



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 896** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 01 G 57/00, G 21 C 19/46, G 21 F 9/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000131853/06, 18.12.2000

(24) Дата начала действия патента: 18.12.2000

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2002

(46) Дата публикации: 10.04.2003

(56) Ссылки: КРЮЧКОВ С.В., ПЕРЕТРУХИН В.Ф. Поведение технеция (IV)-(VII) в щелочных растворах в присутствии восстановителей, окислителей, комплексообразователей и под действием α -облучения, II Российская конференция по радиохимии. Тезисы докладов. Димитровград, ГНЦ РФ НИИАР, 1997, с.73. RU 2012075 C1, 30.04.1994. RU 2132093 C1, 20.06.1999. UIS 5057289 A, 15.10.1991. FR 2593494 A, 31.07.1987. EP 0726329 A, 14.08.1996.

(98) Адрес для переписки:
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28,
НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина"

(71) Заявитель:

Государственное унитарное предприятие
Научно-производственное объединение
"Радиевый институт им. В.Г.Хлопина"

(72) Изобретатель: Зильберман Б.Я.,
Ахматов А.А., Блажева И.В., Старченко
В.А., Алой А.С.

(73) Патентообладатель:

Государственное унитарное предприятие
Научно-производственное объединение
"Радиевый институт им. В.Г.Хлопина"

(54) СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА ТЕХНЕЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

(57)

Изобретение относится к области радиохимической технологии, а именно к переработке водно-хвостовых азотнокислых растворов, образующихся при регенерации облученного ядерного топлива (ОЯТ) и содержащих технеций. Сущность изобретения заключается в стабилизации технеция в четырехвалентном состоянии путем введения в азотнокислый исходный раствор сильного восстановителя, не образующего комплексов с технецием, при эквивалентном соотношении восстановитель/окислитель не менее 1. После проводят осаждение технеция путем введения гидразингидрата до значений pH от 6,5 до 7,5 совместно с продуктам деления и

актинидными элементами, содержащимися в растворе технеция. Далее полученный осадок фильтруют, сушат и прокаливают в условиях, исключающих окисление диоксида технеция. Осаждение технеция проводят в режиме обратного осаждения. Предлагаемый способ позволяет отверждать в виде матриц концентраты осколочных элементов (молибден, цирконий) и долгоживущих радионуклидов (нептуний, РЗЭ и ТПЭ) без введения солеобразующих веществ, обеспечивает полноту локализации и исключает летучесть соединений технеция на стадии получения пресс-порошка. 8 з.п. ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 896** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 G 57/00, G 21 C 19/46, G 21 F 9/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000131853/06 , 18.12.2000

(24) Effective date for property rights: 18.12.2000

(43) Application published: 20.11.2002

(46) Date of publication: 10.04.2003

(98) Mail address:
194021, Sankt-Peterburg, 2-j Murinskij pr., 28,
NPO "Radievyj institut im. V.G.Khlopina"

(71) Applicant:

Gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "Radievyj
institut im. V.G.Khlopina"

(72) Inventor: Zil'berman B.Ja.,
Akhmatov A.A., Blazheva I.V., Starchenko
V.A. , Aloj A.S.

(73) Proprietor:

Gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "Radievyj
institut im. V.G.Khlopina"

(54) **METHOD OF PRECIPITATING TECHNETIUM DIOXIDE FROM SOLUTIONS FORMED ON PROCESSING IRRADIATED NUCLEAR FUEL FROM NUCLEAR POWER PLANTS**

(57) Abstract:

FIELD: nuclear fuels technology.
SUBSTANCE: in technetium-containing tailing aqueous nitric acid solutions formed upon regeneration of irradiated nuclear fuel, technetium is first stabilized in tetravalent state by adding strong reducing agent not forming complexes with technetium at reducer-to-oxidant equivalent ratio at least 1. Technetium is then precipitated in reverse precipitation mode together with fission products and actinide elements contained in technetium solution by adding

hydrazine hydrate until pH 6.5-7.5 is reached, after which precipitate is filtered off, dried, and calcined under conditions preventing technetium dioxide oxidation. As a result, concentrates of fission elements (molybdenum, zirconium) and long living radionuclides (neptunium, rare-earth elements, and transplutonium elements) are solidified. EFFECT: avoided addition of salt-forming substances, achieved fullness of localization, and excluded volatility of technetium compounds in press-powder preparation stage. 9 cl, 3 tbl, 14 ex

