

Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

на правах рукописи

Камачев Владислав Анатольевич

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ
РАСТВОРАМИ ЭКСТРАГЕНТОВ В ОЗОН-ДРУЖЕСТВЕННЫХ ФРЕОНАХ**
02.00.14 – «Радиохимия»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук
Шадрин Андрей Юрьевич

Санкт-Петербург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1. Современное состояние и проблемы переработки ОЯТ в ЯТЦ	9
<i>Основные технологические разработки в процессах</i>	
<i>жидкостной экстракции при переработке ОЯТ</i>	13
<i>Процесс волоксации: особенности и обоснование использования</i>	21
<i>Газовая конверсия и обоснование её применения</i>	22
1.2. Общие принципы флюидной экстракции	22
<i>Краткий обзор развития СФЭ-технологий</i>	28
<i>Сверхкритический CO₂ в технологии экстракции металлов</i>	
<i>и переработке ОЯТ</i>	30
<i>Озон-дружественные фреоны как альтернатива</i>	
<i>сверхкритическому и сжиженному диоксиду углерода</i>	36
<i>Предварительные итоги внедрения СФЭ-технологий</i>	
<i>на производстве</i>	40
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	43
2.1. Материалы и реактивы	43
2.2. Оборудование	43
<i>Установка для проведения волоксации</i>	43
<i>Установка для наработки продуктов конверсии имитаторов</i>	
<i>и оксидов индивидуальных актинидов</i>	44
<i>Установка для извлечения целевых элементов</i>	

<i>с двумя барботёрами и ячейкой</i>	45
<i>Установка для извлечения целевых элементов</i>	
<i>с одним барботёром и ячейкой</i>	47
2.3. Методики определения содержания	
целевых элементов в пробах	48
<i>Радиометрическое определение америция, европия, цезия</i>	
<i>и стронция в анализируемых растворах</i>	48
<i>Радиометрическое определение плутония</i>	
<i>в анализируемых растворах</i>	49
<i>Определение урана в анализируемых растворах методом</i>	
<i>оксидометрического титрования с ванадатом аммония</i>	49
<i>Спектрофотометрическое определение урана и тория</i>	
<i>в анализируемых растворах с Арсеназо III</i>	49
2.4. Синтез и анализ имитаторов ОЯТ и продуктов их конверсии	
<i>Имитатор ОЯТ ВВЭР-1000</i>	49
<i>Имитатор ОЯТ БН</i>	53
2.5. Получение аддукта «ТБФ – азотная кислота» в среде фреонов	
2.6. Разработка метода поддержания постоянной	
концентрации ТБФ и азотной кислоты	61
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ АКТИНИДОВ	
И РЗЭ ИЗ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ	
АДДУКТОВ «ТБФ – HNO_3 » и «ДБЭ – HNO_3 » ВО ФРЕОНАХ	63
3.1. Растворение диоксида урана в растворах аддуктов	

«ТБФ – азотная кислота» и «ДБЭ – азотная кислота» во фреонах и последующая экстракция урана	63
<i>Раствор аддукта «ТБФ – азотная кислота» во фреонах</i>	63
<i>Раствор аддукта «ДБЭ – азотная кислота» во фреонах</i>	65
<i>Растворение плава с последующей экстракцией актинидов</i>	67
3.2. Растворение модельного ОЯТ ВВЭР-1000 с последующим извлечением целевых элементов растворами аддуктов экстрагента с азотной кислотой в среде фреона	69
<i>Растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и последующая экстракция целевых элементов аддуктом «ТБФ – азотная кислота» во фреонах</i>	69
<i>Растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и последующая экстракция целевых элементов аддуктом «ДБЭ – азотная кислота» во фреоне HFC-134a</i>	73
<i>Растворение плава имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и последующая экстракция целевых элементов аддуктом во фреонах</i>	76
3.3. Проверка выбранных систем экстрагентов на реальных ОЯТ	81
<i>Низкотемпературное растворение волоксидированного ОЯТ</i>	87
<i>Флюидная экстракция компонентов ОЯТ из продуктов конверсии раствором смеси 30% ТБФ – 70% разбавитель во фреоне</i>	89
ВЫВОДЫ	94
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Один из наиболее развитых неводных технологических подходов к переработке ОЯТ - пирозлектрохимия - является высокотемпературным процессом и наиболее эффективен при обращении с высококонцентрированным исходным материалом, например, ОЯТ АЭС на быстрых нейтронах. Однако в этом случае относительно низка степень извлечения высокотоксичных целевых продуктов (в частности, плутония) и затруднён переход к конечным формам хранения РАО.

Господствующим в настоящее время является метод жидкостной экстракции с использованием разбавленного ТБФ, называемый Пурекс-процессом. Его недостатком является большой объем промежуточных РАО, требующих концентрирования и обработки.

В то же время доказано, что принципиально возможен низкотемпературный маловодный процесс переработки оксидного ОЯТ, позволяющий резко сократить объем вторичных жидких РАО, а именно - метод сверхкритической флюидной экстракции, состоящий в растворении экстрагента в легко испаряемом растворителе.

Достоинством применения метода сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) для переработки ОЯТ является существенное сокращение объемов токсичных жидких РАО. Этот процесс также не лишен ряда недостатков, наиболее существенными из которых являются высокое давление (20 - 30 МПа при использовании сверхкритического (СК) диоксида углерода CO_2 и 7 МПа при использовании сжиженного CO_2) и сложность отделения имеющегося в ОЯТ радиоактивного ^{14}C от CO_2 .

Вышеописанные недостатки низкотемпературного маловодного процесса переработки ОЯТ могут быть преодолены использованием вместо диоксида углерода широко распространенного фреона HFC-134a. Преимущества данного соединения заключаются в том, что оно не является хлорсодержащим (следовательно, безопасно для озонового слоя), а также обладает 14-летним периодом полураспада в атмосфере. Это позволяет использовать его в качестве экологически чистого и безопасного растворителя, который способен растворять комплексы ряда актинидов и лантанидов при помощи аддуктов ТБФ или ДБЭ с азотной кислотой. После их извлечения из экстракционной системы фреон может быть легко отделен от растворенных в нем комплексов путем декомпрессии, и при необходимости возвращен в исходный процесс.

Углубленное исследование технической применимости сверхкритических систем с экстрагентами во фреоне HFC-134a для перспективных процессов переработки ОЯТ АЭС и выявление их возможных аппаратурно-технологических преимуществ делает эту работу **актуальной**.

Степень разработанности. Экстракционные процессы для переработки ОЯТ достаточно разработаны как в научном, так и в технологическом плане, однако существующая в настоящее время тенденция к сокращению количества жидких радиоактивных отходов требует новых подходов к организации экстракционных процессов, одним из которых может являться СФЭ. К настоящему времени теоретические основы СФЭ применительно к переработке ОЯТ проработаны в лабораторном масштабе, но пилотных и, тем более, промышленных установок не существует.

Основные цели проведенной работы сводились к обоснованию принципиальной возможности использования озон-дружественных фреонов для прямого растворения оксидов и нитратов актинидов и лантанидов с их последующим извлечением и разделением, разработке научных основ и определению оптимальных условий реализации данной технологии, созданию опытной установки, позволяющей реализовать процессы сверхкритической флюидной экстракции при переработке ОЯТ АЭС в условиях «горячих» камер.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- показана принципиальная возможность низкотемпературного маловодного процесса переработки оксидного ОЯТ в среде фреонов;
- разработана методика получения в среде озон-дружественных фреонов аддукта «ТБФ - HNO_3 » с определенным мольным соотношением компонентов, а также поддержания постоянной концентрации HNO_3 и ТБФ в динамическом режиме; установлено, что достигаемая в таких условиях концентрация ТБФ (до 25 % об. при 2,8 МПа и 80°C) является достаточной для растворения UO_2 , UO_3 и U_3O_8 ;
- проведено систематическое исследование процессов растворения в озон-дружественных фреонах, содержащих аддукт «ТБФ - HNO_3 » или «ДБЭ – HNO_3 », весовых количеств (до 5 г) UO_2 , UO_3 и U_3O_8 , твердых растворов оксидов плутония и тория в оксидах урана с содержанием тория 1 и 20 %, плутония 20 % при мольном соотношении $\text{U}:\text{ДБЭ}=1:40$ и, $\text{U}:\text{ТБФ}=1:20$, а также имитаторов ОЯТ ВВЭР и БН, то есть осуществлена их экстракция с отделением от основной массы продуктов деления.

- осуществлено селективное отделение актинидов от основной массы продуктов деления; показано, что при флюидной экстракции аддуктами «ДБЭ - HNO_3 » в среде фреонов возможно эффективное разделение урана и плутония с фактором 15 даже при соотношении $\text{ДБЭ}:\text{HNO}_3 = 1:1$.

Практическая значимость. Для проведения исследований создана оригинальная стендовая установка для радиохимических исследований с применением сверхкритической экстракции в полунепрерывном режиме, испытанная в боксах на образцах оксидов урана и его смеси с торием.

Полученные в работе данные могут быть положены в основу метода прямого растворения облучённого оксидного уранового или смешанного U-Pu топлива во фреонах с последующим разделением урана и плутония и отделением их от продуктов распада.

Предложен ряд вариантов малоотходных технологических схем переработки ОЯТ АЭС с использованием сверхкритической экстракции при относительно невысоком давлении в системе, подлежащих проверке на испытанной стендовой установке с реальным ОЯТ в условиях «горячих» камер. Такая проверка будет осуществлена в опытно-демонстрационном центре (ОДЦ) ГХК (г. Железногорск) по переработке ОЯТ, который будет представлять собой опытный завод с производительностью 250 т ОЯТ в год, обеспечивающей полный цикл его переработки ОЯТ по базовой технологии «Упрощенный PUREX-процесс».

Методология и методы исследования. Для достижения сформулированной цели и решения поставленных в связи с этим задач использовались различные физико-химические методы исследования, в частности, для определения содержания целевых элементов в пробах использовали радиометрическое определение америция, европия, цезия, стронция и плутония, оксидометрическое титрование, а также лазернолюминесцентный метод определения содержания урана, спектрофотометрическое определение урана и тория с Арсеназо III. Имитаторы ОЯТ ВВЭР-1000 и ОЯТ БН изучали с помощью рентгенофазового анализа с использованием излучения $\text{Co K}\alpha$. Для анализа реального ОЯТ на содержание примесных элементов применялся атомно-эмиссионный метод со сжиганием в дуге постоянного тока и регистрацией спектра на спектрографе СТЭ-1 при помощи МАЭС.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработка, изготовление и испытание стендовой установки для работы с весовыми количествами радиоактивных веществ в полунепрерывном режиме.
- Принципиальная возможность осуществления процесса флюидной экстракции весовых количеств оксидов и нитратов урана и лантанидов, а также отделения урана от других актинидов в среде озон-дружественных фреонов, содержащих различные экстрагенты (ТБФ, ДБЭ) и их аддукты с ТБФ - HNO_3 .
- Физические параметры (давление, температура), определяющие эффективность растворения оксидов лантанидов и актинидов во фреонах, содержащих различные экстрагенты (ТБФ, ДБЭ) и их аддукты с HNO_3 .
- Возможные технологические схемы переработки ОЯТ АЭС с применением сверхкритической экстракции.

Степень достоверности результатов научных исследований. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на сертифицированном оборудовании, обработка результатов измерений была проведена надлежащим образом, поэтому экспериментальные данные, представленные в работе, надёжны и не вызывают возражений. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Апробация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи, 2 патента и 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Современное состояние и проблемы переработки ОЯТ в ЯТЦ

В зависимости от базового делящегося нуклида (или нуклидов) в энергетике используются разные топливные циклы, причём наибольшее распространение к настоящему времени имеет так называемый урановый цикл.

Энергетические циклы подразделяются на открытый (то есть нацеленный на захоронение отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов) и замкнутый (предусматривающий полную переработку ОЯТ и других отходов предприятий ядерной промышленности с целью выделения ценных компонентов).

Открытый ЯТЦ характеризуется низкой эффективностью использования природного сырья (до 1%), однако его схема короче и проще, нежели в закрытом ЯТЦ, она не предполагает проблем, связанных с содержанием ОЯТ на радиохимическом заводе и в подземных хранилищах [1].

Замкнутый ЯТЦ предполагает выдержку ОЯТ на территории АЭС в течение 3 – 10 лет, временное хранение в автономных хранилищах на радиохимическом заводе (около 40 лет) и переработку ОЯТ с выделением из него ценных компонентов. Переработка ОЯТ позволяет восстановить неиспользованный уран и вовлечь в энергетику плутоний, который в ОЯТ составляет около 1% и является хорошим ядерным топливом для реакторов-конверторов и бридеров. Недостатком закрытого ОЯТ может быть наличие экологически опасного радиохимического производства и возможность неконтролируемого распространения плутония-239 и других делящихся компонентов ядерного оружия.

Таким образом, регенерация ОЯТ сопряжена с наибольшим риском из всех стадий, включённых в ЯТЦ. Кроме того, химическая переработка ОЯТ связана с образованием значительного количества радиоактивных отходов.

В 40-е – 60-е годы были выработаны основные принципы радиохимической технологии и создано несколько технологических схем выделения и разделения урана и плутония и очистки их от осколочных элементов [2,3,4]. Все эти схемы были основаны на избирательном (чаще - совместном) выделении урана и плуто-

ния с последующей их доочисткой. Для этого использовали обычные химические приёмы: экстракцию, осаждение, сорбцию.

В зависимости от характера фазы, в которой происходит процесс переработки, методы переработки можно разделить на следующие виды [5]:

- водные – осадительные, экстракционные, сорбционные,
- пирометаллургические – для регенерации металлического топлива,
- пирохимические,
- комбинированные.

Осадительные водные процессы сняты с эксплуатации как самостоятельные схемы, сорбционные методы рассматриваются только как вспомогательные – для доочистки от отдельных радионуклидов и на аффинажных операциях.

Наиболее распространены экстракционные технологические схемы.

В середине 40-х годов совместными усилиями специалистов из Канады и Великобритании была разработана экстракционная технология, названная тригли-процесс, в которой в качестве экстрагента использовался триэтиленгликольди-хлорид (тригли), сравнительно устойчивый к азотной кислоте и высокой температуре и избирательный по отношению к плутонию. Этот процесс использовали в Канаде на установке в Чок-Ривере [6], однако на основе опыта стало ясно, что для эффективного осуществления экстракционной технологической схемы крайне необходим кинетически быстрый процесс массопереноса между водной и органической фазами.

В 1958 году было сообщено о разработке в СССР технологического процесса с использованием смеси дибутилового эфира с четырёххлористым углеродом [7].

В США был внедрён процесс экстракции на основе метилизобутилкетона (гексон), получивший название редокс-процесса (от англ. “redox” – reduction - oxidation) [8]. Он использовался на заводе в Хэнфорде с 1951 по 1960 гг (упрощённый вариант сильноокислотной версии PUREX-процесса). В ходе эксплуатации был выявлен ряд недостатков, которых удалось избежать при разработке так

называемого бутекс-процесса, который применялся на заводе в Уиндскейле (Великобритания) [9]; в качестве экстрагента использовался дибутиловый эфир диэтиленгликоля. Однако он не обеспечивал необходимой очистки плутония от продуктов деления (рутений и цирконий), и в схему пришлось ввести дополнительный цикл доочистки с помощью трибутилфосфата (ТБФ).

Наиболее эффективным из всех применяемых экстрагентов оказался ТБФ. Он селективно извлекает из кислых сред U (VI) и Pu (IV, VI). Разделение этих элементов возможно после восстановления плутония до неэкстрагируемой формы. Существенное преимущество ТБФ в том, что благодаря его высокой селективности нет необходимости в использовании высаливателей, а также то, что ТБФ устойчив в растворах азотной кислоты вплоть до концентраций 16 моль/л HNO_3 .

Технологическая схема переработки ОЯТ с использованием 30% (по объёму) ТБФ в лёгком разбавителе (фракция предельных углеводородов $\text{C}_{11} - \text{C}_{15}$) получила название PUREX-процесса (от англ. PUREX – Plutonium and Uranium Refine Extraction process). Первая промышленная линия на его основе была введена в эксплуатацию в 1954 году на заводе в Саванна-Ривер (США). В дальнейшем этот процесс в его слабокислом варианте использовали на всех радиохимических заводах США [10].

Основу экстракционной части этого процесса составлял экстракционный цикл, предусматривавший совместное извлечение U, Pu и Np, а также Tc, восстановительную реэкстракцию плутония и реэкстракцию урана при очистке обоих от частично экстрагируемых γ -излучающих продуктов деления с относительно малым периодом полураспада. Окончательная очистка этих элементов, в том числе и от нептуния, достигалась в аффинажных циклах [11].

Первый завод по переработке ОЯТ АЭС был пущен в Вест-Велли (США) в 1966 г [12]. Технология базировалась на сочетании слабокислотного и сильнокислотного процессов с сорбционным окончанием аффинажа плутония. Однако в ходе его эксплуатации возникли серьезные технологические проблемы, особенно в обращении с высокоактивными отходами. Поэтому в 1972 г. он был закрыт.

Более поздние заводы такого же масштаба, построенные во Франции и Японии [13,14] по схеме слабокислотного PUREX-процесса, были быстро выведены из эксплуатации ввиду технологических трудностей в разделительном переделе.

Самые современные - заводы-близнецы UP-2 и UP-3 (Франция) по переработке топлива реакторов PWR с выгоранием до 50 ГВт·сут./т. [15,16]. Их схема переработки почти не отличается от схемы завода в Хэнфорде.

Важно отметить, что завод РТ-1 (ПО «Маяк»), структура которого является гибридом слабокислотного и сильнокислотного технологических вариантов [17-19], относится еще к заводам первого поколения, однако на нем уже было реализовано упаривание кислых технологических высокоактивных отходов [20].

Продолжаются проработки технологических схем, локализирующих нептуний и америций (в том числе с очисткой от кюрия) в целях их возврата в быстрые реакторы или выведения на захоронение в составе особопрочных минералоподобных матриц.

Прорабатывается отдельное остекловывание смеси цезия и стронция, определяющих тепловыделение при хранении отходов. Такая технология в полном объеме была разработана и принята в рабочем проекте завода РТ-2 [21,22]. При этом она включала также глубокую регенерацию экстрагента [23]. Обратной стороной такой универсальности оказалась чрезмерная громоздкость проекта.

Развитием данного подхода стал модифицированный PUREX-процесс (вариант SuperPUREX [24]), который предусматривает выделение плутония и урана с сорбционной или кристаллизационной очисткой последнего [25,26] и фракционирование смеси трансплутониевых и редкоземельных элементов [24].

Известны и многочисленные попытки создания неводных процессов переработки ОЯТ. Возможные преимущества неводных процессов заключаются в отсутствии разбавлений, ведущих к образованию большого количества вторичных радиоактивных отходов, однако практическая их реализация вызывает определённые трудности.

***Основные технологические разработки
в процессах жидкостной экстракции при переработке ОЯТ***

Сегодня Глобальное партнерство по ядерной энергетике (GNEP) по инициативе США [90] поощряет радиохимиков инициировать научные исследования по изучению процессов разделения, которые позволили бы извлекать минорные актиниды из растворов ОЯТ, по отдельности или совместно с другими актинидами, для изготовления новых видов топлива или мишеней для трансмутации. Такой подход сделал бы возможным замыкание ядерного топливного цикла и продемонстрировал бы устойчивость ядерной энергетике для будущего [27].

Первая стадия радиохимического производства включает подготовку топлива, т.е. освобождение его от конструкционных деталей сборок и разрушение защитных оболочек ТВЭЛов (Рис. 1). После этого топливная композиция становится доступной для действия химических реагентов.

Следующая стадия связана с переводом ядерного топлива в ту фазу, из которой будет производиться химическая обработка: в раствор, в расплав, в газовую фазу. Перевод в раствор чаще всего производят растворением в азотной кислоте. При этом уран переходит в шестивалентное состояние и образует ион уранила, UO_2^{2+} , а плутоний - частично в шести- и в четырехвалентное состояние, PuO_2^{2+} и Pu^{4+} соответственно.

Выбор метода перевода ядерного топлива в раствор зависит от химической формы топливной композиции, способа предварительной подготовки топлива, необходимости обеспечения определенной производительности. Так, например, металлический уран растворяют в 8 – 11 моль/л HNO_3 , а двуокись урана - в 6 – 8 моль/л HNO_3 при температуре 80 - 100°C.

Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления. Большая часть негазообразных продуктов деления растворяется в азотной кислоте с образованием нитратов соответствующих элементов. Полученный в процессе растворения азотнокислый раствор ядерного топлива, содержащий все сопутствующие компоненты (продукты

деления, конструкционные материалы, примеси), направляют на дальнейшую переработку.

После этого проводят ряд операций, непосредственно связанных с выделением и очисткой ценных компонентов и выдачей каждого из них в форме товарного продукта.

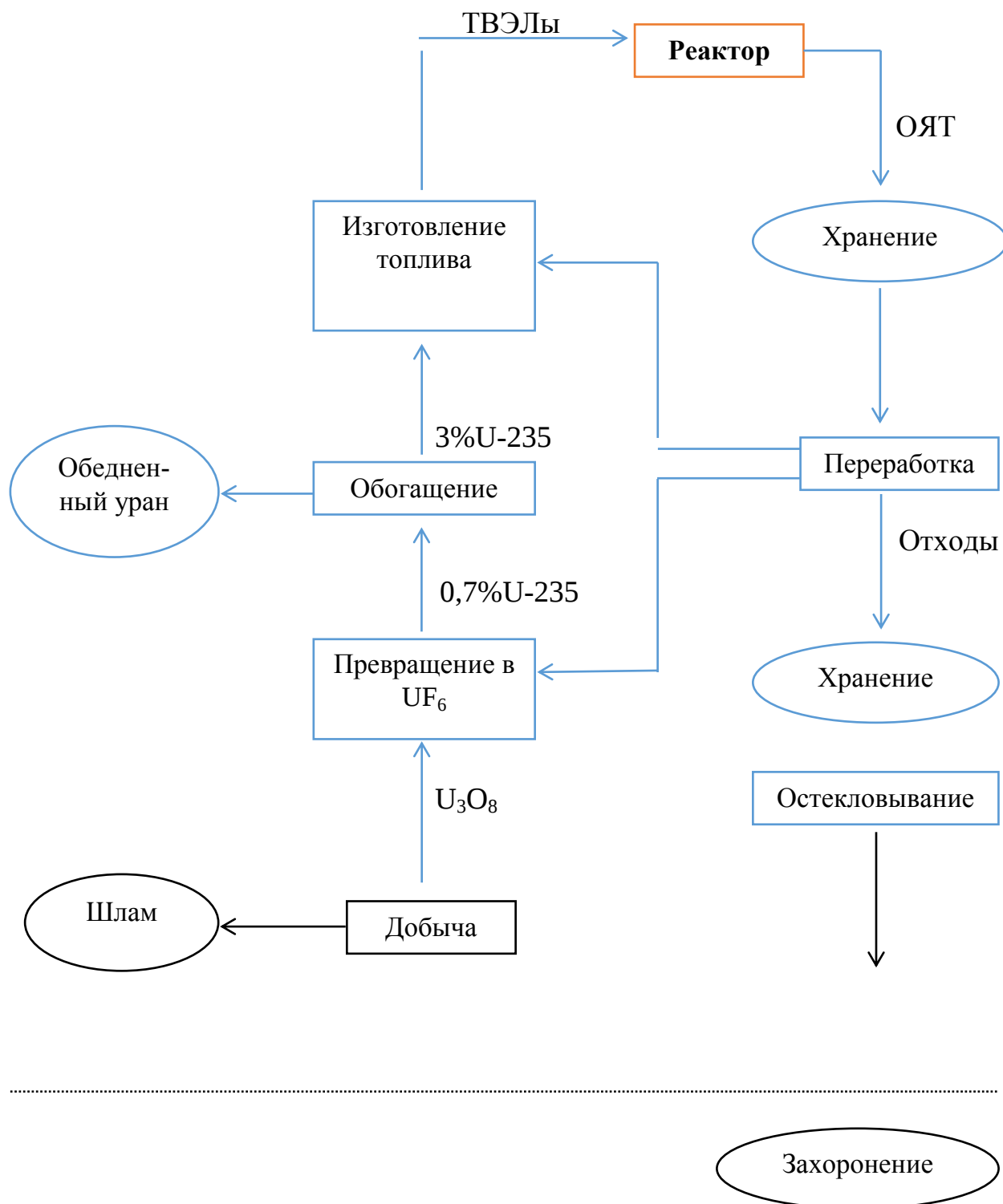




Рисунок 1 - Технологический процесс переработки ОЯТ

В общих чертах, очистка выделенных урана и плутония проводится в трех экстракционных циклах: в первом цикле осуществляют совместную очистку урана и плутония от основной массы продуктов деления, а затем проводят разделение урана и плутония, на втором и третьем циклах уран и плутоний подвергают дальнейшей раздельной очистке и концентрированию. Полученные продукты - уранилнитрат и нитрат плутония - помещают в буферные емкости до передачи их в конверсионные установки [27,28].

Та часть ОЯТ, которую невозможно повторно использовать в топливном цикле (продукты деления и минорные актиниды), подлежат остекловыванию в коррозионно-устойчивых матрицах.

Ниже представлено краткое описание основных технологических процессов разделения, представляющее интерес в качестве ретроспективы развития экстракционного направления переработки ОЯТ.

REDOX – процесс

Был разработан в США для разделения и очистки плутония. В этом процессе в качестве экстрагента использовался метил(изобутил)кетон (гексон). Суть метода состояла в том, что уран и плутоний извлекаются из азотной кислоты в органическую фазу в шестивалентном состоянии, в то время как основная масса продуктов деления, продуктов коррозии и трехвалентных актинидов остаётся в рафинате. Продукты деления, перешедшие вместе с ураном и плутонием в органическую фазу, вымываются раствором нитрата алюминия. Затем уран и плутоний разделяют реэкстракцией плутония с помощью перевода его в трёхвалентное состояние с помощью сульфата железа. Уран также реэкстрагируется из органической фазы раствором азотной кислоты. Для получения урана и плутония с высокой степенью чистоты весь цикл повторяется несколько раз. В качестве достоинства метода можно отметить тот факт, что гексон является достаточно устойчивым экстрагентом по отношению к воздействию радиации, однако он обладает низкой температурой вспышки, хорошо растворим в воде и неустойчив в растворах азотной кислоты в присутствии HNO_2 . К недостаткам метода можно отнести использование больших количеств нитрата алюминия в качестве высаливателя, так как это делает невозможным уменьшение объёмов сбросных растворов [29].

BUTEX – процесс

Применялся с 1952 года на заводе в Уиндскейле (Великобритания). В качестве основного экстрагента использовался дибутиловый эфир диэтиленгликоля (Butex).

