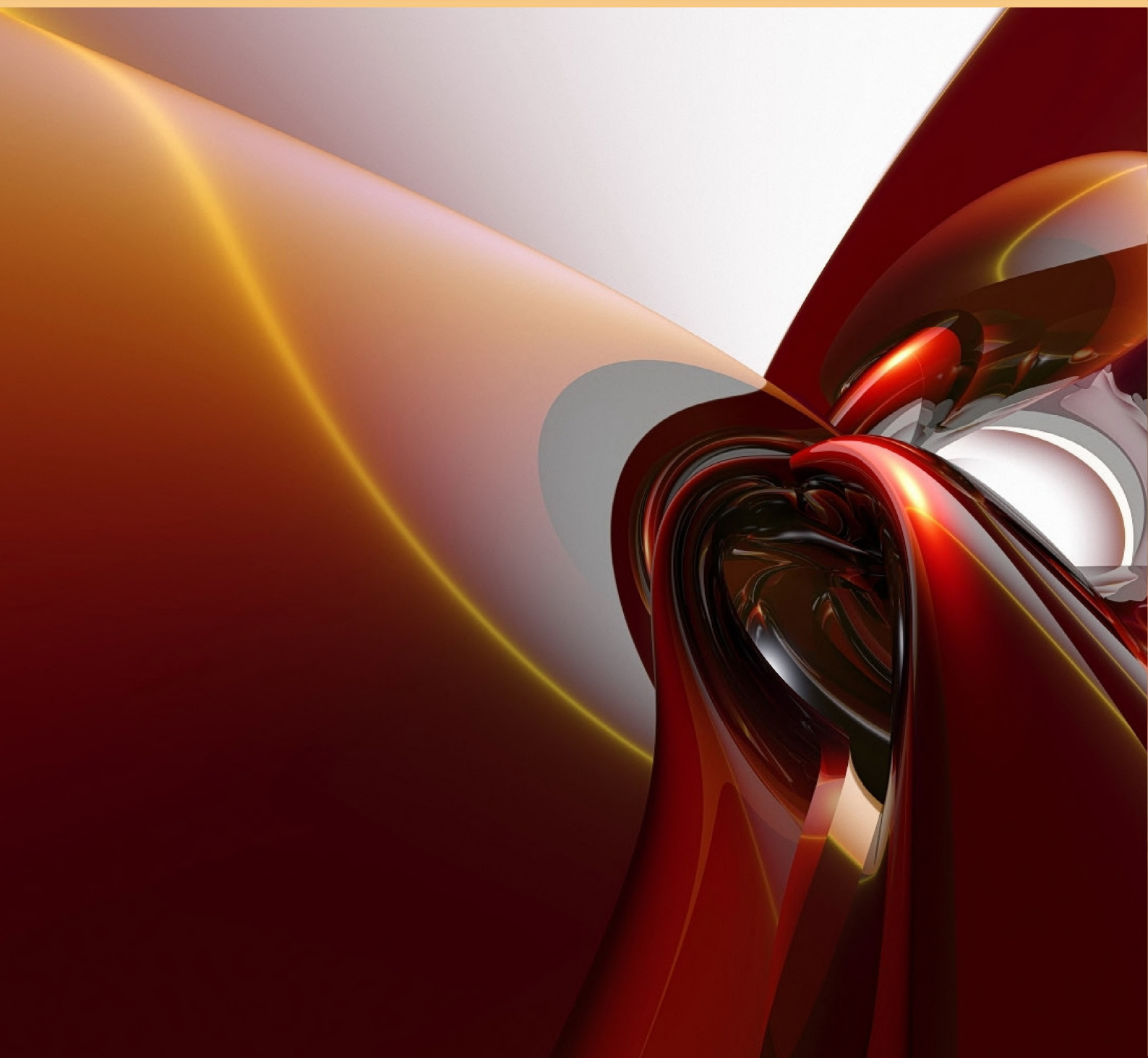


**В.А. Карелин**

# **ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**В.А. Карелин**

# **ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2020



УДК 621.039.59(075.8)  
ББК 31.46:35.36я73  
К22

**Карелин В.А.**

**К22** Экстракционная переработка облученного ядерного топлива : учебное пособие / В.А. Карелин ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 125 с.

ISBN 978-5-4387-0928-2

В пособии изложены основы процессов предварительной подготовки облученного ядерного топлива (ОЯТ) к экстракционной переработке. Приведено описание процессов транспортировки и хранения ОЯТ. Рассмотрены способы подготовки ОЯТ к экстракции. Изучены особенности процессов растворения ОЯТ без материала оболочки, совместного растворения топливных материалов и оболочек твэлов, а также конструкции аппаратов для растворения ядерного топлива.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики».

**УДК 621.039.59(075.8)**  
**ББК 31.46:35.36я73**

*Рецензенты*

Доктор технических наук, профессор СТИ НИЯУ МИФИ  
*В.Л. Софронов*

Кандидат технических наук  
генеральный директор ООО «НТЦ “Новые технологии”»  
*А.В. Дубровин*

**ISBN 978-5-4387-0928-2**

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020  
© Карелин В.А., 2020  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2020



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ВЫБОР ЭКСТРАГЕНТА И РАЗБАВИТЕЛЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ОЯТ .....	7
Контрольные вопросы и задания .....	10
2. ПРИМЕНЕНИЕ ТБФ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ .....	11
Контрольные вопросы и задания .....	18
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ТБФ .....	19
Контрольные вопросы и задания .....	31
4. ПОВЕДЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ТБФ .....	33
Контрольные вопросы и задания .....	38
5. РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТБФ .....	39
Контрольные вопросы и задания .....	49
6. СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ЭКСТРАКЦИОННЫХ УСТАНОВОК ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ .....	50
6.1. Установка в Ханфорде, США .....	52
6.2. Установка в Уиндскейле, Великобритания .....	53
6.3. Установка в Токай-Мура, Япония .....	53
6.4. Установка NFS, Уэст-Вэлли, США .....	54
6.5. Установка WAK, Карлсруэ, Германия .....	55
6.6. Установка BNFP, Барнуэлл, США .....	55
6.7. Установка NFRRC, Экссон, Ок-Ридж, США .....	57
6.8. Установка компании «Еврокемик», Моль, Бельгия .....	58
6.9. Установка GFK, Горлебен, Германия .....	62
6.10. Установка UP2, Франция, м. Аг .....	67
6.11. Удаление нептуния в отходы первого цикла .....	69
Контрольные вопросы и задания .....	70
7. ПРИМЕНЕНИЕ ТБФ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЭЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО УРАНА .....	72
Контрольные вопросы и задания .....	79
8. ПРИМЕНЕНИЕ ТБФ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ Th И $^{233}\text{U}$ .....	80
Контрольные вопросы и задания .....	87
9. ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ ТИПОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ .....	88
Контрольные вопросы и задания .....	99

10. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ .....	101
10.1. Сопоставительный анализ основного экстракционного оборудования .....	104
10.2. Экстракционные колонны .....	109
10.3. Смесители-отстойники .....	114
10.4. Центробежные экстракторы .....	115
Контрольные вопросы и задания .....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	121



## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире накоплено примерно 500 тыс. тонн керамического облученного ядерного топлива (ОЯТ). В этом топливе находится 3–3,5 % ценного компонента – изотопа урана  $^{235}\text{U}$ , который можно возвратить в процесс выработки электроэнергии в атомных реакторах. Поэтому вопрос переработки ОЯТ стоит очень остро.

Для переработки растворов ОЯТ широко применяют экстракционные процессы, интенсивно развивающиеся в последние годы во многих странах. Благодаря своей исключительной избирательности, скорости и простоте технологического оформления экстракционный метод регенерации ОЯТ в настоящее время считается наиболее совершенным.

Причиной успешного применения экстракционных процессов в технологии ОЯТ послужило в основном существование органических растворителей, позволяющих селективно извлекать ценные компоненты реакторного топлива (U, Pu, Th) с высокими коэффициентами очистки их от нежелательных примесей (продуктов деления, коррозии и т. п.).

Экстракционные процессы переработки радиоактивных растворов имеют преимущества перед использовавшимися ранее осадительными методами. Прежде всего, переход вещества в органическую фазу сравнительно мало зависит от исходной его концентрации и может быть осуществлен практически полностью даже из весьма разбавленных растворов, что позволяет извлекать микроколичества вещества без носителя. Экстракционное равновесие устанавливается, как правило, довольно быстро, и процесс протекает при умеренных температурах. Используется очень простое и компактное оборудование, которое должно обладать стойкостью к водным азотнокислым растворам и органическим растворителям. При экстракционной переработке резко сокращаются объемы сбросных высокоактивных растворов. Кроме того, в экстракционных процессах разделения веществ твердая фаза, как правило, не образуется. Наличие только жидких фаз позволяет легко осуществить экстракцию в виде высокопроизводительного противоточного процесса. Для регулирования параметров экстракции применяют современные системы контроля и управления.

В основе процесса экстракции лежит распределение вещества между двумя несмешивающимися или почти несмешивающимися жидкостями, которыми обычно являются водная и органическая фазы. Распределение вещества между двумя фазами характеризуется коэффициентом распределения.

Ядерный топливный цикл можно разделить по замыкающей части на два вида:





1) открытый ядерный топливный цикл – когда облученное топливо без извлечения воспроизводящих и делящихся нуклидов, таких как Th, U и Pu, после промежуточного хранения отправляют на долговременное хранение;

2) замкнутый (закрытый) ядерный топливный цикл – когда из облученного топлива извлекают воспроизводящие и делящиеся нуклиды с целью возврата их в ядерный топливный цикл.

Основной целью радиохимической переработки ОЯТ является очистка оставшегося и вновь накопленного ядерного топлива от радиоактивных продуктов деления и различных примесей. Кроме того, в ходе радиохимической переработки ядерного топлива осуществляется выделение других ценных элементов, используемых в промышленности, например нептуния, цезия, стронция и др. Все методы переработки ОЯТ объединяют в две группы: водные и неводные. Водные методы названы так потому, что их основой являются физико-химические процессы, протекающие в водных растворах.

Технологический процесс переработки отработавшего ядерного топлива включает:

- механическую фрагментацию (рубку) тепловыделяющей сборки и тепловыделяющих элементов с целью вскрытия топливного материала;
- растворение;
- чистку растворов балластных примесей;
- экстракционное выделение и очистку урана, плутония и других товарных нуклидов;
- выделение диоксида плутония, диоксида нептуния, гексагидрата нитрата уранила и октаоксида триурана урана;
- переработку растворов, содержащих другие радионуклиды, и их выделение.

Основным процессом выделения ценного компонента из раствора ОЯТ является экстракция. Особенности проведения этого процесса посвящено настоящее учебное пособие.



## 1. ВЫБОР ЭКСТРАГЕНТА И РАЗБАВИТЕЛЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ОЯТ

Успех применения экстракционных методов во многом определяется выбором экстрагента. Органические растворители значительно различаются по своей способности экстрагировать соли металлов из водных растворов. Чтобы соли металлов извлекались экстрагентом в органическую фазу, необходимо преодоление электростатического взаимодействия в водной фазе за счет возникновения хотя бы слабой химической связи экстрагента с извлекаемым соединением и образование растворимых в органической фазе незаряженных координационных соединений этих солей с растворителем. Уран и другие актиноиды легко образуют подобные координационные соединения и эффективно экстрагируются многими органическими соединениями.

Экстракционная способность растворителя зависит от его строения. Замена алкильных радикалов более электрофильными группировками приводит к уменьшению основности растворителя и его экстракционной способности.

Наиболее эффективными экстрагентами для урана, например, являются кетоны, затем, в порядке убывания экстракционной способности, следуют простые эфиры, сложные эфиры, спирты, альдегиды и нитропарафины. Углеводороды и галогенидные производные углеводородов практически не обладают экстракционными свойствами.

Таким образом, при выборе экстрагента одним из наиболее важных факторов является его экстракционная способность, показателем которой может служить значение коэффициента распределения извлекаемого компонента. Для данной экстракционной системы коэффициент распределения зависит от температуры, состава водной и органической фаз, но не зависит от объема каждой фазы.

Необходимо учитывать также и легкость извлечения вещества из органической фазы при реэкстракции, поэтому химическая связь экстрагента с извлекаемым соединением должна быть достаточно слабой (энергия взаимодействия менее 42 кДж/моль).

Другим важным фактором при выборе экстрагента является его избирательность, так как при разделении двух веществ для селективного извлечения одного из них в органическую фазу необходимо резкое различие в их коэффициентах распределения. Другими словами, необходимо, чтобы коэффициент разделения, представляющий собой отношение коэффициентов распределения этих веществ

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$



был более единицы. Для технологического применения процесса экстракции желательно, чтобы коэффициент разделения был не менее десяти.

Растворители, проявляющие склонность к комплексообразованию, – слабо полярные вещества. Чем больше полярность растворителя, тем больше и его комплексообразующая, т. е. экстракционная способность, но при этом он тем больше растворяется в воде [1]. Чтобы избежать больших потерь экстрагента с водными растворами, используют в основном слаборастворимые в воде растворители. Растворимость в воде органических растворителей, как правило, уменьшается с увеличением длины цепи. Важное значение при выборе экстрагента имеет его плотность, которая должна заметно отличаться от плотности воды, так как чем больше разность в плотностях экстрагента и водного раствора, тем более быстро и полно происходит разделение фаз после контактирования. Разность в плотностях должна быть не менее 0,05–0,1 г/см<sup>3</sup>. Скорость расслаивания водной и органической фаз, зависящая также и от вязкости экстрагента, не должна превышать 2–3 мин.

Для уменьшения плотности и вязкости экстрагента к нему добавляют инертные разбавители – несмешивающиеся с водой жидкости, хорошо растворяющие экстрагент. В качестве разбавителей используют различные углеводороды. Главные требования при выборе разбавителя – его инертность по отношению к применяемым химическим реагентам и относительно высокая температура вспышки. Желательно, чтобы он был дешевым и нетоксичным.

Для уменьшения потерь экстрагент должен быть относительно нелетучим и, учитывая требования техники безопасности, невоспламеняющимся, взрывобезопасным и нетоксичным. Определенные требования предъявляются и к устойчивости экстрагента по отношению к используемым химическим реагентам, в первую очередь к азотной кислоте, и к радиационному воздействию. Кроме того, экстрагент должен быть дешевым, иметь низкую коррозионную способность и легко регенерироваться.

В настоящее время для переработки ОЯТ на большинстве заводов, использующих жидкостную экстракцию, применяют в основном кислородсодержащие растворители типа кетонов или эфиров, а также амины. Все они в той или иной степени отвечают описанным требованиям [2]. В табл. 1.1 приведены некоторые свойства растворителей, применяющихся в процессах переработки ОЯТ.

Таблица 1.1

## Физико-химические свойства органических растворителей

Растворитель	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, сПз (20 °С)	Растворимость в воде, г/л (25 °С)	Растворимость воды в растворителе, г/л (25 °С)
Трибутилфосфат (ТБФ)	289	146,1	0,973	3,32	0,39	64
Ди-2-этилгексилфосфорная кислота	85	475,0	0,975	4,22	0,12	–
Третичные амины (например, триоктиламин)	340	145	0,82	–	0,007	–
Метилизобутилкетон (гексон)	115,9	27,2	0,80	0,546	20	22
Дибутилкарбитол (бутекс)	255	126,7	0,884	2,39	2,7	10,4

В настоящее время для проведения экстракционных процессов применяют колонные аппараты. Для определения высоты колонных экстракторов необходимо рассчитать число теоретических ступеней. Это можно сделать либо аналитически, либо графически, применив метод Мак-Кеба и Тиле. Для этого используют приведенную на рис. 1.1 зависимость изменения концентрации извлекаемых компонентов в органической фазе от изменения их концентрации в водной фазе.

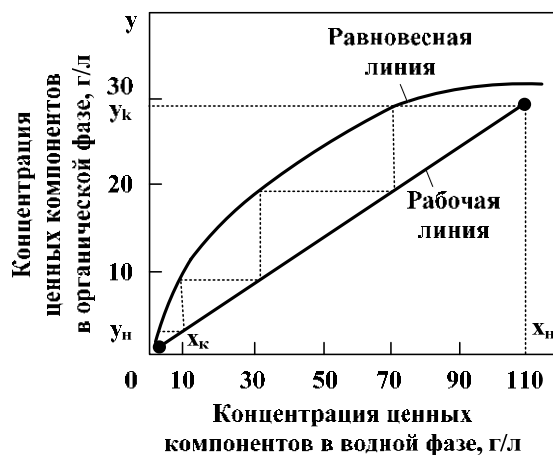


Рис. 1.1. Графический метод Мак-Кеба и Тиле определения необходимого числа теоретических ступеней экстракции

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Дайте определение понятию «коэффициент разделения». Выразите данный коэффициент через коэффициенты распределения двух компонентов.
2. Как изменяется растворимость в воде органических растворителей с увеличением длины углеводородной цепи?
3. Какими параметрами определяется скорость расслаивания водной и органической фаз?
4. Какие требования предъявляются к растворителям в процессе экстракции?
5. Как рассчитать число теоретических ступеней в процессе экстракции?



## 2. ПРИМЕНЕНИЕ ТБФ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Экстракционный метод переработки ОЯТ с применением ТБФ в качестве экстрагента в настоящее время стал классическим. Его используют в промышленных масштабах на большинстве радиохимических заводов. Большой опыт работы, накопленный за многие годы, подтвердил преимущества этого метода перед другими методами переработки.

Широкое применение ТБФ обусловлено в первую очередь его высокой экстракционной способностью по отношению к актинидным элементам, коэффициенты распределения которых достаточно велики. Это позволяет осуществлять процесс экстракции в заметно меньших по объему аппаратах, а следовательно и более экономично, и получать при этом более высокую степень очистки от осколочных элементов.

Другое экономическое преимущество ТБФ состоит в том, что при применении ТБФ в качестве высаливателя используют азотную кислоту, которую можно легко регенерировать с помощью простой дистилляции. Этим методом можно извлечь до 80 % кислоты, достаточно хорошо очищенной от продуктов деления [3]. Использование такого метода регенерации  $\text{HNO}_3$  позволяет, кроме того, значительно уменьшить объемы сбросных высокоактивных отходов, что также существенно сказывается на экономичности процесса, так как хранение и переработка этих отходов – довольно дорогостоящие операции. Низкая летучесть и высокая температура вспышки являются другими ценными качествами ТБФ.

К недостаткам ТБФ относится его значительная вязкость (3,32 сПз) и плотность, близкая к плотности воды, что затрудняет разделение фаз при экстракции. Для получения органической фазы с приемлемой вязкостью, плотностью и поверхностным натяжением ТБФ обычно разбавляют подходящим разбавителем.

В качестве разбавителя ТБФ используют как различные индивидуальные углеводороды, так и их смеси. Чаще всего применяют различные смеси предельных углеводородов (содержащих 12–14 атомов углерода), сходные по своим физическим свойствам со свойствами технического керосина – хорошо очищенной фракцией нефти, кипящей при 190–240 °С. В зависимости от условий очистки в промышленности выпускаются различные сорта углеводородных разбавителей, имеющие свои коммерческие названия (амско 125-82 и 125-15, ультрасен, шелл-2342 и др.). В России применяют разбавители марок РЭД-1, РЭД-2, РЭД-3 (разбавитель экстракционный деароматизированный), РЖ (разбавитель жидкостный) и изопар-М (изопарафин-М, тетраэтилен) [4].

Следует иметь в виду, что при добавлении углеводородного разбавителя в ТБФ одновременно с улучшением гидродинамических свойств экстрагента уменьшается его температура вспышки.



В качестве разбавителя ТБФ возможно применение и тетрахлорида углерода ( $\text{CCl}_4$ ), основное преимущество которого по сравнению с предельными углеводородами состоит в его невоспламеняемости и взрывобезопасности, но он токсичен [5].

Доля разбавителя в экстрагенте различна и колеблется в широких пределах – от 60 до 98 %. Степень разбавления ТБФ и тип разбавителя влияют как на растворимость ТБФ в воде и воды в ТБФ, так и на его экстракционные свойства. Взаимная растворимость водной и органической фаз друг в друге уменьшается при наличии в водных растворах азотной кислоты и нитратов различных металлов, в том числе и уранилнитрата.

Для всех разбавителей имеет место снижение коэффициента распределения экстрагируемого соединения при уменьшении концентрации ТБФ (табл. 2.1). Кроме того, на величины коэффициентов распределения заметно влияет также природа разбавителя (табл. 2.2).

Таблица 2.1

*Влияние концентрации ТБФ в разбавителе (гептан) на экстракцию нитратов  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ , циркония и  $\text{Ce}^{3+}$  (концентрация  $\text{HNO}_3$  в равновесном водном растворе  $\sim 3 \text{ M}$ )*

Нитрат	Коэффициент распределения при различной концентрации ТБФ, % об.			
	5	10	20	40
$\text{UO}_2^{2+}$	3,8	8,25	–	–
$\text{Pu}^{4+}$	0,9	3,1	6,4	14,4
$\text{Zr}^{4+}$	0,007	0,026	0,07	0,17
$\text{Ce}^{3+}$	–	0,002	0,016	–

Таблица 2.2

*Влияние разбавителя на экстракцию нитратов  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ , циркония и  $\text{Ce}^{3+}$  10 %-м раствором ТБФ (концентрация  $\text{HNO}_3$  в равновесном водном растворе  $\sim 3 \text{ M}$ )*

Разбавитель	Коэффициент распределения			
	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$
Бензол	24,8	6,3	0,048	0,0023
Гептан	8,25	1,64	0,026	0,002
Декан	8,9	–	0,032	0,0021
Тетрахлорид углерода	13,6	–	–	–
Хлороформ	0,96	–	–	–



Влияние природы разбавителя на процесс экстракции связано как с его физическими свойствами, так и с различным характером его взаимодействия с молекулами ТБФ и сольвата экстрагируемого вещества [6]. Наличие таких взаимодействий приводит к тому, что природа разбавителя существенно сказывается на характере отклонения коэффициентов распределения от идеального закона распределения. Для растворов ТБФ в малополярных разбавителях при экстракции соединений, образующих негидратированные металлосольваты типа  $Me^{n+}(NO_3)_n \cdot m$  ТБФ, характерно только положительное отклонение от идеального закона распределения.

Существенным фактором является поведение ТБФ и разбавителя при взаимодействии с высокоактивными азотнокислыми растворами.

ТБФ представляет собой сложный эфир фосфорной кислоты и бутанола и может гидролизаться как в кислой, так и в щелочной среде, что является серьезным недостатком ТБФ. В кислых растворах происходит разрыв углерод-кислородных связей ТБФ с постепенным отщеплением молекул бутанола и образование, соответственно, дибутилфосфата (ДБФ), монобутилфосфата (МБФ) и в конечном счете фосфорной кислоты [7]. В основном образуется ДБФ и в 6–10 раз меньше МБФ, причем эти реакции протекают как в водной, так и в органической фазах.

Скорость гидролиза ТБФ с повышением температуры заметно увеличивается. В то же время с увеличением доли разбавителя в экстрагенте скорость гидролиза ТБФ уменьшается. Кроме того, на скорость гидролиза влияют и такие факторы, как тип разбавителя, присутствие воздуха, а также радиационное воздействие.

Продукты гидролиза вызывают некоторые осложнения в процессах экстракционной переработки ОЯТ растворами ТБФ.

Присутствие ДБФ уже при концентрации  $\sim 10^{-4}$  М заметно способствует усилению экстракции циркония и в меньшей степени ниобия, которые образуют с ДБФ прочные комплексные соединения. При реэкстракции эти соединения в основном переходят в водную фазу, но частично удерживаются в органической фазе. В то же время на экстракцию рутения, церия, цезия и других продуктов деления присутствие ДБФ в таких концентрациях не оказывает существенного влияния [8]. Кроме того, ДБФ образует очень прочные комплексные соединения как с ураном, так и с  $Pu^{4+}$ , которые также обладают большим сродством с органической фазой, что приводит к потерям урана и плутония при реэкстракции.

МБФ образует с ураном соединение, которое обладает большим сродством с водной фазой, поэтому при экстракции возможны потери урана с рафинатом. С  $Pu^{4+}$  МБФ образует соединение, которое плохо





растворимо и в органических, и в водных растворах, что может также стать причиной потерь плутония.

С увеличением концентрации ДБФ и циркония возможно образование осадка, приводящее к возникновению стойких эмульсий и межфазных пленок, осложняющих экстракционный процесс.

Труднорастворимые соединения с продуктами разложения ТБФ могут образовывать и другие элементы, например палладий, который содержится в значительных количествах в ОЯТ с высоким выгоранием (для твэлов РБН – до 5 кг/т).

Углеводородные разбавители в контакте с  $\text{HNO}_3$  при повышенной температуре частично подвергаются окислению и нитрованию. В результате образуются соединения с карбонильными и карбоксильными группами и различные нитропроизводные углеводородов. Образование некоторых нитросоединений и особенно нитрозосоединений нежелательно, так как в их присутствии увеличивается экстракция продуктов деления и ухудшается коэффициент очистки.

Действие радиоактивного излучения на растворы ТБФ в разбавителе, контактирующие с азотнокислыми водными растворами, – очень сложный и не полностью изученный процесс. В результате происходящих превращений увеличивается степень разложения как ТБФ, так и разбавителя.

В настоящее время считается общепризнанным, что при радиолизе ТБФ в предельных углеводородах в присутствии  $\text{HNO}_3$ , кроме ДБФ, МБФ и других продуктов гидролиза ТБФ, образуются также кетоны, карбоновые кислоты, нитроэфиры, алкилнитраты, гидроксамовые и нитриловые кислоты и некоторые другие, пока не идентифицированные вещества. Кроме того, возможно образование полимеров, состав которых точно не установлен, а при очень больших дозах облучения – газообразных продуктов, состоящих из водорода, углеводородов с  $\text{C}_4$ - $\text{C}_4$ , оксидов азота, оксида и диоксида углерода.

При этом состав образующихся продуктов и их выход при радиолизе растворов ТБФ будет зависеть от использованного разбавителя, так как скорость разложения ТБФ в различных разбавителях изменяется в широких пределах.

В присутствии алифатических углеводородов наблюдается, хотя и незначительное, уменьшение радиационной устойчивости ТБФ. В то же время ароматические углеводороды оказывают защитное влияние на молекулы ТБФ. В результате снижается количество кислых алкилфосфатов.

Влияние облучения на устойчивость растворов ТБФ в различных разбавителях показано на рис. 2.1. О степени разложения экстрагента при облучении можно судить по возрастающей экстракции циркония с увеличением дозы облучения.

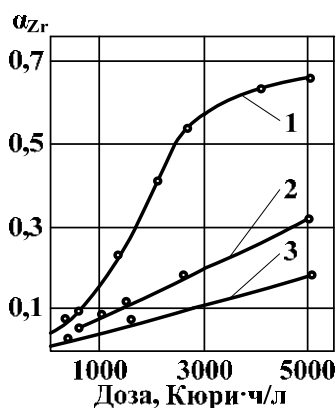


Рис. 2.1. Зависимость коэффициента распределения циркония от дозы облучения при экстракции ТБФ в присутствии урана:  
1 – ТБФ в  $\text{CCl}_4$ ; 2 – ТБФ в керосине; 3 – ТБФ в полиалкилбензоле

Под действием излучения вместе с разложением ТБФ протекает процесс разложения разбавителя. В результате разложения  $\text{CCl}_4$  под действием излучения при контакте его с водными растворами образуется соляная кислота  $\text{HCl}$ . Выход  $\text{Cl}$ -ионов при облучении 30 % раствора ТБФ в  $\text{CCl}_4$  составляет 25–50 атомов на 100 эВ. При радиационном воздействии излучения на углеводородный разбавитель образуются ненасыщенные углеводороды, которые полимеризуются, а при большой дозе облучения выделяются и газообразные продукты [9]. Наличие ненасыщенных соединений при контакте с водными растворами азотной кислоты приводит, как указывалось выше, к образованию различных нитро-, нитрозо- и карбонильных соединений, а также карбоновых кислот, являющихся сильными комплексообразователями, которые увеличивают экстракцию продуктов деления. Следовательно, состав углеводородного разбавителя является важным фактором, влияющим на качество очистки при экстракции.

Из всех испытанных индивидуальных углеводородов (*n*-парафины, *изо*-парафины, ароматические углеводороды, олефины и др.) наибольшей устойчивостью к действию  $\text{HNO}_3$  и радиации обладают *n*-парафины состава  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{14}$ . Стабильность всех других углеводородов значительно ниже, чем у керосина, и присутствие их в разбавителе нежелательно.

Для удаления из углеводородного разбавителя непредельных соединений можно предварительно обработать его 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50 °С. Этот метод нельзя применять для растворов ТБФ в углеводородном разбавителе, так как ТБФ растворим в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В настоящее время на промышленных предприятиях используется разбавитель, состоящий из очищенной смеси *n*-парафинов. Такой разбавитель, получаемый, например, из нефтяных дистиллятов с помощью молекулярных сит, обладает более высокой устойчивостью, чем очищенный керосин.

Хорошую устойчивость показал применяемый в России сульфированный синтин – синтезированная смесь парафинов, содержащая 90 % *n*-парафинов и 10 % *изо*-парафинов, с температурой кипения 170–270 °С.

На заводах в Маркуле и Саванна-Ривере в качестве разбавителя ТБФ используют синтетический продукт – гидрированный тетрапропилен (изопарафин-М), состоящий в основном из *n*-додекана и обладающий хорошей радиационной стойкостью. Его свойства: плотность 0,746 г/см<sup>3</sup>, температура кипения 216 °С, температура вспышки 73,9 °С. *n*-Додекан считается в настоящее время одним из наиболее стабильных разбавителей, но он имеет высокую стоимость.

Применение более стабильных разбавителей позволяет в значительной степени улучшить очистку ценных компонентов от продуктов деления [10]. При радиационном воздействии на растворы ТБФ в таких чистых разбавителях в присутствии HNO<sub>3</sub> разложение ТБФ может более существенно влиять на процесс экстракции, чем радиолиз разбавителя, так как количество образующихся нитросоединений за счет радиолиза ТБФ соизмеримо или даже превышает количество нитросоединений за счет разложения, например, сульфированного синтина или *n*-додекана (табл. 2.3).

Таблица 2.3

*Накопление продуктов радиолиза ТБФ и разбавителя при облучении дозой 29,6 Вт·ч/л (при контактировании с 3 М HNO<sub>3</sub>)*

Реагент	Количество молекул на 100 эВ			
	Нитросоединения	Эфиры		Карбоновые кислоты
		HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	
<i>n</i> -Додекан	0	0	0,27	1,02
Сульфированный синтин	0,1	0	0,33	1,2
ТБФ в сульфированном синтине	0,23	0	0,21	1,14

Растворы ТБФ в разбавителе разрушаются только при больших дозах радиационного облучения. Причем разложение будет зависеть как от интегральной дозы облучения, полученной экстрагентом, так и от мощности дозы. Необходимо учитывать, что при проведении исследований радиационной стойкости растворов ТБФ в разбавителе в большинстве случаев облучение было значительно сильнее, чем в реальном процессе переработки ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах, и даже больше, чем облучение в единичном цикле переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

Поведение урана и плутония при экстракции растворами ТБФ в керосине практически не изменяется при дозе облучения 0,2–2,0 Вт·ч/л. При повышении дозы до 4,3 Вт·ч/л в органической фазе оставалось 0,02 %

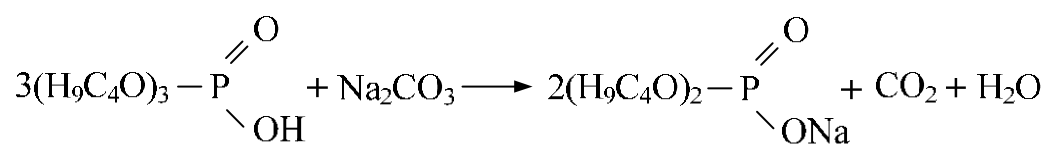


урана и 0,3 % плутония. Облучение растворов ТБФ в сульфированном синтине показало, что, хотя влияние ДБФ и МБФ на экстракцию циркония и рутения сказывается уже при дозе в 1 Вт·ч/л, проведение процесса экстракции возможно вплоть до интегральной дозы облучения 200 Вт·ч/л. При этом за счет накопления в органической фазе продуктов разложения экстрагента могут образовываться весьма плотные эмульсии, которые существенно влияют на скорость расслаивания фаз.

Таким образом, образующиеся под действием излучения продукты разложения ТБФ и разбавителя существенно ухудшают процесс экстракции: уменьшают коэффициенты очистки ценных компонентов от примесей, ухудшают разделение фаз, увеличивают потери ценных металлов и повышают уровень активности в рециркулирующем экстрагенте.

Воспрепятствовать этим нежелательным явлениям можно снижением активности исходного водного раствора, использованием более чистого экстрагента и удалением продуктов разложения из органической фазы.

Наиболее распространенным методом регенерации экстрагента является щелочная или карбонатная промывка экстрагента с последующей его обработкой азотной кислотой [11]. При промывке экстрагента раствором соды удаляются в основном продукты разложения ТБФ – дибутилфосфорная и монобутилфосфорная кислоты в виде хорошо растворимых в воде натриевых солей:



При низких дозах облучения такой обработки экстрагента достаточно для его повторного использования в процессе практически с первоначальной эффективностью.

Однако полностью восстановить свойства экстрагента (особенно при повышении дозы облучения) не удастся, и постепенно в нем накапливаются продукты разложения ТБФ и разбавителя. Поэтому после нескольких десятков циклов часть экстрагента выводят из системы и заменяют свежим; выведенную часть экстрагента либо сжигают, либо регенерируют другими методами.

Для повышения эффективности очистки промывку экстрагента можно проводить щелочными или карбонатными растворами, содержащими перманганат калия. В результате такой обработки бутиловый спирт разрушается до масляной кислоты, которая в виде соли также переходит в раствор. Кроме того, при щелочно-перманганатной очистке экстрагента удаляются не только продукты разложения ТБФ, но и частично продукты разложения разбавителя в результате сорбции их на образующемся диоксиде марганца.



Для регенерации экстрагента можно использовать и вакуумную дистилляцию, при которой происходит очистка ТБФ и разбавителя от большинства продуктов их разложения, менее летучих при температуре 160 °С и давлении 55–60 мм рт. ст.

Для очистки ТБФ и разбавителя от наиболее трудно удаляемых продуктов разложения – нитросоединений – можно использовать промывку экстрагента этаноламином, который с нитропарафинами образует соли, хорошо растворимые в аминной фазе [12]. Из табл. 2.4 видно, что при обработке экстрагента этаноламином происходит наиболее эффективная очистка от продуктов разложения. Однако стоимость такой обработки очень велика, так как используется дорогой экстрагент – этаноламин.

Таблица 2.4

*Коэффициенты очистки растворов ТБФ в углеводородном разбавителе от лигандов*

Способ обработки	Коэффициент очистки
Вакуумная дистилляция	3
Промывка	
100%-м этаноламином	20–40
20%-м этаноламином	4
0,23 М $\text{KMnO}_4$ + 0,25 М $\text{Na}_2\text{CO}_3$	10–15
10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 М $\text{Na}_2\text{CO}_3$	20

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Охарактеризуйте требования, предъявляемые к ТБФ в процессе экстракции.
2. Как влияет концентрация ТБФ в разбавителе на экстракционные свойства уранилнитрата, плутония, циркония и церия?
3. Какие продукты образуются в процессе радиационного разложения ТБФ и как они влияют на ход процесса экстракции?
4. Покажите зависимость коэффициента распределения циркония от дозы облучения при экстракции ТБФ в присутствии урана и использовании различных разбавителей.
5. В чем состоит влияние разбавителей на процесс экстракции ТБФ и какие продукты радиолиза накапливаются в органической фазе?
6. Какие реагенты используют в процессе отмытки ТБФ от продуктов радиолиза? Напишите уравнение взаимодействия дибутилфосфорной кислоты с этими реагентами.
7. Как зависят коэффициенты очистки растворов ТБФ в углеводородном разбавителе от состава лигандов?

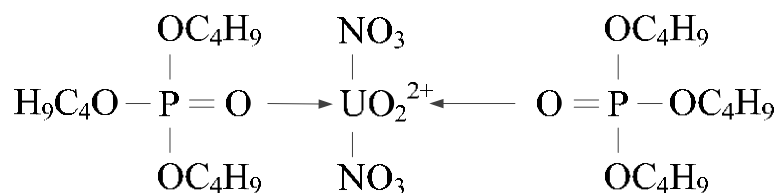


### 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ТБФ

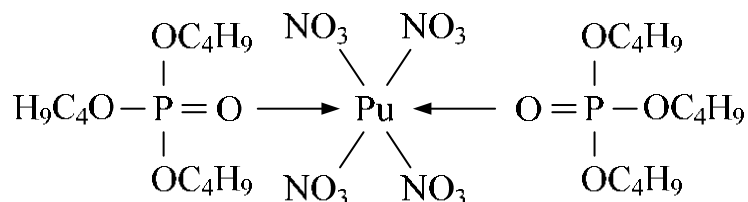
Впервые ТБФ был использован для экстракции  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ , а затем нитратов Th, U, Pu и других актинидов.

ТБФ является практически неионизированным растворителем (диэлектрическая постоянная составляет примерно 8), поэтому он хорошо экстрагирует те соединения, которые легче ассоциируются в молекулы. Растворимость таких соединений в ТБФ обусловлена образованием сольватов – комплексных соединений нейтральных негидратированных молекул экстрагируемого вещества с молекулами ТБФ.

Исключительная склонность ТБФ к сольватации является результатом его высокой донорной способности, связанной с наличием фосфорильной группы ( $\text{P}=\text{O}$ ), в состав которой входит основной атом кислорода, отличающийся хорошей пространственной (стерической) доступностью. Сольватация солей ТБФ происходит за счет присоединения молекул ТБФ к катиону соли. Уранилнитрат с ТБФ образует комплекс:

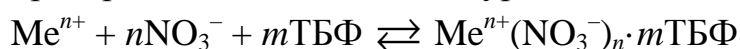


Структуру сольвата  $\text{Pu}^{4+}$  с ТБФ можно представить следующим образом:



Причиной селективной экстракции ТБФ нитратов U, Pu, Th и др. является, с одной стороны, значительная способность ионов этих элементов координировать нитрат-ионы (значения констант комплексообразования изменяются в пределах 0,1–10), с другой – высокие константы экстрагирования.