Изобретение относится к той области радиохимической технологии, которая занимается вопросами переработки водно-хвостовых азотнокислых растворов, образующихся при регенерации облученного ядерного топлива (ОЯТ). Оно может быть использовано в комплексных технологических схемах фракционирования высокоактивных и средне-активных отходов (BAO и CAO) в рамках Модифицированного Пурекс-процесса [Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum 94). August 14-18, 1994, Atlanta, Georgia, USA. Vol.1, pp.581-585] для отверждения в виде матриц и захоронения альфа- и бета-активных долгоживущих радионуклидов, а также тех нерадиоактивных продуктов деления (ПД), утилизация которых вызывает те или иные трудности. Использование схемы Модифицированного Пурекс-процесса позволяет количественно выводить технеций в отдельный поток в виде азотнокислого раствора (возможно, вместе с нептунием и цирконием) с последующим упариванием в том или ином сочетании с другими хвостовыми растворами и/или реэкстрактами долгоживущих радионуклидов (в частности, ТПЭ).

Вместе с тем, с отверждением такого реэкстракта или кубовых остатков от упаривания суммы среднеактивных хвостовых растворов возникают большие сложности из-за высокой летучести высших окислов технеция при той или иной термообработке. Решение задачи локализации технеция и фиксации его в пригодной для захоронения форме позволило бы существенно упростить обращение с высокоактивными хвостовыми растворами. При этом следует принять во внимание, что диоксид технеция TcO_2 вполне устойчив при нагревании до температуры свыше $1000^\circ C$ в отсутствие окислителей. Таким образом, задача может быть решена путем количественного осаждения технеция из соответствующих BAO и/или CAO или их концентратов с получением восстановленных соединений технеция при условии применения бессолевых реагентов.

Методы соосаждения и осаждения восстановленных форм технеция на гидроокисях металлов используются достаточно давно и описаны в ряде работ [Лэмб Е., Сигрен Х., Бошан Е. в кн. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958), т.10. М.: Атомиздат, 1959, с. 115-126], причем речь, в основном, идет о микроколичествах технеция при его извлечении из облученных блоков. Однако в последние годы появились сообщения о соосаждении макроколичеств технеция при взаимодействии в щелочной (аммиачной) среде с гидразином и его производными, а также с другими восстановителями [А. Н. Машкин, С.Л. Шиков /Изучение сорбции технеция на осадках гидроксидов железа и алюминия применительно к условиям озера Карачай/ Вопросы радиационной безопасности, 1999, 1, с.12-17].

Непосредственно осаждение технеция из азотнокислых растворов смесью едкого натра и гидразина описано в докладе С.В. Крючкова и В.Ф. Перетрухина ["Поведение технеция(IV)-(VII) в щелочных растворах в

присутствии восстановителей, окислителей, комплексообразователей и под действием γ -облучения"/ Тезисы Второй Российской конференции по радиохимии, Дмитровград, 1997, с.73], где приводятся данные по влиянию различных факторов на осаждение технеция из 0,5-15 моль/л растворов едкого натрия и растворимости гидроксидов технеция, а также соображения о механизме установления межфазного равновесия между различными формами технеция. По данным этого источника, в момент установления равновесия истинная растворимость осажденных гидроксидов технеция составляла от 0,5 до 50 мг/л, однако во времени она значительно возрастала в результате окисления кислородом воздуха или иными окислителями. Возможность снижения концентрации технеция в растворе до уровня 10-50 мг/л является безусловно позитивным фактом, однако к недостаткам описанного метода осаждения технеция следует отнести нестойкость эффекта и необходимость проведения процесса осаждения в сильнощелочной (0,5-15 моль/л) и, следовательно, сильнозасоленной среде, что ставит в свою очередь вопрос о последующей утилизации радиоактивного маточного раствора. Тем не менее, рассмотренный осадительный способ локализации технеция можно принять за прототип.