Преимущество этого процесса по сравнению с REDOX заключалось в том, что появлялась возможность извлекать уран и плутоний из азотнокислых растворов без добавления высаливающего агента. Уран и плутоний совместно экстрагируются в бутекс, а затем плутоний выделяется на стадии промывки в трёхвалентном состоянии с помощью сульфата железа, а уран - реэкстрагируется 0,05 моль/л HNO_3 . Во втором цикле очистки плутоний извлекается в шестивалентном состоянии 0,5 моль/л HNO_3 . При этом уменьшение кислотности водной

фазы даёт возможность очистки от Ru, Zr, Ce. Дальше плутоний проходит аффинажную очистку с помощью трибутилфосфата (ТБФ) [29].

Как и в REDOX-процессе, в BUTEX-процессе не происходит извлечения нептуния и трансплутониевых актинидов. Из-за некоторых ограничений, в том числе высокой вязкости и плотности экстрагента, а также образования кристаллического уранилнитрата, этот процесс не нашел широкого применения.

PUREX-процесс

PUREX (Plutonium Uranium Redox EXtraction) является «мокрым» химическим процессом, где в качестве экстрагента используется раствор ТБФ в керосине (додекане) для соэкстракции U(VI) и Pu(IV) из азотнокислых растворов (обычно 3 – 4 моль/л HNO_3). При этом большая часть нелетучих продуктов деления (ПД), включая трёхвалентные лантаниды, остаётся в рафинате.

Основными шагами этого процесса являются извлечение и растворение оксидного топлива, химическое отделение урана и плутония от большинства ПД, очистка индивидуальных фракций урана и плутония и дальнейшая их конверсия в металлические оксиды.

Газообразные и летучие ПД выделяются на первом шаге процесса и улавливаются с использованием гидроксида натрия. Дальнейшее отделение йода также может сопровождаться дополнительным проведением газа через специальные фильтры, импрегнированные нитратом серебра или иодидом калия. Проблема возникает с ^{85}Kr , который образуется в значительных количествах и имеет, к тому же, довольно большой период полураспада (около 10,7 лет). По сравнению с ним другие изотопы криптона и ксенона имеют гораздо более короткий период полураспада. Наиболее распространённый метод выделения этого изотопа – с помощью криогенных ловушек с жидким азотом.

Америций и кюрий присутствуют в водном растворе в форме трёхвалентных катионов, они не экстрагируются ТБФ и ведут себя аналогично трёхвалентным лантанидам. Для сравнения, общая масса минорных актинидов в рафинате –

это 1/10 часть массы присутствующих там лантанидов, а те, в свою очередь, составляют около трети всех ПД, представленных в ОЯТ. Нептуний в этих условиях находится в форме $Np(V)$ и лишь незначительно экстрагируется ТБФ.

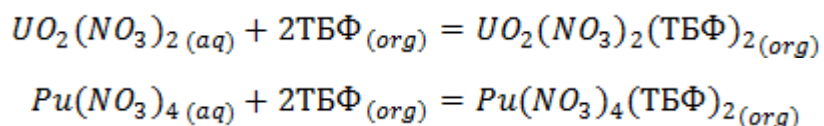
На стадии разделения плутоний восстанавливают до трёхвалентного состояния добавкой $U(IV)$ или сульфамата $Fe(II)$, чтобы сделать возможным его реэкстракцию в водную фазу.

$U(VI)$ и остаточный $U(IV)$, а также Np , выделенные в органическую фазу на первом экстракционном шаге, реэкстрагируются в разбавленную азотную кислоту.

Введение дополнительных циклов очистки урана и плутония от ПД и минорных актинидов улучшает факторы разделения U/Pu и Pu/U .

В цикле очистки урана примесный нептуний отделяется и объединяется с ПД из первого цикла, а затем фракции урана и плутония конвертируются в оксиды денитрацией с последующим прокаливанием.

PUREX-процесс создан для того, чтобы выделять свыше 99,9% урана и плутония и достигать значений факторов разделения с ПД 10^7 . Химические реакции, лежащие в основе этого процесса, следующие:



Таким образом, процесс представляет собой два потока продуктов - очищенного урана и очищенного плутония.

Большая часть ВАО формируется уже в первом экстракционном цикле и содержит множество разнообразных продуктов деления, минорные актиниды, а также небольшие количества урана и плутония. Остаточные количества минорных актинидов и ПД, выделенных в циклах доочистки урана и плутония, объединяются с этим потоком.

В процессе экстракции органические растворители претерпевают радиолизное разложение. Так, например, продукты радиолиза ТБФ – моно- и дибутилфосфат – образуют очень прочные комплексы со многими ПД и обычно отде-

ляются промывкой органической фазы последовательно растворами карбоната натрия, гидроксида натрия и разбавленной азотной кислоты.

Улучшенный PUREX-процесс

За десяток лет непрерывных модификаций исходный процесс претерпел ряд изменений, так что стало возможным достичь лучшего разделения целевых компонентов с нептунием. Для этого нептуний окисляется до шестивалентного состояния и экстрагируется в одном цикле с ураном и плутонием, чтобы быть отделённым позже, на стадии очистки урана.

Минорные актиниды, америций и кюрий, в такой модификации процесса не выделяются, это требует дополнительных шагов.

Также существует возможность выделения ещё двух ПД – технеция и йода. При растворении 10 – 20% технеция остаётся в осадке вместе с благородными металлами – рутением, родием, палладием, но тот технеций, что растворился, присутствует в растворе в форме пертехнетата (TcO_4^-) и экстрагируется ТБФ, а затем может быть вымыт из органической фазы. Газообразный йод на стадии растворения собирается специальными уловителями.

Что касается выделения стронция и цезия, то различные схемы предусматривают использование для этого краун-эфиров, каликсаренов, цеолитов и на данном этапе ещё разрабатываются.

Таким образом, в наиболее распространённом сейчас процессе переработки ОЯТ образуются ВАО, содержащие ПД и минорные актиниды, которые также следует перерабатывать.

Варианты некоторых водных схем выделения минорных актинидов из ВАО, которые условно можно разделить на две группы – процессов, направленных на разделение актинидов и лантанидов, и процессов, направленных на их совместное извлечение, представлены ниже.

TRUEX (TRansUranic EXtraction)-процесс

Был разработан в США (Аргоннская Национальная Лаборатория) с целью выделения трансурановых элементов америция и кюрия из ВАО, так как в основе лежала теория о том, что уменьшение активности альфа-излучателей (ТУЭ) в радиоактивных отходах позволило бы облегчить их дальнейшую переработку. В качестве экстрагента в данном процессе использовался *n*-октил-фенил-диизобутил-карбамоилметилфосфинок-сид (КМФО) в смеси с ТБФ.

DIAMEX (DIAMide EXtraction)–процесс

Был разработан как альтернатива описанному выше TRUEX-процессу, с малонамидами в качестве экстрагентов. Интересная деталь этого процесса в том, что он позволяет избежать образования органического отхода, содержащего такие элементы, кроме углерода, водорода, азота и кислорода, что должно улучшать экологическую чистоту переработки радиоактивных отходов [30].

SANEX (Selective ActiNide EXtraction) – процесс

Был предложен для разделения лантанидов и минорных актинидов, так как минорные актиниды, в частности, америций, могут быть использованы далее. Единой экстракционной системы для данного процесса не существует, однако известно, что во Франции используют бистриазинилпиридин [31, 32].

UNEX (UNiversal EXtraction)– процесс

Был разработан для одновременного выделения всех долгоживущих радионуклидов (Cs, Sr, редкоземельные элементы (РЗЭ) и АЭ) из кислых ВАО (рафинат после экстракции урана и плутония). В качестве экстрагента была предложена смесь полиэтиленгликоля (ПЭГ) с КМФО и хлорированным дикарболлидом кобальта (ХДК) в полярном органическом разбавителе. Радиевым Институтом совместно с Айдахской Национальной Лабораторией было установлено, что при оптимальном составе смеси: [ХДК]:[КМФО]:[ПЭГ] ~ 5:1:1 все долгоживущие радионуклиды извлекаются одновременно.

Были проведены успешные динамические испытания UNEX-процесса с использованием реальных ВАО, образующихся на заводах INEEL (США) и ГХК (Россия) и содержащих около 4 моль/л нитратов. Извлечение составило 99,60% Cs, 99,99% Sr, 99,96% актинидов и лантанидов, что позволило за один цикл получить рафинат, являющийся низкоактивным отходом [33-35].

Процесс волоксации: особенности и обоснование использования

Современная экстракционная технология переработки ОЯТ с использованием 30%-ного раствора ТБФ не обладает замкнутым водооборотом и является источником большого объёма жидких низкоактивных РАО. Причина возникновения этих отходов в содержании трития (около 0,1 г/т U). После растворения ОЯТ в азотной кислоте тритий попадает в раствор, направляемый на экстракцию урана и плутония, а затем, вместе с продуктами – на упаривание ВАО, и большей частью переходит в конденсат, который разбавляется водой для снижения уровня активности и сбрасывается.

Если предварительно отогнать тритий, то возможно создание замкнутого водооборота и прекращение сбросов жидких РАО (т.н. «упрощённый» PUREX-процесс).

Отгонка трития до растворения ОЯТ в HNO_3 основана на термической обработке циркониевых оболочек топлива. Этот процесс получил название волоксации (от англ. volume oxidation – «объёмное окисление»). При температуре выше 1000°C оболочка твэлов быстро разрушается в азотно-кислородной среде за счёт образования фаз нитридов и оксидов циркония в структуре металлического циркония. Затем при температуре около 500°C происходит переход диоксида урана в его закись-окись, который сопровождается разрушением кристаллической структуры диоксида урана и практически полным выделением трития из топливной композиции.

Получение порошка U_3O_8 после волоксации позволяет изменить условия растворения ОЯТ и получить высококонцентрированный по урану раствор (500 –

800 г/л) при относительно невысокой кислотности (1 моль/л HNO_3). Также становится возможным выведение максимального количества осадкообразующих ПД при растворении волоксидированного ОЯТ (цирконий, молибден), если проводить растворение методом газовой конверсии.

Газовая конверсия и обоснование её применения

Как было ранее установлено, использование сжиженного CO_2 позволяет снизить рабочее давление процесса экстракции целевых компонентов ОЯТ до 7 МПа. Предполагалось, что использование сжиженного безопасного для озонового слоя фреона HFC-134a позволит проводить процесс в диапазоне меньших давлений. К тому же, применение растворов аддукта «ТБФ - HNO_3 » в СК или сжиженном CO_2 ведет к образованию большого количества вторичных жидких радиоактивных отходов на стадии получения данного аддукта, что снижает привлекательность малоотходной технологии. Поэтому в НПО «РИ» и ГХК был предложен вариант конверсии UO_2 в уранилнитрат в среде диоксида азота.

1.2. Общие принципы флюидной экстракции

Процессы жидкостной экстракции, лежащие в основе многих технологических методов обращения с ОЯТ, обычно ведутся в условиях, далёких от критических параметров системы. Тем не менее, именно вблизи критической точки системы проявляются её уникальные особенности, характер которых не определяется индивидуальностью веществ или типом фазового равновесия.

Обычно критическая температура вещества, которое в смеси чаще всего выступает в роли растворителя и является наиболее легкоплавким и летучим компонентом, рассматривается как температура перехода в сверхкритическое состояние [25]. В области сверхкритических температур оказывается возможным существование гетерогенных равновесий, причём их количество возрастает с увеличением

числа компонентов. Поэтому гомогенность флюида является важным условием многих сверхкритических процессов.

Такое положение, однако, является строгим только для однокомпонентных систем. В случае же поликомпонентных систем газовой-жидкой смеси не завершается при критической температуре летучего компонента, а может распространяться и в область более высоких температур.

Главной характеристикой сверхкритических флюидов, таким образом, является отсутствие фазового перехода жидкость – пар и, следовательно, возможность непрерывного изменения плотности и других свойств гомогенного флюида в широких пределах при изменении давления. Также к основным особенностям сверхкритических флюидов можно отнести следующие [36]:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент давления) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- быстрый массоперенос;
- сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, что позволяет флюидами проникать в пористые среды гораздо эффективнее жидкостей;
- высокая чувствительность растворяющей способности СКФ с изменением давления или температуры;
- простота разделения сверхкритических флюидов и растворённых в них веществ при сбросе давления.

Уникальные свойства флюидов находят широкое применение для экстракции и разделения. В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. По сравнению с жидкими фазами, флюиды более сжимаемы и имеют меньший молярный объём, что способствует образованию кластеров и нестойких комплексов [37,38] и может положительно влиять на повышение растворимости [39].

В Табл. 1 приведены некоторые физические характеристики газа, жидкости и флюида.

Таблица 1 - Свойства газов, жидкостей и сверхкритических сред.

Фаза	Плотность, г/см ³	Вязкость, Па·с	Коэффициент диффузии, см ² /с
Газ	$\sim 10^{-3}$	$(0,5-3,5) \times 10^{-4}$	0,01-1,0
Флюид	0,2-0,9	$(0,2-1,0) \times 10^{-3}$	$(0,1-3,3) \times 10^{-4}$
Жидкость	0,8-1,5	$(0,3-2,4) \times 10^{-2}$	$(0,5-2,0) \times 10^{-5}$

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) представляет собой процесс перевода одного или многих компонентов в твердом либо жидком состоянии в сверхкритический газ, флюид, и подразумевает использование сред, находящихся в сверхкритическом состоянии, в качестве растворителей. К настоящему моменту благодаря невысокой критической температуре наибольшее распространение в качестве экстрагентов получили CO₂, этан, этилен, пропан, гексафторид серы и др [40]. Некоторые свойства таких соединений приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Значения критических параметров соединений, пригодных для использования в качестве флюидов в процессах СКЭ [46,52].

Газ	Критическая температура, T_k , °C	Критическое давление, p_k , атм.	Критическая плотность, ρ_k , г/см ³
CF ₃ CFH ₂	101,5	4, 986	0,51
CO ₂	31	73	0,47
C ₂ H ₆	32	48	----
N ₂ O	37	72	0,46
CS ₂	105	65	0,45
NH ₃	132	111	0,24
SO ₂	158	78	0,53
NO ₂	158	100	0,56
CH ₃ OH	240	78	----
H ₂ O	374,15	22,12	0,32

Использование флюидов в процессах экстракции основано на их высокой растворяющей способности, которая может быть сравнимой с растворяющей способностью жидких органических растворителей. Растворяющая способность флюида в области, близкой к критическим параметрам системы, претерпевает существенные изменения уже при малых изменениях температуры и давления. Это позволяет проводить углубленное фракционирование исходного сырья и регенерацию растворителя без дополнительных энергетических затрат. Растворяющая способность сверхкритического флюида определяется количественно так называемым параметром растворимости δ (квадратный корень из величины плотности энергии когезии) и может быть строго рассчитана из термодинамических свойств на основе теории Гильдебрандта [41]. Она в значительной степени зависит от температуры T и давления p , что позволяет, изменяя эти параметры, изменять и растворимость извлекаемых компонентов. Эта возможность регулирования растворяющей способности флюида, а следовательно, и растворимости извлекаемых компонентов является уникальным качеством флюидов с точки зрения их использования в процессах экстракции [42].

В случае равновесного распределения компонента i между твёрдой (m) и сверхкритической (c) фазами состояние равновесия соответствует равенству летучестей i -го компонента в фазах:

$$f_i^m = f_i^c \quad (1)$$

Летучести компонентов можно определить, используя коэффициенты летучести Φ_i :

$$f_i = y_i \Phi_i p \quad (2)$$

где p — давление,

y_i — мольная доля компонента i в сверхкритической фазе или паре.

Для наиболее простого случая (твёрдой фазой является чистый компонент i) можно записать [44]:

$$y_i^c \Phi_i^c p = \Phi_i^m p_i^m \exp \int_0^p (V_i^m / RT) dp \quad (3)$$

где p_i^m - давление насыщенного пара компонента i при температуре T ,
 Φ_i^m - коэффициент летучести компонента i , соответствующий давлению p_i^m ,
 V_i^m - мольный объём компонента i ,
 Φ_i^c - коэффициент летучести в сверхкритической фазе.

Если мольный объём V_i^m не зависит от p , то уравнение (3) имеет следующий вид:

$$y_i^c \Phi_i^c p = \Phi_i^m p_i^m \exp\left(\frac{V_i^m (p - p_i^m)}{RT}\right) \quad (4)$$

Отсюда можно получить растворимость компонента i в сверхкритической фазе:

$$y_i^c = \frac{p_i^m}{p} \left[\frac{\Phi_i^m}{\Phi_i^c} \exp\left(\frac{V_i^m (p - p_i^m)}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

Выражение в квадратных скобках - фактор усиления E - показывает, во сколько раз действительная растворимость компонента i во флюиде (y_i^c) превышает его растворимость в идеальном газе (p_i^m/p). Для различных типов и классов извлекаемых веществ значения E лежат обычно в диапазоне $10^4 - 10^7$.

Как видно из соотношения, более летучий компонент обладает большей растворимостью, и соотношение растворимостей компонентов характеризует селективность извлечения. С ростом p_i^m возрастающий вклад в селективность будут вносить взаимодействия растворитель – растворённое вещество, то есть фактор E .

Оценить растворимость экстрагируемого соединения во флюиде возможно по одному из четырёх нижеописанных параметров:

- давление смешиваемости (“пороговое давление”) – это давление, при котором соединение начинает растворяться во флюиде,
- давление, при котором соединение достигает своей максимальной растворимости во флюиде. В этом случае параметр растворимости (δ_{liq}) экстрагирующей жидкости равен δ_{an} соединения,

- диапазон давлений между давлением смешиваемости и давлением максимальной растворимости. Знание данного параметра позволяет регулировать растворимость во флюиде одного соединения по отношению к другому.
- физико-химические свойства экстрагируемого соединения.

Параметры растворимости для ряда соединений приводятся в литературе [44], но могут быть также рассчитаны с помощью методов групповых вкладов (если известны молекулярные структуры соединений) [45,46]; определить эти величины можно и с помощью номограмм [46].

Одним из распространённых способов повышения растворимости извлекаемых компонентов является введение во флюид различных модифицирующих добавок, в качестве которых обычно выступают углеводороды (пропан, гексан), спирты (метанол, этанол, октанол) и полярные органические растворители [47]. Этот приём позволяет существенно раздвинуть границы применимости СФЭ: модификаторы не только позволяют повысить растворимость и селективность, но и усиливают зависимость растворяющей способности экстрагента от давления и температуры, что даёт возможность снизить рабочие p и T , а также уменьшить затраты экстрагента.

Механизм действия модификаторов зависит от их природы. Так, например, полярные органические вещества способны образовывать донорно-акцепторные комплексы с извлекаемыми компонентами, что влияет на растворимость и селективность гораздо сильнее, чем можно было бы предположить, исходя только лишь из летучестей [47]. Во многих случаях роль модификаторов могут выполнять компоненты, которые входят в состав сложной смеси, обрабатываемой флюидом: при этом одни компоненты, растворяясь в сверхкритической фазе, увеличивают растворимость других (например, при обработке смеси нафталина и бензойной кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2)).

Краткий обзор развития СФЭ-технологий

Направления развития СФЭ-технологий можно условно разделить на четыре группы [48]:

- экстракция флюидными растворителями целевых компонентов из материалов растительного и животного происхождения, органических и неорганических полуфабрикатов, а также минералов и руд (так, первый завод по экстракции кофеина из зёрен кофе и листьев чая с помощью СК-СО₂ в Германии вступил в строй в 1976 году, а в настоящее время в разных странах мира работает не менее 130 только экстракционных заводов);
- импрегнация материалов различными добавками, переносимыми флюидами, с целью получения материалов с существенно новыми свойствами; СК-СО₂ здесь используют для насыщения лекарственными и другими препаратами биомедицинских материалов;
- синтез известных и новых веществ, получение твёрдых материалов разной степени дисперсности (от крупных монокристаллов до порошков и тонких плёнок);
- переработка отходов (в том числе радиоактивных).

Первые процессы СФЭ были разработаны для выделения ценных компонентов из органического сырья. Промышленное производство оборудования для сверхкритической экстракции появилось в конце 80-х годов и активно используется в производстве ароматических и биологически активных экстрактов из природного сырья, в промышленном производстве хмеля для пивоваренной промышленности, в процессах декофеинизации кофе, а также в ряде аналитических лабораторий.

Первые работы в области изучения флюидов были проведены ещё в начале 19 века [49], когда Каньяр де ля Тур обнаружил исчезновение фазовых границ при превышении определенной температуры.

В 1879 и 1880 годах Хенней и Хогарт описывали растворяющую способность сверхкритических газов для твердых веществ на примере бинарных смесей

«углекислый газ – азот» [39]. Однако недостаточное техническое развитие временно уменьшило интерес к этой области исследований.

В 30-х годах XX века Гролль предложил фракционирование натуральных и синтетических масел. Полученные в США патенты описывали методы разделения высокомолекулярных смесей, противоточной экстракции нефти и очистки жирных масел.

В России ещё в 30-е годы А. И. Шатенштейном в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, а позднее, в 40-е – 60-е годы – И. Р. Кричевским и сотрудниками в Институте азотной промышленности были проведены исследования растворимости различных органических и неорганических веществ в сжатых и сверхкритических газах, свойств ряда веществ в сверхкритическом состоянии (этилен, диоксид углерода) [50].

Определённый интерес представляют проведённые в 50-е годы XX века в Советском Союзе работы Щузе [49]. Он предложил метод фракционирования сырого масла, экстракции горного воска и получения ланолина из шерсти.

Только спустя десятилетие, благодаря работам Цозеля (Институт Макса Планка по исследованиям угля) был осуществлён прорыв в области сверхкритической флюидной экстракции.

В настоящее время существует ряд литературных обзоров, посвящённых как теоретическим, так и практическим вопросам применения технологии сверхкритической экстракции (Пауль и Визе, Хикс и Янг, Вильямс, Рейд и др.) [50]. Основное число работ посвящено извлечению различных веществ сверхкритического CO_2 - из-за его высокой растворяющей способности, дешевизны, доступности, низкой токсичности и невысоких критических параметров [$T_{кр.}$ 31,3 °C, $P_{кр.}$ 73,97·10⁵ МПа – рис. 2].

Помимо перечисленных преимуществ, сверхкритический диоксид углерода химически стабилен в радиационных условиях, не горюч, не взрывоопасен. Это соединение обладает ограниченным сродством к полярным молекулам.

В то же время, добавка модификатора к СК- CO_2 облегчает экстракцию полярных соединений. В качестве модификатора может быть использован ряд химических соединений, таких, например, как вода, метанол или бензол [52].

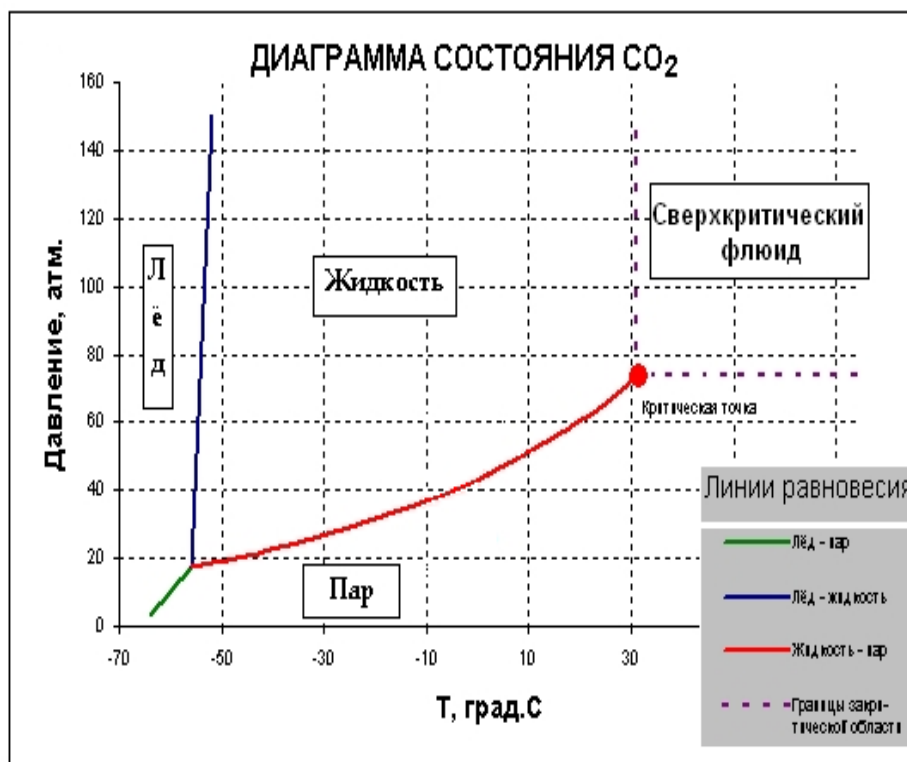


Рисунок 2 – Диаграмма фазового состояния для CO_2 . [51]

СК- CO_2 обладает также некоторым сродством к фторированным соединениям и используется при работе с фторированными металлокомплексами и фторполимерами.

Сверхкритический и сжиженный CO_2 в технологии экстракции металлов и переработке ОЯТ

Разработкой технологий СК- CO_2 экстракции металлов занимаются в Европе, США и Японии. Прикладные исследования СФЭ металлов можно разделить на три направления:

1. разработка методов извлечения металлов с поверхности твердых тел СК- CO_2 для очистки объектов окружающей среды от тяжелых металлов и радионуклидов и упрощения операции пробоподготовки при анализе,

2. разработка технологии экстракции урана и трансурановых элементов (ТУЭ) из азотнокислых растворов СК- CO_2 , содержащим ТБФ, с целью замены органического растворителя на углекислый газ,

3. разработка научных основ сухого метода переработки ОЯТ на основе процессов растворения окислов урана и трансурановых элементов (ТУЭ) в СК- CO_2 в присутствии комплексообразователей.

Возможность использования сверхкритического (СК) диоксида углерода для переработки ОЯТ активно исследуется в различных странах [53-57].

Переработка ОЯТ является перспективным методом сокращения объема РАО, образующихся в процессе производства электроэнергии на атомных электростанциях. При этом одна из крупнейших статей затрат на переработку ОЯТ – обращение с вторичными водными радиоактивными отходами. Применяемые на данный момент в промышленности гидрометаллургические методы переработки ОЯТ приводят к большим объемам так называемых технологических высокоактивных отходов (ВАО). Снижение объемов ВАО и, в первую очередь, снижение объема высокоактивного рафината цикла выделения актинидов является основной задачей процессов Super-DIREX (**S**upercritical fluid **DI**Rect **EX**traction, Mitsubishi, [59]) и RELICT (**RE**processing by **L**iquid **C**arbon dioxide **T**reatment), независимо разрабатываемых в Японии и в России (ФГУП НПО «Радиовый институт имени В. Г. Хлопина» и ФГУП «Горно-химический комбинат»). Оба процесса основаны на объединении операций растворения оксидного ОЯТ и экстракции актинидов в растворами аддуктов ТБФ и азотной кислоты в среде диоксида углерода. Процесс Super-DIREX предусматривает использование сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2 , 20 - 30 МПа, 60 - 70 °C), а RELICT – использование сжиженного диоксида углерода (7 МПа, 25 - 30 °C).

