

на правах рукописи

КАМАЧЕВ ВЛАДИСЛАВ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ
РАСТВОРАМИ ЭКСТРАГЕНТОВ В ОЗОН-
ДРУЖЕСТВЕННЫХ ФРЕОНАХ**

02.00.14 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Санкт-Петербург
2017**

Работа выполнена в лаборатории технологий обращения с ОЯТ отделения прикладной радиохимии АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

Научный руководитель:

доктор химических наук

Шадрин Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Карелин Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор

Калмыков Степан Николаевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Защита состоится «27» декабря 2017 года в 14 часов 15 мин. на заседании диссертационного совета Д 201.007.03 на базе Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» по адресу: 194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., дом 28, Малый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» и на сайте www.khlopin.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____20 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., дом 28.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Мялочкин Дмитрий Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Один из наиболее развитых неводных технологических подходов к переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) - пироэлектрохимия - 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 радиоактивных отходов (РАО).

Господствующим в настоящее время является метод жидкостной экстракции с использованием разбавленного трибутилфосфата (ТБФ), называемый PUREX-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 объём 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 отделён от растворённых в нём комплексов путем декомпрессии и при необходимости возвращен в исходный процесс.

Углублённое 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 среды 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 Пурекс-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 $Co\ K\alpha$. 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 аддукты 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 оборудова-

нии, 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.

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

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), содержащего информацию о современном состоянии и проблемах переработки ОЯТ, экспериментальной части (Глава 2), где описаны материалы, методики и оборудование, использованное в данной работе, главы, посвящённой обсуждению результатов флюидной экстракции (Глава 3), выводов и списка цитируемой литературы (106 наименований). Текст изложен на 107 страницах, содержит 34 рисунка и 20 таблиц.

Личный вклад автора. В диссертации изложены систематизированные результаты работ автора, в которых сделаны обоснованные предположения о возможности проведения низкотемпературного маловодного процесса переработки оксидного ОЯТ в среде фреонов. Соискатель активно участвовал в написании и обсуждении всех статей и презентаций. Постановку целей и задач исследования, а также общее планирование эксперимента автор осуществлял совместно с научным руководителем. Составление плана работ, поиск научной литературы, написание литературного обзора по теме диссертации и подбор методик исследований автор производил лично. Также им лично выполнено не менее 70% экспериментальной работы. На всех этапах исследования автор производил постоянную обработку, обобщение, анализ полученных результатов. Формулировка выводов осуществлялась совместно с научным руководителем.

Доля участия автора в написании научных статей по теме диссертации – 50%, от объёма публикаций, при написании докладов на конференции – 70%.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и определены задачи.

Обзор литературы (глава 1) содержит краткую характеристику существующих методов переработки ОЯТ, а также материалы монографий и прочих публикаций, посвящённых основным принципам флюидной экстракции, истории развития её технологии применительно к экстракции металлов и переработке ОЯТ с использованием сверхкритического диоксида углерода. В обзоре литературы приведены основные характеристики озон-дружественных фреонов как альтернативы используемому диоксиду углерода.

В главе систематизирован материал по особенностям современного состояния перера-

ботки ОЯТ. Подробно представлен PUREX-процесс, приведено обоснование введения в технологическую схему таких дополнительных операций, как процесс волоксации ОЯТ и его последующее растворение методом газовой конверсии. Показаны предварительные итоги внедрения сверхкритических флюидных технологий на производстве.

Современная экстракционная технология переработки ОЯТ с использованием 30%-ного раствора ТБФ не обладает замкнутым водооборотом и является источником большого объёма жидких низкоактивных РАО. Если предварительно отогнать тритий, то возможно создание замкнутого водооборота и прекращение сброса 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»). 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 продуктов деления при растворении волоксированного ОЯТ (цирконий, молибден), если проводить растворение методом газовой конверсии.

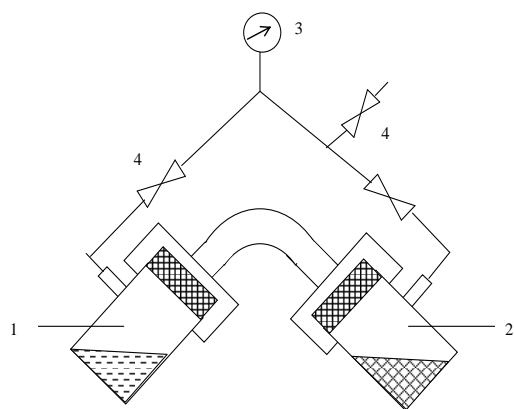
Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В данной части описаны материалы и реактивы, использованные в работе, а также лабораторные комплексы для наработки продуктов газовой конверсии, проведения процессов волоксации и непосредственно флюидной экстракции целевых элементов. Дано описание методик определения содержания целевых элементов (америдия, европия, цезия, стронция и плутония) в пробах с использованием радиометрии, оксидометрического титрования, лазерной люминесценции и спектрофотометрии. Подробно описаны синтез и анализ имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 и ОЯТ БН. Особое внимание уделено получению аддуктов и разработке метода поддержания постоянной концентрации ТБФ и азотной кислоты.

Наработку продуктов конверсии имитаторов и оксидов индивидуальных актинидов проводили в среде тетраоксида азота (N_2O_4) и воды при температуре 75°C в автоклаве, схема которого приведена на рисунке 1.

Часть экспериментов проводили с использованием лабораторного комплекса для флюидной экстракции, схема которого приведена на рисунке 2.

Для работ с плавом – продуктом конверсии реального ОЯТ установка была помещена в тяжелый бокс. При исследовании экстракции актинидов из плавов реального ОЯТ фракционный пробоотбор был невозможен из-за высокой радиационной нагрузки.

Для работы была создана лабораторная установка для флюидной экстракции, схема которой приведена на рисунке 3. Внешний вид барботёров и ячеек приведён на рисунке 4.