Задачей данного изобретения является разработка способа подготовки технологических хвостовых растворов, содержащих технеций (реэкстрактов или высокоактивных кубовых остатков концентрирования технологических CAO), а также концентратов молибдена, циркония и долгоживущих редкоземельных и трансурановых элементов (РЗЭ и ТУЭ), к отверждению в виде матрицы без введения дополнительных солеобразующих веществ, обеспечивающего полноту локализации и исключаящего летучесть оксидов технеция на стадии получения пресс-порошка.

Поставленная задача достигается тем, что азотнокислый раствор технеция (VII) перед осаждением обрабатывают раствором достаточно сильного восстановителя, не образующего комплексов с восстановленными формами технеция ("предвосстановление"), после чего проводят непосредственно восстановительное обратное осаждение мягким щелочным агентом. При этом в растворе остается не более 1-2% технеция от исходного. Полученный осадок после сушки термически устойчив вплоть до температуры свыше $950^\circ C$, достаточной для получения пресс-порошков.

В связи с изложенным предлагается использовать в качестве осадителя концентрированный раствор гидразингидрата, аналогично тому как это используется для осаждения диоксида молибдена из его реэкстракта. Выбор гидразингидрата обусловлен тем, что, во-первых, это незасоляющий агент, во-вторых, мягкий восстановитель, и в третьих - это щелочной агент, что позволяет, в принципе, создавать необходимую среду для осаждения восстановленных форм технеция. Однако, при реализации этого способа в растворе остается 10-55% исходного количества технеция, что при самых благоприятных

условиях недостаточно для решения задачи локализации долгоживущих радионуклидов.

Как уже отмечалось, существует большой массив данных по восстановлению технеция гидразином и его производными, причем процесс тормозится на стадии установления подвижного равновесия в растворе, сдвигаемого кислородом воздуха в сторону образования окисленных форм технеция (VII). Для нейтрализации окислительного воздействия воздуха предлагается предварительно обрабатывать азотнокислый раствор технеция такими восстановителями как уран (IV) или титан (III) при эквивалентном соотношении $U(Ti)/Tc=1-2$, что приводит к смещению равновесия $Tc^{IV} \rightleftharpoons Tc^V \rightleftharpoons Tc^{VII}$ влево в процессе последующего осаждения гидразингидратом и соосаждению гидратированного диоксида технеция с гидроокислами упомянутых четырехвалентных металлов.

Важное влияние оказывает величина избытка осадителя и, как следствие, значение pH осаждения, так как образующиеся в сильнощелочной среде гидроксокомплексы обладают большей растворимостью, чем гидратированная двуокись технеция. Проведенные исследования показали, что максимальная полнота осаждения технеция (остаточная концентрация до 10 мг/л Tc) обеспечивается в достаточно узком интервале pH - от 6,5 до 7,5 - при избытке гидразингидрата для различных систем 30-80% по отношению к общему содержанию анионов в "предвосстановленном" растворе. При этом конечный результат осаждения в большей степени зависит от концентрации азотной кислоты в исходном концентрате технеция, поскольку образующийся при нейтрализации гидразиннитрат является гидролизующимся соединением и, следовательно, его концентрация оказывает существенное влияние на величину необходимого конечного избытка гидразингидрата.

В производственных условиях достаточно сложно обеспечить быстрое смешение щелочных и кислых растворов, обеспечивающее полноту прохождения процесса, с созданием требуемого избытка осадителя в точке смешения растворов. Поэтому в таких случаях применяется режим обратного осаждения, когда кислый раствор вливается в концентрированный щелочной раствор, содержащий необходимый конечный избыток осадителя. В качестве такого раствора, наряду с собственно гидразингидратом, может быть предложен маточник от предшествующего осаждения гидразингидратом молибдена, удаляемого из ВАО отдельно, что предполагает совместное отверждение, подготовку и захоронение в виде матриц диоксидов технеция и молибдена.

