

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЗЭ И ТПЭ ИЗ СЛАБОКИСЛОГО РАФИНАТА ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННЫХ ТВЭЛОВ СМЕСЬЮ ХДК И Д2ЭГФК В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2020 г. Д. Н. Шишкин^{а,*}, Н. К. Петрова^а, Н. Д. Голецкий^а

^а Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

*e-mail: dn.shishkin@mail.ru

Получена 10.01.2019, после доработки 16.10.2019, принята к публикации 23.10.2019

Проведены лабораторные исследования по экстракции редкоземельных элементов и америция с использованием синергетной смеси хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) и ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Они показали, что такой экстрагент эффективно извлекает ТПЭ и РЗЭ из азотнокислого раствора ВАО и позволяет выделить америций в отдельную фракцию с хорошей очисткой от РЗЭ. Предложенная схема экстракционного процесса выделения ТПЭ имеет ряд преимуществ перед схемами, принятыми ранее для проверки.

Ключевые слова: экстракция, РЗЭ, ТПЭ, хлорированный дикарболлид кобальта, Д2ЭГФК

DOI: 10.31857/S0033831120010050

Функционирование реакторной установки (РУ) БРЕСТ ОД-300 предполагает переработку облученного нитридного топлива с выделением из него урана, плутония, нептуния, америция и кюрия. Первые 4 из вышеуказанных элементов должны быть очищены от продуктов деления ($K_{оч} > 10^6$) и направлены на фабрикацию твэлов. Кюрий выделяется в отдельную фракцию и подлежит длительному хранению до распада в изотопы плутония.

Предполагается проводить переработку облученного нитридного топлива по так называемому РН (пирохимическому + гидрометаллургическому) процессу. [1]. В этом процессе сначала происходит выделение урана и плутония из расплава хлоридов калия и лития, а затем в гидрометаллургической части доочищаются уран и плутоний и выделяются нептуний и трансплутониевые элементы.

В Радиевом институте разработана технология переработки облученного топлива, позволяющая получить уран, плутоний и нептуний с достаточной очисткой от продуктов деления. При этом из раствора топлива выделяются основные количе-

ства циркония и технеция, что существенно облегчает последующую переработку рафината с целью выделения америция и кюрия. Еще одним преимуществом такой технологии является получение слабокислого рафината, содержащего менее 0.7 моль/л азотной кислоты [2–4]. Такая кислотность рафината позволяет использовать для его переработки технологию с ХДК, отличающуюся чрезвычайно высокой устойчивостью экстрагента к радиационному воздействию и проверенной на реальных ВАО, на промышленной экстракционной установке ПО «Маяк» [5].

Недостатком технологии переработки ВАО с ХДК является трудность достижения хорошей очистки америция и кюрия от европия, гадолиния и иттрия из-за относительно небольших степеней разделения америция и вышеуказанных РЗЭ в условиях селективной реэкстракции ТПЭ раствором комплексона.

В настоящей работе изучена экстракция целевых и примесных элементов в экстрагент ХДК и Д2ЭГФК в полярном растворителе с целью опре-

Таблица 1. Влияние концентрации HNO_3 и NaNO_3 в исходной водной фазе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.15 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в МНБТФ

NaNO_3 , моль/л	HNO_3 , моль/л	Коэффициенты распределения								
		^{137}Cs	^{241}Am	^{154}Eu	Zr	U	Mo	Cr	Sr	Fe
0.0	0.5	24	4.7	13	>500	>100	35	0.01	0.1	3
0.1	0.4	44	11	29	>500	>100	50	0.02	0.1	8
0.2	0.3	50	29	71	>500	>100	50	0.01	0.1	80
0.3	0.2	65	100	330	>500	>100	50	0.03	0.2	180
0.4	0.1	80	>500	>500	>500	>100	10	0.03	0.2	>500
0.5	0.01	80	>500	>500	>500	>100	15	0.05	0.3	>500

деления возможности создания перспективной схемы выделения ТПЭ из ВАО, имеющей преимущества перед экстракционной технологией с ХДК и схемами, разрабатываемыми для выделения фракции ТПЭ из рафината переработки уран-америциевых твэлов РУ БРЕСТ ОД-300.

Синергетический эффект при экстракции лантаноидов смесью ХДК и Д2ЭГФК из растворов

азотной кислоты был показан нами в предыдущем исследовании [6].

В качестве растворителей были использованы *мета*-нитробензатрифторид (МНБТФ), а также перспективная, на наш взгляд, смесь *орто*-нитротолуола (ОНТ) и ГХБД. Эти растворители более дешевы и доступны, чем МНБТФ, и, по-видимому, менее коррозионно-агрессивны в ряде опера-

Вариант схемы выделения ТПЭ из слабокислого рафината переработки уран-америциевых твэлов.

