

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВАО В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДА РАЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ТЯЖЕЛЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ НА ПО «МАЯК»

© 2022 г. М. В. Логунов<sup>а, б</sup>, Ю. А. Ворошилов<sup>а, \*</sup>, В. А. Бабаин<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup> ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

<sup>б</sup> Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва ул. Рогова, д. 5а

<sup>с</sup> ООО «ТриАрк Майнинг»,  
198216, Санкт-Петербург, пр. Народного Ополчения, д. 10

\*e-mail: babainv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.08.2021, после доработки 12.12.2021, принята к публикации 18.12.2021

На ПО «Маяк» убедительно продемонстрирована возможность создания схемы фракционирования ВАО на основе ФОР в тяжелых фторированных или хлорированных разбавителях, в том числе в присутствии ТБФ. Экстракционная система позволяет эффективно извлекать из растворов до 2 моль/л по  $\text{HNO}_3$  уран, плутоний, нептуний, РЗЭ–ТПЭ, а также технеций и разделять их, как минимум, на две отдельные фракции – фракцию трехвалентных РЗЭ/ТПЭ с основной массой технеция и фракцию поливалентных актинидов.

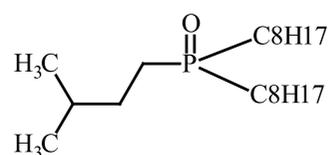
**Ключевые слова:** фосфиноксиды разнорадикальные, фракционирование высокоактивных отходов, экстракция.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050021, **EDN:** FSXQZF

Фосфиноксиды являются наиболее эффективными экстрагентами среди монодентатных нейтральных фосфорорганических соединений. О возможности применения различных фосфиноксидов для экстракционного извлечения актинидов известно с середины 1960-х гг. [1, 2].

Значительная часть отечественных работ последнего периода в данном направлении посвящено изучению фосфиноксида с разными, в том числе разветвленными, радикалами – изоамилдиалкил( $\text{C}_6$ – $\text{C}_8$ )фосфиноксида, иначе называемого фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР) [3–5]. Структурная формула изоамилдиоктилфосфиноксида – типичного соединения, входящего в состав ФОР, приведена ниже (схема 1). ФОР был единственным представителем из класса оксидов третичных фосфинов, который получали в СССР в полупромышленном масштабе иодидным методом [6].

Схема 1



Изоамилдиоктилфосфиноксид в составе ФОР

Известным недостатком фосфиноксидов является тот факт, что из-за высокой электронной плотности на атоме кислорода группы  $\text{P}=\text{O}$  они очень легко протонируются в кислых средах и теряют экстракционную способность. Тем не менее, исследования по созданию различных вариантов технологии переработки кислых высокоактивных отходов (фракционирования), где концентрация азотной кислоты, как правило, не ниже 2 моль/л, на основе фосфиноксидов проводились в Германии [7] и России [8].

Однако наибольшее развитие технология на основе Суапех-923 – смеси четырех триалкил( $C_6-C_8$ ) фосфиноксидов – получила в Китае [9–11]. Для извлечения и разделения актинидов с помощью экстракционной системы 30 об% Суапех-923 в гидрированном керосине предложен так называемый TRPO-процесс [12], принятый за основу в национальной схеме фракционирования ВАО. Проведенные динамические испытания на модельных растворах показали, что лантаниды и актиниды могут быть выделены из ВАО более чем на 99.9 %, в том числе нептуний при стабилизации его в экстрагируемой форме [13]. Помимо этого, данная технологическая схема позволяет эффективно извлекать технеций и палладий. Разработаны варианты, которые предполагают как совместную реэкстракцию урана, плутония, ТПЭ и РЗЭ, так и их разделение. Для разделения элементов используют растворы карбоната натрия, щавелевой и азотной кислот, а также водорастворимые дигликольамиды [12, 14].

Во всех вышеупомянутых работах в качестве разбавителей фосфиноксидов применялись жидкие углеводороды. В то же время об экспериментах с использованием фосфиноксидов в «тяжелых» хлорированных или фторированных разбавителях известно довольно мало [15, 16], хотя в конце 1990-х – первой половине 2000-х гг. в России на ПО «Маяк» в сотрудничестве со специалистами Радиевого института им. В.Г. Хлопина изучалась возможность использования ФОР в тяжелых разбавителях для фракционирования.

В этот период на ПО «Маяк» осуществлялась масштабная кампания по экстракционному выделению фракции цезия и стронция из накопленных ВАО [17]. Для извлечения из растворов РЗЭ и ТПЭ в качестве второй стадии фракционирования использовали метод оксалатного осаждения, однако невысокая эффективность такого процесса требовала поиска альтернативного экстракционного варианта, адаптированного к имеющемуся на предприятии оборудованию. В свою очередь, потенциально приемлемые экстракционные мощности предполагали использование именно тяжелых разбавителей.

В последнее время отмечено возрастание интереса специалистов к технологиям фракционирования, в том числе на основе фосфиноксидов в связи с разработкой иных, кроме иодидного, методов их

синтеза [18] и наличием коммерчески доступных образцов.

Целью данной статьи является обзор работ, проведенных на ПО «Маяк» в конце 1990-х – начале 2000-х гг., по изучению экстракционных систем на основе фосфиноксида в тяжелых разбавителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельных растворов применяли реактивы марок ч.д.а. и х.ч., а также диоксид урана и азотнокислые препараты радионуклидов  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , произведенные на ПО «Маяк». В ряде случаев в качестве радиоактивных меток использовали аликваты реальных высоко- или среднеактивных растворов.

Фосфорорганические экстрагенты – ФОР и трибутилфосфат (ТБФ), а также разбавители *m*-нитробензотрифторид (Ф-3), гексахлорбутадиеп (ГХБД) и углеводородный разбавитель марки РЭД-1 (разбавитель экстракционный деароматизированный, представляющий собой фракцию *n*-парафинов  $C_{11}-C_{17}$  с преобладанием углеводородов  $C_{13}-C_{14}$ ) использовали технические, предварительно промытые 5%-ным раствором карбоната натрия, растворами 1 моль/л NaOH, 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  и дистиллированной водой.

Вязкость органических жидкостей измеряли при помощи капиллярного вискозиметра в термостатируемой ячейке. Для измерения плотности использовали ареометры АОН-1.

Исследования по экстракции элементов и радионуклидов в статических условиях проводили в центрифужных пробирках, равные объемы органической и водной фаз интенсивно перемешивали в течение 10–15 мин при комнатной температуре. После перемешивания фазы разделяли центрифугированием и определяли концентрации целевого элемента (вещества) в водной фазе или объемную активность радионуклидов в водной и органической фазах. В ряде случаев проводили минерализацию органических проб. Коэффициент распределения ( $K_d$ ) на стадиях экстракции или реэкстракции определяли как отношение концентраций элементов (веществ) или активностей нуклидов в органической и водной фазах.