В последнее время было опубликовано много работ по сверхкритической флюидной экстракции металлов, которые подтверждают возможность экстракции лантанидов, тория и урана с помощью различных комплексообразователей, растворенных в СК- CO_2 [59,60].

В литературе описаны различные технические приёмы извлечения ионов металлов и их комплексов. Так, экстракцию проводили из воды [61], водных растворов кислот и/или солей (буферных растворов) [62,63], с поверхности фильтровальной бумаги [61,64-66] и песка [67], а также с поверхности грунта, на которую наносили растворы солей металлов [67].

К моменту начала исследований сведения об экстракции актинидов в литературе отсутствовали. В работах [68-72] были приведены первые данные об экстракции РЗЭ сверхкритическим диоксидом углерода. В Институте Геохимии и Аналитической Химии имени В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН были проведены работы по систематическому изучению экстракции актинидов сверхкритическим CO_2 и основные результаты по изучению экстракции ТУЭ с использованием высокорadioактивных изотопов ^{233}U , ^{239}Pu , ^{237}Np и ^{241}Am , а также опубликованы в ряде работ [73-75]. Эксперименты проводились с применением систем смеси ТТА и ТБФ и аддукта ТБФ - HNO_3 [76-80]. Часть исследований по экстракции тория, урана и РЗЭ проводилась совместно с группой доктора Ч. М. Вая (Университет штата Айдахо, США).

Нейтральным комплексообразователем, изученным применительно к СФЭ-процессам, является только трибутилфосфат ТБФ [63,64]. Данные по экстракции урана и редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотнокислых растворов, содержащих ТБФ, полученные в JAERI, университете Айдахо и ГЕОХИ РАН, показывают, что на границе раздела фаз образуются экстрагируемые комплексы, распределяющиеся между водной и органической фазами [75,76].

Аналогичные зависимости были получены и при экстракции металлов из их твердых солей или из расплавов этих солей растворами ТБФ в CO_2 . В обеих средах наблюдается синергетный эффект при экстракции смесями ТБФ -

гексафторацетилацетон (ГФА) [63,64].

Помимо нейтральных экстрагентов достаточно широко представлены в литературе данные по сверхкритической флюидной экстракции катионов металлов тиокарбаматами, тиофосфорными кислотами и β -дикетонами (Табл. 3).

Таблица 3 - Процент извлечения ионов U (VI) и Th (IV) с поверхности фильтровальной бумаги СК- CO_2 , содержащим различные β -дикетоны при 60 °C и 150 атм. [62].*

β -дикетон	Количество лиганда	Извлечение, %	
	моль	U (VI)	Th (IV)
CO_2			
Нет	0	<2	<1
Гептафторокталиенон	80	51 $\pm$ 3	80 $\pm$ 3
Теноилтрифторацетил- ацетон	80	70 $\pm$ 3	82 $\pm$ 4
Гексафторацетилацетон	80	40 $\pm$ 2	69 $\pm$ 3
Трифторацетилацтон	80	15 $\pm$ 2	22 $\pm$ 3
Ацетилацетон	80	10 $\pm$ 2	12 $\pm$ 2
CO_2 + 5 % об. метанола			
Гептафтороктадиенон	80	98 $\pm$ 3	97 $\pm$ 3
Теноилтрифторацетон	80	96 $\pm$ 3	91 $\pm$ 3
Гексафторацетилацетон	80	95 $\pm$ 3	92 $\pm$ 4
Трифторацетилацтон	80	98 $\pm$ 3	95 $\pm$ 3
Ацетилацетон	80	45 $\pm$ 2	58 $\pm$ 3

* - каждый образец фильтровальной бумаги площадью в 1 см² содержал 10 мкг U(VI) и 10мкг Th(IV).

Данные Табл. 3 показывают, что при использовании СК-СО₂ с фторированными β-дикетонами и без введения модификатора достигается высокий процент извлечения урана и тория с поверхности образцов. Введение же в систему метанола в качестве модификатора повышает извлечение и позволяет, кроме всего прочего, использовать для экстракции ацетилацетон.

На примере комплексов с тиокарбаматами было установлено, что фторсодержащие соединения обладают лучшей растворимостью по сравнению с их нефторированными аналогами: с увеличением числа атомов фтора в таких соединениях их растворимость в СО₂ возрастает [81]. В патенте Бекмана и Рассела, опубликованном в США в 1997 году, также было предложено увеличить растворимость комплексонов и, следовательно, эффективность экстракции, путем введения в молекулу комплексона длинного перфторалкильного или перфторалкоксильного радикала [82].

При экстракции U и Th с помощью СК-СО₂, содержащего смесь ТБФ и фторированных β-дикетонов, был обнаружен синергетный эффект [62] (Табл. 4), подобный наблюдаемому в жидкостной экстракции [83]. Если рассматривать формы, в которых могут в предлагаемых условиях существовать β-дикетонаты, то можно предположить следующее: известно, что сами по себе β-дикетоны существуют в растворе в кето- и енольной форме [84,85], и в большинстве случаев β-дикетонатный анион координируется к иону металла посредством двух атомов кислорода. Таким образом, образуется прочный шестичленный цикл с псевдоароматической системой. Наиболее характерные координационные числа AnO_2^{2+} [86,87] и An^{4+} [88-90] обычно превосходят величину удвоенного заряда катиона, и следовательно, у β-дикетонатов актинидов (VI) и (IV) есть возможность заполнения вакансий в координационной сфере центрального иона путем координации нейтральных молекул, обладающих свойствами льюисовых оснований. Таким образом, β-дикетонаты актинидов могут существовать в форме аддуктов и несольватированных соединений. Известны случаи, когда насыщение координационной емкости хелатов актинидов происходит в результате координации дополнитель-

ного β -дикетонатного аниона с образованием анионных трис-хелатных комплексов [84,85].

Таблица 4 - Экстракция ионов U(VI) и Th(IV) с поверхности фильтровальной бумаги сверхкритическим CO₂, содержащим смесь трибутилфосфата и фторсодержащих β -дикетонов [62]*.

Лиганд	Количество лиганда, моль	Извлечение, %	
		U	Th
ТБФ	80	18 ± 3	8 ± 2
ТБФ + ФОД	40 + 40	98 ± 4	95 ± 4
ТБФ + ТТА	40 + 40	94 ± 4	92 ± 4
ТБФ + ГФА	40 + 40	98 ± 5	98 ± 4
ТБФ + ТФА	40 + 40	80 ± 4	70 ± 4
ТБФ + АА	40 + 40	57 ± 3	30 ± 3

* - образец бумаги площадью в 1 см² содержал 10 мкг U (VI) и 10 мкг Th (IV).

Таким образом, вариацией температуры и давления, а следовательно – изменением плотности флюида, становится возможным подобрать специфические свойства сверхкритического CO₂ под конкретный раствор.

Добавка различных модификаторов для увеличения полярности флюида, позволяет экстрагировать металлы из жидких и твердых сред [62,91,92]. В этой области проведён ряд исследований, подтверждающих перспективность такого метода для извлечения металлов [72,93,94], и на данный момент ясно, что ключевым вопросом является выбор комплексообразователя.

Большинство комплексообразователей, используемых в промышленности, ограниченно растворимы или совсем не растворимы в СК-CO₂. Однако, как уже было указано, фторирование этих комплексов приводит к увеличению их растворимости в СК-CO₂ [95], и СК-CO₂ в присутствии модификатора может представ-

лять собой экологически чистый растворитель для извлечения радионуклидов, как из жидких, так и из твердых радиоактивных материалов.

Однако использование диоксида углерода в процессе обращения с ОЯТ имеет ряд недостатков. Так, применение растворов аддукта $\text{ТБФ} \cdot n\text{HNO}_3$ в СК или сжиженном CO_2 ведет к образованию большого количества вторичных жидких РАО на стадии получения данного аддукта, что снижает привлекательность малоотходной технологии. Для решения данной проблемы в Радиевом институте имени В. Г. Хлопина и на предприятии «Горно-химический комбинат» была предложена и продемонстрирована возможность конверсии UO_2 в уранилнитрат в среде диоксида азота [85]. Использование растворов ТБФ в СК или сжиженном диоксиде углерода позволяет извлечь совместно уран, плутоний и нептуний, и не извлекать только уран, выделяя плутоний и нептуний вместе с продуктами деления. Достичь этого можно использованием менее эффективного, чем ТБФ, экстрагента, например, дибутилового эфира.

Как уже было отмечено, по физическим характеристикам для применения в СФЭ-технологии более всего подходят также и фреоны, и поэтому интересным представлялось установить принципиальную возможность их использования. Теоретически, использование сжиженного, безопасного для озонового слоя фреона позволило бы ещё больше снизить диапазон рабочего давления проводить процесс экстракции в диапазоне давлений 1,2 МПа (25°C) – 3,8 МПа (80°C).

Особый интерес для переработки ОЯТ представляет изучение возможности совместного использования процесса конверсии оксидов актинидов в нитраты и экстракции актинидов растворами ТБФ [96] и ДБЭ в сжиженном фреоне.

Озон-дружественные фреоны как альтернатива сверхкритическому диоксиду углерода

Фреоны - галогеноалканы, фторсодержащие производные насыщенных углеводородов (главным образом метана и этана). Большей частью они находят своё применение в качестве хладагентов в холодильных машинах (например, в конди-

ционерях). Кроме атомов фтора, в молекулах фреонов содержатся обычно атомы хлора, реже - брома. Известно более 40 различных фреонов, причём большинство из них выпускается промышленностью [97].

По своим физическим свойствам фреоны представляют собой бесцветные газы или жидкости без запаха. Они хорошо растворимы в неполярных органических растворителях и очень плохо - в воде и полярных растворителях.

Все эти вещества в природе естественным путем не образуются, исключение составляет фреон 11, небольшие количества которого обнаружены в газовых выбросах вулканов на Курильских островах) и, следовательно, появление их в атмосфере обусловлено антропогенным вкладом [98].

Фреоны характеризуются уникальным набором свойств, которые обеспечили им широкое использование в промышленности. Эти вещества имеют низкие температуры кипения, не ядовиты, не горючи, не взрывоопасны, химически инертны. Они не действуют на распространенные конструкционные материалы, и в малых дозах безвредны для людей.

Наиболее распространены следующие соединения (Табл. 5).

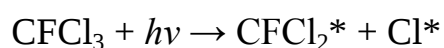
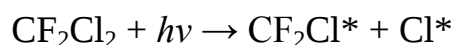
Таблица 5 - Виды наиболее распространённых фреонов и некоторые их характеристики [97,98].

Формула	Систематическое название	Тривиальное название / код	Температура кипения, °C
CCl_3F	Трихлорфторметан	Фреон R 11 Фреон-11 Хладон-11 (CFC-11)	23,8
CCl_2F_2	дифтордихлорметан	Фреон R 12 Фреон-12 Хладон-12	-29,8

Формула	Систематическое название	Тривиальное название / код	Температура кипения, °С
CClF_3	Трифторхлорметан	Фреон R 13 Фреон-13 Хладон-13	-81,5
CF_4	Тетрафторметан	Фреон R 14 Фреон-14 Хладон-14	-127,8
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	1,1,1,2-тетрафторэтан	Фреон R 134a Фреон-134a Хладон-134a (HFC-134a)	-26,3
C_2HF_5	1,1,1,2,2-пентафторэтан	Фреон R 125 Фреон-125 Хладон-125	-48,5
CHClF_2	Хлордифторметан	Фреон R 22 Фреон-22 Хладон-22	-40,8
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	Изобутан	Фреон R600a	-11,8

* - серым выделены фреоны, рассматриваемые в работе как наиболее перспективные для технологического процесса.

Сами по себе фреоны не представляют опасности для озонового экрана, так как эти вещества инертны по отношению к озону. Однако специальные наблюдения показали, что свободно мигрирующие в тропосфере без больших потерь фреоны в стратосфере на уровне более 20 км подвергаются фотохимическому распаду:



(длина волны = 185 – 225 нм)

Атомы хлора действуют как сильные катализаторы распада озона. В разрушении фреонов, кроме УФ-излучения Солнца, участвует также атомарный кислород в возбужденном состоянии, образующийся при фотодиссоциации озона. По механизму действия на озоносферу к фреонам близки и некоторые органические растворители, например CCl_4 или CH_3CCl_3 .

Галогензамещенные углеводороды, содержащие атомы водорода (CH_3CCl_3 , CHClF_2 и др.), окисляются и гидроксильным радикалом HO и поэтому имеют более короткое время жизни в атмосфере. Это время определяется как отношение содержания данного вещества в определенном объеме к интенсивности его уменьшения в этом объеме. Среднее время жизни составляет для фреона 11 и 12 около 80 лет, CCl_4 — 50 лет, CH_3CCl_3 — около 10 лет.

Отдельного внимания заслуживает такой важный параметр, как потенциал озонового истощения химического соединения (ozone depletion potential, ODP), который представляет собой относительное количество разложения озонового слоя, которое может данное вещество может инициировать. Впервые этот показатель был введен в 1983 году как отношение общей убыли озона из-за воздействия конкретного вещества к общей убыли озона из-за воздействия Фреона-11 (R-11, CFC-11). Принято, что для трихлорфторметана (Фреон-11 или) значение ODP равно 1,0. Данное соединение имеет наивысшее значение ODP среди хлороуглеводородов из-за наличия трёх атомов хлора в молекуле. Для сравнения, у хлородифторметана (Фреон-22) этот показатель равен 0,05.

Потенциал озонового истощения может быть оценен исходя из структуры соединения. Так, для хлорофтороуглеводородов он равен единице, для бромированных соединений ODP лежит в области 5 – 15 из-за более агрессивного действия брома на озон, для гидрохлорофтороуглеводородов этот показатель находится в пределах от 0,005 до 0,2 из-за присутствия водорода, гидрофтороуглеводороды не содержат хлора, и их показатель ODP равен нулю.

Наиболее важным и очевидным преимуществом сжиженного HFC-134a по сравнению с жидким и СК CO₂ является невысокое избыточное давление для достижения сжиженного состояния при комнатной температуре (~0,6 МПа) (Рис. 3).

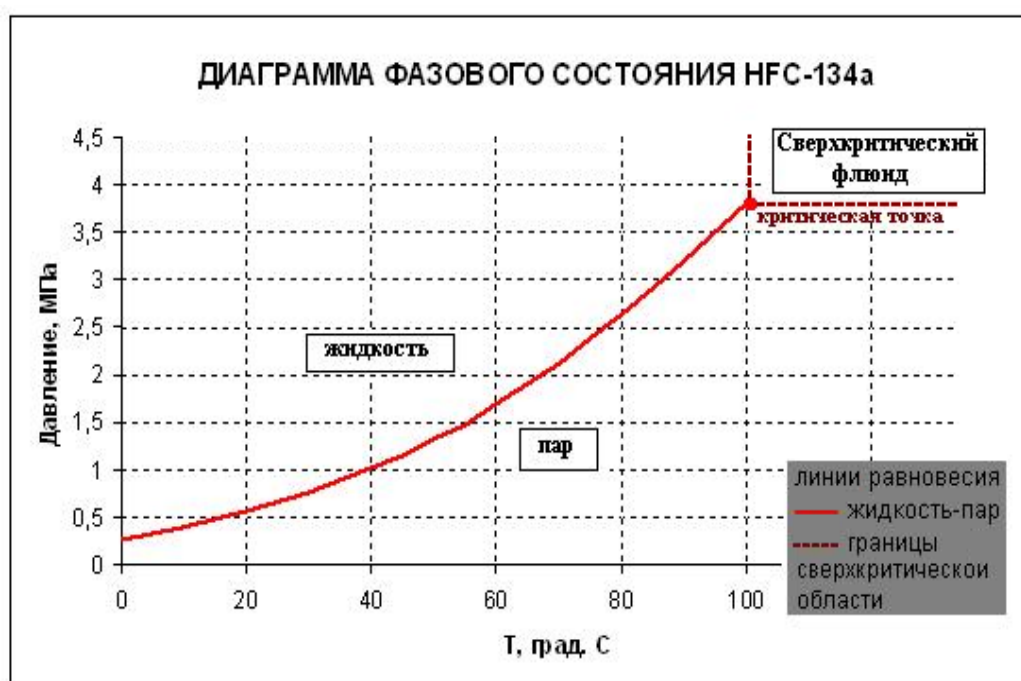


Рисунок 3 - Диаграмма фазового состояния HFC-134a, построенная на основании данных, приведенных в [51]

Из всего вышесказанного следует, что для переработки ОЯТ особый интерес может представлять изучение возможности использования процесса конверсии оксидов актинидов в нитраты и экстракции актинидов растворами ТБФ и ДБЭ в сжиженных фреонах, таким, например, как общедоступный в настоящий момент Фреон-22, а также озон-дружественные фреоны HFC-134a и Фреон-125, так как, помимо нулевого значения ODP, они обладают низкими критическими значениями давления и температуры.

Предварительные итоги внедрения СФЭ-технологий на производстве

В связи с тем, что накопление ОЯТ нарастает, предполагается необходимым создание завода нового поколения для переработки отходов. Оптимальным ме-

стом для постройки такого завода в настоящий момент считается площадка ГХК (Красноярский край). Строительство на ГХК опытно-демонстрационного центра (ОДЦ) подразумевало получение исходных данных для проектирования коммерческого завода РТ-2 по переработке ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 и РБМК. В ходе этих исследований планировалось осуществить следующее:

- получить уникальный для России опыт компоновки радиохимических производств, позволяющий практически исключить образование нетехнологических РАО,
- разработать и проверить технологии переработки ОЯТ, предотвращающие попадание жидких РАО в окружающую среду,
- изучить способы обращения с конечными продуктами переработки ОЯТ по инновационным технологиям,
- спроектировать и построить уникальный комплекс горячих камер и экспериментальный цех для холодных полномасштабных испытаний нестандартного оборудования.

При этом было необходимо решить следующие задачи:

- Отработать ключевые операции переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на образцах реального облученного топлива,
- Проработать операции обращения с выделенными продуктами переработки,
- Провести комплексную проверку технологии в горячих камерах на образцах ОЯТ ВВЭР-1000,
- Подготовить исходные данные для разработки оборудования и проектирования ОДЦ

В Радиевом институте им. В. Г. Хлопина и на ГХК с использованием лабораторного или пилотного оборудования продемонстрирована возможность осуществления операций отмеченных на блок-схеме (Рис. 4).

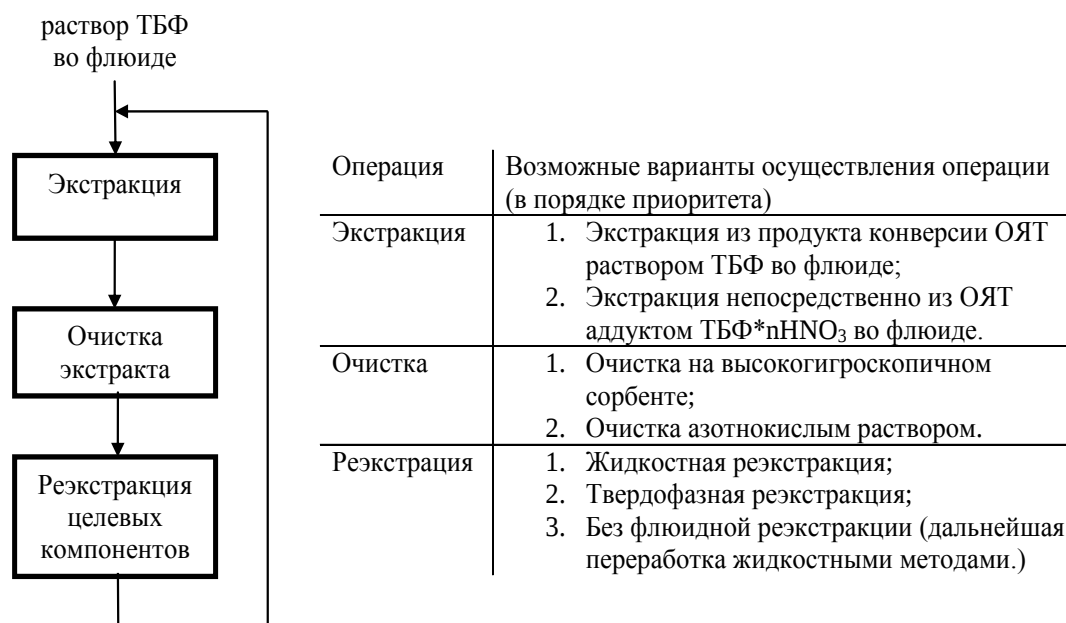


Рисунок 4 – Принципиальная блок-схема флюидной переработки ОЯТ растворами ТБФ в сжиженных газах или сверхкритических флюидах

В качестве разбавителя для флюидных методов переработки ОЯТ рассматривались, главным образом, сверхкритический и сжиженный CO_2 .

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и реактивы

Использованные в работе оксиды ^{237}Np , ^{239}Pu , гексагидрат уранилнитрата и нонагидрат нитрата тория, а также изотопы ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{241}Am и ^{85}Sr были получены от Санкт-Петербургского федерального унитарного предприятия "ИЗОТОП", С-Петербург, Россия.

Фреоны были получены из ООО "Парус" (С.-Петербург, Россия). Трибутилфосфат и другие реактивы, были получены из ОАО "Вектон" (С.-Петербург, Россия). ТБФ был последовательно промыт раствором соды, основным раствором перманганата калия, азотной кислотой и водой. Остальные реактивы использовались без дополнительной очистки.

Для определения урана в полученных пробах в лабораторных условиях использовали лазернолюминесцентный [99], спектрофотометрический и объемный методы анализа [100]. Исходные и конечные γ -активности исследованных образцов определяли с помощью сцинтилляционного спектрометра «DeskTop Inspector» на основе NaI-детектора производства фирмы «Canberra», α -активности исследованных образцов определяли с помощью "homemade" вакуумной установки.

2.2. Оборудование

Установка для проведения процесса волоксации

Лабораторная установка «мини Хруст» предназначена для исследования режимов охрупчивания оболочек твэлов, изготовленных из сплава $\text{Zr} + 1\%\text{Nb}$, окисления топливной композиции, растворения окисленного ОЯТ и изучения поведения газообразных продуктов деления, выделяющихся на этих операциях.

Установка состоит из следующих принципиальных фрагментов:

- высокотемпературного реактора, предназначенного для проведения процесса охрупчивания циркониевой оболочки твэла и окисления ОЯТ; реактор

имеет герметичный объем, оснащен системой регулирования температуры и расхода газа; также имеется аэрозольный фильтр со сменными фильтрующими элементами для улавливания твердых аэрозолей и легколетучих ПД;

- узла растворения, предназначенного для растворения окисленного топлива с получением высококонцентрированных растворов ОЯТ и включающего реактор-растворитель, оснащённый нагревателем, системами регулирования температуры и расхода барботажного газа, дефлегматор, абсорбер для улавливания йода-129, побудитель расхода газа и реактор-окислитель оксидов азота;

- узла осветления азотнокислого раствора ОЯТ, состоящего из монжюса-накопителя азотнокислого раствора, фильтра и сборника фильтрата.

В качестве операционной системы автоматизированного рабочего места оператора (АРМ) используется операционная система Windows XP. Прикладная программа HRUSTik.vi, созданная с помощью пакета LabVIEW, имеет два режима работы: ручной и автоматизированный.

Установка для наработки продуктов конверсии имитаторов и оксидов индивидуальных актинидов

Наработку продуктов конверсии имитаторов и оксидов индивидуальных актинидов проводили в среде тетраоксида азота (N_2O_4) и воды при температуре $75^\circ C$ в автоклаве, схема которого приведена на Рис. 5.

Эксперименты по наработке продукта конверсии соединений актинидов в нитраты проводили по следующей методике: в одно колено охлажденной до $15^\circ C$ установки помещали навеску оксида элемента или имитатора (примерно 1 г) и заливали воду, а в другое колено заливали N_2O_4 .

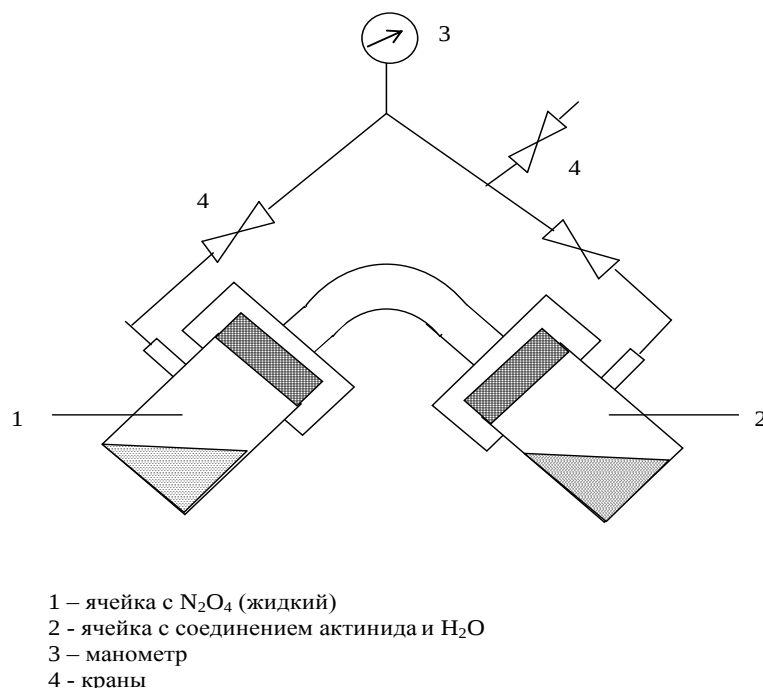


Рисунок 5 - Схема установки для проведения конверсии соединений актинидов в нитраты

Затем установку герметизировали, перемешивали 2 - 3 раза переворачиванием и помещали в термостат. После проведения процесса конверсии установку охлаждали, разгерметизировали, а затем выгружали полученные продукты, в которых определяли содержание элементов радиохимическим и химическим анализом.

Установка для извлечения целевых элементов с двумя термостатируемыми барботёрами и ячейкой

Часть экспериментов проводили с использованием лабораторного комплекса для флюидной экстракции, схема которого приведена на рис. 6.

Так, для исследования растворения имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 и экстракции актинидов навеску образца помещали в ячейку (5), в барботер (3) помещали экстрагент, а в барботер (4) азотную кислоту. Таким образом, через ячейку (5) пропусклся получаемый с помощью барботеров (3) и (4) раствор аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a.