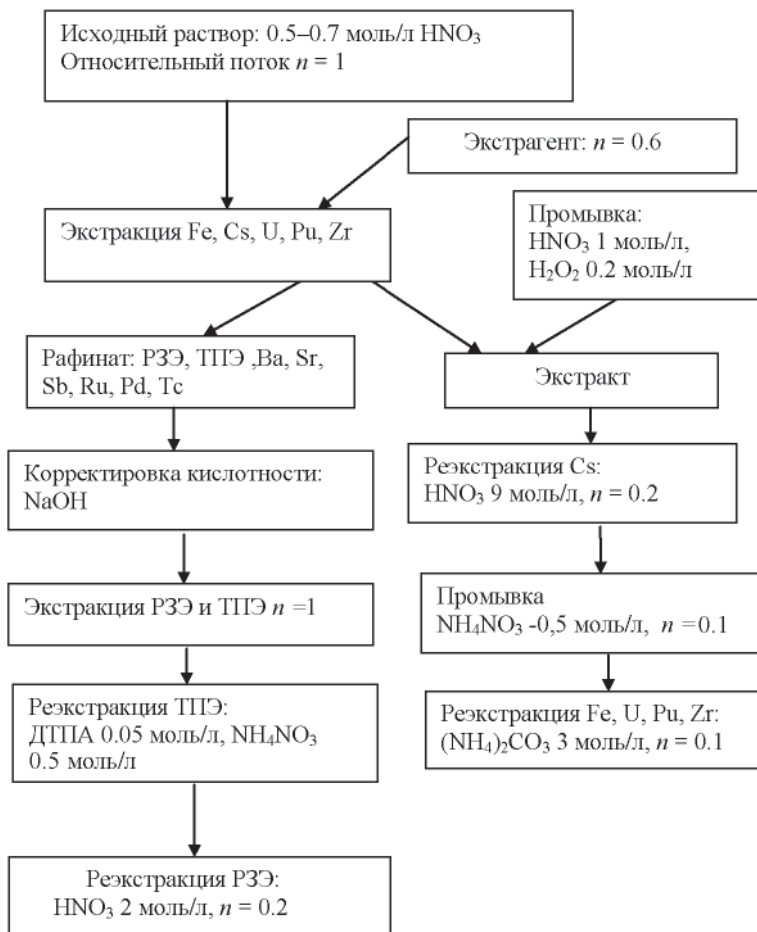


Таблица 2. Влияние концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и трилона Б в исходной водной фазе на распределения элементов. Органическая фаза: 0.15 моль/л ХДК и 0.45 моль/л Д2ЭГФК в ОНТ

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ моль/л	Трилон Б, моль/л	Коэффициенты распределения								
		^{137}Cs	^{241}Am	^{154}Eu	Zr	U	Mo	Th	Cr	Fe
2.0	0.000	0.44	<0.01	0.02	0.05	<0.1	0.05	0.07		
2.5	0.000	0.34	<0.01	0.02	0.05	<0.1	0.05	0.12		
3.0	0.000	0.3	<0.01	0.02	0.05	<0.1	0.05	0.12		
3.0	0.028	0.3	<0.01	0.02	0.02	<0.1	0.03	0.03	0.1	<0.01
3.0	0.056	0.3	<0.01	0.02	0.02	<0.1	0.06	0.02	0.1	<0.01
3.0	0.084	0.3	<0.01	0.02	0.03	<0.1	0.07	0.01	0.1	<0.01

ций обращения с рафинатом (например, при его упаривании). ОНТ практически не отличается от МНБТФ по растворимости в растворах HNO_3 и имеет достаточно высокую температуру вспышки (96°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические реагенты подвергали дополнительной очистке от примесей: Д2ЭГФК очищали комбинацией двух методов [7, 8]. МНБТФ, ГХБД и ОНТ предварительно промывали растворами NaOH и HNO_3 . ХДК дополнительной очистке не подвергали. Для перевода ХДК из формы цезиевой соли в форму кислоты раствор цезиевой соли ХДК в полярном растворителе контактировали 8 раз со свежими порциями 8 моль/л HNO_3 и 1 раз с раствором 1 моль/л HNO_3 ($\text{O} : \text{B} = 1$). Содержание стабильных элементов в водной фазе определяли методом ИСП-АЭС на приборе IRIS. Содержание альфа-излучающих нуклидов (изотопы Am) исследовалось альфа-радиометрически и альфа-спектрометрически на альфа-спектрометре фирмы Canberra. Гамма-спектрометрическое исследование проводили в отношении основных гамма-излучающих компонентов ОЯТ (^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am) с применением гамма-спектрометра фирмы Canberra с охлаждаемым детектором. Концентрацию элементов в органической фазе определяли теми же методами. Технеций определяли фотометрически по светопоглощению комплекса с тиомочевинной на спектрофотометре 2802s фирмы Unicо [9]. Стабильные элементы (железо, уран, цирконий и др.) перед анализом методом ИСП-АЭС предварительно реэкстрагировали из органической фазы раствором карбоната аммония с трилоном Б ($\text{O} : \text{B} = 1 : 5$). Опыты проводи-

