

УДК 615.478:541.15

## ВЫДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ-90 ИЗ ОТХОДОВ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ОЯТ

© 2013 Р.А. Кузнецов, А.Н. Пахомов, С.И. Климов, И.В. Целищев, Н.В. Тетюкова, Г.В. Гончарова

ОАО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград

Поступила в редакцию 26.11.2013

В статье рассмотрены принципы предложенного процесса выделения радионуклида стронций-90 высокой удельной активности (>50 Ки/г) из отходов переработки экспериментальных образцов облученного ядерного топлива, приведены характеристики полученной партии стронция-90.

Ключевые слова: стронций-90, удельная активность, выделение, осаждение карбоната, экстракция краун-эфиром.

Радионуклид стронций-90, применяемый для изготовления радионуклидных генераторов иттрия-90 медицинского назначения, традиционно выделяют из отходов переработки облученного ядерного топлива после длительной (>20 лет) выдержки. В силу этого значительная часть стронция-90, имеющего период полураспада 30 лет, распадается и удельная активность коммерчески доступного продукта не превышает 20-25 Ки/г. Известно, что наиболее часто для разделения стронция-90 и иттрия-90 (в качестве генераторов) применяются методы катионообменной [1] или экстракционной хроматографий [2]). Параметры хроматографических колонок и производительность хроматографических способов существенно зависят от массы разделяемых компонентов ввиду ограниченной емкости сорбентов. Очевидно, что использование материнского радионуклида с высокой удельной активностью сокращает загрузку сорбентов и повышает эффективность разделения радионуклидов. Одновременно это позволяет сократить размеры сорбционных (хроматографических) колонок, что, в свою очередь приводит к уменьшению габаритов наиболее тяжелого компонента радионуклидных генераторов – радиационной защиты, и положительно сказывается на эксплуатационных свойствах радионуклидного генератора.

*Кузнецов Ростислав Александрович, кандидат химических наук, директор отделения радионуклидных источников и препаратов. E-mail: R-Kuznetsov@niiar.ru*

*Пахомов Александр Николаевич, начальник установки. E-mail: orip@niiar.ru*

*Климов Сергей Иванович, заместитель начальника установки. E-mail: orip@niiar.ru*

*Целищев Иван Васильевич, начальник лаборатории. E-mail: orip@niiar.ru*

*Тетюкова Нина Васильевна, старший научный сотрудник. E-mail: orip@niiar.ru*

*Гончарова Галина Валентиновна, инженер-технолог. E-mail: orip@niiar.ru*

Источником стронция-90 с высокой удельной активностью могут быть отходы переработки экспериментальных образцов облученного ядерного топлива, не подвергавшихся длительной выдержке. В этом случае удельная активность стронция-90 может превысить 50 Ки/г. Привлекательность этого подхода определяется двумя факторами:

- возможностью существенного повышения эксплуатационных и потребительских характеристик генераторов иттрия-90;

- сокращением количества долгоживущих отходов при выполнении экспериментальных исследований в области ядерно-топливного цикла

Количество таких отходов, разумеется, невелико по сравнению с количеством стронция-90, накапливаемого при полномасштабной переработке ОЯТ. Вместе с тем, масштабы использования стронция-90 в медицинских целях существенно меньше, и потребности в стронции-90 для изготовления медицинских генераторов могут быть удовлетворены продуктом, выделяемым из отходов экспериментальных исследований.

В рамках настоящей работы нами исследована возможность выделения стронция-90 из отходов, полученных при исследовании пироэлектрехимических процессов переработки ОЯТ, выполняемых в ОАО «ГНЦ НИИАР».