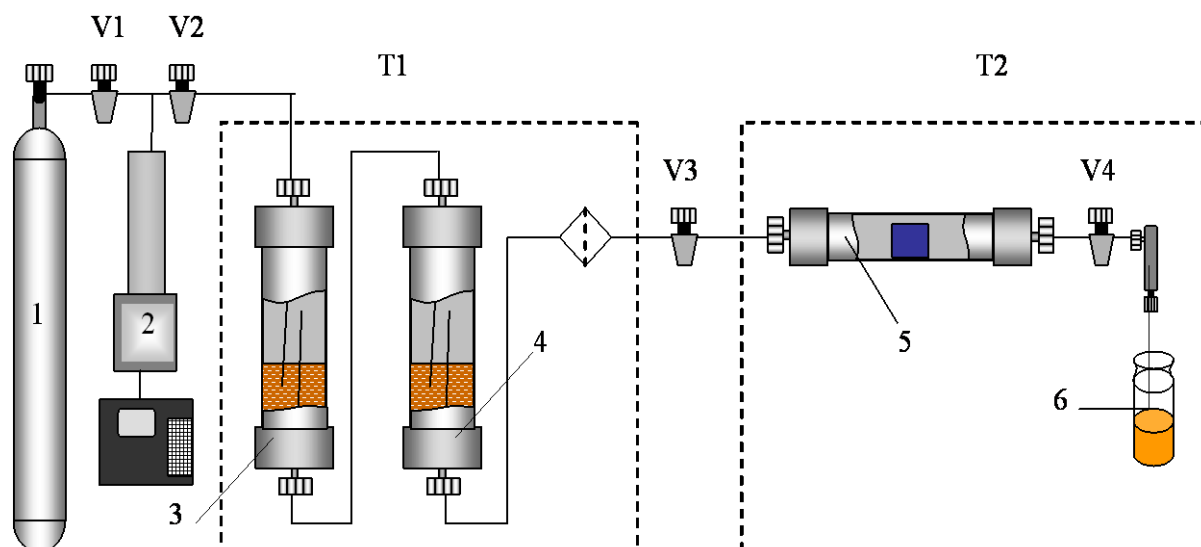


Рисунок 6 - Установка для экстракции актинидов в среде фреонов с двумя термостатируемыми барботёрами и ячейкой

1 - баллон с фреоном, 2 - шприцевой насос, 3 - барботёр с экстрагентом, 4 - барботёр с HNO_3 , 5 – ячейка, 6 - сборник экстракта, V1-V4 – краны, T1, T2 – термостатируемые зоны.

Раствор получаемых в ячейке (5) комплексов актинидов с ТБФ во фреоне НФС-134а направлялся в сборник фракций (6), наполненный метанолом. Сборник фракций меняли через каждые 10 мл пропущенного сжиженного фреона НФС-134а. В каждой фракции экстракта определяли содержание азотной кислоты и урана. Содержание введенных в имитатор ОЯТ изотопов определяли радиометрически.

При исследовании экстракции актинидов из плавов – продуктов конверсии в нитраты имитатора или реального ОЯТ в ячейку (5) помещали плав нитратов, а экстрагент помещали в барботёр (3). В этом случае в ячейку (5) поступал раствор ТБФ во фреоне НФС-134а.

Для работ с плавом – продуктом конверсии реального ОЯТ установка была помещена в тяжёлый бокс. При исследовании экстракции актинидов из плавов ре-

ального ОЯТ фракционный пробоотбор был невозможен из-за высокой радиационной нагрузки.

Установка для извлечения целевых элементов с одним барботёром и ячейкой

В работе также была использована лабораторная установка для флюидной экстракции, схема которой приведена на рис. 7. Внешний вид барботёров и ячеек приведён рисунку 8.

В данном случае навеску актинидов помещали в экстракционную ячейку (5), а в барботёр (3) помещали экстрагент. С помощью насоса высокого давления (2) в системе создавался поток сжиженного газа или сверхкритического флюида, который, проходя через барботер (3), насыщался экстрагентом, а затем поступал в экстракционную ячейку (5). Экстракт собирали в сборник (7) декомпрессией через рестриктор. Неэкстрагированный остаток извлекали из ячейки (5) раствором 2 моль/л HNO_3 . Все полученные продукты направляли на химический и радиохимический анализ. Содержание урана в продуктах определяли спектрофотометрически, а содержание радионуклидов – радиометрически.

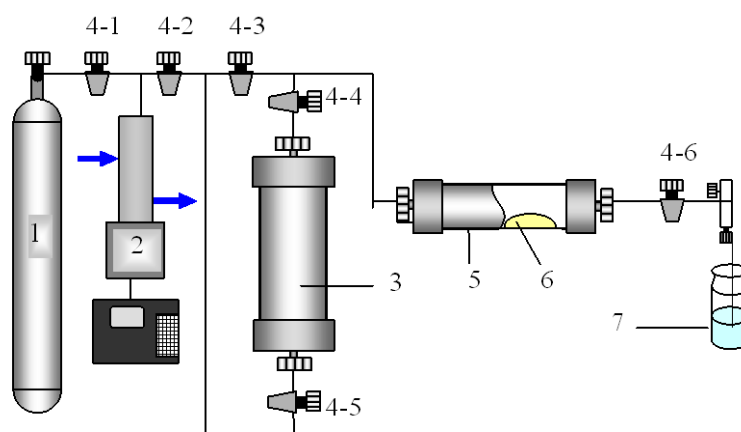


Рисунок 7 - Схема установки со шприцевым насосом

1 - баллон с фреоном, 2 - шприцевой насос, 3 – барботёр, 4 - (1-6) – вентили, 5 - экстракционная ячейка, 6 - образец (уранилнитрат), 7 - сборник экстракта.



Рисунок 8 - Внешний вид барботёров и ячеек

Слева - барботёр, справа – ячейки.

Для работ с плавом – продуктом конверсии облученного ОЯТ, как и в случае комплекса для флюидной экстракции с двумя термостатируемыми барботёрами и ячейкой, установка была помещена в тяжелый бокс.

2.3. Методики определения содержания целевых элементов в пробах

Радиометрическое определение америция, европия, цезия и стронция в анализируемых растворах

Определение содержания изотопов ^{152}Eu ($[10^{-5}$ моль/л]), ^{241}Am (в присутствии стабильного Eu , 10^{-5} моль/л), ^{137}Cs и ^{87}Sr (индикаторные количества) в анализируемых растворах, осуществлялось по γ -излучению соответствующего изотопа. Радиометрические измерения проводили на сцинтилляционном γ -спектрометре “DeskTop InSpector” на основе NaI-детектора 51×51 мм с колодцем производства фирмы “Canberra”. Время измерения проб выбиралось таким образом, чтобы погрешность измерений не превышала 15%.

Радиометрическое определение плутония в анализируемых растворах

Определения коэффициентов распределения плутония в анализируемых растворах проводилось по его α -излучению с помощью вакуумной установки (общий α -счёт). Погрешность радиометрических измерений не превышала 15%.

Определение урана в анализируемых растворах методом оксидометрического титрования с ванадатом аммония

За основу методики определения содержания урана в анализируемых растворах был взят ванадометрический метод, описанный в [100], включающий предварительное восстановление содержащегося в растворе урана (VI) до четырёхвалентного состояния с помощью соли Мора.

Спектрофотометрическое определение урана и тория в анализируемых растворах с Арсенazo III

Определение содержания урана и тория спектрофотометрическим методом проводилось по калибровочным графикам, построенным с использованием стандартных растворов урана (100 мкг/л) и тория (10 мкг/л). Основой для методики определения был способ, описанный в [100].

2.4. Синтез и анализ имитаторов ОЯТ и продуктов его конверсии

Для обеспечения максимальной информативности выполняемых экспериментов и для упрощения определения распространения продуктов деления были подготовлены имитаторы ОЯТ и имитаторы продуктов его конверсии.

Имитатор ОЯТ ВВЭР-1000

Были синтезированы два имитатора: имитатор оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 27000 МВт·сутки/т, состав которого приведен в табл. 6. и имитатор продукта конверсии оксидного ОЯТ.

При отработке методики и в предварительных исследованиях сумма плутония и нептуния была заменена на равные количества тория (Табл. 6). Для контроля за распределением элементов в имитаторы были введены изотопы ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{137}Cs , ^{85}Sr (~3000 Бк на 1 г имитатора по каждому изотопу).

Таблица 6 - Состав имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 для отработки методики и предварительных исследований.

Элемент	Содержание элемента в имитаторе, % (в пересчете на металл)	Элемент	Содержание элемента в имитаторе, % (в пересчете на металл)
U	95,52	La	0,16
Th	1,47	Ce	0,03
Cs	0,58	Pr	0,14
Sr	0,15	Nd	0,56
Zr	0,53	Sm	0,11
Mo	0,48	Eu	0,02
Ba	0,25	Сумма	100

Для получения имитатора оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 27000 МВт·сутки/т в водный раствор смеси нитратов уранила, тория, РЗЭ и циркония с содержанием азотной кислоты 1 моль/л были введены индикаторные количества радонуклидов плутония, америция и европия. Полученный раствор нагрели до кипения и приливали к нему при интенсивном перемешивании концентрированный раствор гидразин-гидрата до достижения pH = 9 - 11. Суспензию кипятили в течение 20 минут. Затем осадок отфильтровали, промыли горячей дистиллированной водой и ацетоном, высушили в токе аргона с постепенным повышением температуры до 400°C. К полученному осадку добавили расчетные количества заранее синтезированных молибдатов бария, стронция, содержащего индикаторные количества радионуклида ^{85}Sr , диураната цезия, содержащего инди-

торные количества радионуклида ^{137}Cs , а также реактивного парамолибдата аммония.

Синтез молибдатов бария и стронция проводили прокаливанием при температуре 300 - 600°C, с промежуточным перетиранием, смесей парамолибдата аммония и нитратов щелочноземельных элементов, взятых в стехиометрических количествах. При синтезе молибдата стронция в смесь перед перетиранием вносили нитрат ^{85}Sr . Диуранат цезия получали прокаливанием при 800°C стехиометрической смеси $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3 с двумя промежуточными перетираниями. Так же, как и при синтезе молибдата стронция, в смесь вводили нитрат ^{137}Cs .

Высушенный осадок смесей гидроокисей и молибдатов элементов, а также диураната цезия, смешивали и перетирали под слоем ацетона до его полного испарения. Полученный сухой порошок прокаливали в токе водорода.

Полученный порошок – имитатор ОЯТ ВВЭР-1000 изучали с помощью рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре фирмы «Ridaku» с использованием излучения $\text{Co K}\alpha$, при токе 40 мА и напряжении на трубке 30 кВ при скорости сканирования 2 градуса/мин с шагом 0,01 градус. Эксперименты проводились в обычных алюминиевых держателях для РФА, герметически заклеенных фольгой из металлического бериллия толщиной 50 – 100 мкм для предотвращения загрязнения прибора. Для сокращения количества образца в кювете его разбавляли порошком кристаллического SiO_2 .

По данным рентгенофазового анализа имитатор ОЯТ ВВЭР представлял собой твердый раствор на основе UO_2 с параметром решетки $a = 5,466 \text{ \AA}$ (Рисунок 9).

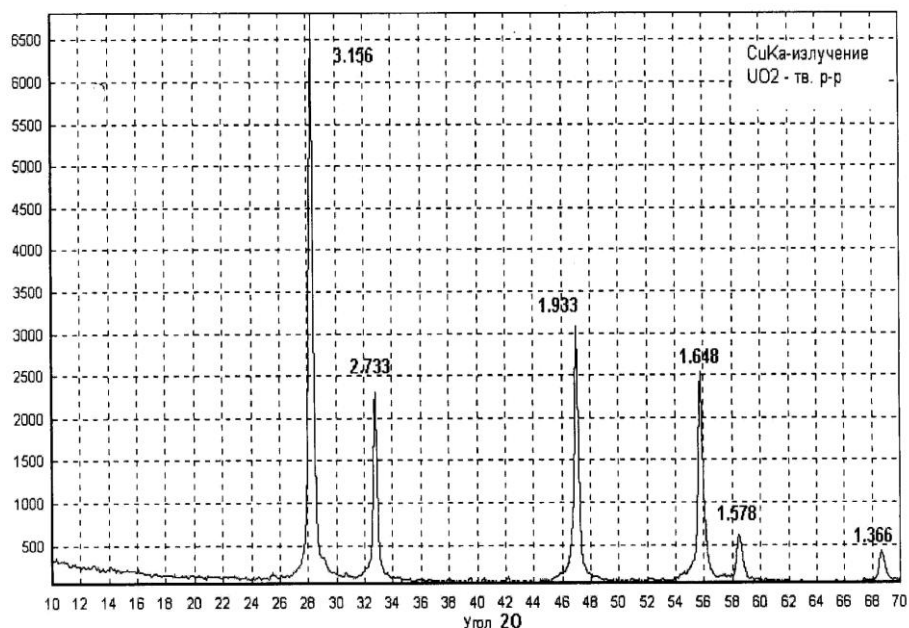


Рисунок 9 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ ВВЭР. Основная фаза - твердый раствор на основе UO_2 с параметром решётки $a = 5,466 \text{ \AA}$

Также были получены порции плава имитатора ОЯТ ВВЭР с объемной концентрацией HNO_3 5 - 12 моль/л и концентрацией урана 914 – 1140 г/л (Табл. 7).

Таблица 7 - Содержание урана и HNO_3 в имитаторе продукта конверсии.

№ продукта	1	2	3	4	5
Концентрация кислоты в плаве, моль/л	5	7	9	10	12
Концентрация урана в плаве, г/л	1140	1065	996	968	914
Количество кристаллогидрата, масс. %	72,6	65,5	66,7	64,1	50,9
Количество маточного раствора, масс. %	27,0	34,6	32,9	35,2	47,8

Для получения имитатора продукта конверсии ОЯТ ВВЭР-1000 в плав уранилнитрата ввели нитратные формы стабильных продуктов деления элементов и радионуклиды в индикаторных количествах. Основу полученного продукта со-

ставлял гексагидрат уранилнитрата с концентрацией свободной HNO_3 0,2 - 0,5 моль/л.

Продукт был порционно разделен и помещен в герметичные бюксы. В каждый из бюксов внесли расчетное количество HNO_3 с концентрацией 98% для получения нескольких порций плава с объемной концентрацией HNO_3 5 - 12 моль/л и концентрацией урана 914 – 1140 г/л. Кристаллизация содержимого бюксов производилась при температуре -10°C . Полученный при этом маточный раствор был отделен фильтрованием.

Имитатор ОЯТ БН

Для синтеза смесей оксидов актинидов (имитаторов облученного ядерного топлива реактора на быстрых нейтронах, ОЯТ БН) был принят состав ОЯТ БН, приведенный в Табл. 8, представляющий собой твердый раствор на основе UO_2 , в котором в отдельной фазе могут находиться SrZrO_3 и BaZrO_3 .

Таблица 8 - Содержание актинидов и продуктов деления в ОЯТ БН с выгоранием 10 атм. % (80000 МВт·т/сутки) при времени выдержки 3 года, кг/т по металлам.

Элемент	Содержание, кг/т по металлам	Элемент	Содержание, кг/т по металлам
U	728,8	Ba	4,0
Pu	207,6	La	3,7
Np	30	Ce	1,2
Cs + Rb	12,0	Pr	3,2
Zr	9,8	Nd	13,2
Mo	12,0	Sm	2,5
Sr	1,9	Eu	0,33

Были подготовлены три типа имитаторов ОЯТ БН (по 10 г), каждый из которых представлял собой раствор продуктов деления в диоксиде урана и был

предназначен для изучения распределения целевых элементов различными методами анализа:

имитатор I (U(Th)O_2), в котором сумма Pu и Np заменена на равное количество Th, предназначался для исследования распределения U, РЗЭ, Мо и Zr методами ИСП-масс-спектрометрии; рентгенофазовый анализ этого образца не выявил фаз, отличных от кубического твердого раствора на основе UO_2 (Рис. 10). Однофазность имитатора подтверждается растворением без остатка навески имитатора в 6 моль/л азотной кислоты при температуре 60°C .

имитатор II (U(Th, Np)O_2), в котором Pu заменен на Th, и в который введены Np и радиоактивные изотопы Cs, Sr, Am и Eu, предназначался для изучения распределения U, Np и ПД методами химического анализа и радиометрии; рентгенофазовый анализ этого образца не выявил фаз, отличных от кубического твердого раствора на основе UO_2 (Рис. 11). На дифрактограмме присутствуют рефлексy кристаллического SiO_2 , введенного для сокращения объема образца в кювете. Однофазность имитатора подтверждается растворением без остатка навески имитатора в 6 моль/л азотной кислоте при температуре 60°C .

имитатор III (U(Pu,Np)O_2), содержащий U, Pu, Np и радиоактивные изотопы Cs, Sr, Am и Eu, предназначался для изучения распределения U, Pu, Np и ПД методами химического анализа и радиометрии. Первая партия имитатора представляла собой смесь фосфатов и оксидов урана и плутония (Рис. 12).

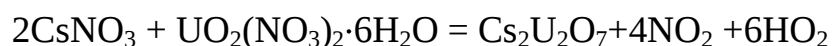
Использование такого имитатора для экспериментов оказалось нецелесообразным, поэтому синтез имитатора был повторен. При повторном синтезе во всех исходных продуктах было определено содержание фосфат-иона, и для синтеза были отобраны растворы, в которых содержание фосфат-иона было пренебрежимо мало. Предпринятые меры позволили избежать образования фазы фосфатов в имитаторе III (Рис. 13).

Для получения имитаторов был выбран метод совместного осаждения гидроксидов актинидов и лантанидов, находящихся в степенях окисления III и IV;

цезий, стронций и барий вводились в смесь гидроксидов в виде заранее синтезированных молибдатов стронция и бария, а также диураната цезия.

Молибдаты стронция и бария синтезировали прокаливанием тщательно перетертых навесок безводных нитратов щелочноземельных металлов со стехиометрическим количеством триоксида молибдена. Синтез проводили, прокаливая реакционные смеси при температурах 400, 600, 800⁰С в течение часа при каждой температуре с промежуточными перетираниями.

Для синтеза молибдата стронция SrMoO₄, содержащего индикаторные количества радионуклида ⁸⁵Sr, нитрат стронция растворяли в дистиллированной воде, вводили аликвоту водного раствора нитрата ⁸⁵Sr без носителя, выпаривали полученный раствор под ИК лампой, окончательно высушивали меченный Sr(NO₃)₂ при температуре 120⁰С и отбирали навеску для синтеза молибдата стронция. Диуранат цезия получали по уравнению:



Метку ¹³⁷Cs вводили в водный раствор нитрата цезия, после чего раствор выпаривали под ИК лампой, а полученный остаток высушивали при температуре 120⁰С. Смесь нитрата цезия и гексагидрата уранилнитрата перетирали и высушивали под ИК лампой до обезвоживания, повторно перетирали и прокаливали при температурах 600 и 800⁰С в течение 1 часа при каждой температуре с промежуточным перетиранием.

Для синтеза имитатора (10 г, считая на конечный продукт) точные навески оксидов РЗЭ растворялись в 20 мл 3 моль/л HNO₃, в этот раствор вносились растворы Zr, Th, Pu, Np, U, полученные растворением соответствующих оксидов и нитратов в азотной кислоте, и растворы, содержащие изотопы ²⁴¹Am и ¹⁵²Eu. Раствор общим объемом не более 300 мл доводился до кипения и к нему при интенсивном перемешивании добавляли 20%-ный раствор гидразин-гидрата до достижения pH = 10. Образовавшаяся суспензия кипятилась в течение 10 минут и в горячем состоянии фильтровалась через беззольный бумажный фильтр. Образовав-

шийся осадок промывался дистиллированной водой при температуре 60°C и ацетоном.

Промытый осадок сушился в течение 4 часов на воздухе при температуре 20°C, а затем сушился в токе азота при температуре 400°C. Затем в чашку добавлялись навески BaMoO_4 , SrMoO_4 и $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, в случае получения образцов **II** и **III** меченные изотопами ^{85}Sr и ^{137}Cs . Смесь перетиралась под ацетоном, а затем прогревалась в токе водорода при 600°C в течение часа. После охлаждения образец повторно перетирали под слоем ацетона и прокаливали в токе водорода при температуре 1000°C в течение 2 часов. Затем образец снова перетирали без добавления ацетона и отбирали пробу для рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы представлены на Рис. 10 – 13.

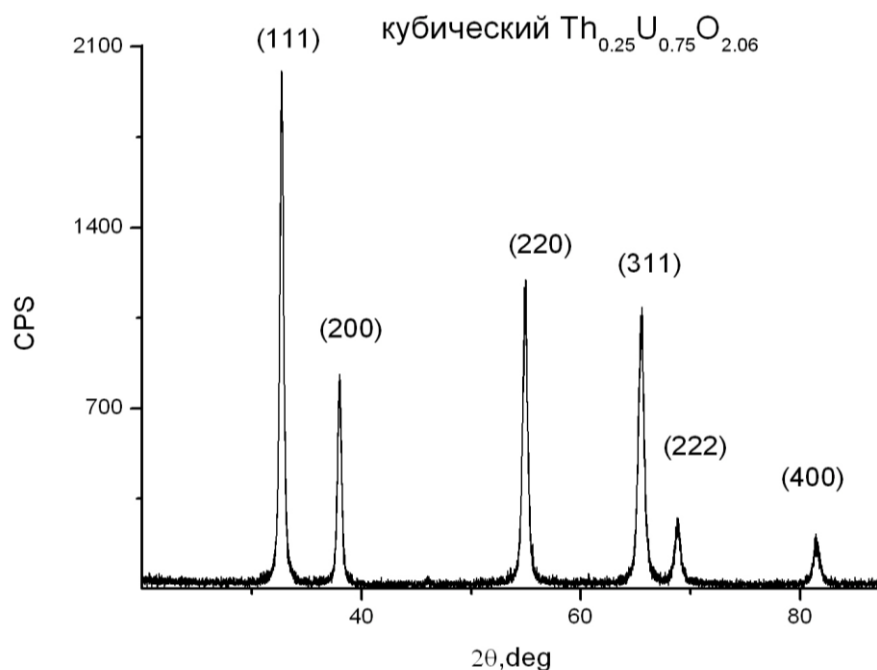


Рисунок 10 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **I** ($\text{U}(\text{Th})\text{O}_2$), содержащий U, Th, Zr, Mo, РЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида урана.

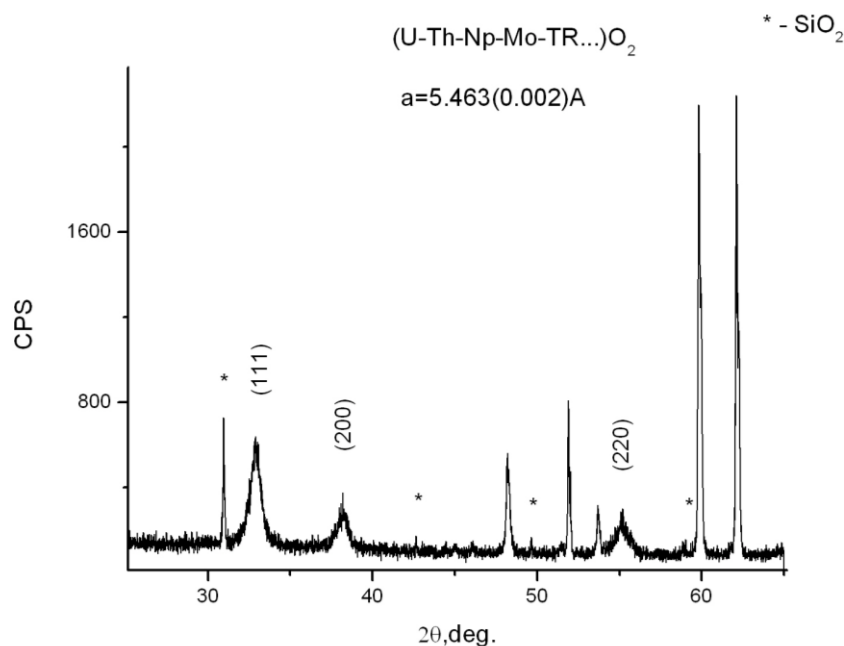


Рисунок 11 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **II** (U(Th,Np)O₂), содержащий U, Th, Np, Zr, Mo, PЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида урана.

* - отмечены линии SiO₂.

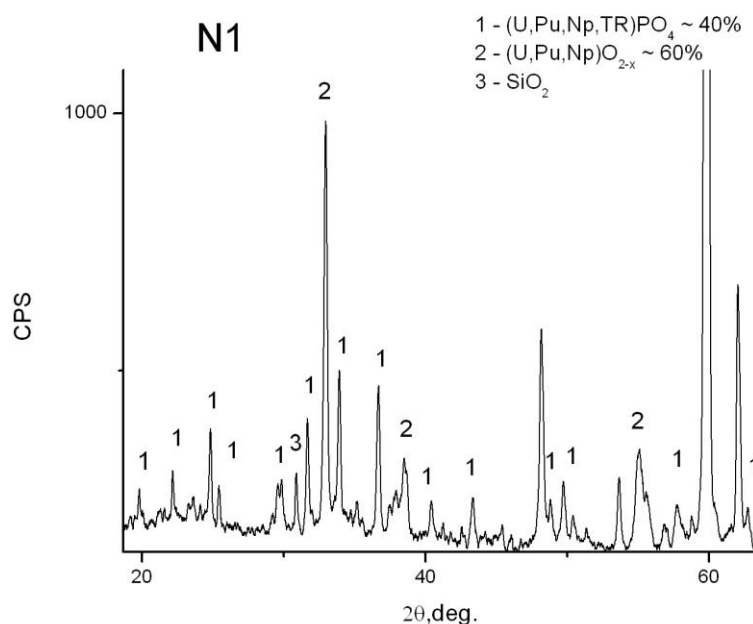


Рисунок 12 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **III** (U,Pu,Np,TR)PO₄⁺ (U(Th,Np)O₂), содержащий U, Th, Np, Zr, Mo, PЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида урана и твердый раствор на основе фосфата урана(IV).