ли в мерных пробирках при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и длительности контакта фаз 5 мин. В качестве радиоактивных меток использовали разбавленный водой рафинат Пурекс-процесса переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 50–60 ГВт·сут/т. Аликвоты отбирали на анализ после центрифугирования. Коэффициенты распределения элементов D определяли как отношение концентрации элемента в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Степень разделения элементов (β) определяли как отношение их коэффициентов распределения $\beta_{1/2} = D_1/D_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения (D) микроколичеств основных элементов, присутствующих в слабокислом рафинате, в зависимости от содержания в исходной водной фазе азотной кислоты и нитрата натрия.

Как следует из результатов, представленных в таблице, экстрагент ХДК и Д2ЭГФК в МНБТФ эффективно извлекает из 0.5 моль/л HNO_3 америций и европий. Вместе с ними в экстракт переходят Cs, Zr, U, Mo и Fe. Стронций и хром остаются в рафинате. Также наши исследования показали, что в водной фазе остаются изотопы Ru, Sb, Tc и Pd ($D \ll 0.1$), и их коэффициенты распределения практически не изменяются при уменьшении кислотности раствора. Коэффициент распределения кюрия в 1.1–1.3 раза меньше коэффициента распределения америция, и он также извлекается в экстракт. Нейтрализация исходного раствора натриевой щелочью приводит к увеличению коэффициентов распределения экстрагируемых элементов (кроме Mo), что может быть использовано для повышения степени извлечения ТПЭ.

Таблица 3. Влияние концентрации ДТПА в исходной водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.12 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1), водная фаза: мочевины 1.67 моль/л, NH_4NO_3 1.5 моль/л, $\text{pH}_{\text{равн}}$ 1.9–2.2

$\text{Na}_5\text{ДТПА}$, моль/л	Коэффициенты распределения								
	La	^{241}Am	^{154}Eu	Tb	Pr	Nd	Sm	Er	Y
0.038	32	0.06	0.63	0.65	1.3	1	0.7	0.6	1.0
0.050	22	0.04	0.62	0.65	0.71	0.5	0.48	0.5	0.7
0.063	15	0.03	0.21	0.65	0.5	0.4	0.55	0.5	0.5
0.075	7	0.03	0.12	0.6	0.3	0.22	0.52	0.5	0.35
0.088	5	0.01	0.11	0.7	0.22	0.18	0.54	0.5	0.32

РЗЭ легко рекстрагируются из экстрагента такого состава 2 моль/л HNO_3 ($D_{\text{Eu}} = 0.04$), цезий можно рекстрагировать концентрированной HNO_3 ($D_{\text{Cs}} = 0.11$ в 9 моль/л HNO_3).

Эффективность рекстракции урана, циркония, молибдена и железа из органической фазы крепким раствором карбоната аммония с трилоном Б показана в табл. 2.

Экстракция молибдена может быть подавлена при добавлении в исходный раствор пероксида водорода (при 0.2 моль/л пероксида $D_{\text{Mo}} < 0.1$).

Как видно из результатов, представленных в табл. 2, все хорошо экстрагируемые элементы (кроме цезия) могут быть сконцентрированы в рекстракте на операции рекстракции более чем в 10 раз. Добавка комплексона (трилона Б) в рекстрагирующий раствор карбоната аммония не сказывается на эффективности рекстракции цезия, америция, европия и молибдена. В то же время она усиливает рекстракцию тория.

Возможность разделения РЗЭ и ТПЭ раствором, содержащим ДТПА и мочевины, показана в табл. 3. Как было показано ранее, мочевины способствует разделению РЗЭ и ТПЭ в технологии с использованием экстрагента на основе ХДК [10].

