

ПРОРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ УРАН-БЕРИЛЛИЕВОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. В. И. Волк^а, Л. В. Арсеенков^а, А. М. Сафиулина^{а,*},
К. Н. Двоглазов^а, Д. В. Зверев^а, М. В. Логунов^{а,б}, В. С. Ермолин^б

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

^б *ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., ул. Ленина, д. 31*

**e-mail: amsafulina@bochvar.ru*

Поступила в редакцию 29.06.2021, после доработки 06.12.2021, принята к публикации 07.12.2021

Представлены результаты экспериментов по проверке режимов экстракционного извлечения урана из растворов уран-бериллиевого ядерного топлива. Показано, что степень извлечения урана при экстракции раствором 10 об% ТБФ в РЭД-3 из азотнокислого раствора этого топлива составляет 98.7%. Выход урана в реэкстракт составляет 97.9%. Более 99.99% бериллия переходит в рафинат экстракционной переработки, направляемый далее на остекловывание. Результаты работы были использованы при подготовке технологических регламентов на переработку уран-бериллиевого ОЯТ на заводе РТ-1 ПО «Маяк». Промышленная переработка этого топлива подтвердила определенные в этой работе показатели.

Ключевые слова: ядерное топливо, уран, бериллий, тепловыделяющие элементы, азотная кислота, экстракция, трибутилфосфат (ТБФ), рафинат, реэкстракт, селективность, переработка ОЯТ.

DOI: 10.31857/S0033831122030108, **EDN:** FQJNJI

ВВЕДЕНИЕ

Одной из текущих задач завода РТ-1 в настоящее время стала переработка отработавшего топлива мелкосерийных реакторов. Показательным примером являются установки типа ВТ с топливной композицией из уран-бериллиевого сплава.

Технология завода РТ-1 включает стадии растворения топлива и экстракционной переработки (вариант пурекс-процесса) полученных растворов. Перед поступлением на завод нового материала необходимо экспериментально подтвердить возможность его переработки по указанной технологии.

В сообщении [1] описана проверка режимов операции растворения на укрупненных партиях уран-бериллиевого топлива. Следующим этапом исследовательской работы являлась стендовая проверка возможности экстракционной очистки урана от бериллия. Целесообразность такой проверки об-

условливалась тем особым, по сравнению с иными видами ОЯТ, обстоятельством, что молярная концентрация балластного материала – бериллия – в растворе данного топлива почти в 150 раз превосходит аналогичный показатель для урана. Кроме того, некоторые эффекты, например, вызванные внутриаппаратным рефлексированием одного из компонентов, могли быть зафиксированы только при переработке укрупненной партии. Негативное влияние макроконцентрации бериллия на очистку урана от продуктов деления не прогнозировалось, в связи с чем проводить испытания на растворах облученного уран-бериллиевого топлива было нецелесообразно. Таким образом, раствор, полученный при выполнении экспериментов, результаты которых приведены в сообщении [1], являлся вполне пригодным для отработки на нем технологии экстракционной переработки растворов уран-берил-

ПРОРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

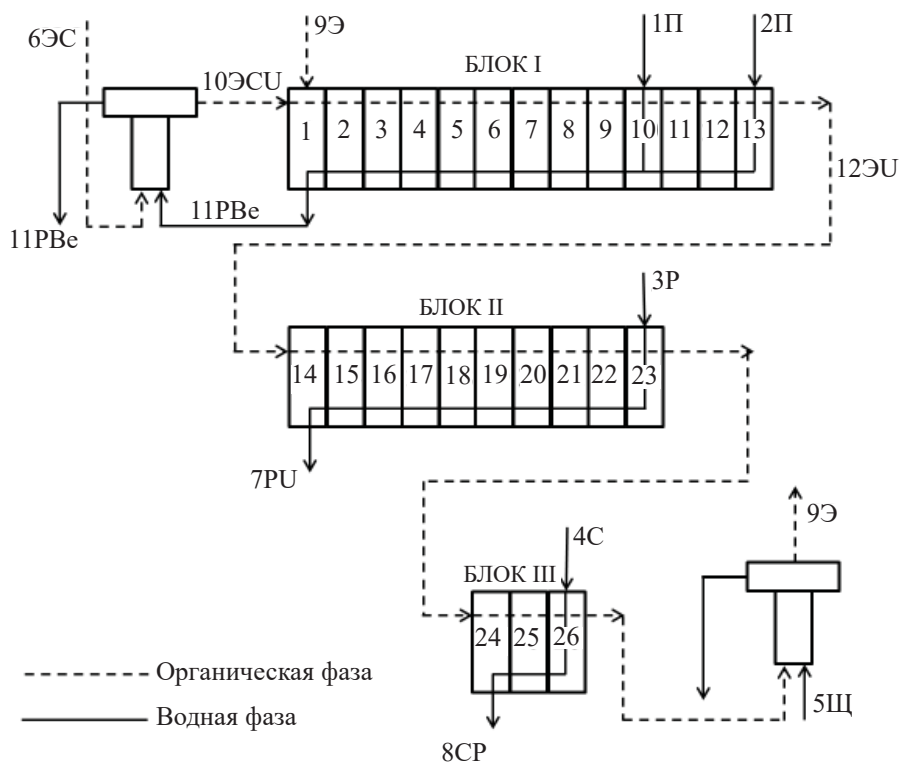


Рис. 1 Схема экстракционно-сепарационной установки.

лиевого топлива. Результаты стендовой проверки приведены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стендовый эксперимент по проверке эффективности экстракционного извлечения урана и его очистки от бериллия, свинца, висмута и продуктов коррозии (на примере железа) провели с использованием в качестве исходного продукта осветленного раствора необлученного уран-бериллиевого топлива объемом ~13.5 л. Состав исходного водного раствора приведен в табл. 1.

В качестве экстрагента применяли раствор 10 об% ТБФ в углеводородном разбавителе РЭД-3 (смесь нормальных углеводородов ряда жидких парафинов, аналогичная используемым на заводе РТ-1 разбавителям). При этом соотношение пото-

ков исходного раствора и экстрагента обеспечивало насыщение экстрагента ураном не более 50% от его теоретической емкости. Аналогичная мера применяется и в действующем производстве из соображений обеспечения ядерной безопасности при переработке растворов обогащенного урана (уран в уран-бериллиевом топливе обогащен до 90% по изотопу ^{235}U). Эксперимент выполняли на стендовой базе ВНИИНМ.

Процесс переработки растворов уран-бериллиевого топлива на экстракционном стенде включал следующие стадии:

– экстракцию урана из исходного раствора экстрагентом вышеуказанного состава при соотношении объемов органического (О) и водного (В) растворов $\text{O} : \text{B} = 1 : 3$ на 10 экстракционных ступенях блока I;

Таблица 1. Состав исходного уран-бериллиевого раствора

HNO_3 , моль/л	Концентрации катионов металлов, г/л							
	U	Be	Pb	Bi	Al	Fe	Cr	Ni
2.90	4.22	23.60	5.58	4.14	2.82	1.24	0.34	0.27

Таблица 2. Расходы и составы потоков экстракционной установки

Шифр потока	Название	Расход, мл/ч	HNO ₃ , моль/л	Содержание, г/л					
				U	Be	Pb	Bi	Al	Fe
1П	Поток питания	2100		по таблице 1					
2П	Промывной раствор	70	4.0	–	–	–	–	–	–
3Р	Реэкстрагент	280	0.1	–	–	–	–	–	–
4С	Содовый раствор	70	–	–	–	–	–	–	–
5Щ	Щелочной раствор	18	–	–	–	–	–	–	–
6ЭС	Экстрагент для сепаратора	72	–	–	–	–	–	–	–
7РУ	Реэкстракт U	280	0.6	31	3×10^{-3}	2×10^{-3}	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	0.5×10^{-3}	1×10^{-3}
8СР	Содовый регенерат	70	–	0.16	0.3×10^{-3}	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	0.6×10^{-3}
9Э	Экстрагент	628	–	–	–	–	–	–	–
10ЭСU	Экстрагент из сепаратора	72	0.3	$\leq 1 \times 10^{-3}$	0.4×10^{-3}	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	6×10^{-3}	1×10^{-3}	17×10^{-3}
11РВе	Рафинат	2170	3.2	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	23.31	4.04	4.81	2.91	1.11
12ЭU	Экстракт U	700	0.2	12.5	1×10^{-3}	$\leq 0.5 \times 10^{-3}$	$\leq 0.5 \times 10^{-3}$	$\leq 0.5 \times 10^{-3}$	0.6×10^{-3}