При экстракции нитратов урана и плутония ТБФ происходит образование негидратированных сольватов по уравнению:





Константу равновесия этой реакции можно записать в виде

$$K = \frac{[\text{Me}^{n+}(\text{NO}_3^-)_n \cdot m\text{ТБФ}] \cdot \gamma_c}{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^n \cdot [\text{ТБФ}]^m \cdot \gamma_{\pm}^{n+1} \cdot \gamma_{\tau}^m},$$

где  $[\text{Me}^{n+}(\text{NO}_3^-)_n \cdot m\text{ТБФ}]$  – концентрация сольвата в органической фазе;

$\gamma_c$  – коэффициент активности сольвата;

$[\text{Me}^{n+}]$  и  $[\text{NO}_3^-]$  – концентрации металла и нитрат-иона в водной фазе;

$\gamma_{\pm}$  – средний коэффициент активности ионов в водной фазе;

$[\text{ТБФ}]$  – концентрация свободного ТБФ;

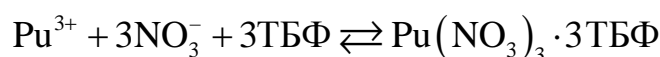
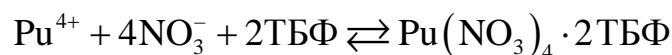
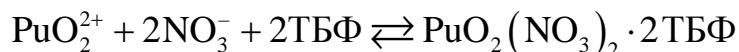
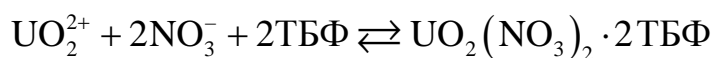
$\gamma_{\tau}$  – коэффициент активности ТБФ.

Отсюда коэффициент распределения металла

$$\alpha_{\text{Me}} = K \cdot [\text{NO}_3^-]^n \cdot \gamma_{\pm}^{n+1} \cdot [\text{ТБФ}]^m \cdot \frac{\gamma_{\tau}^m}{\gamma_c} = \tilde{K} \cdot [\text{NO}_3^-]^n \cdot [\text{ТБФ}]^m,$$

где  $\tilde{K}$  – кажущаяся константа равновесия.

Экстракция нитратов уранила и плутония ТБФ описывается уравнениями:



В соответствии с приведенными уравнениями зависимости между коэффициентами распределения и константами равновесия соответствующих реакций имеют вид:

$$\alpha_{\text{UO}_2^{2+}} = K_1 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot \gamma_{\pm}^3 \cdot [\text{ТБФ}]^2 \cdot \frac{\gamma_m^2}{\gamma_c} = \tilde{K}_1 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2$$

$$\alpha_{\text{PuO}_2^{2+}} = K_2 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot \gamma_{\pm}^3 \cdot [\text{ТБФ}]^2 \cdot \frac{\gamma_m^2}{\gamma_c} = \tilde{K}_2 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2$$

$$\alpha_{\text{Pu}^{4+}} = K_3 \cdot [\text{NO}_3^-]^4 \cdot \gamma_{\pm}^5 \cdot [\text{ТБФ}]^2 \cdot \frac{\gamma_m^2}{\gamma_c} = \tilde{K}_3 \cdot [\text{NO}_3^-]^4 \cdot [\text{ТБФ}]^2$$

$$\alpha_{\text{Pu}^{3+}} = K_4 \cdot [\text{NO}_3^-]^3 \cdot \gamma_{\pm}^4 \cdot [\text{ТБФ}]^3 \cdot \frac{\gamma_m^3}{\gamma_c} = \tilde{K}_4 \cdot [\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\text{ТБФ}]^3$$



Необходимо обратить внимание на то, что если  $\text{Pu}^{6+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  экстрагируются ТБФ легко, то  $\text{Pu}^{3+}$  имеет очень низкий коэффициент распределения [13]. При этом порядок экстракции плутония в различных валентных состояниях соответствует комплексообразующей способности его ионов:  $\text{Pu}^{4+} > \text{PuO}_2^{2+} \gg \text{Pu}^{3+}$ . Так, при экстракции 30%-м раствором ТБФ в керосине из растворов уранилнитрата с концентрацией по металлу 200 г/л и 3 М  $\text{HNO}_3$  коэффициенты распределения плутония, находящегося в различных валентных состояниях (при 60 % насыщении ТБФ по урану и температуре 25 °С), будут иметь следующие значения:  $\text{Pu}^{4+} - 1,55$ ;  $\text{PuO}_2^{2+} - 0,62$ ;  $\text{Pu}^{3+} - 0,008$  (коэффициент распределения для уранилнитрата в этих условиях 8,1).

Таким образом, успешное разделение урана и плутония экстракцией ТБФ определяется в первую очередь окислительно-восстановительным потенциалом водной фазы, величина которого должна обеспечивать поддержание плутония в четырехвалентном состоянии при экстракции и в трехвалентном – при реэкстракции.

Приведенные выше уравнения показывают, что экстракция плутония и урана зависит прежде всего от концентрации нитрат-иона в водной фазе и от концентрации ТБФ в разбавителе.

С повышением концентрации ТБФ увеличиваются количества урана и плутония, переходящих в органическую фазу.

На рис. 3.1 и 3.2 показано распределение нитратов  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  при экстракции различными растворами ТБФ в разбавителе. Распределение урана и плутония в процессе реэкстракции происходит одинаково.

Такой вид зависимостей объясняется уменьшением эффективных констант равновесия в процессе экстракции при увеличении концентрации урана (или плутония) в органической фазе за счет значительного отклонения свойств органической фазы от идеальных растворов. Это приводит к тому, что коэффициент распределения  $\alpha$  будет пропорционален квадрату концентрации свободного ТБФ только при низких значениях концентраций экстрагируемого соединения. При высоких концентрациях урана или плутония зависимость  $\alpha$  от концентрации свободного ТБФ приближается к линейной, т. е. наблюдается падение коэффициентов распределения, или «самовытеснение» соли из экстрагента.

При переходе от одной степени разбавления к другой необходимо учитывать, что система ТБФ–разбавитель не обладает свойствами идеального раствора. В данном случае это способствует процессу экстракции, т. е. эффективные константы равновесия при экстракции увеличиваются с ростом степени разбавления. Например, средние значения эффективной константы ( $\bar{K}$ ) при экстракции уранилнитрата из 0,05 М по  $\text{HNO}_3$  равновесного водного раствора 100, 50, 40, 30, 20 и 10%-ми рас-



творами ТБФ в углеводородном разбавителе составляют соответственно 30, 51, 53, 63, 66 и 79.

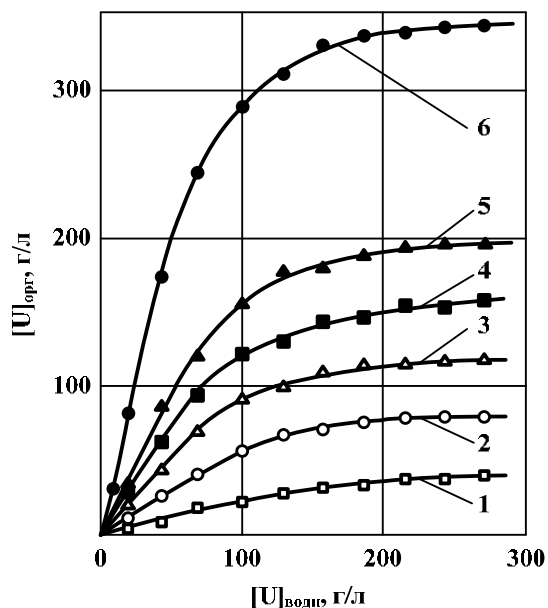


Рис. 3.1. Распределение уранилнитрата между водной фазой и ТБФ в керосине.

Концентрация ТБФ:

1 – 10 %; 2 – 20 %; 3 – 30 %; 4 – 40 %;  
5 – 50 %; 6 – 100 %

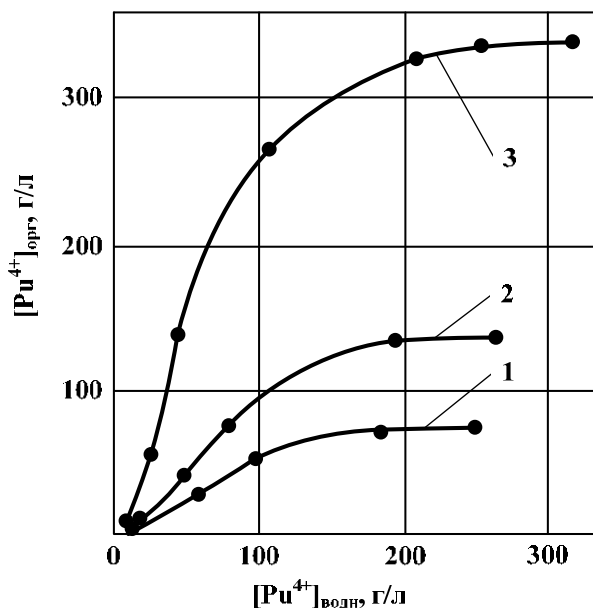


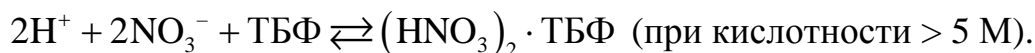
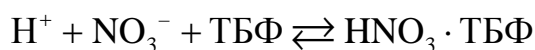
Рис. 3.2. Влияние разбавления на распределение нитрата  $Pu^{4+}$  при экстракции ТБФ в бензоле.

Концентрация ТБФ:

1 – 20 %; 2 – 40 %; 3 – 100 %

Присутствующая в водном растворе  $HNO_3$  оказывает значительное влияние на экстракцию уранилнитрата и нитрата плутония ТБФ.  $HNO_3$  служит поставщиком нитрат-ионов, поэтому выступает в роли высаливателя для  $UO_2(NO_3)_2$  и  $Pu(NO_3)_4$ .

В то же время  $HNO_3$  сама экстрагируется ТБФ. Поведение  $HNO_3$  при экстракции описывается уравнениями:



Коэффициенты распределения соответственно равны:

$$\alpha_1 = K_1 \cdot [NO_3^-] \cdot \gamma_{\pm}^2 \cdot [\text{ТБФ}] \cdot \frac{\gamma_m}{\gamma_c} = \tilde{K}_1 \cdot [NO_3^-] \cdot [\text{ТБФ}]$$

$$\alpha_2 = K_2 \cdot [NO_3^-]^2 \cdot \gamma_{\pm}^4 \cdot [\text{ТБФ}] \cdot \frac{\gamma_m}{\gamma_c} = \tilde{K}_2 \cdot [NO_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]$$

Кажущиеся константы  $\tilde{K}$  равновесия  $HNO_3$  при экстракции ТБФ составляют:  $\tilde{K}_1 = 0,2$  и  $\tilde{K}_2 = 0,002$ .

Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на экстракцию плутония и урана, добавляемых в раствор в небольших концентрациях, показано на рис. 3.3.

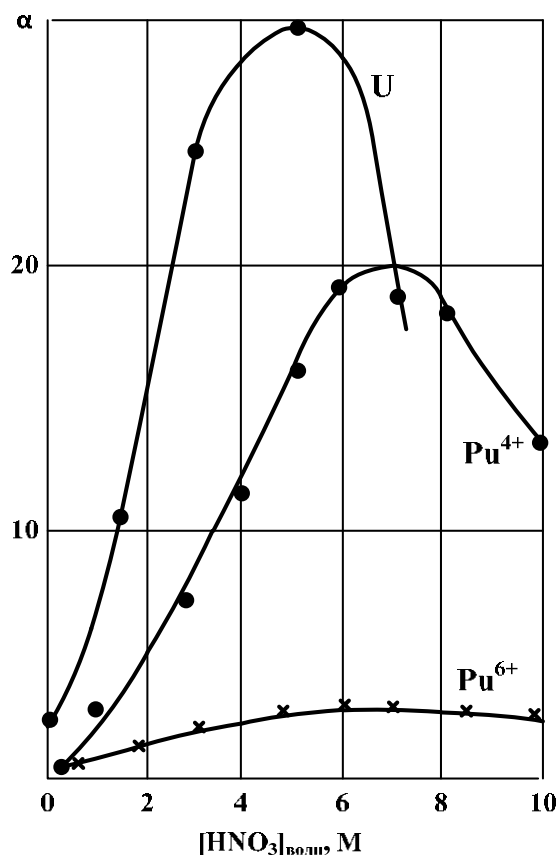


Рис. 3.3. Влияние  $\text{HNO}_3$  на экстракцию урана и плутония 20%-м раствором ТБФ в керосине

По мере увеличения концентрации  $\text{HNO}_3$  коэффициенты распределения и урана, и плутония быстро возрастают. Однако при концентрации  $\text{HNO}_3$  выше 6 М коэффициент распределения урана снижается, так как в этих условиях  $\text{HNO}_3$  экстрагируется более активно, поэтому концентрация свободного ТБФ уменьшается [14]. При дальнейшем увеличении кислотности ( $> 7$  М  $\text{HNO}_3$ ) происходит частичное вытеснение плутония из органической фазы. Это приводит к некоторому уменьшению коэффициента распределения плутония. Коэффициент распределения  $\text{Pu}^{3+}$  при увеличении концентрации  $\text{HNO}_3$  от 0,2 до 5 М изменяется от 0,0027 до 0,0116.

При высоких концентрациях урана в водной фазе наблюдается конкуренция между уранилнитратом и  $\text{HNO}_3$  за ТБФ, в результате которой с увеличением содержания урана в водной фазе происходит вытеснение  $\text{HNO}_3$  из органической фазы (рис. 3.4). Изотермы распределения  $\text{HNO}_3$  и уранилнитрата при совместной экстракции представлены на рис. 3.5 и 3.6.



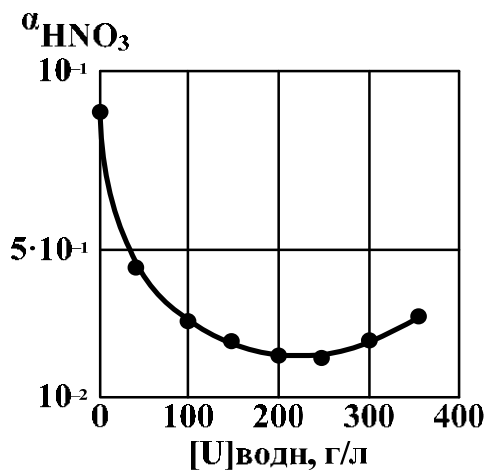


Рис. 3.4. Вытеснение  $\text{HNO}_3$  уранилнитратом при экстракции 20%-м ТБФ в керосине

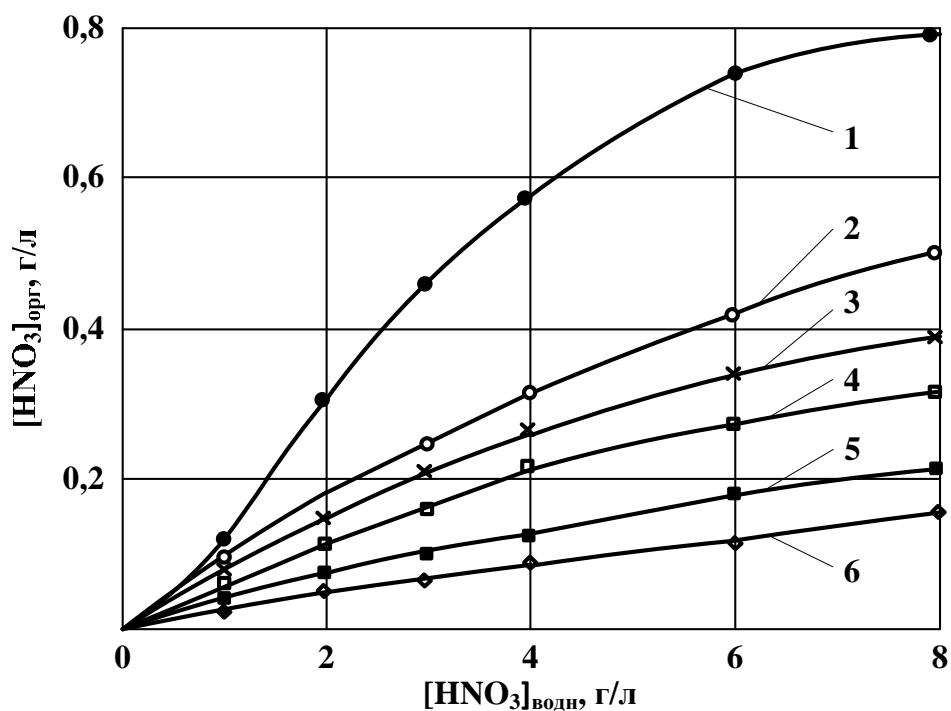


Рис. 3.5. Распределение  $\text{HNO}_3$  между водной фазой и 20%-м ТБФ в керосине. Концентрация уранилнитрата в водной фазе: 1 – 0 г/л; 2 – 5 г/л; 3 – 10 г/л; 4 – 20 г/л; 5 – 50 г/л; 6 – 100 г/л

Находящийся в водной фазе уранилнитрат оказывает сильное влияние на экстракцию плутония. Благодаря высокой константе экстракции уранилнитрат даже при сравнительно малых концентрациях в водной фазе в значительных количествах переходит в органическую фазу и связывает ТБФ. В результате коэффициенты распределения плутония в присутствии уранилнитрата резко падают (рис. 3.7).

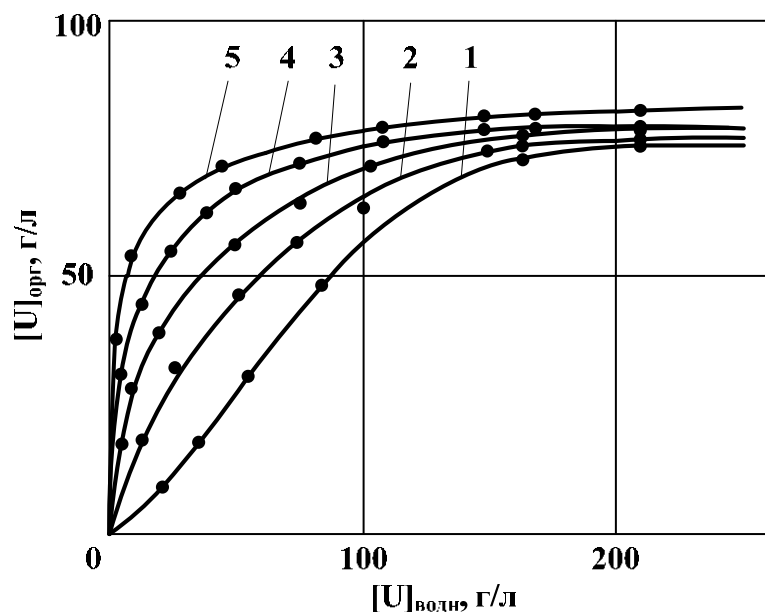


Рис. 3.6. Распределение уранилнитрата между водными растворами и 20%-м ТБФ в керосине. Концентрация  $\text{HNO}_3$  в водной фазе: 1 – 0,05 М; 2 – 0,5 М; 3 – 1,0 М; 4 – 2 М; 5 – 3 М

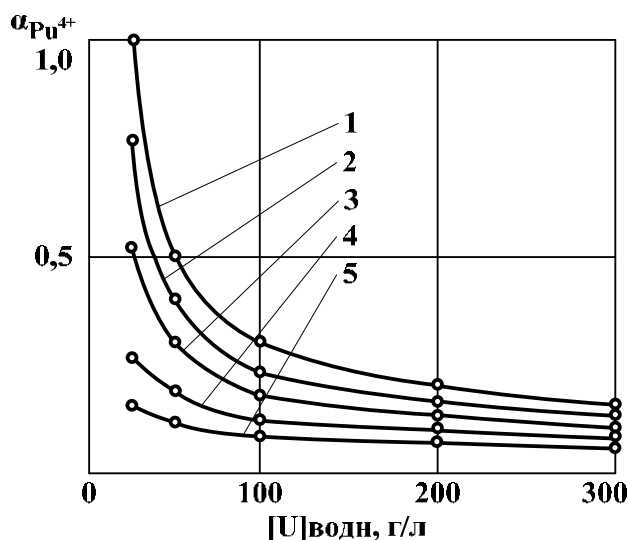


Рис. 3.7. Влияние уранилнитрата на экстракцию  $\text{Pu}^{4+}$  20%-м ТБФ в синтине. Концентрация  $\text{HNO}_3$  в водной фазе: 1 – 4 М; 2 – 3 М; 3 – 2 М; 4 – 1 М; 5 – 0,5 М

Влияние степени насыщения органической фазы ураном на экстракцию плутония показано на рис. 3.8. Степенью насыщения ТБФ ураном называется процентное отношение связанного с ураном ТБФ ко всему количеству ТБФ.

Чем выше насыщение органической фазы ураном, тем более резко снижаются коэффициенты распределения плутония. Ранее было показано (рис. 3.4), что при увеличении степени насыщения органической фазы ураном уменьшается коэффициент распределения и самого урана.



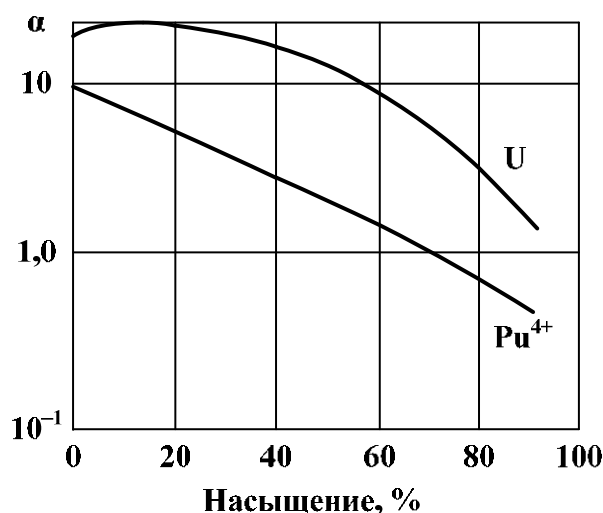


Рис. 3.8. Влияние насыщения органической фазы ураном на экстракцию урана и плутония 30%-м ТБФ в керосине

Если часть  $\text{HNO}_3$  в водной фазе заменить нитратом натрия (или нитратом другого элемента первых трех групп периодической системы), то можно значительно увеличить коэффициенты распределения плутония и урана, так как нитраты этих элементов не экстрагируются ТБФ [15]. Азотнокислые соли с концентрацией выше 0,5 М являются более эффективными высаливателями, чем  $\text{HNO}_3$ , причем высаливающее действие особенно заметно для небольших концентраций плутония и урана.

Высаливающее действие азотнокислых солей обусловливается как введением одноименного иона, так и изменением коэффициентов активности ионов. При этом влияние высаливателей тем сильнее, чем сильнее гидратирован как высаливаемый ион, так и ион самого высаливателя.

На рис. 3.9 показано, что константы экстракции и коэффициент распределения уранилнитрата уменьшаются с ростом температуры, так как реакция образования сольвата уранилнитрата сопровождается выделением тепла. При этом температурный эффект уменьшается с повышением концентрации урана в ТБФ, поэтому при увеличении степени насыщения органической фазы ураном влияние температуры ослабевает. В то же время изменение коэффициента распределения урана с увеличением температуры практически не зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$ .

Коэффициент распределения самой  $\text{HNO}_3$  практически не зависит от температуры. Кажущаяся константа  $\tilde{K}$  образования монотсольвата  $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$  остается постоянной при повышении температуры от комнатной до 70 °С, а  $\tilde{K}$  для сольвата  $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{ТБФ}$  лишь незначительно увеличивается с ростом температуры.

Температурное влияние на процесс экстракции плутония определяется как кислотностью раствора, так и количеством уранилнитрата. Ес-



ли в отсутствие урана при кислотности  $< 6$  М коэффициент распределения  $Pu^{4+}$  падает с ростом температуры, то в присутствии значительных количеств урана коэффициент распределения плутония увеличивается с ростом температуры (рис. 3.10).

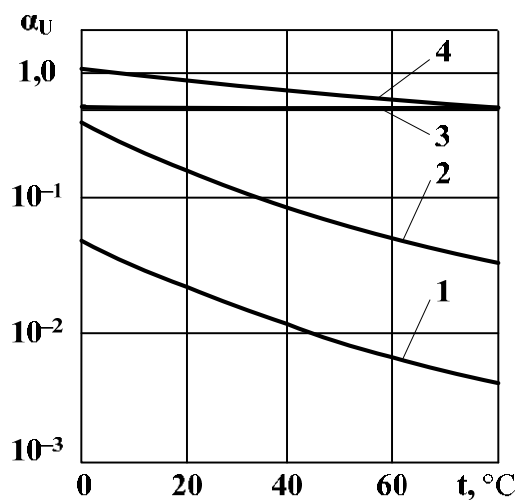


Рис. 3.9. Влияние температуры на экстракцию уранилнитрата 30%-м раствором ТБФ в керосине. Концентрация урана в водной фазе: 1 – 0,01 М; 2 – 0,04 М; 3 – 0,3 М; 4 – 0,45 М

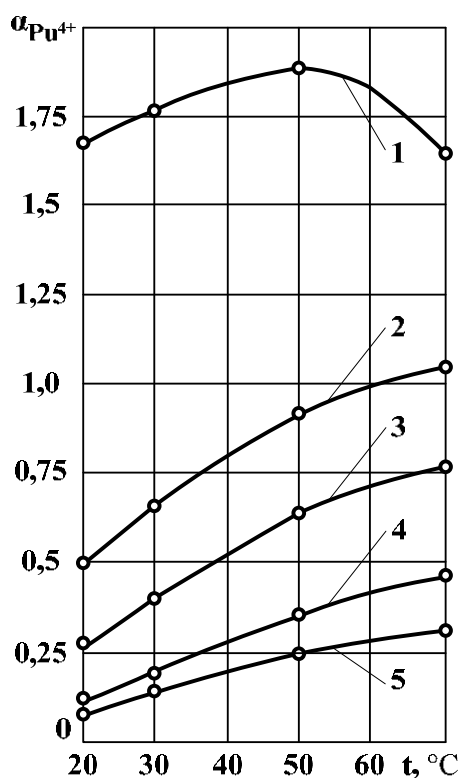


Рис. 3.10. Влияние температуры на экстракцию  $Pu^{4+}$  20%-м ТБФ в керосине. Концентрация  $HNO_3$  в водной фазе 2 М. Концентрация урана в водной фазе: 1 – 5 г/л; 2 – 25 г/л; 3 – 50 г/л; 4 – 100 г/л; 5 – 200 г/л



Рост коэффициентов распределения плутония при увеличении температуры обусловлен уменьшением константы равновесия урана. В результате экстракционная способность урана ухудшается, что приводит к повышению концентрации свободного ТБФ и как результат к улучшению экстракции плутония.

В присутствии в водной фазе сульфат-, фосфат-, оксалат-, хлорид- или фторид-ионов экстракционная способность как плутония, так и урана резко ухудшается, так как указанные анионы образуют с  $Pu^{4+}$  и уранил-ионом прочные комплексные соединения, хорошо растворимые в воде. Причем отрицательное влияние комплексообразующих анионов более заметно при низких кислотностях раствора и оно уменьшается в ряду:  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > F^- > C_2O_4^{2-} > Cl^-$ . Влияние анионов на экстракцию уранилнитрата ТБФ показано на рис. 3.11. На рис. 3.12 представлено влияние  $PO_4^{3-}$ -иона на экстракцию плутония.

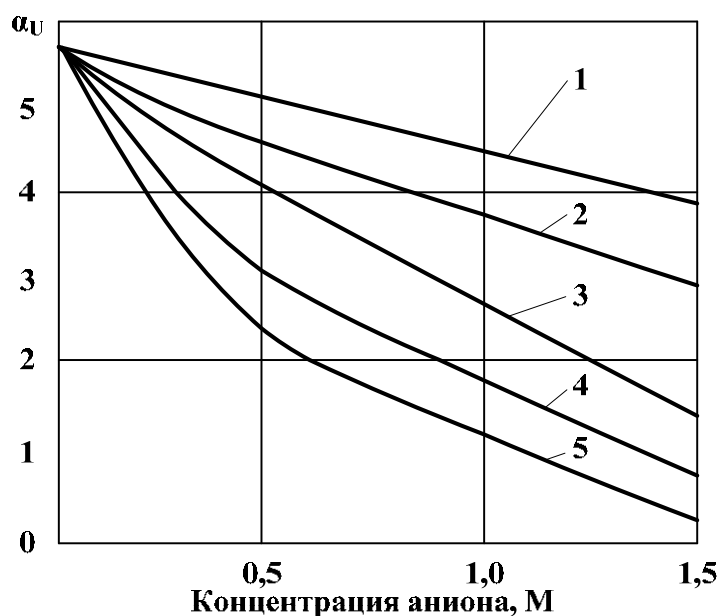


Рис. 3.11. Влияние концентрации анионов на экстракцию уранилнитрата ТБФ: 1 –  $Cl^-$ ; 2 –  $C_2O_4^{2-}$ ; 3 –  $F^-$ ; 4 –  $SO_4^{2-}$ ; 5 –  $PO_4^{3-}$

Плохую растворимость  $Pu(NO_3)_3$  в ТБФ используют для проведения процесса реэкстракции плутония из растворов ТБФ. Для этого органическую фазу обрабатывают 0,2–0,5 М раствором  $HNO_3$ , содержащим какой-либо восстановитель. В качестве восстановителя обычно используют ионы  $Fe^{2+}$ ,  $U^{4+}$  или молекулярный восстановитель типа  $NH_2OH$  и др. В табл. 3.1 приведены коэффициенты распределения плутония в присутствии восстановителей  $NH_2OH$  и  $Fe^{2+}$ . Из таблицы видно, что для реэкстракции плутония лучше применять ион  $Fe^{2+}$  [16].



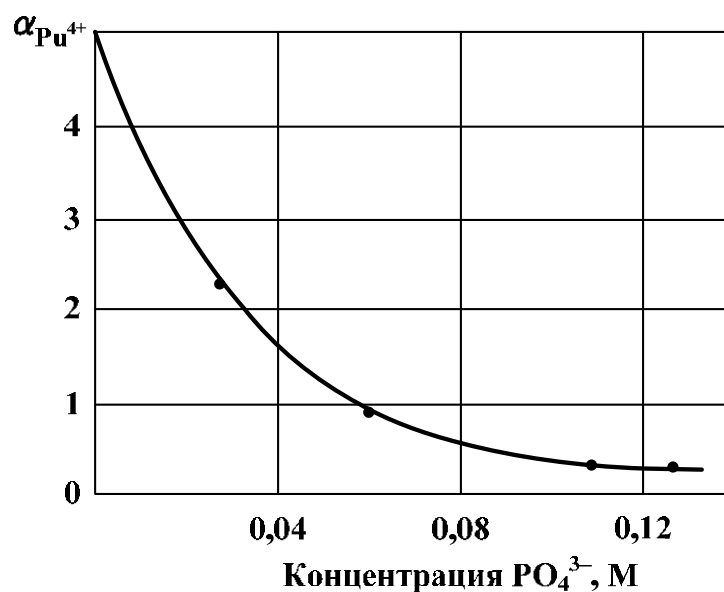


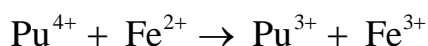
Рис. 3.12. Влияние иона  $PO_4^{3-}$  на экстракцию плутония 30%-м раствором ТБФ в керосине

Таблица 3.1

Распределение плутония между 20%-м ТБФ и водной фазой в присутствии восстановителя

Концентрация восстановителя, М	$\alpha_{Pu}$ при концентрации $HNO_3$		
	1 М	2 М	3 М
$Fe^{2+}$			
0,05	0,004	0,006	0,002
0,02	0,005	–	0,004
0,01	0,002	0,008	0,004
0,005	0,004	0,005	–
Гидразин $NH_2OH$			
0,15	–	0,15	–
0,1	–	0,36	–
0,05	–	0,50	–

Процесс восстановления  $Pu^{4+}$  ионом  $Fe^{2+}$  протекает по уравнению

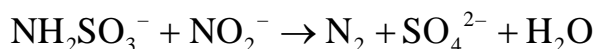


Константа равновесия этой реакции, рассчитанная из окислительно-восстановительных потенциалов для 1 М раствора  $HClO_4$  при 25 °С, составляет 4400. Реакция протекает быстро и практически полностью заканчивается за 2–3 мин. Скорость реакции взаимодействия  $Pu^{4+}$  с  $Fe^{2+}$  описывается кинетическим уравнением:



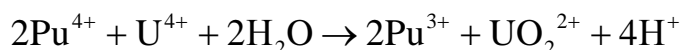
$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{d\tau} = K \frac{[\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

Обратная зависимость скорости восстановления от концентрации водородных ионов позволяет предположить, что плутоний взаимодействует в виде иона  $[\text{Pu}(\text{OH})]^{3+}$ , образующегося в результате гидролиза. При использовании в качестве восстановителя плутония растворов сульфамата железа  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  сульфамат-ион взаимодействует с  $\text{NO}_2^-$ -ионом по реакции



Эта реакция имеет, с одной стороны, положительное значение, поскольку происходит нейтрализация  $\text{NO}_2^-$ -ионов, в присутствии которых происходит окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ . С другой стороны, в результате этой реакции образуются  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы. Их присутствие в водных растворах нежелательно в связи с возникающей проблемой коррозии в процессе концентрирования жидких радиоактивных отходов. В то же время  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы являются катализатором реакции восстановления  $\text{Pu}^{4+}$  двухвалентным железом.

Одним из путей усовершенствования существующих экстракционных процессов является максимальное сокращение объемов радиоактивных сбросных растворов и снижение содержания в них солей. Поэтому на некоторых заводах в качестве восстановителя плутония используют ионы  $\text{U}^{4+}$ . Реакция между  $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{U}^{4+}$  протекает по уравнению



Скорость этой реакции обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{d\tau} = K \frac{[\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{U}^{4+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Такая зависимость от концентрации водородных ионов позволяет предположить, что ионы плутония и урана взаимодействуют между собой в гидролизованной форме, т. е. в виде  $(\text{PuOH})^{3+}$  и  $(\text{UOH})^{3+}$ .

Восстановление  $\text{Pu}^{4+}$  четырехвалентным ураном протекает с высокой скоростью как в водной, так и в органической фазе, но для количественной реэкстракции плутония необходимо использовать 10–20-кратный сверхстехиометрический избыток урана.

Для нейтрализации  $\text{NO}_2^-$ -ионов, окисляющих как  $\text{Pu}^{3+}$ , так и  $\text{U}^{4+}$ , в раствор восстановителя вводят гидразин (~0,5 М), который быстро удаляет  $\text{HNO}_2$  в обеих фазах. Гидразин выгодно отличается от сульфаминовой кислоты тем, что его можно разрушить нагреванием без добавления



каких-либо реагентов. Для предотвращения окисления  $U^{4+}$  в органической фазе кислородом воздуха необходимо поддерживать концентрацию  $HNO_3$  не ниже 0,5 М и снижать время его пребывания в этой фазе.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какой комплекс образуется при взаимодействии уранилнитратов с ТБФ?
2. Изобразите структуру сольвата, образующегося при взаимодействии нитрата четырехвалентного плутония с ТБФ.
3. Напишите уравнение для константы равновесия процесса экстракции нитратов урана и плутония ТБФ.
4. Выразите коэффициент распределения нитратов урана и плутония через их константу равновесия.
5. Какие реакции протекают в процессе экстракции нитратов урана и плутония ТБФ? Запишите уравнения этих реакций.
6. Выразите коэффициенты распределения через константы равновесия в процессах экстракции уранил- и плутонилнитратов, а также нитратов четырех- и трехвалентного плутония.
7. Как изменяется распределение нитрата  $Pu^{4+}$  при увеличении концентрации ТБФ в бензоле?
8. Запишите уравнения экстракции азотной кислоты ТБФ и выразите коэффициенты распределения через константы равновесия этих процессов.
9. Охарактеризуйте влияние азотной кислоты на экстракцию урана и плутония 20%-м раствором ТБФ в керосине.
10. В чем состоит влияние увеличения концентрации азотной кислоты в процессе экстракции уранилнитрата ТБФ?
11. Как влияет изменение концентрации уранилнитрата в водной фазе на распределение азотной кислоты между водной и органической фазами?
12. Какое влияние оказывает изменение концентрации азотной кислоты в водной фазе на распределение уранилнитрата между водным раствором и 20%-м ТБФ в керосине?
13. Как изменяется коэффициент распределения четырехвалентного плутония при увеличении концентрации уранилнитрата и кислотности в водной фазе?
14. Дайте определение понятию «степень насыщения». Как влияет насыщение органической фазы ураном на экстракцию урана и плутония 30%-м ТБФ в керосине?





15. В чем состоит влияние температуры на экстракцию уранилнитрата и нитрата четырехвалентного плутония соответственно 30%-м и 20%-м раствором ТБФ в керосине?

16. Как изменяется коэффициент распределения урана при увеличении концентрации  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов в водной фазе?

17. В чем состоит влияние концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона на коэффициент распределения плутония 30%-м раствором ТБФ в керосине?

18. Напишите уравнение реакции восстановления четырехвалентного плутония двухвалентным железом. Каким кинетическим уравнением описывается этот процесс?

19. Приведите уравнение реакции взаимодействия сульфамат-иона с нитрит-ионом. Опишите преимущества и недостатки процесса восстановления четырехвалентного плутония сульфаматом железа.

20. В чем состоят преимущества процесса восстановления четырехвалентного плутония четырехвалентным ураном. Напишите уравнение реакции и уравнение изменения скорости реакции от концентрации ионов водорода.

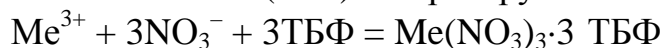


#### 4. ПОВЕДЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ТБФ

Поведение продуктов деления в процессе экстракции определяется как их химической природой, так и условиями проведения экстракционного процесса.

Цезий и стронций практически не экстрагируются растворами ТБФ ( $\alpha_{\text{Cs}} < 10^{-4}$ ).

Редкоземельные элементы (РЗЭ) экстрагируются по реакции



Коэффициенты распределения этих элементов обычно низкие: для 30 % ТБФ в углеводородном разбавителе и кислотности водной фазы 0,1–3 М их значения изменяются от 0,01 до 0,13 для отдельных элементов.

Исключение составляет лишь  $\text{Ce}^{4+}$ , коэффициент распределения которого сравним с коэффициентом распределения  $\text{Pu}^{4+}$ .

Из всех продуктов деления, присутствующих в растворах ОЯТ, при экстракции растворами ТБФ наиболее трудно отделяются от урана и плутония цирконий, ниобий и рутений.