- 1 – ячейка с N_2O_4 (жидкий)
 2 – ячейка с соединением актинидов и H_2O
 3 – манометр
 4 – краны

Рисунок 1 - Схема установки для проведения конверсии соединений актинидов в нитраты

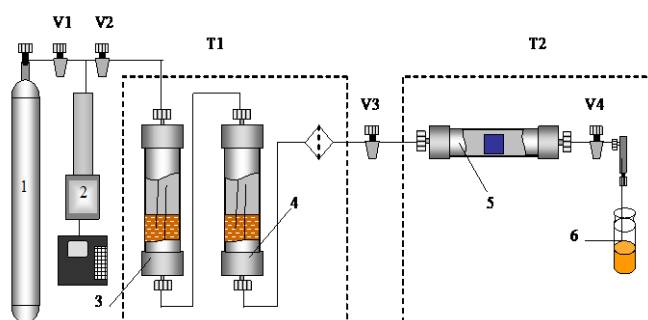


Рисунок 2 - Установка для экстракции актинидов в среде фреонов с двумя термостатируемыми барботёрами и ячейкой

- 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 – термостат.-е зоны.

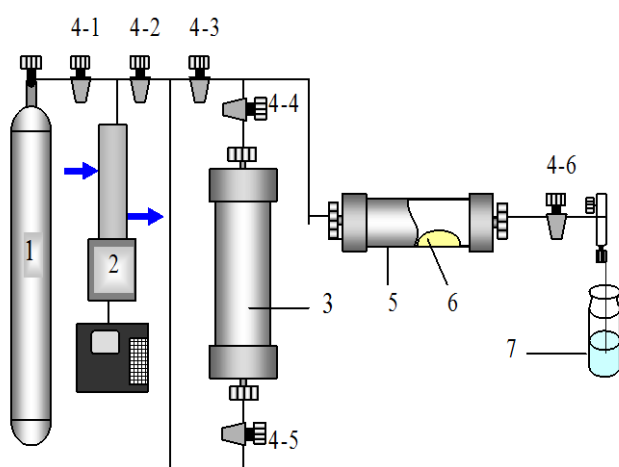


Рисунок 3 - Схема установки со шприцевым насосом.
 1 - баллон с фреоном, 2 - шприцевой насос, 3 – барботёр, 4 - (1-6) – вентили, 5 - экстракционная ячейка, 6 - образец (уранилнитрат), 7 - сборник экстракта



Рисунок 4 - Внешний вид барботёров и ячеек. Слева - барботер, справа – ячейки

Для определения урана в полученных пробах в лабораторных условиях использовали лазернолюминесцентный, спектрофотометрический и объемный методы анализа. 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.

В целях максимальной информативности экспериментов и упрощения определения распространения продуктов деления описан синтез, а также продуктов их конверсии.

Имитатор ОЯТ ВВЭР-1000. Были синтезированы два имитатора: имитатор оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 27000 МВт·сутки/т, и имитатор продукта его конверсии. По данным рентгенофазового анализа имитатор ОЯТ ВВЭР представлял собой твердый раствор на основе UO_2 с параметром решетки $a = 5,466 \text{ \AA}$ (рисунок 5).

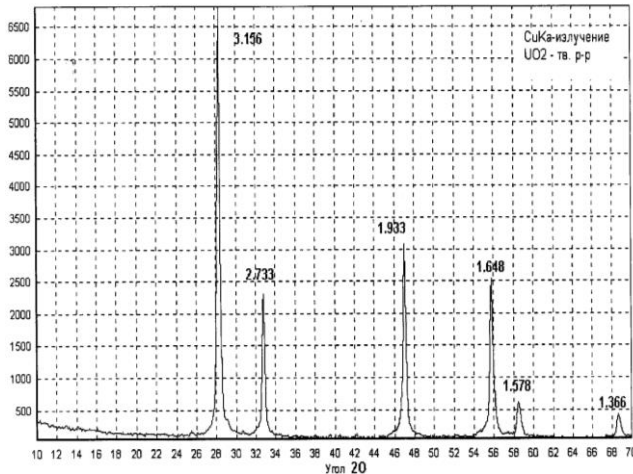


Рисунок 5 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ ВВЭР. Основная фаза - твердый раствор на основе UO_2 с параметром решетки $a=5,466 \text{ \AA}$

который получали по при веденной в методической части схеме.

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

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 ($\text{U}(\text{Th})\text{O}_2$), в котором сумма Pu и Np была заменена на равное количество Th, представлял собой кубический твердый раствор на основе UO_2 (рисунок 6). Однофазность имитатора подтверждается растворением без остатка его навески в 6 моль/л азотной кислоты при температуре 60°C .

Имитатор II ($\text{U}(\text{Th}, \text{Np})\text{O}_2$), в котором Pu заменен на Th, и в который введены Np и радиоактивные изотопы ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{241}Am и ^{152}Eu , представлял собой кубический твердый раствор на основе UO_2 (рисунок 7). Однофазность имитатора также подтверждается растворением без остатка его навески имитатора в 6 моль/л азотной кислоты при температуре 60°C .

Имитатор III ($\text{U}(\text{Pu}, \text{Np})\text{O}_2$) содержал U, Pu, Np, а также ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{241}Am и ^{152}Eu . Растворы для синтеза не содержали фосфат-иона, что исключило образование фазы фосфатов в имитаторе (рисунок 8).

