем скорость выщелачивания замедляется, возможно, за счет образования новой минеральной фазы, включающей технеций. Полагают, что цемент на основе оксидов Al без бентонита более стабилен, чем смешанный. Наилучшие результаты были получены при использовании отожженного в печи цемента. Однако все упомянутые выше материалы оказались непрочными, в связи с чем от методов цементирования пришлось отказаться.

В качестве матриц, способных удерживать в своем составе наряду с технецием также и актиниды, предложены керамики, состоящие из титанатов со структурой пироклора, перовскита и рутила, характеризующиеся высокой химической устойчивостью. Трудности получения таких матриц связаны с летучестью Тс и необходимостью его перевода в Tc(IV) . Для преодоления этого предложен самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС, характерными особенностями которого являются восстановительные условия и быстротечность протекания реакций. В состав шихты для синтеза матриц входят: восстановители – порошки металлов с большим сродством к кислороду (Ti , Zr), окислители – оксиды (MoO_3 , Fe_2O_3 , CuO), а также добавки (TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , CaO и др.), которые вместе с другими

элементами формируют целевые фазы. Для совместной иммобилизации актинидов, редких земель и ^{99}Tc оптимальными свойствами обладают титанатно-цирконатные матрицы на основе пирохлора.

Основной способ отверждения растворов технеция основан на осаждения его малорастворимых соединений, например диоксида или пертехнетата тетрафениларсония (подготавливают раствор технеция с необходимой валентной формой, вводят осадитель и отделяют твердую фазу). Недостатками этого способа являются получение маточных растворов, требующих утилизации, и значительное пыление порошка получаемых соединений технеция. Другой способ отверждения растворов технеция включает кристаллизацию его солей щелочных металлов, например пертехнетата калия. Стадии метода: подготовка раствора технеция с Tc(VII) , получение при упаривании перенасыщенного раствора, из которого кристаллизуется твердая фаза, отделение и хранение твердой фазы (пертехнетата калия). Недостатками этого способа являются наличие посторонних катионов, получение маточных растворов, требующих утилизации, и значительное пыление порошка получаемых соединений технеция.

Более современный способ переработки жидких радиоактивных растворов технеция, образующихся при переработке облученного ядерного топлива предполагает насыщение силикагеля технецием при упаривании раствора технеция в присутствии добавок, способствующих сорбции технеция, например, комплексообразователей, после чего осуществляют обработку силикагеля, насыщенного технецием, восстановительным раствором, сушку и прокалку при $100-400^\circ$ для перевода технеция в малорастворимый диоксид технеция. В результате удаётся зафиксировать технеций в матрицу неограниченного сорбента с получением непылящей формы хранения, получить высокое насыщение по поглощаемому элементу, повысить химическую стойкость получаемой формы хранения.

2.3 Захоронение технеция

Длинный период полураспада ^{99}Tc и его способность пребывать в виде аниона существенно усложняет долговременное захоронение радиоактивных отходов. Дело в том, что основные процессы на перерабатывающих заводах приводят к образованию катионов (например, ^{137}Cs или ^{90}Sr). При этом пертехнетат анион проскакивает через все стадии переработки и оказывается в сточных водах. Современное обращение с отходами предусматривает их захоронение в коренных горных породах. Первая опасность такого подхода – возможный контакт отходов с водой, которая способна выщелачивать технеций и поставлять его в окружающую среду. Плутоний, уран, и цезий намного прочнее связаны с частицами почвы.

Замечание. Подземное захоронение ВАО в РФ запрещено законом. РАО должно быть фракционировано с последующей иммобилизацией в твёрдые матрицы.