Отходы, содержащие стронций-90, представляли плав солей  $\text{NaCl} \cdot 2\text{CsCl}$ . Предварительный (расчетный) анализ свидетельствовал о том, что в этом образце может содержаться до 1,0-1,8 ГБк (30-50) Ки стронция-90 с удельной активностью не менее 1,85 ТБк/г (50 Ки/г). Измерениями было установлено, что образец содержал также радионуклиды цезий-137 (~6,3 ТБк или 170 Ки), цезий-134 (~ 555 ГБк или 15 Ки), церий-144 (~1,1 ТБк или 30 Ки), европий-154 (~74 ГБк или 2 Ки), примеси плутония и трансплутониевых элементов (на уровне десятков мКи). Предложенная

стратегия переработки основывалась на использовании высокоселективного сорбента Sr-spec resin (Eichrom, США), позволяющего произвести очистку от практически всех осколочных радионуклидов [3], и ранее применявшегося для определения стронция в отходах ОЯТ [4]. Данный сорбент представляет собой раствор ди-(третбутил)-циклогексано-18-краун-6 в н-октаноле с концентрацией 1 моль/л, нанесенный на инертный носитель ХАД-7 (полиметилметакрилатная матрица). Экстракция стронция краун-эфиром проводится из нитратных (азотнокислых) сред. В присутствии хлорид-ионов экстракция стронция практически не протекает, поэтому первый этап переработки плава солей предусматривал освобождение от хлорид-иона. Для этого удобно использование осаждения карбоната стронция с последующим растворением в азотной кислоте. Важно, что при проведении карбонатного осаждения цезий полностью остается в растворе.

Для увеличения выхода стронция при осаждении карбоната предполагалось использование носителя, который может быть отделен от стронция на сорбенте Sr-spec. В качестве осадителя удобно использование металлов щелочно-земельной группы (кальций или магний), которые могут быть отделены от стронция хроматографически с использованием Sr-spec resin. Вместе с тем, макроколичества элементов второй группы могут влиять на поведение стронция в рассматриваемой системе [5], что требует проведения дополнительных исследований с целью выбора условий выделения стронция.

В доступной нам научно-технической литературе прямых аналогий рассматриваемого нами процесса выделения стронция-90 из плава солей найдено не было, поэтому для отработки режимов выделения стронция-90 были проведены лабораторные эксперименты.

### **ВЫБОР УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ СТРОНЦИЯ-90**

Карбонатное осаждение широко применяется для группового выделения щелочно-земельных элементов. Осаждение рекомендуется проводить при рН раствора больше 8, т.к. при рН  $\leq 8$  уменьшается полнота осаждения. Нагрев раствора до 60-70 °С ускоряет созревание осадков карбонатов и способствует превращению гидрокарбонатов в карбонаты [6]. Режимы осаждения карбоната стронция отрабатывались экспериментально на модельных растворах, содержащих компоненты солевого плава (CsCl и NaCl) в соответствующих пропорциях.

Изучение осаждения карбоната стронция

проводили в диапазоне концентраций 10 - 100 мг/л для стронция и 0 - 200 г/л для хлорид-иона. Концентрация стронция была выбрана на основании оцененных значений удельной активности стронция-90 и общей активности этого радионуклида в образце. Осаждение проводили как без носителя, так и с введением носителя, в качестве которого использовали нитраты магния и кальция. Концентрация носителя составляла 0,5 мг/мл. Осаждение проводили раствором карбоната натрия с концентрацией 1 моль/л при нагревании раствора. Изучение поведения стронция при осаждении проводилось методом радиоактивных индикаторов, используя радионуклид стронций-89. Активность стронция-89 контролировали методом  $\beta$ -счета. Результаты эксперимента по осаждению стронция в виде карбоната в зависимости от концентрации стронция и хлорид-иона, представлены в табл. 1. Промывку осадка карбоната стронция проводили раствором карбоната натрия с концентрацией 0,1 моль/л. В промывном растворе после двукратной промывки осадка стронций-89 не обнаружили.

Представленные данные показывают, что в изученном диапазоне концентраций стронция и хлорид-иона при использовании в качестве носителя нитрата кальция осаждение протекает более полно, чем при использовании магния. К тому же, осадок карбоната стронция, получаемый при использовании в качестве носителя нитрата магния, дольше созревает, имеет гелеобразный характер, более объемный, труднее фильтруется, что менее технологично.

На основании полученных результатов исследования был сделан вывод, что осаждение стронция карбонатом натрия из растворов, содержащих до 200 г/л хлоридов, в присутствии носителя нитрата кальция протекает за 2-3 часа с полнотой не менее 97% и может быть рекомендовано для выделения стронция-90 из солевого образца.