Также были получены порции плава имитатора ОЯТ ВВЭР с объемной концентрацией HNO_3 5 - 12 моль/л и концентрацией урана 914 - 1140 г/л. Наиболее вероятный состав полученного кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{HNO}_3$. Получить имитатор продукта конверсии с высокой кислотностью не удалось, поэтому для экспериментов был использован продукт конверсии, который

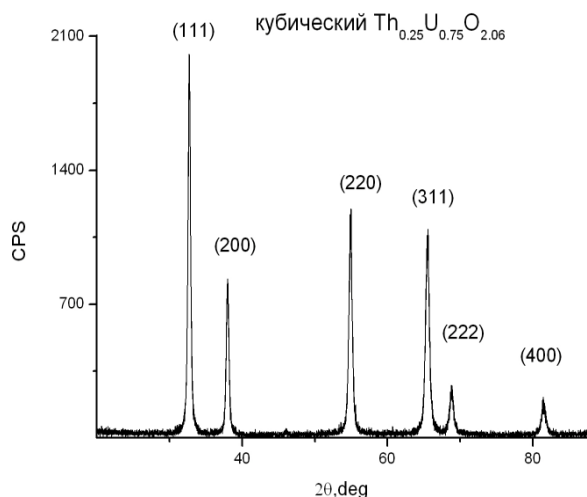


Рисунок 6 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **I** ($U(Th)O_2$), содержащий U, Th, Zr, Mo, PЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида урана

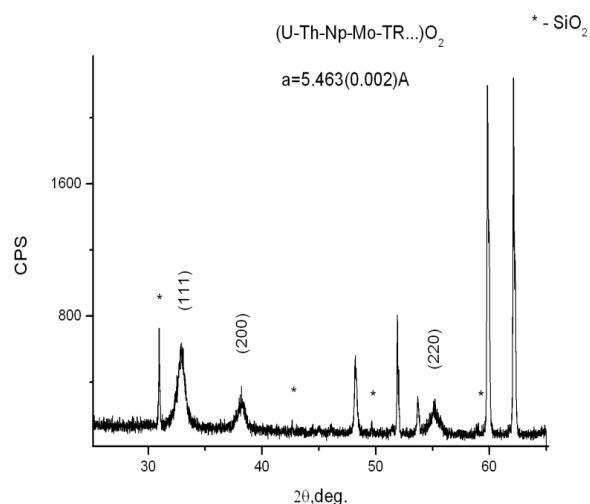


Рисунок 7 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **II** ($U(Th,Np)O_2$), содержащий U, Th, Np, Zr, Mo, PЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида уран
* - отмечены линии SiO_2

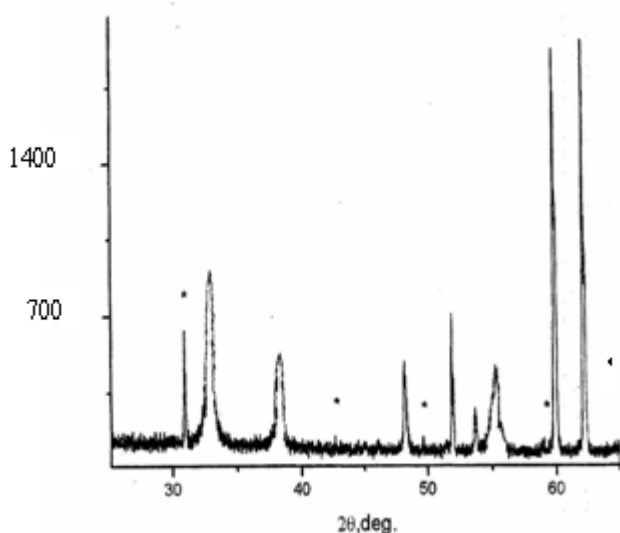


Рисунок 8 - Дифрактограмма имитатора ОЯТ БН, образец **III**, содержащий U, Pu, Np, Zr, Mo, PЗЭ, Cs, Sr, Ba. Кубический твердый раствор на основе диоксида урана
* - отмечены линии SiO_2

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. Эксперименты проводились сначала на СК CO_2 , а затем с использованием жидких фреонов - HFC-134a и фреона-22 при двух различных температурах: 25° и $80^\circ C$.

Было установлено, что использование барботёра для ТБФ позволяет поднять температуру растворения ТБФ в фреоне с $12^\circ C$ до $80^\circ C$, что сказывается на достигаемой концентрации ТБФ ($19_{\pm 2}\%$ об. при 1,2 МПа и $25^\circ C$ или $25_{\pm 2}\%$ об. при 2,8 МПа и $80^\circ C$). Достигнутые во фреоне концентрации ТБФ превосходят концентрацию ТБФ (12 - 15% об.), рекомендуемую для процессов Super-DIREX или RELICT, использующих CO_2 .

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

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ АКТИНИДОВ И РЗЭ ИЗ ИСЛЕДУЕМЫХ 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 оксидов урана. Было показано, что растворение UO_2 в растворах аддукта «ТБФ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a протекает более эффективно, чем во фреоне-22 и не менее эффективно, чем в СК диоксиде углерода. Сравнение растворения UO_2 аддуктом «ТБФ - азотная кислота» в фреоне-22 и фреоне HFC-134a (рисунок 9) показывает, что при их использовании не наблюдается явной выраженной зависимости степени извлечения урана от мольного соотношения $[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}]$, которая характерна для извлечения урана растворами ТБФ в жидком диоксиде углерода. В этих условиях UO_2 эффективно растворяется только при высоком насыщении ТБФ азотной кислотой ($[\text{HNO}_3]:[\text{ТБФ}] = 2:1$): практически весь UO_2 растворяется как при 80° , так и при 25°C .

На рисунке 10 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 .

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 .