Дополнительному снижению остаточной концентрации технеция в растворе при осаждении способствует присутствие циркония или же других катионов, гидроокиси которых образуют с диоксидом технеция изоморфные или близкие к ним соединения. В принципе, эффект соосаждения настолько значителен, что позволяет для восстановления технеция использовать более широкий круг реагентов, включая и органические восстановители, частично

комплексующие его в отсутствие циркония.

Совместное осаждение технеция с другими осколочными элементами (PЗЭ) и долгоживущими радионуклидами (Np, TPЭ) ничего не меняет в существе способа, но является весьма перспективным в практическом отношении, поскольку, во-первых, снижает остаточное содержание технеция в маточном растворе, а во-вторых позволяет, в зависимости от назначения конечного продукта, включать диоксид технеция в различного рода композиции, пригодные как к захоронению, так и к трансмутации. Например, кубовый остаток от совместного упаривания реэкстрактов технеция, нептуния, циркония и TPЭ, после соответствующей подготовки, может быть объединен с упаренным реэкстрактом молибдена и отвержден с получением термически устойчивого пресс-порошка для захоронения в виде матриц. В то же время, совместно упаренные реэкстракты технеция и других долгоживущих радионуклидов (нептуний, TPЭ) после отверждения могут быть использованы для изготовления трансмутационной мишени.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет осажждать диоксид технеция из хвостовых растворов от переработки ОЯТ АЭС и отверждать его в виде композиций различного назначения вместе с концентратами осколочных элементов и долгоживущих радионуклидов (нептуний, TPЭ), обеспечивая полноту локализации и исключая возгонку летучих соединений на стадии получения пресс-порошка.

Примеры

Пример 1. Применимость способа по прототипу к условиям осаждения технеция из водно-хвостовых растворов от переработки ОЯТ АЭС проверялась на примере растворов, содержащих 5-7,5 г/л Tc в 4 моль/л азотной кислоте. Конечная концентрация гидроксил-ионов после обратного осаждения составляла 0,5 и 0,95 г-ион/л, причем соотношение концентраций $NaOH/N_2H_5OH$ изменялось от 18:1 до 1:1. Параллельно проводилось прямое осаждение, когда гидразингидрат вводили в щелочной раствор технеция указанной концентрации с сохранением конечных параметров осаждения. Полученные результаты приведены в Таблице 1.

Из приведенных данных следует, что реализация способа по прототипу характеризуется существенными недостатками: плохой воспроизводимостью результатов, высокими значениями остаточной концентрации технеция, большим солевым фоном после нейтрализации свыше 2 моль/л нитрата натрия, что не позволяет решить поставленную задачу.

Пример 2. Модельный раствор реэкстракта Tc, содержащий 1,0 г/л технеция в 1 моль/л азотной кислоте и раствор 2 моль/л гидразингидрата соответственно, смешивают в условиях 100% избытка гидразина по отношению к кислоте, после чего нагревают до 80°C. Осадок выпадает сразу же по смешении реагентов, но затем быстро растворяется и через два часа в растворе находится около 55% технеция.

Пример 3. Опыт проводится в режиме Примера 2 с тем отличием, что исходные растворы смешивают в режиме обратного

осаждения, а температура опыта составляет 40°C. В результате остаточная концентрация технеция в растворе оказывается на уровне 10-15% от исходной в течение нескольких суток.

Пример 4. Раствор, содержащий 2,0 г/л технеция в 1 моль/л азотной кислоте, обрабатывают слабокислым раствором урана(IV) при эквивалентном отношении $U/Tc=1,5$. Быстрое восстановление технеция отслеживается по изменению окраски раствора. В процессе обратного осаждения 80-100% избытком гидразингидрата осадок выпадает мгновенно, после чего образуется мутная суспензия. С целью скорейшей ее коагуляции система нагревается до $50 \pm 5^\circ C$ в течение получаса, после чего резко охлаждается до $10^\circ C$ или ниже. В охлажденном и отфигованном растворе, характеризуемом значением $pH=7$, содержится 4-5 мг/л технеция, что с учетом разбавления составляет 0,2-0,3% от исходного.