Америций лучше всего отделяется от лантана. Степень разделения (β) в большинстве случаев превышает 500. Хуже всего америций отделяется от европия, однако β в оптимальных условиях превышает 15, а в большинстве случаев 10, что вполне достаточно для эффективного разделения этих элементов на небольшом числе ступеней экстракции. Данная экстракционная система по этому показателю выгодно отличается от системы с ХДК, где $\beta(\text{Eu}/\text{Am})$ не превышает 3. Область коэффици-

ентов распределения очень удобна для разделения РЗЭ и ТПЭ, так как коэффициент распределения америция гораздо меньше 1, а коэффициенты распределения РЗЭ близки к 1.

В этой системе коэффициенты распределения лантанидов монотонно уменьшаются с ростом порядкового номера элемента. Влияние содержания мочевины в системе показано в табл. 4.

Увеличение концентрации мочевины в системе в большинстве случаев (кроме лантана и церия) приводит к увеличению коэффициентов распределения РЗЭ и америция. Наименьшая степень разделения РЗЭ и америция в этих условиях наблюдается для неодима, празеодима и европия, но в большинстве случаев для всех элементов она превышает 30. На изменение β увеличение содержания мочевины практического влияния не оказывает. Замена нитрата аммония в системе на нитрат натрия (эти соли обеспечивают главным образом улучшение кинетики и гидродинамики процесса) привело к аномальному росту коэффициентов распределения самария и эрбия.

Возможность разделения РЗЭ и ТПЭ в этой системе только раствором ДТПА показана в табл. 5.

В отсутствие мочевины получены даже более высокие степени разделения РЗЭ и америция, чем в ее присутствии. Во всех случаях β превышает 50. Наименьшие значения β наблюдаются для европия, празеодима и неодима. Данная система выгодно отличается от большинства других экстракционных систем с использованием комплексонов для разделения РЗЭ и ТПЭ. В этих системах кроме аминополикарбоновых кислот (ДТПА) обязательно присутствие больших количеств оксикислоты (обычно молочной или лимонной) или органиче-

Таблица 4. Влияние содержания мочевины в исходной водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.12 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: Na₅ДТПА 0.03 моль/л, NaNO₃ 0.5 моль/л, рН_{равн} 1.9–2.2

Мочевина, моль/л	Коэффициенты распределения								
	La	²⁴¹ Am	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm	Er	Y
0.83	30	0.05	1.5	4.6	1.8	1.6	4.2	4.0	2.0
1.25	24	0.075	1.9	4.0	2.3	2.2	5.7	5.2	2.7
1.37	15	0.035	2.8	3.1	3.2	3.1	8.1	8.0	2.5
2.10	12	0.070	2.5	3.4	2.8	2.9	7.6	7.0	3.0
2.50	8	0.150	2.4	3.0	2.9	2.6	7.7	8.0	4.0

Таблица 5. Влияние содержания ДТПА в исходной водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.12 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: NaNO₃ 0.5 моль/л, рН_{равн} 1.9–2.2

Na ₅ ДТПА, моль/л	Коэффициенты распределения								
	La	²⁴¹ Am	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm	Er	Y
0.025	>50	0.250	8	>50	12	13	15	14	27
0.031	>50	0.170	7.6	>50	9.6	11	14	14	23
0.038	>50	0.075	9	>50	10	11	18	15	23
0.044	>50	0.035	8	>50	9	9	16	12	15
0.05	>50	0.052	2.3	>50	2.7	2.6	4.8	4.6	10

ских оснований для регулировки рН и улучшения кинетики и гидродинамики процесса. В нашей системе вспомогательных органических соединений не требуется, что позволяет упростить дальнейшие операции по обращению с реэкстрактами РЗЭ и ТПЭ. При разделении РЗЭ и ТПЭ растворами ДТПА в этой системе экстракционное поведение юрия практически не отличается от поведения амерция.

Другим преимуществом этой системы является слабая зависимость β от рН водной фазы. С уменьшением рН исходной водной фазы растут коэффициенты распределения РЗЭ и ТПЭ, но степень

разделения изменяется слабо. Эффективное разделение возможно при рН_{исх} более 0.7 (табл. 6). Это качество системы позволяет значительно упростить операцию отмывки экстракта РЗЭ и ТПЭ от азотной кислоты. В наших условиях достаточно промывки экстракта небольшим потоком раствора 0.5 моль/л нитрата аммония на 2–3 ступенях. Как известно, ДТПА слабо взаимодействует с ТПЭ при величинах рН_{равн} менее 2. Увеличение диапазона рН_{равн} до значения 1.2 в нашем случае, вероятно, связано с усилением комплексообразующей способности ДТПА в результате ее взаимодействия с компонентами экстрагента.