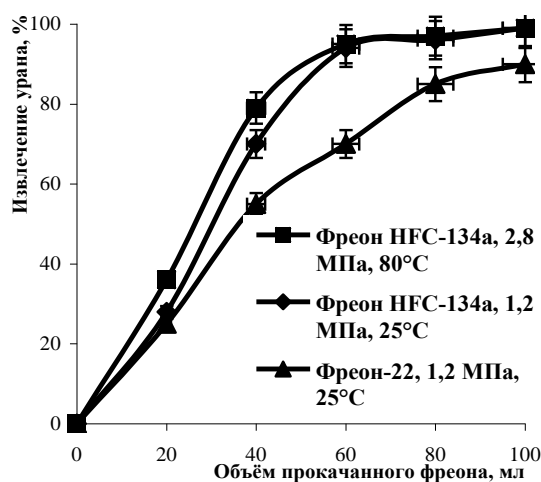


Рисунок 9 - Извлечение урана из его диоксида раствором аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреонах в зависимости от объема прокачанного фреона

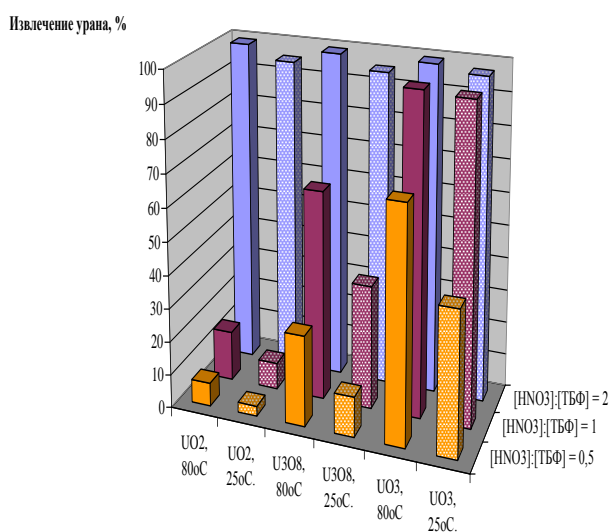


Рисунок 10 – Растворение UO_2 , U_3O_8 и UO_3 и экстракция урана аддуктом «ТБФ - HNO_3 » (70 мл фреона HFC-134a , 25 % об. ТБФ при 80°C и 18 % об. ТБФ при 25°C)

Раствор аддукта «ДБЭ – азотная кислота» во фреонах. Эксперименты также проводились с использованием ДБЭ, как открывающим возможность избирательного извлечения урана для переработки ОЯТ ВВЭР с получением урана в рецикле и урана с плутонием – для топлива БН.

На рисунке 11 представлена диаграмма, показывающая извлечение урана из различных его оксидов, растворённых во фреонах с помощью аддукта «ДБЭ – азотная кислота».

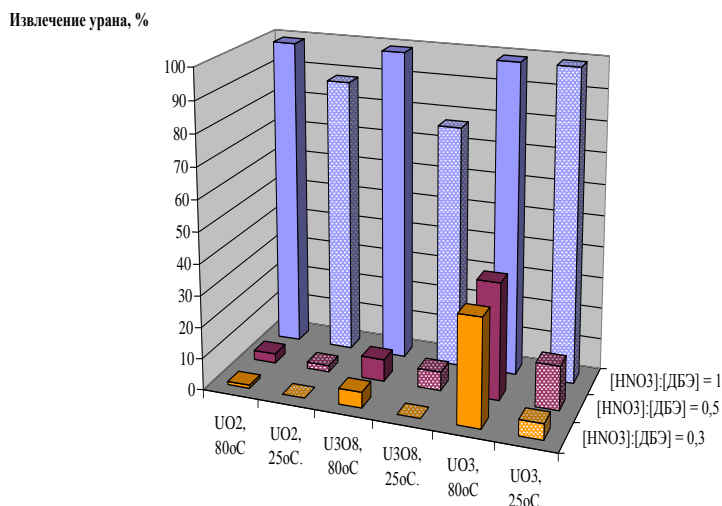


Рисунок 11 - Растворение UO₂, U₃O₈ и UO₃ и экстракция урана аддуктом «ДБЭ - HNO₃» (70 мл фреона HFC-134a, 60% об. ДБЭ при 80°C и 40 % об. ДБЭ при 25°C)

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

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

Растворение плава с последующей экстракцией актинидов. Было исследовано растворение плава уранил-нитрата с различным количеством азотной кислоты (3, 5, 8 и 12 моль/л HNO₃), после операции газовой конверсии во фреонах, содержащих ТБФ.

В результате проведенных экспериментов и сравнения полученных данных с теми, где использовались растворы ТБФ в диоксиде углерода, было обнаружено, что максимальное извлечение урана из плава уранил-нитрата растворами ТБФ в CO₂ за одну операцию составляет около 80%, а при работе с фреоном-22 и фреоном HFC-134a - достигает 95 - 98% за одну операцию. Следовательно, эффективность экстракции в среде жидких фреонов (при давлении 12 атм.) несколько выше, чем в среде жидкого диоксида углерода (при давлении 70 атм.) и при этом достаточна для эффективного извлечения целевых элементов.

Таким образом, продемонстрирована возможность эффективной экстракции урана из плава уранил-нитрата трибутилфосфатом в среде жидких фреонов при давлении 12 атм.

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.

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. 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 (рисунки 12 - 13).

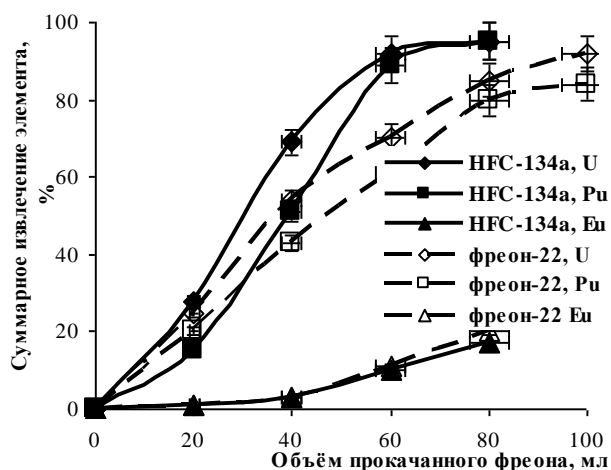


Рисунок 12 - Растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и экстракция элементов аддуктом «ТБФ - HNO_3 » во фреонах, в зависимости от объема прокачанного фреона