Пример 5. Опыт проводится в режиме Примера 4 с тем отличием, что в качестве восстановителя используется раствор хлорида титана (III) в 6-10 моль/л соляной кислоте при эквивалентном отношении $Ti/Tc=2,0$, а избыток гидразингидрата составляет 40-80%. В конечном растворе ($pH=7,5$) концентрация технеция составляла приблизительно 4-5 мг/л, причем в течение недели отмечалось некоторое ее снижение.

Пример 6. Опыт проводится аналогично Примеру 4 с тем отличием, что в качестве восстановителя используется раствор оксалата титана(III) в щавелевой кислоте при эквивалентном отношении $Ti/Tc=1,0$ и 2,0. При смешении растворов Tc и $Ti_2(C_2O_4)_3$ происходит восстановление $Tc^{VII} \rightarrow Tc^{IV}$ с образованием комплекса $Tc(C_2O_4)_n$, что находит отражение в изменении окраски раствора от коричневой Tc^{red} до желто-зеленой ($Tc(C_2O_4)_n$). В ходе осаждения раствором гидразингидрата при избытке последнего 50% выпадает осадок на основе диоксида титана. Тем не менее, в конечном растворе ($pH=7,5$) концентрация технеция составляла приблизительно 50 - 100 мг/л, что составляет около 10% от исходной, вследствие достаточно высокой устойчивости и растворимости оксалатных комплексов технеция.

Пример 7. Серия опытов проводилась в режиме Примеров 4 и 5 с тем отличием, что эквивалентное соотношении восстановителей к технецию изменялось от 0,2 до 2,0 при фиксированном значении избытка осадителя. Полученные данные приведены в Таблице 2.

По результатам приведенной серии были определены оптимальные параметры восстановительного осаждения технеция, критерием чего являлось снижение остаточного содержания технеция до уровня не более 2%.

Пример 8. Следующая серия экспериментов была поставлена с целью выявления влияния концентрации азотной кислоты и гидразиннитрата, уровня pH конечного раствора, а также присутствия соосадителя на процесс осаждения технеция. Для проведения этой серии использовались исходные растворы технеция состава, аналогичного Примеру 1. Соосадителем

являлся цирконий с концентрацией 27,5 г/л. Полученные данные приведены в Таблице 3.

Представленные в Табл.3, результаты наглядно демонстрируют эффективность использования растворов циркония как соосадителя для гидратированного диоксида технеция. Применение цирконил-нитрата для осаждения технеция приблизительно на порядок снижает остаточную концентрацию технеция в растворе в оптимальных условиях, при этом значительно расширяется рабочая область осаждения.

Пример 9. Опыт проводится в режиме Примера 4 с тем отличием, что в качестве восстановителя используется раствор ронгалита в 1 моль/л азотной кислоте при эквивалентном отношении $ронгалит/Tc=1,5$, а избыток гидразингидрата составляет 80%. В конечном растворе ($pH=7,0$) концентрация технеция составила около 130 мг/л (~35%) т.е. результат значительно хуже, чем в примерах 4 и 5. Маточный раствор имеет характерную для восстановленных форм $Tc(IV,V)$ коричневую окраску. По всей видимости, ронгалит, хотя и обладает достаточным восстановительным потенциалом, является

комплексобразователем и с очевидностью не является соосадителем для $Tc(IV)$.

Пример 10. Опыт проводится в режиме Примера 9 с тем отличием, что концентрация технеция в исходном растворе составляет 5,5 г/л в 4,0 моль/л азотной кислоте, а в качестве восстановителя используется 10% раствор аскорбиновой кислоты. При смешении растворов из расчета $Asc/Tc=1,5$; 2 происходит достаточно быстрое восстановление Tc (изменение окраски объединенного раствора), после чего проводят обратное осаждение на холоду с помощью 10 моль/л гидразингидрата при его избытке от 50 до 100%. В отсутствие носителя система является гомогенной и твердой фазы не образуется.