– промывку экстракта урана раствором 4 моль/л HNO₃ при O : B = 10 : 1 на 3 экстракционных ступенях блока I;

– контрольное доизвлечение урана из рафината отдельным потоком экстрагента в массообменном сепараторе при O : B = 1 : 30;

– реэкстракцию урана разбавленной кислотой при O : B = 2.5 : 1 на 10 экстракционных ступенях блока II;

– карбонатно-щелочную регенерацию отработанного экстрагента, выполняемую последовательно на 3 экстракционных ступенях при O : B = 10 : 1 (карбонатная обработка) блока III и в массообменном сепараторе при O : B = 40 : 1 (щелочная обработка).

Схема экстракционно-сепарационной установки приведена на рис. 1, расходы и составы потоков – в табл. 2.

В качестве экстракционного оборудования установки использовали лабораторные центробежные экстракторы типа ЭЦР-33 и ЭЦР-33ф. Для дозирования водных и органических растворов применяли перистальтические насосы MasterFlex.

Расчетное время выхода экстракционного блока на стационарный режим (пятикратный обмен рас-

творов в блоке) составляло 1–1.2 ч на этапе экстракции и промывки и около 35 мин – в операции реэкстракции.

Как было указано выше, стенд помимо экстракционных блоков включал сепараторы – массообменные аппараты, устройство и описание работы которых изложены в работах [2, 3]. Сепараторы применяли для тонкой очистки выходных продуктов от следов противоположной фазы (водной фазы от органической и наоборот). Сепараторы не используются в действующей технологии, но они были включены в технологическую схему стенда для проверки их работы. Присутствие этих аппаратов в схеме стенда не влияло на параметры экстракционной переработки растворов.

Аналитический контроль по распределению металлов в фазах выполняли на оптико-эмиссион-

Таблица 3. Распределение примесей в водной фазе по ступеням промывки

Номер ступени	Концентрации ионов металлов, мг/л				
	Be	Pb	Bi	Al	Fe
11	6.2	3.4	158	1.2	30
12	5.3	2.6	28	1.0	6.5
13	4.5	2.3	2.5	0.9	–

Таблица 4. Распределение (выход) урана и бериллия из исходного уран-бериллиевого раствора в конечные водные продукты экстракционного процесса

Продукт	Массовые доли компонентов, %	
	Уран	Бериллий
Рафинат	0.02	99.99
Экстракт	~98.7	1.4×10^{-2}
Содовый регенерат	~0.13	4.2×10^{-5}

ном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Prodigy.

Концентрацию азотной кислоты в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием с использованием автоматического титратора T50 Mettler Toledo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стеновая проверка прошла без технологических нарушений. Суммарное время работы установки после запуска составило 6.1 ч, в том числе 5 ч в стационарном режиме переработки.

На рис. 2 показано распределение урана по водной фазе ступеней блока I. Очевидно, что практически полное извлечение урана происходит на двух ступенях зоны экстракции.

В табл. 2 представлены аналитические данные о содержании урана и примесных металлов в промежуточных и выходных продуктах стенда. Видно, что извлечение урана из раствора уран-бериллиевого топлива в экстракт в блоке I составило 98.7%. Кратность концентрирования урана в целом по схеме составила 7.3.

В табл. 3 показан концентрационный профиль примесных металлов в водной фазе промывной зоны. Данные свидетельствуют о некоторой соэкстракции висмута и железа, а также высокой эффективности промывки экстракта урана.