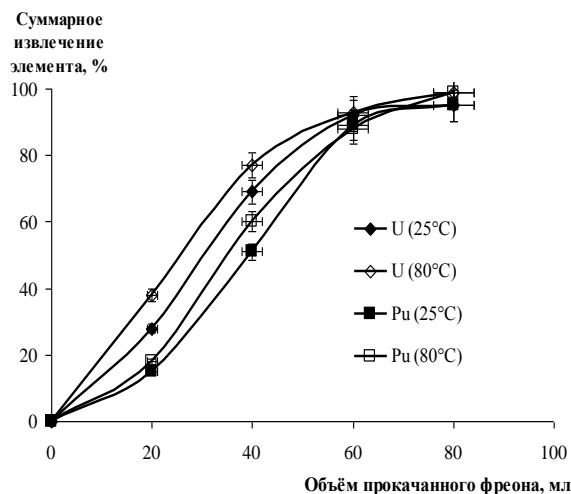


Рисунок 13 - Экстракция элементов из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 аддуктом «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a (1,2 МПа, 25°C и 2,8 МПа, 80°C), в зависимости от объема прокачанного фреона

Сравнение экспериментальных данных для процессов растворения с последующей экстракцией в среде фреона HFC-134a показывает, что при повышенной температуре (80°C) растворение имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 протекает быстрее, чем при нормальной температуре. 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 (таблица 1).

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, позволяет рассчитывать на достижение коэффициентов очистки 300 - 3000.

Было исследовано растворение как неволокнированных, так и волокнированных 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 $[HNO_3]:[ТБФ] = 2:1$ (рисунок 14).

Таблица 1 - Коэффициенты очистки урана при совместном извлечении урана и плутония из имитатора ОЯТ раствором аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a

Элемент	Коэффициент очистки урана
Фреон HFC-134a (1,2 МПа, 25 ⁰ С)	
Pu	1,0
Eu	5,7
Cs	4,0
Фреон HFC-134a (2,8 МПа, 80 ⁰ С)	
Pu	1,0
Eu	6,3
Cs	17

Ранее было показано, что при растворении ОЯТ, подвергнутого волоксидации, можно использовать растворы аддукта «ТБФ - азотная кислота» во фреоне HFC-134a с мольным соотношением $[HNO_3]:[ТБФ] = 1:1$, что позволяет в два раза сократить расход азотной кислоты на растворение. Именно этот аддукт был использован для растворения имитатора волокси-дированного до U_3O_8 ОЯТ ВВЭР-1000 (рисунок 15).

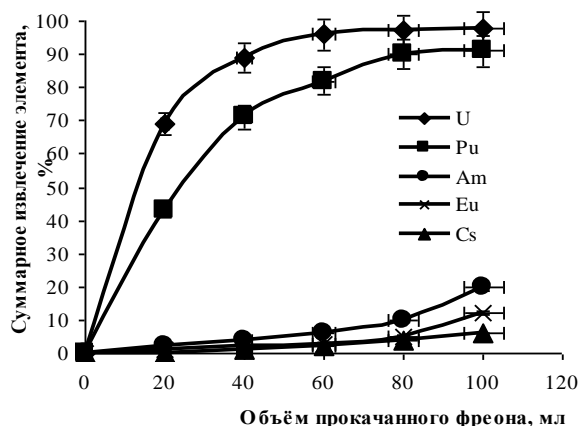


Рисунок 14 – Экстракция актинидов и ПД из неокисленного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 растворами аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a при мольном соотношении $[HNO_3]:[ТБФ] = 2:1$

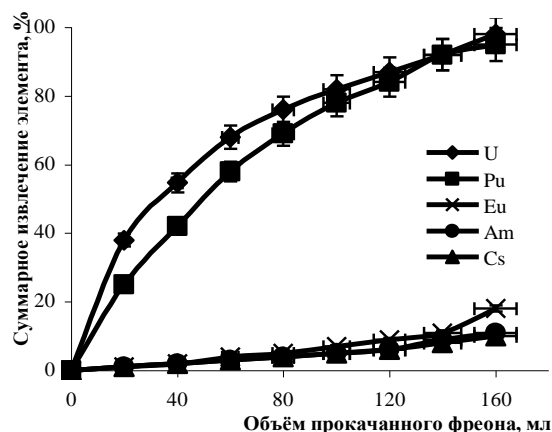


Рисунок 15 - Экстракция актинидов и ПД имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 волокси-дированного до U_3O_8 растворами аддукта «ТБФ - HNO_3 » во фреоне HFC-134a при мольном соотношении $[ТБФ]:[HNO_3] = 1:1$

Из полученных данных следует, что уран и плутоний в данных условиях извлекаются практически полностью, и 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 волоксидации.

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 ура-

на и ПД во фреон HFC-134a аддуктом «ДБЭ - азотная кислота» представлены на рисунке 16. Аналогичные эксперименты были выполнены и с использованием волоксидированного имитатора ОЯТ (рисунок 17).

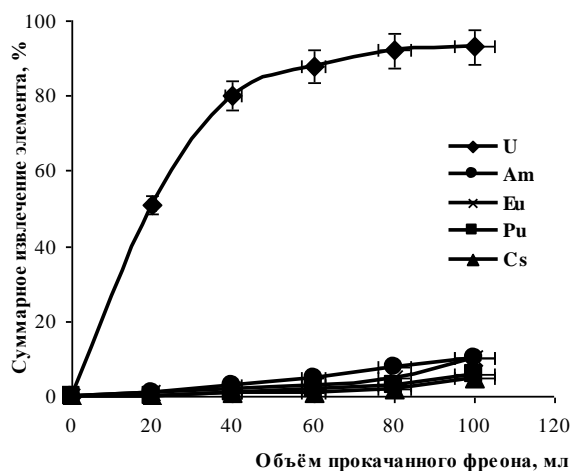


Рисунок 16 - Экстракция актинидов и ПД из неволоксидированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 растворами аддукта «ДБЭ - HNO₃» во фреоне HFC-134a при мольном соотношении [ДБЭ]:[HNO₃] = 1:1