Коэффициент очистки рафината ( $K_{оч}$ ) от того или иного компонента определяли как отношение концентраций (или объемных активностей) данного компонента в исходном растворе и рафинате.

Исследования по распределению нептуния в статических условиях проводили для трех его различных валентных состояний (IV, V, VI). Исходный нептуний (длительно выдержанный) имел валентность V. Для стабилизации его в четырехвалентном состоянии нитрат нептуния(V) прогревали в течение 3 ч в 3 моль/л  $HNO_3$  в присутствии 10 г/л гидразин-нитрата при температуре 70–90°C. Для перевода нептуния в шестивалентное состояние исходный раствор нептуния упаривали 3 раза с концентрированной  $HNO_3$  до влажных осадков, а затем растворяли в 3 моль/л  $HNO_3$ . Контроль концентрации и валентного состояния нептуния проводили спектрофотометрически на спектрофотометре Lambda-35 по собственному спектру  $Np(V)$  и  $Np(IV)$ .

Общее содержание нептуния определяли после перевода всего нептуния в четырехвалентное состояние, как указано выше. Наличие  $Np(VI)$  оценивали по разнице между общим содержанием элемента и его количеством в низших степенях окисления.

Макроколичества урана в водной фазе определяли титриметрическим ферро-фосфатно-ванадатным методом, микроколичества – люминесцентным методом с лазерным возбуждением на люминесцентном спектрометре. Плутоний(IV) и торий анализировали фотометрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре Lambda-35.

Измерения  $\alpha$ -активности и  $\alpha$ -спектральный анализ проводили на  $\alpha$ -спектрометре с полупроводниковым детектором ППД, а также на  $\alpha, \beta$ -радиометре-автомате типа NRR-610 с проточным пропорциональным счетчиком.  $\gamma$ -Спектральный анализ проводили на спектрометре энергий ионизирующих излучений с детектором ДГДК-180. Сумму  $\beta$ -излучателей определяли методом измерения активности радионуклида в источниках  $\beta$ -излучения с помощью торцевых счетчиков СИ-8Б или СИ-8БМ в ограниченном телесном угле.

Химический анализ на катионы проводили методом эмиссионного спектрального анализа на призмных спектрографах ДФС-8 и СТЭ-1, а также масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой на установке PQ-2. Концен-

трации Tc, Pd, Zr, Mo измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора.

Для определения содержания ФОР и ТБФ в кислых водных растворах их нейтрализовали гидроксидом натрия, ТБФ и ФОР экстрагировали в четыреххлористый углерод. Сначала определяли ТБФ газохроматографическим методом. Затем ФОР и ТБФ в растворе  $CCl_4$  окисляли до фосфат-ионов при сжигании и определяли содержание суммарного фосфора фотометрическим методом по фосфорно-молибденовому комплексу при длине волны 610 нм. Содержание ФОР определяли по разности между содержанием суммарного фосфора и содержанием фосфора в ТБФ. Диапазон определения массовой доли ФОР составлял от 5 до 500 мг/л.

Все упомянутые методики и средства измерения штатно применялись на ПО «Маяк» для организации производственного контроля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что возможность использования ФОР в углеводородном разбавителе как экстрагента для второй стадии фракционирования после извлечения из ВАО цезия и стронция, равно как и принципиальная приемлемость для ФОР тяжелых хлорированных разбавителей ди- или тетрахлорэтана были отмечены ранее в отечественной литературе [8, 19]. Однако системы, предполагающие применение ФОР для фракционирования ВАО в промышленно используемых в отечественной радиохимии тяжелых разбавителях – ГХБД или Ф-3 – на момент начала работ на ПО «Маяк» изучены не были.

В этой связи на первом этапе представлялось целесообразным провести сравнение экстракционных свойств ФОР в углеводородном разбавителе и тяжелых фторированном и хлорированном разбавителях.

Физико-химические характеристики (плотность и динамическая вязкость) органических веществ – экстрагентов и разбавителей, использованных в настоящей работе, определенные при температуре 20°C, представлены в табл. 1. Очевидно, что вязкость фосфиноксида более чем на порядок выше, чем вязкость других органических жидкостей.

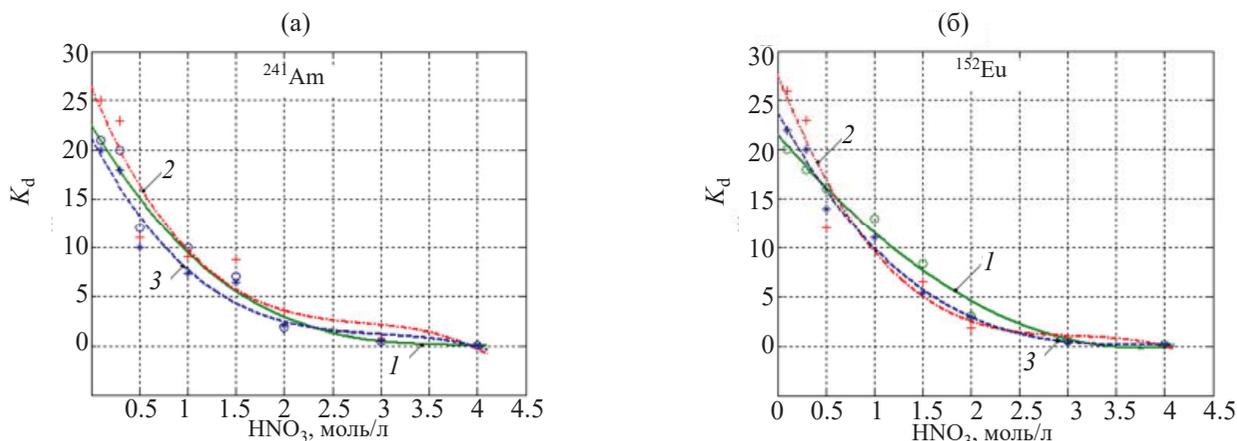


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$  (а) и  $^{152}\text{Eu}$  (б) при экстракции из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  и состава экстракционной смеси. 30%-раствор ФОР в РЭД-1 (1), ГХБД (2), Ф-3 (3).

В табл. 2 рассмотрено влияние содержания ФОР в различных разбавителях на извлечение америция и РЗЭ. Экстракцию проводили из водного раствора, содержащего 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ , а также индикаторные количества радионуклидов на фоне 100 мг/л стабильного европия.

Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации ФОР от 10 до 30% коэффициенты распределения Am, Pm и Ce возрастают, в то же время какого-либо влияния природы разбавителя из числа рассмотренных на степень извлечения элементов не отмечено. Коэффициенты распределения Am и РЗЭ при экстракции ФОР в углеводородном разбавителе практически идентичны таковым в случае использования в качестве разбавителя Ф-3 либо ГХБД.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов распределения америция и европия при экстракции микроколичеств этих нуклидов на фоне 100 мг/л европия 30%-ным раствором ФОР в различных разбавителях от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водном растворе. С ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  коэффициенты распределения ожидаемо падают, оставаясь приемлемыми для многоступенчатой экстракции примерно до 2 моль/л по  $\text{HNO}_3$ . Какой-ли-

бо явной зависимости от природы используемого разбавителя, как и в предыдущем эксперименте, не наблюдалось.

Известно, что применение в экстракции так называемых высаливателей, в качестве которых в радиохимической практике зачастую используют соли натрия или алюминия, позволяет повысить степень извлечения целевых элементов [20, 21].

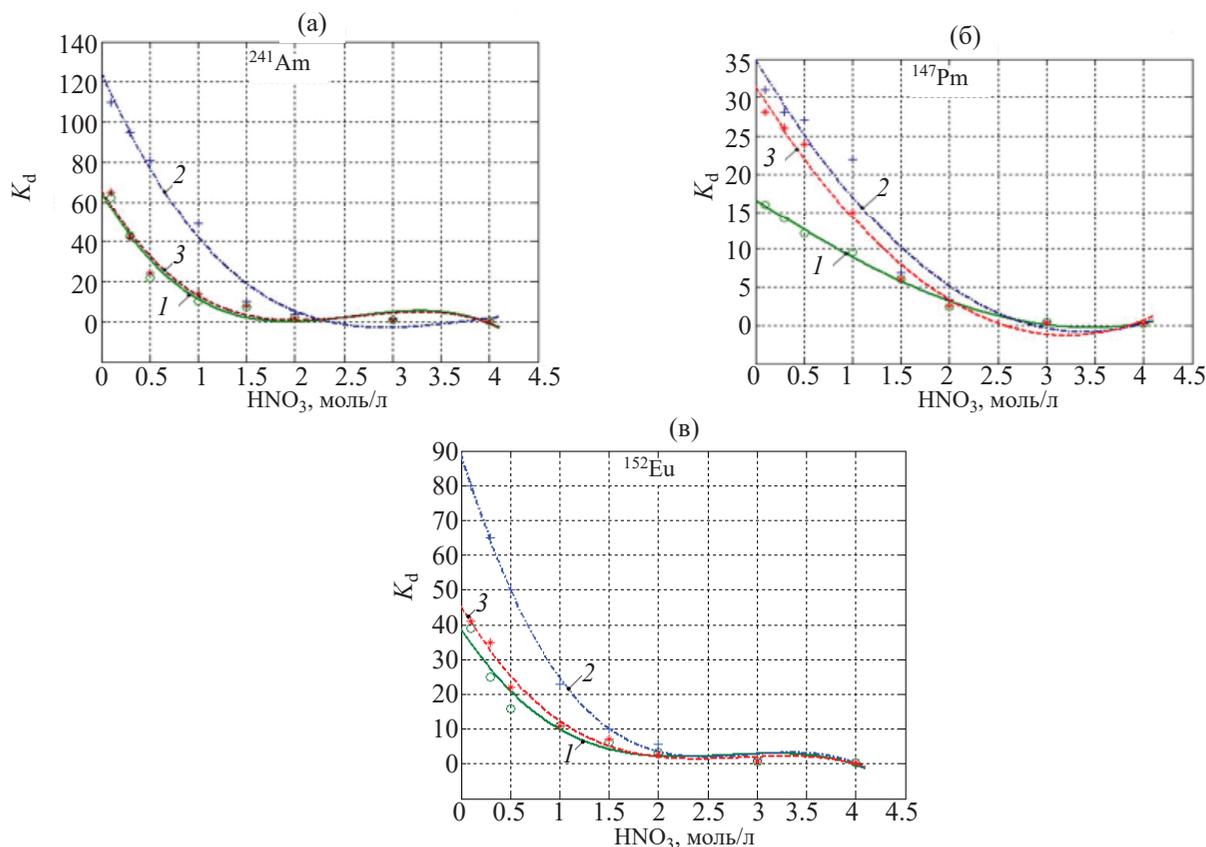
Результаты подобных экспериментов при использовании в качестве экстрагентов смесей ФОР с углеводородным и тяжелыми разбавителями при объемной доле ФОР в смеси 30% в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  представлены на рисунках 2–4.

Зависимости, указанные на рисунках 2–4, в сравнении с результатами, приведенными на рис. 1, свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения трехвалентных ТПЭ и РЗЭ в присутствии заметных количеств высаливателя увеличиваются от 1.5 до 5 раз. Максимальное абсолютное увеличение наблюдается при низких концентрациях  $\text{HNO}_3$ . Существенно расширить приемлемый для экстракции диапазон концентраций  $\text{HNO}_3$  не удастся. В присутствии 2–3 моль/л  $\text{NaNO}_3$  коэффициенты распределения РЗЭ и Am превышают 1 при извлечении из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . По эффективности высаливания 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  адекватен 1 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Какой-либо заметной разницы в коэффициентах распределения элементов при использовании ФОР в легком и тяжелых разбавителях при идентичных количествах высаливателя не отмечено.

Коэффициенты распределения урана при экстракции 30%-ным ФОР в РЭД-1 или Ф-3 из раство-

Таблица 1. Физико-химические характеристики органических компонентов

Показатель	ФОР	ТБФ	Ф-3	ГХБД	РЭД-1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.874	0.977	1.436	1.674	0.764
Динамическая вязкость, мПа·с	57.1	3.78	3.02	3.26	1.62



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$  (а),  $^{147}\text{Pm}$  (б) и  $^{152}\text{Eu}$  (в) при экстракции 30%-ным ФОР в РЭД-1 из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  в присутствии высаливателей: 1 – 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 2 – 3 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 3 – 1 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

ра, содержащего 500 мг/л урана, в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  от 0.1 до 4 моль/л в отсутствие или в присутствии 1 моль/л нитрата натрия или алюминия превышали несколько сотен с тенденцией к увеличению с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  и в присутствии высаливателя. Коэффициенты распределения 200 мг/л тория в аналогичных условиях находились в пределах от 100 до 1000. Таким образом, четырех- и шестивалентные актиниды извлекаются ФОР очень эффективно независимо от природы разбавителя.