Второй стадией процесса выделения и очистки стронция-90 являлась экстракционная хроматография с использованием сорбента Sr-spec. Поведение стронция на этом сорбенте изучено достаточно хорошо [3, 4]. Однако введение значительных количеств нитрата кальция в качестве носителя на стадии карбонатного осаждения потребовало проведения дополнительных исследований по выбору условий выделения стронция-90 на сорбенте Sr-Spec resin.

С этой целью было проведено определение коэффициентов распределения стронция в системе «ДТБЦГ-18-краун-6 -  $\text{HNO}_3$  -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ » при следующих параметрах: концентрация стронция – 0,5 г/л, концентрация краун-эфира – 0,1 моль/л в октаноле, концентрация нитрата

**Таблица 1.** Степень осаждения карбоната стронция (%) в зависимости от концентрации стронция и хлорид ионов при различных временах созревания осадка

Концентрация Sr, мг/л	Носитель	t, час	Концентрация Cl <sup>-</sup> -ионов, мг/мл								
			0	20	40	60	80	100	120	150	200
1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	-	98,7	97,1	98,8	96,8	97,1	98	98	100
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	74,5	56,6	57,5	45,6		46,8	-	-	-
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	-	98,7	100	98,8	100	100	100	-	-
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		63,7	59,5	-	49,4	-	50,3	-	-	-
10	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	-	98,5	98,3	98,8	96,2	98,7	95	98	100
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	80	52,4	37,6	45,1	-	-	-	-	-
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	-	99,2	99,5	100	98	98,6	98	-	-
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		91,5	70,5	93	84,3	89,5	86,3	85,6	-	-
50	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	-	97,3	100	98,4	97,9	98,5	98	97	-
	Б.н.		98,2	100	96,2	93,6	78	80	84,5	-	-
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	98,5	98,5	97,8	97,3	88,8	82,7	64,3	-	-
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	-	100	-	-	98,6	-	99	-	-
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-	-	-	98,4	92,8	90,8	95,2	-	-
	Б.н.		100	-	100	99,3	99,2	99,2	99,2	-	-
100	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	-	100	97,7	97,5	98	97,5	96	97	99
	Б.н.		97	97,7	99,3	90,4	84	91,8	86,8	-	-
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	100	97,4	95,2	96,6	95,2	95,6	93,4	-	-
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	-	-	98	96,6	98,4	98,4	96,8	-	-
	Б.н.		100	-	-	100	100	97,9	100	-	-

Б.н. – без добавления носителя (осадителя)

кальция от 0 до 3 м/л, концентрация азотной кислоты от 0 до 4 м/л.

Изучение распределения стронция при экстракции проводили по стандартной методике, используя метод радиоактивных индикаторов с применением стронция-89. Распределение активности стронция-89 между водной и органической фазами контролировали методом β-счета. Полученные значения коэффициентов распределения стронция  $D_{Sr}$  в зависимости от концентрации азотной кислоты и нитрата кальция представлены на рис. 1.