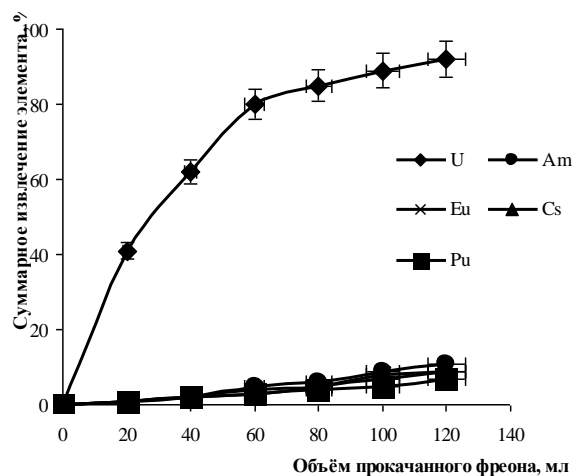


Рисунок 17 - Экстракция актинидов и ПД из имитатора ОЯТ ВВЭР-1000, волоксидированного до U₃O₈, растворами аддукта «ДБЭ - HNO₃» во фреоне HFC-134a при мольном соотношении [ДБЭ]:[HNO₃] = 1:1

Как показывают данные диаграммы на рисунке 16, дибутиловый эфир, даже насыщенный кислотой только до соотношения [ДБЭ]:[HNO₃] = 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 перспективность экстракционной смеси «фреон – ДБЭ – HNO₃» для растворения даже неволоксидированного ОЯТ.

В результате проведенных экспериментов продемонстрировано, что, как и в случае чистых оксидов урана, для растворения имитаторов волоксидированного до U₃O₈ ОЯТ ВВЭР-1000 можно использовать аддукты «ГБФ – азотная кислота» и «ДБЭ – азотная кислота» при мольном соотношении [реагент]:[HNO₃] = 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 «ГБФ - азотная кислота» и «ДБЭ - азотная кислота» не наблюдается.

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 «ГБФ – азотная кислота» представлены в виде графиков (на рисунках 18 - 20).

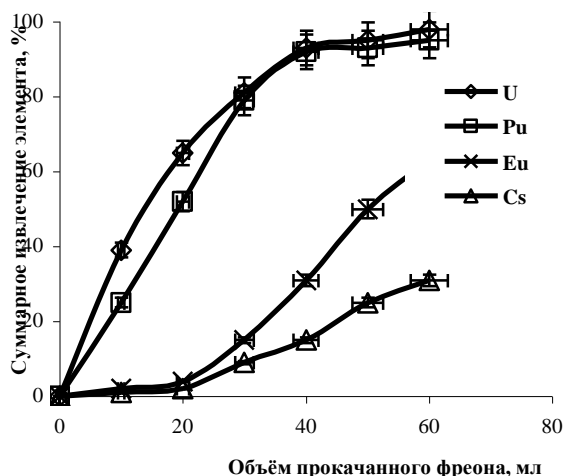


Рисунок 18 - Экстракция урана и ПД из имитатора продукта конверсии раствором 24% об. ТБФ во фреоне-22 (25°С, 1,2 МПа)

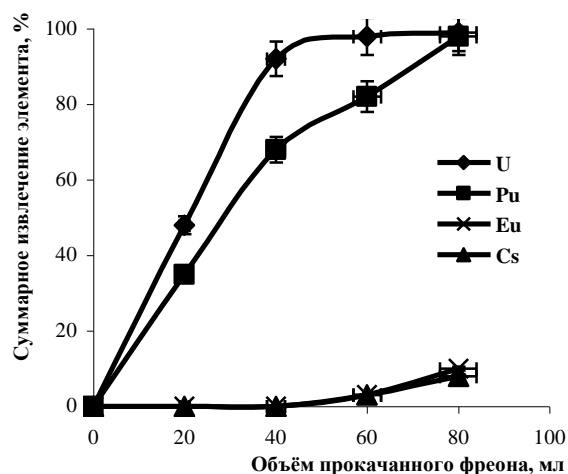


Рисунок 19 - Экстракция урана и ПД из имитатора продукта конверсии раствором 18% об. ТБФ во фреоне HFC-134a (80°С, 2,8 МПа)

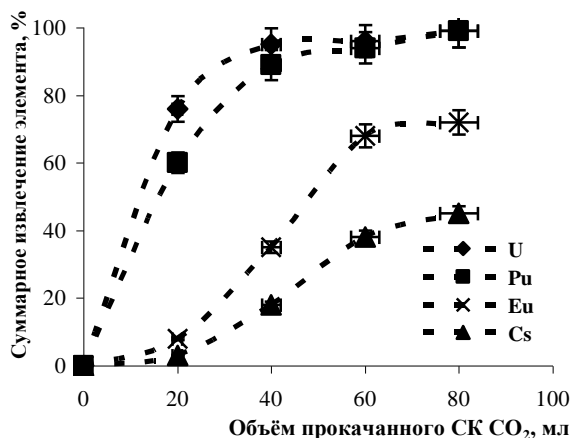


Рисунок 20 - Экстракция урана и ПД из имитатора продукта конверсии раствором 12 % об. ТБФ в СК CO₂ (80°С, 30 МПа)

Таблица 2 - Коэффициенты очистки урана при экстракции его из имитатора продукта конверсии ОЯТ ВВЭР-1000 раствором 18% об. ТБФ в жидком фреоне HFC-134a (2,8 МПа, 80°С, 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

С использованием сорбционной доочистки экстракта на силикагеле существует возможность получения коэффициентов очистки 100 - 1000 на стадии экстракции уранилнитрата 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.

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 превышают 10 при 100%-ном извлечении урана и плутония (таблица 2).

В аналогичных условиях была исследована экстракция урана из имитатора продукта конверсии оксидного ОЯТ растворами ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a.