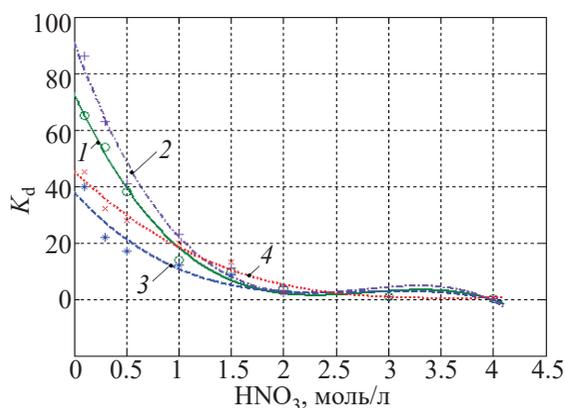
Помимо целевых элементов – актинидов и РЗЭ – ФОР хорошо экстрагирует такие примесные эле-

менты, как  $\text{Tc}(\text{VII})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$  и  $\text{Mo}(\text{VI})$  (табл. 3). Полученные результаты хорошо совпадают с литературными данными по экстракции актинидов, РЗЭ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Tc}$ ,  $\text{Pd}$  различными фосфиноксидами [12, 13, 22].

В то же время другие примеси, такие как продукты коррозии – трехвалентные хром и железо, а также одновалентный цезий весьма слабо извлекаются ФОР, хотя в относительно слабой азотной кислоте в присутствии высаливателя коэффициенты распределения железа превышают 1 (табл. 4). Полученный результат по железу не совпадает с данными, приведенными в работе [23] применительно к экстракции железа Суапех-923 в додекане, где авторы

**Таблица 2.** Влияние состава экстракционной смеси на распределение америция и РЗЭ

Объемная доля ФОР, % (моль/л)	Коэффициенты распределения элементов в разных разбавителях						
	РЭД-1		Ф-3		ГХБД		
	$^{241}\text{Am}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{241}\text{Am}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{241}\text{Am}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{144}\text{Ce}$
10 (~0.25)	2.5	2.2	2.3	2.1	2.4	2.0	1.7
20 (~0.51)	7.2	6.8	6.4	6.3	6.8	4.5	4.9
30 (~0.76)	12	9.0	10	9.4	11	8.2	5.8



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}Am$  (1, 2) и  $^{152}Eu$  (3, 4) при экстракции 30%-ным ФОР в ГХБД из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $HNO_3$  кислоты в присутствии  $NaNO_3$  в концентрации 1 (1, 3) и 2 моль/л (2, 4).

констатировали монотонное возрастание коэффициентов распределения железа с ростом концентрации  $HNO_3$ .

Комплексная статическая экстракция целевых элементов системой 30% ФОР в Ф-3 была проведе-

на из модельного раствора, содержащего, г/л: Fe 5, Cr(III) 2.5, Ni 2.5, Mn(II) 2.5, Ca 5, Sr 1.5, Ba 1.2, Na 45, U 1, Th 0.2, Np(VI) 0.1,  $\Sigma$ РЗЭ 15,  $HNO_3$  63. Кроме того, раствор содержал индикаторные количества  $^{241}Am$  и  $^{152}Eu$ .

Коэффициенты распределения для актинидов и РЗЭ составили: Am 8.3, Eu 13, U >400, Np 6.4, Th >150. Представленный результат был ожидаемым для всех элементов, кроме Np. Известные данные по извлечению Np(VI) экстракционными смесями на основе Суапех-923 [12] позволяли предположить, что Np(VI) должен извлекаться примерно на порядок лучше. Тем не менее, в целом экстракция целевых элементов прошла вполне удовлетворительно.

Полученные после экстракции элементов из модельного раствора экстракты послужили в качестве исходных растворов при изучении вариантов реэкстракции целевых элементов. Для реэкстракции использовали растворы  $HNO_3$ , водный раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) и раство-

**Таблица 3.** Зависимость коэффициентов распределения 100 мг/л Tc, 100 мг/л Pd и 500 мг/л Mo от концентрации  $HNO_3$  и состава экстракционной смеси

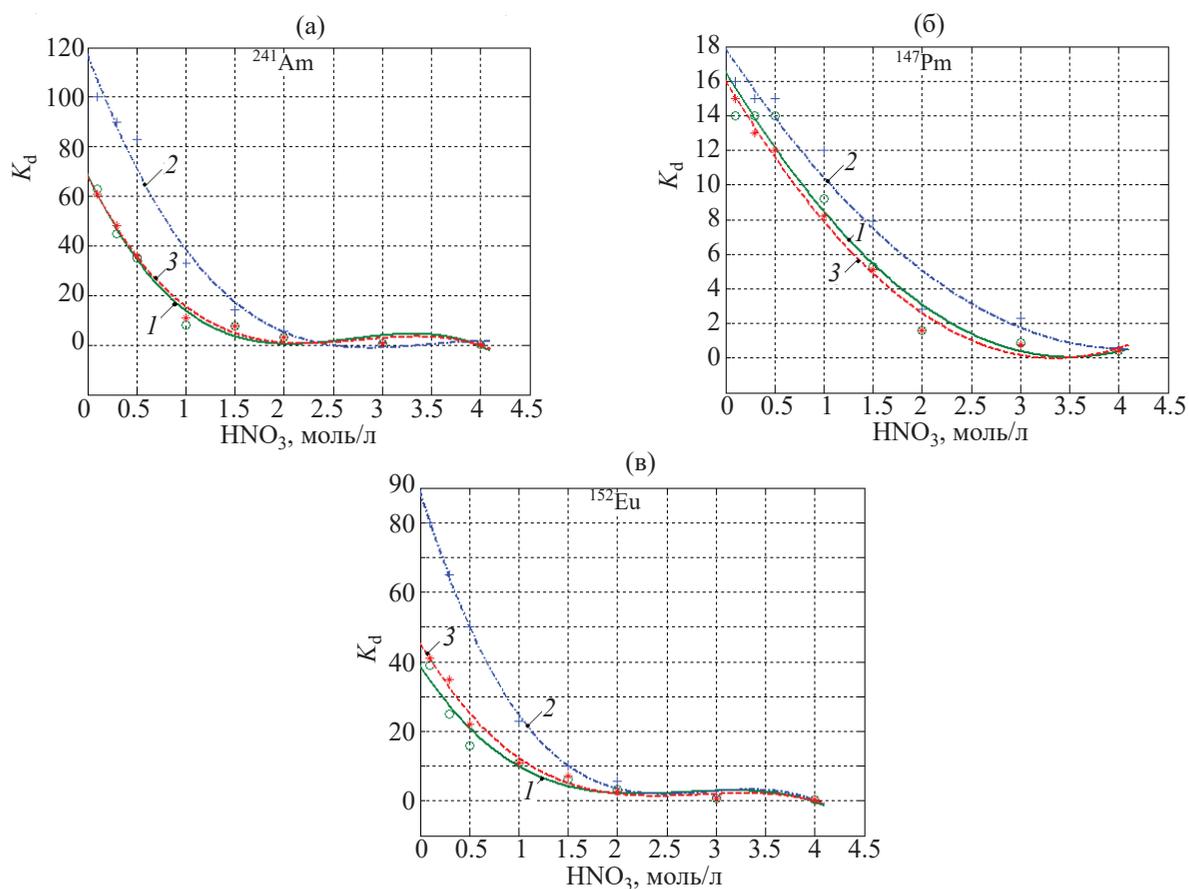
Исходная концентрация $HNO_3$ , моль/л	Коэффициенты распределения элементов при экстракции					
	25%-ным ФОР в РЭД-1			25%-ным ФОР в ГХБД		
	Tc	Pd	Mo	Tc	Pd	Mo
0.3	151	32	35	158	23	32
0.5	–	28	26	–	26	30
0.7	125	24	22	122	17	19
1.0	–	14	13	–	10	16
1.5	42	5.7	6,2	49	3.6	4.9