В азотнокислых растворах, при концентрациях циркония  $< 10^{-3}$  М, наиболее вероятно присутствие его в виде неполимеризованных, гидролизированных ионов  $[\text{Zr}(\text{OH})]^{3+}$ ,  $[\text{Zr}(\text{OH})_2]^{2+}$  и  $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$ . Кроме этих ионов цирконий может существовать в виде  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , а также других комплексных ионов неизвестного состава [17]. Относительное количество этих соединений и их состав зависят главным образом от концентраций циркония, азотной кислоты и нитрат-ионов.

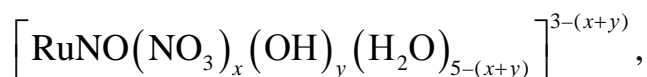
Экстракция циркония из азотнокислых растворов ТБФ сопровождается образованием комплексного соединения  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot m\text{ТБФ}$ , причем сольватное число ( $m$ ) зависит не только от концентрации ТБФ, но и от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе. Экстракция циркония разбавленными растворами ТБФ протекает по реакции



Химия ниобия в азотнокислых растворах менее изучена. Подобно цирконию, ниобий присутствует в растворе в виде различных нитратных комплексов. Считают, что даже при очень низкой концентрации ( $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  М) часть ниобия из-за его большой склонности к гидролизу находится в полимеризованном состоянии.

Рутений в азотнокислых растворах присутствует в нескольких химических формах, взаимный переход между которыми зависит от кислотности среды и ее окислительно-восстановительного потенциала. Главным образом рутений существует в виде различных комплексов нитрозилрутения с нитрат- и нитрит-ионами. Состав нитратокомплексов моно представить общей формулой:





где  $x + y \leq 5$ .

Все комплексные соединения рутения могут находиться в равновесии, которое достигается очень медленно.

При детальном изучении комплексных соединений рутения выявлено, что они обладают различными экстракционными свойствами. Например, все присутствующие в азотнокислом растворе комплексы рутения можно подразделить на четыре группы. В первую и вторую группы входят комплексы рутения, представляющие собой высшие нитрозилнитратные формы, хорошо экстрагирующиеся растворами ТБФ (коэффициенты распределения для первой группы 0,3–40, а для второй – 0,05–0,3). Среди этих комплексов находится и тринитратный комплекс нитрозилрутения, который переходит в органическую фазу по реакции



Третью группу составляют умеренно экстрагирующиеся ( $\alpha = 0,001$ – $0,05$ ) соединения, вероятно, динитрокомплексы, и четвертую – неэкстрагирующиеся или плохо экстрагирующиеся низшие нитратные и нитрокомплексы рутения.

Поведение продуктов деления при экстракции растворами ТБФ в разбавителе определяется в первую очередь кислотностью водной фазы. На рис. 4.1 показано изменение коэффициентов распределения Zr, Nb, Ru и  $\Sigma\text{РЗЭ}$  в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе в присутствии урана и без него.

Коэффициенты распределения циркония и ниобия увеличиваются с увеличением кислотности водной фазы, что связано с высаливающим действием  $\text{HNO}_3$ . В то же время коэффициент распределения рутения уменьшается с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$ . Такое уменьшение коэффициентов распределения рутения можно связать как с возможным изменением соотношения между различными формами соединений рутения, так и с конкурирующей экстракцией самой  $\text{HNO}_3$ . Более тщательное исследование зависимости коэффициента распределения рутения от кислотности водной фазы показывает, что эта зависимость характеризуется кривой с ярко выраженным максимумом при концентрации  $\text{HNO}_3$  0,5 М (рис. 4.2).

На рисунке видно, что при одной и той же кислотности водной фазы коэффициент распределения уменьшается с повышением температуры. Это может быть связано как с экзотермическим характером процесса взаимодействия  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  с ТБФ, так и с повышением скорости



гидролиза этих соединений рутения с образованием низших нитрато-комплексов [18]. При этом коэффициент распределения рутения с ростом температуры от 10 до 80 °С уменьшается почти в 5 раз.

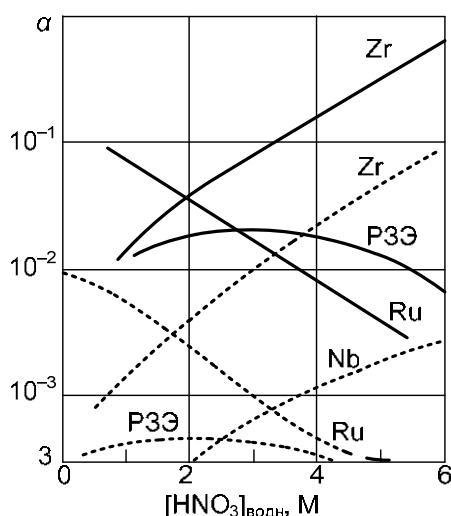


Рис. 4.1. Влияние  $HNO_3$  и урана на экстракцию продуктов деления 30%-м раствором ТБФ в керосине: — — в отсутствие урана; ----- — при 80%-м насыщении органической фазы ураном

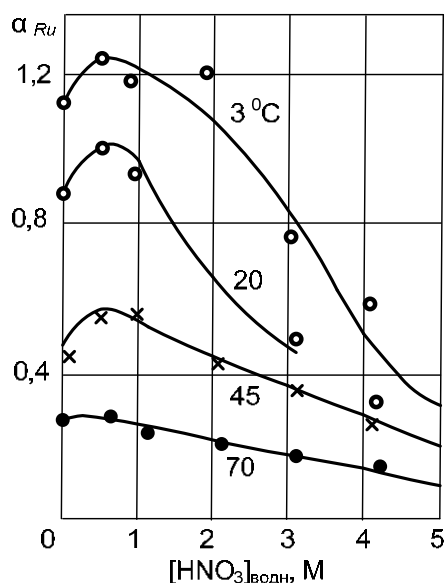


Рис. 4.2. Влияние  $HNO_3$  и температуры на экстракцию рутения 30%-м раствором ТБФ в керосине

Экстракционная способность циркония увеличивается с ростом температуры. Установлено, что константа экстракции нитрата циркония с изменением температуры практически не меняется и ее значение в температурном интервале 23–70 °С равно 36. Увеличение коэффициента распределения с температурой связано с возрастанием коэффициентов активности циркония.

Для всех продуктов деления коэффициенты распределения увеличиваются с повышением концентрации свободного ТБФ.

Если в водной фазе находится даже небольшое количество уранилнитрата (10–20 г/л), то коэффициенты распределения продуктов деления значительно снижаются (см. рис. 4.1). Это вызвано как большой экстракционной способностью уранилнитрата, так и снижением коэффициентов активности продуктов деления в органической фазе. При этом продукты деления тем сильнее вытесняются ураном из органической фазы, чем больше молекул ТБФ сольватируется с нитратом данного элемента. В результате коэффициент очистки от циркония и ниобия линейно увеличивается с повышением степени насыщения, а коэффициент очистки от рутения увеличивается в 2 раза на каждые 10 % насыщения органической фазы. О влиянии степени насыщения органической фазы ураном на коэффициенты распределения продуктов деления можно судить по данным табл. 4.1.

Таблица 4.1

*Влияние степени насыщения органической фазы ураном на экстракцию некоторых продуктов деления (30%-м ТБФ, 4,3 М HNO<sub>3</sub>)*

Насыщение органической фазы ураном, %	Коэффициент распределения			Насыщение органической фазы ураном, %	Коэффициент распределения		
	<sup>95</sup> Zr	<sup>95</sup> Nb	<sup>105</sup> Ru *		<sup>95</sup> Zr	<sup>95</sup> Nb	<sup>105</sup> Ru *
67,0	–	–	0,05	79,0	0,19	0,008	–
67,5	0,38	0,015	–	81,5	–	–	0,0051
70,5	0,3	0,0078	–	89,0	0,13	0,004	–
74,0	–	–	0,028	91,0	–	–	0,001

\* 3М HNO<sub>3</sub>.

Если же в растворе присутствуют неэкстрагирующиеся нитраты, которые не уменьшают концентрацию свободного ТБФ, например нитраты натрия или алюминия, то они оказывают высаливающее действие на продукты деления, значительно увеличивая их коэффициенты распределения.

При экстракции растворами ТБФ в разбавителе необходимо иметь в виду, что коэффициент очистки компонентов ОЯТ от продуктов деления будет зависеть также от взаимодействия этих элементов с продуктами разложения ТБФ и разбавителя. Например, в присутствии HNO<sub>3</sub> иод заметно экстрагируется раствором ТБФ в керосине, так как он взаимодействует с разбавителем или его ненасыщенными примесями и не вымывается при содово-щелочной промывке экстрагента.



Как уже указывалось, в присутствии ДБФ и МБФ резко возрастает экстракционная способность циркония и ниобия. ДБФ и МБФ в интервале концентраций 0,01–0,1 М практически не влияют (табл. 4.2) на экстракцию нитратов Cs, Sr, Ge, Y и Ru раствором ТБФ.

Таблица 4.2

*Роль МБФ и ДБФ при экстракции некоторых продуктов деления ТБФ*

Содержание примеси в ТБФ, М	Коэффициент распределения						
	<sup>144</sup> Ce	<sup>137</sup> Cs	<sup>131</sup> I	<sup>90</sup> Sr	<sup>106</sup> Ru	<sup>95</sup> Zr	<sup>96</sup> Nb
МБФ							
0,0	0,020	0,008	4,8	0,007	0,096	0,01	0,02
0,001	0,026	0,0085	4,7	0,0074	0,11	0,18	0,003
0,01	0,028	0,009	4,9	0,0078	0,13	1,76	0,022
0,05	0,027	0,0095	4,8	0,008	0,17	<b>7,7</b>	0,92
0,1	0,030	0,01	5,1	0,0085	0,19	19,0	5,2
ДБФ							
0,001	0,028	0,009	5,0	0,0076	0,13	0,87	0,0027
0,01	0,031	0,0092	5,3	0,0076	0,19	8,64	0,438
0,05	0,030	0,0097	5,6	0,008	0,19	28,00	6,18
0,1	0,032	0,011	5,9	0,0085	0,19	53,00	19,00

Таким образом, высоких коэффициентов очистки от продуктов деления можно достичь при условии периодического удаления ДБФ и МБФ из экстрагента. Для этого необходимо проводить щелочную промывку экстрагента. Кроме того, большое значение имеют условия проведения процесса экстракции. Например, для повышения коэффициента очистки необходимо проводить процесс экстракции в условиях значительного снижения концентрации свободного ТБФ, т. е. максимального насыщения экстрагента ураном.

Необходимо также проводить промывку органической фазы, в процессе которой происходит частичное удаление экстрагированных продуктов деления. Например, при промывке происходит постепенное превращение экстрагировавшихся комплексных соединений рутения в менее экстрагируемые формы, в результате чего коэффициент очистки от рутения возрастает примерно в 20 раз. Скорость конверсии этих соединений и, соответственно, коэффициент очистки от рутения увеличиваются, если промывку проводить при повышенной температуре [19]. В то же время определенная часть этих соединений, обладающих высокими коэффициентами распределения, остается в органической фазе не только после промывки, но и после реэкстракции разбавленным раствором HNO<sub>3</sub>.



Цирконий и ниобий в органической фазе присутствуют в различных формах. Часть этих соединений, имеющих коэффициент распределения до 0,03, полностью удаляется в процессе промывки. При повышении температуры до 65 °С, как и в случае рутения, коэффициент очистки от циркония и ниобия увеличивается примерно в 2 раза [20]. В органической фазе после промывки остаются соединения, имеющие более высокие коэффициенты распределения (0,6–10), которые, в противоположность рутению, в значительной степени удаляются из органической фазы при экстракции.

Существенное влияние на коэффициенты очистки от продуктов деления оказывает кислотность промывного раствора. При изменении кислотности от 2,4 до 4,5 М коэффициент очистки от рутения увеличивается примерно в 4 раза. В то же время для повышения коэффициентов очистки от циркония и ниобия промывку органической фазы необходимо проводить раствором с кислотностью меньше 1 М, т. е. в условиях, способствующих их гидролизу.

Таким образом, кислотность промывного раствора выбирают в зависимости от условий проведения процесса экстракции.

#### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Напишите уравнение процесса экстракции РЗЭ трибутилфосфатом. Как изменяются коэффициенты распределения РЗЭ при изменении кислотности водной фазы?
2. Напишите уравнение процесса экстракции циркония ТБФ. Какими параметрами определяется сольватное число этой реакции?
3. Какие комплексы образует рутений в азотнокислых растворах? Приведите общую формулу этих комплексов. Какой комплекс обладает наилучшей экстракционной способностью. Напишите уравнение соответствующей реакции.
4. Как изменяются коэффициенты распределения циркония, ниобия, рутения и РЗЭ в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе в присутствии урана и без него?
5. В чем состоят особенности влияния концентрации азотной кислоты и температуры на экстракцию рутения 30%-м раствором ТБФ в керосине?
6. Как влияет степень насыщения органической фазы ураном на экстракцию циркония, ниобия и рутения?
7. Какова роль МБФ и ДБФ при экстракции некоторых продуктов деления ТБФ?





## 5. РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТБФ

Экстракционный процесс с использованием ТБФ обычно применяют для переработки ОЯТ на основе природного или слабообогащенного урана.

Для получения требуемой степени очистки ОЯТ от продуктов деления на большинстве действующих радиохимических предприятий проводят несколько экстракционных циклов. Каждый цикл состоит из трех стадий: экстракции, промывки и реэкстракции извлекаемого компонента из органической фазы в водную.

Переработку растворов облученного природного урана экстракцией ТБФ с целью выделения плутония можно осуществить двумя способами [21]:

1) в первом цикле проводят очистку и разделение урана и плутония, а затем дальнейшую раздельную их очистку от продуктов деления (так называемая двухцикловая схема);

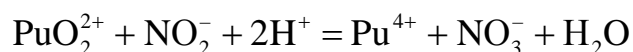
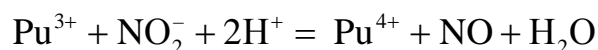
2) в первом цикле экстракции происходит лишь совместное извлечение урана и плутония и отделение их от основной массы продуктов деления, а разделение и дальнейшая их очистка осуществляются в последующих циклах (трехцикловая схема).

В соответствии с этим экстракционный цикл, в котором происходит очистка урана и плутония от продуктов деления, называется циклом совместной очистки, а цикл, включающий их разделение, называется разделительным.

В качестве экстрагента обычно используют 30%-й (США, Франция, Бельгия) или 20%-й (Великобритания) раствор ТБФ в углеводородном разбавителе.

Экстракционный процесс переработки активных растворов облученного природного урана, в котором разделение урана и плутония происходит в первом цикле экстракции, используют, например, на радиохимическом заводе в Ханфорде (рис. 5.1).

Раствор из аппарата растворения направляется на предварительную обработку, которая наряду с удалением твердых взвесей и корректировкой кислотности включает перевод плутония в четырехвалентное состояние. Для этой цели используют нитрит натрия:



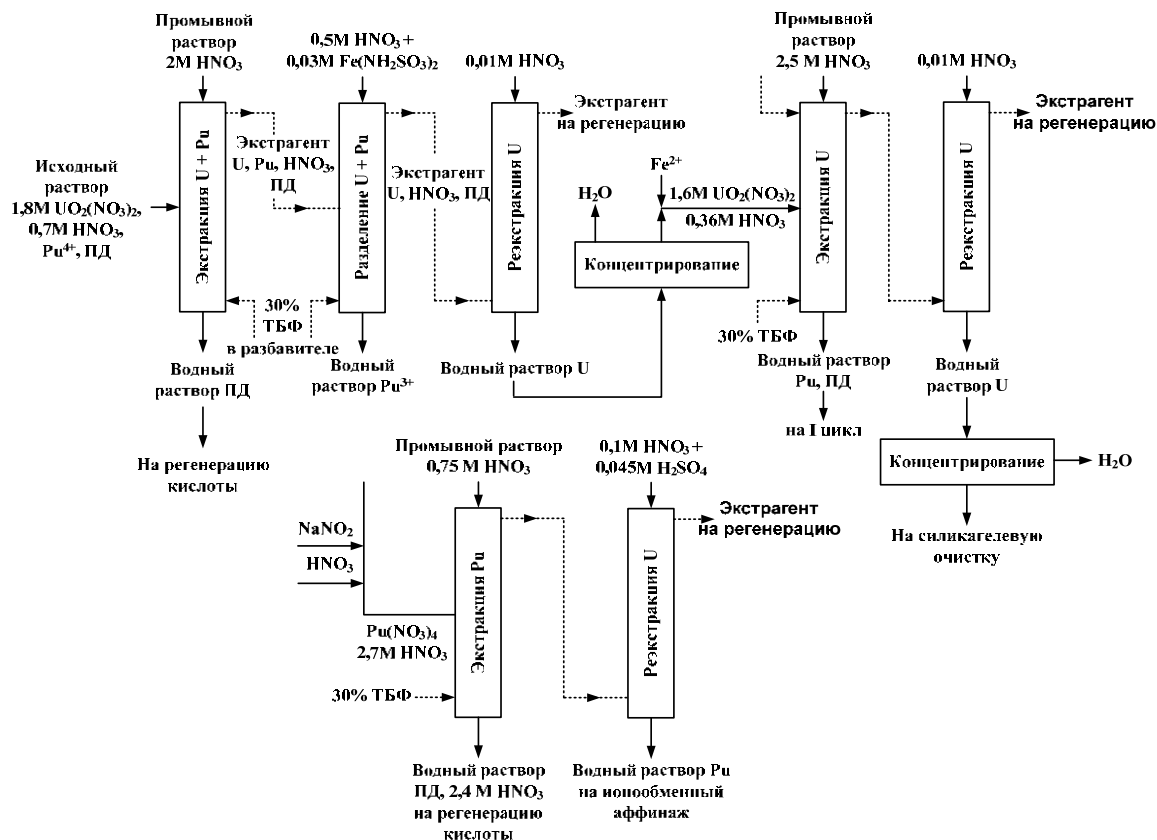


Рис. 5.1. Двухцикловая схема экстракционного разделения урана и плутония с использованием ТБФ

Эта реакция при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$  протекает практически нацело в течение нескольких минут. Подготовленный таким образом раствор направляется на первый цикл экстракции, где уран и плутоний отделяются от продуктов деления путем селективного извлечения их в органическую фазу [22]. Соотношение потоков водной и органической фаз выбирают таким образом, чтобы уран и плутоний почти количественно экстрагировались в раствор ТБФ. Для повышения коэффициентов очистки урана и плутония от продуктов деления экстракция и промывка органической фазы 2–3 М раствором  $\text{HNO}_3$  проводятся при повышенной температуре, равной  $35\text{--}40^\circ\text{C}$ .

Промывной раствор вместе с выходящим из экстракционного аппарата водным раствором направляется на упаривание для регенерации  $\text{HNO}_3$  и уменьшения объема радиоактивных отходов. Схема регенерации обычно включает двойную перегонку кислоты.

Для разделения урана и плутония органический раствор контактирует при температуре  $30\text{--}35^\circ\text{C}$  с водным  $\sim 0,5$  М раствором  $\text{HNO}_3$ , содержащим какой-либо восстановитель, например  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ . В результате перевода в трехвалентное состояние плутоний переходит в водный раствор. Вместе с плутонием в водный раствор реэкстрагирует-

ся и некоторое количество урана (~1 %), но основная его масса остается в органической фазе, благодаря высаливающему действию  $\text{HNO}_3$ , переходящей в водную фазу при этой операции до концентрации ~2 М. Для удаления урана водный раствор плутония промывают свежим раствором ТБФ и направляют на второй (плутониевый) цикл экстракции.

Органическая фаза из разделительной колонны поступает на реэкстракцию урана, которая осуществляется 0,01–0,025 М раствором  $\text{HNO}_3$  при температуре 50–55 °С, а затем направляется на регенерацию путем карбонатной промывки и повторное использование.

Водный раствор, содержащий уран, упаривается в выпарном аппарате непрерывного действия, обрабатывается  $\text{Fe}^{2+}$  для перевода оставшегося плутония в трехвалентное состояние и направляется на второй (урановый) цикл экстракции. (Предварительно перед концентрированием водный раствор необходимо обработать паром для удаления растворенных и захваченных органических веществ.) Во втором цикле экстракции производится дальнейшая очистка сконцентрированного водного реэкстракта урана путем повторных операций экстракции, промывки (2,5 М  $\text{HNO}_3$ , а затем водой) и реэкстракции.

Перед вторым циклом экстракции водный продукт плутония из разделительной колонны первого цикла нагревается до 55 °С и обрабатывается нитритом натрия для разрушения ионов сульфата и окисления плутония до  $\text{Pu}^{4+}$ .

В отличие от первого цикла в водном растворе поддерживается более высокая концентрация  $\text{HNO}_3$  (2,5–2,7 М), что необходимо в случае использования  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  для нейтрализации вредного действия на экстракцию сульфат-иона, образующегося при гидролизе сульфат-иона. Промытая 0,6–0,75 М раствором  $\text{HNO}_3$  органическая фаза поступает на реэкстракцию разбавленной  $\text{HNO}_3$ , содержащей небольшое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кислоту добавляют для предотвращения гидролиза плутония в разбавленных растворах  $\text{HNO}_3$ . Органическая фаза после регенерации возвращается на повторное использование, а водный раствор плутония – на дальнейшую переработку.

Таким образом, каждый продукт проходит два цикла очистки, которых, однако, недостаточно для того, чтобы уран и плутоний можно было обрабатывать без защиты, поэтому необходима дальнейшая очистка.

В приведенной схеме водный раствор плутония после двух циклов экстракции для дальнейшей очистки от примесей направляется на анионообменную сорбцию.

Дополнительной очистки урана от циркония и ниобия можно достичь пропусканием концентрированного водного раствора уранилнитрата через слой силикагеля.



Примером другого технологического оформления экстракционного процесса разделения урана и плутония может быть схема с тремя последовательными циклами очистки (рис. 5.2). В данной схеме в первом цикле экстракционной переработки – цикле совместной очистки – происходит основное отделение урана и плутония от продуктов деления. Это достигается экстракцией урана и плутония ТБФ, промывкой органической фазы 2 М раствором  $\text{HNO}_3$  и реэкстракцией их снова в водный раствор.

Реэкстракция урана и плутония осуществляется при контактировании органической фазы с 0,01 М водным раствором  $\text{HNO}_3$ . При этом в результате уменьшения высаливающего действия  $\text{HNO}_3$  уран и плутоний переходят в водную фазу. Органическая фаза направляется на регенерацию, а водный раствор – на следующий разделительный цикл экстракции.

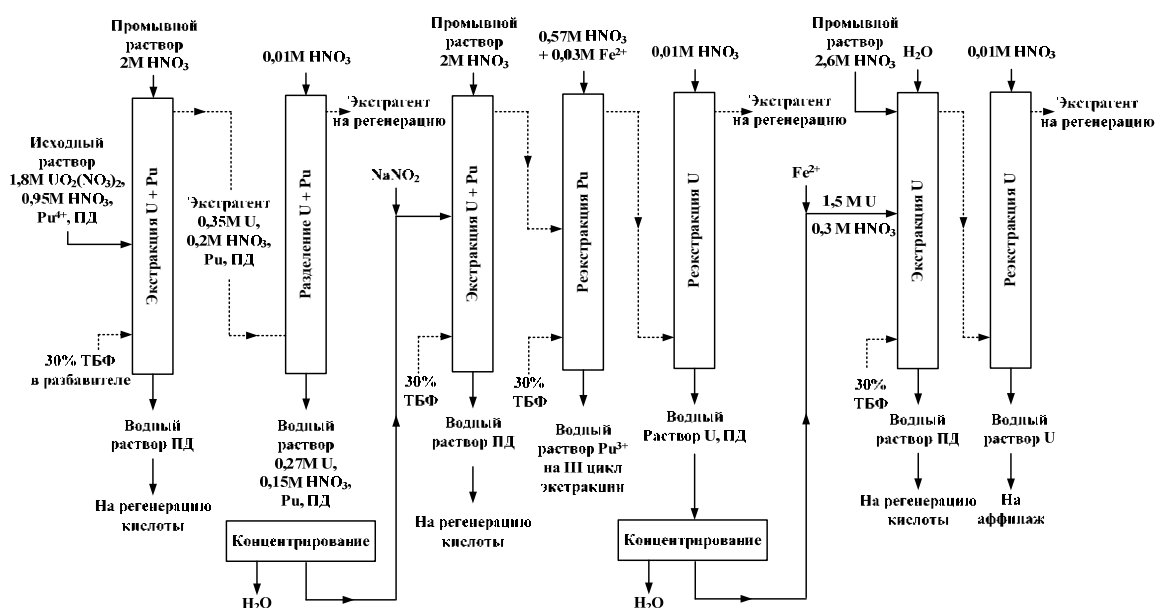


Рис. 5.2. Трехцикловая схема экстракционного разделения урана и плутония с использованием ТБФ

Перед вторым циклом экстракции водный раствор концентрируют, упаривая его до такого содержания урана, которое соответствует исходному водному раствору первого цикла экстракции. Кроме того, в раствор снова добавляют нитрит натрия для перевода плутония в четырехвалентное состояние, так как в процессе упаривания имеет место образование  $\text{Pu}^{3+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$ .

Сконцентрированный раствор подается на экстракцию, которая проводится в режиме экстракционного цикла совместной очистки. Органический раствор направляется в другой аппарат, где уран и плутоний разделяются описанным выше способом – переводом плутония в трехвалентное состояние.

После двух циклов экстракции коэффициент очистки плутония от продуктов деления составляет  $\sim 5 \cdot 10^5$ . Для окончательного удаления продуктов деления необходима дополнительная очистка плутония, которую можно осуществить также экстракцией ТБФ в третьем аффинажном цикле.

Органический раствор, содержащий в основном уран, поступает в аппарат для реэкстракции его 0,01 М раствором  $\text{HNO}_3$ . После двух циклов экстракции коэффициент очистки урана от продуктов деления составляет  $\sim 1 \cdot 10^6$ .

Для окончательной очистки урана от продуктов деления и плутония необходим еще один (третий) цикл экстракции, который проводится после соответствующего концентрирования раствора урана. Поскольку здесь в урановом растворе уже практически отсутствует плутоний, экстракцию можно проводить при относительно низкой ( $\sim 0,3$  М) кислотности (что недопустимо в первых двух циклах из-за возможного гидролиза плутония). Проведение экстракции в таком режиме позволяет увеличить коэффициент очистки урана от продуктов деления (в основном Zr и Nb). Для удаления экстрагированного рутения органическую фазу промывают 2,6 М  $\text{HNO}_3$ . (Если нужна дополнительная очистка от плутония, то в исходный или промывной раствор добавляют восстановитель  $\text{Fe}^{2+}$ .)

После трех циклов коэффициент очистки урана от продуктов деления составляет  $\sim 10^7$ , а от плутония –  $3 \cdot 10^8$ . Выход урана (и плутония) после трех циклов экстракции около 99,9 %.

Рассмотренные варианты экстракционного разделения урана и плутония с применением ТБФ можно использовать не только для переработки облученного природного урана, но и для твэлов энергетических реакторов на тепловых нейтронах, выполненных из низкообогащенного (до 5 %  $^{235}\text{U}$ ) урана [23]. При этом экстракционные схемы могут иметь те или другие отклонения от описанных, которые вводят с учетом вида перерабатываемого ядерного горючего, условий его эксплуатации, производительности завода и т. п.

Так, на новом экстракционном заводе в Уиндскейле трехцикловая схема несколько изменена. Применяют так называемый безупарочный вариант, в котором отсутствует операция упаривания реэкстрактов между циклами, что дало возможность сократить число аппаратов и соответственно объем завода.

На радиохимическом заводе в Маркуле (Франция) применяют экстракционную схему с разделением урана и плутония на первом цикле, но с некоторыми отклонениями от рассмотренной выше. Особенность этой схемы состоит в окислении  $\text{Pu}^{3+}$ , полученного после первого цикла, оксидами азота и использовании для повышения очистки его от продуктов деления рециркуляции части водного раствора во втором экстрак-



ционном цикле. Кроме того, уранилнитрат после второго цикла очистки упаривается до расплава и поступает на длительное хранение, что и дает возможность ограничить его очистку двумя циклами.

Усовершенствование существующей экстракционной технологии по переработке природного или слабообогащенного урана с применением ТБФ в качестве экстрагента идет по пути изыскания более экономичных способов осуществления процессов.

Одним из рациональных приемов оформления экстракционных процессов является применение технологических схем с повторным использованием водных отходов. Рециркуляция водных отходов второго (и третьего) цикла, а именно использование водного сбросного раствора в качестве промывного раствора предыдущего цикла, позволяет значительно уменьшить потери плутония и урана и применить на заключительных циклах их очистки более низкую концентрацию  $\text{HNO}_3$ , что обеспечивает лучшее отделение от циркония и ниобия. Кроме того, такая рециркуляция водных отходов приводит к значительному сокращению объема водно-хвостовых растворов, а следовательно, к уменьшению затрат на переработку радиоактивных отходов.

Наблюдается определенная тенденция к сокращению экстракционных циклов как за счет совершенствования отдельных операций, так и за счет повышения требований к чистоте используемых реагентов.

Особенностью технологической схемы экстракционного завода в Моле (рис. 5.3) является применение промывки с «двойной кислотностью». Особенность этой операции состоит в том, что для повышения коэффициентов очистки от продуктов деления, кроме промывки органической фазы в первой экстракционной колонне 4 М раствором  $\text{HNO}_3$ , предусмотрена дополнительная промывка ее в другой колонне 1,5 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 60 °С. Сочетание двойной промывки с изменением температурных режимов различных стадий процесса позволило ограничиться двумя экстракционными циклами для плутония.

При проведении процесса экстракции ТБФ при повышенной температуре значительно улучшается очистка от продуктов деления. Однако при этом необходимо обеспечить более высокие требования как к устойчивости разбавителя к действию  $\text{HNO}_3$ , так и к его температуре вспышки. В связи с этим процесс выбора разбавителя требует особого внимания.

Определенный интерес представляет использование в качестве разбавителя ТБФ индивидуального вещества – тетрахлорида углерода. Применение  $\text{CCl}_4$  позволяет значительно увеличить производительность экстракционных аппаратов вследствие большой разности плотностей органической и водной фаз по сравнению с легкими углеводородными разбавителями.



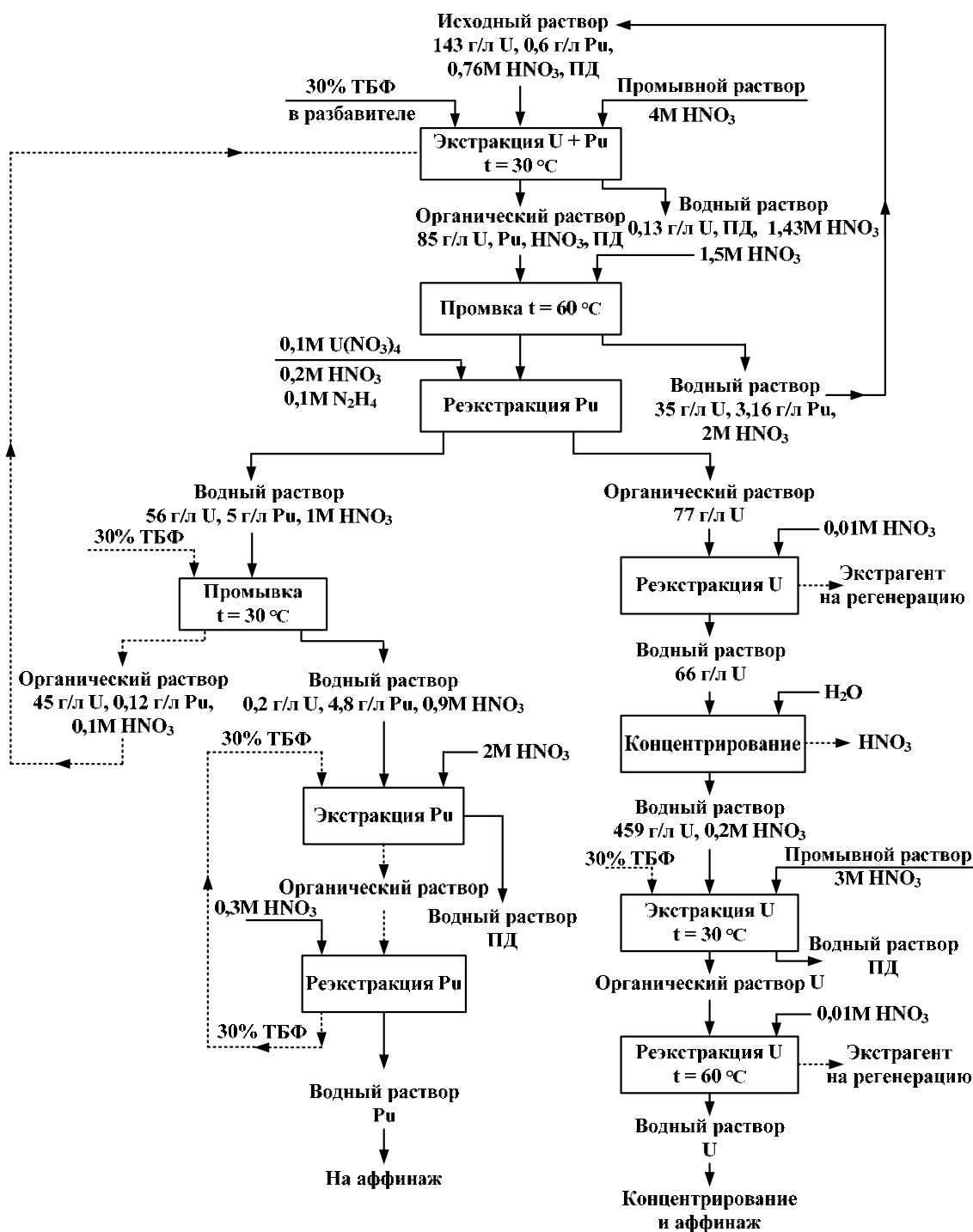


Рис. 5.3. Технологическая схема разделения урана и плутония с использованием ТБФ, г. Моль, Франция

Экстракционный процесс с использованием раствора ТБФ в  $\text{CCl}_4$  состоит из трех урановых и трех плутониевых циклов с разделением урана и плутония на первом цикле. Особенностью данной схемы, по сравнению с рассмотренными, является выделение нептуния, который извлекается в органическую фазу вместе с ураном и плутонием в пер-



вом цикле экстракции. Кроме того, используемый экстрагент циркулирует по замкнутому циклу, т. е. свежий экстрагент поступает в третий урановый цикл, затем без какой-либо регенерации подается во второй урановый цикл и далее в первый цикл. Экстрагент плутониевых циклов после реэкстракции также поступает в первый цикл.

Регенерацию экстрагента проводят только после первого цикла. Она состоит из карбонатной промывки и дистилляционной очистки; ТБФ и  $\text{CCl}_4$  разделяют путем ректификации с водяным паром.

Процесс разделения урана и плутония с использованием ТБФ и  $\text{CCl}_4$  (рис. 5.4) состоит из следующих операций.

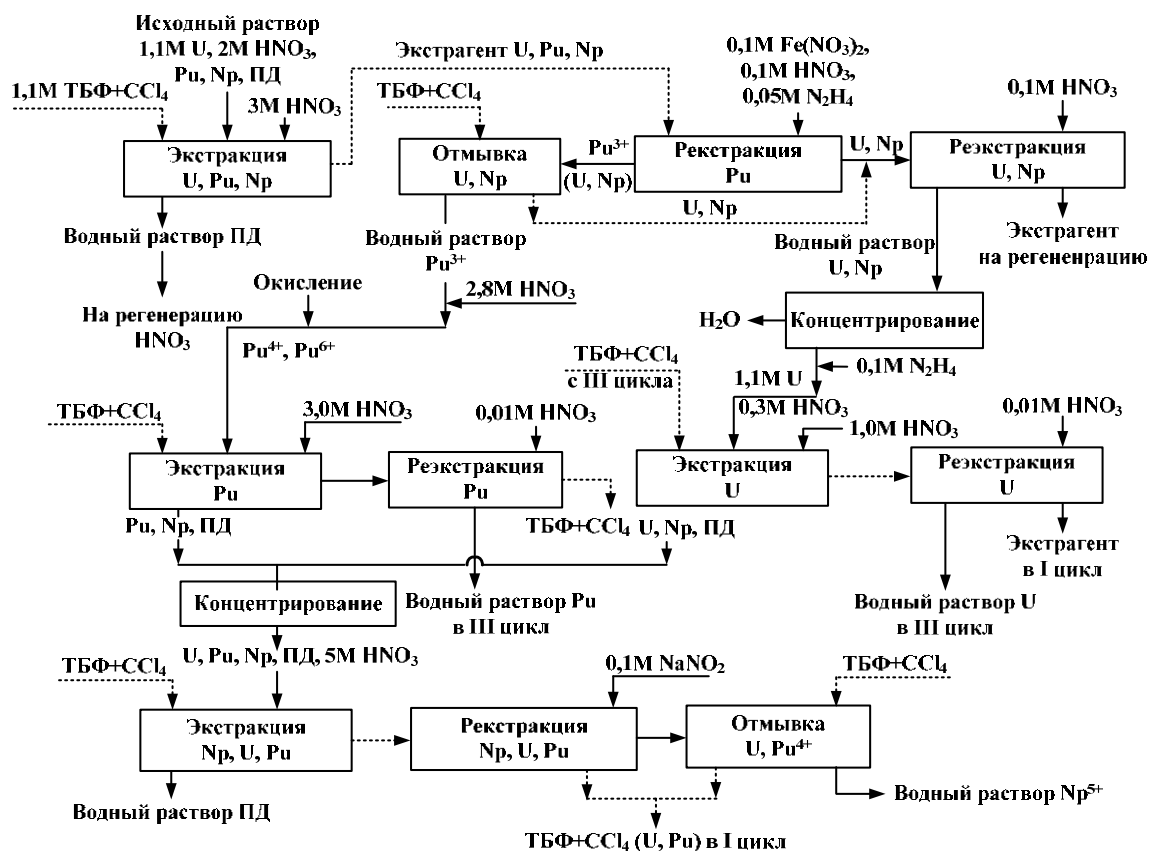


Рис. 5.4. Процесс разделения U, Pu и Np экстракцией растворами ТБФ в  $CCl_4$

Перед экстракцией проводят корректировку состава исходного раствора. Концентрацию урана повышают до 1,1 М а  $\text{HNO}_3$  – до 2 М.

В первом цикле производится экстракция урана, плутония и нептуния, при этом плутоний переходит в органическую фазу в виде сольватов  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$  и  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ , а нептуний – в виде  $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ . Органическая фаза промывается 3 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Отделение плутония от урана и нептуния происходит путем реэкстракции плутония раствором азотнокислого закисного железа с гидразином с последующей экстракцией свежим ТБФ части реэкстрагирующихся U

и  $\text{Np}^{4+}$  из раствора  $\text{Pu}^{3+}$ . Далее совместно реэкстрагируют U и Np в водный раствор обычным путем, используя при этом слабый раствор азотной кислоты.