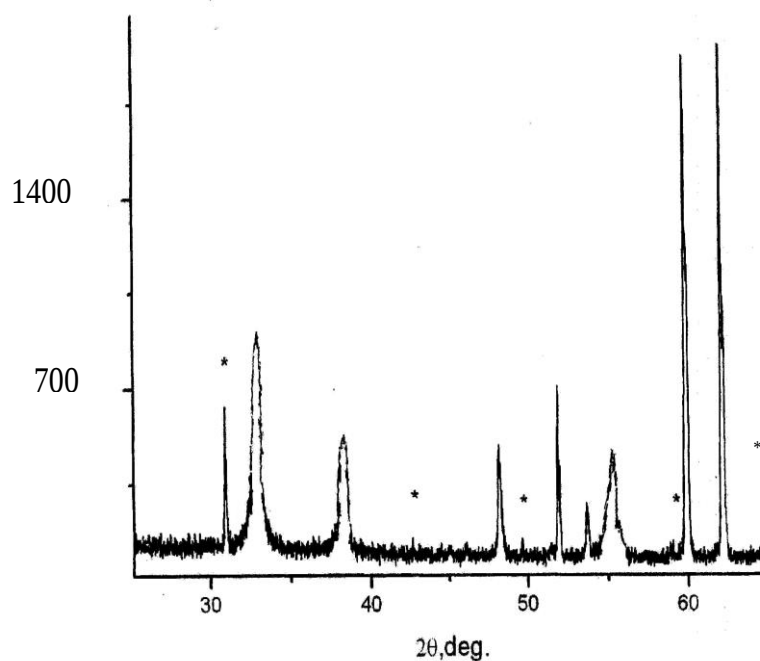


Рисунок 13 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **III**, содержащий U, Pu, Np, Zr, Mo, РЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида урана)

* - отмечены линии SiO_2 .

Для анализа реального ОЯТ содержание примесных элементов в пробах определяли атомно-эмиссионным методом со сжиганием в дуге постоянного тока и регистрацией спектра на спектрографе СТЭ-1 при помощи МАЭС. Содержание радиоактивных меток определяли γ -спектрометрическим методом.

2.5. Получение аддукта «ТБФ - азотная кислота» в среде фреонов

На начальном этапе работы была изучена принципиальная возможность получения аддукта «ТБФ – азотная кислота» в среде фреонов, пригодного для растворения металлов при давлении, меньшем, чем требуется для использования диоксида углерода. Исследование экстракции азотной кислоты растворами ТБФ во фреонах показало, что при динамической экстракции азотной кислоты растворами ТБФ во фреонах существует область постоянной концентрации ТБФ и азотной кислоты, и, следовательно, постоянного мольного соотношения $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}]$.

На рисунках 14 и 15 показаны результаты экспериментов по экстракции азотной кислоты из водных растворов раствором ТБФ во фреонах.

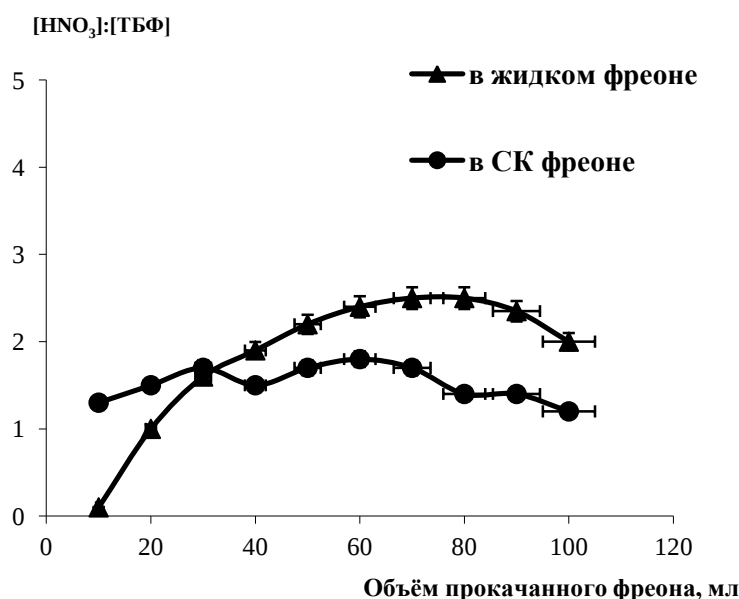


Рисунок 14 - Зависимость экстракции HNO_3 из водного раствора (14 моль/л), раствором ТБФ в жидком (1,2 МПа, 25°C) и сверхкритическом (5,3 МПа, 100°C) фреоне-22 от объема прокачанного фреона

Из-за коррозии ячейки, отмеченной в сверхкритическом фреоне-22 при взаимодействии ТБФ и 14 моль/л HNO_3 , дальнейшие эксперименты проводились только в жидком фреоне-22.

Как видно из Рис. 14, ход кривых в случае использования СК и жидкого фреона-22 различен, и в случае СК фреона представляет собой (с учётом экспериментальных погрешностей) практически ровную линию, в то время как зависимость, полученная при использовании жидкого фреона-22, представляет собой кривую, выражено возрастающую с увеличением объема прокачанного фреона и выходящую на плато в области прокачанного объема фреона с 60 до 90 мл, а затем плавно убывающую. Снижение значений соотношения $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}]$ в данном случае может являться следствием экспериментальной погрешности, и можно считать, что кривая в указанном диапазоне объема прокачанного фреона выходит на плато. Различие в формах зависимостей при использовании фреона в двух раз-

ных состояниях может быть объяснено более быстрым установлением равновесия в СК средах по сравнению с жидкостями.

Во время экспериментов с использованием фреона HFC-134a какой-либо заметной коррозии в системе «ТБФ – азотная кислота» отмечено не было.

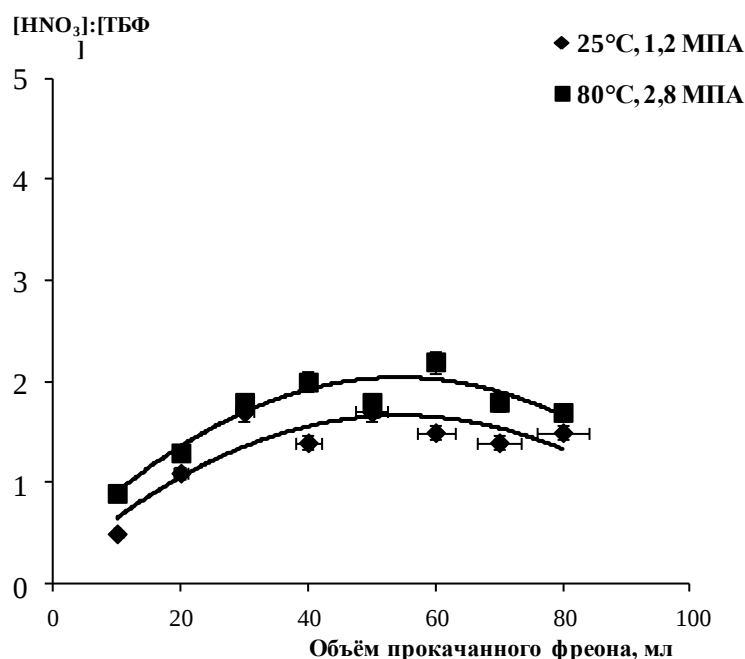


Рисунок 15 - Зависимость экстракции HNO_3 из водного раствора (14 моль/л), раствором ТБФ в жидком фреоне HFC-134a в зависимости от объема прокачанного фреона

В отличие от экспериментальных данных, полученных при использовании фреона-22, вид зависимостей экстракции азотной кислоты раствором ТБФ в жидком фреоне HFC-134a при различных температурах идентичен. После пропуска около 25 – 30 мл фреона обе кривые выходят на плато со значением $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] \approx 1,7$.

Таким образом, показано, что в среде озон-дружественных фреонов можно получить раствор аддукта «ТБФ - азотная кислота», пригодный для растворения оксидов металлов, при давлениях, значительно меньших (1,2 МПа – 2,8 МПа), чем в среде диоксида углерода (> 6 МПа).

2.6. Разработка метода поддержания постоянной концентрации ТБФ и азотной кислоты

Разработка метода поддержания постоянной концентрации ТБФ и азотной кислоты проводилась на лабораторной установке для сверхкритической флюидной экстракции, схема которого приведена в разделе «оборудование» (Рис. 7). Эксперименты проводились сначала на СК CO_2 , а затем с использованием жидких фреонов - HFC-134a и фреона-22 при двух различных температурах: 25° и 80°C. В один барботёр заливали 30 мл ТБФ, а в другой - 20 мл 14 моль/л HNO_3 , термостатировали установку при заданной температуре в течение 2 часов, создавали в установке заданное давление фреона и далее прокачивали фреон со скоростью 1 мл/мин. Отбор проб проводился через каждые 10 мл прокачанного фреона.

Было установлено, что использование барботёра для ТБФ позволяет поднимать температуру растворения ТБФ в фреоне с 12°C до 80°C, что сказывается на достигаемой концентрации ТБФ ($19_{\pm 2}\%$ об. при 1,2 МПа и 25°C или $25_{\pm 2}\%$ об. при 2,8 МПа и 80°C) (Рис. 16).

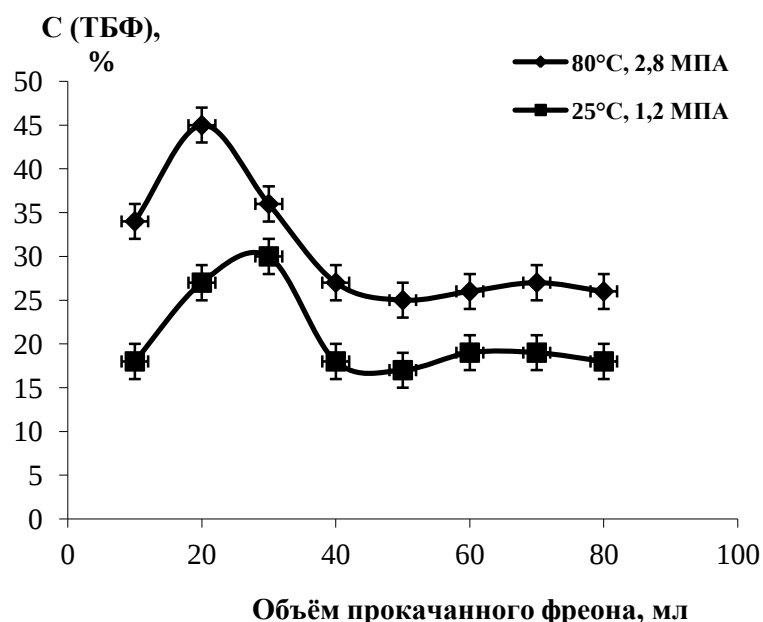


Рисунок 16 - Зависимость концентрации ТБФ в жидком фреоне HFC-134a от объема прокачанного фреона

Достигнутые во фреоне концентрации ТБФ превосходят концентрацию ТБФ (12 - 15% об.), рекомендуемую для использования в процессах Super-DIREX или RELICT, использующих CO_2 [58].

Наличие максимума концентрации ТБФ в первых отобранных пробах (первые 40 – 45 мл фреона HFC-134a) можно объяснить механическим уносом реагента. Так как суммарный свободный объем ячейки равен примерно 40 мл, можно предположить, что используемая система представляет собой аппарат идеального вытеснения. После пропускания первых 40 – 45 мл фреона в обоих случаях наблюдалась практически постоянная концентрация ТБФ во фреона HFC-134a.

В СК фреоне-22 удалось достичь концентрации ТБФ только $11_{\pm 2}$ %, что почти в 2 раза ниже, чем в жидком фреоне-22.

Этот факт хорошо объясняется известной для СК CO_2 прямой пропорциональностью между плотностью среды и растворимостью органических соединений, в том числе и ТБФ [101]. Плотность фреона-22 в сверхкритическом состоянии ($0,6 - 0,7 \text{ г/см}^3$) практически в 2 раза ниже плотности жидкого фреона-22.

После пропускания первых 40 – 45 мл фреона в обоих случаях наблюдалась практически постоянная концентрация ТБФ во фреоне-22.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ АКТИНИДОВ И РЗЭ ИЗ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДУКТОВ «ТБФ – HNO_3 » И «ДБЭ – HNO_3 » ВО ФРЕОНАХ

3.1. Растворение диоксида урана в растворах аддуктов «ТБФ – азотная кислота» и «ДБЭ – азотная кислота» во фреонах и последующая экстракция урана

Раствор аддукта «ТБФ – азотная кислота» во фреонах

Вышеописанный способ поддержания постоянной концентрации и мольного соотношения $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}]$ использовался для растворения диоксида урана. Было показано, что растворение UO_2 в растворах аддукта «ТБФ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a протекает более эффективно, чем во фреоне-22 (Рис. 17) и не менее эффективно, чем в СК диоксиде углерода [87]. Сравнение растворения UO_2 аддуктом «ТБФ - азотная кислота» в фреоне-22 и фреоне HFC-134a показывает, что во фреонах не наблюдается явной выраженной зависимости степени извлечения урана от мольного соотношения $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}]$, которая характерна для извлечения урана в растворы ТБФ в жидком диоксиде углерода (табл. 9).

Таблица 9 - Зависимость извлечения урана от соотношения $[\text{ТБФ}]:[\text{HNO}_3]$ в жидком CO_2 (мольное отношение $[\text{U}]:[\text{ТБФ}] = 1:6$, 6,0 МПа, 25°C).

Мольное соотношение $\text{HNO}_3/\text{ТБФ}$	Извлечение U, %
1:1,78	73,5
1:1,3	67
2:1	52,5

Эксперименты проводили на лабораторной установке для сверхкритической флюидной экстракции, схема которой показана на Рис. 7. Через ячейку, содержащую 5 ммоль UO_2 , было пропущено 30 - 40 ммоль ТБФ и 60 – 80 ммоль азотной кислоты (Рис. 17).

В этих условиях UO_2 эффективно растворяется только при высоком насыщении ТБФ азотной кислотой, если $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] = 2:1$. В этом случае практически весь UO_2 растворяется как при 80° , так и при 25°C .

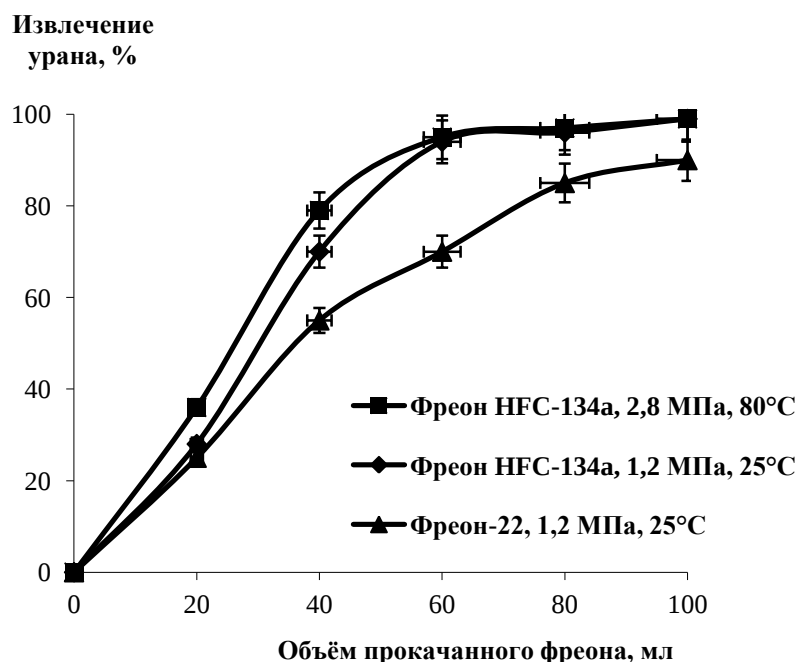


Рисунок 17 - Извлечение урана из его диоксида раствором аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреонах в зависимости от объема прокачанного фреона

На Рис. 18 показано извлечение урана (в процентах) из растворённых во фреоне HFC-134a в присутствии аддукта «ТБФ – азотная кислота» оксидов урана UO_2 , U_3O_8 и UO_3 .

Извлечение урана, %

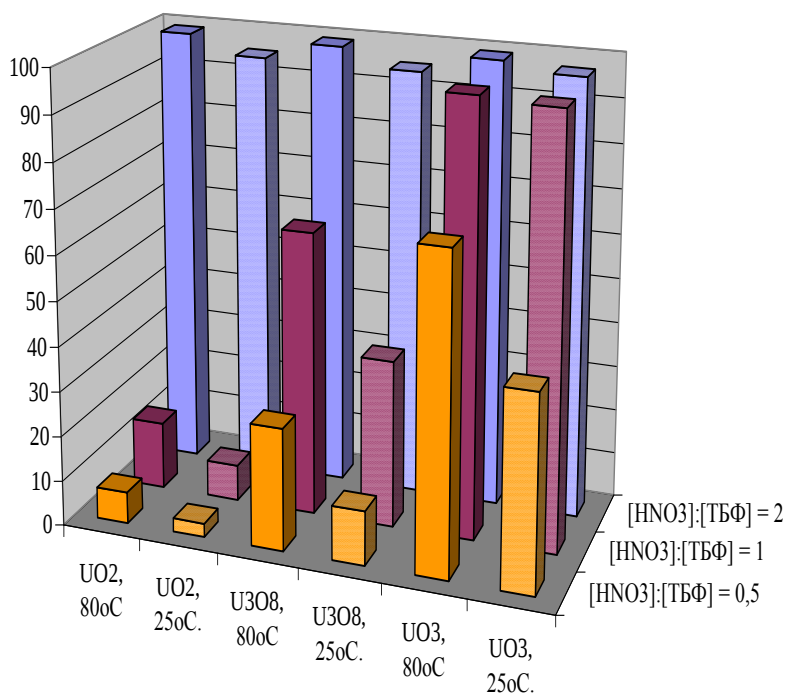


Рисунок 18 - Экстракция UO_2 , U_3O_8 и UO_3 во фреоне HFC-134a в присутствии аддукта ТБФ - HNO_3 (70 мл фреона HFC-134a , 25 % об. ТБФ при 80°C и 18 % об. ТБФ при 25°C)

Видно, что с аддуктом «ТБФ - азотная кислота» при мольном соотношении $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] = 1:1$ уран извлекается из растворённого UO_3 практически полностью, а из U_3O_8 более чем наполовину, в то время как процент извлечения UO_2 составляет около 5% при 25°C и 10% - при 80°C.

Таким образом, предварительная волоксияция ОЯТ может позволить вдвое сократить расход азотной кислоты на растворение.

Раствор аддукта «ДБЭ – азотная кислота» во фреонах

Эксперименты также проводились с использованием ДБЭ, как открывающего возможность избирательного извлечения урана для переработки ОЯТ ВВЭР с получением урана в рецикле и урана с плутонием – для топлива БН.

На Рис. 19 представлена диаграмма, показывающая извлечение урана из различных его оксидов, растворённых во фреонах с помощью аддукта «ДБФ – азотная кислота».

Извлечение урана, %

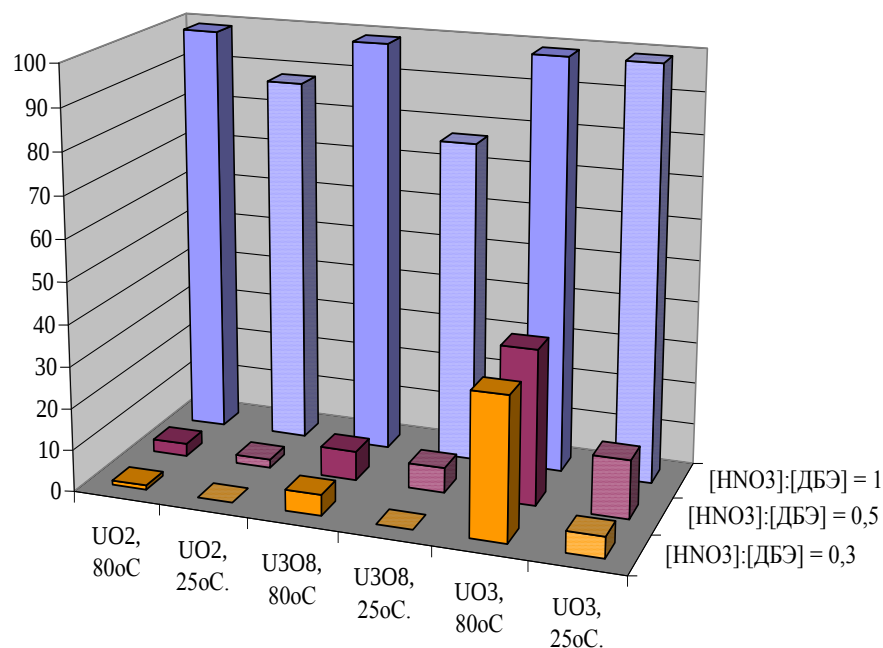


Рисунок 19 - Растворение UO₂, U₃O₈ и UO₃ во фреоне HFC-134a в присутствии аддукта ДБЭ - HNO₃ (70 мл фреона HFC-134a, 60% об. ДБЭ при 80°C и 40 % об. ДБЭ при 25°C)

В эксперименте через ячейку, содержащую 5 ммоль урана, пропускали 100 - 200 ммоль ДБЭ и, соответственно, 100 – 200 ммоль азотной кислоты.

Установлено, что при использовании растворов аддукта «ДБЭ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a с мольным соотношением [HNO₃]:[ДБЭ] = 1:1 все оксиды урана эффективно растворяются и при 25°C, и при 80°C, в то время как при соотношении 0,5 процент извлечения урана не превышает 30% для UO₃ при 80°C. В целом, UO₃ и U₃O₈ растворяются при 80°C эффективнее, чем UO₂, при соотношении [HNO₃]:[ДБЭ] < 1.

Проведенные эксперименты показали, что все оксиды урана растворимы во фреоне HFC-134a, содержащем аддукт «ТБФ - HNO₃» или аддукт «ДБЭ - HNO₃».

Растворение плава с последующей экстракцией актинидов

Исследовано растворение плава после операции газовой конверсии во фреонах, содержащих ТБФ. Так как плавы после операции конверсии содержат различные количества азотной кислоты, было изучено растворение плава уранил-нитрата, содержащего 3, 5, 8 и 12 моль/л HNO_3 . Экспериментальные данные растворения плава уранил-нитрата представлены в Табл. 10.

Таблица 10 - Экстракция уранил-нитрата растворами ТБФ в жидких CO_2 , и фреоне HFC-134a при соотношении $[\text{U}]:[\text{ТБФ}]$ как 1:7.

Т, °С	Р, МПа	Прокачи- ваемая среда	Концен- трация HNO_3 , в плаве	Соотноше- ние U:ТБФ в экстракте	Концентра ция урана в фреоне, г/л	Оста ток урана, %
30	7	CO_2 +15% ТБФ	3	1:8,4	8	20
			5	1:8,68	7,6	24
			8	1:9,03	7,1	29
			12	1:9,05	7,0	30
20	1,2	Фреон-22 +15% ТБФ	3	1:7,42	9,4	6
			5	1:7,14	9,8	2
			8	1:9,03	7,1	29
			12	1:9,52	6,4	36
20	1,2	Фреон-134a +15% ТБФ	3	1:7,14	9,8	2
			5	1:8,75	7,5	25
			8	1:14	5	50
			12	1:9,05	7,0	30

Как видно из данных Табл. 10, при использовании фреонов в качестве растворителей в равновесных условиях может быть достигнута концентрация комплекса ТБФ и уранил-нитрата во фреоне 5 – 10 г/л по урану. Эта концентрация практически совпадает с достигаемой концентрацией уранил-нитрата в растворах ТБФ в диоксиде углерода. Поэтому можно предположить, что при полном насы-

щении ураном растворов ТБФ во фреонах существует возможность достичь концентрации урана 30 – 50 г/л. То есть, экстракционные свойства системы «ТБФ - CO_2 » и «ТБФ – фреон» мало отличаются друг от друга, тогда как рабочее давление в аппарате при использовании фреонов не превышает 12 атм., а при использовании диоксида углерода составляет 70 атм.

Процент извлечения урана из плава уранил-нитрата растворами ТБФ в CO_2 незначительно уменьшается с увеличением концентрации азотной кислоты в плаве. При работе с фреоном-22 и фреоном HFC-134a максимальное извлечение урана достигается при концентрации HNO_3 в плаве, равной 3 – 5 моль/л, а при дальнейшем увеличении концентрации кислоты экстракция урана ухудшается. Данная зависимость наблюдается и при проведении традиционной жидкостной экстракции уранилнитрата растворами трибутилфосфата [91].

В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что максимальное извлечение урана из плава уранил-нитрата растворами ТБФ в CO_2 за одну операцию составляет около 80%, а при работе с фреоном-22 и фреоном HFC-134a максимальное извлечение урана достигает 95 - 98% за одну операцию. Следовательно, эффективность экстракции в среде жидких фреонов (при давлении 1,2 МПа) несколько выше, чем в среде жидкого диоксида углерода (при давлении 7 МПа), но при этом достаточная для эффективного извлечения целевых элементов.

Таким образом, продемонстрирована возможность эффективной экстракции урана из плава уранил-нитрата трибутилфосфатом в среде жидких фреонов при давлении 1,2 МПа.

3.2. Растворение модельного ОЯТ с последующим извлечением целевых элементов растворами аддуктов экстрагента с азотной кислотой в среде фреона

Растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и последующая экстракция целевых элементов аддуктом «ТБФ - азотная кислота» во фреонах

Эксперименты проводили с использованием лабораторного комплекса для флюидной экстракции, схема которого приведена на Рис. 7.

Полученные результаты показали, что растворение диоксида урана и совместная экстракция урана и плутония возможна растворами аддукта «ТБФ - HNO_3 » не только в среде диоксида углерода, но и во фреонах (Рис. 20 – 21).

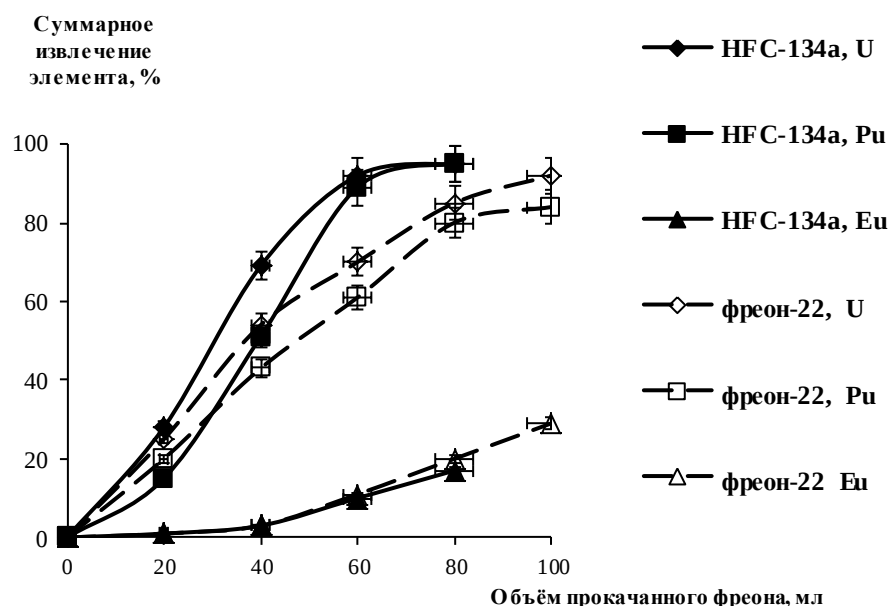


Рисунок 20 - Растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 с последующей экстракцией элементов раствором аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреонах в зависимости от объема прокачанного фреона

Как видно из данных диаграммы на рис. 20, раствор аддукта «ТБФ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a эффективнее растворяет имитатор ОЯТ ВВЭР-1000 и эффективнее экстрагирует уран и плутоний, чем растворы того же аддукта во фреоне-22. Использование фреона HFC-134a позволяет за меньшее время и при меньшем объеме фреона достичь большего извлечения целевых компонентов.