**Таблица 4.** Зависимость коэффициентов распределения ряда элементов при экстракции 30 % ФОР в тяжелых разбавителях от концентрации  $HNO_3$  и  $NaNO_3$ . Водная фаза – азотнокислые растворы Fe(III) (3 г/л), Cr(III) (1 г/л) или Cs (индикаторные количества  $^{137}Cs$ )

Исходная концентрация $HNO_3$ , моль/л	Коэффициенты распределения элементов при экстракции 30%-ным ФОР в ГХБД или Ф-3							
	без высаливателя		1 моль/л $NaNO_3$			2 моль/л $NaNO_3$		
	Fe <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	Fe <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	$^{137}Cs^b$	Fe <sup>b</sup>	Cr <sup>a</sup>	$^{137}Cs^b$
0.1	0.45	<0.1	1.9	<0.1	0.20	3.4	<0.1	0.20
0.3	<0.1	<0.1	0.8	<0.1	0.15	2.6	<0.1	0.15
0.5	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	0.10	1.9	<0.1	0.15
1.0	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.10	0.1	<0.1	0.10
1.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.07	<0.1	<0.1	0.10
2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	0.10

<sup>a</sup> ФОР в Ф-3;

<sup>b</sup> ФОР в ГХБД.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$  (а),  $^{147}\text{Pm}$  (б) и  $^{152}\text{Eu}$  (в) при экстракции 30%-ным ФОР в Ф-3 из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  в присутствии высаливателей: 1 – 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 2 – 3 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 3 – 1 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

ры карбоната натрия в присутствии комплексонов. Полученные результаты по реэкстракции элементов приведены в табл. 5 и 6.

Из табл. 5 следует, что коэффициенты распределения трехвалентных Am и Eu имеют наименьшие значения при контакте экстракта 30% ФОР в Ф-3 с растворами 4–6 моль/л  $\text{HNO}_3$ , которые могут быть использованы для их совместной реэкстракции. При этом четырех-шестивалентные уран, торий и нептуний не реэкстрагируются. Реэкстракция всех рассмотренных элементов 10 г/л раствором ОЭДФК в воде не происходит.

Из данных табл. 6 следует, что с ростом концентрации карбоната натрия от 3 до 7% и комплексона от 0.01 до 0.07 моль/л наблюдается общая закономерность уменьшения коэффициентов распределения урана и тория. Для совместной реэкстракции урана, тория и нептуния из экстракта 30% ФОР в Ф-3 можно использовать 5–7%-ные растворы кар-

боната натрия, содержащие не менее 0.03 моль/л трилона Б или ДТПА.

С использованием экстракционной смеси 30 об% ФОР в Ф-3 был выполнен статический эксперимент на реальном активном растворе (рафинат установки фракционирования после извлечения стронция и цезия [17]), разбавленном водой до концентрации  $\text{HNO}_3$  около 1.5 моль/л. Исходный раствор последо-

**Таблица 5.** Коэффициенты распределения элементов при реэкстракции из органического раствора 30% ФОР в Ф-3

Реэкстрагирующий раствор		Коэффициенты распределения элементов				
		$^{241}\text{Am}$	$^{152}\text{Eu}$	U	Th	Np
$\text{HNO}_3$ , моль/л	3	0.25	0.5	100	100	–
	4	0.1	0.2	150	100	–
	5	0.05	0.1	250	100	25
	6	0.04	0.05	250	100	–
10 г/л ОЭДФК в воде		20	36	100	300	–

**Таблица 6.** Зависимость коэффициентов распределения урана, тория и нептуния при реэкстракции из органического раствора 30% ФОР в Ф-3 от концентрации комплексона и карбоната натрия

Концентрация комплексона, моль/л		Коэффициенты распределения урана и тория при реэкстракции растворами карбоната натрия в присутствии комплексона						
		3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
		U	Th	U	Th	Np	U	Th
Трилон Б	0.01	0.25	1.0	0.2	0.8	–	0.15	0.3
	0.03	0.2	0.8	0.15	0.5	–	0.1	0.2
	0.05	0.19	0.6	0.1	0.4	0.2	0.07	0.1
	0.07	0.18	0.4	0.1	0.3	–	0.05	0.1
ДТПА	0.01	0.2	0.8	0.15	0.6	–	0.1	0.4
	0.03	0.1	0.7	0.1	0.4	–	0.07	0.1
	0.05	0.08	0.5	0.07	0.3	0.3	0.06	0.08
	0.07	0.06	0.4	0.06	0.3	–	0.05	0.08

**Таблица 7.** Результаты статических испытаний с использованием экстрагента 30 об% ФОР в Ф-3 и реального высокоактивного рафината