В табл. 4 представлены результаты балансовых расчетов распределения урана и бериллия по конечным водным продуктам экстракционной схемы, которые показывают, что 99.99% бериллия, посту-

Таблица 5. Коэффициент очистки урана от примесных элементов при экстракционной переработке раствора необлученного уран-бериллиевого топлива

Элемент	Be	Pb	Bi	Al	Fe
Коэффициент очистки урана	5.8×10^4	2.1×10^4	3.1×10^5	4.2×10^4	9.2×10^3

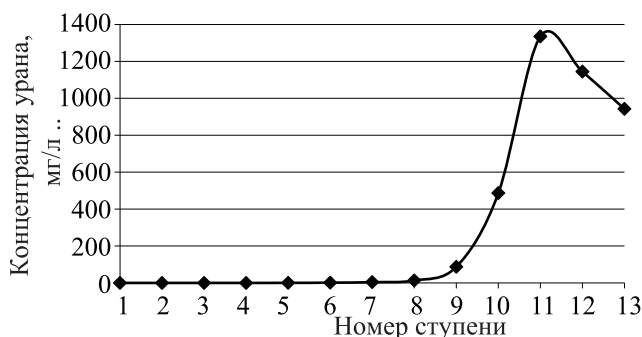


Рис. 2. Распределение урана по водной фазе ступеней блока экстракции и промывки экстракта урана

пающего на экстракционную переработку, будет попадать в рафинат первого экстракционного цикла.

Итоговые значения коэффициентов очистки урана от примесных металлов, достигнутые в экстракционном эксперименте с раствором уран-бериллиевого топлива, приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(1) Степень извлечения урана раствором 10 об% ТБФ в РЭД-3 из азотнокислого раствора уран-бериллиевого топлива, содержащего ~4.2 г/л U, 23.6 г/л Be и ~3 моль/л HNO₃, на 10 ступенях экстракции в режиме 3-кратного концентрирования (O : B = 1 : 3) составляет 99.99%. При этом концентрация урана в рафинате экстракционного блока (≤ 100 мкг/л) более чем на порядок ниже регламентных норм на его содержание в жидких высокоактивных отходах первого экстракционного цикла от переработки высокообогащенного топлива.

(2) Выход урана при реэкстракции на 10 ступенях при O : B = 2.5 : 1 в конечный реэкстракт составляет 97.9% (к исходному).

(3) Коэффициенты очистки урана от бериллия, свинца и висмута на головном экстракционном цикле переработки могут достигать 5.8×10^4 , 2×10^4 и 3×10^5 соответственно.

(4) Более 99.99% бериллия, поступающего на экстракционную переработку с раствором уран-бериллиевого топлива, будет попадать в рафинат и далее в составе жидких высокоактивных отходов направляться на остекловывание.

(5) Содовые регенераты от операции регенерации оборотного экстрагента при переработке уран-бериллиевого топлива с точки зрения содержания бериллия (менее 1 мг/л) практически не отличаются от аналогичных растворов, образующихся при переработке штатного оксидного топлива, и могут быть утилизированы по стандартным технологиям предприятия.

(6) Для повышения выхода урана в конечный продукт экстракционного цикла (реэкстракт) и создания дополнительного запаса стабильности концентрирования целесообразно увеличить число ступеней в зоне реэкстракции и/или организовать проведение реэкстракции урана при повышенной температуре.

Результаты исследования были использованы при подготовке технологических регламентов на переработку облученного уран-бериллиевого ядерного топлива на ПО «Маяк». Состоявшаяся про-

мышленная переработка этого топлива подтвердила определенные в этой работе показатели.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеенков Л.В., Сафиулина А.М., Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Зверев Д.В., Логунов М.В., Ермолин В.С. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 3. С. 270–275.
2. Волк В.И., Веселов С.Н., Жеребцов А.А. Зверев Д.В. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 5. С. 425–427 (Volk V.I., Veselov S.N., Zherebtsov A.A. Zverev D.V. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. P. 502–505. <https://doi.org/10.1134/S1066362210050103>)
3. Волк В.И., Веселов С.Н., Жеребцов А.А. Рубисов Н.В. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 5. С. 428–432 (Volk V.I., Veselov S.N., Zherebtsov A.A. Rubisov N.V. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. P. 506–511. <https://doi.org/10.1134/S1066362210050115>)