Дальнейшую очистку U и Np и их разделение проводят в двух последовательных циклах. Перед вторым и третьим циклами экстракции урановые реэкстракты упаривают до концентрации 1,1 М по урану и  $<0,3$  М по  $\text{HNO}_3$ . Упарка при низкой концентрации  $\text{HNO}_3$  обеспечивает образование неэкстрагируемых гидролизных форм циркония. Кроме того, перед вторым циклом в урановый раствор вводят 0,1 М гидразина для перевода плутония в трехвалентное состояние. Экстракцию и реэкстракцию во втором и третьем циклах проводят в режиме первого цикла, за исключением того, что насыщение органической фазы при экстракции повышается до 92–96 % по сравнению с 85 % в первом цикле, а промывка органической фазы осуществляется 1 М  $\text{HNO}_3$ . Такие условия проведения экстракции во втором и третьем циклах способствуют повышению коэффициентов очистки от циркония, ниобия и рутения и обеспечивают отделение Np от U. Np при этом остается в водно-хвостовых растворах 2-го и 3-го циклов. Аффинаж U осуществляют осаждением аммонийуранилтрикарбоната (АУТК)  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  с последующим прокаливанием осадка до  $\text{UO}_2$ .

Pu, отделенный от U и Np в первом цикле, для дальнейшей очистки проходит два последовательных цикла экстракции. Перед вторым плутониевым циклом экстракции необходимо окисление  $\text{Pu}^{3+}$ . Реэкстракция плутония во втором цикле производится подкисленной водой, а в третьем – 0,05 М раствором гидразина [24]. Для аффинажа Pu используют осаждение оксалата  $\text{Pu}^{3+}$  ( $\text{Pu}_2(\text{CO}_3)_3$ ).

Водно-хвостовые растворы второго и третьего уранового и плутониевого циклов после упарки направляются на экстракционное извлечение Np, U и Pu и их разделение. Паровая фаза, образующаяся при упаривании этих растворов, содержит значительное количество  $\text{HNO}_3$ , которую необходимо регенерировать.

Экстракционную технологию с использованием ТБФ можно применить и для регенерации ядерного горючего в виде ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах (РБН). Однако при этом возникают некоторые трудности, обусловленные как высокой удельной активностью перерабатываемых растворов, так и количественным и качественным изменением состава продуктов деления.

Наличие больших количеств стабильного и радиоактивного изотопов циркония будет приводить к образованию межфазных осадков вследствие взаимодействия его с продуктами разложения ТБФ и нарушению гидродинамики процесса экстракции.



Для очистки урана и плутония от продуктов деления наибольшие трудности будет представлять рутений, доля которого в общем спектре осколков горючего РБН редко возрастает.

Определенные осложнения связаны и с поведением  $^{131}\text{I}$ , который примерно на 70 % экстрагируется ТБФ, причем практически не реэкстрагируется с ураном и плутонием и не удаляется из органической фазы при промывке ее карбонатом натрия или дистилляции. (Промывка органической фазы щелочью приводит к частичному удалению иода.) Единственным приемлемым в настоящее время способом избежать накопления в органической фазе значительных количеств иода является вывод экстрагента из процесса на время полного распада  $^{131}\text{I}$ , что, однако, требует дополнительных емкостей для хранения органических растворов и неизбежно удорожает топливный цикл.

Наличие в растворах ядерного горючего с высоким выгоранием палладия, который накапливается в твэлах РБН до 5 кг/т, также приводит к образованию осадков с продуктами разложения ТБФ. (При относительно высокой кислотности исходного водного раствора и при высоком насыщении органической фазы ураном палладий практически не экстрагируется растворами ТБФ.)

Переработку горючего активной зоны (АЗ) реакторов-размножителей (горючее на основе  $\text{UO}_2$ , обогащенного до 20 % по  $^{235}\text{U}$ ) можно осуществлять на действующих установках по переработке твэлов реакторов на тепловых нейтронах при условии охлаждения твэлов РБН не менее 150 суток (что диктуется распадом  $^{237}\text{U}$ ) и снижения активности исходного раствора примерно в 5 раз (разбавлением раствора до концентрации урана ~60 г/л).

При переработке горючего реакторов-размножителей на основе твердого раствора  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  (обедненный уран и до 20 % плутония) растворами ТБФ наиболее целесообразно совместно извлекать плутоний и уран в нескольких последовательных циклах экстракции с получением в конечном итоге гомогенного раствора урана и плутония [25]. Экстракцию желательно проводить без стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии, чтобы избежать высокого солевого состава раствора.

Однако в связи с высокой удельной активностью и коротким временем охлаждения ядерного топлива (из-за экономической необходимости быстрого возврата плутония) можно ожидать значительного разложения растворов ТБФ в углеводородном разбавителе и, как следствие, возникновения осложнений в процессе экстракции: образования межфазовых пленок и осадков циркония и других осколков деления с продуктами разложения экстрагента, ухудшения разделения фаз, эмульгирования и т. п., потерь плутония с этими осадками и при реэкстракции, а также быстрого



снижения коэффициентов очистки урана и плутония в результате значительного накопления продуктов деления в органической фазе.

Одним из возможных путей уменьшения разложения экстрагента может быть снижение времени контакта органической фазы с активным раствором, что достигается применением центробежных экстракторов. Другой путь – снижение активности исходного материала за счет объединения растворов ядерного горючего активной зоны с зоной экрана (при соотношении 1 : 2–3) и разбавления раствора до концентрации урана 80–100 г/л, что понизит активность примерно в 4 раза и позволит проводить экстракцию в режимах переработки горючего реакторов на тепловых нейтронах.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие способы применяют для выделения плутония при переработке ОЯТ экстракцией ТБФ?

2. В чем состоят особенности переработки ОЯТ на радиохимическом заводе в Ханфорде? Напишите уравнения соответствующих реакций и приведите технологическую схему процесса.

3. Приведите трехцикловую схему экстракционного разделения урана и плутония с использованием ТБФ. Охарактеризуйте процессы, протекающие в каждом цикле.

4. Каковы отличия переработки ОЯТ на заводе в Моле (Франция)? Изобразите технологическую схему переработки и опишите основные стадии процесса.

5. Каковы особенности процесса разделения урана и плутония с использованием ТБФ и  $\text{CCl}_4$ ? Приведите технологическую схему процесса и опишите основные его стадии.



## 6. СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ЭКСТРАКЦИОННЫХ УСТАНОВОК ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

На промышленных предприятиях при экстракционной переработке ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах (РТН) практически во всех случаях применяют пурекс-процесс (плутоний–уран–восстановление–экстракция). Некоторые различия в структуре технологических схем обусловлены количеством экстракционных циклов и последовательностью их проведения.

Схема экстракционного цикла показана на рис. 6.1, причем операция внутрицикловой регенерации экстрагента может быть одна на цикл или одна на несколько циклов при большом различии циркулирующих в циклах объемов экстрагента (например, первый цикл совместной экстракции урана и плутония и цикл аффинажа плутония). Таким образом, экстракционный цикл для регенерируемого металла соответствует переходу его в фазу экстрагента и возврату в водную фазу.

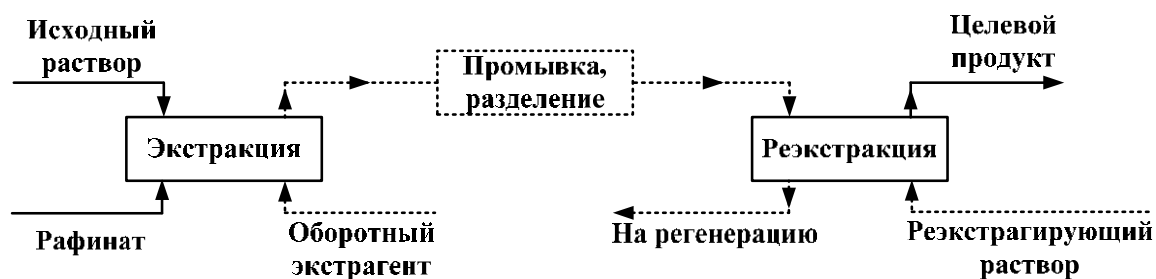


Рис. 6.1. Схема экстракционного цикла

Одна из основных операций в экстракционной переработке ОЯТ – разделение урана и плутония с применением процесса восстановительной резэкстракции плутония. Разделение этих металлов может быть ранним, т. е. осуществляться в первом цикле совместной экстракции, и поздним (рис. 6.2). Преимущество позднего разделения состоит в том, что процесс проводят при низком уровне активности питающего раствора, т. е. при незначительном радиолитическом поражении экстрагента [26]. При минимальных концентрациях дибутил- и монобутилфосфорных кислот (МБФ и ДБФ) эффективность разделения повышается, однако остаточное содержание плутония в уране слишком велико, поэтому для обеспечения полноты выделения плутония необходимо проведение второго аффинажного уранового цикла. Таким образом, недостаток схемы с поздним разделением урана и плутония – необходимость проведения трех циклов в линии урана. В схеме с ранним разделением можно ограничиться двумя циклами в линии урана при условии доста-



точной его очистки от продуктов деления, но при менее благоприятных условиях разделения. Существуют и другие причины, обосновывающие необходимость использования той или иной компоновки технологической схемы, например соотношение достигаемых коэффициентов очистки плутония от продуктов деления в цикле совместной очистки и в аффинажном плутониевом цикле.

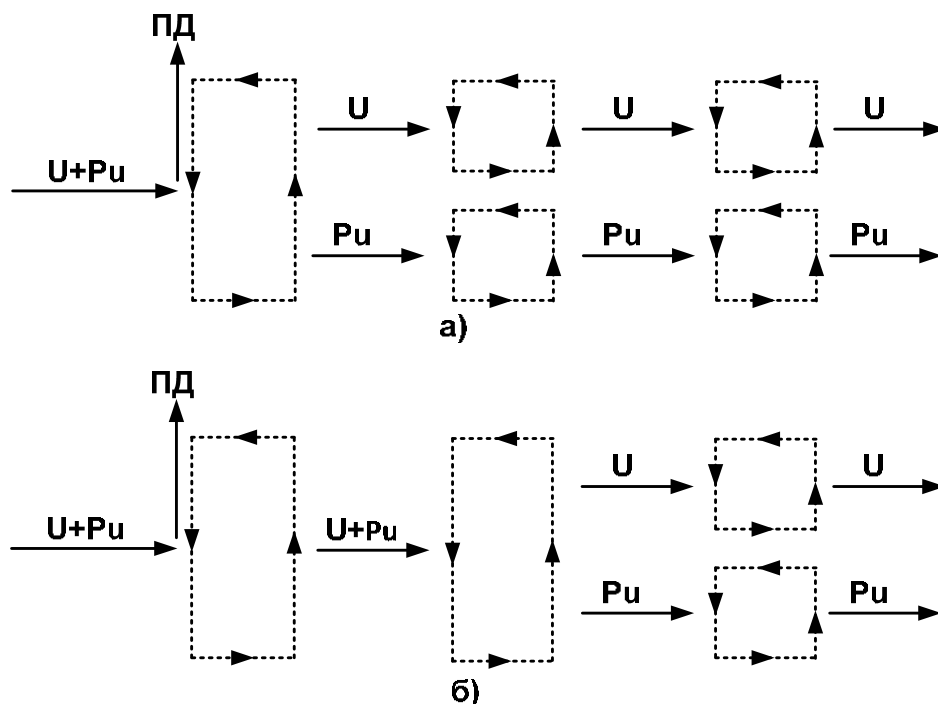


Рис. 6.2. Схема раннего (а) и позднего (б) разделения урана и плутония

На практике используют [27] как раннее разделение (UP-1, Маркуль, Франция; «Еврокемик», Моль, Бельгия; WAK, Карлсруэ, Германия; NFS, Уэст-Вэлли, США; AGNS, Барнуэлл, США; SRP, Саванна-Ривер, США), так и позднее разделение (Уиндскейл, Великобритания; UP-2, м. Аг, Франция; Токаймура, Япония; Ханфорд, США; Тромбей, Индия; Тарапур, Индия).

Рассмотрим технологические схемы некоторых промышленных установок. Введем обозначения экстракторов:

- НА, А – экстракция урана и плутония из высокоактивного питающего раствора;
- HS, AS – промывка экстракта из НА- и А-экстрактора;
- ВХ – селективная реэкстракция плутония;
- BS – промывка плутониевого продукта от урана после В-экстрактора;
- С – реэкстракция урана (или совместная реэкстракция);
- 2А (3А) – экстракция плутония во 2-м и 3-м циклах;



- 2В (3В) – реэкстракция плутония;
- 2Д (3Д) – экстракция урана;
- 2Е (3Е) – реэкстракция урана.

## 6.1. УСТАНОВКА В ХАНФОРДЕ, США

Это вторая установка, запущенная в эксплуатацию после установки в Саванна-Ривере. В ней используется пурекс-процесс для переработки ОЯТ. Технологическая схема состоит из трех циклов в линии урана с разделением урана и плутония во 2 цикле (рис. 6.3).

Производительность установки до 16 т/сут. В качестве экстракторов используют пульсационные ситчатые колонны. Коэффициент очистки в линии урана составляет  $6 \cdot 10^6$  ( $1000 \cdot 200 \cdot 30$ ). В качестве восстановителя в процессе разделения урана и плутония применяют сульфат  $\text{Fe}^{2+}$ .

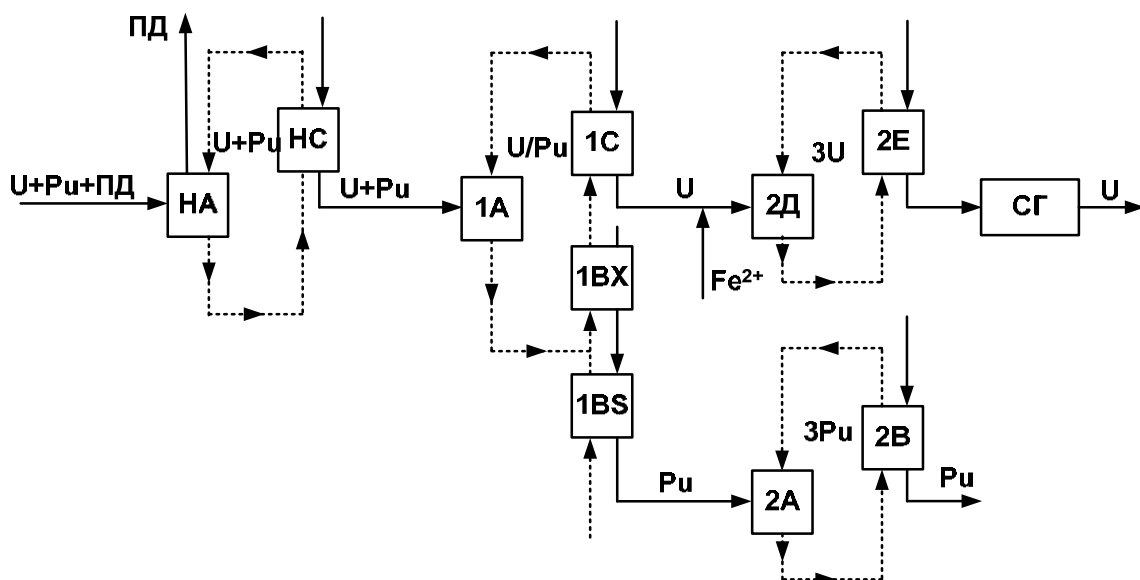


Рис. 6.3. Технологическая схема установки в Ханфорде

В процессе усовершенствования этой установки в линии урана была дополнительно включена силикагелевая очистка, а в линию плутония – анионообменный аффинаж. Процессы экстракции и промывки стали проводить в разных аппаратах (НА, НS и А, АS). В результате коэффициент очистки в линии урана увеличился до  $10^8$ . Принципы модернизации установки в Ханфорде нашли отражение в схемах завода фирмы «Еврокемик» и установки WAK.





## 6.2. УСТАНОВКА В УИНДСКЕЙЛЕ, ВЕЛИКОБРИТАНИЯ

Установка отличается от Ханфордской наличием четвертого плутониевого цикла (рис. 6.4). Необходимо отметить, что требуемое качество плутониевого продукта достигалось уже после трех циклов и четвертый цикл являлся резервным [28].

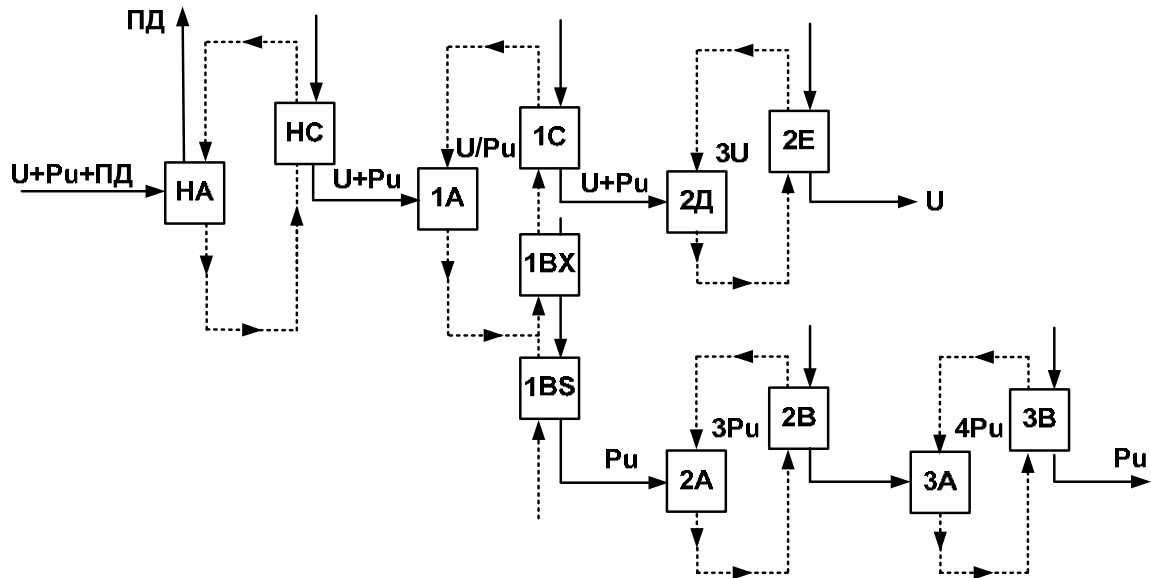


Рис. 6.4. Технологическая схема установки в Уиндскейле

Производительность установки составляет примерно 8 т/сут. Коэффициент очистки в линии урана  $10^7$ , в линии плутония – примерно  $3 \cdot 10^8$ . Применяемая аппаратура – смесительно-отстойные экстракторы. Разделение урана и плутония в начальный период работы установки проводили с помощью сульфата  $\text{Fe}^{2+}$  и гидразина. После усовершенствования установки для снижения объема радиоактивных отходов процесс восстановления плутония проводили четырехвалентным ураном. При использовании в процессе Head-End-узлов на установке перерабатывали ОЯТ реакторов LWR. В настоящее время на этой установке перерабатывают только топливные элементы из металлического урана в оболочке из магнокса.

## 6.3. УСТАНОВКА В ТОКАЙ-МУРА, ЯПОНИЯ

Эта установка состоит из трех экстракционных циклов в линии урана с разделением урана и плутония на втором цикле. Для реэкстракции плутония используют четырехвалентный уран как на операции разделения, так и в аффинажном плутониевом цикле. Таким образом унификация применяемых реагентов была признана более важным услови-



ем, чем усложнение аффинажного плутониевого цикла, связанное с необходимостью дополнить его BS-секцией (рис. 6.5). Производительность установки 210 т/год.

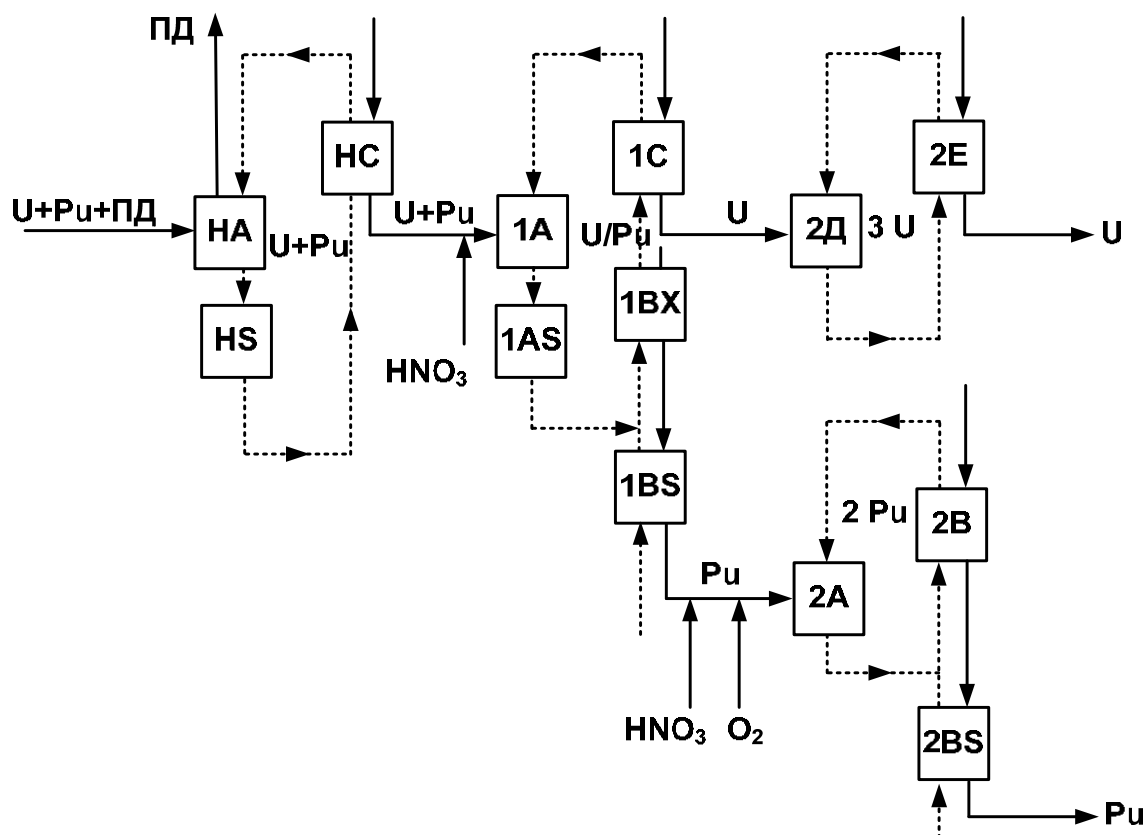


Рис. 6.5. Технологическая схема установки в Токай-Муре

#### 6.4. УСТАНОВКА NFS, УЭСТ-ВЭЛЛИ, США

Эта установка предназначена для переработки оксидного топлива реакторов LWR, смешанного оксидного торий-уранового топлива, уран-циркониевых, уран-алюминиевых и уран-молибденовых композиций, а также твэлов из высокообогащенного урана. Технологическая схема состоит из трех урановых и одного плутониевого экстракционных циклов. В линии плутония имеется дополнительный цикл ионного обмена. Применяемая аппаратура – пульсационные колонны. Уран и плутоний разделяют с помощью солей двухвалентного железа и гидроксилamina (рис. 6.6).

В процессе усовершенствования ионообменный цикл в линии плутония был заменен экстракционным. Дополнительно в схему внесены изменения по улучшению хранения и переработки высоко- и низкоактивных отходов.





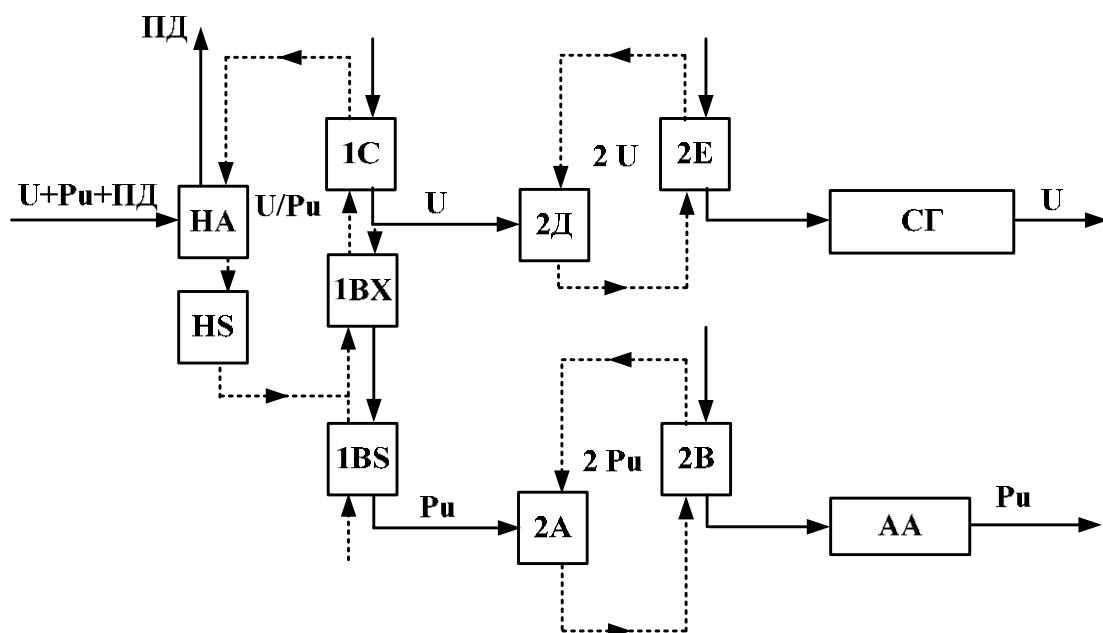


Рис. 6.7. Технологическая схема установки WAK

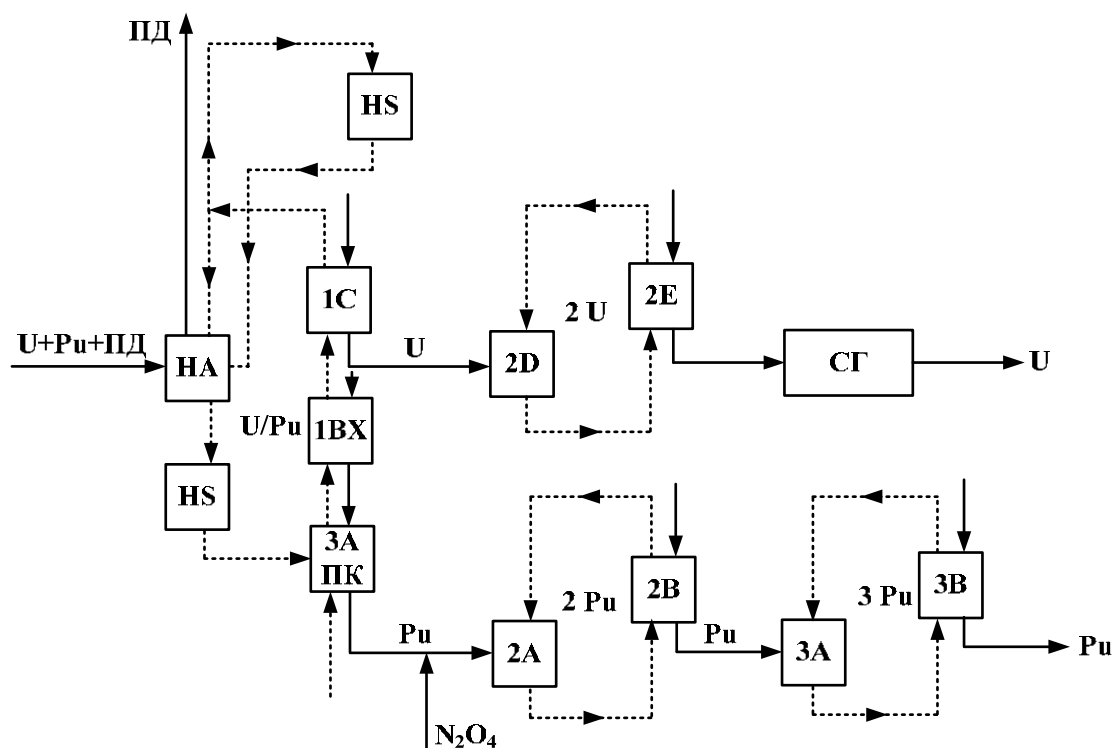


Рис. 6.8. Технологическая схема установки BNFP, Барнуэлл

Схема установки BNFP значительно отличается от рассмотренных ранее схем. Для разделения урана и плутония используют четырехвалентный уран, который получают либо вне технологического цикла, либо синтезируют электрохимическим методом в пульсационной колонне.



## 6.7. УСТАНОВКА NFRRRC, ЭКСОН, ОК-РИДЖ, США

The diagram illustrates a chemical process for separating plutonium from uranium. The process involves several stages and reagents:

- Initial Input:**  $U+Pu+ПД$  enters the process.
- Stage 1A:** Receives  $U+Pu$  and  $U/Pu$ . It is connected to **1B** and **1C**.
- Stage 1B:** Receives  $U+Pu$  and  $U/Pu$ . It is connected to **1A** and **1C**.
- Stage 1C:** Receives  $U$  and  $U/Pu$ . It is connected to **1A** and **1B**.
- Stage 2A:** Receives  $2 Pu$  and  $Окислитель$ . It is connected to **2B** and **3A**.
- Stage 2B:** Receives  $2 Pu$  and  $Окислитель$ . It is connected to **2A** and **3A**.
- Stage 3A:** Receives  $3 Pu$  and  $ННO_3$ . It is connected to **3B** and **3U**.
- Stage 3B:** Receives  $3 Pu$  and  $ННO_3$ . It is connected to **3A** and **3U**.
- Stage 3U:** Receives  $U$  and  $U/Pu$ . It is connected to **3A** and **3B**.
- Final Output:**  $U$  is the final product.
- Reagents and Intermediates:**  $HA$ ,  $HS$ ,  $ПД$ ,  $Окислитель$ ,  $ННO_3$ ,  $U/Pu$ ,  $U$ ,  $U+Pu$ ,  $2 Pu$ ,  $3 Pu$ ,  $U+Pu+ПД$ .

Рис. 6.9. Технологическая схема установки NFRRС, Эксон



Такой способ разделения урана и плутония является промежуточным между «ранним» и «поздним» разделениями. Необходимо отметить, что в первых двух урановых циклах используют один и тот же экстрагент, т. е. цикличность по экстрагенту не соответствует цикличности по продукту. В линии урана имеется третий аффинажный цикл.

Рафинат второго уранового цикла, содержащий плутоний, упаривают, подвергают окислительной обработке для перевода  $Pu^{3+}$  в  $Pu^{4+}$  и направляют в линию аффинажа плутония, состоящую из двух циклов. Во всей схеме используют один восстановительный реагент, нитрат гидроксиламина, который применяют для реэкстракции плутония в совместном цикле, на аффинажных циклах и для стабилизации  $Pu^{3+}$  при экстракции урана. Как и в схеме установки в Барнуэлле, все промывные потоки, а также конденсат, образующийся в процессе упаривания плутониевого потока, перерабатывают в отдельной колонне BS, а целевые компоненты возвращают в основной цикл с потоком органической фазы. Производительность установки составляет 8 т/сут. Используемая аппаратура – пульсационные колонны.

#### **6.8. УСТАНОВКА КОМПАНИИ «ЕВРОКЕМИК», МОЛЬ, БЕЛЬГИЯ**

Установка в Моле [29] была предназначена для переработки как оксидного топлива на основе слабообогащенного урана, так и топливных элементов опытных реакторов на основе высокообогащенного урана. На примере экстракционной схемы переработки оксидного топлива (рис. 6.10), аналогичной ранее описанным, рассмотрим подробнее работу установки и достигаемые при этом технологические показатели.

Схема состоит из двух циклов. В первом цикле проводят разделение урана и плутония, а на завершающей стадии в линии урана – силикагелевую очистку. В первом цикле проводят совместную экстракцию урана и плутония, сильнокислотную (3 М  $HNO_3$ ) промывку экстракта (НА), слабокислотную (примерно 1,5 М  $HNO_3$ ) промывку (НС), восстановительную реэкстракцию плутония (1ВХ), отмывку плутониевого реэкстракта от урана (1BS) и реэкстракцию урана (1С). Используемая аппаратура – пульсационные колонны. Колонны НА и НС работают на сплошной органической фазе и, соответственно, с нижней границей раздела фаз (ГРФ). При этом чистую фазу (экстракт) и накопленные межфазные образования («медузы») отводят из разных мест (уровней) колонны. В результате при переработке топлива с выгоранием 21 тыс. МВт·сут/т не происходит загрязнение экстракта «медузами». Для того, чтобы экстракт не загрязнялся «медузами», уровень границы раздела фаз опускают до линии слива водной фазы. При этом «медуза» будет удаляться из колонны вместе с водным рафинатом.



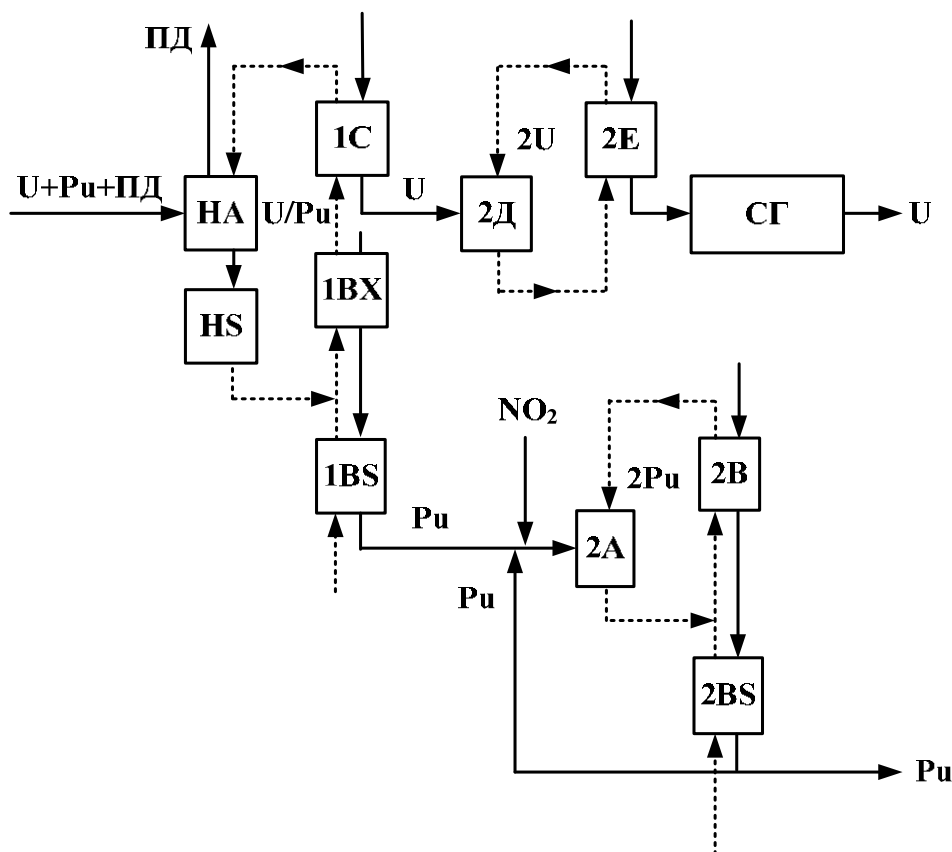


Рис. 6.10. Технологическая схема установки компании «Еврокемик»

Состав исходного раствора (твэлы LWR в циркониевой оболочке): уран – 267 г/л, плутоний – 1,67 г/л, азотная кислота – 2,7 М,  $\beta$ -активность примерно  $7,4 \cdot 10^{12}$  Бк/л. В начальный период работы реэкстракцию плутония проводили сульфатом  $\text{Fe}^{2+}$ . Затем использовали нитрат  $\text{U}^{4+}$ , который получали электрохимическим способом из упаренного уранового реэкстракта второго цикла. Восстановитель ( $\text{U}^{4+}$  – 160 г/л,  $\text{HNO}_3$  – 1,5 М) вводили в две точки колонны 1BX (1/3 и 2/3 высоты от нижней точки колонны), мольное соотношение  $\text{U}^{4+}/\text{Pu}$  составляло примерно 10. В верхнюю часть колонны подавали 0,15 М раствор гидразина и 0,1 М раствор азотной кислоты. Реэкстракцию урана в колонне 1C проводили при  $n = 1$  и температуре 60 °С, затем реэкстракт упаривали до концентрации 430 г/л по урану. Дополнительно вводили 0,15 М раствор гидразина и раствор  $\text{U}^{4+}$  с концентрацией 1 г/л. Раствор такого состава подавали на второй урановый цикл.

Второй цикл состоял из двух колонн: экстракционно-промывной и реэкстракционной. В первой колонне ГРФ находилась в нижней части, во второй – в верхней. Реэкстракт упаривали до 450–480 г/л по урану и направляли на силикагелевую очистку. Образующийся конденсат использовали в качестве реэкстрагирующего раствора в колонне 2Е. Ко-





лонны НА, НS, 1ВХ, 1С, 2Е снабжены рубашками, охлаждаемыми водой. Коэффициенты очистки урана приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

*Коэффициенты очистки  $K_{оч}$  урана*

Выгорание, МВт·сут/тU	$K_{оч}$ от Pu			$K_{оч}$ от Zr + Nb			$K_{оч}$ от Ru		
	1-й цикл	2-й* цикл	$\Sigma$	1-й цикл	2-й цикл	$\Sigma$	1-й цикл	2-й цикл	$\Sigma$
14 600	200	1000	$2,0 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^3$	40	$2,8 \cdot 10^6$	$10^4$	70	$7 \cdot 10^5$
21 000	100	1500	$1,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^3$	25	$1,25 \cdot 10^5$	$10^4$	200	$2 \cdot 10^6$

\*Включая силикагелевую очистку.

В табл. 6.2 дана характеристика конечного продукта при требуемой массовой активности плутония в регенерированном уране  $\leq 250$  Бк/г и активности продуктов деления  $\leq 100$  % от активности природного урана.