Компонент	Исходный раствор, V <sub>0</sub>	Рафинат, V <sub>3</sub>	Первый экстракт, O <sub>0</sub> '	Первый реэкстракт, P <sub>1</sub>	Оборотный экстрагент, O <sub>4</sub> '	K <sub>оч</sub> рафината
Радиохимический состав, Бк/л						
Σβ	4.15 × 10 <sup>10</sup>	3.90 × 10 <sup>10</sup>	1.72 × 10 <sup>10</sup>	1.65 × 10 <sup>10</sup>	8.02 × 10 <sup>7</sup>	1
<sup>155</sup> Eu	2.50 × 10 <sup>9</sup>	–	2.40 × 10 <sup>9</sup>	2.10 × 10 <sup>9</sup>	6.0 × 10 <sup>5</sup>	>1000
<sup>154</sup> Eu	7.15 × 10 <sup>9</sup>	–	7.20 × 10 <sup>9</sup>	6.68 × 10 <sup>9</sup>	1.73 × 10 <sup>6</sup>	>1000
<sup>106</sup> Ru	8.0 × 10 <sup>8</sup>	–	8.58 × 10 <sup>7</sup> a	–	3.13 × 10 <sup>7</sup>	–
<sup>137</sup> Cs	9.33 × 10 <sup>9</sup>	8.80 × 10 <sup>9</sup>	1.0 × 10 <sup>8</sup>	1.30 × 10 <sup>8</sup>	2.69 × 10 <sup>5</sup>	1
<sup>90</sup> Sr	9.0 × 10 <sup>9</sup>	8.80 × 10 <sup>9</sup>	≤1.38 × 10 <sup>8</sup>	1.20 × 10 <sup>8</sup>	≤6.9 × 10 <sup>7</sup>	1
Σα	9.45 × 10 <sup>9</sup>	1.23 × 10 <sup>5</sup>	1.12 × 10 <sup>10</sup>	1.03 × 10 <sup>10</sup>	2.82 × 10 <sup>7</sup>	7.7 × 10 <sup>4</sup>
<sup>241</sup> Am	4.81 × 10 <sup>9</sup>	4.53 × 10 <sup>4</sup>	5.08 × 10 <sup>9</sup>	5.0 × 10 <sup>9</sup>	1.27 × 10 <sup>7</sup>	>10 <sup>5</sup>
<sup>244</sup> Cm	4.68 × 10 <sup>9</sup>	<10 <sup>6</sup>	5.37 × 10 <sup>9</sup>	4.98 × 10 <sup>9</sup>	1.11 × 10 <sup>7</sup>	>1000
<sup>239</sup> Pu	4.16 × 10 <sup>8</sup>	5.56 × 10 <sup>4</sup>	3.50 × 10 <sup>8</sup>	3.19 × 10 <sup>8</sup>	6.30 × 10 <sup>6</sup>	7500
Химический состав, г/л						
U	1.78	<0.001	2.15	0.464	0.302	~ 1800
Mo	0.81	0.002	0.30	0.18	0.01	400
Zr	0.21	<0.1	–	–	–	>200
Nd	0.68	<0.001	0.20	0.23	<0.0005	>700
Pr	0.16	<0.001	0.06	0.06	<0.0005	>200
HNO <sub>3</sub>	101	85	–	–	–	–

<sup>a</sup> Результат анализа второго экстракта.

вательно контактировали с тремя свежими порциями экстрагента. Первый экстракт был промыт 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>, после чего из него была проведена совместная реэкстракция активных компонентов путем трехкратного контакта со свежими порциями 5%-ного раствора карбоната натрия в присутствии 0.03 моль/л трилона Б. После этого органическую фазу дополнительно промывали 6 моль/л HNO<sub>3</sub>. Схема эксперимента представлена на рис. 5,

а результаты анализа ряда ключевых фракций – в табл. 7.

Анализ данных свидетельствует о том, что ФОР в Ф-3, как было показано ранее, весьма эффективно извлекает из сложного по составу раствора РЗЭ, Мо и α-излучатели, в том числе Pu. За 4 контакта с органической фазой, исходя из разницы концентраций элементов или активности нуклидов в исходном растворе и рафинате, извлечение всех актинидов происходит на 99.99%, РЗЭ и Мо – более чем на

99.9%. Остальные  $\beta$ -излучатели, в том числе  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , определяющие  $\beta$ -активность рафината, не извлекаются, вследствие чего  $\beta$ -активность практически не снижается.

Судя по анализу рафината, наряду с молибденом эффективно извлекается цирконий, что коррелирует с известными данными о хорошей экстракции циркония фосфиноксидами в широком интервале концентраций  $\text{HNO}_3$  [22, 23].

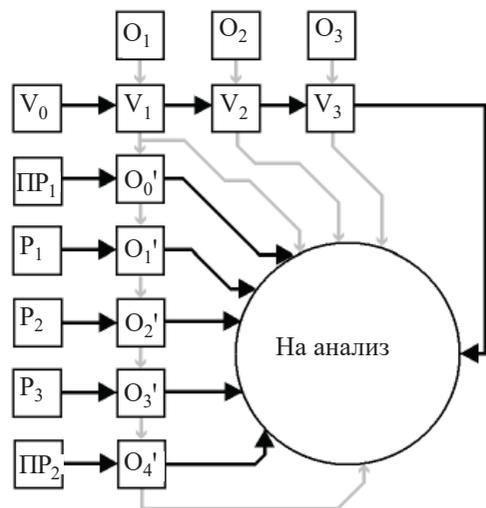
В рафинате, первом экстракте и в реэкстрактах на фоне других излучателей  $^{106}\text{Ru}$  при  $\gamma$ -спектрометрии не был виден. В то же время этот радионуклид идентифицирован в остальных трех экстрактах и в оборотной органике, что в целом свидетельствует, как минимум, о его достаточно заметном извлечении. В литературе есть данные о весьма слабой экстракции нитрозонитрата рутения триоктилфосфиноксидом из азотнокислых сред [22]. В то же время, согласно работам [24, 25], рутений заметно экстрагируется в виде гетерометаллических комплексов из нитратно-нитритных растворов в присутствии двухвалентных переходных металлов, например, никеля, который всегда как продукт коррозии нержавеющей стали есть в реальных ВАО. Это вполне объясняет поведение рутения в нашем эксперименте.

Смесь соды с трилоном Б извлекает из органической фазы все целевые компоненты (актиниды и РЗЭ), а также Мо. С учетом предыдущих экспериментов по реэкстракции, а также литературных данных [13] очевидно, что для разделения на стадии реэкстракции трехвалентных РЗЭ, Am и Cm, с одной стороны, и U и ТУЭ, с другой, первую реэкстракцию надо проводить азотной кислотой, а U и ТУЭ реэкстрагировать содовым раствором.

Аналогичный статический эксперимент по экстракции из неразбавленного исходного реального раствора с концентрацией  $\text{HNO}_3$  3.2 моль/л показал, что хорошо проэкстрагировались только U, Zr и Mo. Извлечения трехвалентных актинидов и РЗЭ не отмечено.

При проведении динамических испытаний системы 25% ФОР в Ф-3 в качестве исходного раствора использовали имитатор, состав которого приведен в табл. 8 (опыт 1).