Достигаемые в данном процессе коэффициенты очистки урана и плутония от продуктов деления не превышают 10.

Сравнение экспериментальных данных для процессов растворения с последующей экстракцией в среде фреона HFC-134a (Рис. 21) показывает, что при повышенной температуре (80°C) растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 протекает быстрее, чем при нормальной температуре.

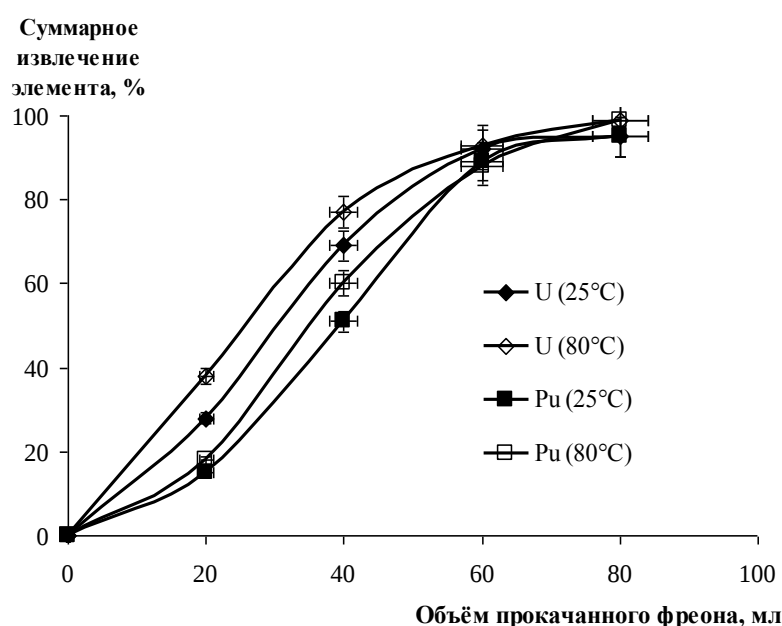


Рисунок 21 - Экстракция элементов из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a в разных условиях эксперимента (1,2 МПа, 25°C и 2,8 МПа, 80°C соответственно), в зависимости от объема прокачанного фреона

Однако для количественного извлечения урана и плутония из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в обоих случаях требуется практически одинаковое время и количество аддукта «ТБФ - азотная кислота».

Кроме этого, установлено, что уран и плутоний извлекаются совместно и значительно эффективнее других элементов только в первые две фракции. Уже к третьей фракции заметно нарастает суммарное извлечение других элементов, в первую очередь, РЗЭ. На основании этих данных были рассчитаны коэффициенты очистки (K_F) урана от других элементов (Табл. 11).

Необходимо отметить, что при практически 100%-ном извлечении урана и плутония могут быть достигнуты коэффициенты очистки ~ 10 уже на стадии растворения и экстракции, что, в сочетании с сорбционной очисткой экстракта на силикагеле [76], позволяет рассчитывать на достижение коэффициентов очистки 300 - 3000.

Таблица 11 - Коэффициенты очистки урана при совместном извлечении урана и плутония из имитатора ОЯТ раствором аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a.

Температура, °C	Элемент	Коэффициент очистки урана
25	Pu	1,0
	Eu	5,7
	Cs	4,0
80	Pu	1,0
	Eu	6,3
	Cs	17

Полученные результаты хорошо соотносятся с результатами, полученными ранее при растворении имитаторов ОЯТ в сверхкритическом и жидком CO_2 , как нами, так и японскими исследователями [95].

Было исследовано растворение как неволоксидированных, так и волоксидированных до U_3O_8 имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000. При проведении экстракции аддуктом «ТБФ – азотная кислота» из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в форме UO_2 использовали ТБФ, насыщенный HNO_3 , при мольном соотношении $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] = 2:1$. Полученные данные представлены на Рис. 22.

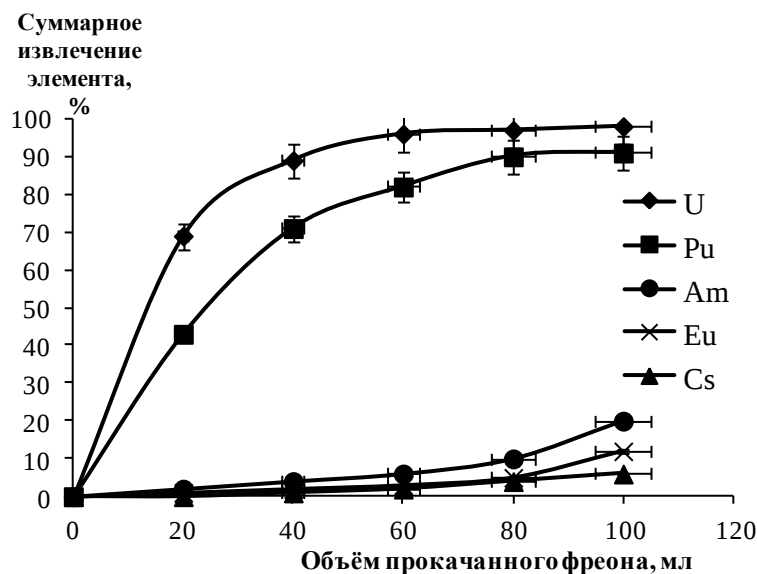


Рисунок 22 - Экстракция актинидов и ПД из неокисленного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 растворами аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a при мольном отношении $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] = 2:1$.

Они показывают, что при использовании сильно насыщенного аддукта «ТБФ - азотная кислота» уран и плутоний извлекаются из имитатора практически полностью.

Ранее было показано, что при растворении ОЯТ, подвергнутого волоксации, можно использовать растворы аддукта «ТБФ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a с мольным соотношением $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] = 1:1$, что позволяет в два раза сократить расход азотной кислоты на растворение. Именно этот аддукт был использован для растворения имитатора волоксидированного до U_3O_8 ОЯТ ВВЭР-1000 (Рис. 23).

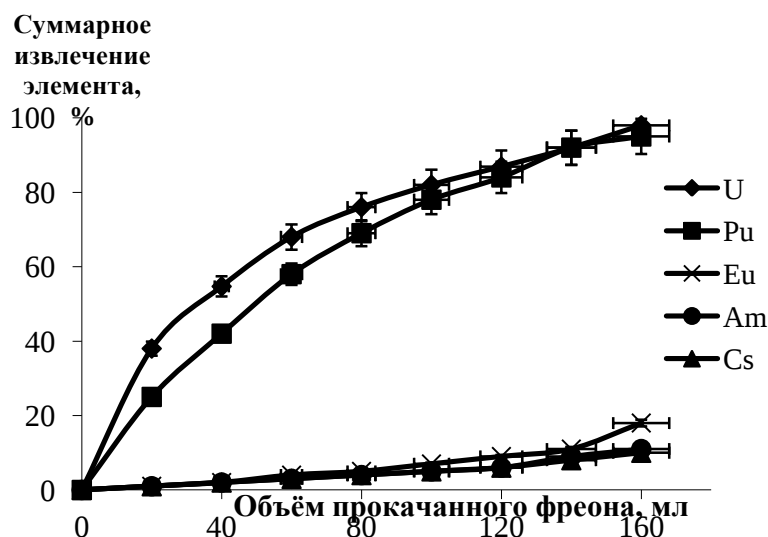


Рисунок 23 - Экстракция актинидов и ПД имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 волокисированного до U_3O_8 растворами аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a при мольном отношении $[ТБФ]:[HNO_3] = 1:1$

Из полученных данных следует, что уран и плутоний в данных условиях извлекаются практически полностью, и, таким образом, можно сделать вывод, что снижение кислотности аддукта не влияет на эффективность извлечения. Таким образом, можно сократить объем используемой азотной кислоты, но при этом необходимо вести экстракцию актинидов из ОЯТ, предварительно подвергнутого волокисидации.

Растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и последующая экстракция целевых элементов аддуктом «ДБЭ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a

Результаты исследований растворения имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в форме UO_2 и последующей экстракции урана и ПД во фреон HFC-134a аддуктом «ДБЭ - азотная кислота» представлены на Рис. 24.

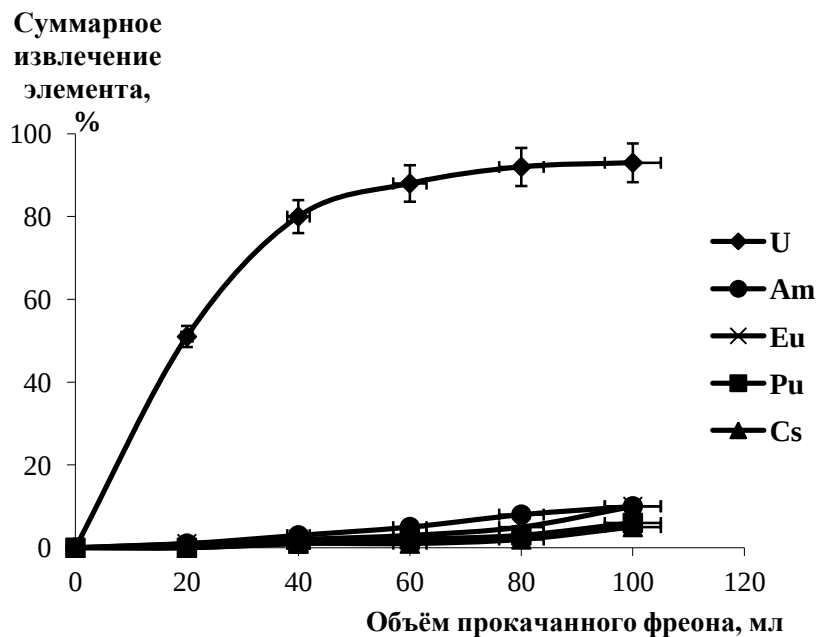


Рисунок 24 - Экстракция актинидов и ПД из неволоксидированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 растворами аддукта «ДБЭ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a при мольном отношении $[\text{ДБЭ}]:[\text{HNO}_3] = 1:1$

Как показывают данные диаграммы на Рис. 24, дибутиловый эфир, даже насыщенный кислотой только до соотношения $[\text{ДБЭ}]:[\text{HNO}_3] = 1:1$, позволяет экстрагировать практически весь уран из имитатора и при этом - отделить его от плутония, так как плутоний экстрагируется незначительно. Следовательно, можно считать, что эксперименты с имитатором ОЯТ ВВЭР-1000 подтверждают обнаруженную ранее [67] перспективность экстракционной смеси «фреон – ДБЭ – HNO_3 » для растворения даже неволоксидированного ОЯТ.

Аналогичные эксперименты были выполнены и с использованием волоксидированного имитатора ОЯТ (Рис. 25).

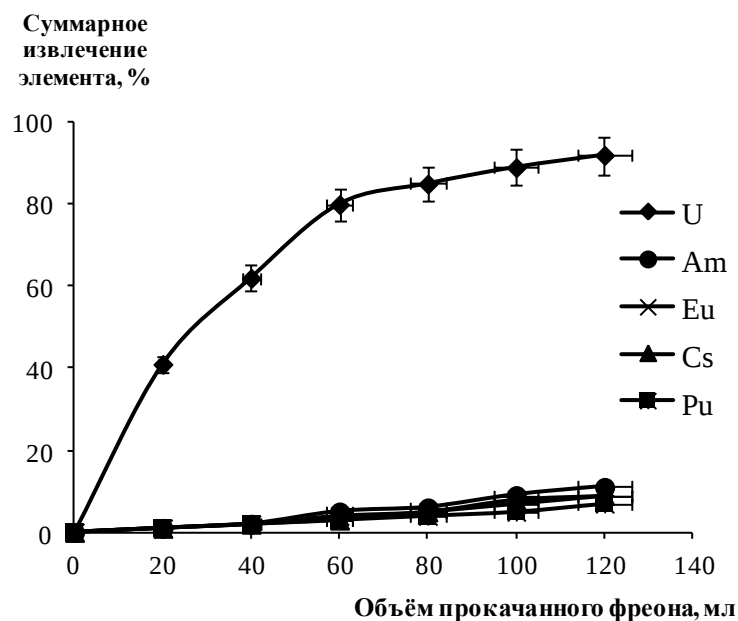


Рисунок 25 - Экстракция актинидов и ПД из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000, волокисидированного до U_3O_8 , растворами аддукта «ДБЭ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a при мольном отношении $[ДБЭ]:[HNO_3] = 1:1$

В результате проведенных экспериментов продемонстрировано, что, как и в случае чистых оксидов урана, для растворения имитаторов волокисидированного до U_3O_8 ОЯТ ВВЭР-1000 можно использовать аддукты «ТБФ – азотная кислота» и «ДБЭ – азотная кислота» при мольном соотношении $[реагент]:[HNO_3] = 1:1$. Использование ДБЭ позволяет отделить уран от плутония с коэффициентом очистки 15, при 95%-ном извлечении урана, что позволяет добиться коэффициента очистки 100.

Существенных различий в извлечении Cs, Am и Eu при использовании аддуктов «ТБФ - азотная кислота» и «ДБЭ - азотная кислота» не наблюдается.

Таким образом, с использованием фреона HFC-134a продемонстрирована возможность использования фреонов в качестве среды для переработки ОЯТ. Замена диоксида углерода фреоном HFC-134a позволит решить проблему, связанную с высоким рабочим давлением процесса разрабатываемой технологии переработки ОЯТ в сжиженных газах, а также проблему, связанную с наличием в ОЯТ ^{14}C , при сохранении эффективности процесса.

Растворение плава имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и последующая экстракция целевых элементов аддуктом во фреонах

Экспериментальные данные по совместному выделению урана и плутония из плава нитратов – имитатора продукта конверсии ОЯТ - в среде фреона HFC-134a, фреона-22 и СК CO₂ с помощью аддукта «ТБФ – азотная кислота» представлены в виде графиков (на Рис. 26 – 28).

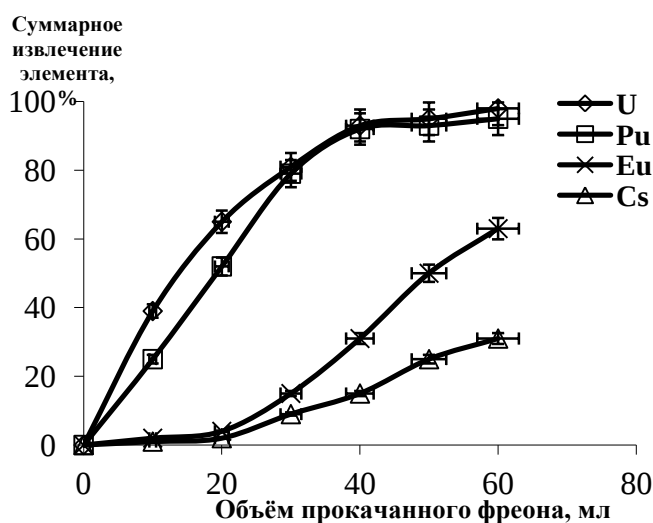


Рисунок 26 - Экстракция урана и ПД из имитатора продукта конверсии раствором 24% об. ТБФ во фреоне-22 (25°C, 1,2 МПа)

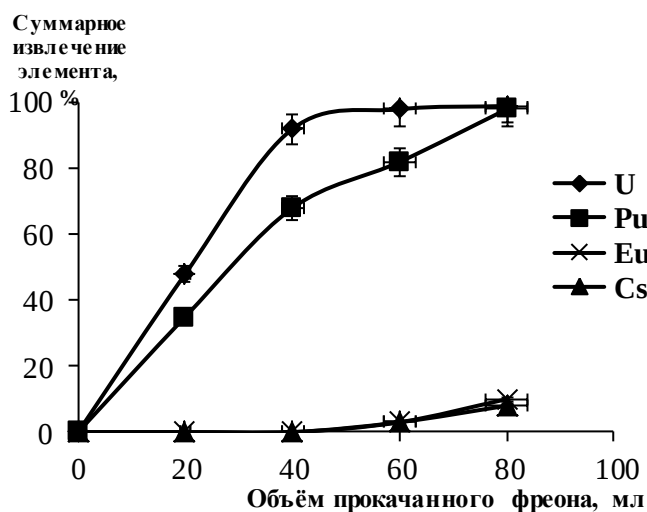


Рисунок 27 - Экстракция урана и ПД из имитатора продукта конверсии раствором 18% об. ТБФ во фреоне HFC-134a (80°C, 2,8 МПа)

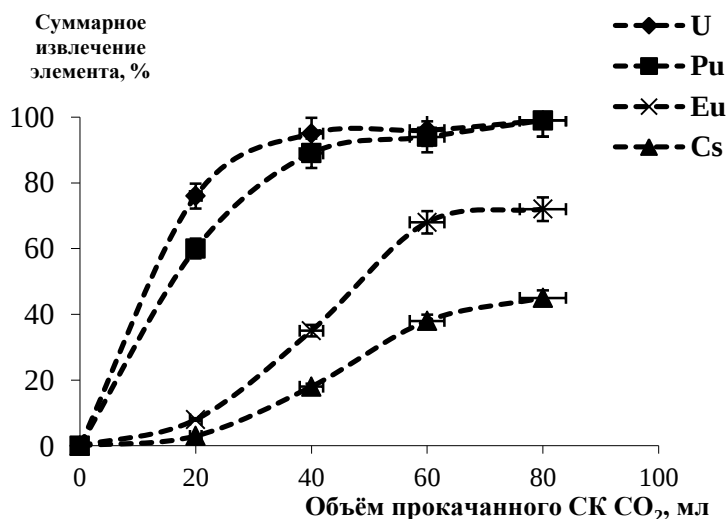


Рисунок 28 - Экстракция урана и ПД из имитатора продукта конверсии раствором 12 % об. ТБФ в СК CO_2 (80°C, 30 МПа)

Полученные данные показывают, что растворы ТБФ в жидких фреонах позволяют извлекать уран и плутоний даже более эффективно, чем растворы ТБФ не только в жидком, но и в сверхкритическом диоксиде углерода.

Коэффициенты очистки урана от основных гамма-нуклидов в данном случае не превышает 10 при 100% извлечении урана и плутония (Табл. 12).

Таблица 12 - Коэффициенты очистки урана при экстракции его из имитатора продукта конверсии ОЯТ ВВЭР-1000 раствором 18% об. ТБФ в жидком фреоне НФС-134а (2,8 МПа, 80°C, 1 г имитатора).

Элемент	Коэффициент очистки для каждой фракции				Общий коэффициент очистки
	20 мл	40 мл	60 мл	80 мл	
Pu	1,5	1,2	0,3	0,3	1,0
Eu	215	96	2,5	0,4	10
Cs	430	480	2,5	0,6	14

Известно, что использование сорбционной доочистки экстракта на силикагеле позволяет в 10 - 100 раз увеличить коэффициенты очистки [78], следовательно, существует возможность получения коэффициентов очистки 100 - 1000 на

стадии экстракции уранил-нитрата растворами ТБФ в жидких фреонах. Такие коэффициенты очистки будут достаточны для рецикла ядерных материалов (при дистанционном производстве рециркулируемого ядерного топлива) и не позволят получать ядерные материалы в чистом виде. То есть, данная технология полностью удовлетворяет требованиям нераспространения ядерных материалов.

В аналогичных условиях была исследована экстракция урана из имитатора продукта конверсии оксидного ОЯТ растворами ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a. Проведенные эксперименты показали, что растворы ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a позволяют не только эффективно экстрагировать уран и торий (Рис. 29), но и, при предварительном насыщении экстракционной смеси азотной кислотой, позволяют эффективно отделять уран от тория.

Было показано, что при повышении кислотности плава эффективное разделение урана, плутония и тория наблюдается и без предварительного насыщения растворов ДБЭ азотной кислотой в сжиженном фреоне HFC-134a. Основные данные представлены в Табл. 13.

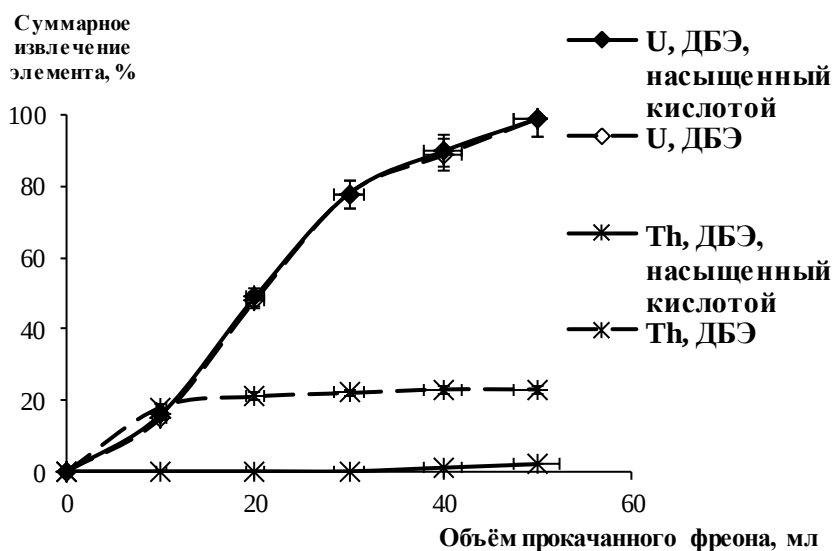


Рисунок 29 - Экстракция целевых элементов из смеси $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворами ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a (18% об. ДБЭ, $[\text{HNO}_3]:[\text{ДБЭ}] = 1:1$, 2,8 МПа, 80°C)

Таблица 13 - Экстракция элементов из смеси $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворами ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a (18% об. ДБЭ, $[\text{HNO}_3]:[\text{ДБЭ}] = 1:1$, 2,8 МПа, 80°C).

Концентрация HNO_3 , моль/л	Извлечение урана, %	Извлечение тория, %	Извлечение плутония, %	Коэффициент разделения
>0,5	99,3	22,7	---	$\beta_{\text{U/Th}} - 4,5$
3	99,2	2	----	$\beta_{\text{U/Th}} - 50$
3	98,9	----	1	$\beta_{\text{U/Pu}} - 100$

Полученные данные свидетельствуют о подавлении извлечения тория и плутония азотной кислотой в системе «ДБЭ - жидкий фреон HFC-134a».

Далее были проведены эксперименты по экстракции актинидов из имитатора продукта конверсии ОЯТ в среде сжиженного фреона HFC-134a. На Рис. 30 – 31 приведены данные по извлечению урана и ПД из продукта конверсии имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором ДБЭ, предварительно насыщенного 6 моль/л HNO_3 с целью предотвращения образования осадков на микропористых фильтрах ячейки, в сжиженном фреоне HFC-134a и для сравнения - в СК CO_2 .

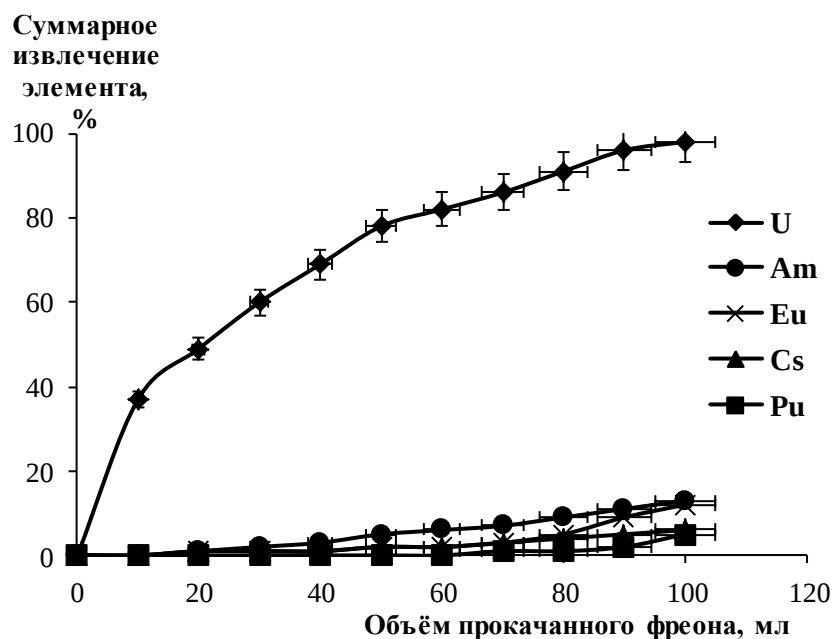


Рисунок 30 - Экстракция актинидов и ПД из продукта конверсии имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором ДБЭ, уравновешенного с раствором 6 моль/л HNO_3 , во фреоне HFC-134a (1% Pu, 18% об. ДБЭ, 2,8 МПа, 80°C)

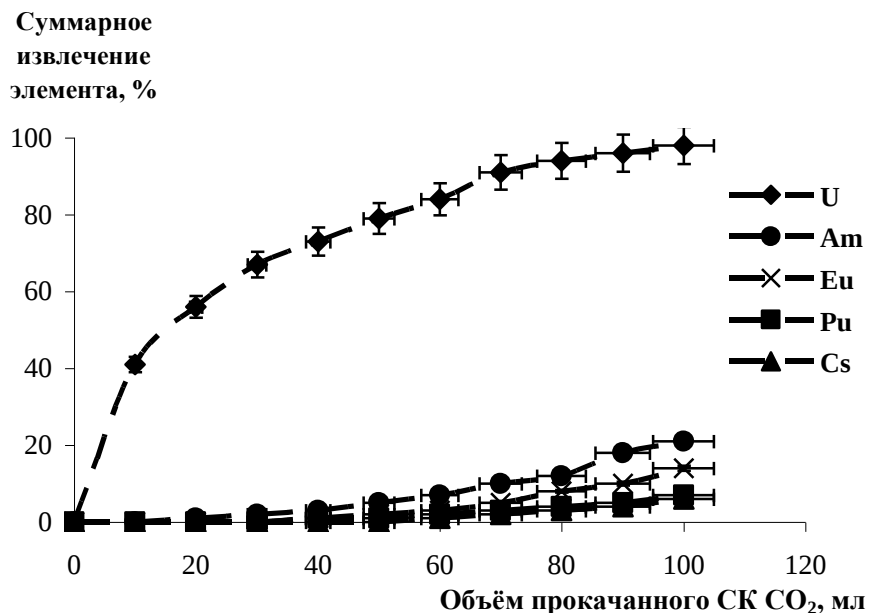


Рисунок 31 - Экстракция актинидов и ПД из продукта конверсии имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором ДБЭ, уравновешенного с раствором 6 моль/л HNO_3 , в СК CO_2 (1% Pu, 18% об. ДБЭ, 30 МПа, 80°C)

Как видно из приведённых на графиках данных, при экстракции урана и плутония растворами ДБЭ как в сжиженном фреоне HFC-134a, так и в диоксиде углерода уран извлекается практически полностью, но при извлечении 95% урана раствором ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a соэкстракция плутония не превышает 2%. То есть, существует принципиальная возможность технологии, при которой будет извлекаться только уран, а плутоний, как ядерноопасный материал, останется вместе с продуктами деления.