При остекловывании высокорadioактивных отходов технеций переходит в химическую форму TcO_2 . В сухих захоронениях никаких химических изменений не ожидается в течение длительного времени. Однако контакт с водными растворами может кардинально изменить ситуацию поскольку пойдут химические реакции с участием кислорода (**Рис. 23**). В могильнике контейнеры с отходами способны противостоять коррозии не более сотни лет. При больших временах радиоактивные отходы подвергаются водному выщелачиванию, при котором силикаты, сформированные при остекловании, подвергаются гидролизу. В присутствии кислорода и воды, TcO_2 окисляется до легко растворимого TcO_4^- . Это окисление ускоряется радиолитически, в частности в солевых растворах. В водной среде ион TcO_4^- очень подвижен и водными потоками далеко уносится от могильника.

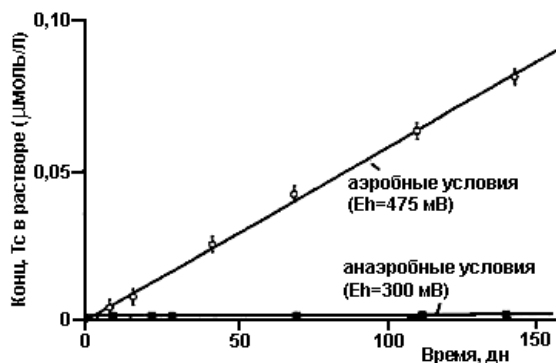


Рис. 23. Растворение TcO_2 в присутствии и отсутствии кислорода (3 мг TcO_2 , 100 мл 0,1 М NaNO_3 , 20° , рН5,7).

Исследования показали, что гетерогенные реакции восстановления/ сорбции управляют захватом ^{99}Tc оксидом железа и твёрдыми гидроксидами, что ускоряет коррозию материалов на основе железа (например, углеродистой стали) используемых для изготовления контейнеров для размещения в них высокоактивных отходов. Восстановление ^{99}Tc -анионов может происходить как поверхностное, гетерогенное восстановление с сорбцией на твёрдых телах, содержащих Fe(II) как это типично для коррозии стальных деталей, используемых в контейнерах для высокорadioактивных отходов. Этот сорбционные процессы включают реакции передачи электронов, приводящие к окислению Fe(II) в Fe(III) с последующим формированием на поверхности Fe(III) – оксидного покрытия, и в восстановлению подвижного Tc(VII) до слабо растворимого Tc(IV) , который затем осаждается при гидролизе Tc(IV) диоксидов и/или соосаждается в виде Tc(IV)/Fe(III) оксидов. Из-за

термодинамической стабильности Fe(III) оксидов, ^{99}Tc захватывается в виде Tc(IV)/Fe(III) оксидов видимо в обратимо сорбированном виде.

Подобные исследования позволяют предсказать поступление технеция в природные воды после разрушения контейнера с высокорadioактивными отходами.

2.4 Трансмутация технеция-99

Перспективы переработки отработанного топлива связаны с тем, что 96% его компонентов могут быть использованы повторно (отходы на 95% состоят из урана и на 1% – из плутония). Остальные 4% - это изотопы с большим периодом полураспада, которые считают ядерным мусором. Переработка топлива может сэкономить до 25% природных запасов урана. Внедрение переработки является шагом к технологии трансмутации – превращению одних химических элементов и изотопов в другие. Некоторые радиоактивные элементы распадаются сами, другие – под воздействием быстрых нейтронов. Трансмутация сокращает период полураспада изотопов плутония и актинидов, снижая долгосрочный риск радиоактивного заражения сокращает время хранения с 210 тысяч лет до 15 секунд.

«Малые актиниды» и технеций-99 предполагается подвергать трансмутации в реакторах с высокой плотностью нейтронного потока (ВТГР) или (РБН) или хранить отдельно от короткоживущих продуктов деления в виде особо устойчивых химических форм. Некоторые изотопы, в частности, ^{237}Np , находят практическое применение, например, для синтеза ^{238}Pu . Последний изотоп широко применяется в «малой атомной энергетике» для создания термоэлектрических источников. Стабильные изотопы $^{100,101}\text{Ru}$, образующиеся в результате трансмутации ^{99}Tc , могут найти применение для изготовления катализаторов на основе рутения и электродов топливных элементов.