Таблица 6.2

*Характеристика регенерированного урана*

Выгорание, МВт·сут/тU	Массовая активность, Бк/г	Активность продуктов деления в процентах от активности природного урана
6 000	33,3–133,3	100
14 000	33,3–133,3	145
21 000	166,7–500,0	100

Степень очистки урана соответствовала предъявляемым требованиям как по плутонию, так и по продуктам деления. На промышленном предприятии, работающем по описанной схеме, при большей мощности перерабатываемого продукта трудно обеспечить устойчивые показатели [30]. Поэтому необходимо использовать третий, контрольный, аффинажный урановый цикл. Таким же способом необходимо решать задачу снижения содержания  $\alpha$ -излучателей до  $\leq 20$  Бк/г.

На начальном этапе в плутониевом цикле реэкстракт плутония первого цикла упаривали, подкисляли и обрабатывали нитритом натрия для окисления  $Pu^{3+}$  до  $Pu^{4+}$ . Затем проводили экстракцию тем же экстрагентом (30%-м ТБФ), что и в первом цикле, в смесителях-отстойниках ядерно-безопасной геометрии (высота слоя жидкой фазы 75 мм), а полученный реэкстракт упаривали перед оксалатным осаждением плутония. В дальнейшем плутониевый цикл был реконструирован. Исключены процессы упаривания, а вместо смесителей-отстойников установлены три пульсационные колонны: экстракционно-промывная (2А), вос-



становительной реэкстракции плутония с использованием  $U^{4+}$  (2BX) и колонна отмывки концентрата плутония от урана (2BS). Для получения более концентрированных растворов часть плутония из конечного плутониевого потока рециклировали в колонну 2А. Для снижения количества радиоактивных солевых отходов вместо нитрита натрия окисление  $Pu^{3+}$  (в том числе и рециклируемого) проводили оксидами азота в скруббере. Их получали смешиванием раствора (или сухой соли) нитрита натрия с азотной кислотой. В следующем аппарате для удаления избытка оксидов азота через раствор продували нагретый воздух.

В верхнюю часть колонны 2BX подавали раствор гидразина в 1 М  $HNO_3$ , а в две точки массообменной зоны (1/3 и 2/3 во высоте колонны) – раствор  $U^{4+}$  с гидразином. Органический раствор после реэкстракции плутония, содержащий до 16 г/л урана (из них примерно 13 г/л  $U^{4+}$ ), возвращали на восстановительную реэкстракцию в первый цикл в колонну 1BX.

При оксалатном осаждении достигалась дополнительная очистка от продуктов деления. Коэффициенты очистки от суммы Zr + Nb и Ru были равны примерно 2 и 10–40 соответственно. В табл. 6.3 приведены значения коэффициента очистки на аффинажных операциях в зависимости от степени выгорания топлива.

Таблица 6.3

*Коэффициенты очистки плутония от продуктов деления*

Выгорание, МВт·сут/т U	От U			От Zr + Nb			От Ru		
	Экстракция	Осаждение	$\Sigma$	Экстракция	Осаждение	$\Sigma$	Экстракция	Осаждение	$\Sigma$
6 000	2	400	$8 \cdot 10^2$	200	2	400	35	40	1200
14 000*	500	200	$1 \cdot 10^5$	40	3	120	110	15	1600
21 000*	1010	300	$3 \cdot 10^5$	45	2	90	220	10	2200

\* С рециклом.

В образующемся диоксиде плутония содержание урана не превышало 220 мг/кг (при норме 300 мг) и продуктов деления –  $(1,85–2,96) \cdot 10^5$  Бк на грамм плутония (при норме  $2,96 \cdot 10^5$  Бк/г). Средние потери урана и плутония составляли 1,6 и 4,79 % соответственно, в том числе с рафинатом первого цикла потери составили 0,06 % урана и 0,45–1 % плутония, с промывными растворами от регенерации экстрагента – 0,32 % урана и 0,26 % плутония. Отработанный экстрагент перерабатывали в две стадии. Сначала экстрагент обрабатывали фосфорной кислотой, при этом ТБФ и разбавитель разделялись в колонне. Парафиновый разбавитель возвращали в процесс, а ТБФ подвергали пиролизу с образованием ортофосфорной кислоты.



## 6.9. УСТАНОВКА GFK, ГОРЛЕБЕН, ГЕРМАНИЯ

Основные технологические операции были отработаны на стендовой установке Milli в Карлсруэ. Для изучения новых технологических решений представляет интерес анализ технологической схемы установки GFK и установки компании «Экссон ньюклеар».

Схема состоит из цикла совместной экстракции, двух экстракционных циклов в линии урана и двух циклов в линии плутония [30]. На последней стадии в линии урана имеется силикагелевая очистка. В первом цикле совместной экстракции (рис. 6.11) используются шесть ситчатых пульсационных колонн.

В дополнение к используемым в стандартных схемах экстракционно-промывной (HA), промывной (HS), разделительной (1BX), подпиточной (1BS) и реэкстракционной (1C) колоннам имеется так называемая тритиевая (TS) колонна. Процесс внутрицикловой регенерации экстрагента проводят в смесителе-отстойнике.

Особенности технологической схемы первого цикла установки в Горлебене:

1. Повышенная ядерная безопасность процесса за счет применения гетерогенных поглотителей. Такими поглотителями являются ситчатые тарелки из гафния в колоннах HA, HS, TS и 1BX.

2. Высокая степень насыщения органической фазы, до 100 г/л U+Pu. Преимущество такого режима в сочетании с повышенной ( $\sim 3$  М  $\text{HNO}_3$ ) кислотностью водной фазы состоит в увеличении растворимости дибутилфосфатов примесных элементов, в частности циркония, в органической фазе [31]. В результате снижается опасность выпадения осадков в аппаратах и трубопроводах. Это оптимальный режим работы, несмотря на увеличение скорости разложения ТБФ с ростом степени насыщения экстрагента [32]. Для выполнения указанных требований технологии в качестве основного экстракционного оборудования необходимо применять пульсационные колонны. При использовании смесителей-отстойников (установка Milli в Карлсруэ) и работе с топливом LWR (выгорание 37 тыс. МВт·сут/т) и FBR (до 61 тыс. МВт·сут/т) ухудшается гидродинамика процесса. Однако при сравнительной проверке с применением последнего вида топлива было показано, что в условиях высокого насыщения и достаточной кислотности водного раствора очистка от циркония потока HAP была в 30 раз выше, чем в условиях низкого насыщения и слабокислотной промывки.

3. Предупреждение процесса «размазывания» трития по схеме завода за пределами TS-колонны. Тритиевая колонна работает при соотношениях потоков О:В от 100:1 до 20:1 и имеет не менее четырех теоретических ступеней [31]. В результате проскок трития с потоком TSR не превышает 1 % от поступающего трития.



4. Электрохимическое разделение урана и плутония. Колонна 1ВХ, в которой сочетаются свойства экстракционного противоточного аппарата и электролизера без разделения анодного и катодного пространства, работает на сплошной водной фазе. Для удаления азотистой кислоты с потоком 1ВХХ в аппарат подают нитрат гидразина. В режиме работы колонны предусмотрено как прямое восстановление на катоде  $\text{Pu}^{4+}$  до  $\text{Pu}^{3+}$ , так и восстановление с помощью синтезированного электрохимическим способом  $\text{U}^{5+}$  и  $\text{U}^{4+}$ . Концентрация плутония в выходящем потоке 1ВСП составляет примерно 10 г/л, коэффициент разделения – до  $3 \cdot 10^3$ .

5. Бессолевая внутрицикловая регенерация экстрагента, для проведения которой вместо обычных содового и щелочного растворов используется раствор гидразина и карбоната гидразина, т. е. реагенты, которые в дальнейшем, в процессе электрохимического восстановления, разрушаются. Такая внутрицикловая регенерация не менее эффективна по сравнению с содово-щелочным процессом. Однако для ее проведения требуется несколько большее время контакта фаз, поэтому вместо колонного экстрактора используют экстрактор Холлей–Мотта. Это смешительно-отстойный экстрактор с большой кратностью рециркуляции.

Второй и третий урановый циклы (рис. 6.12) оснащены каждый двумя колоннами (экстракционно-промывной и реэкстракционной) и одним экстрактором Холлей–Мотта для внутрицикловой регенерации.

Особенности второго и третьего урановых циклов:

1. Отсутствуют процессы межциклового упаривания уранового потока. Реэкстракт предыдущего цикла, содержащий после подкисления до 1 М  $\text{HNO}_3$  и примерно 75 г/л урана, направляют на экстракцию.

2. Урановый поток последовательно очищают от остатков плутония и от всего нептуния. В первый реэкстракт добавляют некоторое количество  $\text{U}^{4+}$  и нитрата гидразина (на верхнюю тарелку колонны 2Д). При этом остатки плутония извлекаются в рафинат второго цикла. Отделение от нептуния происходит на третьем цикле.

В нижнюю часть колонны 3Д добавляют жидкий диоксид азота. При этом концентрация азотистой кислоты по всей высоте колонны резко возрастает и нептуний переходит в неэкстрагируемое пятивалентное  $\text{Np}^{5+}$ . Рафинат третьего уранового цикла в Горлебене является удобным источником нептуния при необходимости его выделения в виде товарного продукта. Коэффициенты очистки в линии урана: от продуктов деления –  $2 \cdot 10^7$ , от плутония – до  $3 \cdot 10^6$ , от нептуния – до  $10^5$ . Схема второго цикла очистки плутония представлена на рис. 6.13.



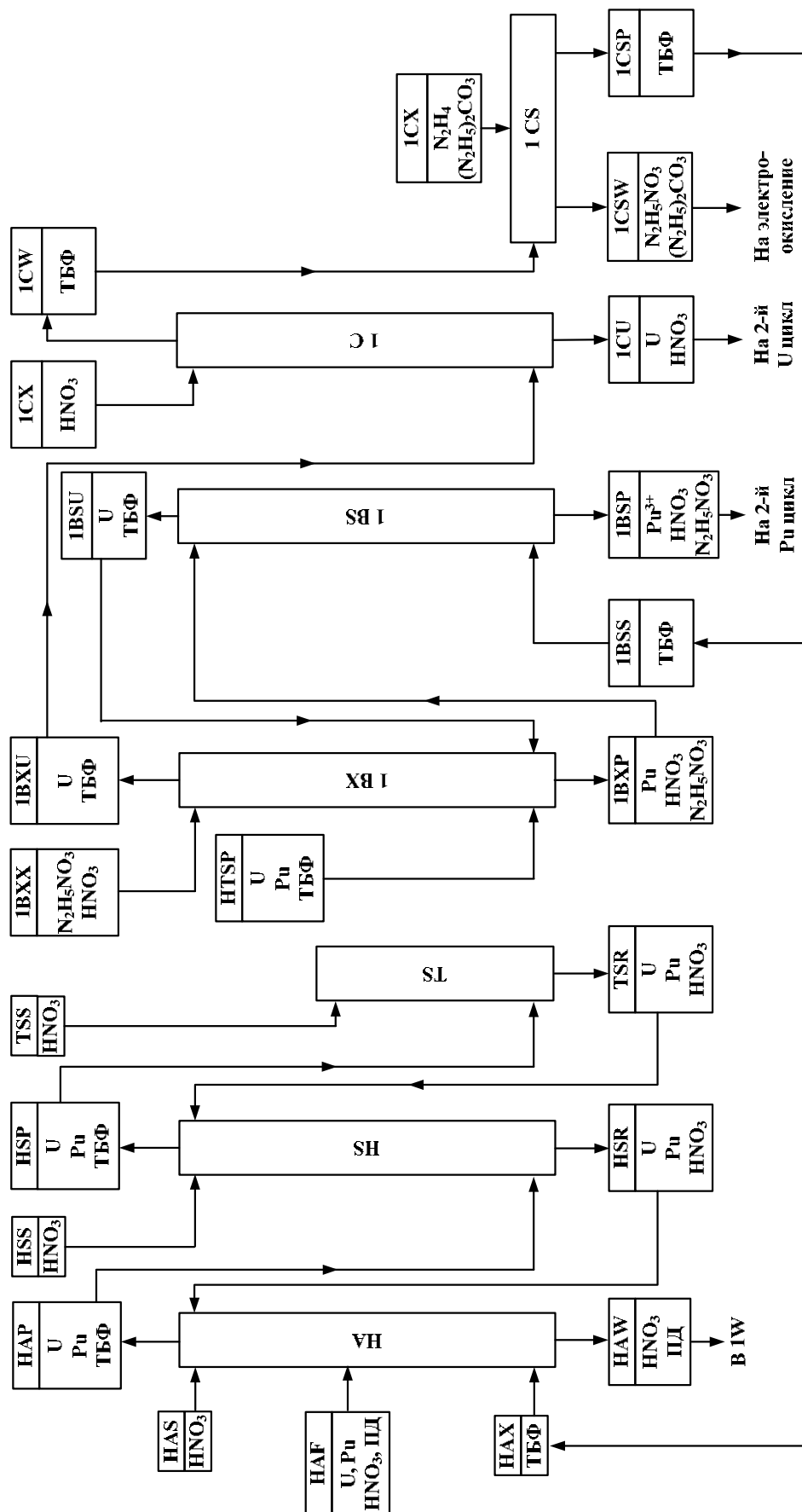


Рис. 6.11. Схема первого цикла установки GFK, Горлебен



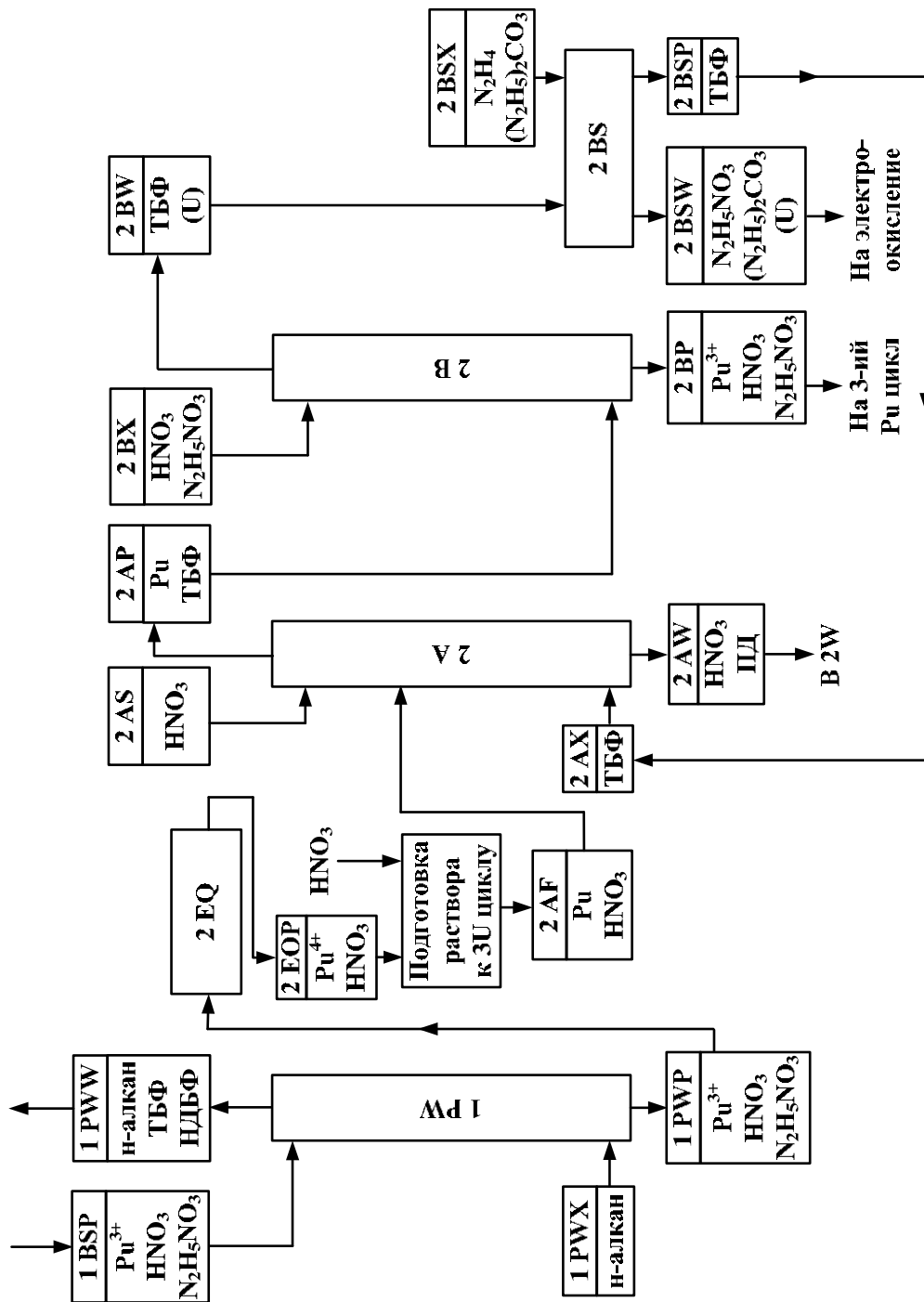


Рис. 6.13. Второй плутониевый цикл установки GFK (Германия, Горleben)





Третий плутониевый цикл по существу аналогичен второму плутониевому циклу.

Особенности плутониевых циклов:

1. Предусмотрена отмывка продуктов от следов экстрагента и продуктов его разложения предыдущего цикла. Промывку проводят в колонне 1PW (2PW) чистым разбавителем (алкан с количеством атомов углерода  $C_{10}$ – $C_{12}$ ), а очищенный экстрагент используют для приготовления экстрагента предыдущего цикла.

2. Для окисления  $Pu^{3+}$  до  $Pu^{4+}$  и разложения следов гидразина применяют электрохимический метод в электроокислительных камерах 2ЕО (3ЕО).

3. Реэкстракцию плутония проводят также электрохимическим методом в пульсационных электрохимических экстракционных колоннах 2В и 3В.

Преимущество процесса перед известными способами состоит в увеличении концентрации плутония в выходящих потоках: 30 г/л – поток 2ВР, 60 г/л – поток 3ВР. Особенность схемы – наличие в каждом цикле автономного узла регенерации экстрагента. Узлы скомпонованы одинаковым образом: экстрактор Холлей–Мотта и гидразин-карбонатный регенерирующий раствор.

#### 6.10. УСТАНОВКА UP2, ФРАНЦИЯ, м. АГ

Технологическая схема этого завода является классической и состоит из четырех циклов экстракции: совместной экстракции урана и плутония, разделения этих металлов и по одному аффинажному циклу в линиях урана и плутония [32]. Окисление плутония перед аффинажным циклом проводят смесью  $NO + NO_2$ . Процесс межциклового упаривания уранового реэкстракта перед аффинажным циклом совмещен с процессом восстановления  $Pu^{4+}$  с помощью  $U^{4+}$  и гидразина. В получаемом урановом продукте содержание  $\alpha$ -излучателей не превышает 25 Бк/г U.

На примере установки UP2 рассмотрим поведение  $^{237}Np$ , который часто является целевым продуктом технологии, в зависимости от условий проведения некоторых технологических операций. Во время растворения топлива нептуний находится в концентрированном 5 М азотнокислом растворе. При кипячении этого раствора в течение одного часа нептуний полностью переходит в четырехвалентное состояние ( $Np^{4+}$ ). В процессе хранения и корректировки раствора перед проведением экстракции кислотность раствора снижают до 3 М, а температуру – до 35 °С. За счет радиолиза азотной кислоты образуется азотистая кислота дополнительно к  $HNO_2$ , выделяющейся в процессе растворения ОЯТ. В присутствии в растворе азоти-



стой кислоты часть  $\text{Np}^{6+}$  превращается в  $\text{Np}^{5+}$ , из которого в результате диспропорционирования может образоваться небольшое количество  $\text{Np}^{4+}$ .

На начальных ступенях процесса экстракции в первом цикле водный раствор теряет большую часть азотистой кислоты – она экстрагируется растворителем и направляется в секцию промывки. Однако в водной фазе за счет радиолиза всегда остаются ее следы – от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  М. Высокий коэффициент распределения  $\text{Np}^{6+}$  обуславливает его экстракцию даже в условиях, когда органическая фаза насыщена ураном. При достаточном времени пребывания растворов в экстракторе, например при использовании смесителей-отстойников или при повышенной температуре растворов ( $\geq 45$  °С), неэкстрагируемый  $\text{Np}^{5+}$  окисляется в экстрагируемый  $\text{Np}^{6+}$ , который переходит в органическую фазу. При высоком соотношении потоков водной и органической фаз экстрагируется небольшое количество присутствующего нептуния  $\text{Np}^{4+}$  и в водную фазу он переходит только в виде  $\text{Np}^{5+}$ , который не успел окислиться.

В секции промывки экстракт, содержащий  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{6+}$  и небольшое количество азотистой кислоты, взаимодействует в противотоке с азотной кислотой. При этом происходит частичное восстановление  $\text{Np}^{6+}$  до  $\text{Np}^{5+}$  азотистой кислотой. Эта реэкстрагируемая часть нептуния поступает с водной фазой в секцию экстракции и накапливается в водной фазе. Если в условиях технологического процесса промывки обеспечивается полнота реэкстракции, то весь  $\text{Np}^{5+}$  и небольшое количество  $\text{Np}^{4+}$  переходит в рафинат. Таким образом уран и плутоний можно очистить от нептуния. В технологическом процессе на заводе UP2 на м. Аг экстрагируется более 80 % нептуния, присутствующего в топливе.

Во время совместной U-Pu-реэкстракции при низкой кислотности и высоком отношении потоков (водная фаза : органическая фаза  $\sim 1,4$ ) происходит реэкстракция  $\text{Np}^{6+}$ . Кроме того, значительная его часть восстанавливается до  $\text{Np}^{5+}$ , за счет чего в большей степени облегчается его переход в водную фазу. Растворы, содержащие уран, плутоний и нептуний, после первого цикла направляют на упаривание, в результате которого содержание урана в растворе составляет  $\sim 300$  г/л и кислотность  $\sim 2,5$  М. При проведении этой операции большая часть нептуния окисляется до  $\text{Np}^{6+}$ . Одновременно и часть плутония окисляется в умеренно экстрагируемое шестивалентное состояние. Для перевода плутония в  $\text{Pu}^{4+}$  применяют раствор  $\text{U}^{4+}$ , стабилизированный гидразином. При этом  $\text{Np}^{6+}$  превращается в  $\text{Np}^{5+}$ . Он не экстрагируется во втором цикле и почти полностью остается в рафинате, из которого его извлекают при дальнейшей переработке.

Регулирование валентности плутония представляет собой весьма тонкую операцию [32]. Даже при небольшом избытке урана могут обра-



зовываться  $\text{Pu}^{3+}$  и  $\text{Np}^{4+}$ . Если раствор долго хранится перед проведением экстракции, то  $\text{Np}^{4+}$  может образоваться за счет присутствия гидразина.  $\text{Np}^{4+}$  экстрагируется и на последующих стадиях процесса. Он распределяется между водной и органической фазами. В процессе разделения урана и плутония, который проводят в восстановительной среде ( $\text{U}^{4+}$  + гидразин) и при высоком соотношении органической и водной фаз, нептуний остается в четырехвалентном состоянии и переходит в основном в урановый поток, а затем реэкстрагируется с ураном в конце цикла. Незначительное количество  $\text{Np}^{4+}$  остается с плутонием в водной фазе. Как и в предыдущем цикле, в процессе упаривания происходит концентрирование и образование  $\text{Np}^{6+}$ . Однако при добавлении  $\text{U}^{4+}$  и гидразина для восстановления следов плутония  $\text{Np}^{6+}$  превращается в  $\text{Np}^{5+}$  и  $\text{Np}^{4+}$ , который частично экстрагируется и реэкстрагируется вместе с ураном. В технологии завода на м. Аг коэффициент очистки от нептуния в этом цикле не превышает 2.

Низкое содержание нептуния в растворах плутония после цикла очистки не позволяет получить экспериментальные данные по распределению нептуния в плутониевом цикле. Однако схематически можно представить поведение нептуния следующим образом. Во время обратного окисления  $\text{Pu}^{3+}$  в  $\text{Pu}^{4+}$ , предшествующего экстракции, нептуний подвергается воздействию  $\text{NO}_2^-$ -ионов. Если этот процесс протекает при невысокой температуре, как, например, на заводе на м. Аг, то нептуний остается в четырехвалентном состоянии и экстрагируется вместе с плутонием. Если же в этом процессе раствор предварительно нагревают (как в Маркуле), то нептуний переходит в пятивалентное состояние и в присутствии остатка азотистой кислоты не экстрагируется. В процессе реэкстракции в восстановительной среде основная часть нептуния удаляется с растворителем. Таким образом в этом цикле происходит дополнительная очистка от нептуния. Степень очистки незначительна, но следы нептуния, присутствующие в плутонии (который в отличие от урана не предназначен для обогащения), не являются лимитирующей примесью.

#### 6.11. УДАЛЕНИЕ НЕПТУНИЯ В ОТХОДЫ ПЕРВОГО ЦИКЛА

Поскольку  $\text{Np}^{5+}$  не экстрагируется, то представляет интерес метод его фиксации в этой валентной форме для избирательного и полного удаления в рафинаты экстракции первого или второго цикла [32].  $\text{Np}^{5+}$  целесообразно удалять во втором цикле. При этом можно получить уже очищенный от продуктов деления раствор нептуния. Этот раствор можно очистить от примесей и использовать для получения металлического нептуния и его соединений. Азотистая кислота при концентрации более  $10^{-2}$  М быстро восстанавливает  $\text{Np}^{6+}$  до  $\text{Np}^{5+}$ . В результате при добавлении этой кислоты указанной концентрации можно осуществить восста-



новление нептуния при проведении процессов экстракции и промывки кислотой во втором цикле. Однако этот метод не применяют поскольку азотистая кислота с растворителем будет находиться в экстракторе для разделения урана и плутония, где ее окислительная способность по отношению к  $U^{4+}$ ,  $Pu^{3+}$  и гидразину оказала бы весьма неблагоприятное воздействие. Метод можно использовать только в первом цикле, и такие исследования успешно осуществлены в лабораторном масштабе.

По сравнению с общепринятой схемой для лучшей стабилизации  $Np^{5+}$  температуру необходимо повысить до 41 °С, а кислотность снизить до 1,5 М. В результате в рафинат переходит 99,7 % нептуния (из них 91 %  $Np^{5+}$ ) [33], коэффициент очистки плутония и урана от нептуния составил 300. Таким образом путем регулирования содержания азотистой кислоты в растворах можно обеспечить удаление нептуния в рафинаты первого цикла, содержащие продукты деления и другие трансурановые элементы. Метод очень удобен для получения чистого урана, не содержащего следов нептуния. Однако если нептуний необходимо извлекать в виде товарного продукта, то предпочтительнее удалять нептуний в рафинат второго цикла или цикл аффинажа урана.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Опишите основные стадии экстракционного цикла процесса переработки ОЯТ РТН.
2. В чем состоят особенности раннего и позднего разделения урана и плутония? Приведите соответствующие схемы процессов.
3. Приведите схему переработки ОЯТ на заводе в Ханфорде. Какой восстановитель применяют в процессе разделения урана и плутония? Какие коэффициенты очистки в линиях плутония и урана достигаются в этой схеме?
4. Опишите технологическую схему установки в Уиндскейле (Великобритания). В чем состоят отличия установки переработки ОЯТ в Уиндскейле от установки в Ханфорде?
5. Приведите технологическую схему установки в Токай-Мура. Какой восстановитель используют в процессе реэкстракции плутония?
6. Какое топливо перерабатывают на установке NFS, Уэст-Вэлли, США? Сколько урановых и плутониевых экстракционных циклов в этой установке?
7. Представьте технологическую схему установки WAK (Карлсруэ, Германия). Какого типа экстракторы используются в этой схеме?
8. Приведите технологическую схему установки BNFP (Барнуэлл, США). В чем отличия установки BNFP от рассмотренных ранее схем?



9. Опишите технологическую схему установки NFRRC (Экссон, Ок-Ридж, США). В чем заключаются особенности переработки ОЯТ в этой схеме?

10. Топливо какого типа перерабатывают на установке «Еврокемик» (Моль, Бельгия)? Представьте технологическую схему этой установки. Каковы величины коэффициентов очистки урана от плутония, циркония, ниобия и рутения в каждом цикле переработки? Какими характеристиками обладает регенерированный уран? Каковы коэффициенты очистки плутония от продуктов деления?

11. Опишите основные технологические операции, протекающие на установке GFK (Горлебен, Германия). В чем состоят особенности технологической схемы первого цикла этой установки? В каких условиях проводят экстракционную очистку на втором и третьем урановых циклах? В чем состоят особенности очистки в плутониевых циклах?

12. Приведите технологическую схему установки UP2, Франция, м. Аг. Сколько экстракционных циклов применяется в этой схеме? В чем состоят особенности поведения нептуния? Какие процессы приводят к образованию азотистой кислоты? Как уран и плутоний очистить от нептуния?

13. Как удалить нептуний из отходов первого цикла? В какой валентной форме экстрагируется нептуний? Какой восстановитель используется для перевода нептуния в неэкстрагируемую форму?



## 7. ПРИМЕНЕНИЕ ТБФ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЭЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО УРАНА

Для переработки твэлов реакторов, работающих на высокообогащенном уране (исследовательские реакторы для испытания материалов, транспортные реакторы, малогабаритные реакторы для отдаленных районов и т. п.), также разработаны экстракционные процессы, сходные с процессами переработки ядерного горючего на основе природного или слабообогащенного урана. Но эти процессы имеют и некоторые существенные особенности.

Основное различие состоит в том, что при переработке высокообогащенного горючего извлекают и очищают от продуктов деления только уран. Выделение плутония из облученного горючего, содержащего ~ 90 %  $^{235}\text{U}$ , считается экономически невыгодным, так как его образуется очень малое количество [34]. Отделение плутония от урана осуществляется лишь с целью его очистки, причем коэффициент очистки должен быть не менее  $10^4$ .

Кроме того, в связи с высокой степенью выгорания активность такого ядерного горючего после 100–140 суток выдержки значительно больше, чем облученного природного и слабообогащенного урана, и при его переработке требуется более высокий коэффициент очистки от продуктов деления – около  $10^8$ .

Поскольку высокообогащенное ядерное топливо в большинстве случаев кроме  $^{235}\text{U}$  содержит какой-либо инертный материал (Al, Zr, нержавеющая сталь и т. п.), концентрация урана в растворах после растворения твэлов значительно ниже, чем в растворах облученного природного урана. Чтобы предотвратить возможность случайного возникновения критических условий и цепной реакции, при проведении экстракционного процесса необходимо соблюдать основные условия ядерной безопасности (применение аппаратов безопасной геометрии или ограничение концентрации урана в растворах и т. п.).

$^{235}\text{U}$ , как и плутоний, очень дорог, и его потери в цикле экстракции не должны превышать 0,05 %.

Экстракционный процесс с применением ТБФ используют в основном для переработки твэлов на основе сплавов урана с алюминием, но его можно применять и для других типов твэлов (сплавов урана с цирконием или  $\text{UO}_2$  в оболочке или матрице из нержавеющей стали).

Процесс переработки уран-алюминиевых сплавов с низким содержанием урана в основном сходен с процессом переработки природного облученного урана.





Особенность такого процесса состоит в том, что исходный раствор после растворения содержит значительное количество нитрата алюминия, который является высаливателем для урана при экстракции ТБФ и увеличивает коэффициент распределения уранилнитрата. Как видно из рис. 7.1, коэффициент распределения урана при низкой концентрации нитрата алюминия несколько увеличивается с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$ . При концентрации нитрата алюминия больше 1 М коэффициент распределения урана ( $\alpha_U$ ) падает с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$ . Исходя из этого, экстракцию проводят из растворов, содержащих 1,2-1,5 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и 0,5-1,0 М  $\text{HNO}_3$ .

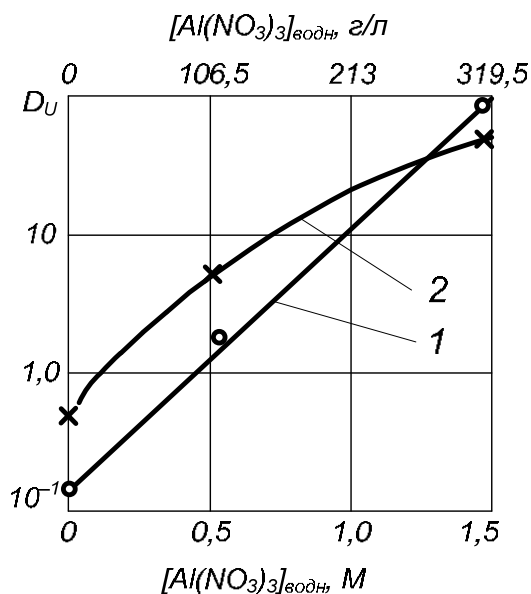


Рис. 7.1. Влияние нитрата алюминия на экстракцию урана 4,5%-м раствором ТБФ в *n*-парафинах. Концентрация  $\text{HNO}_3$ : 1 – 0,5 М; 2 – 1 М

Концентрация урана в исходном растворе мала ( $\sim 2$  г/л) и практически не влияет на его коэффициент распределения.

Повышение концентрации ТБФ приводит к увеличению коэффициента распределения урана, но при этом увеличивается и экстракция  $\text{HNO}_3$ , что значительно затрудняет реэкстракцию урана, так как он легко переходит в водную фазу лишь при низкой концентрации нитрат-иона в водной фазе [35]. В связи с этим для экстракции применяют растворы с низким (3,5–5 %) содержанием ТБФ в углеводородном разбавителе.

Имеются некоторые отличия в поведении продуктов деления (ПД) при экстракции разбавленными растворами ТБФ по сравнению с обычным процессом с использованием 20–30%-м ТБФ. Наблюдается очень низкая степень экстракции Ru и Nb, и коэффициенты очистки в основном определяются поведением Zr. При этом коэффициент очистки в значительной степени увеличивается с повышением температуры, но



падает с увеличением как кислотности (от 1 до 2 М), так и активности исходного раствора.

Таким образом, для разбавленных растворов ТБФ главным фактором, определяющим очистку, является значительное разложение ТБФ с образованием ДБФ в экстрагенте. Наличие ДБФ и приводит к повышенной экстракции Zr, а разложение разбавителя в сравнении с ТБФ играет меньшую роль. В связи с этим в отличие от процессов с 30%-м ТБФ в данном случае применяют менее устойчивые, а следовательно, и наиболее дешевые разбавители.

Принципиальная схема регенерации обогащенного урана из твэлов на основе уран-алюминиевых сплавов в алюминиевой оболочке представлена на рис. 7.2.

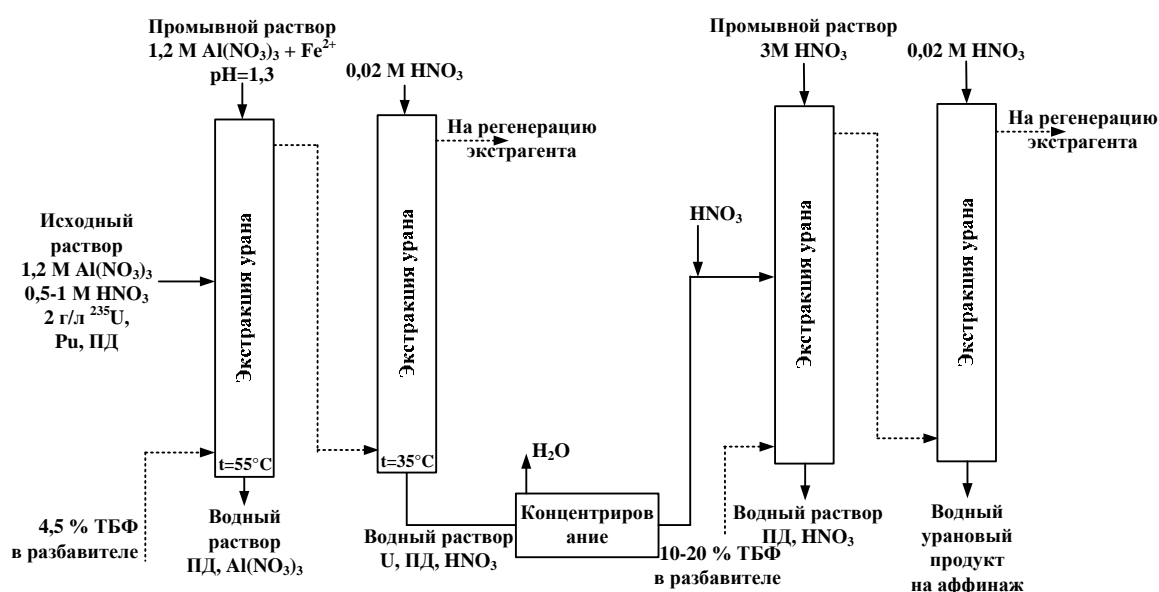


Рис. 7.2. Принципиальная схема регенерации обогащенного урана из растворов твэлов на основе уран-алюминиевых сплавов с применением ТБФ

Исходный раствор, содержащий  $\sim 2,0$  г/л  $^{235}\text{U}$ ,  $0,5\text{--}1$  М  $\text{HNO}_3$  и  $\sim 1,2$  М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , контактирует с 4,5%-м раствором ТБФ, в результате чего  $^{235}\text{U}$  отделяется от большей части продуктов деления и алюминия. Для реэкстракции плутония в виде  $\text{Pu}^{3+}$ , дальнейшей очистки от ПД и удаления части экстрагированной  $\text{HNO}_3$  органический раствор промывают 1,2 М раствором  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , содержащим восстановитель  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ . Реэкстракция урана осуществляется 0,02 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Отработанный экстрагент перед возвратом в цикл регенерируется карбонатной промывкой.

Водный раствор урана после реэкстракции концентрируется и направляется во второй цикл экстракции, который отличается от первого тем, что в водном растворе высадителем урана является  $\sim 3$  М  $\text{HNO}_3$ , а

в качестве экстрагента используют 10–20%-м ТБФ. Дальнейшую очистку водного продукта второго цикла проводят пропусканием раствора  $^{235}\text{U}$  через слой силикагеля, где происходит сорбция Zr и Nb, с последующим концентрированием его методом ионного обмена.

### Схемы промышленных установок по переработке топлива на основе высокообогащенного урана

Обычно такие установки расположены на тех же заводах, где перерабатывается низкообогащенное топливо. В результате обеспечивается возможность использования некоторых узлов этих установок, предназначенных для переработки отделяемых от урана плутония и нептуния, также и для переработки других видов топлива [36]. Экстракционная переработка топлива на основе высокообогащенного урана характеризуется использованием более разбавленных растворов ТБФ (от 3,5 до 15 % ТБФ) по сравнению с используемым при переработке оксидного топлива (табл. 7.1). При выборе состава в каждом случае учитывают такие факторы, как применяемая аппаратура (с точки зрения производительности процесса и степени обеспечения ядерной безопасности) и характер растворов, получаемых после растворения топлива, в частности их солесодержание и способность макропримесей к экстракции.