Перед испытаниями были оценены скорости расслаивания смеси ФОР–Ф-3 с различными водными средами в зависимости от соотношения объ-



**Рис. 5.** Схема статического эксперимента на реальном растворе.  $O_{0-4}'$  и  $O_{1-3}$  – 30 об% ФОР в Ф-3;  $V_0$  – рафинат УЭ-35, разбавленный водой до 1.5 моль/л по  $\text{HNO}_3$ ;  $P_{1-3}$  – 5 мас%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.03 моль/л трилона Б;  $O_{1-3} : V_{1-3} = 1 : 1$ ;  $O_{0-4}' : P_{1-3} = 1 : 1$ ;  $PP_1$  – 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ ;  $PP_2$  – 6.0 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

емов органической и водной фаз (преимущественного образования эмульсий типа «вода в масле» или «масло в воде»). Установлено, что при уменьшении соотношения объемов органического раствора к водному наблюдается общая закономерность увеличения скоростей расслаивания эмульсий. В зависимости от объемного соотношения фаз скорости расслаивания экстрагента с 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  варьируются от 0.8 до 3 см/мин, с 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  – от 1.0 до 7.4 см/мин, с 3%-ным раствором карбоната натрия – от 0.2 до 1.7 см/мин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в работе с экстракционной системой 25–30% ФОР в Ф-3 можно использовать экстракторы типа смеситель–отстойник с естественным расслаиванием фаз.

Принципиальная схема установки для проверки экстракционного извлечения актиноидов и РЗЭ из модельного раствора показана на рис. 6. Основное оборудование включало три блока экстракторов типа смеситель–отстойник с пульсационным перемешиванием и транспортировкой фаз. Объем камеры смешения одной экстракционной ступени равнялся 30 см<sup>3</sup>, камеры отстаивания – 100 см<sup>3</sup>. Ступени ввода, составы и объем потоков технологических растворов приведены в табл. 9.

Исследования на стендовой установке проводили в непрерывном режиме в течение 90 ч. Обратный экстрагент после реэкстракции урана выводили

**Таблица 8.** Радиохимический и химический составы исходных растворов в динамических экспериментах

Показатель	Рафинат фракционирования		Смесь рафинатов фракционирования и аффинажного отделения (опыт 3)
	опыт 1	опыт 2	
Радиохимический состав, Бк/л			
$\alpha$ -Активность	$6.4 \times 10^5$	–	–
$\beta$ -Активность	$4.4 \times 10^6$	–	–
$^{241}\text{Am}$	$3.5 \times 10^5$	$1.02 \times 10^7$	–
$^{244}\text{Cm}$	$3.2 \times 10^5$	–	–
$^{154}\text{Eu}$	$5.8 \times 10^5$	$1.14 \times 10^7$	–
$^{155}\text{Eu}$	$1.8 \times 10^5$	–	–
$^{144}\text{Ce}$	$2.3 \times 10^5$	–	–
$^{137}\text{Cs}$	$1.9 \times 10^5$	$1.3 \times 10^7$	–
$^{106}\text{Ru}$	$4.8 \times 10^4$	–	–
$^{125}\text{Sb}$	$5.2 \times 10^4$	–	–
Химический состав, г/л			
U	0.52	4.7	8.4
Th	0.025	0.042	–
Pu	–	–	0.18
Np	–	–	0.08
Tc	–	–	0.15
La	0.5	0.5	0.7
Nd	0.5	0.5	0.7
Mo	0.1	0.1	0.14
Zr	0.1	0.1	0.07
Fe	2.5	2.5	10.4
Cr	0.5	0.5	0.40
Ni	2.0	2.0	1.54
Al	5.0	5.0	5.0
Mn	1.0	1.0	1.17
Ca	1.0	1.0	0.26
Pb	0.1	0.1	0.07
Na	5.0	5.0	2.9
HNO <sub>3</sub>	76	76	119

из 8-й ступени третьего блока в емкость-сборник, дополнительно промывали в статике раствором 0.3 моль/л HNO<sub>3</sub> и после этого возвращали в цикл.

Результаты анализа и распределение радионуклидов по продуктам в ходе проверки технологической схемы приведены в табл. 10.

С учетом чувствительности метода анализа рафината можно констатировать, что извлечение трансплутониевых элементов и РЗЭ прошло не менее, чем на 99.9 %, урана – на 99.99 %. Уран в концентрате ТПЭ–РЗЭ практически отсутствует (60 мкг/л). В свою очередь, ТПЭ и РЗЭ не обнару-

жены в концентрате урана (менее 10<sup>3</sup> Бк/л). При этом баланс по урану сведен более чем на 98%, по ТПЭ – на 96–98%, по РЗЭ – на 86–98%.

О полноте извлечения актинидов и РЗЭ в ходе экстракции свидетельствуют также коэффициенты распределения этих элементов на ступенях первого экстракционного блока, определенные в результате поступенчатого отбора органической и водной фаз по окончании стендового эксперимента (табл. 11).

Зафиксирована заметная – до 40% от исходного – экстракция рутения. В реэкстракте ТПЭ–РЗЭ он не идентифицирован. Частичная реэкстракция рутения – около 18% – прошла вместе с ураном, и почти 23% рутения осталось в оборотном экстрагенте. В реэкстракте ТПЭ–РЗЭ, а также в оборотном экстрагенте отмечено незначительное – около 6 и 1.6% соответственно – присутствие <sup>137</sup>Cs. Скорее всего, это связано с эмульсионным уносом или иными паразитными явлениями при работе оборудования. Балансы по цезию и рутению сведены практически на 100%.

Значительная часть макропримесей – хром, никель, марганец, алюминий – на стадии экстракции полностью остается в рафинате. Железо частично экстрагируется, около 100 мг/л железа отмечено в реэкстракте ТПЭ–РЗЭ. Молибден экстрагируется нацело, а затем практически равномерно распределяется между реэкстрактом ТПЭ–РЗЭ и реэкстрактом урана.

За все время работы экстрагент прошел 9 оборотных циклов без ухудшения гидродинамических и технологических показателей.

Результаты статических и динамических экспериментов позволяют сделать вывод о принципиальной возможности создания экстракционной технологии извлечения актинидов и лантанидов на основе ФОР в тяжелом фторированном нитроароматическом разбавителе. При использовании на первой стадии фракционирования ВАО для извлечения стронция и цезия системы ХДК в Ф-3 появляется привлекательная возможность создания цепочки технологий фракционирования, единых по разбавителю. В то же время разбавитель Ф-3 достаточно дорог и к тому же обладает повышенной растворимостью в водных средах [17].