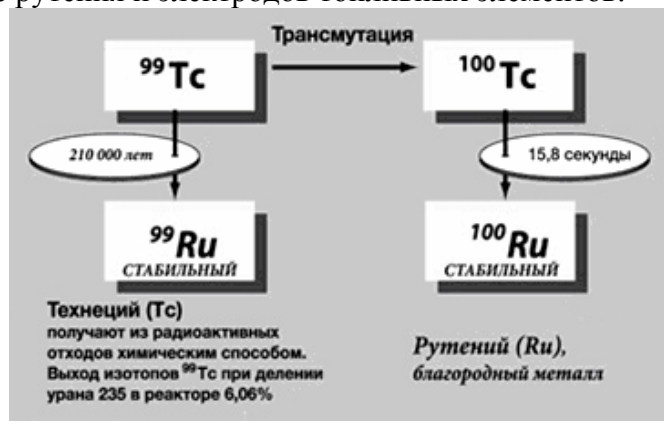
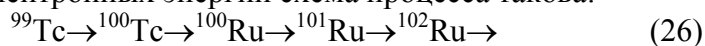


Рис. 24. Схема ядерной трансмутации ^{99}Tc .

В полной мере технеций может быть обезврежен только путем трансмутации в стабильные нуклиды при нейтронном облучении. Трансмутация – процесс альтернативный захоронению. При трансмутации технеция используется ядерная реакция $^{99}\text{Tc}(n,\gamma)^{100}\text{Tc}$: облучение нейтронами ^{99}Tc (в виде металлической мишени) переводит его в короткоживущий изотоп ^{100}Tc ($T=16$ сек), который быстро распадается на стабильный ^{100}Ru . Ядро ^{99}Tc имеет высокие сечения захвата нейтронов тепловой и особенно эпитепловой областей спектра (основные резонансные пики лежат в диапазоне 2-20 эВ: поэтому тепловые реакторы, обычно имеющие достаточную жесткость спектра нейтронов ($\gamma=0.3$), считаются перспективными для «сжигания» этого радионуклида.

Жесткость спектра - отношение средних потоков нейтронов в промежуточной и тепловой энергетических областях.

В указанной области нейтронных энергий схема процесса такова:



Вклад остальных ядерных реакций практически несущественен. Динамика трансмутации точечной мишени ^{99}Tc $\gamma = 0.3$ показана на Рис. 25. Изотопы ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru являются стабильными, ^{103}Ru обладает периодом полураспада 39.3 сут и распадается до стабильного ^{103}Rh . Следовательно, после выделения невыгоревшего Tc из облученной технециевой мишени полученный продукт будет представлять собой стабильный рутений с примесями родия и палладия.

Выход нуклидов, отн. ед.

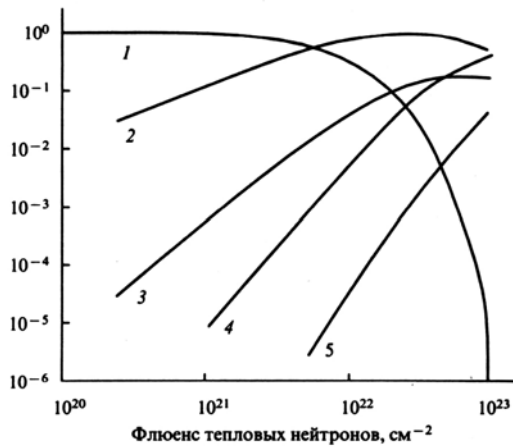


Рис. 26. Динамика трансмутации ^{99}Tc при облучении тепловыми нейтронами с жесткостью спектра $\gamma=0,3$. 1 – ^{99}Tc , 2 – ^{100}Ru , 3 – ^{101}Ru , 4 – ^{102}Ru , 5 – примеси.

