

Применение колонок со смешанным слоем для удаления йода из жидких радиоактивных отходов.

C. Decamp¹, S. Happel²

¹ Институт Радиоэлементов (IRE), Fleurus, Бельгия,
Caroline.Decamp@ire.eu

² TrisKem International, с. Брю, Франция, shappel@triskem.fr

Введение

Национальный Институт Радиоэлементов (IRE, Бельгия) производит радионуклиды для ядерной медицины. Главным образом, он производит продукты деления ⁹⁹Mo и ¹³¹I путем облучения урановых мишеней в исследовательских реакторах с последующим химическим выделением на своих ядерных установках. Безопасность и приемлемое обращение с радиоактивными отходами играют ключевую роль в радиоизотопном производстве. Радиойод является опасным радиоизотопом из-за его радиологического действия в случае аварийных выбросов; соответственно, основные усилия направлены на оптимизацию извлечения йода из жидких стоков, возникающих в процессе, во избежание возможного выброса йода в атмосферу из жидких отходов во время их хранения.

Технология производства в IRE приводит к образованию сильноокислых и окислительных жидких стоков; в них йод может присутствовать в различных степенях окисления и формах. Это необходимо принимать во внимание при очистке таких стоков, соответственно, был выбран вариант использования колонок со смешанным слоем.

Смола CL (TrisKem International) – это экстракционно-хроматографическая смола, обладающая высокой селективностью к благородным металлам на фоне многих других элементов. Смола CL экстрагирует серебро в широком диапазоне pH, в т.ч. при высоких концентрациях кислот. Было показано, что после насыщения смолы серебром, она хорошо извлекает формы йода, образующие труднорастворимые соединения с серебром, что делает ее пригодной для использования в решении описанных задач; с другой стороны, смола XAD-4 (Sigma) сорбирует элементарный йод. Колонка со смешанным слоем на основе насыщенной серебром смолы CL и смолы XAD-4 была разработана для извлечения йода из стоков IRE и оптимизирована путем изменения размеров колонки и соотношения смол. Готовые колонки со смешанным слоем были испытаны на технологических растворах IRE активностью в несколько кюри.

Экспериментальная часть

Характеристики смолы CL

- Селективность к благородным металлам (платиноиды, Ag, ...)

Анали т	Условия экстракции / c(H ₂ SO ₄)	D ₉₉ , мл/г
Ag	1M	650 000
Ag	pH 3	600 000
Ag	pH 5	350 000
Cd	1M	< 1
Ce	1M	4
Co	1M	< 1
Cu	1M	< 1
Fe	1M	< 1
Mn	1M	< 1
Ni	1M	< 1
Pd	1M	87 000
Zn	1M	25

Табл. 1: Величины D₉₉, смола CL, некоторые катионы в серной кислоте (информация о продукции TrisKem, Zulauf)

- Селективность к галогенидам появляется после сорбции серебра
- Высокое извлечение серебра в широком диапазоне pH (от щелочных до сильно кислых растворов)
- Обычно используется для аналитических целей (природные и техногенные пробы)
- Емкость ~25 г йода на г смолы CL, насыщенной серебром

Насыщение смолы CL серебром

- Насыщение смолы серебром: выдержка в растворе, фильтрация и сушка в течение 3 ч. при 45° С
- Насыщенную смолу можно хранить в темном месте в течение 4 недель

Приготовление колонки со смешанным слоем

- Сухую насыщенную серебром смолу CL и смолу XAD-4 смешивают
 - Разная крупность смол:
 - Смолы CL-A и CL-L: 100 – 150 и 150 – 200 мкм соответственно
 - Смола XAD-4: 250 – 840 мкм
 - Испытаны различные количества и соотношения смол
- Смесь смол переносят в маленькую колонку
 - Высота 6 см, диаметр 3 см
- Предварительное кондиционирование колонки пропусканием 100 мл 1M HNO₃

Эксперименты по очистке

Характеристики процесса:

- Необходимо перерабатывать от 12 до 17 л сильноокислого (1 M HNO₃) технологического раствора
- Скорость до 180 мл/мин
- Удельная активность ¹³¹I в растворе порядка 1000 ГБк/г йода

Условия эксперимента:

- Эксперименты по очистке приводили в процессе производства
- Колонку со смешанным слоем присоединяли после колонки с оксидом алюминия

Результаты эксперимента:

- Измерение очистки от ¹³¹I по гамма-спектрометрии
 - До колонки
 - Отходы до переработки содержат 40% от исходной активности йода в растворе
 - После колонки
 - определение извлечения ¹³¹I



Рис. 1: Соединение колонки в производственном процессе

Результаты и обсуждение

- Оптимальное соотношение смол: 4 г XAD-4 и 3 г смолы CL
 - Более высокие скорости
 - Нет повышения степени извлечения при увеличении количества смол

- Высокая очистка от йода даже при высокой скорости:

- Смола CL 100 – 150 мкм / XAD-4: до 97 % (A-B-C)
- Смола CL 150 – 200 мкм / XAD-4: до 94 % (D-E-F-G)

Номер колонки	Массы смол в колонке (XAD4 – CL), г	Скорость, мл/мин	Степень извлечения ¹³¹ I, %
1	10 – 5	91	96.2
2	5 – 5	103	95.8
3	5 – 4	105	93.9
4	4 – 3	108	94.7

Табл. 2: Зависимость степени извлечения йода от количества и соотношения смол и скорости пропускания раствора

Изучение влияния крупности смолы CL:

- Для фракции 100 – 150 мкм нужно высокое давление: скорость ~ 108мл/мин
- Для 150 – 200 мкм характеристики лучше: ~ 150 мл/мин

Раствор	A _v (¹³¹ I) в кислом растворе / GBq.L ⁻¹	A _v (¹³¹ I) в растворе до обработки (расчет), ГБк/л	Скорость, мл/мин	A _v (¹³¹ I) в растворе после переработки, ГБк/л	Степень извлечения, %
A	459.9	143.0	120.0	3.5	97.6
B	470.9	146.4	89.7	9.3	93.7
C	288.7	89.8	114.3	6.5	92.8
D	405.2	125.9	161.8	6.4	94.9
E	255.8	79.5	135.2	8.4	89.6
F	398.9	133.9	161.8	15.1	88.7
G	243.1	81.7	130.9	8.4	89.8

Табл. 3: Удельные активности I-131 в кислых технологических растворах, отходах до и после переработки на колонке со смешанным слоем

Выводы

- Разработан оригинальный метод очистки кислых технологических растворов от радиойода.
- Использование разработанной колонки со смешанным слоем (смола CL / смола XAD-4) облегчает обращение с отходами
 - Попутная очистка отходов без замедления или усложнения процесса производства радиоизотопов
 - Очистка с высокой скоростью: до 180 мл/мин
 - Очень хорошее извлечение йода: до 2000 ГБк на 7 г смеси смол
- Повышение безопасности и упрощение переработки отходов

Литература