Таблица 6. Влияние содержания рН в водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: Na₅ДТПА 0.063 моль/л, NaNO₃ 0.5 моль/л

рН _{исх}	рН _{равн}	Коэффициенты распределения						
		La	²⁴¹ Am	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm
4.00	2.0	14	0.037	0.24	4	1.1	0.5	0.25
1.60	1.9	24	0.053	0.37	15	2.3	1.0	0.45
1.10	1.6	50	0.350	1.70	69	15.0	5.3	2.20
0.90	1.3	40	1.950	9.00	100	60.0	22.0	10.00
0.76	1.2	40	4.400	40.00	50	70.0	43.0	35.00

Большая емкость экстрагента по РЗЭ (14 г/л) и хорошая растворимость в нем экстрагируемых комплексов РЗЭ и сопутствующих экстрагируемых элементов позволяют проводить экстракцию без видимого ухудшения гидродинамики.

Один из возможных вариантов схемы выделения ТПЭ из слабокислого рафината переработки уран-америциевых твэлов РУ БРЕСТ ОД-300 экстрагентом ХДК и Д2ЭГФК показан на рисунке.

По аналогии с данными работы [11] из исходного высокоактивного раствора первоначально выделяются цезий, железо, цирконий и остатки урана и плутония. ТПЭ при этом остаются в водной фазе, так как их коэффициенты распределения резко снижаются при насыщении экстрагента цезием и железом. Так, при экстракции из модельного раствора, содержащего 1.8 г/л Cs, 3 г/л Fe и 10 г/л La коэффициенты распределения элементов оказались равными: Cs 5.5, Fe 4, Am 0.023. После извлечения из модельного раствора железа и цезия D_{Am} возрастает до приемлемых значений. Необходимое соотношение потоков фаз при экстракции определяется содержанием железа и цезия в исходном растворе. Для предотвращения попадания ТПЭ в экстракт его дополнительно промывают раствором 1 моль/л HNO_3 .

Из экстракта далее удаляют цезий раствором 9 моль/л HNO_3 и затем реэкстрагируют железо, цирконий, уран и плутоний раствором 3 моль/л $(NH_4)_2CO_3$ с комплексом.

Рафинат после экстракции Fe, Cs, U, Pu, Zr корректируют по содержанию азотной кислоты нейтрализацией или разбавлением водой и направляют на экстракцию РЗЭ и ТПЭ. Для отмывки от примесей и снижения кислотности его промывают раствором нитрата аммония. Отделение ТПЭ от РЗЭ проводят путем их реэкстракции раствором ДТПА и промывки реэкстракта ТПЭ обратным экстрагентом. Далее проводят реэкстракцию РЗЭ раствором 2 моль/л HNO_3 и регенерацию экстрагента раствором 0.1 моль/л HNO_3 .

Для реализации такой схемы требуется около 50 ступеней экстракции. Исходя из полученных коэффициентов распределения, все продукты могут быть сконцентрированы в реэкстрактах в 5–10 раз. Суммарный объем реэкстрактов и промывных растворов не превышает объема исходного раствора.

При сравнении со схемой с экстрагентами КМФО–ТБФ, принятой в качестве основной для выделения ТПЭ из слабокислого рафината переработки уран-америциевых твэлов РУ БРЕСТ ОД-300, предлагаемая схема сокращает объем растворов, подлежащих упариванию, более чем в 2 раза. Кроме того, в предлагаемой нами схеме используется значительно меньше комплексонов и вспомогательных веществ и, следовательно, резко снижаются затраты на их разрушение перед остекловыванием отходов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Шмидт О.В. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234.
2. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 427.
3. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д. и др. Патент RU 2454742. Оpubл. 27.06.2012 // Б.И. 2012. № 18.
4. Fedorov Yu.S., Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D. et al. // Proc. Global 2013. Salt Lake City, Utah, Sept. 29–Oct. 3, 2013. P. 69
5. Шишкин Д.Н., Ильин А.С., Родионов С.А. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 48.
6. Shishkin D.N., Petrova N.K. // Dan. Sci. J. 2017. N 3. P. 4.
7. Peppard D., Ferraro J., Mason G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 7, N 3. P. 231.
8. Смелов В.С., Ланин В.П. // Атом. энергия. 1968. Т. 25, № 2. С. 157.
9. Технеций. Экстракционно-фотометрический метод определения с тиомочевинной. Инструкция предприятия ИП 17.052-87. СПб.: РИ, 1987.
10. Шишкин Д.Н., Лазарев Л.Н., Дзекун Е.Г. Патент RU 2026819. 1995.
11. Голецкий Н.Д. Экстракция молибдена растворами ТБФ, ДБФК, ее циркониевой соли и их смесями из водных азотнокислых растворов применительно к переработке ОЯТ АЭС: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: РИ, 2012