3.3. Проверка выбранных систем экстрагентов на реальных ОЯТ

Экстракция осуществлялась из продукта конверсии волокисидированного ОЯТ ВВЭР-1000 с концентрацией 1000 г/л по урану и кислотностью плава 0,5 – 3 моль/л HNO_3 , либо иного типа ОЯТ, например, ОЯТ БН с концентрацией до 800 г/л по сумме урана и плутония и кислотностью плава 0,5 – 3 моль/л HNO_3 .

На операциях флюидной экстракции предполагалось проверить следующие варианты технологической схемы:

- ✓ экстракцию раствором ТБФ в сжиженном или сверхкритическом CO_2 или сжиженном фреоне HFC-134a (рис. 32),
- ✓ экстракцию раствором смеси ТБФ с дополнительным разбавителем (углеводородный разбавитель или формаль-Н2) в сжиженном или сверхкритическом CO_2 или сжиженном фреоне HFC-134a с отгонкой CO_2 и фреона и передачей экстракта на жидкостные экстракторы стенда фракционирования ВАО (рис. 33),
- ✓ экстракцию раствором диметилового эфира (ДМЭ) в сжиженном или сверхкритическом CO_2 или сжиженном фреоне HFC-134a (рис. 34).

Оборудование представляло собой три экстрактора, которые могут работать как отдельные аппараты или как каскад из трех переключаемых между собой по последовательности аппаратов. К каскаду экстракторов последовательно были подсоединены:

- ✓ две барботажные или насадочные колонны кислотной промывки для отделения трития,

- ✓ колонна сорбционной очистки экстракта,
- ✓ две барботажные или насадочные колонны жидкостной реэкстракции,
- ✓ две колонны твердофазной реэкстракции урана,
- ✓ аппарат-испаритель легкокипящего растворителя с дроссельным клапаном.

Рабочее давление в цепочке аппаратов флюидной экстракции составляло 70 - 300 атм при использовании CO_2 и 28 - 40 атм при использовании фреона HFC-134a. Максимальная температура - 80 °С.

Операции флюидной экстракции предусматривали возможность последовательного соединения трех экстракторов для насыщения флюида экстрагируемыми компонентами. Разовая загрузка плава в каждый экстрактор ~16 л при концентрации ~1000 г/л по урану (ОЯТ ВВЭР-1000) или ~ 20 л при концентрации 800 г/л по урану или сумме урана и плутония (ОЯТ БН). Суммарная разовая загрузка каскада из трех экстракторов в эквиваленте по исходному не окисленному оксидному ОЯТ - до 50 кг. Расход флюида – 200 - 350 л/ч по сумме реагентов.

Проверяемые схемы включали следующие общие операции:

- ✓ экстракцию урана, плутония, нептуния, технеция и части ПД из плава или раствора нитратов,
- ✓ промывку экстракта 2 моль/л азотной кислотой от трития и части ПД с использованием промывной кислоты для распульповки и выгрузки нитратов ПД и шелухи оболочек, направляемых далее на отверждение совместно с молибдатом циркония,
- ✓ сорбцию захваченной воды и ПД на силикагеле, который после насыщения направляется на в базовую цепочку ОДЦ на отверждение совместно с молибдатом циркония,
- ✓ жидкостную реэкстракцию плутония, нептуния, технеция и части урана водным раствором АГК или другого комплексона (реэкстракт после разрушения комплексонов направляется в базовую цепочку ОДЦ на узел экстракции),

✓ жидкостную или твердофазную реэкстракцию урана с направлением реэкстракта на узел денитрации или узел экстракции базовой технологии ОДЦ.

При испытании схемы с использованием смешанного растворителя после реэкстракции плутония и части урана предусматривалась операция отгонки CO_2 (фреона) с выведением экстракта урана в нелетучем разбавителе на экстракционный стенд фракционирования ВАО, очистки CO_2 (фреона) на колонне с карбонатом аммония (предусмотреть предварительное охлаждение флюида до температуры 20 - 25 °C) с выведением поглотителя на узел упаривания САО и возвращением CO_2 (фреона) в цикл после компримирования.

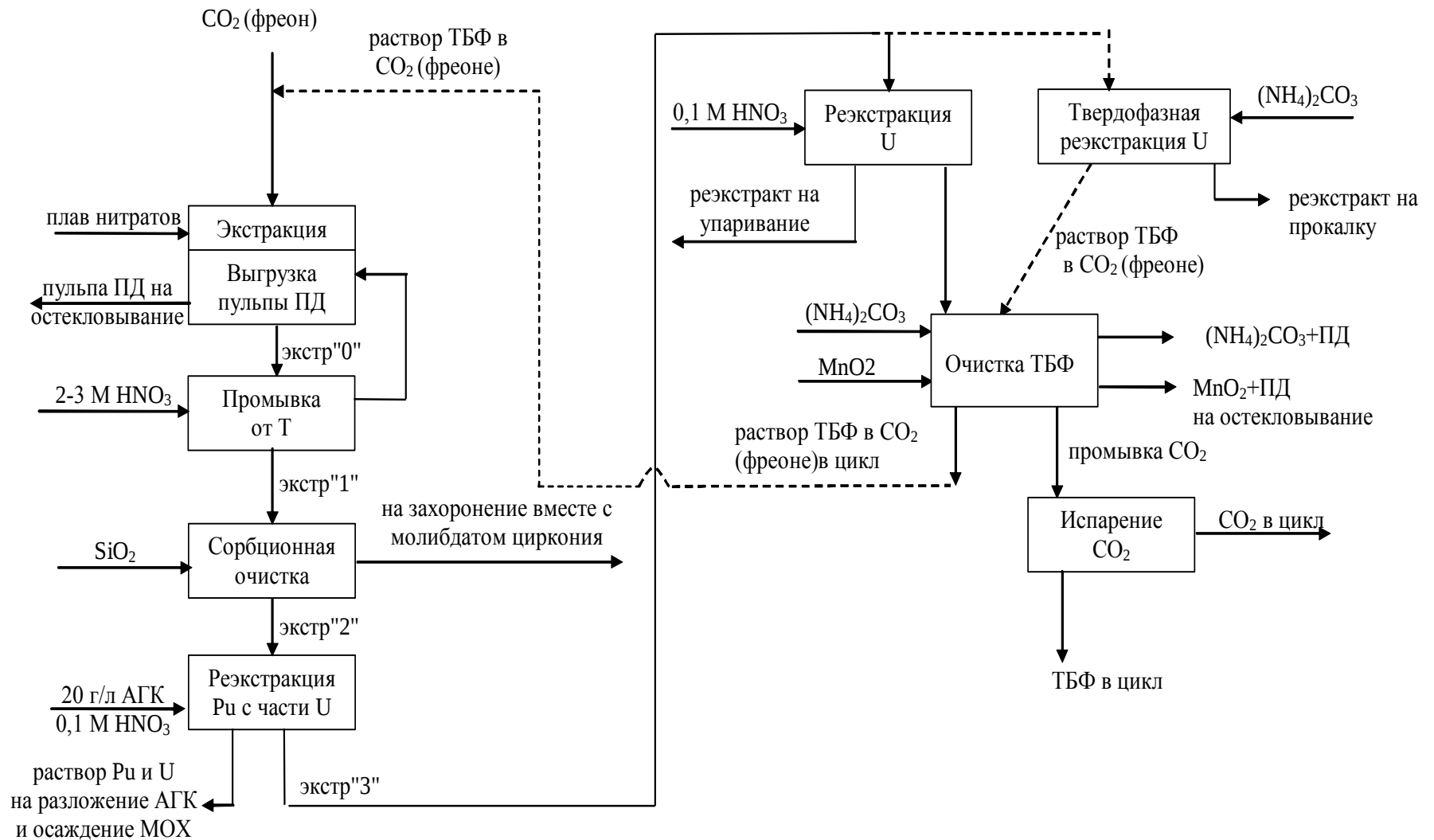


Рисунок 32 – Схема флюидной экстракции урана и плутония растворами ТБФ в CO₂ или фреоне

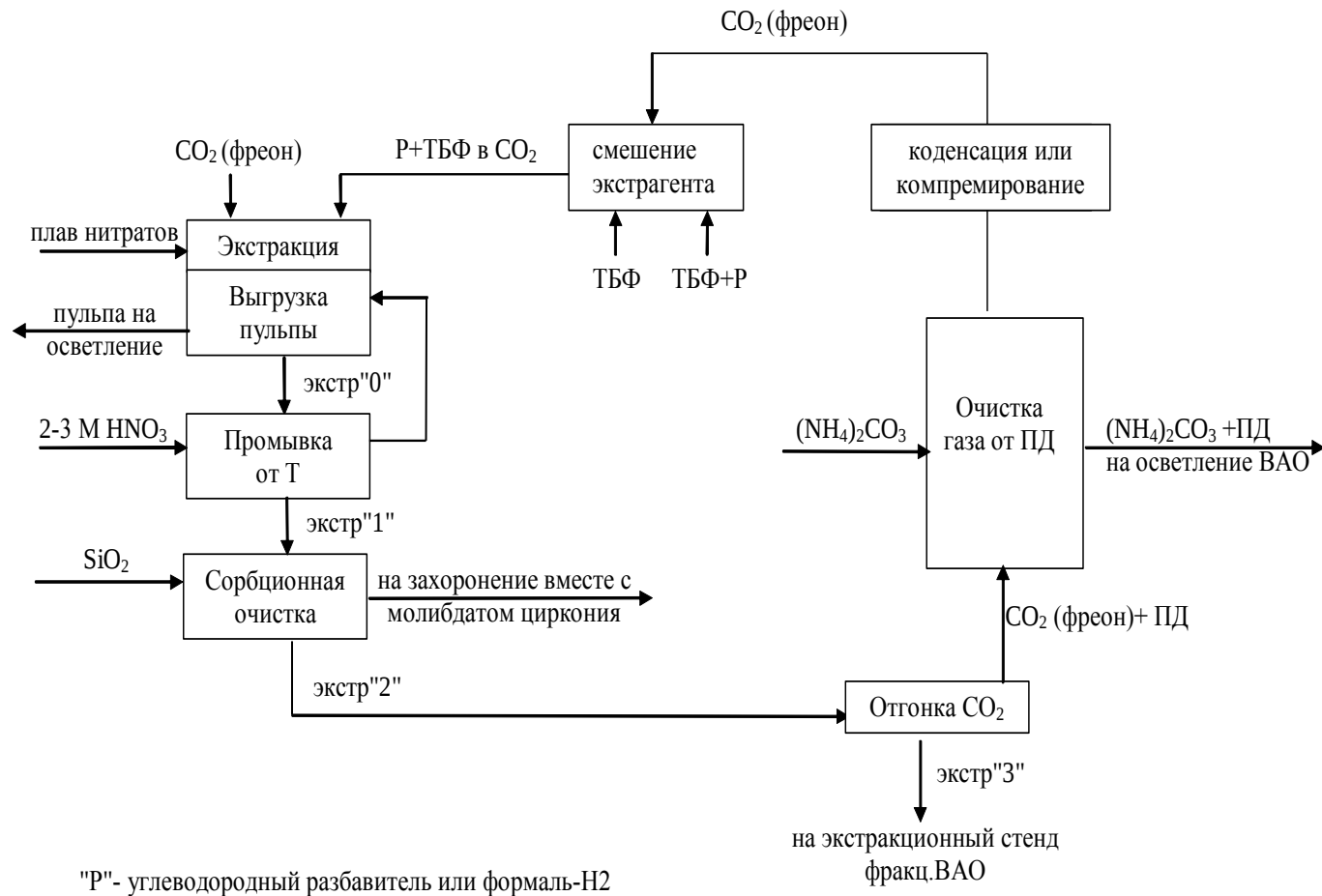


Рисунок 33 - Схема флюидной экстракции урана растворами смеси ТБФ с дополнительным разбавителем в диоксиде углерода или фреоне

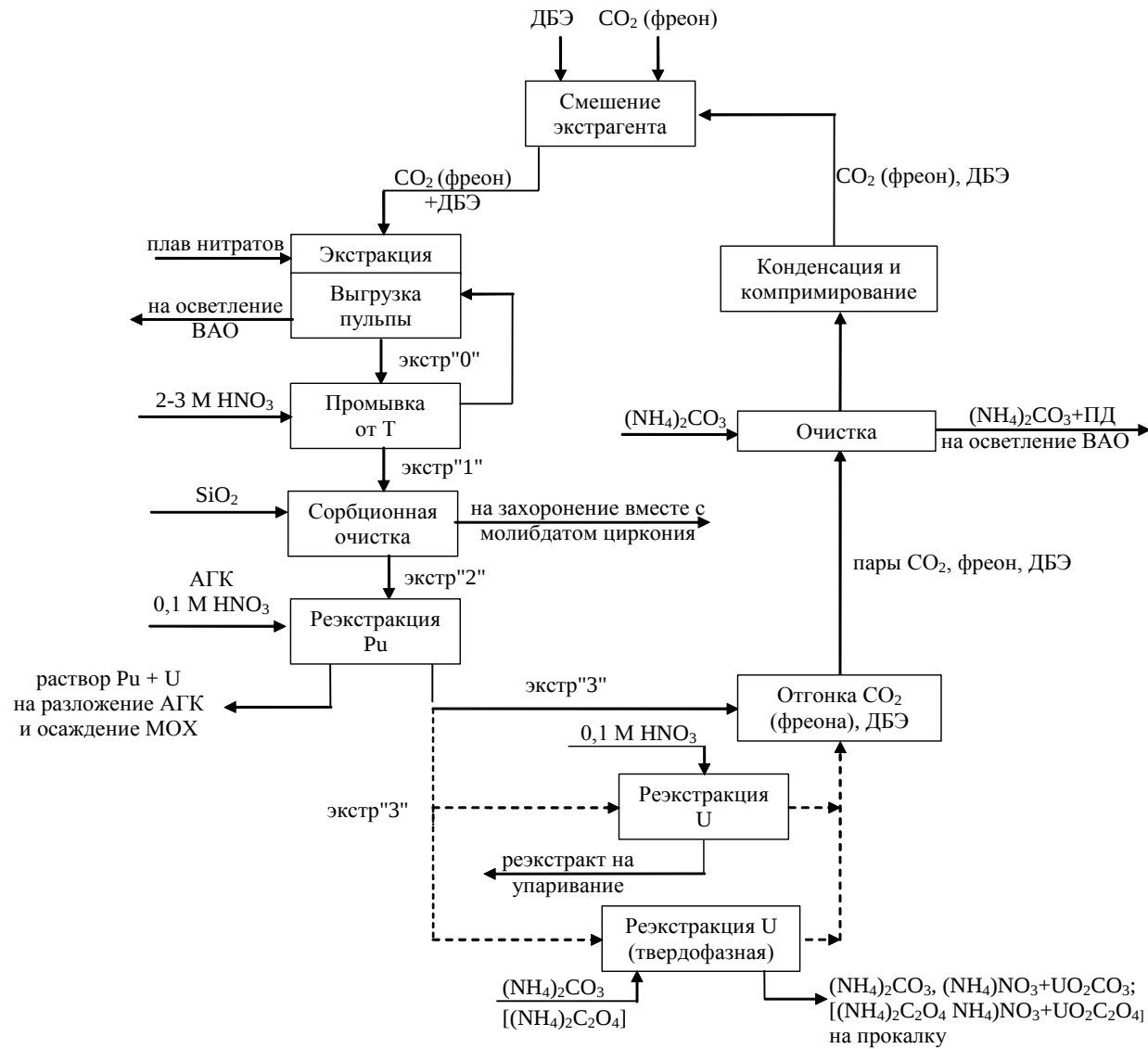


Рисунок 34 - Схема флюидной экстракции урана растворами ДБЭ в CO₂ или фреоне

Эксперименты проводили на кусках твэлов реактора ВВЭР-1000 с выгоранием 53 ГВт*сутки/т и выдержкой 13 лет. Термохимическое вскрытие оболочек твэлов проводили в среде азота с 8% кислорода при температуре 1000°C в течении 1 часа с последующей волокxidацией ОЯТ (без отделения оболочек) в воздушной атмосфере при температуре 450 - 500°C в течении 4 часов. В результате было получено 10,65 г волокxidированного ОЯТ.

Низкотемпературное растворение волокxidированного ОЯТ

На образце ОЯТ ВВЭР-1000 в тяжелом боксе была проведена операция газовой конверсии для образцов, подвергнутых волокxidации, с целью сравнения полученных концентратов, направляемых на жидкостную или флюидную экстракцию. Газовая конверсия проводилась по методике, описанной в отчете [79]. В ходе обработки навески ОЯТ весом 3,31 г окислами азота был получен раствор с концентрацией урана 812 г/л и концентрацией азотной кислоты 3,0 моль/л. Раствор был отфильтрован, полученный осадок проанализирован. Состав осадка приведен в табл. 14.

Таблица 14 - Состав осадка при низкотемпературном растворении (55 - 60°C) волокxidированного ОЯТ. Масса осадка (воздушного сухого) 4,0 мг.

Состав осадка	Количество	% от исходного раствора
Плутоний	0,1 мг	0,3%
Цирконий	1,5 мг	12%
Молибден	1,0 мг	9%
Цезий-137	$9,6 \cdot 10^8$ Бк	15%
Цезий-134	$1,0 \cdot 10^7$ Бк	14%
Европий-154	$6,4 \cdot 10^6$ Бк	3%

Как следует из Табл. 14, состав осадка после газовой конверсии содержит 63% молибдата циркония, который захватывает значительное количество цезия; захват плутония при этом незначителен.

Состав растворов, полученных при статической экстракции ОЯТ, и распределение компонентов в процессе представлены в Табл. 15 и 16.

Таблица 15 - Состав растворов при водно-экстракционной переработке (статической экстракции) ОЯТ.

Наименование продукта	V, мл	Концентрация элемента или соединения								
		HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, г/л	Zr, г/л	Mo, г/л	Σα, Бк/л (x10 ⁹)	¹³⁷ Cs, Бк/л (x10 ⁹)	¹⁵⁴ Eu, Бк/л (x10 ⁸)	²⁴¹ Am, Бк/л (x10 ¹⁰)
Исходный раствор	2,0	1,5	820	6,5	0,75	3,13	150	2000	---	----
Экстракт	30	---	53	0,66	0,092	0,029	2,6	1,1	2,2	---
Отфильтрованный рафинат	1,4	---	0,63	0,77	0,006	0,073	58	970	2500	4,5
Растворенный осадок, (4мг)	10	---	<0,01	0,01	0,15	0,1	5	96	6,4	---

Таблица 16 - Распределение компонентов при водно-экстракционной переработке ОЯТ.

Продукт	U		Pu		Zr		Mo		$\Sigma\alpha$		Cs ¹³⁷	
	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%	Бк/л	%	Бк/л
Исходный раствор	100	1640	100	13	100	1,5	100	6,25	100	$3,0 \cdot 10^8$	100	$3,9 \cdot 10^9$
Экстракт	97,5	1600	76	9,9	н/о	н/о	н/о	н/о	26	$7,8 \cdot 10^7$	0,9	$3,3 \cdot 10^7$
Офилтрованный рафинат	0,05	0,88	16	2,1	7	0,1	72	4,8	27	$8,1 \cdot 10^7$	47	$1,4 \cdot 10^9$
Осадок	0	---	8	1	93	1,4	28	1,0	17	$5,0 \cdot 10^7$	25	$9,6 \cdot 10^8$
Сумма	97,5	---	100	---	100		100		70	---	73	----

н/о – не обнаружено.

Флюидная экстракция компонентов ОЯТ из продуктов конверсии раствором смеси 30% ТБФ – 70% разбавитель во фреоне

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что существует принципиальная возможность получения плавов с содержанием урана – 820 – 100 г/л и азотной кислоты - 1,5 - 2,5 моль/л из волоксидированного ОЯТ конверсией в среде диоксида азота. Продукт содержит неосаждаемый черный тяжелый осадок.

При статической экстракции из плава продукта конверсии ОЯТ достигается извлечение 97% урана и 76% плутония. Осадок состоит из соединений молибдена

и циркония, и содержит 8% от исходного плутония и 25% от исходного цезия. Полученный результат хорошо согласуется с данными об остатке после флюидной экстракции актинидов непосредственно из оксидов растворами аддукта «ТБФ - азотная кислота» в CO₂ и фреоне [80,82].

Таблица 17 - Распределение актинидов и ПД по продуктам при экстракции 15% раствором в фреоне HFC-134a смеси 30% ТБФ - разбавитель при 2,8 МПа и 80°C из имитатора продукта конверсии ОЯТ ВВЭР-1000.

Элемент	Распределение элемента, % от введенного с имитатором		
	Осадок	Раствор	Сумма
30% ТБФ в додекане			
U	<0,1	<0,1	<0,1
Th	<0,1	<0,1	<0,1
Zr	37	29	76
Mo	37	48	85
Sr	0	95	95
Eu	0	89	89
Cs	0	92	92
30% ТБФ в формале –Н-2			
U	<0,1	<0,1	<0,1
Th	<0,1	<0,1	<0,1
Zr	38	34	72
Mo	41	42	83
Sr	0	95	95
Eu	0	88	88
Cs	0	90	90

Подробно исследована очистка экстракта промывкой водными растворами в барботерах под давлением. Была исследована возможность удаления продуктов деления из экстракта промывкой азотной кислотой. Результаты экспериментов

получены при мольном соотношении $[U]:[ТБФ] = 1:4$, но для получения более достоверных результатов соотношение $[U]:[ТБФ]$ было увеличено до 1:8 (табл. 18 и 19).

Таблица 18 - Распределение элементов по продуктам при экстракции актинидов из плава - имитатора продукта конверсии ОЯТ (промывка экстракта раствором 4,5 моль/л HNO_3).

Элемент	Содержание элемента, % от исходного		
	Неэкстрагированный остаток	Промывной Раствор	Сборник экстракта
U	< 0,1	13	87
Th	< 0,1	41	59
Pr (Eu)	15	68	16
Sr	72	15	13
Cs	78	19	3

Таблица 19 - Распределение элементов по продуктам при экстракции актинидов из плава - имитатора продукта конверсии ОЯТ (промывка экстракта раствором 2 моль/л HNO_3).

Элемент	Содержание элемента, % от исходного		
	Неэкстрагированный остаток	Промывной Раствор	Сборник экстракта
U	< 0,1	15	85
Th	< 0,1	46	54
Pr (Eu)	15	68	16
Sr	72	15	13
Cs	78	19	3

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты очистки урана от ПД за счет промывки экстракта во фреоне растворами азотной кислоты

(табл. 20). Для обеспечения рецикла урана тепловых реакторов (ТР) коэффициенты очистки оказались явно не достаточными. Для переработки ОЯТ ТР необходимо было либо использовать растворы смеси «ТБФ – разбавитель» во фреоне с последующей жидкостной экстракцией, либо разработать противоточную колонну для работы под давлением, так как при организации противотока полученные коэффициенты очистки на одной ступени будут достаточны для организации эффективного процесса.

Таблица 20 - Коэффициенты очистки урана после операций экстракции и промывки экстракта раствором 4,5 моль/л HNO_3 в среде сжиженного фреона HFC-134a.

Элемент	K_F Экстракция [U]:[ТБФ] = 1:5	K_F Промывка	K_F Σ [U]:[ТБФ] = 1:5	K_F Экстракция [U]:[ТБФ] = 1:5*	K_F Σ [U]:[ТБФ] = 1:5
Pr (Eu)	1,2	4,5	5,5	9	40
Sr	3,5	2,0	7,2	20	40
Cs	4,5	7,3	33	12	90

* - оценка на основании [71,72]

Проведенные исследования показали, что в рамках одностадийной флюидной экстракции практически невозможно достичь коэффициентов очистки урана от ПД, приемлемых для переработки ОЯТ ТР, хотя можно достичь коэффициентов очистки, пригодных для переработки ОЯТ БР.

Для повышения коэффициентов очистки необходимо либо разработать аппаратуру для проведения непрерывного противоточного процесса, либо использовать сочетание флюидной экстракции и упрощенного PUREX-процесса. Использование флюидной экстракции в качестве головного экстрактора упрощенного PUREX-процесса позволило бы достичь требуемых коэффициентов очистки и ис-

ключить операцию осветления раствора перед экстракцией, а также сократить в 2 - 4 раза объем высокоактивного рафината.

Процессы реэкстракции не рассматривались в данной работе, т.к. являются предметом отдельного исследования. Поэтому ниже приведены лишь общие сведения, имеющие отношение к рассматриваемым процессам.

Обзор научно-технической литературы показал, что в области исследований сорбции и твердофазной реэкстракции металлов из сред сжиженных газов и сверхкритических флюидов информация полностью отсутствует. Известно, что для выделения металлов из органических растворов и/или регенерации экстракционных систем предлагается реэкстракция металлов в водные растворы, например в растворы азотной кислоты [102], однако недостатком такого метода является большой объем вторичных ЖРО, что находится в противоречии с основными принципами, лежащими в основе разработки флюидной технологии. Кроме того, имеется ряд данных об извлечении металлов из органических растворов путем реэкстракции с использованием щавелевой кислоты, так называемая осадительная реэкстракция [103,104], а также сорбции на сульфокатионитах [105].

Существует также возможность выделения урана из растворов ТБФ в хлористом метиле путем твердофазной реэкстракцией с помощью оксалатов и карбонатов аммония [106]. Все эти варианты выделения металлов в различной степени могут рассматриваться в качестве прототипов способов выделения радионуклидов путем их сорбции и твердофазной реэкстракции.

Особый интерес для выделения металлов и регенерации дезактивирующих растворов могут представлять также карбоновые кислоты или их соли: в этом случае при разложении оксалатов металлов образуется преимущественно CO_2 , который может быть легко очищен от радиоактивности и сброшен в атмосферу, а полученный реэкстракт - подвергнут термическому разложению с получением оксидов металлов в крайне малом объеме и направлен получение керамических или остеклованных отходов с последующим захоронением.