Таблица 7.1

*Установки по переработке высокообогащенного урана [37]*

Месторасположение, принадлежность	Производственная мощность, тU/год (кгU/сут)	Перерабатываемое топливо	Краткая технологическая схема
Действующие			
Великобритания. Дунрей, граф. Кейтнесс, Шотландия, опытный завод, цех для переработки топлива MTR, УАЭ	15 кг U-Al год (1 кг U+Al/сут)	U-Al (до 93 % $^{235}\text{U}$ , выгорание без ограничения, выдержка 150 сут	Оборудование: смесители-отстойники. Экстрагент: 3%-й ТБФ (1-й цикл), 6%-й ТБФ (2-й цикл). Конечный продукт: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
США, Саванна-Ривер, шт. Южная Каролина, SRP, Министерство энергетики		MTR	Оборудование: смесители-отстойники. Экстрагент: 3,5%-й ТБФ (1-й цикл); 7,5%-й ТБФ (2-й цикл); 30%-й ТБФ (Np-цикл)



Окончание табл. 7.1

Месторасположение, принадлежность	Производственная мощность, тU/год (кгU/сут)	Перерабатываемое топливо	Краткая технологическая схема
Действующие			
США, Айдахо-Фолс, шт. Айдахо, ИССР, Министерство энергетики	~350	U-Al, U-Zr-U- нержавеющая сталь, UO <sub>2</sub> в оболочке из не- ржавеющей стали, Zr и Al (52–93 % <sup>235</sup> U)	Оборудование: пульсационные колонны (1-й цикл), насадочные колонны (2-й в 3-й циклы). Реагенты: 5%-й ТБФ в керосине (1-й цикл), гексон (2-й и 3-й циклы), Fe(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2 цикл). Конечный продукт: UO <sub>3</sub> , Np (периодически)
Франция, Маркуль, департ. Гар, UP-1, КАЭ, Франции		Топливо реакторов Celestin и MTR U-Al (до 93 % <sup>235</sup> U, 30 тыс. МВт·сут/т U	Экстрагент: 15%-й ТБФ в н-додекане (1-й цикл), 5%-й ТБФ (2-й цикл). Конечный продукт: UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Италия, Салуджа, пров. Пьемонт, Эурекс 1, КАЭ	30 кг U/сут	Топливо MTR	Оборудование: смесители-отстойники. Реагенты: 4%-й ТОА *, Solvesso-100 (1-й цикл), 10%-й ТОА (2-й цикл) Опробована схема с 5%-й ТБФ в обоих циклах. Конечный продукт: UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

\* ТОА – триоктиламин.

Рассмотрим технологическую схему установки по переработке топлива на основе высокообогащенного урана на заводе в Саванна-Ривере (рис. 7.3) [38]. Схема состоит из двух циклов в линии урана.



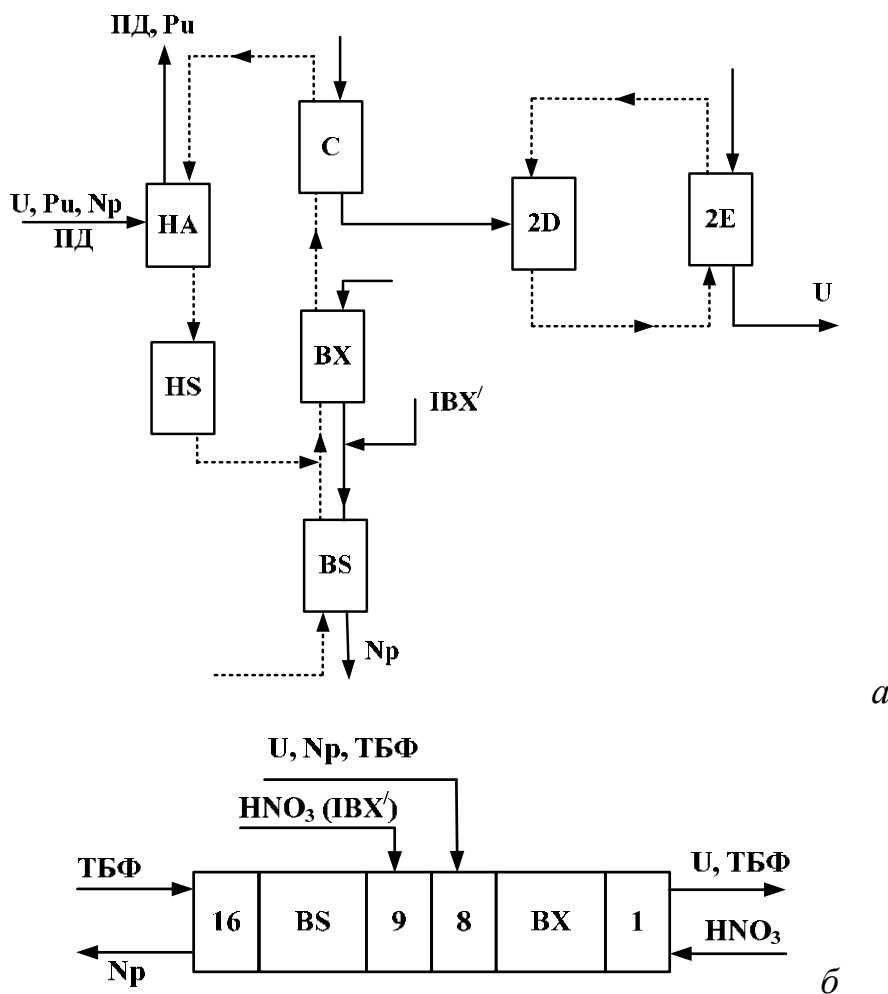


Рис. 7.3. Технологическая схема установки SPR по переработке высокообогащенного урана: а – общая схема, б – разделительный блок

В первом урановом цикле предусмотрен блок восстановительной реэкстракции. Применяемый восстановитель – сульфат  $Fe^{2+}$ . В блоке восстановительной реэкстракции (BX+BS) можно выделить либо плутониевый, либо нептуниевый продукт. В первом случае нептуний отмывают от неэкстрагируемого  $Pu^{3+}$  в зоне отмывки и направляют в урановый поток, а во втором случае восстановитель вводят в исходный раствор при добавлении  $Pu^{3+}$  в рафинат. Исходный раствор обычно содержит до 100 г/л урана с концентрацией не более 20 г/л. В схеме используют борную кислоту, которую добавляют в исходный раствор в качестве гомогенного поглотителя. Соотношение бор : уран должно быть равным 0,16. Экстрагент – 7,5 % ТБФ в н-алканах ( $C_{12}-C_{16}$ ). При проведении процесса предусматривается вывод плутония в рафинат и отделение нептуния от урана в разделительном блоке. Распределение урана, плутония и нептуния в зависимости от соотношения потоков в экстракционном блоке приведено в табл. 7.2.

Таблица 7.2

*Распределение урана, плутония и нептуния  
в экстракционно-промывном блоке*

Соотношение потоков О:В на ступени питания *	Выход в рафинат, %		
	Уран	Нептуний	Плутоний
1,3	0,92	0,28	~100
1,5	0,29	0,12	~100
2,0	0,17	0,03	> 99
2,5	0,09	0,24	81

Состав исходного раствора: 6 г/л U, 0,1 г/л Np, 1,1 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 0,7 М  $\text{HNO}_3$ , 0,02 М сульфамата железа. Промывной раствор имеет состав: 4 М  $\text{HNO}_3$  + 0,02–0,04 М сульфамата железа. Структура разделительного блока представлена на рис. 7.3. Из 16 ступеней 8 составляют секцию разделения урана и нептуния, 8 – секцию отмывки нептуниевого потока от урана [38]. Распределение урана и нептуния в разделительном блоке регулируют соотношением потоков и кислотностью резкстрагирующего раствора, а также количеством кислоты, которую добавляют с дополнительным потоком (табл. 7.3).

Таблица 7.3

*Распределение урана и нептуния в разделительном блоке*

Соотношения потоков О:В в секции разделения	Резкстра- гирующий раствор* ( $\text{HNO}_3$ ), М	Соотношение резкстрагирую- щего и отмывающего потоков О:В	Np-резкстракт, %		U-экстракт, %	
			Нептуний	Уран	Нептуний	Уран
0,20	1,59	3,0	22,4	0,25	77,5	79,5
0,38	1,59	2,4	93,1	6,1	1,9	95,0
0,46	1,59	2,0	98,0	13,8	0,09	133,6
0,45	1,60	3,0	103,4	0,6	0,6	106,8

\* Дополнительно содержит 0,02 М сульфамата железа.

В разделительном блоке достигаются условия достаточно высокой взаимной очистки уранового и нептуниевого продуктов. Окончательная очистка уранового продукта происходит на втором урановом цикле, включающем операции экстракции, промывки экстракта и резкстракции



урана. Коэффициент очистки урана за два цикла превышает  $10^7$ , при этом в первом цикле коэффициент очистки от наиболее трудноудаляемого  $^{95}\text{Zr}$  равен  $10^4$ .

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. В чем состоят особенности процесса переработки твэлов из высокообогащенного урана? Как нитрат алюминия влияет на экстракционные свойства урана?

2. Изобразите схему регенерации обогащенного урана из растворов твэлов на основе уран-алюминиевых сплавов с применением ТБФ. Сколько экстракционных циклов и какова концентрация экстрагента в этом процессе? В каких условиях проводят процесс реэкстракции урана и плутония?

3. Экстрагент какой концентрации применяется на промышленных установках по переработке топлива на основе высокообогащенного урана и почему?

4. Каким критериям должны удовлетворять экстрагент и разбавитель?

5. Опишите технологическую схему установки SPR по переработке высокообогащенного урана в Саванна-Ривере. Какой восстановитель используют в технологической схеме? Какова роль борной кислоты в процессе? Как регулируют распределение урана и нептуния в разделительном блоке?



## 8. ПРИМЕНЕНИЕ ТБФ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ Th И $^{233}\text{U}$

При переработке облученных материалов ториевого реактора-размножителя нейтронов необходимо разделить торий,  $^{233}\text{U}$  и продукты деления (ПД). Для этой цели можно применять экстракционные методы, в частности процессы, основанные на использовании ТБФ.

При выборе технологической схемы разделения необходимо учитывать два основных фактора: условия облучения ядерного горючего в реакторе и длительность его охлаждения после извлечения из реактора. В таком топливе кроме  $^{233}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  также находятся изотопы  $^{232}\text{U}$  и  $^{228}\text{Th}$ . За счет этого оборотные материалы имеют повышенную  $\beta$ - и  $\gamma$ -активность.

Для переработки регенерированного тория необходимо, чтобы его активность не превышала активности природного тория ( $\beta$ - и  $\gamma$ -активность  $^{232}\text{Th}$  в равновесии с его продуктами распада соответственно равны 0,44 и 0,11 мкКюри/г).

Серьезную проблему при переработке облученного тория представляет наличие в нем  $^{232}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 70$  лет) и  $^{228}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,9$  года). Изотоп  $^{228}\text{Th}$  образуется в результате  $\alpha$ -распада  $^{232}\text{U}$  который, в свою очередь, распадается с образованием целого ряда короткоживущих изотопов, обладающих сильной радиоактивностью и загрязняющих уран и торий.

Если отделить уран от тория, то  $^{228}\text{Th}$ , являющийся продуктом распада урана, не будет накапливаться в тории. С точки зрения очистки тория переработку ОЯТ необходимо проводить после короткого времени охлаждения ( $\sim 10$ – $15$  суток), достаточного только для превращения  $^{232}\text{Pa}$  в  $^{232}\text{U}$ . Однако при сокращении времени выдержки топлива уменьшается степень извлечения  $^{233}\text{U}$  из-за недостаточно полного распада  $^{233}\text{Pa}$ . При длительном охлаждении ( $\sim 1$  год) уменьшаются потери  $^{233}\text{U}$ , но увеличивается количество ядерного топлива, находящегося в топливном цикле, и, кроме того, требуется дополнительная очистка тория. Выделенный уран будет содержать как  $^{233}\text{U}$ , так и  $^{232}\text{U}$ , поэтому его активность будет постоянно увеличиваться вследствие накопления в нем  $^{228}\text{Th}$ .

Количество образующегося  $^{232}\text{U}$  обычно невелико, поскольку реакция ( $n, 2n$ ), в результате которой происходит его образование из  $^{232}\text{Th}$ , имеет место только под действием очень быстрых нейтронов ( $> 6,35$  МэВ). Вероятность ее протекания будет зависеть от интенсивности нейтронного потока в реакторе.

Таким образом, переработку облученного тория в зависимости от времени выдержки ОЯТ можно осуществить одним из следующих способов.





Если облученное горючее выдерживается длительное время (порядка 270 суток), то выделенный уран будет содержать смесь изотопов  $^{233}\text{U}$  и  $^{232}\text{U}$ , а торий – смесь изотопов  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Th}$ . Поскольку эти изотопы обладают высокой  $\gamma$ -активностью, возникает необходимость использования защитных боксов для изготовления ТВЭЛОВ.

При переработке ОЯТ с малым временем выдержки (30–40 суток) сначала выделяется уран ( $^{233}\text{U} + ^{232}\text{U}$ ), а затем торий, в котором  $^{228}\text{Th}$  уже не накапливается. Неэкстрагировавшийся  $^{233}\text{Pa}$  выдерживается до полного превращения его в  $^{233}\text{U}$ , и затем извлекается изотопно-чистый  $^{233}\text{U}$ .

Экстракционные процессы с использованием растворов ТБФ можно применять как для переработки металлических ториевых блоков в алюминиевой оболочке, так и для обработки керамических оксидных материалов –  $\text{ThO}_2$  и др. Однако процессы разделения и очистки тория и  $^{233}\text{U}$  экстракцией ТБФ связаны с некоторыми трудностями. Основная трудность состоит в том, что химические свойства тория очень сходны с химическими свойствами некоторых ПД, например со свойствами циркония, выделение которого является сложной задачей. Кроме того, при высокой концентрации тория и использовании предельных углеводородов в качестве разбавителя образуются две органические фазы, одна из которых представляет собой почти чистый сольват нитрата тория с ТБФ, а другая – смесь ТБФ с керосином. Это связано с тем, что при экстракции наблюдается значительное отклонение от идеальности растворов сольвата тория с ТБФ в предельных углеводородах, приводящая к ограниченной взаимной растворимости и образованию двух органических фаз. Предполагается, что при высокой степени насыщения образующийся при экстракции сольват тория  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$  переходит в  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]_4 \cdot 10\text{ТБФ}$ .

Коэффициенты распределения тория при экстракции растворами ТБФ увеличиваются с повышением кислотности раствора (рис. 8.1) и еще в большей степени с повышением концентрации неэкстрагирующихся нитратов, которые используются в качестве высаливателей (рис. 8.2). Например, в 2 М растворе  $\text{HNO}_3$  в процессе экстракции 38%-м раствором ТБФ в предельных углеводородах коэффициент распределения тория – 1,17, а в растворе 0,2 М  $\text{HNO}_3$  и 2 М по нитрату натрия – 3,6, т. е. замена части кислоты нитратом натрия приводит к увеличению коэффициента распределения в 3 раза.

При экстракционной переработке исходного раствора облученного тория возможны два принципиальных решения:

- 1) последовательное, отдельное извлечение сначала урана, а затем тория с дальнейшей их очисткой;
- 2) совместное извлечение урана и тория с последующим разделением и очисткой.



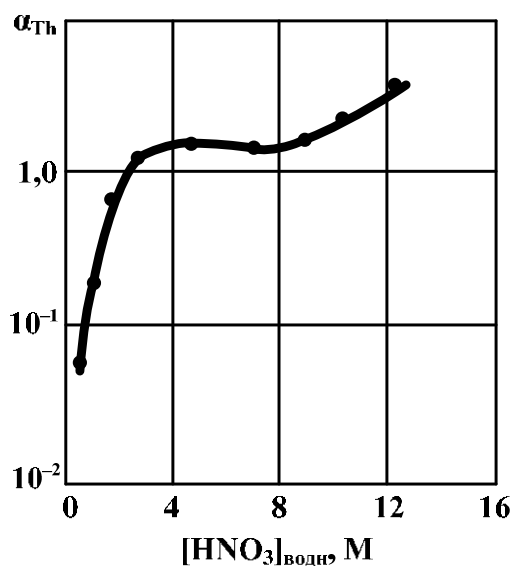


Рис. 8.1. Влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию нитрата тория 19%-м ТБФ в керосине

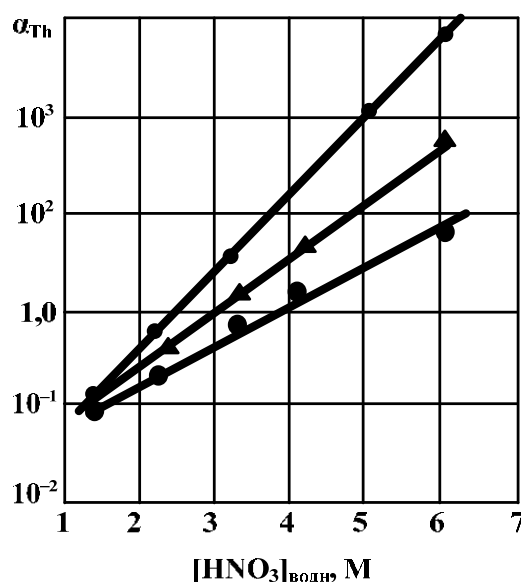


Рис. 8.2. Влияние высаливателей на экстракцию нитрата тория ТБФ:  
1 – нитрат алюминия; 2 – нитрат кальция; 3 – нитрат натрия

При оформлении процесса экстракции с использованием первого метода  $^{233}\text{U}$  из раствора тория извлекают в первом цикле. Экстракцию проводят, используя растворы ТБФ с концентрацией 1,5–5 %.

Исходя из данных табл. 8.1 можно сделать вывод о том, что при использовании растворов ТБФ низкой концентрации увеличивается коэффициент разделения урана и тория. С ростом концентрации ТБФ в разбавителе их коэффициент разделения падает. Это связано с уменьшением коэффициентов распределения компонентов при понижении концентрации ТБФ, причем для тория в большей степени, чем для урана.



Таблица 8.1

*Влияние концентрации ТБФ в ксилоле на разделение  $^{233}\text{U}$  и Th*

Концентрация ТБФ, %	Коэффициент распределения		Коэффициент разделения
	Th	U	
5	0,64	6,0	150
40	0,50	20,0	40

На рис. 8.3 показана разработанная в Великобритании технологическая схема экстракционного процесса с последовательным извлечением урана и тория.

В этой схеме на первой стадии уран экстрагируется 5%-м раствором ТБФ из 3–4 М растворов  $\text{HNO}_3$ . При этом коэффициент распределения урана составляет  $\sim 4,0$ , тория –  $\sim 0,03$  и продуктов деления  $\sim 0,001$ . В качестве промывного раствора используют раствор нитрата натрия, подкисленный  $\text{HNO}_3$ . При проведении процесса экстракции в таких условиях коэффициент разделения  $^{233}\text{U}$  и тория равен примерно  $5 \cdot 10^4$ .

Протактиний не экстрагируется, а остается вместе с торием в водном растворе. Уран из органической фазы реэкстрагируют разбавленными растворами азотной кислоты [39]. Дальнейшую очистку урана от тория и продуктов деления осуществляют сорбционным методом сначала на силикагеле, а затем ионообменным методом.

Во втором цикле торий экстрагируют 40%-м раствором ТБФ в керосине. Коэффициент распределения тория в присутствии  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в зависимости от кислотности раствора изменяется от 0,3 в 1 М растворе до 2,0 в 3 М растворе  $\text{HNO}_3$ . Некоторая часть протактиния экстрагируется вместе с торием, но при промывке органической фазы  $\text{HNO}_3$  он в значительном количестве переходит в водную фазу. Для реэкстракции тория используют подкисленный водный раствор.

В американском варианте этого процесса 1,5%-м раствором ТБФ извлекают только уран ( $^{233}\text{U} + ^{232}\text{U}$ ), а торий поступает на хранение. Экстракцию проводят из растворов с концентрацией 0,5–1 М  $\text{HNO}_3$  и 0,5 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Схема совместного отделения урана и тория от продуктов деления и последующего их разделения, разработанная для топлива как с большим, так и с малым временем выдержки, показана на рис. 8.4. Раствор после растворения ториевых блоков совместно с алюминиевой оболочкой в смеси азотной и плавиковой кислот поступает на упаривание для удаления  $\text{HNO}_3$ .

Особенность этого процесса состоит в том, что экстракцию проводят 40%-м ТБФ в 0,5 М растворе нитрата алюминия, имеющем дефицит  $\sim 0,2$  М  $\text{HNO}_3$ . При этом улучшается очистка от продуктов деления и гидролизующегося в этих условиях протактиния.



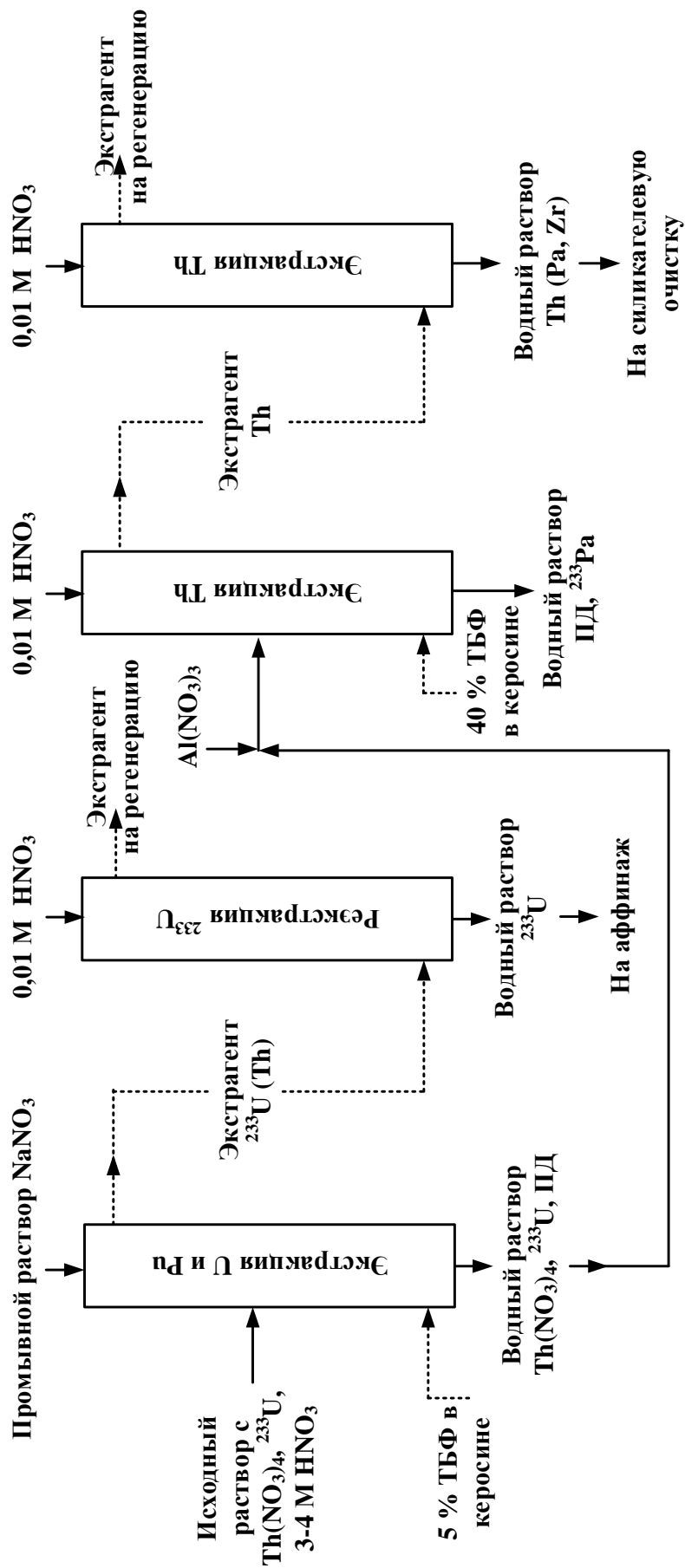


Рис. 8.3. Принципиальная схема разделения урана и тория с использованием ТБФ



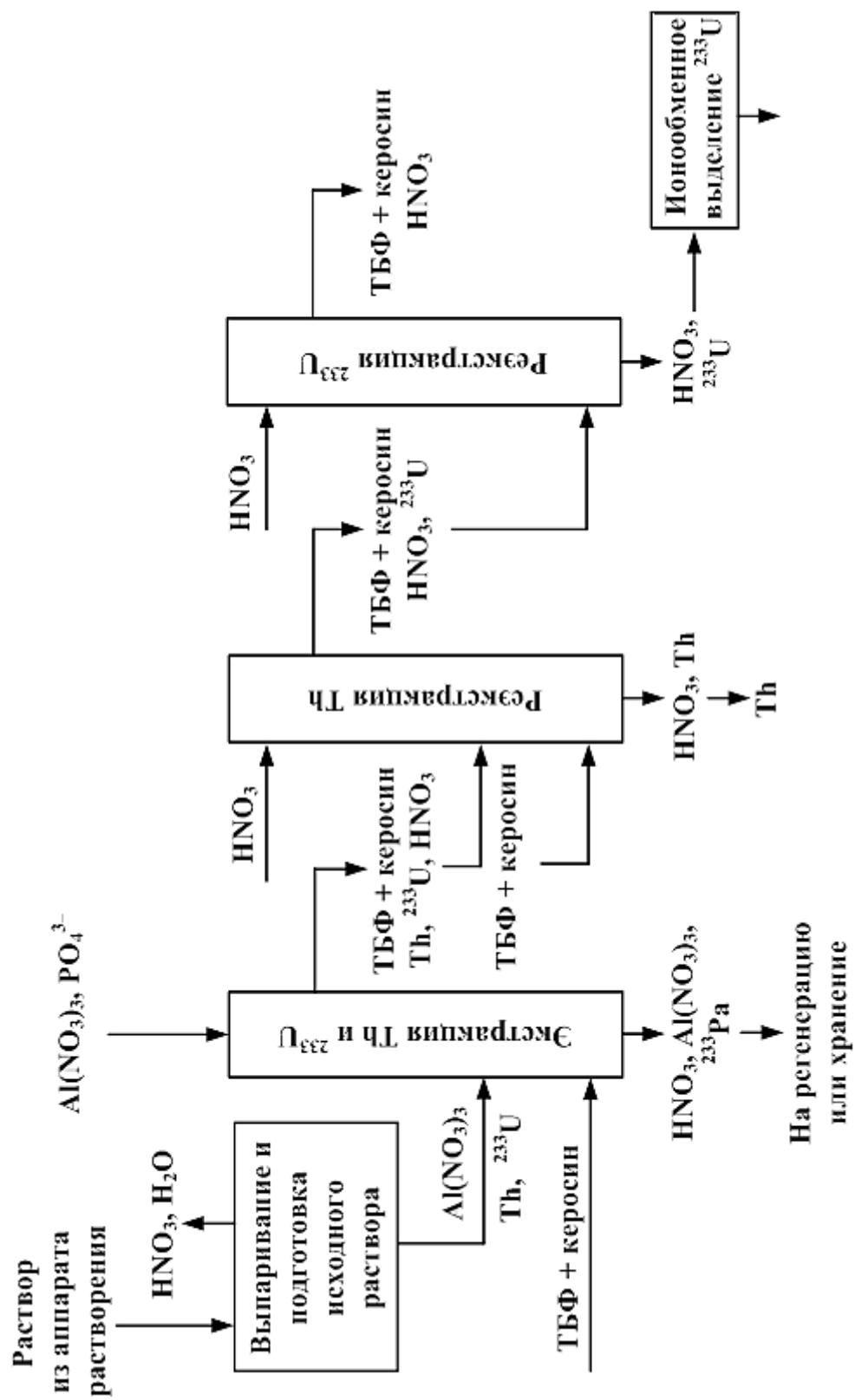


Рис. 8.4. Технологическая схема совместного извлечения и последующего разделения  $^{233}\text{U}$  и тория при экстракции ТБФ



Раствором с дефицитом кислоты называется раствор, в котором нет свободной кислоты и присутствующий компонент находится в виде основных нитратов. Например, раствор нитрата алюминия имеет дефицит кислоты 0,2 М, если при добавлении 0,2 М  $\text{HNO}_3$  на литр этого раствора состав образующегося соединения отвечает формуле нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

При проведении процесса экстракции из растворов с дефицитом кислоты можно отделить основную массу продуктов деления, но в первой стадии. В результате улучшается очистка не только от продуктов деления, но и существенно уменьшается радиационное воздействие на экстрагент. Применение нитрата алюминия в качестве высаливателя, кроме того, практически подавляет коррозию аппаратуры, связанную с присутствием фторид-иона.

Влияние  $\text{HNO}_3$ , нитратов тория и алюминия на экстракцию  $^{233}\text{U}$  41 % раствором ТБФ показано в табл. 8.2.

Таблица 8.2

*Экстракция  $^{233}\text{U}$  41%-м раствором ТБФ в керосине*

Состав водного раствора	Коэффициент распределения	Состав водного раствора	Коэффициент распределения
0,03 М $\text{HNO}_3$	0,05	0,17 М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ + + 0,19 М $\text{HNO}_3$	9,4
0,06 М $\text{HNO}_3$	0,08		
0,1 М $\text{HNO}_3$	0,25	0,43 М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ + + 0,5 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + + 0,1 М $\text{HNO}_3$	19,5
0,23 М $\text{HNO}_3$	1,9		

Для улучшения очистки от продуктов деления и протактиния органическую фазу промывают 0,55 М раствором нитрата алюминия с дефицитом кислоты 0,4 М.

При переработке топлива с малым временем выдержки промывной раствор содержит, кроме того, ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ , в присутствии которых протактиний образует плохо экстрагируемое комплексное соединение. Такой промывной раствор объединяют с водным рафинатом и выдерживают до полного распада  $^{233}\text{Pa}$  и образования  $^{233}\text{U}$ , который затем экстракционным методом извлекают из этого раствора.

Наиболее трудно отделяемым элементом при экстракции с дефицитом кислоты является рутений, коэффициент очистки от которого равен 8,6, в то время как коэффициент очистки от циркония составляет  $3 \cdot 10^4$ . Для повышения коэффициента очистки от рутения раствор перед экстракцией обрабатывают бисульфитом натрия (0,04 М), нагревая в течение



ние 1 ч. Однако такая обработка для растворов с более высокой кислотностью малоэффективна.

Органическую фазу направляют на реэкстракцию, где происходит разделение урана и тория [40]. Их разделение основано на том, что торий менее растворим в органическом растворе и первым реэкстрагируется при уменьшении высаливающего действия водной фазы, например при взаимодействии с 0,01 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Водную фазу, содержащую реэкстрагированный торий, промывают в том же аппарате свежим раствором ТБФ для извлечения частично реэкстрагировавшегося  $^{233}\text{U}$ .

Органическая фаза, содержащая  $^{233}\text{U}$ , поступает в следующий аппарат, в котором проводят процесс реэкстракции  $^{233}\text{U}$ .

После первого цикла экстракции коэффициент очистки урана от  $\gamma$ -активности составляет  $8 \cdot 10^4$ . Для дальнейшей очистки проводят еще один цикл экстракции тория и один или два цикла для урана.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие требования предъявляются к выбору технологических схем для разделения Th и  $^{233}\text{U}$ ?
2. Какое время выдержки необходимо для переработки U-топлива?
3. В чем состоят трудности процессов разделения и очистки тория и  $^{233}\text{U}$  экстракцией ТБФ?
4. В чем состоит влияние азотной кислоты на экстракцию нитрата тория в присутствии высаливателя и без него?
5. Какие технологические решения применяют в процессе экстракционной переработки раствора облученного тория?
6. В чем состоят особенности процесса последовательного извлечения урана и тория? Опишите схему разделения урана и тория с использованием ТБФ. Сколько циклов переработки используется в этой схеме и какие процессы протекают в каждом цикле?
7. Охарактеризуйте процесс совместного отделения урана и тория от продуктов деления и последующего их разделения. Дайте определение понятию «раствор с дефицитом кислоты». Как раствор используется при проведении процесса?





## 9. ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ ТИПОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Кроме ТБФ для переработки ОЯТ в качестве экстрагентов применяют гексон, бутекс и амины.

Экстракционный метод с применением гексона был разработан в США и использовался для разделения и очистки плутония и урана. Применение гексона (метилизобутилкетона  $\text{CH}_3\text{--CO--C}_4\text{H}_9$ ) основано на том, что он хорошо экстрагирует уран и плутоний, в то время как коэффициенты распределения ПД составляют несколько десятитысячных долей единицы. В табл. 9.1 приведены коэффициенты распределения урана, плутония и ПД при экстракции гексоном и ТБФ.

Таблица 9.1

*Распределение урана, плутония и суммарной  $\gamma$ -активности при экстракции гексоном и ТБФ*

Экстрагируемый продукт	Коэффициент распределения	
	ТБФ в присутствии $\text{HNO}_3$	Гексон в присутствии $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$\text{UO}_2^{2+}$	8,0	1,5
$\text{PuO}_2^{2+}$	0,6	7,6
$\text{Pu}^{4+}$	1,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Pu}^{3+}$	0,02	$4,5 \cdot 10^{-4}$
ПД	0,002	$6 \cdot 10^{-4}$

Несмотря на хорошие экстракционные свойства по отношению к урану и плутонию, гексон обладает и существенными недостатками. Он имеет низкую температуру вспышки (см. табл. 1.1), поэтому возникает опасность его воспламенения. За счет большой растворимости гексона в воде (~2 %) в процессе экстракции теряются значительные количества гексона. Гексон неустойчив в растворах  $\text{HNO}_3$ , содержащей  $\text{HNO}_2$ . Процесс взаимодействия гексона с  $\text{HNO}_3$  протекает с выделением тепла (экзотермическая реакция) и имеет автокаталитический характер [41]. Скорость реакции повышается с ростом температуры или концентрации  $\text{HNO}_3$ . При концентрации  $\text{HNO}_3 > 3 \text{ М}$  реакция может приобрести взрывной характер.

Продукты, образующиеся в результате окисления гексона  $\text{HNO}_3$ , вносят определенные затруднения в процесс экстракции, хотя они мало изменяют коэффициенты распределения урана и плутония. Реагируя с закисным железом  $\text{FeO}$ , которое применяется для восстановления плутония, эти примеси окисляют его и тем самым затрудняют экстракцию плутония. Кроме того, они являются причиной эмульгирования в процессе экстракции за счет образования нерастворимых соединений. Один из



продуктов окисления – метилизопропилдикетон – при нагревании или длительном хранении разлагается с получением щавелевой кислоты, которая образует с плутонием нерастворимые соединения, что может привести к его потерям. Поэтому из всех органических растворов необходимо быстро рекстрагировать плутоний и не допускать их нагревания. Для удаления примесей из гексона его промывают водой или разбавленным раствором соды с последующей перегонкой с водяным паром.

Гексон обладает устойчивостью по отношению к радиационным воздействиям. В обычных условиях экстракционной переработки ОЯТ разложение гексона под действием излучения не наблюдается.

Экстракция нитратов уранила и плутония гексоном происходит в результате образования непрочных сольватов с различным соотношением воды и гексона. Так, уранилнитрат переходит в гексон вместе с гидратной водой в количестве 3-4 молекул на 1 атом урана. Растворимость уранилнитрата составляет примерно 100 г в 100 г гексона.

Экстракция урана и плутония гексоном зависит от кислотного и химического составов водной фазы и ее температуры. Однако для плутония более важное значение имеет валентное его состояние, так как изменение валентности плутония приводит к резкому изменению коэффициентов распределения (табл. 9.1 и 9.2).

Таблица 9.2

*Влияние кислотности водного раствора на распределение урана и плутония при экстракции гексоном*

рН водной фазы	Коэффициент распределения		
	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{PuO}_2^{2+}$	$\text{Pu}^{4+}$
0,0	2,1	3,2	3,0
0,5	1,6	2,9	0,85
1,0	1,3	2,7	0,27
1,5	1,0	2,5	0,09
2,0	0,78	2,2	0,03
2,5	0,6	2,0	0,01

Процесс экстракции уранилнитрата и  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  протекает как в отсутствие, так и в присутствии  $\text{HNO}_3$ , но при понижении кислотности коэффициенты распределения как урана, так и  $\text{Pu}^{4+}$  уменьшаются. Для растворения  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  в гексоне необходимо наличие свободной  $\text{HNO}_3$ , в присутствии которой  $\text{Pu}^{4+}$  имеет достаточно высокий коэффициент распределения. Поэтому взаимодействие  $\text{Pu}^{4+}$  с гексоном протекает по механизму образования оксониевых соединений. При низкой кислотности  $\text{Pu}^{4+}$  легко гидролизуются и его экстракционные свойства ухудшаются.



В большей степени, чем кислотность раствора, на экстракцию урана и плутония влияют концентрация и тип высаливателя. Из всех высаливателей наиболее эффективен нитрат алюминия, в присутствии которого можно варьировать в широких пределах кислотность раствора вплоть до дефицита кислоты, что имеет большое значение для повышения коэффициентов очистки урана и плутония от ПД. Например, при увеличении концентрации нитрата алюминия в растворе от 0,9 до 1,5 М коэффициент распределения урана возрастает в 8–10 раз.

С повышением температуры от 15 до 60 °С коэффициент распределения урана уменьшается в 2–3 раза, так как переход урана из водной фазы в гексон сопровождается выделением тепла.

Коэффициенты распределения ПД, из которых наиболее легко экстрагируются Ru, Zr(Nb) и  $\text{Ce}^{3+}$ , так же как и урана, гораздо выше в присутствии высаливателя и  $\text{HNO}_3$ .

При экстракции гексоном от урана и плутония наиболее трудно отделить рутений. Его поведение, как и в процессе экстракции ТБФ, определяется наличием различных форм нитрозилнитратных комплексных соединений рутения [42]. При этом распределение ПД сильно зависит от кислотности раствора и в меньшей степени от концентрации нитрата алюминия. Например, при одной и той же кислотности раствора увеличение концентрации нитрата алюминия от 0,95 до 1,2 М приводит к повышению коэффициента распределения церия в 2 раза, а при снижении концентрации  $\text{HNO}_3$  от 0,25 М избытка до 0,2 М дефицита коэффициент распределения церия падает в 140 раз. Особенно резкое (на 2–3 порядка) падение коэффициентов распределения с понижением кислотности наблюдается для циркония и ниобия. Это обусловлено образованием неэкстрагируемых, частично гидролизированных ионов циркония и ниобия в растворах.