В настоящее время считается, что наиболее вероятными формами Tc для трансмутации являются металлический технеций или его карбид TcC, достаточно устойчивые при высоких температурах в отсутствие кислорода. В качестве замедлителей нейтронов предложено использовать графит, гидрид кальция, D_2O и др.

Расчеты трансмутации долгоживущих нуклидов в современных реакторах в большинстве случаев опираются на предположение о создании в них условий для формирования

подходящего нейтронного спектра и/или увеличения плотности потока нейтронов. К сожалению, в легководных реакторах эта задача практически не решается, а в быстрых реакторах (при замедлении нейтронов) периоды полусжигания ^{99}Tc составляют 15-25 лет при загрузках 2.5-4.0 т и скорости трансмутации 100-140 кг-год $^{-1}$. Одновременно нарабатывается 20 кг рутения в год. Такие времена полусжигания близки к половине срока эксплуатации реактора. Кроме технеция, планируется сжигать и ряд других радионуклидов, в том числе нептуний, америций и другие актиниды. Использование энергетических реакторов для решения данной проблемы трансмутации нецелесообразно. Это подтвердило 193-суточное облучение технециевой мишени на исследовательском реакторе HFR в Нидерландах в более благоприятных условиях, чем те, которые без значительных конструктивных могут быть созданы в ядерном реакторе на быстрых нейтронах. При общем флюенсе нейтронов $1,5 \times 10^{22} \text{ см}^{-2}$ и тепловой компоненте $2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ облучение мишени привело к выгоранию всего ~5% ^{99}Tc . Актиниды следует сжигать в реакторах на быстрых нейтронах.

Очевидно, что для сжигания ^{99}Tc необходимо создание специализированных высокопоточных трансмутационных устройств, обеспечивающих высокую скорость его превращения в стабильные ядра. Эксперименты, проведенные в НИАР (Дмитровград, Россия) на экспериментальном реакторе СМ-3, показали гораздо большее выгорание технеция, в определенных условиях до 15%.

Трансмутация ^{99}Tc не только позволяет переводить его в неопасную форму, но и является источником ценного платиноида – стабильного рутения, который используют в электронной и электротехнической промышленности (рыночная стоимость рутения США 10\$ за 1 г). Общие запасы рутения в рудах в ~ 3100 т, а мировые потребности составляют 7,4 т год $^{-1}$ и близки к скорости накопления ^{99}Tc в ядерной энергетике.

Таким образом, при трансмутации производится передел радиоактивного отхода (технеция) в нерадиоактивный драгоценный металл (рутений). В настоящее время стоимость полученного рутения-100 выше цены природного рутения, добываемого из руд, но ниже цены рутения-100 при получении его изотопным разделением из природного рутения, состоящего из семи изотопов. Возможно, что после постройки мощных источников нейтронов (реакторов, ускорителей) трансмутация станет не только методом ликвидации опасного радиоактивного отхода технеция, но и способом получения из него искусственного нерадиоактивного рутения, способом, по стоимости и производительности сравнимым с мировой добычей рутения из руд (8 тонн/год) и дающего рутений-100, менее активируемый нейтронами по сравнению с природным рутением.

На практике, однако, этот подход пока не реализован в широком масштабе из-за ряда трудностей. Прежде всего, сечение этой реакции очень низко. Важнее, что мишень не должна содержать посторонних примесей, особенно способных к делению (таких как америций и кюрий), т.к. деление примесных элементов приведёт к образованию многочисленных радиоактивных фрагментов, которые приведут к сильному увеличению радиоактивности получаемого продукта. Кроме того, при облучении ^{99}Tc образуется ^{106}Ru , что также увеличивает радиоактивность получаемого рутения и требует длительного хранения получаемого вещества. Наконец, для генерации быстрых нейтронов нужны специальные мощности, которые пока отсутствуют.

Во Франции, где до 80% электроэнергии вырабатывают АЭС, переработка и трансмутация заложена в концепцию уничтожения ядерных отходов. Запуск в эксплуатацию тестового реактора по трансмутации планируется в 2020 году.