ВЫВОДЫ

1. Создана опытная установка, позволяющая реализовать процессы флюидной экстракции в полунепрерывном динамическом режиме при переработке ОЯТ АЭС в условиях «горячих» камер.
2. В процессе испытаний показана принципиальная возможность осуществления флюидной экстракции весовых количеств оксидов и нитратов урана и четырехвалентных актинидов и лантанидов растворами нейтральных экстрагентов (ТБФ, ДБЭ), уравновешенных с азотной кислотой при их постоянной концентрации в среде озон-дружественных фреонов, среди которых оптимальными термодинамическими свойствами обладает фреон HFC-134a.
3. Показаны преимущества изученных фреонов в процессах флюидной экстракции, позволяющие понизить давление в системе до 12 атм и 25°C или 28 атм и 80°C (в сравнении с 70 атм. для жидкого CO₂) с повышением концентрации ТБФ до 19 - 25% в виде аддукта с азотной кислотой, что приводит к повышению эффективности извлечения весовых количеств оксидов урана при содержании в них до 20% плутония или тория из оксидов и нитратов в среду фреона HFC-134a при соблюдении экологических требований.
4. Предложена экстракционная смесь фреон – ДБЭ - HNO₃ (40% об. ДБЭ при 12 атм. и 25°C или же 60% об. ДБЭ при 28 атм. и 80°C), обеспечивающая селективное извлечение актинидов из волоксирированного и неволоксирированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и/или их более легкое разделение с фактором до 15, а также получение их нитратов в виде концентратов, не содержащих органических компонентов, что позволяет сформулировать принципы создания компактной малоотходной технологии переработки различных видов ОЯТ с его рефабрикацией в защитных условиях.
5. Полученные результаты использованы при составлении исходных данных на проектирование установки для исследований по переработке ОЯТ с применением флюидов в строящихся исследовательских «горячих» камерах опытно-демонстрационного центра горно-химического комбината (г. Железнодорожск).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВАО – высокоактивные отходы

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

АЭС – атомная электростанция

РАО – радиоактивные отходы

СК - сверхкритический

ТБФ - трибутилфосфат

ДБЭ – дибутиловый эфир

ОДЦ – опытно-демонстрационный центр

ВВЭР-1000 – водо-водяной энергетический реактор с номинальной электрической мощностью 1000 МВт

РБМК – реактор большой мощности канальный

СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция

ЯТЦ – ядерный топливный цикл

ТУЭ – трансурановые элементы

ТТА - теноилфтрифторацетон

РЗЭ – редкоземельные элементы

ГФА - гексафторацетилацетон

ФОД – 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион

АА - ацетилацетон

ODP - ozone depletion potential, потенциал озонового истощения

HFC - hydrofluorocarbons, фторуглеводороды

ПД – продукты деления

КМФО – *n*-октилфенилдиизобутил-карбамоилметилфосфиноксид

ХДК – хлорированный дикарболлид кобальта

ПЭГ - полиэтиленгликоль

ГХК – горно-химический комбинат

РФА - рентгенофазовый анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС / В. И. Землянухин, Е. И. Ильенко, А. Н. Кондратьев и др. - М.: Энергоатомиздат, 1989. -280 с.
- [2] Вдовенко, В. М. Современная радиохимия / В. М. Вдовенко.-М.: Атомиздат, 1969. -544 с.
- [3] Шевченко, В. Б. Химическая технология облучённого ядерного горючего: Учеб. пособие / В. Б. Шевченко. - М.: Атомиздат, 1971. -98 с.
- [4] Ядерная технология / В. П. Шведов, В. М. Седов, И. Л. Рыбальченко и др. - М.: Атомиздат, 1979. -336 с.
- [5] Лебедев, В.М. Ядерный топливный цикл: Технологии, безопасность, экономика / В.М. Лебедев. – М.: Энергоатомиздат, 2005.–316 с.
- [6] Campbell, W. M. Canadian fuel reprocessing [Text] / W. M. Campbell // Nucleonics. -1956. -Vol. 14. - №9.- P. 92-96.
- [7] Vdovenko, V. M. Separation of Uranium and Plutonium from fission products by extraction with dibutyl ether [Text] / V. M. Vdovenko, M.P. Kovalskaia // Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva. - 1958. - Vol. 17. - P. 329-332
- [8] The effect of neutron irradiation on the mechanical properties of structural materials [Text] / N.F. Pavdyuk, S.T. Konobeevsky, A.D. Amayev et al. // Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva. - 1955. - Vol. 5. - P. 457 - 465.
- [9] The chemical processing of irradiated fuels from thermal reactors [Text] / G.R. Howells, T.G. Hughes, D.R. Mackey et al. // Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva. - 1958. -Vol. 17. - P. 3-24.
- [10] Baumgärtner, F. Der Entwicklungsgang zum heutigen Stand der Wiederaufarbeitungs-technik [Text] / F. Baumgärtner // Kerntechnik. – 1979. - Jg. 20. - № 2. - P. 74-85.

[11] Столер, С. Переработка ядерного горючего / С. Столер, Р. Ричардс. - М.: Атомиздат, 1964. - 647 с.

[12] Abrams, L.A. Fuel Reprocessing - Commercial Experience [Text] / L.A. Abrams // Reactor and Fuel Processing Technology. – 1969. - Vol. 12. - № 2. - P. 181 - 194.

[13] Results of ^{106}Pu and ^{95}Zr decontamination studies in the co-decontamination cycle of the Tokai reprocessing plant [Text] / Y. Hajimu, E. Omori, N. Miura et al. // Proc. Int. Conf. on Solvent Extraction in the Process Industries (ISEC'90). - 1992. - Part A. - P. 657 - 662.

[14] Conceptual study for a computer-aided extraction-status diagnostic system for the Pu-U partition cycle of the Tokai reprocessing plant [Text] / H. Iwabuchi, K. Sasaki, K. Koyama et al. // Proc. Int. Conf. on Solvent Extraction in the Process Industries (ISEC'90). - 1992. - Part A. - P. 705 - 710.

[15] Extraction cycles design for La Hague plants [Text] / P. Baron, P. Miquel, J. Dormant et al. // Proc. Intern. Conf. Global'93. - 1993. - P. 63 - 69.

[16] Advanced Purex process and waste minimization at La Hage [Text] / H. Masson, H. Houguier, C. Bernar et al. // Proc. of 1993' Intern. Conf. on Nuclear Waste Manag. and Environ. Remediat. - 1993. - Vol. 1. - P. 351 - 360.

[17] Dzekun, E.G. Commercial Reprocessing of WWER-440 Spent Fuel [Text] / E.G. Dzekun, V.M. Dubrovsky, B.S. Zakharkin // Proceed. of 3^d Int. Conf. on Nucl. Fuel Reproc. & Waste Manag. "RECOD'91". – 1991. – Vol.1. - P. 44 - 48.

[18] Глаголенко, Ю.В. Переработка облученного ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы [Текст] / Ю.В. Глаголенко, Е.Г. Дзекун, С.И. Ровный // Вопросы радиационной безопасности (ПО «Маяк», Озерск). – 1997. - № 2. - С. 3 - 12.

[19] Об особенностях разделения плутония и нептуния в условиях переработки ОЯТ на комплексе РТ-1 [Текст] / С.И. Ровный, Л.В. Неделина, В.М. Тараканов и др. // Радиохимия. – 1998. - Т. 40. - № 4. - С. 331 - 335.

[20] Evaporation procedures in spent fuel reprocessing [Text] / E.G. Dzekun, B.Ya. Zilberman, Yu.P. Zhirnov et al. // Proceed. of 3^d Int. Conf. on Nucl. Fuel Reproc. & Waste Manag. "RECOD'91". – 1991. – Vol.1. - P. 433-436.

[21] Зильберман, Б.Я. Развитие Пурекс-процесса для переработки высоковыгоревшего топлива АЭС в замкнутом ЯТЦ с точки зрения локализации долгоживущих радионуклидов [Текст] / Б.Я. Зильберман // Радиохимия. – 2000. - Т. 42. - № 1. - С. 3 - 15.

[22] Construction of the plant RT-2 as a way for solving the problem of WWER-1000 spent fuel management in Russia [Text] / L.N. Lazarev, R.I. Lyubtsev, V.A. Lebedev et al. // 3^d Ann. Sci. Conf. of Nucl. Soc. Intern. (NT'92). Abstracts. St. Petersburg. - 1992. - P. 14-16.

[23] Регенерация отработавшего экстрагента ТБФ – разбавитель ректификацией с водяным паром [Текст] / Б.Я. Зильберман, М.Н. Макарычев-Михайлов, В.Ф. Сапрыкин и др. // Радиохимия. – 2002. - Т.44. - №3. - С. 252 - 259.

[24] Superpurex as an optimized TBP-compatible process for long-lived radionuclide partitioning [Text] / B.Ya. Zilberman, Yu.S. Fedorov, E.N. Mishin et al. // Proc. Intern. Conf. Global'2003 (USA). – 2003. - P. 503 - 507.

[25] Одноциклическая схема экстракционной переработки отработавшего топлива АЭС с сорбционной доочисткой реэкстракта урана [Текст] / М.В. Гладышев, Б.Я. Зильберман, В.В. Ревякин и др. // Вопросы радиационной безопасности (ПО «Маяк», Озерск). – 1998. - № 4. - С. 27 - 32.

[26] Волк, В.И. Новые подходы к процессу переработки отработавшего ядерного топлива [Текст] / В.И. Волк // Третья Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2000». Тезисы докладов. - 2000. - С. 100 - 101.

[27] Vértés A. et al. (ed.). Handbook of Nuclear Chemistry: Vol. 1: Basics of Nuclear Science; Vol. 2: Elements and Isotopes: Formation, Transformation, Distribution; Vol. 3: Chemical Applications of Nuclear Reactions and Radiation; Vol. 4: Radiochemistry and Radiopharmaceutical Chemistry in Life Sciences; Vol. 5: Instrumenta-

tion, Separation Techniques, Environmental Issues; Vol. 6: Nuclear Energy Production and Safety Issues. – Springer, 2010. – Т. 5.

[28] Бекман, И. Н. Ядерная физика. Курс лекций / И. Н. Бекман. – М: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра радиохимии, 2010. – 511 с.

[29] Ягодин, Г. А. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, Синегрибова О. А, Чекмарев А.М. - М: Атомиздат, 1974. – 344 с.

[30] Kokes A. Nuclear Energy: Fuel of the Future? //Research in Natural Resources Management. – 2006. – С. 247.

[31] Dupont C. et al. Influence of an alkoxy group on Bis-Triazinyl-Pyridines for selective extraction of americium (III) //Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2013. – Т. 31. – №. 3. – С. 253 - 268.

[32] Ruff C. Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm (III) und Eu (III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen. – 2014.

[33] Banaee J. et al. INTEC High-Level Waste Studies Universal Solvent Extraction Feasibility Study. – Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, ID (United States). Funding organisation: USDOE Office of Environmental Management (EM)(United States), 2000.

[34] Law J. D. et al. The universal solvent extraction (UNEX) process. II. Flowsheet development and demonstration of the UNEX process for the separation of cesium, strontium, and actinides from actual acidic radioactive waste //Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2001. – Т. 19. – №. 1. – С. 23 - 36.

[35] Herbst R. S. et al. Universal solvent extraction (UNEX) flowsheet testing for the removal of cesium, strontium, and actinide elements from radioactive, acidic dissolved calcine waste //Solvent extraction and ion exchange. – 2002. – Т. 20. – №. 4-5. – С. 429 - 445.

[36] Валяшко, В. М. Фазовые равновесия с участием сверхкритических флюидов [Текст] / В. М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. - Т. 1(1). - С. 10 – 25.

[37] Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов [Текст] / Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. В. Чернышова и др. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. - Т. 1 (1). - С. 27 – 50.

[38] Cosolvent interactions in supercritical fluid solutions [Text] / M. P. Ekart, K. L. Benett, S. M. Ekart et al. // AIChE Journal. – 1993. - Vol. 39. - P. 235 - 248.

[39] Ecker, C. A., Molecular charisma in supercritical fluids [Text] / C. A. Ecker, B. L. Knutson // Fluid Phase Equilib.- 1993. - Vol. 83. - P. 93 – 100.

[40] Baiker, A. Supercritical fluids in heterogeneous catalysis [Text] / A. Baiker // Chemical Revie. – 1999. - Vol. 99 (2). - P. 453 – 473.

[41] Пичугин, А. А. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов [Текст] / А. А. Пичугин, В. В. Тарасов // Успехи химии. – 1991. - Т. 60 (11). - С. 2412 – 2421.

[42] Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. - Л.: Химия, 1982. - 591с.

[43] McHugh, M. A., Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice / M. A. McHugh, U. J. Krukonis.- Boston, 1986. - 202 p.

[44] Kurnik, R. T. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene [Text] / R. T. Kurnik, S. J. Holla, R. S. Reid // J. Chem. Eng. Data. -1981.- Vol. 26. - P. 47-51.

[45] Barton, A.F.M. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesional Parameters / A.F.M. Barton. - CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991. - 768p.

[46] Jayasri, A. Nomograms for solubility parameter [Text] / M. Yassen, A. Jayasri // Journal Coatings Technology. - 1980. - Vol. 52. P. 41 - 45.

[47] Ahmad, H. Estimation of the solubility parameters and molar volumes of the liquids [Text] / H. Ahmad, M. Yassen // Journal Oil Color Chem. Assoc. - 1977. - Vol. 60. -P. 99 - 103.

[48] Kurnik, R.T. Solubility of solid mixtures in supercritical fluids [Text] / R.T. Kurnik, R.C. Reid // Fluid Phase Equilib. - 1982. -Vol. 8. - P. 93-99.

[49] Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов [Текст] / Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова и др. // журнал Сверхкритические флюиды: Теория и Практика.- 2006. - Т. 1 (1). - С. 27 – 51.

[50] Шталь, Е. Сжатые газы для рафинирования и экстракции / Е. Шталь, К. В. Квирин, Д. Герард и др. - Берлин, Гейдельберг, Нью-Йорк, 1991. - 250 с.

[51] Промышленные фторорганические продукты / Б.Н.Максимов, В.Г.Барабанов, И.Л. Серушкин и др. - СПб.: Химия, 1996. - С. 66.

[52] Hawtrone, S.B. Analytic-Scale Supercritical Fluid Extraction [Text] / S.B. Hawtrone // Anal. Chem. - 1990. - Vol. 62. - № 4. - P. 633A-642A.

[53] Enokida, Y. Ultrasound-Enhanced Dissolution of UO_2 in Supercritical CO_2 Containing a CO_2 -Philic Complexant of Tri-n-butylphosphate and Nitric Acid [Text] / Y. Enokida // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41. – № 9. – P.2282-2286.

[54] Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide [Text] / M.D. Samsonov, C.M. Wai, S.C. Lee et al. // Chem. Commun. – 2001. – P. 1868 - 1872.

[55] Wai C.M., Smart N.G., Phelps C.//Extraction metals directly from oxides. US Pat.5606724 A

[56] Samsonov M.D., Trofimov T.I., Vinokurov S. E., et. al.//Int. Solvent Extraction Conf. ISEC 2002, 17-21 March 2002, Cape Town, South Africa, Proceedings, 2002, p. 1187 - 1192.

[57] Supercritical fluid extraction of uranium, plutonium and neptunium oxides [Text] / A. Shadrin, A. Murzin, V. Babain et al. //, 5th Meeting on Supercritical Fluids. - 1998. - Proceedings. P. 791 - 795.

[58] A study on the technique of spent fuel reprocessing with supercritical fluid direct extraction method (Super-DIREX method) [Text] / T. Shimada, S. Ogumo, N. Ishihara et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. - 2002. - Suppl. 3. - P. 757-760.

[59] Factors controlling quantitative supercritical fluid extraction of environmental samples [Text] / S.B. Hawthorne, D.J. Miller, M.D. Burford et al. // Journal of Chromatography. - 1993. - Vol. 642 - P. 301 - 317.

[60] Supercritical fluid extraction of organic and inorganic mercury from solid materials [Text] / C. M. Wai, Y. Lin, R. Brauer et al. // Talanta. - 1993. - Vol. 40(9). - P. 1325 - 1330.

[61] Wang, J. Recovery of Metals from Aqueous Media by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide [Text] / J. Wang, W.D. Marshall // Analytical Chemistry. - 1994. - Vol. 66. - № 10. - P. 1658 - 1663.

[62] Supercritical Fluid Extraction of Thorium and Uranium Ions from Solid and Liquid Materials with Fluorinated β -Diketones and Tributyl Phosphate [Text] / Y. Lin, C.M. Wai, F.M. Jean et al. // Environment Science Technology. - 1994. - Vol. 28. - № 6. - P. 1190 - 1193.

[63] Laintz, K.E. Extraction of Lanthanides from Acidic Solution Using Tributyl Phosphate Modified Supercritical Carbon Dioxide [Text] / K.E. Laintz, E. Tachikawa // Analytical Chemistry. - 1994. - Vol. 66. - № 13. - P. 2190 - 2193.

[64] Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated β -Diketones [Text] / Y. Lin, R.D. Brauer, K.E. Laintz et al. // Analytical Chemistry. - 1993. - Vol. 65. - P. 2549 - 2551.

[65] Supercritical fluid extraction of organic and inorganic mercury from solid materials [Text] / C. M. Wai, Y. Lin, R. Brauer et al. // Talanta. - 1993. - Vol. 40. - № 9. - P. 1325 - 1330.

[66] Wang, S. Selective Extraction of Mercury with Ionisable Crown Ethers in Supercritical Carbon Dioxide [Text] / S.Wang, S. Elshani, C. M. Wai // Analytical Chemistry. - 1995. - Vol. 67. - P.919 - 923.

[67] Wai, C. M. Supercritical Fluid Extraction of Trace Metals from Solid and Liquid Materials for Analytical Applications [Text] / C. M. Wai // Analytical Chemistry. - 1995. - Vol. 11. - P. 165 - 167.

[68] Supercritical fluid extraction of lantanides and actinides. In “Recent progress in actinides separation chemistry” [Text] / C. M. Wai, Z.Yoshida, T.Kimura et al. // Proceedings of the Workshop on Actinides Solution Chemistry, WACK’94. -1994. - P. 222 – 237.

[69] Supercritical carbon dioxide fluid extraction of uranium and fission product elements in nitric acid solution with tributylphosphate. In “Recent progress in actinides separation chemistry” [Text] / S. Iso, Y. Meguro, Z. Yoshida et al. // Proceedings of the Workshop on Actinides Solution Chemistry, WACK’94. - 1994. - P. 237 – 246.

[70] Extraction and Separation of Lanthanides Using Dense Gas CO₂ Modified with Tributyl Phosphate and Di-2-ethylhexylphosphoric Acid [Text] / F. Dehgani, T. Wells, N. J. Cotton et al. // Journal of Supercritical Fluids. - 1996. - Vol. 9. - P. 263-267.

[71] SOLUBILITY OF CHELATING-AGENTS AND METAL-CONTAINING COMPOUNDS IN SUPERCRITICAL-FLUID CARBON-DIOXIDE [Text] / N.G. Smart, T.Carleson, T. Kast et al. // Talanta. - 1997. - Vol. 44. - P. 137 - 150.

[72] Phelps, C.L. Past, Present, and Possible Future Applications of Supercritical Fluid Extraction Technology [Text] / C.L. Phelps, Smart N. G., Wai C.M. // Journal Chem. Ed. - 1996. - Vol. 73. - № 12. - P. 1163- 1168.

[73] Растворение оксидов U, Np, Pu и Am и их смесей трибутилфосфатом, насыщенным азотной кислотой [Текст] / Ю.М. Куляко, Т.И. Трофимов, М.Д. Самсонов и др. // Радиохимия. - 2003. - Т. 45. - № 5. - С. 453 - 455.

[74] Dissolution of U, Np, Pu, and Am oxides in tri-n-butyl phosphate saturated with nitric acid [Text] / Y.M. Kulyako, T.I. Trofimov, M.D. Samsonov et al. // Mendeleev Communication. - 2003. - №6. - P. 15 - 16.

[75] Dissolution and extraction of actinide oxides in supercritical carbon dioxide containing the complex of tri-n-butylphosphate with nitric acid [Text] / T.I. Trofimov, M.D. Samsonov, Y.M. Kulyako et al. // C.R.Chimie 7. - 2004. - P. 1209 - 1213.

[76] Wai, C.M. Supercritical carbon dioxide extraction of cesium from aqueous solution in presence of macrocyclic and fluorinated compounds [Text] / C.M. Wai, Y.M. Kulyako, B.F. Myasoedov // Mendeleev Communication. - 1999. - Vol. 5. - № 9. - P. 180 - 181.

[77] Selective extraction of strontium with supercritical carbon dioxide [Text] / C.M. Wai, Y.M. Kulyako, Yak Hwa-Kwang et al. // Chem. Commun. - 1999. - P. 2533 - 2534.

[78] Dissolution of Actinide Oxides in Supercritical Fluid Carbon Dioxide, Containing Various Organic Ligands [Text] / M.D. Samsonov, T.I. Trofimov, S.E. Vinokurov et al.// Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY. - 2002. - Suppl. 3. - P. 263 - 266.

[79] Dissolution of uranium oxides in supercritical carbon dioxide, containing tri-n-butyl phosphate and thenoyltrifluoroacetone [Text] / T.I. Trofimov, M.D. Samsonov, S.C. Lee et al. // Mendeleev Communication. - 2001. - №4. - P.129 - 130.

[80] Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide [Text] / M.D. Samsonov, C.M. Wai, S.C. Lee et al.// Chem. Commun. - 2001. - P. 1868-1871.

[81] Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in supercritical carbon dioxide [Text] / E. Laintz, C.M. Wai, C.R. Yonker et al. // Journal of Supercritical Fluids. - 1991. - Vol. 4. - P. 194 - 198.

[82] US Patent: 5.641.887. Extraction of metals on Carbon dioxide and Chelating agents therefor [Text] / E.J. Beekman, A.J. Russell; publ. 24.06.97.

[83] De, A.K. Solvent extraction of metals [Text] / A.K. De, S.M. Khopkar, R.A. Chalmers. – London: Van Nostrand Reinhold Company, 1970. – 66 p.

[84] Суглобов, Д.Н. Летучие органические и комплексные соединения *f*-элементов / Д.Н. Суглобов, Г.В. Сидоренко, Е.К. Легин - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 208 с.

[85] Спицын, В. И. Проблемы химии применения β -дикетонатов металлов / В.И. Спицын - М.: Наука, 1982. - 264с.

[86] Yoshimura, I. Some β -diketonate chelate compoundds with uraniam (IV), thorium (IV) and cerium (IV). Preparation and IR spectra [Text] / I. Yoshimura, C. Miyake, S. Imoto // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1973. - Vol. 46. - № 7. - P. 2096 - 2101.

[87] Исследование строения β -дикетонатов уранила методом ИК спектроскопии [Текст] / Г. В. Сидоренко, Р. Б. Душин, Е. К. Легин и др. // Радиохимия. - 1982. -Т. 24. - № 1. - С. 75 - 82.

[88] Сиборг, Г. Актиниды / Г. Сиборг, Дж. Кац. – М.: ИЛ, 1955. - 702 с.

[89] Comys, A. E. The chemistry of uranil acetylacetonate complex [Text] / A. E. Comys, B. M. Gatehose, E. Wait // Journal American Chem. Soc. - 1958. - № 12. - P. 4655-4665.

[90] Мишин, В. Я. Синтез и термическое поведение 2,2,6,6-тетрамилгептан-3,5-дионатов четырехвалентных тория, урана и нептуния [Текст] / В. Я. Мишин, Е. М. Рубцов, А. Н. Даровских // Радиохимия. - 1978. Т. 20. - № 2. - С. 221 - 226.

[91] Lin, Y. Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides Materials with a Fluorinated β -Diketones and Tributylphosphate [Text] / Y. Lin, Wai C.M. // Analytical Chemistry. - 1994. - Vol. 66. - P. 1971-1976.

[92] Lin, Y. Supercritical Fluid Extraction of Uranium and Thorium from Nitric Acid Solutions with Organophosphorus Reagents [Text] / Y. Lin, N. G. Smart, C.M. Wai // Environment Science Technology. - 1995. - Vol. 29. - P. 2706- 2710.

[93] Extraction of Uranium(VI) in Nitric Acid Solution with Supercritical Carbon Dioxide Fluid Containing Tributylphosphate [Text] / Y. Meguro, S. Iso, H. Takeishi et al. // *Radiochimica Acta*. - 1996. - Vol. 75. - P. 185-191.

[94] Toews, K.L. Complexation and Transport of Uranyl Nitrate in Supercritical Carbon Dioxide Solutions with Organophosphorus Reagents [Text] / K.L. Toews, N. G. Smart, C.M. Wai // *Radiochimica Acta*. - 1996. - Vol. 75. - P. 179-184.

[95] Пат № 2005131461/06 Российская Федерация. Способ получения нитратов актинидов (варианты) [Текст] / Ревенко Ю.А., Кудрявцев Е.Г., Шадрин А.Ю. и др.; заявл. 10.10.2005; опубл. 20.03.2007 БИ. № 8.

[96] Extraction of uranyl nitrate by tributylphosphate solutions in medium of liquid freons and carbon dioxide [Text] / V.A. Kamachev, A.Y. Shadrin, A.A. Murzin et al. // In: Book of abstracts of 10th Meeting on Supercritical Fluids. - 2005. - P. 127.

[97] <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%80%D0%B5%D0%BE%D0%BD%D1%8B>

[98] <http://en.wikipedia.org/wiki/Freon>

[99] Никитина, С.А. Лазерно-люминесцентное определение урана в природных водах с концентрированием на гидроокиси титана и с применением полисиликата натрия [Текст] / С.А. Никитина, А.В. Степанов // *Радиохимия*. – 1986. - Т.26. - № 5. - С .606 – 610.

[100] Уран. Методы его определения / В.К. Марков, А.В. Виноградов, С.В. Елинсон и др. - М.: Атомиздат, 1960. - 263 с.

[101] Растворение отработавшего ядерного топлива в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода [Текст] / А. Ю Шадрин, А. А. Мурзин, Д. Н. Шафиков и др. // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика*. - 2007. - Т. 2. - № 3. – С. 74-87.

[102] Kerch, C. Supercritical Fluid Extraction: A Study on Metal Recovery and Regeneration of β -Dicetones and Organophosphorous Extractants [Text] / C. Kerch, G. J. Witkamp, G. F. Woerlee // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. - 2005. - Vol. 23. - P. 189-212.

[103] Precipitation-stripping of yttrium oxalate powders from yttrium-loaded HDEHP organic solutions using an ultrasonic stirrer [Text] / E. Combes, C. Sella, D. Bauer et al. // Hydrometallurgy. - 1997. - Vol. 46. - P. 1-12.

[104] Zielinski, Stefan Precipitation-stripping process for heavy metals [Text] / Stefan Zielinski, Marek Buca, Maciej Famulsky // Hydrometallurgy. - 1998. - Vol. 48. - issue 3. - P. 253-263.

[105] Блинников С.А., Клинский Г.Д., Князев Д. А. Изучение ионного лития и калия на сульфокатионитах в безводном жидком аммиаке // Известия ТСХА. - 1980. - №4.- С. 162.

[106] Соловьева, В.В. Сольвометаллургический способ переработки материалов на основе диоксида урана / В.В. Соловьева - М: Дис. канд. хим. Наук, 2007. – 134 с.