Таким образом, наиболее выгодно проводить экстракцию урана и плутония из растворов с дефицитом кислоты, что позволяет значительно увеличить степень очистки их от продуктов деления.

Процесс экстракции с использованием гексона можно осуществить в различных вариантах. Можно проводить экстракцию из кислых растворов (схема Аргоннской национальной лаборатории, США), из растворов с дефицитом кислоты (схема Ок-Риджской национальной лаборатории, США) или совместить экстракцию из кислых растворов с промывкой раствором с дефицитом кислоты.

Принципиальная схема разделения урана и плутония с использованием гексона представлена на рис. 9.1. Раствор с концентрацией уранилнитрата равной 2 М после удаления твердых частиц из аппарата растворения направляется на подготовку, которая состоит в том, что в раствор вводят бихромат натрия до концентрации 0,1 М для окисления



плутония до шестивалентного состояния. При этом создается дефицит кислоты – 0,2 М.

Подготовленный таким образом раствор поступает в колонну на экстракцию гексоном, подкисленным  $\text{HNO}_3$ . При этом уран и плутоний почти полностью переходят в гексон, а основная масса ПД остается в водном растворе.

Органическую фазу для удаления части ПД промывают раствором нитрата алюминия, а затем она поступает на разделение урана и плутония. Для этого органическая фаза контактирует с водным 1,3 М раствором нитрата алюминия, содержащим восстановитель – 0,05 М раствор сульфата железа. Это необходимо для перевода плутония в трехвалентное состояние. В результате образовавшийся  $\text{Pu}^{3+}$  переходит в водный раствор. Для экстракции части реэкстрагировавшегося урана водную фазу промывают чистым подкисленным гексоном, который затем присоединяется к основной органической фазе. После первого цикла экстракции коэффициент очистки плутония от ПД составляет  $8 \cdot 10^3$ .

Для дальнейшей очистки проводят повторную экстракцию плутония во втором цикле. Кислотность водного раствора плутония корректируют так, чтобы концентрация азотной кислоты составляла 0,5 М. При этом плутоний будет окисляться до  $\text{Pu}^{4+}$  или  $\text{PuO}_2^{2+}$ . После этого предварительно подготовленный раствор направляют на экстракцию. Водный раствор после второго цикла используют в качестве промывного раствора экстракционной колонны первого цикла. При этом снижаются потери плутония и расход реактивов, а также уменьшается объем радиоактивных отходов.

Плутоний из органической фазы реэкстрагируется 0,1 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Гексон промывают 0,5 М раствором  $\text{NaOH}$ , а образовавшуюся смесь очищают, используя процесс ректификации (перегонки). После регенерации гексон возвращают во второй цикл экстракционного процесса.

После двух циклов экстракции коэффициент очистки плутония  $< 10^7$ , поэтому водный раствор плутония направляется на третий цикл экстракционной очистки.

Реэкстракцию урана из органической фазы первого цикла проводят 0,1 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Коэффициент очистки урана от  $\gamma$ -активности составляет  $5 \cdot 10^3$ . Водный раствор урана упаривают и направляют на одно- или двукратную экстракцию в режиме первого экстракционного цикла [43]. Для окончательной очистки урана от плутония в процессе промывки органической фазы в раствор нитрата алюминия вводят 0,05 М раствор соли  $\text{Fe}^{2+}$ .





Сравнивая процессы экстракции с использованием гексона и ТБФ, необходимо отметить, что применение ТБФ в качестве экстрагента имеет значительные преимущества.

При экстракции ТБФ в качестве высаливателя используют  $\text{HNO}_3$ , а при использовании гексона – нитрат алюминия, присутствие которого в водных растворах осложняет переработку радиоактивных отходов. Коэффициенты распределения урана при экстракции ТБФ выше в процессе экстракции гексоном. ТБФ после промывки можно использовать повторно, а за счет высокой растворимости воды в гексоне его необходимо перегонять. При этом усложняется процесс экстракции и увеличиваются затраты на его проведение. Кроме того, при использовании гексона резко возрастает пожарная опасность.

Поэтому в настоящее время в качестве экстрагента применяют исключительно ТБФ.

На заводе в Уиндсейле (Великобритания) для первичной переработки активных растворов природного или слабообогащенного урана в качестве экстрагента применяют дибутилкарбитол или бутекс (дибутиловый эфир диэтиленгликоля  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ ). Экстракция нитратов урана и плутония бутексом происходит в результате образования соединений типа  $\text{Me}_n(\text{NO}_3)_m \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Для уранилнитрата это соединение имеет состав  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Переход металла в органическую фазу сильно зависит от концентрации нитрат-ионов в водной фазе, а для плутония – и от его валентного состояния. Значения коэффициентов распределения урана, плутония и некоторых ПД приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3

*Экстракция урана, плутония и продуктов деления бутексом*

Состав водной фазы	Коэффициент распределения						
	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{PuO}_2^{2+}$	$\text{Pu}^{4+}$	$\text{Pu}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{RuNO}^{3+}$
3,0 М $\text{HNO}_3$	1,5	1,8	7,0	< 0,01	0,1	0,003	0,3
8,0 М $\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 0,2 М $\text{HNO}_3$	3,0	2,5	7,0	<0,002	–	–	–

Из табл. 9.3 видно, что разделения урана и плутония при экстракции бутексом, так же как и при использовании ТБФ и гексона, можно достигнуть переводом плутония в трехвалентное состояние. Причем применение бутекса позволяет провести это разделение более эффективно.

Из ПД легко экстрагируется  $^{106}\text{Ru}$  и в меньшей степени  $^{95}\text{Zr}$  ( $^{95}\text{Nb}$ ) и  $^{144}\text{Ce}$ . Остальные ПД либо совсем не экстрагируются, либо переходят в органическую фазу в незначительной степени (коэффициент распределения  $\sim 10^{-4}$ ).





Процессы взаимодействия урана и плутония с бутексом протекают с выделением тепла (экзотермические реакции), а при повышении температуры коэффициенты распределения этих элементов уменьшаются. Поэтому раствор, поступающий из аппарата растворения, перед экстракцией охлаждают до 25–30 °С.

По сравнению с гексоном бутекс более устойчив к действию  $\text{HNO}_3$ , которую можно использовать в качестве высаливателя. Только при концентрации  $\text{HNO}_3$  выше 20 % мас. и нагревании происходит разрушение бутекса. В качестве промежуточных продуктов разложения бутекса образуются щавелевая и масляная кислоты. При радиационном воздействии процесс разложения протекает с большей интенсивностью. Достоинства бутекса по сравнению с гексоном состоят в том, что он имеет более высокую температуру вспышки и незначительную растворимость в воде (см. табл. 1.1).

Недостатки бутекса как экстрагента состоят в том, что он имеет большую вязкость, относительно высокую плотность и может образовывать комплексные соединения урана:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$  или  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$ .

Технологическая схема разделения урана и плутония экстракцией бутексом показана на рис. 9.2.

Раствор из аппарата растворения проходит стадию подготовки, которая состоит в охлаждении раствора до 25–30 °С и доведении его кислотности до 3 М по  $\text{HNO}_3$ . Концентрация урана в растворе составляет 300 г/л. Подготовленный таким образом раствор направляют на экстракцию подкисленным до 1,5 М  $\text{HNO}_3$  бутексом. Промывку органической фазы проводят 3 М раствором  $\text{HNO}_3$ . При этом в органическую фазу почти полностью переходят U, Pu и часть ПД (Ru, Zr, Nb, Ce).

Из водного рафината методом перегонки с паром удаляют бутекс и другие органические вещества. Затем рафинат упаривают для регенерации  $\text{HNO}_3$ .

Органическая фаза, содержащая 1,5 М  $\text{HNO}_3$ , проходит через два последовательно соединенных аппарата с мешалками, в которых она взаимодействует сначала с аммиаком для снижения кислотности до концентрации 0,5 М, а затем с 1,7 М раствором сульфата двухвалентного железа для восстановления плутония.

Затем раствор поступает в разделительную колонну, в которой органическую фазу для полного удаления плутония промывают 8 М раствором нитрата аммония, а водный раствор для проведения экстракции части реэкстрагировавшегося урана – свежим растворителем.

Органическую фазу после разделительной колонны направляют на реэкстракцию урана разбавленной 0,05 М  $\text{HNO}_3$ . Коэффициент очистки





урана от  $\gamma$ -активности после этих операций составляет  $5 \cdot 10^2$ . Водный урановый раствор упаривают и направляют на дальнейшую очистку.

Водный раствор плутония после разделительной колонны поступает на дальнейшую очистку во втором цикле экстракции, так как коэффициент очистки его от  $\gamma$ -активности в первом цикле составляет всего  $3 \cdot 10^3$ .

Перед вторым циклом экстракции плутоний окисляют бихроматом натрия до шестивалентного состояния. Экстракцию проводят из растворов с кислотностью 0,5 М по  $\text{HNO}_3$ . При уменьшении кислотности водного раствора увеличиваются коэффициенты очистки от Ru, Zr и Ce, но снижаются коэффициенты распределения плутония, поэтому промывку органической фазы проводят 0,5 М раствором  $\text{HNO}_3$ , содержащей высаливатель – 8 М нитрат аммония.

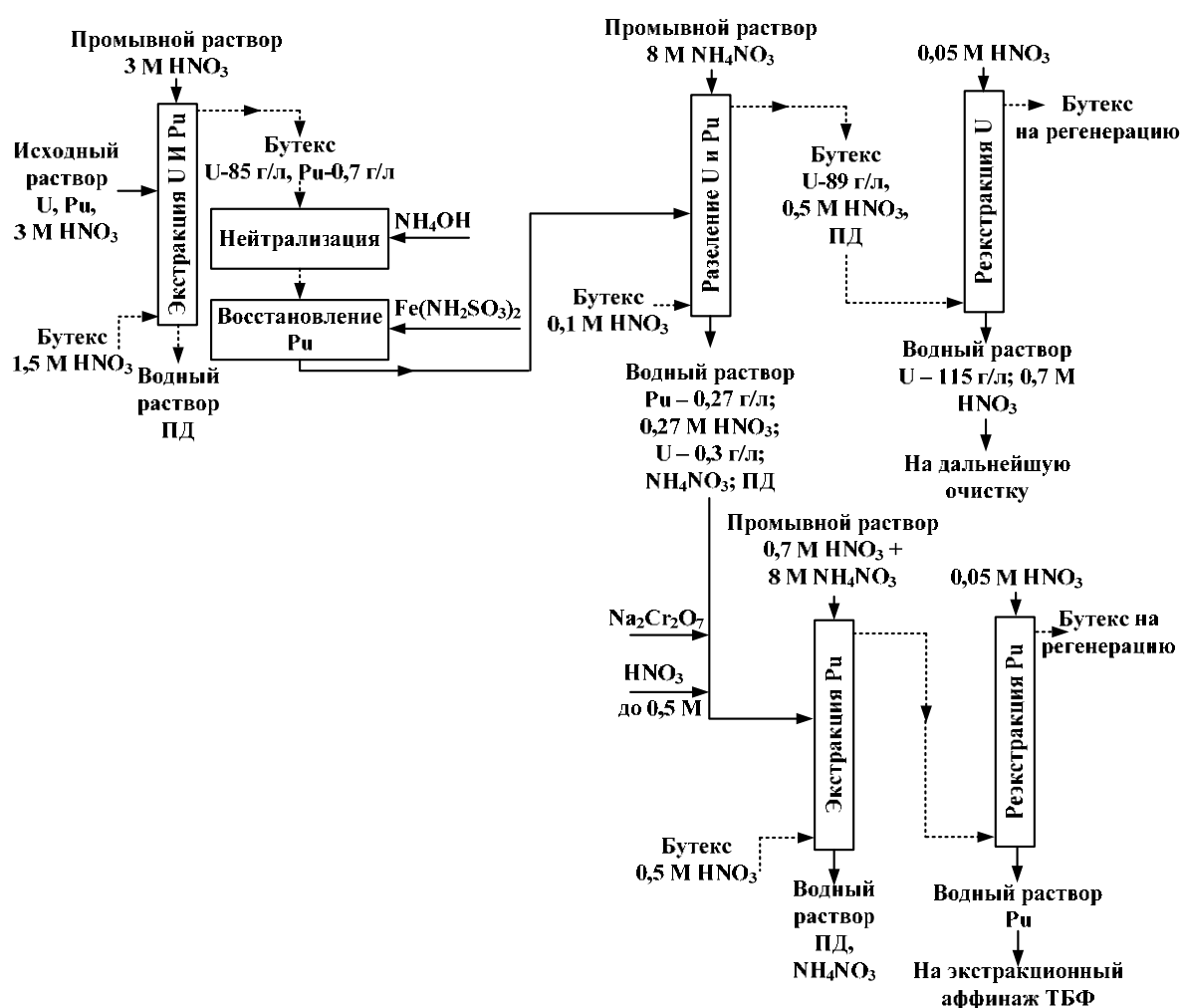


Рис. 9.2. Технологическая схема экстракционного разделения урана и плутония с использованием бутекса

Реэкстракцию плутония проводят 0,05 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Водный реэкстракт плутония после упаривания для сокращения объема направляют на экстракционный аффи́наж с применением ТБФ.

Из представленной схемы видно, что при использовании бутекса коэффициенты очистки урана и плутония от  $\gamma$ -активности ниже, чем при использовании ТБФ или гексона.

Основное достоинство бутекса, по сравнению с ТБФ и гексоном, состоит в том, что при его разложении образуются продукты, которые не влияют на ход процесса экстракции и легко удаляются с водной фазой [44]. Поэтому экстракционная линия с использованием бутекса проработала более десяти лет без замены и даже без перегонки экстрагента. Для регенерации бутекс промывают раствором соды, затем водой и фильтруют для удаления небольших количеств шламов, содержащих адсорбированные ПД.

В связи с этим бутекс в настоящее время рассматривается как возможный экстрагент для первичной переработки ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах.

Возможно применение и других эфиров для переработки растворов ОЯТ. С этой целью предложено использовать 85%-й раствор дибутилового эфира в тетрахлориде углерода. Этот экстрагент в присутствии высаливателей обладает высокой экстракционной способностью по отношению к нитратам шестивалентных урана и плутония. Коэффициенты распределения урана и плутония в присутствии 5,4 М нитрата кальция и 0,05 М  $\text{HNO}_3$  составляют:  $\text{UO}_2^{2+} - 1,2$ ,  $\text{PuO}_2^{2+} - 0,7$  и  $\text{Pu}^{3+} - 0,003$ . Извлечение ПД в органическую фазу происходит в очень малой степени. Экстрагируются в основном Ru, Zr и Nb.

Исследуются и другие эфиры для извлечения и очистки урана и плутония, например пентаэфир и его смеси с бутиловым эфиром. Для экстракции урана и плутония можно применять и диэтиловый эфир.

Для синтеза соединений, которые обладали бы химической и радиационной устойчивостью, высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к урану, плутонию и другим актинидным элементам, необходимо проведение дальнейших исследований различных экстрагентов.

Особенно перспективными могут оказаться два класса соединений – фосфорорганические соединения и алкиламины.

Из соединений, содержащих оксифосфиновую группу, кроме фосфатов  $(\text{RO})_3\text{PO}$  проведены исследования и других классов: фосфонаты  $(\text{RO})_2\text{RPO}$ , фосфинаты  $(\text{RO})\text{R}_2\text{PO}$  и фосфиноксиды  $\text{R}_3\text{PO}$ .

Последние три класса фосфорорганических соединений обладают большей полярностью по сравнению с фосфатами, и их экстракционная способность изменяется в следующем порядке:  $(\text{RO})_3\text{PO} \ll (\text{RO})_2\text{RPO} < (\text{RO})\text{R}_2\text{PO} < \text{R}_3\text{PO}$ .



Например, фосфонаты обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к урану и торию, чем ТБФ. Это позволяет использовать в качестве высаливателя  $\text{HNO}_3$  более низкой концентрации, что приводит к улучшению степени очистки от циркония. Применение некоторых производных фосфинатов для экстракции тория позволяет избежать образования третьей фазы. Производные фосфиноксидов, в свою очередь, обладают настолько высокой экстракционной способностью по отношению к урану и плутонию, что их можно использовать для экстракции  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  из сернокислых растворов.

За счет высокой экстракционной способности фосфорсодержащих экстрагентов, более полярных, чем ТБФ, возникают определенные трудности при реэкстракции. В результате коэффициенты очистки ценных компонентов от радиоактивных ПД снижаются.

Среди фосфонатов особый интерес представляют фосфорорганические экстрагенты, содержащие фенильную группу, например дигексильный эфир фенилфосфоновой кислоты (ДФФФ), радиационная устойчивость которого в 3 раза выше, чем у ТБФ. Экстракция плутония и азотной кислоты ДФФФ протекает примерно так же, как и ТБФ, а уран экстрагируется несколько лучше (константа экстракции в 3 раза выше), что позволяет рекомендовать ДФФФ для разделения урана, плутония и ПД. Аналогичные свойства имеет экстрагент сходной структуры ди-н-бутилфенилфосфонат (ДБФФ).

Еще большей радиационной устойчивостью обладают азотсодержащие органические экстрагенты, например третичные амины, устойчивость которых по сравнению с фосфорорганическими соединениями на порядок выше. Поэтому для переработки ОЯТ с меньшим временем выдержки экстракция аминами может конкурировать с используемыми в настоящее время экстрагентами. Например, экстракционную переработку облученных уран-алюминиевых сплавов проводят с применением аминов в качестве экстрагентов (рис. 9.3).

Большой интерес вызывает использование третичных аминов для переработки ТВЭЛов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах, в которых используется смешанное оксидное уран-плутониевое топливо (МОХ-топливо).

Для разделения урана и плутония можно использовать селективную экстракцию плутония аминами. При этом уран остается в рафинате, который можно хранить для снижения активности до уровня, позволяющего осуществлять извлечение урана существующими экстракционными методами [45]. Возможность хранения урана обусловлена тем, что в реакторах-размножителях применяется уран, обедненный по изотопу  $^{235}\text{U}$ , и нет необходимости в его быстрой рециркуляции в топливном цикле.





При исследовании радиационной стойкости растворов третичных аминов в ароматических разбавителях показано, что облучение не оказывает существенного влияния на поведение плутония в процессах экстракции и реэкстракции, если доза не превышает 50 Вт·ч/л. При этом накапливающиеся в экстрагенте вторичные и первичные амины практически не влияют на экстракцию плутония и его очистку. С ростом дозы облучения коэффициент распределения плутония уменьшается и ухудшается его реэкстракция из органической фазы растворами уксусной кислоты.

Однако при использовании в качестве разбавителя смеси сульфированного синтина и октилового спирта уже при дозе облучения 5–10 Вт·ч/л образуются продукты разложения, резко снижающие экстракцию плутония, которые переводят плутоний в трехвалентное состояние.

Экстракция циркония и рутения растворами аминов возрастает с ростом дозы облучения, но коэффициенты распределения не превышают  $10^{-8}$ – $10^{-2}$ . В то же время очистка от присутствующего в исходных растворах палладия затруднена из-за его высокой экстрагируемости растворами аминов.

Установлено, что при использовании 30%-го раствора смеси третичных аминов ( $C_{10}$ – $C_{12}$ ) в разбавителе типа полиалкилбензол (ПАБ) можно за один цикл экстракции отделить плутоний от урана и основной массы ПД. При этом с учетом последующего осаждения оксалата плутония можно получить коэффициент очистки плутония от активности примерно  $10^6$ , что достаточно для дистанционного изготовления твэлов.

Весьма перспективными экстрагентами являются четвертичные аммониевые основания, преимущество которых перед третичными аминами состоит в их более высокой селективности.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие экстрагенты, кроме ТБФ, применяют для переработки ОЯТ?
2. Изобразите структурную формулу гексона. Каковы преимущества и недостатки его использования?
3. Как влияет кислотность водного раствора на распределение урана и плутония при экстракции гексоном?
4. Представьте схему разделения урана и плутония с использованием гексона. В чем состоит процесс подготовки исходного раствора к экстракции? Какой восстановитель используют для разделения урана и плутония? При какой кислотности проводят процесс экстракции и реэкстракции плутония во втором цикле?
5. В чем преимущества использования в процессе экстракции ТБФ перед гексоном?



6. Напишите структурную формулу дибутилкарбитола (бутекса). Какие соединения он образует с экстрагируемыми металлами? Как разделить уран и плутоний при экстракции бутексом? Какие ПД переходят в органическую фазу при экстракции бутексом?

7. В чем преимущества бутекса перед гексоном?

8. Изобразите схему разделения урана и плутония в процессе экстракции бутексом. Какие ПД переходят в органическую фазу вместе с ураном и плутонием? В каких условиях протекает восстановительная реэкстракция плутония? Как реэкстрагируют уран из органической фазы? Какие процессы протекают на вторых циклах экстракционной очистки урана и плутония?

9. В чем преимущества использования дибутилового эфира в тетрахлориде углерода в процессе экстракционной переработки ОЯТ?

10. Какие свойства фосфонатов, фосфинатов и фосфиноксидов позволяют их использовать для переработки ОЯТ?

11. В чем преимущества третичных аминов перед фосфорорганическими соединениями? Опишите схему регенерации обогащенного урана из растворов уран-алюминиевых сплавов экстракцией аминами.

12. Каковы перспективы использования третичных аминов для переработки твэлов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах, в которых используется смешанное оксидное уран-плутониевое топливо (МОХ-топливо)?



## 10. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Коэффициент распределения (или константа экстракционного равновесия) не зависит от соотношения водной и органической фаз и не может характеризовать распределение массы вещества между этими фазами. Поэтому в технологической практике эффективность экстракционного процесса определяют коэффициентом извлечения, или коэффициентом экстракции, и степенью извлечения.

Коэффициент экстракции выражается отношением количества вещества, перешедшего в органическую фазу, к равновесному количеству этого вещества в водном растворе:

$$\mu = \frac{g_{\text{орг}}}{g_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}} = \alpha \cdot m,$$

где  $\alpha$  – коэффициент распределения;

$m$  – соотношение объемов органической и водной фаз.

Степень извлечения характеризуется долей вещества, перешедшей в органическую фазу:

$$E = \frac{g_{\text{орг}}}{g_{\text{орг}} + g_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}}{C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\mu}} = \frac{\mu}{\mu + 1},$$

где  $\mu$  – коэффициент экстракции;

$E$  – степень извлечения;

$g_{\text{орг}}$  и  $g_{\text{водн}}$  – количество экстрагируемого вещества в органической и водной фазах соответственно;

$V_{\text{орг}}$  и  $V_{\text{водн}}$  – объем органической и водной фаз.

Из приведенных уравнений следует, что извлечение вещества в органическую фазу будет тем больше, чем больший объем экстрагента контактирует с данным объемом водного раствора. Однако для практически полной экстракции вещества за одно контактирование необходим большой объем экстрагента. Поэтому для более эффективного осуществления экстракции процесс необходимо проводить с использованием нескольких ступеней контакта фаз.

Каждый этап обработки водного раствора, содержащего экстрагируемое вещество, новой порцией экстрагента экстракции называется экстракционной ступенью. При этом, если в результате устанавливается равновесное распределение вещества между двумя фазами, экстракционная ступень называется равновесной (или теоретической).





В технологической практике наиболее распространенным способом экстракции является непрерывный противоточный процесс. Для определения количества ступеней контактирования, необходимых для заданной степени извлечения, можно воспользоваться методом последовательных приближений, выполнив расчет в несколько этапов. На каждой стадии необходимо провести расчет с учетом количества вещества, поступающего с экстрактом последующей и рафинатом предыдущей ступени. Концентрация экстрагируемого вещества в водном растворе  $C_n$  после  $n$  контактов связана с его исходной концентрацией  $C_{\text{исх}}$  соотношением

$$C_n = C_{\text{исх}} \left( \frac{\mu + 1}{\mu^{n+1} - 1} \right),$$

которое справедливо при условии, что коэффициент распределения и соотношение фаз на всех ступенях остаются постоянными. Используя это соотношение, можно определить необходимое число ступеней, так как величины  $C_n$  и  $C_{\text{исх}}$  обычно известны заранее.

Для большинства реальных систем коэффициент распределения изменяется с изменением состава водной и органической фаз. Для определения числа необходимых ступеней можно использовать или графический, или аналитический методы, но при этом необходимо учитывать изменение коэффициента распределения в процессе экстракции [46]. Это возможно, если известна зависимость его изменения от состава раствора.

При использовании графического метода необходимо иметь экспериментальные данные по составу фаз в равновесной системе, которые обычно на диаграмме  $x$ – $y$  изображают в виде кривой равновесия (изотермы экстракции), т. е. зависимости равновесной концентрации вещества в органической фазе  $y$  от концентрации вещества в водной фазе  $x$  (рис. 10.1). Наклон кривой характеризует коэффициент распределения. Зная концентрацию исходного раствора  $x_1$  и конечного экстракта  $y_2$ , а также конечную концентрацию водного раствора  $x_2$  и исходную концентрацию экстракта  $y_1$ , можно построить рабочую линию. Число ступеней будет равно числу вертикальных отрезков между рабочей линией и кривой равновесия.

При совмещении нескольких операций (экстракция, промывка) в одном аппарате расчет числа ступеней более сложен: рассчитывают число ступеней для каждой операции, затем определяют конечные концентрации на соприкасающихся ступенях и методом последовательных приближений уточняют число теоретических ступеней.

Еще более сложен и трудоемок расчет числа ступеней при экстракции нескольких, взаимно влияющих на распределение друг друга компонентов. Обычно это происходит при экстракции азотной кислоты и



микрокомпонентов трибутилфосфатом в присутствии уранилнитрата. Тем не менее и в этом случае число ступеней можно определить как аналитическим, так и графическим методом.

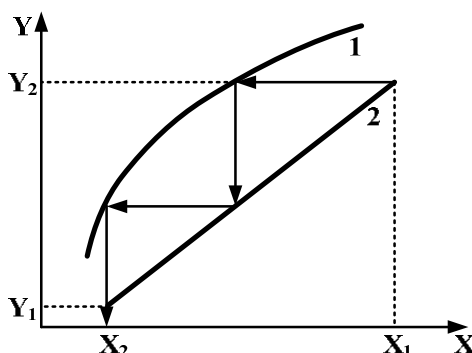


Рис. 10.1. Зависимость равновесного распределения вещества (1) и рабочая линия (2)

Из приведенных выше уравнений следует, что эффективность экстракции определяется величиной коэффициента распределения (а при разделении двух веществ – величиной коэффициента разделения), соотношением потоков и числом теоретических ступеней.

Во всех расчетах предполагается, что на каждой экстракционной ступени происходит равновесное распределение вещества и полное разделение фаз [47]. В реальных экстракционных аппаратах массопередача между фазами, протекающая в результате диффузии вещества через границу раздела фаз, на одной стадии практически не завершается. Время, необходимое для установления экстракционного равновесия, зависит как от скорости диффузии компонента из одной фазы в другую, так и от скорости химической реакции, протекающей на поверхности раздела фаз.

В экстракционных системах, которые обычно применяют для переработки ОЯТ, скорости химических реакций очень велики. Поэтому определяющим фактором является диффузия, для ускорения которой применяют перемешивание и диспергирование фаз в процессе экстракции.

Кроме того, в экстракционных аппаратах разделение фаз на каждой ступени никогда полностью не происходит, т. к. для этого требуется слишком большое время, и небольшое количество каждой фазы постоянно уносится другой фазой. Это приводит к увеличению числа реальных ступеней экстракции. Отношение числа теоретических (идеальных) ступеней к числу реальных ступеней

$$\varepsilon = \frac{n}{n_{\text{реал}}}$$

определяет эффективность ступени, которая зависит от конструкции данного экстракционного аппарата и режима его работы.



Эффективность экстракционной колонны можно также выразить величиной ВЭТС – высотой эквивалентной теоретической ступени или ВЕП – величиной единицы переноса.

ВЭТС связана с ВЕП следующим соотношением:

$$\frac{\text{ВЭТС}}{\text{ВЕП}} = \frac{\ln 1/\mu}{1-\mu}.$$

Для расчета ВЕП (или ВЭТС) необходимо определить поверхность массообмена и коэффициент массопередачи.

Таким образом, эффективность разделения металлов при переработке ОЯТ определяется не только выбранным экстрагентом и технологической схемой, но и конструкцией экстракционного аппарата.

### **10.1. СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОСНОВНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

Переработку ОЯТ проводят в трех основных типах экстракционных аппаратов: пульсационные колонны, смесители-отстойники, центробежные экстракторы [48].

*Пульсационные колонны* успешно работают на ряде зарубежных заводов Франции, США, Германии, Бельгии, Великобритании, Индии. Возвратно-поступательное движение фаз в колоннах осуществляется с помощью поршневых, мембранных или пневматических пульсаторов. Наибольшее распространение получили пневматические пульсаторы, в которых отсутствует непосредственный контакт между механизмом пульсатора и растворами, а сам пульсатор можно удалить на значительное расстояние от технологического аппарата.

Недостаток пульсаторов данного типа – наличие дополнительного объема пульсационного воздуха, поступающего в систему очистки [47].

*Смесители-отстойники.* В этих аппаратах перемешивание фаз осуществляется как с помощью различного ряда механических устройств (мешалки, импеллеры и т. п.), так и с помощью пульсации. Ядерную безопасность процесса обеспечивают ограничивая высоту или ширину секции. Смесители-отстойники наряду с известными достоинствами (простота обслуживания, широкий диапазон соотношения фаз, быстрый выход на стационарный режим после остановки аппарата и т. п.) имеют и ряд существенных недостатков:

- а) малый съем продувки с единицы объема аппарата;
- б) большой объем аппаратов;
- в) увеличение степени разложения экстрагента из-за большого суммарного времени нахождения фаз в отстойных зонах головных экстракторов.



*Центробежные экстракторы.* Преимущества этих аппаратов [49]:

- а) короткое время пребывания фаз в аппарате, в результате чего значительно уменьшается степень разложения экстрагента;
- б) меньшие габариты аппаратов;
- в) соблюдение требований по ядерной безопасности.

Из числа недостатков необходимо отметить сложность замены дефектной ступени без длительной остановки процесса и более высокую стоимость центробежных экстракторов.

Экономические затраты, связанные с применением пульсационных колонн, смесителей-отстойников и многоступенчатых центробежных экстракторов, практически одинаковы [50]. Поэтому при выборе экстракционного оборудования в первую очередь необходимо определить тип экстрактора, наиболее полно удовлетворяющий конкретным техническим требованиям (дистанционное обслуживание, ремонтоспособность, соблюдение ядерной безопасности и т. д.). При проведении анализа факторов, учитывающих надежность, технические качества и экономическую характеристику экстракционных аппаратов для регенерации ОЯТ, показаны преимущества колонных экстракторов.

Для сравнения размеров и стоимости оборудования был выбран завод производительностью 3 т U/сут и 28 кг Pu/сут, перерабатывающий топливо LWR. Предназначенное для переработки топливо состоит из  $\text{UO}_2$  в оболочке из циркалоя, первоначальное содержание  $^{235}\text{U}$  составляет 3,3 %. При выгорании 33 тыс. МВт·сут/т U со средней мощностью 34,6 МВт·сут/т U выгружаемое топливо будет содержать 0,84 %  $^{235}\text{U}$  и 9,3 кг Pu/т U, содержание расщепляющихся изотопов  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  составит около 70 %. Процесс с применением 30%-го раствора ТБФ в углеводородном разбавителе включает 4 цикла экстракции: совместную очистку урана и плутония от ПД с разделением урана и плутония на операции восстановительной реэкстракции при помощи сульфамата железа, два последовательных цикла очистки урана и цикл очистки плутония.

*Пульсационные колонны.* Процесс непрерывной противоточной экстракции осуществляется в 10 колоннах, характеристики которых приведены в табл. 10.1.

Каждая колонна содержит пакеты перфорированных тарелок, расположенных на расстоянии 50 мм друг от друга и имеющих проходное сечение F, равное 25 % от общей площади поверхности тарелки. ВЭТС колонны равны 0,7–1,0 м, эффективные высоты колеблются в пределах от 6,2 до 12,0 м. Диаметры колонны рассчитаны на основании данных, в которых суммарные нагрузки захлебывания составляли 20–40 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Рабочие нагрузки составляют примерно 70 % от нагрузки захлебывания. В экстракционных колоннах сплошной фазой является органическая, во всех других – водная.



Таблица 10.1

*Основные размеры пульсационных колонн завода по переработке твэлов  
АЭС производительностью 3 т урана в сутки*

Технологическая операция	Диаметр колонны, м	Высота насадочной части колонны, м	Общая высота колонны, м
Первый экстракционный цикл (разделение)			
Экстракция + промывка	0,34	10,4	13
Восстановительная реэкстракция	0,30	10,4	13
Промывка	0,15	6,2	8,2
Реэкстракция урана	0,39	10,4	13
Второй урановый цикл			
Экстракция + промывка	0,46	10,4	13
Реэкстракция урана	0,37	10,4	13
Третий урановый цикл			
Экстракция + промывка	0,46	10,4	13
Реэкстракция урана	0,37	10,4	13
Аффинаж плутония			
Экстракция + промывка	0,19	12,0	14,7
Реэкстракция плутония	0,13	9,5	10,7

*Центробежные экстракторы.* Наиболее удачной конструкцией центробежного экстрактора считается модель, разработанная фирмой SGN-Robatel, производительностью 5,5 м<sup>3</sup>/ч, причем 10 ступеней контакта реализовано в одном аппарате диаметром 1 м и высотой 1,4 м [50]. В табл. 10.2 представлены габариты экстракторов производительностью 3 т U/сут. В табл. 10.3 проведено сравнение размеров каньонов для обоих типов экстракционных аппаратов. Из данной таблицы видно, что объем каньонов, занимаемых центробежными экстракторами, на 25 % меньше, чем объем каньонов для пульсационных колонн. В табл. 10.4 приведены обобщенные данные о стоимости экстракционного передела для обоих типов экстракционных аппаратов.



Таблица 10.2

*Основные размеры центробежных экстракторов типа SGN-Robatel завода по переработке твэлов АЭС производительностью 3 т урана в сутки*

Технологическая операция	Диаметр аппарата, м	Высота аппарата, м	Число ступеней контакта
Первый экстракционный цикл (разделение)			
Экстракция	0,94	1,35	10
Промывка	0,94	1,35	10
Восстановительная реэкстракция	0,94	1,35	10
Промывка	0,78	1,20	10
Реэкстракция урана	1,10	1,5	10
Второй урановый цикл			
Экстракция	0,94	1,35	10
Промывка	0,94	1,35	10
Реэкстракция урана	1,1	1,5	10
Третий урановый цикл			
Экстракция	1,1	1,5	10
Промывка	0,94	1,35 >	10
Реэкстракция урана	1,1	1,5	10
Аффинаж плутония			
Экстракция	0,73	1,2	10
Промывка	0,45	0,9	8
Реэкстракция плутония	0,45	0,9	8

Затраты на строительство здания с использованием центробежных экстракторов на 25 % ниже, чем для колонн. Технологические трубопроводы для них из-за более компактного расположения короче на одну треть, добавочная стоимость контрольно-измерительных приборов (КИП) для пульсационных колонн на 20 % выше. Однако стоимость технологического оборудования при использовании пульсационных колонн более чем в два раза меньше, и эта экономия значительно превышает все другие затраты. Стоимость самих центробежных экстракторов, как правило, в 3–4 раза выше стоимости пульсационных колонн. Суммарная стоимость экстракционной переработки ОЯТ на 30 % выше при использовании центробежных экстракторов. Если все эти издержки сопоставить в расчете на общие капитальные затраты процесса экстракции, то будет видно, что применение пульсационных колонн даст 8 % экономии.



Таблица 10.3

*Размеры технологических каньонов завода по переработке твэлов АЭС  
производительностью 3 т урана в сутки*

Тип каньона	Пульсационные колонны		Центробежные экстракторы SGN-Robatel	
	площадь каньонов, м <sup>2</sup>	объем каньонов, м <sup>3</sup>	площадь каньонов, м <sup>2</sup>	объем каньонов, м <sup>3</sup>
Каньон для аппаратов с высокоактивными растворами	60	258	70	297
Каньоны для аппаратов с низкоактивными растворами	108	557	444	588
Каньоны для узла регенерации экстрагента	30	309	45	235
Каньоны для вспомога- тельного оборудования	16	335	–	–
Σ	214	1459	229	1120

Таблица 10.4

*Стоимость (\$, США) экстракционного передела завода по переработке  
твэлов АЭС производительностью 3 т урана в сутки*

Статьи расхода	Пульсационные колонны	Центробежные экстракторы
Здание	959 560	731 590
Основное оборудование	1 929 550	4 237 560
Технологические трубопроводы	1 227 760	813 540
КИП + электроэнергия	747 980	618 860
Σ	4 864 850	6 399 550

Представители фирмы COGEMA высказали мнение, что пульсационные колонны оптимальны для регенерации ядерного топлива. К этому же выводу пришли и авторы работы [50] при рассмотрении аппаратуры для высокоактивного первого цикла.





## 10.2. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ КОЛОННЫ

Наиболее простые и дешевые в эксплуатации аппараты – гравитационные насадочные или тарельчатые колонны. Противоточное движение двух жидкостей в такой колонне осуществляется за счет разности их плотностей или за счет иногда дополнительного подвода энергии извне. В таких колоннах более легкую фазу подают снизу, затем она поднимается вверх по колонне и удаляется из верхней части аппарата. Более тяжелая фаза поступает в верхнюю часть колонны, опускается вниз и выходит из нижней ее части через сифонную трубку, обеспечивающую определенный уровень раздела фаз в колонне. Такую же колонну можно использовать и для рекстракции вещества из органической фазы в водную.

Колонна обычно заполнена одной из жидкостей, которая образует сплошную фазу, в то время как другая жидкость распределена непрерывно в сплошной фазе в виде капель, которые образуются в результате механического дробления потока (дисперсная фаза). Сплошной фазой может быть и экстрагент, и водный раствор. В качестве дисперсной фазы выбирают обычно ту жидкость, которая имеется в большем объеме или в которой выше скорость диффузионного переноса экстрагируемого металла.

Основные недостатки экстракционных колонн – это неравномерность распределения потоков по сечению, избирательное и обратное перемешивание, возрастающее по мере увеличения диаметра и высоты колонны. Для снижения продольного перемешивания и уменьшения возможности укрупнения (коалесценции) капель используют насадку (например, кольца Рашига) или перфорированные тарелки, с помощью которых происходит многократное дробление дисперсной фазы и увеличение поверхности контакта между фазами.