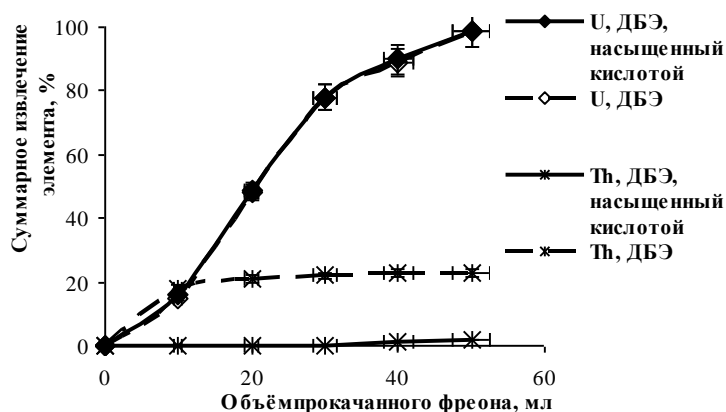


Рисунок 21 - Экстракция целевых элементов из смеси $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ растворами ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a (18% об. ДБЭ, $[HNO_3]:[ДБЭ] = 1:1$, 2,8 МПа, 80°C)

вышении 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 таблице 3.

Таблица 3 - Экстракция элементов из смеси $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ растворами ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a (18% об. ДБЭ, $[HNO_3]:[ДБЭ] = 1:1$, 2,8 МПа, 80°C)

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

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

Были также проведены эксперименты по экстракции актинидов из имитатора продукта конверсии ОЯТ в среде сжиженного фреона HFC-134a. Ниже приведены данные по извлечению урана и ПД из продукта конверсии имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором ДБЭ, в сжиженном фреоне HFC-134a и для сравнения - в СК CO_2 (рисунки 22 - 23).

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.

Проведенные эксперименты показали, что растворы ДБЭ в сжиженном фреоне HFC-134a позволяют не только эффективно экстрагировать уран и торий (рисунок 21), но и, при предварительном насыщении экстракционной смеси азотной кислотой, позволяют эффективно отделять уран от тория.

Было показано, что при по-

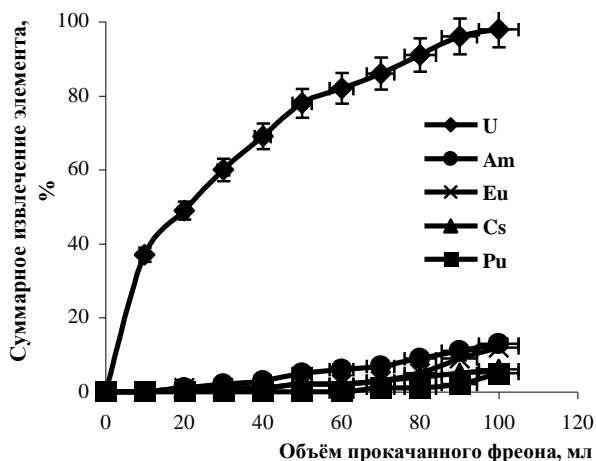


Рисунок 22 - Экстракция актинидов и ПД из продукта конверсии имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором ДБЭ, уравновешенного с раствором 6 моль/л HNO_3 , во фреоне HFC-134a (1% Pu, 18% об. ДБЭ, 2,8 МПа, 80°C)

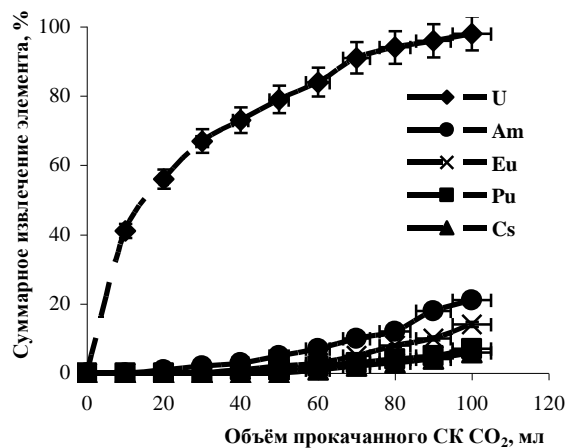


Рисунок 23 - Экстракция актинидов и ПД из продукта конверсии имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 раствором ДБЭ, уравновешенного с раствором 6 моль/л HNO_3 , в СК CO_2 (1% Pu, 18% об. ДБЭ, 30 МПа, 80°C)

3.3. Проверка выбранных систем экстрагентов на реальных ОЯТ. 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 волоксидацией ОЯТ (без отделения оболочек) в воздушной атмосфере при температуре 450 - 500°C в течении 4 часов. В результате было получено 10,65 г волоксидализованного ОЯТ.

На основании полученных данных был предложен ряд принципиальных схем переработки ОЯТ во фреонах, которые были заложены в исходные данные на исследовательские горячие камеры ОДЦ ГХК.

Низкотемпературное растворение волоксидализованного ОЯТ. На образце ОЯТ ВВЭР-1000 в тяжелом боксе была проведена операция газовой конверсии для образцов, подвергнутых волоксидации, с целью сравнения полученных концентратов, направляемых на жидкостную или флюидную экстракцию. В ходе обработки навески ОЯТ 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 таблице 4.

Таблица 4 - Состав осадка при низкотемпературном растворении (55 - 60°C) волоксидализованного 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 таблицы 4, после газовой конверсии осадок содержит 63% молибдата циркония, который захватывает значительное количество цезия; захват плутония при этом незначителен.

Флюидная экстракция компонентов ОЯТ из продукта 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.

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.

В таблице 5 показано распределение актинидов и ПД при экстракции во фреоне НФС-134а смесями 30% ТБФ в различных разбавителях (додекан, формаль Н-2).

Таблица 5 - Распределение актинидов и ПД по продуктам при экстракции 15% раствором в фреоне НФС-134а смеси 30% ТБФ - разбавитель при 2,8 МПа и 80°С 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. Исследована возможность удаления продуктов деления из экстракта промывкой азотной кислотой.