Пример 11. Опыт проводится в режиме примера 10 с тем отличием, что в аналогичной системе присутствует цирконий с концентрацией 27,5 г/л. При использовании этого носителя осадок выпадает быстро, но степень осаждения технеция недостаточно велика: от 94 до 95,2% Tc в зависимости от избытка гидразингидрата. Таким образом, несмотря на большой отрицательный нормальный потенциал аскорбиновой кислоты (на уровне трехвалентного титана) ее использование для восстановительного осаждения технеция затрудняется высокой комплексующей способностью аскорбинат-ионов, причем определенный эффект достигается только при наличии носителя.

Пример 12. Серия опытов проводится в режиме Примера 5 с тем отличием, что в качестве предвосстановителя используется раствор хлорида олова(II) в 6-10 моль/л соляной кислоте при эквивалентном отношении $Sn/Tc=1,5$, а избыток гидразингидрата составляет 50-80%. В процессе обратного осаждения белый осадок гидроксида олова выпадает мгновенно, в то время как гидратированный диоксид технеция образуется значительно медленнее. В конечном растворе ($pH=7,0$) концентрация технеция составляла около 50-70 мг/л (~4-7% от исходной), при этом использование

дополнительного соосаждителя (цирконий) существенного влияния на результат не оказало. Таким образом, восстанавливающая способность двухвалентного олова является недостаточной в кинетическом отношении.

Пример 13. Модельный кубовый раствор от упаривания резкстрактов ПД и ТПЭ, содержащий 5,5 г/л технеция, 27,5 г/л циркония, 8,3 г/л лантана и 100 мг/л нептуния в 4,0 моль/л азотной кислоте, обрабатывают раствором урана(IV), содержащим 87 г/л U(IV) в 1,3 моль/л азотной кислоте, при эквивалентном отношении U/Tc=2. После этого проводят обратное осаждение полученной системы в маточном растворе от предварительного восстановительного осаждения молибдена 100% избытком гидразингидрата в режиме примера 4. В охлажденном и отфугованном растворе при pH=7 найдено 3 мг/л технеция, 2 мг/л молибдена и менее 3 мг/л нептуния, что составляет с учетом разбавления соответственно 0,27, 0,07 и 0,75% от исходного.

Пример 14. Модельный кубовый раствор от упаривания резкстрактов, содержащий 5,5 г/л технеция, 27,5 г/л циркония и 8,3 г/л лантана в 4,0 моль/л азотной кислоте, смешивают с подготовленным резкстрактом молибдена (20 г/л Mo в 5,0 моль/л азотной кислоте) и обрабатывают раствором урана, содержащим 275 г/л U (IV) в 0,5 моль/л азотной кислоте, при эквивалентном соотношении U/(Tc+Mo)= 1,0-2,0. После непродолжительной выдержки при комнатной температуре проводят обратное осаждение раствором гидразингидрата, причем его избыток составляет 40-50%. В осветленной части раствора определено <3 мг/л молибдена и <1 мг/л технеция, что составляет с учетом разбавления соответственно <0,06 и <0,07% от исходного.

Системы, полученные в режимах Примеров 4, 5, 13, 14 удовлетворяют всем заявленным в задачах изобретения требованиям. Композиции, содержащие диоксид технеция, могут быть подвергнуты термообработке в инертной атмосфере до температуры 950°C.

Формула изобретения:

1. Способ осаждения диоксида технеция из растворов от переработки облученного ядерного топлива атомных электростанций, включающий осаждение целевого компонента под действием гидразингидрата, отличающийся тем, что перед осаждением проводят предварительное восстановление технеция (VII), для чего в исходный азотнокислый раствор вводят раствор сильного восстановителя, не образующего устойчивых комплексов с восстановленными формами технеция, при эквивалентном