Производительность насадочной колонны и эффективность разделения зависят от материала, формы, размера и смачиваемости насадки. При работе тарельчатых (или ситчатых) колонн большое значение имеют диаметр отверстий тарелок, свободное сечение отверстий, расстояние между соседними тарелками и их материал.

К основным достоинствам насадочных и ситчатых колонн необходимо отнести простоту конструкций и надежность в эксплуатации. Однако эффективность этих колонн низка, величина ВЭТС очень большая (3–3,5 м), поэтому колонна имеет большую высоту. Это нежелательно, поскольку аппараты, перерабатывающие высокоактивные растворы, должны иметь надежную бетонную защиту и для снижения стоимости кубометра промышленного здания необходимо до минимума уменьшить высоту применяемых аппаратов.

Поэтому для переработки растворов ОЯТ применяют в основном аппараты, в которых контакт водной и органической фаз осуществляет-



ся за счет перемешивания: пульсационные колонны с ситчатыми тарелками или с насадкой, смесители-отстойники и др.

Высокая эффективность, большая производительность и надежность в работе пульсационных колонн делают их одним из основных типов экстракторов при переработке высокоактивных растворов.

В пульсационных колоннах потоку жидкости, проходящей через насадку или ситчатые тарелки, сообщается пульсация, т. е. быстрые, определенной частоты возвратно-поступательные движения небольшой амплитуды (10–30 мм). Как и в обычных колоннах, на концах пульсационных колонн имеются расширенные части – успокоительные, или отстойные, секции, которые служат для предотвращения взаимного уноса фаз (рис. 10.2).

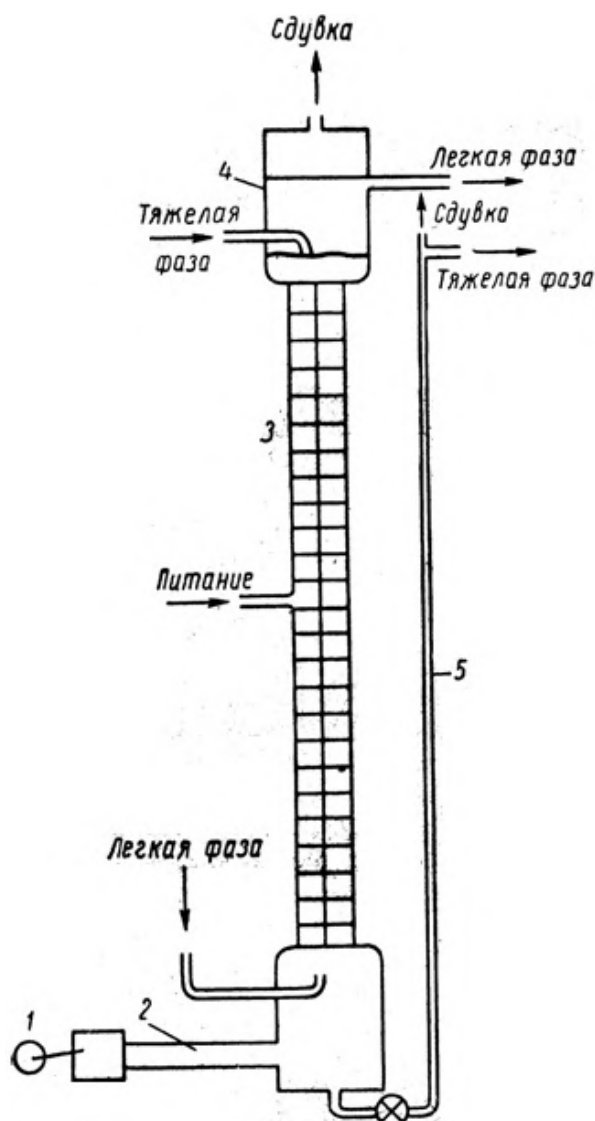


Рис. 10.2. Пульсационная экстракционная колонна:

1 – пульсатор; 2 – колено для подачи пульсации; 3 – насадочная часть колонны;  
4 – отстойная секция; 5 – уравнивающее колено



В качестве пульсатора можно использовать бесклапанный поршневой насос, который сообщает жидкости пульсацию через мембрану, сиффон или воздушную камеру. Пульсация оказывает давление на дисперсную фазу и вызывает дробление капель жидкости. В результате значительно улучшаются условия массопередачи и в несколько раз снижается величина ВЭТС, которая в пульсационных колоннах равна ~0,4–1,2 м и является сложной функцией нескольких переменных, в том числе конструкции тарелок или насадки, диаметра колонны, отношения потоков, амплитуды и частоты пульсации и т. п.

В пульсационных колоннах с ситчатыми тарелками, которые наиболее широко распространены в процессах экстракции урана ТБФ, существенное влияние на их работу оказывают конструкция и материал тарелок, а также их расположение. При заполнении колонн набором или пакетом тарелок, в котором определенным образом чередуются тарелки из различных материалов, ВЭТС остается примерно постоянной величиной по высоте колонны, что повышает эффективность ее работы.

Ситчатые пульсационные колонны широко используют в радиохимическом производстве. В табл. 10.5 перечислены процессы переработки растворов ОЯТ, в которых пульсационные колонны являются основным аппаратом.

Таблица 10.5

*Применение пульсационных колонн в радиохимической промышленности*

Облучаемый материал	Концентрация ТБФ в керосине, %	Высаливающий агент	Продукт	Масштаб производства*
Природный уран	30	HNO <sub>3</sub>	U, Pu	Промышленный
Природный уран (регенерация урана)	20	HNO <sub>3</sub>	и	То же
Природный уран	30 (в CCl <sub>4</sub> )	HNO <sub>3</sub>	и	»
Высокообогащенный уран	4,5	HNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>235</sup> U	»
Сплавы с нержавеющей сталью и цирконием	10	HNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>235</sup> U	Опытный
Торий	42,5	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Th, <sup>233</sup> U	»

\*Промышленный масштаб производства соответствует производительности 10–15 м<sup>3</sup>/ч.



Иногда в одной колонне совмещают две операции. Так, в экстракционной колонне совмещают операции экстракции и промывки органической фазы, а в колонне восстановительной реэкстракции плутония – операции реэкстракции плутония в водную фазу и экстракции частично реэкстрагировавшего урана.

В противоточной экстракционной колонне с промывной секцией исходный водный раствор подается в среднюю часть колонны (рис. 10.3). При такой подаче исходного раствора в нижней части колонны (экстракционная секция) происходит экстракция металлов органическим растворителем, который поступает в нижнюю часть колонны, а в верхней части (промывная секция) при контакте органической фазы с поступающим сверху промывным раствором часть экстрагированных металлов вновь переходит в водный раствор. Этот водный раствор опускается вниз по колонне и соединяется с поступающим на экстракцию исходным раствором. Для повышения эффективности работы промывной секции комбинированной колонны используют смешанные тарелки – чередующиеся тарелки из нержавеющей стали и полиэтилена.

Таким же образом работает реэкстракционная колонна с промывной секцией. Органический экстракт подается в середину колонны и проходит в верхнюю часть колонны (реэкстракционную секцию). В поступающий в верхнюю часть колонны раствор восстановителя извлекается плутоний из органической фазы, но при этом захватывается и часть урана. В нижней части колонны этот захваченный уран полностью извлекается свежим раствором экстрагента. Эта органическая фаза поднимается вверх и соединяется с питающим органическим экстрактом.

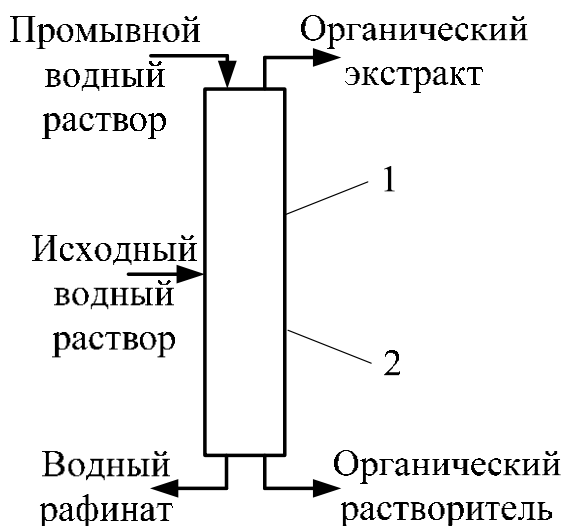


Рис. 10.3. Противоточная экстракционная колонна с промывной секцией:  
1 – промывная секция, 2 – экстракционная секция



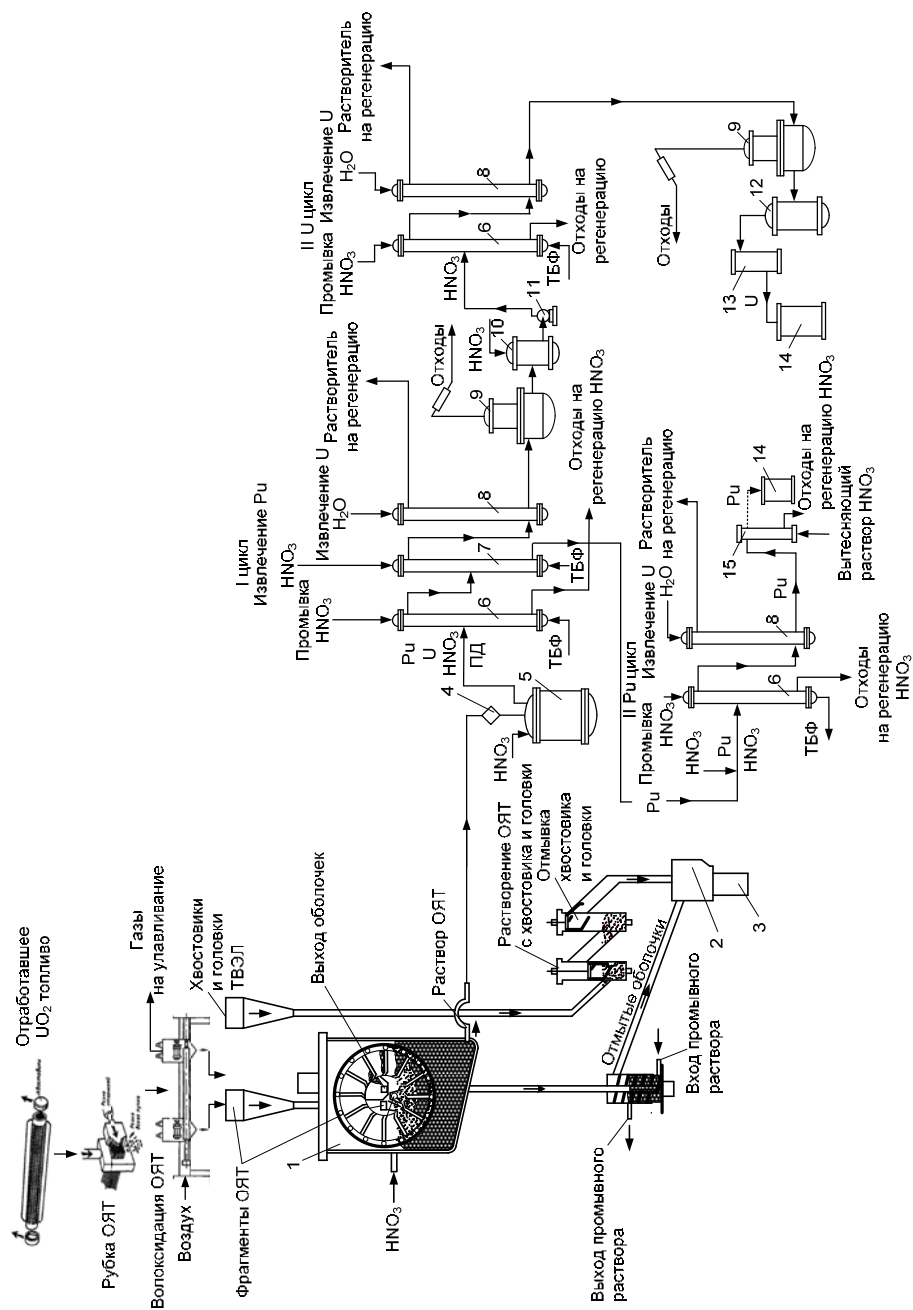


Рис. 10.4. Аппаратурная схема экстракционного извлечения урана и плутония с использованием ТБФ:

1 – реактор-растворитель; 2 – бункер-накопитель; 3 – контейнер; 4 – фильтр; 5 – бак с основным раствором; 6 – экстракционная колонна; 7 – разделительная колонна; 8 – реэкстракционная колонна; 9 – выпарной аппарат непрерывного действия; 10 – насос; 11 – насос; 12 – сборник ураненного раствора; 13 – насадка из силикагеля; 15 – сборный бак; 13 – ионообменная колонна

Аппаратурная схема экстракционного процесса разделения урана и плутония с использованием ТБФ в качестве экстрагента при оформлении его экстракционными колоннами показана на рис. 10.4.

Эффективность пульсационных сетчатых колонн для переработки различных типов активных растворов на основе данных работы опытной установки высотой до 8 м, диаметром 75–150 мм можно оценить, исходя из следующих параметров.

Оптимальная величина ВЕП при экстракции уранилнитрата в процессе разделения урана и плутония 30%-м раствором ТБФ в предельных углеводородах составляет 0,3–0,35 м; при экстракции плутония она возрастает до 0,6–0,75 м. Для реэкстракции плутония величина ВЕП остается той же (0,6–0,75 м), а для реэкстракции урана – 0,45–0,6 м. Замена углеводородного разбавителя тетрахлоридом углерода несколько снижает величину ВЕП, но повышает производительность колонны.

При использовании 4,5%-го раствора ТБФ в предельных углеводородах для регенерации высокообогащенного урана ВЕП колонны составляет 0,39 м при экстракции и колеблется от 0,63 до 0,9 м при реэкстракции. Аналогичные значения ВЕП получены для гексона.

В процессе экстракции тория и  $^{233}\text{U}$  42,5%-м раствором ТБФ в предельных углеводородах ВЕП составила 0,54 м при экстракции и 0,72–0,84 м при реэкстракции и промывке.

### 10.3. СМЕСИТЕЛИ-ОТСТОЙНИКИ

Другим типом противоточного экстрактора, используемого для переработки ОЯТ, является смеситель-отстойник.

Этот аппарат состоит из ряда секций, а каждая секция – из двух камер, разделенных перегородкой. Контакт фаз осуществляется в смесительных камерах в результате подвода энергии извне, а разделение – в отстойных камерах под действием гравитации.

Смесители-отстойники имеют разнообразную конструкцию, и их можно классифицировать по расположению корпуса (вертикальное или горизонтальное), по способу передачи фаз из секции в секцию (принудительное или самотечное) и способу перемешивания растворов в смесительной камере (мешалки, насосы, барботаж воздуха, пульсация и т. п.).

В радиохимическом производстве получили распространение в основном смесители, у которых интенсивное перемешивание фаз и создание гидравлической высоты, необходимой для потока более тяжелой фазы, осуществляются мешалкой. Например, на заводе в Уиндскейле для экстракционного разделения урана и плутония используют смесители-отстойники с турбинным перемешивающим устройством.





В смесительной камере с помощью турбинной мешалки происходит интенсивное перемешивание фаз. Образовавшаяся эмульсия под действием силы тяжести через отверстие, расположенное в средней части перегородки, поступает в отстойную камеру, где фазы разделяются. Более тяжелая фаза из отстойной камеры через отверстие в нижней части перегородки поступает в смесительную камеру следующей секции. Легкая фаза через верхнее окно перегородки проходит в предыдущую секцию. Движение легкой фазы в противоположном направлении происходит за счет постепенного понижения уровня в смесительных камерах. Таким образом, в смесителе-отстойнике осуществляется противоточное движение водной и органической фаз (рис. 10.5).

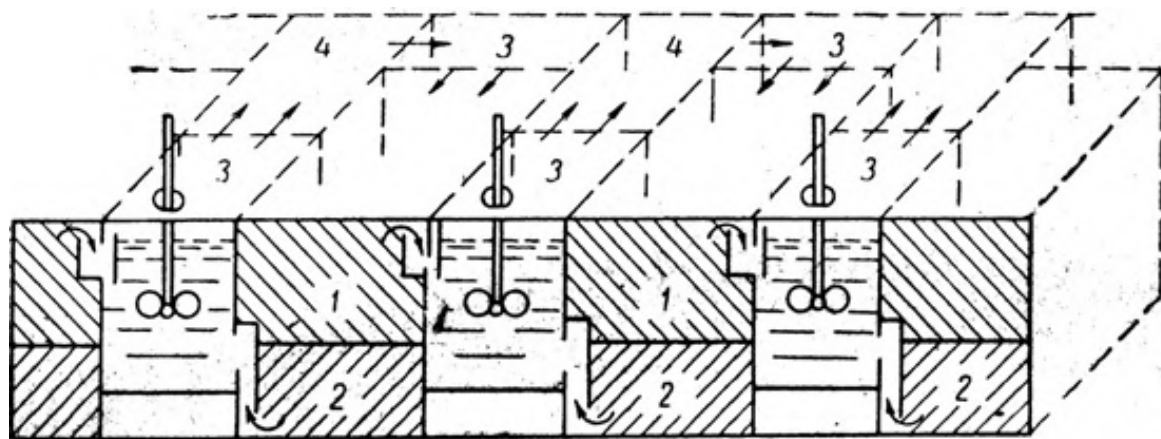


Рис. 10.5. Смеситель-отстойник для противоточной экстракции:  
1 – органическая фаза; 2 – водная фаза; 3 – смеситель; 4 – отстойник

Смесители-отстойники отличаются высокой эффективностью и надежностью, что является весьма важным при переработке радиоактивных растворов.

#### 10.4. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ ЭКСТРАКТОРЫ

В колонных аппаратах и смесителях-отстойниках время контакта фаз довольно значительно, поэтому при переработке высокоактивных растворов происходит значительное радиационное разложение экстрагента. Применяя экстракторы с минимальным временем контакта фаз, можно уменьшить радиолитическое разложение экстрагента. К таким экстракторам относятся центробежные экстракционные аппараты.

В настоящее время разработано несколько типов таких аппаратов. В частности, для ТБФ созданы экстракторы, где на каждой ступени органическая фаза контактирует с водной только 4–5 с. Разрабатываются центробежные экстракторы двух типов: экстракторы-сепараторы, в которых смешивание фаз производится в смесителе, а разделение фаз под





действием центробежных сил – в цилиндрическом роторе, и гидроциклонные экстракторы, принцип действия которых основан на использовании насосов для смешивания и транспортировки растворов и циклонов – для разделения фаз.

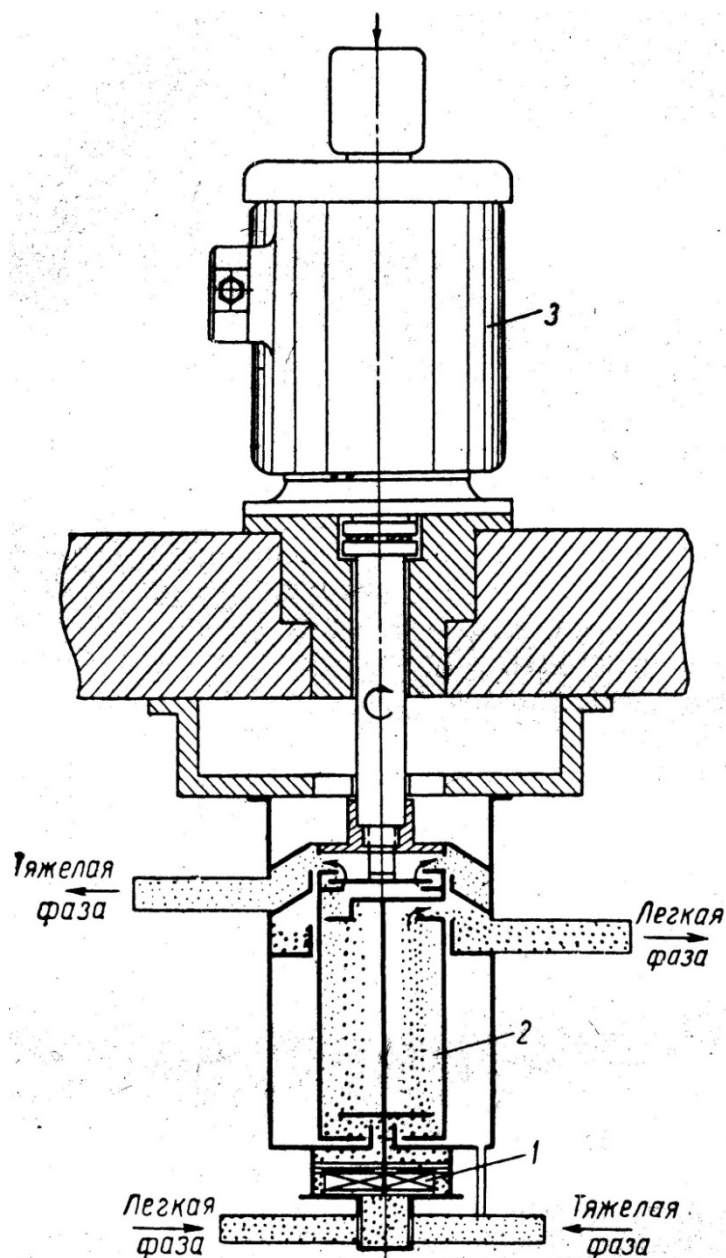


Рис. 10.6. Центробежный экстрактор-сепаратор (Карлсруэ): 1 – смеситель; 2 – ротор; 3 – электродвигатель

Наиболее разработанным центробежным аппаратом является экстрактор-сепаратор. На рис. 10.6 показана конструкция экстрактора, разработанного в Карлсруэ. Органическая и водная фазы с помощью четырехлопастного пропеллерного насоса через две горизонтальные подводящие трубы засасываются в смеситель, в котором интенсивно пере-



мешиваются и подаются в цилиндрический ротор, где происходит разделение фаз. С помощью специально приспособленных кольцевых пластин органическая и водная фазы отсасываются из ротора в кольцевые камеры внешнего корпуса. Смеситель и ротор (сепаратор) смонтированы на одном валу. Из таких отдельных экстракторов-сепараторов собирается каскад с необходимым числом ступеней.

Диаметр цилиндрического ротора каждого экстрактора-сепаратора составляет 80 мм, его высота равна 130 мм. При числе оборотов ротора равном 3000 об/мин производительность экстрактора составляет 540 л/ч, а эффективность ступени выше 95 %.

Подобную конструкцию имеют и американские центробежные экстракторы-сепараторы (Саванна-Ривер), которые отличаются только размерами. В течение нескольких лет такие экстракторы испытываются для переработки радиоактивных растворов в промышленных масштабах. Доказана принципиальная возможность их применения для переработки твэлов на основе природного, низко- и высокообогащенного урана.

Применение центробежных экстракторов для переработки радиоактивных растворов имеет определенные преимущества перед другими экстракционными аппаратами: большая производительность при геометрически безопасной конструкции; в несколько десятков раз меньшее время контакта фаз; быстрота достижения заданного режима; применимость для систем, в которых образуются трудно расслаиваемые эмульсии, и т. п. Большие скорости движения жидкостей и интенсивное перемешивание дают возможность сократить время контакта фаз, что позволяет уменьшить радиолитическое разложение экстрагента с одновременным сохранением достаточно хороших коэффициентов очистки. Использование таких аппаратов позволяет перерабатывать ОЯТ с большой удельной активностью, что дает возможность сокращать топливный цикл.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Напишите уравнения для коэффициента экстракции и степени извлечения. Как увеличить степень извлечения вещества в органическую фазу? Дайте определение понятию «равновесная (или теоретическая) экстракционная ступень».

2. Определите концентрацию экстрагируемого вещества в водном растворе после  $n$  контактов. В чем состоит графический метод определения числа необходимых ступеней экстракции? Какими параметрами определяется эффективность процесса экстракции?

3. Как определить эффективность теоретической ступени экстракции?



4. Какими величинами определяется эффективность экстракционной колонны и как их определить?
5. Какие основные типы аппаратов используют в экстракционных процессах? Опишите преимущества и недостатки каждого типа аппаратов.
6. Проведите сравнение экономических затрат при использовании каждого типа экстракторов.
7. Изобразите экстракционную колонну. Какими преимуществами и недостатками она обладает при переработке ОЯТ?
8. Приведите схему противоточной экстракционной колонны с промывной секцией.
9. Опишите схему экстракционного извлечения урана и плутония с использованием экстракционных колонн. В чем состоят преимущества использования такой схемы?
10. Изобразите конструкцию смесителя-отстойника. Каковы его преимущества и недостатки перед экстракционной колонной?
11. Изобразите конструкцию центробежного экстрактора. Какими преимуществами и недостатками он обладает по сравнению с экстракционной колонной и смесителем-отстойником?



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии рассмотрен процесс экстракционной переработки ОЯТ. Особое место уделено выбору экстрагента и разбавителя. Несмотря на многообразие экстрагентов, в настоящее время в промышленных процессах используется только трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ). Показаны преимущества его использования. Описаны особенности экстракции ТБФ для разделения урана и плутония. Показано, что при выборе технологической схемы переработки ОЯТ необходимо учитывать поведение продуктов деления, поскольку от этого зависят технико-экономические показатели процесса. Важное место уделено сравнению технологических схем экстракционных установок по переработке ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах. Необходимо отметить, что каждая установка обладает своими особенностями. В связи с тем, что в реакторах на тепловых нейтронах находятся тепловыделяющие сборки с высокообогащенным ураном, то их переработка является насущной задачей. Поскольку все большее значение приобретают процессы, связанные с созданием топлива для уран-ториевого топливного цикла, переработка такого ОЯТ приобретает все большее значение.

В современных ядерных реакторах возрастает коэффициент использования (коэффициент выгорания) топлива. В результате при переработке такого топлива возрастает радиационная нагрузка как на экстрагент, так и на разбавитель, что сказывается на степени их разложения. Поэтому вопрос о применении других типов органических соединений стоит очень остро.

Любой технологический процесс невозможно осуществить без соответствующего оборудования. Экстракционный процесс не является в этом смысле исключением. В настоящее время в качестве основного оборудования в экстракционных процессах используются три типа аппаратов: смесители-отстойники, экстракционные колонны и центробежные экстракторы. Несмотря на малое время контакта водной и органической фаз в центробежных экстракторах, они обладают рядом существенных недостатков, поэтому для переработки наиболее целесообразно применение экстракционных колонн.

В связи с созданием новых типов атомных реакторов остро стоит вопрос развития и усовершенствования всего ядерного топливного цикла, в частности существенного снижения стоимости переработки ядерного топлива, разработки и усовершенствования химико-технологических методов, которые позволят максимально сократить глубокую предварительную выдержку отработавших твэлов, ускорить оборачиваемость топлива, а



следовательно, повысить экономичность работы ядерных установок и всего топливного цикла.

Основной задачей в области регенерации отработавшего топлива в настоящее время является дальнейшее повышение экономичности и эффективности технологических схем действующих, строящихся и проектируемых установок. Научно-исследовательские разработки должны быть направлены на увеличение очистки ценных продуктов деления, выбор оптимального соотношения экстракционных и сорбционных операций в процессе регенерации топлива, определение срока эксплуатации экстракционных и сорбционных систем без их замены или регенерации, а также увеличение очистки плутония и нептуния на конечных аффинажных операциях и использование пожаро-, взрыво- и ядерно-безопасных систем.

Комплекс проведенных исследовательских работ по созданию водной технологии регенерации облученного топлива реакторов на тепловых нейтронах, а также опыт создания и использования схем регенерации топлива реакторов на тепловых нейтронах являются основой для решения задач по регенерации топлива, которые будут возникать по мере дальнейшего развития ядерной энергетики России.

Одновременно все более остро ставятся вопросы усовершенствования технологии извлечения из облученных материалов ценных трансурановых элементов и продуктов деления, что имеет большое техническое и экономическое значение. Это указывает на исключительную важность и актуальность решения задач, стоящих перед химической технологией облученного ядерного топлива.

Таким образом для переработки керамического ОЯТ с высокой степенью выгорания необходимо создание принципиально новой технологии, обеспечивающей многократный рецикл экстрагента в процессе экстракции высокие технико-экономические показатели переработки.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – Москва : ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. – 576 с.
2. Карелин В.А. Технология переработки облученного ядерного топлива / В.А. Карелин, А.Н. Страшко. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 89 с.
3. Радиохимический анализ образца облученного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива / Е.А. Ерин и др. // Радиохимия. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 325–330.
4. Серебряный Г.З. Корреляционные зависимости для определения выгорания и содержания актинидов в облученном ядерном топливе / Г.З. Серебряный, Д.О. Рудович, М.Л. Жемжуров // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2014. – № 2. – С. 45–50.
5. Поведение актинидов в условиях долгосрочного хранения и захоронения отработавшего ядерного топлива / Н.П. Лаверов и др. // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45, № 1. – С. 3.
6. Кулагин В.А. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами / В.А. Кулагин, Т.А. Кулагина, А.И. Матюшенко // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. – 2013. – № 6. – С. 123–149.
7. Взаимодействие U, Np и Pu с коллоидными частицами  $\text{SiO}_2$  / Д.Н. Батук и др. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 522–526.
8. Физико-химическое поведение урана и технеция на некоторых новых этапах ядерного топливного цикла / В.Ф. Перетрухин и др. // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). – 2007. – Т. 51, № 6. – С. 12–24.
9. Парецков Е.Н. Осветление растворов имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 с использованием «тупиковых» фильтров / Е.Н. Парецков, И.Г. Ефремов, А.В. Кондратьев // В мире научных открытий. – 2014. – № 4. – С. 352–358.
10. Комплектация отработавшего ядерного топлива АМБ для переработки в ПО «МАЯК» / А.С. Кудинов и др. // Атомная энергия. – 2013. – Т. 114, № 5. – С. 276–284.
11. Парецков Е.Н. Осветление урановых растворов от взвесей с использованием флокулянтов марки BESFLOC / Е.Н. Парецков, И.Г. Ефремов // Тезисы выступлений научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда 2017». – Санкт-Петербург, 2017. – С. 107–108.





12. Stability, Composition, and Core-Shell Particle Structure of Uranium (IV)-Silicate Colloids / T.S. Neill et al. // *Environmental science & technology*. – 2018. – V. 52, № 16. – P. 9118–9127.
13. Roth O. Radiation chemical synthesis and characterization of UO<sub>2</sub> nanoparticles / O. Roth, H. Hasselberg, M. Jonsson // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 383, № 3. – P. 231–236.
14. The formation of hydrated zirconium molybdate in simulated spent nuclear fuel reprocessing solutions / F.J. Doucet et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – V. 4, № 14. – P. 3491–3499.
15. Shih Y.H. Investigation into bentonite colloid sorption behavior of cesium using batch tests / Y.H. Shih et al. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2018. – V. 318, № 1. – P. 439–444.
16. Gonda K. Characteristics and behavior of emulsion at nuclear fuel reprocessing / K. Gonda, K. Oka, T. Nemoto // *Nuclear Technology*. – 1982. – V. 57, № 2. – P. 192–202.
17. Rodríguez-Penalonga L. A review of the nuclear fuel cycle strategies and the spent nuclear fuel management technologies / L. Rodríguez-Penalonga, B. Moratilla Soria // *Energies*. – 2017. – V. 10, № 8. – P. 1235.
18. Sheldon S. Beyond carbon: Quantifying environmental externalities as energy for hydroelectric and nuclear power / S. Sheldon, S. Hadian, O. Zik // *Energy*. – 2015. – № 84. – P. 36–44.
19. Alonso G. Economical analysis of an alternative strategy for CO<sub>2</sub> mitigation based on nuclear power / G. Alonso, E. del Valle // *Energy*. – 2013. – № 52. – P. 66–76.
20. German nuclear policy reconsidered: Implications for the electricity market / M. Fuersch, D. Lindenberger, R. Malischek et al. // *Econ. Energy Environ. Policy*. – 2012. – № 1. – P. 39–58.
21. Hong S. Evaluating options for the future energy mix of Japan after the Fukushima nuclear crisis / S. Hong, C.J.A. Bradshaw, B.W. Brook // *Energy Policy*. – 2013. – № 56. – P. 418–424.
22. Twidell J. The fall and rise of nuclear power in Britain / J. Twidell // *Energy*. – 2016. – № 215. – P. 872–874.
23. Laleman R. Nuclear and old fossil phase out scenarios: Assessment of shortages, surpluses and the load factor of flexible assets with high renewable generation targets – A Belgian case study, hit / R. Laleman, J. Albrecht // *J. Electr. Power Energy Syst.* – 2016. – № 74. – P. 338–347.
24. Zhou Y. Why is China going nuclear? / Y. Zhou // *Energy Policy*. – 2010. – № 38. – P. 3755–3762.
25. Zhou Y. China's spent nuclear fuel management: Current practices and future strategies / Y. Zhou // *Energy Policy*. – 2011. – V. 39. – P. 4360–4369.





26. Malischek R. The future of nuclear power in France: An analysis of the costs of phasing-out / R. Malischek, J. Trueby // *Energy*. – 2016. – V. 116. – P. 908–921.
27. Comparative study of different nuclear fuel cycle options: Quantitative analysis on material flow / B.H. Park, F. Gao, E. Kwon et al. // *Energy Policy*. – 2011. – V. 39. – P. 6916–6924.
28. Silverio L.B. An analysis of development and research on spent nuclear fuel reprocessing / L.B. Silverio, W.Q. de Lamas // *Energy Policy*. – 2011. – V. 39. – P. 281–289.
29. Al Saadi S. Dry storage of spent nuclear fuel in UAE–Economic aspect / S. Al Saadi, Y. Yi // *Ann. Nucl. Energy*. – 2015. – V. 75. – P. 527–535.
30. Ramana M.V. Costing plutonium: Economics of reprocessing in India / M.V. Ramana, J.Y. Suchitra // *Int. J. Glob. Energy Issues*. – 2007. – V. 27. – P. 454–471.
31. De Roo G. A methodology for calculating the levelized cost of electricity in nuclear power systems with fuel recycling / G. De Roo, J.E. Parsons // *Energy Econ*. – 2011. – V. 33. – P. 826–839.
32. Impact of the taxes on used nuclear fuel on the fuel cycle economics in Spain / B.Y. Moratilla Soria, R. Ruiz-Sanchez et al. // *Energies*. – 2015. – V. 8, № 2. – P. 1426–1439.
33. Spent nuclear fuel management: Levelized cost of electricity generation and analysis of various production scenarios / L. Rodriguez-Penalonga, B.Y. Moratilla Soria, P. Ocaña-Pastor et al. // *Energies*. – 2016. – V. 9, № 3. – P. 178.
34. The economics of reprocessing versus direct disposal of spent nuclear fuel / M. Bunn, J.P. Holdren, S. Fetter et al. // *Nucl. Technol*. – 2005. – V. 150, № 3. – P. 209–230.
35. Performance modeling and analysis of spent nuclear fuel recycling / R. Gao, S. Choi, Y. Zhou et al. // *Int. J. Energy Res*. – 2015. – V. 39, № 15. – P. 1981–1993.
36. Kotschenreuther M. Reprocessing free nuclear fuel production via fusion fission hybrids / M. Kotschenreuther, P. Valanju, S. Mahajan // *Fusion Eng. Des*. – 2012. – V. 87, № 4. – P. 303–317.
37. Used Mixed Oxide Fuel Reprocessing at RT-1 Plant / D. Kolupaev, M. Logunov, A. Mashkin et al. // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 21. – P. 198–202.
38. Fusion-fission hybrid systems for transmutation / C.E. Velasquez, C. Pereira, M.A.F. Veloso et al. // *Journal of Fusion Energy*. – 2016. – V. 35, № 3. – P. 505–512.
39. Results of the REIMEP-17 interlaboratory comparison for the measurement of the U and Pu amount content and isotope amount ratios in



the synthetic dissolved spent nuclear fuel solution / R. Jakopič et al. // Accreditation and Quality Assurance. – 2015. – V. 20, № 5. – P. 421–429.

40. Natarajan R. Fast reactor fuel reprocessing technology: Successes and challenges / R. Natarajan, B. Raj // Energy Procedia. – 2011. – V. 7. – P. 414–420.

41. Barros G. GANEX and UREX+ reprocessed fuels in ADS / G. Barros, C. Velasquez, C. Pereira // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41, № 17. – P. 7132–7138.

42. Chen Y.-S. Accident mitigation for spent fuel storage in the upper pool of a Mark III containment / Y.-S. Chen, Y.-R. Yuann // Ann. Nucl. Energy. – 2016. – V. 91. – P. 156–164.

43. Von Hippel F.N. Reducing the danger from fires in spent fuel pools / F.N. Von Hippel, M. Schoeppner // Sci. Glob. Secur. – 2016. – V. 24, № 3. – P. 141–173.

44. Katsuta T. The Rokkasho test: Has Japan learned the lessons of Fukushima? / T. Katsuta // Bull. At. Sci. – 2016. – V. 72, № 3. – P. 180–184.

45. Hogselius P. Spent nuclear fuel policies in historical perspective: An international comparison / P. Hogselius // Energy Policy. – 2009. – V. 37, № 1. – P. 254–263.

46. Žagar T. Recycling as an option of used nuclear fuel management strategy / T. Žagar, A. Buršič, J. Špiler // Nucl. Eng. Des. – 2011. – V. 241, № 4. – P. 1238–1242.

47. Goddard B. Development of a real-time detection strategy for process monitoring during nuclear fuel reprocessing using the UREX+3a method / B. Goddard, W.S. Charlton, S.M. McDeavitt // Nucl. Eng. Des. – 2010. – V. 240, № 11. – P. 3904–3909.

48. Choi S. Environmental life cycle risk modeling of nuclear waste recycling systems / S. Choi, H.O. Nam, W.I. Ko // Energy. – 2016. – V. 112, № 1. – P. 836–851.

49. First principles thermodynamic studies for recycling spent nuclear fuels using electrowinning with a molten salt electrolyte / S. Noh et al. // Energy. – 2014. – V. 68. – P. 751–755.

50. Swift P.N. Geological disposal of nuclear waste in tuff: Yucca Mountain (USA) / P.N. Swift, E.J. Bonano // Elements. – 2016. – V. 12, № 4. – P. 263–268.

51. Poirot-Delpech S. Nuclear waste facing the test of time: The case of the French deep geological repository project / S. Poirot-Delpech, L. Raineau // Sci. Eng. Ethics. – 2016. – V. 22, № 6. – P. 1813–1830.



Учебное издание

КАРЕЛИН Владимир Александрович

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Учебное пособие

Корректурa *Д.В. Заремба*

Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*

Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 10.03.2020. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ. л. 7,27. Уч.-изд. л. 6,58.

Заказ 52-20. Тираж 100 экз.



**Издательство**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