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты очистки урана от ПД за счет промывки экстракта во фреоне растворами азотной кислоты (таблица 6). Для обеспечения рецикла урана тепловых реакторов (ТР) коэффициенты очистки оказались явно недостаточными. Для переработки ОЯТ ТР необходимо было либо использовать растворы смеси «ТБФ – разбавитель» во фреоне с последующей жидкостной экстракцией, либо разра-

ботать противоточную колонну для работы под давлением, так как при организации противотока полученные коэффициенты очистки на одной ступени будут достаточны для организации эффективного процесса.

Таблица 6 - 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

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 исключить 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, 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, а также сорбции на сульфокатионитах. Существует также возможность выделения урана из растворов ТБФ в хлористом метиле путем твердофазной реэкстракцией с помощью оксалатов и карбонатов аммония. 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 резкстракт - подвергнут термическому разложению с получением оксидов металлов в крайне малом объеме и направлен на получение керамических или остеклованных отходов с последующим захоронением.

ВЫВОДЫ

1. Создана и испытана опытная установка, позволяющая исследовать процессы флюидной экстракции в полунепрерывном динамическом режиме применительно к 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, а также лантанидов растворами нейтральных экстрагентов (ТБФ, ДБЭ), уравновешенных с азотной кислотой при постоянной их концентрации в среде озон-дружественных фреонов, среди которых оптимальными термодинамическими свойствами обладает фреон HFC-134a.

3. Показаны преимущества изученных фреонов в сравнении с CO_2 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 CO_2) 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- HNO_3 (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 волоксидированного и неволоксидированного 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 использованием флюидов в строившихся исследовательских горячих камерах опытно-демонстрационного центра Горнохимического комбината (г. Железногорск).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Экстракция актиноидов растворами нейтральных экстрагентов в сверхкритических и сжиженных фреонах [Текст] / **В. А. Камачев**, А. Ю. Шадрин, А. А. Мурзин и др. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. - 2007. - Т. 2. - №3. - С.48-56.
2. Extraction of nitric acid and uranyl nitrate by TBP in HFC-134a [Text] / A. Shadrin, **V. Kamachev**, A. Murzin et al. // Journal of Supercritical Fluids. - 2007. - Т. 42. - P.347-350.
3. Влияние природы флюида и β -дикетона на сверхкритическую экстракцию комплексов металлов с β -дикетонами [Текст] / **В. А. Камачёв**, В. А. Бабаин, Р. Н. Киселева и др. // Радиохимия. - 2003. - Т.45. - № 6. - С.543-545.
4. Пат. 2 295 788 С1 Российская Федерация. Экстракционная смесь для сверхкритической экстракции окислов актинидов [Текст] / Романовский В. Н., Ревенко Ю. А., Кудрявцев Е. Г., Бабаин В. А., **Камачев В. А.**, Мурзин А. А., Шадрин А. Ю., Смирнов И. В., Кома Й., Кояма Т.;опубл. 20.03.2007, БИ №8.
5. Пат. 2 274 486 С2 Российская Федерация. Способ экстракции металлов [Текст] / Бабаин В. А., Бондин В. В., Бычков С. И., Ефремов И. Г., **Камачев В. А.**, Мурзин А. А., Шадрин А. Ю., Подойницын С. В., Шафиков Д. Н.; опубл. 20.04.2006 БИ №11.
6. Sorption recovery of radionuclides in supercritical and liquid carbon dioxide [Text] / A. Yu. Shadrin, D. N. Shafikov, **V.A. Kamachev** et al. // ISSF 2009. - 2009. - Pr.116. - P.264.
7. Study of Regularities of Uranium Oxides Dissolution in Compressed Freon HFC-134a containing TBP*HNO₃ Adduct [Text] / D. N. Shafikov, **V. A. Kamachev**, A. Yu. Shadrin et al. // 3d International ATALANTE Conference. - 2008. - on CD, O3_14.
8. Conversion of Oxide SNF in Nitrates and Extraction of Desired components with Solutions of TBP in Comressed Gasses[Text] / A. Yu. Shadrin, A. A. Murzin, **V.A. Kamachev** et al. // 3d International ATALANTE Conference. - 2008. - on CD, O1_20.
9. Конверсия и последующая экстракция соединений редкоземельных элементов растворами ТБФ во фреонах [Текст] / **В. А. Камачев**, А. Ю. Шадрин, Д. Н. Шафиков и др. // Международная конференция по химической технологии ХТ'07. Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции. - 2007. - Тезисы докладов. - Т.4. - С.139-141.
10. Экстракция урана трибутилфосфатом в среде жидких фреонов [Текст] / **В. А. Камачев**, Шадрин А. Ю., А. А. Мурзин и др. // Пятая Российская конференция по радиохимии. - 2006. - Тезисы Докладов. - С. 189.
11. Растворение ОЯТ и экстракция целевых компонентов в среде сжиженных газов и сверхкритических флюидов [Текст] / А. Ю. Шадрин, А. А. Мурзин, **В. А. Камачев** и др. // Пятая Российская конференция по радиохимии. - 2006. - Тезисы Докладов. - С.169.
12. Extraction of nitric acid by TBP solutions in freons [Text] / A. Shadrin, **V. Kamachev**, A. Murzin et al. // 8th International Conference on Supercritical fluids. - 2006. - P.272.
13. Extraction of uranyl nitrate by tributylphosphate solutions in medium of liquid freons and carbon dioxide [Text] / **V. Kamachev**, A. Shadrin, A. Murzin et al. // 10th International Symposium on Supercritical fluids. - 2005. - Pr5. - <http://www.isasf.net/Docs/Colmar> .
14. Dissolution of main components of spent nuclear fuel in condensed carbon dioxide [Text] / A. Shadrin, A. Murzin, **V. Kamachev** et al. // 2nd International Symposium, Super Green 2003. - 2003. - Abstracts. - P. 83.
15. Interaction of actinide oxides with acids in liquid and supercritical CO₂ [Text] / A. Shadrin, A. Murzin, **V. Kamachev** et al.// 2nd International Symposium, Super Green 2003. - 2003. - Abstracts. - P. 82.