соотношении восстановитель/окислитель не менее 1, вслед за чем обрабатывают полученную систему избытком гидразингидрата до значений pH от 6,5 до 7,5, причем обрабатываемый раствор содержит вещество-носитель для соосаждения, которым являются введенный сильный восстановитель и/или элементы, образующие в данной системе диоксиды, преимущественно из числа актинидных элементов и продуктов деления, после чего полученный осадок фильтруют, сушат и прокаливают в условиях, исключающих окисление диоксида технеция.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что концентрация азотной кислоты в исходном растворе технеция находится в пределах от 1 до 4 моль/л.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве сильного восстановителя используют концентрированные растворы урана (IV), титана (III) или других элементов, обладающих достаточным восстановительным потенциалом, гидраты окислов которых соосаждают гидратированный диоксид технеция.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что раствор технеция содержит и другие переходные элементы - соосаждители, а именно цирконий, молибден и многовалентные актинидные элементы, а также другие осаждаемые в слабощелочной среде актинидные элементы и продукты деления в различных сочетаниях.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что эквивалентное отношение восстановителя к технецию или сумме технеция и молибдена при их совместном осаждении составляет от 1 до 2.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что осаждение технеция проводят в режиме обратного осаждения, то есть кислый раствор вливают в концентрированный щелочной раствор, содержащий необходимый конечный избыток осадителя.

7. Способ по п.1 или 6, отличающийся тем, что обратное осаждение проводят 30-80% избытком гидразингидрата по отношению к сумме нитрат-иона в зависимости от солесодержания системы до значений pH от 6,5 до 7,5.

8. Способ по п. 1 или 6, отличающийся тем, что для осаждения диоксида технеция используют маточный раствор или суспензию от предшествующего осаждения диоксида молибдена гидразингидратом.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученную отвержденную композицию, включающую оксиды технеция и, в случае присутствия, молибдена, прокаливают путем ступенчатого нагрева в инертной атмосфере при температуре до 950°C.

Таблица 1

Влияние параметров осаждения на остаточное содержание технеция в маточном растворе (по прототипу).

Конечная концентрация OH^- -ионов,	Способ осаждения	Остаточное содержание технеция в растворе, %, при соотношении $[\text{NaOH}]/[\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}]$ в растворе				
		18	10	5	2	1
0,5	прямое	-	-	58,0	-	71,4
	обратное	75,2	26,832	19,3	9,8	13,754,4
0,95	прямое	55,7	62,2	-	72,0	70,3
	обратное	2,712,9	27,2	42,3	37,3	31,9

Таблица 2

Соотношение $\text{U}(\text{Ti})/\text{Tc}$	Остаточное содержание Тс (%) в растворе при фиксированном избытке осадителя		
	40%	80%	100%
$\text{Ti}/\text{Tc} = 1,0$	2,5	4,9	-
$\text{Ti}/\text{Tc} = 1,5$	1,1	1,9	-
$\text{Ti}/\text{Tc} = 2,0$	1,1	1,5	-
$\text{U}/\text{Tc} = 0,2$	-	7,4	16,8
$\text{U}/\text{Tc} = 0,5$	-	2,9	6,4
$\text{U}/\text{Tc} = 1,0$	7,6	0,61	2,1
$\text{U}/\text{Tc} = 1,5$	-	0,35	0,21
$\text{U}/\text{Tc} = 2,0$	81,9	0,74	1,1

Таблица 3

Состав исходного раствора	Содержание гидразингидрата в конечном растворе		рН конечного раствора	Остаточное содержание технения, %
	%	моль/л		
5,5 г/л Тс в 4,0 моль/л HNO_3	20	0,5	5	3
	35	0,86	6,5	1,7
	50	1,17	7	1,8
	80	1,75	7,5<рН<8	2,7
	100	2,08	8	3,6
2,75 г/л Тс в 2,0 моль/л HNO_3	30	0,46	5	5,8
	40	0,61	7	1,34
	50	0,72	7	1,05
	80	1,14	7,5	2,6
	100	1,35	8	4,6
5,5 г/л Тс + 27,5 г/л Zr в 4,0 моль/л HNO_3	18	0,36	7	0,22
	35	0,79	7,0<рН<7,5	0,56
	67	1,24	7,5<рН<8	0,3
	100	1,93	8	1,1
2,75 г/л Тс + 13,75 г/л Zr в 2,0 моль/л HNO_3	17	0,25	7	0,18
	35	0,51	7	0,83
	67	0,91	7,5<рН<8	0,43
	100	1,33	8	1,2