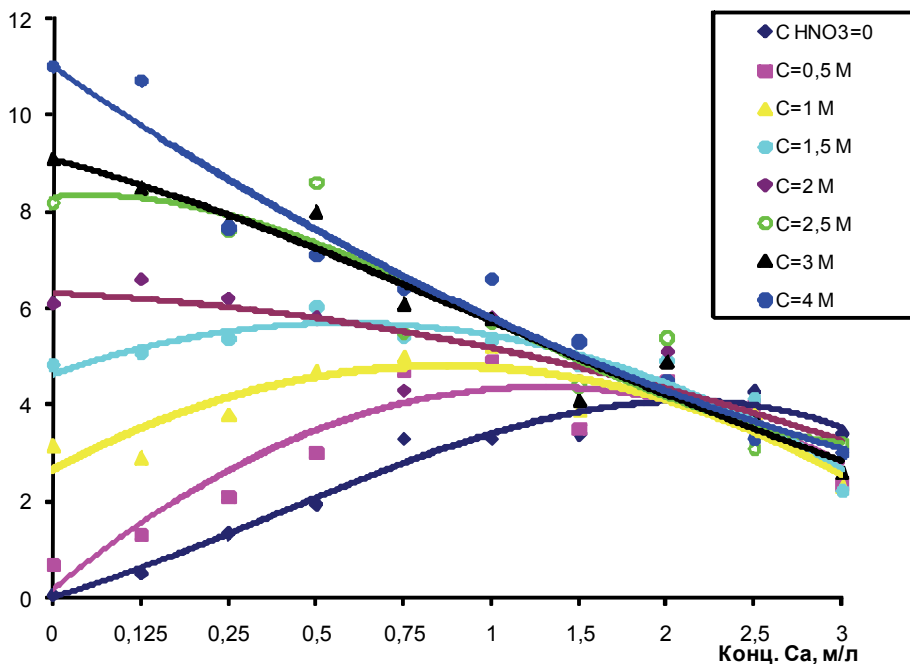
Экспериментальные данные показывают, что для низких значений концентраций азотной кислоты (0-1,5 моль/л) с ростом концентрации нитрата кальция значения  $D_{Sr}$  увеличиваются, достигают максимума, а затем уменьшаются. Причем, чем выше концентрация кислоты, тем быстрее достигается значение максимума. Для растворов азотной кислоты с концентраций 3 и 4 моль/л максимальные значения  $D_{Sr}$  получены при концентрации нитрата кальция 0. Увеличение концентрации последнего приводит к снижению значений коэффициентов распределения. Следовательно, на коэффициент распределения влияет суммарная концентрация нитрат ионов. Максимальные значения  $D_{Sr}$  достигаются при суммарной концентрации нитрат иона 2,5-4 моль/л.

Таким образом, выделение стронция на сорбенте Sr-Spec resin эффективно, если суммарная концентрация нитрат ионов в растворе будет не

менее 2,5 и не более 4 моль/л. Это учитывалось при выборе значений концентрации и объема азотной кислоты, используемой для растворения осадка карбонатов.

Определение емкости сорбента Sr-Spec проводили для систем «1,5 моль/л HNO<sub>3</sub> - 1 моль/л Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>» и «2,5 моль/л HNO<sub>3</sub> - 0.5 моль/л Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>» при концентрации стронция 0,5 г/л при следующих параметрах хроматографической колонки: масса сорбента 0,3 г; объем колонки 1 см<sup>3</sup>, высота слоя сорбента 3,5 см; диаметр колонки 0,6 см, скорость пропускания раствора через колонку 0,36 см<sup>3</sup>/мин. Экспериментально установлено, что пропуск стронция-89 в исследуемых системах наблюдается после пропускания 7-8 см<sup>3</sup> раствора. Это соответствует емкости сорбента 12 мг стронция на грамм сорбента. Полученное значение емкости сорбента принималось во внимание при выборе объемов раствора и размеров хроматографической колонки при выделении стронция-90.

Ввиду значительного содержания в плаве примесей РЗЭ и актинидов было решено дополнить разрабатываемый процесс операцией очистки от этих примесей соосаждением с гидроксидом железа(III) перед хроматографической очисткой на Sr-spec resin. Этот прием позволяет получить факторы очистки от РЗЭ и ТПЭ не менее 100. Введение в систему примеси железа (III) не влияет на последующие выделение и очистку стронция-90, поскольку остаточное содержание этого элемента крайне низкое (растворимость гидроксида железа менее 10<sup>-7</sup> г/л). При таком ос-



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения стронция при экстракции раствором ДтБЦГ18К6 в н-октаноле с концентрацией 0,1 моль/л от концентрации азотной кислоты и нитрата кальция (в выноске – концентрация HNO<sub>3</sub>)

таточном содержании железа в растворе очистка от него на смоле Sr.spec не представляет проблем.

**ВЫДЕЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПАРТИИ ПРЕПАРАТА СТРОНЦИЯ-90**

На основании выполненных лабораторных экспериментов был разработан процесс выделения стронция-90, схема которого приведена на рис. 2. Все работы выполняли в условиях радиационно-защитных камер. Контроль за распределением при-

месных радионуклидов в процессе осуществляли методами гамма-спектрометрии с использованием детектора из высокочистого германия. Содержание трансурановых элементов в промежуточных продуктах контролировали с помощью альфа-спектрометрии. Распределение стронция-90 контролировали с использованием метода жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии.

В результате проведенной переработки получен препарат стронция-90 с характеристиками, представленными в табл. 2.



**Рис. 2.** Схема процесса переработки солевого плава

**Таблица 2.** Радионуклидный состав препарата стронция-90

Радионуклид	Содержание, %
Cs-137	$< 3,3 \cdot 10^{-4}$
Cs-134	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Mn-54	$< 1,6 \cdot 10^{-4}$
Co-60	$< 8,7 \cdot 10^{-5}$
Eu-154	$< 2 \cdot 10^{-4}$
$\Sigma$ Ce-144/Pr-144	$< 3,3 \cdot 10^{-2}$
$\Sigma$ $\alpha$ -излучающих примесей	$< 2 \cdot 10^{-6}$

Масс-спектрометрическими измерениями (выполнены В.Н.Куприяновым) было найдено, что выделенный стронций имеет следующий изотопный состав (% массовые):

стронций-90 – 53,27,  
 стронций-88 – 45,61,  
 стронций-87 – 0,51,  
 стронций-86 – 0,59,  
 стронций-84 – 0,024.

На основании этих результатов было рассчитано, что удельная активность стронция-90 в препарате составила 74,3 Ки/г.

Совокупность характеристик полученного препарата стронция-90 свидетельствует о его высокой радионуклидной чистоте. Строго говоря, требования к содержанию радионуклидных примесей в препарате стронция-90, предназначенном для изготовления генератора иттрия-90, не могут быть формализованы, поскольку радионуклидная чистота иттрия-90 определяется не столько содержанием примесей в материнском растворе, сколько технологией разделения материнского и дочернего радионуклидов и очистки иттрия-90. Вместе с тем, чем выше чистота раствора материнского стронция-90, тем меньше потребуются стадии очистки дочернего иттрия-90 от примесных радионуклидов и тем проще будет схема радионуклидного генератора.

## ВЫВОДЫ

Предложенная схема выделения стронция-90 из отходов экспериментальной переработки образцов ОЯТ позволила получить препарат стронция-90 высокой радионуклидной чистоты с удельной активностью 74,3 Ки/г.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Production of long lived parent radionuclides for generators:  $^{68}\text{Ge}$ ,  $^{82}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{188}\text{W}$  / IAEA Radioisotopes and radiopharmaceuticals series No. 2. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2010. 111 p.
2. Therapeutic radionuclide generators:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generators. / Technical Report series No. 470. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2009. 233 p.
3. Chiarizia R., Dietz M.L. A novel strontium selective extraction chromatographic resin. // Solvent Extraction and Ion-exchange. 1992. V.10. No.2. P. 313-336.
4. Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1992. V.161. N 2. P.575-583
5. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.F. Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-6 or its derivation // Solvent Extraction and Ion-exchange. 1990. V.4& 5. P.557-572.
6. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. Москва: Наука, 1978. 223 с.

## ISOLATION OF STRONTIUM-90 FROM WASTES OF PYROCHEMICAL PROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL TEST SAMPLES

© 2013 R.A. Kuznetsov, A.N. Pakhomov, S.I. Klimov, I.V. Tselishev, N.V. Tetyukova, G.V. Goncharova

JSC «State Scientific Center – Research Institute of Atomic Reactors», Dimitrovgrad

Basics of the developed process, intended for isolation of strontium-90 of high specific activity ( $>50$  Ci/g) from wastes resulting from pyrochemical processing of nuclear fuel test samples, are described. Parameters of strontium-90 trial batch are considered.

Key words: strontium-90, specific activity, isolation, carbonate precipitation, extraction with crown-ether.

Rostislav Kuznetsov, Candidate of Chemistry, Head at the Radioisotopes Department. E-mail: R-Kuznetsov@niiar.ru  
 Alexander Pakhomov, Facility Head. E-mail: orip@niiar.ru  
 Sergey Klimov, Deputy Facility Head. E-mail: orip@niiar.ru  
 Ivan Tselishev, Laboratory Head. E-mail: orip@niiar.ru  
 Nina Tetyukova, Senior Research Fellow. E-mail: orip@niiar.ru  
 Galina Goncharova, Engineer-Technologist. E-mail: orip@niiar.ru