Потенциальной альтернативой Ф-3, как показано выше, в ряду тяжелых разбавителей может яв-

**Таблица 9.** Составы и потоки технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Степень ввода	Поток, мл/ч
Исходный раствор	См. табл. 8, опыт 1	8 блока 1	100 ± 10
Оборотный экстрагент	25% ФОР в Ф-3	1 блока 1	100 ± 10
Промывной раствор 1	0.3 моль/л HNO <sub>3</sub>	10 блока 1	25
Резэкстрагент ТПЭ и РЗЭ	5 моль/л HNO <sub>3</sub>	6 блока 2	50
Промывной раствор 2	Подкисленная вода, pH 3	8 блока 2	25
Резэкстрагент урана	7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.05 моль/л трилон Б	8 блока 3	60

**Таблица 10.** Распределение радионуклидов в ходе динамического эксперимента с экстракционной смесью 25% ФОР в Ф-3 на каскаде экстракторов

Компонент	Рафинат		Концентрат ТПЭ–РЗЭ		Концентрат урана		Оборотный экстрагент	
	среднее содержание	% от исходного <sup>a</sup>	среднее содержание	% от исходного	среднее содержание	% от исходного	среднее содержание	% от исходного
HNO <sub>3</sub> <sup>б</sup>	40	–	346	–	–	–	–	–
U <sup>в</sup>	0.05	0.01	0.06	<0.01	850	98.1	<0.2	<0.04
<sup>241</sup> Am <sup>г</sup>	н/о <sup>д</sup>	–	6.9 × 10 <sup>5</sup>	97.5	н/о	–	Н/о	–
<sup>244</sup> Cm	н/о	–	6.2 × 10 <sup>5</sup>	96.0	н/о	–	н/о	–
<sup>155</sup> Eu	н/о	–	1.0 × 10 <sup>6</sup>	87.0	н/о	–	н/о	–
<sup>154</sup> Eu	н/о	–	3.1 × 10 <sup>5</sup>	86.1	н/о	–	н/о	–
<sup>144</sup> Ce	н/о	–	4.5 × 10 <sup>5</sup>	97.8	н/о	–	н/о	–
<sup>106</sup> Ru	2.3 × 10 <sup>4</sup>	59.9	н/о	–	1.4 × 10 <sup>4</sup>	18.0	1 × 10 <sup>3</sup>	22.9
<sup>137</sup> Cs	1.4 × 10 <sup>5</sup>	92.1	2.2 × 10 <sup>4</sup>	5.9	<0.1 × 10 <sup>4</sup>	<0.3	3 × 10 <sup>3</sup>	1.6
<sup>125</sup> Sb	3.8 × 10 <sup>4</sup>	91.3	н/о	–	н/о	–	н/о	–

<sup>a</sup> % от исходного рассчитан с учетом объемов потоков;

<sup>б</sup> содержание HNO<sub>3</sub> в г/л;

<sup>в</sup> концентрация урана в мг/л;

<sup>г</sup> объемная активность радионуклидов в Бк/л;

<sup>д</sup> Н/о – не обнаружено (предел обнаружения 1 × 10<sup>3</sup> Бк/л).

**Таблица 11.** Распределение урана, америция и РЗЭ по ступеням первого блока по окончании динамического эксперимента

Компонент	Коэффициенты распределения по ступеням									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
U	>300	>300	>300	>300	>300	>300	1000	3000	3100	2900
<sup>241</sup> Am	>2	>2	>2	2.4	2.6	2.9	2.4	2.9	4.7	12.5
<sup>154</sup> Eu	>3.0	>3.0	2.8	2.8	3.0	2.9	3.7	3.6	13.4	15.4
<sup>144</sup> Ce	>1.2	>1.2	>1.2	1.3	1.5	1.4	1.3	1.5	2.3	4.0

ляться ГХБД. На ПО «Маяк» до сих хранятся значительные запасы смеси ТБФ (около 22%) в ГХБД, которая использовалась ранее при переработке облученного урана и в настоящее время выведена на консервацию. В связи с этим все последующие исследования были посвящены подробному изучению возможности использования смеси ТБФ–ГХБД в качестве разбавителя ФОР при переработке ВАО. До настоящего времени публикации об этих работах были весьма лаконичны [26–28].

Следует отметить, что в литературе описана экстракционная смесь фосфинооксида (Суапех-923) с ТБФ в углеводородном разбавителе [23]. В данной работе авторы специально вводили добавки ТБФ в систему с фосфинооксидом, в первую очередь, для предотвращения образования третьей фазы при экстракции весомых количеств урана. В тяжелых разбавителях, где третья фаза, как правило, не образуется, целесообразность и эффекты присутствия ТБФ в экстракционной смеси следовало оценить.

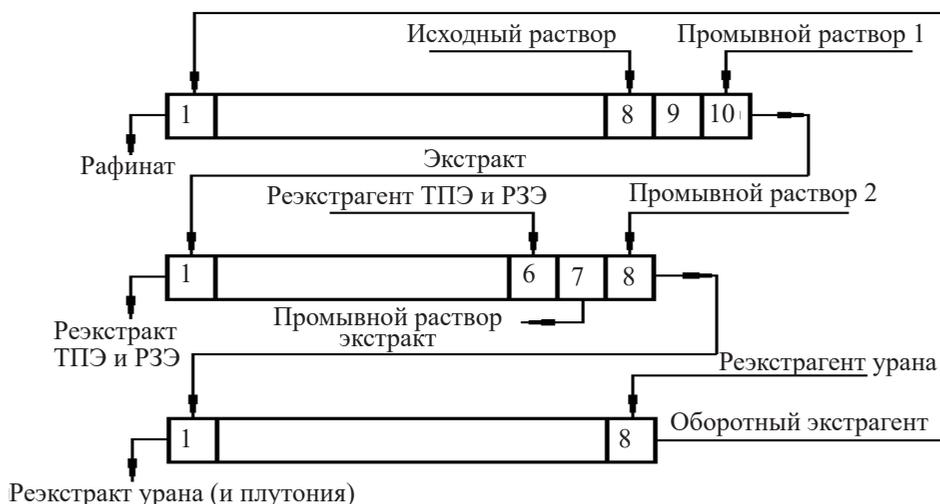


Рис. 6. Принципиальная схема установки для проверки экстракционного выделения актиноидов и РЗЭ.

В лабораторных условиях на индивидуальных растворах были определены коэффициенты распределения некоторых целевых элементов при экстракции смесью 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД (~0.64 моль/л ФОР и 0.83 моль/л ТБФ). Концентрация урана и железа в растворах составляла по 1 г/л, циркония и молибдена – 0.5 г/л. <sup>241</sup>Am и <sup>152</sup>Eu экстрагировали на фоне 100 мг/л европия, <sup>144</sup>Ce – на фоне 100 мг/л Ce(III) (рис. 7).

Полученные данные в сравнении с результатами, представленными на рис. 1, свидетельствуют о том, что в целом коэффициенты распределения америция и европия при экстракции последних из азотнокислых сред в диапазоне до 2 моль/л мало отличаются друг от друга. Тем не менее, коэффициенты распределения РЗЭ и америция при экстракции из 3 моль/л HNO<sub>3</sub> при использовании смеси ФОР–ТБФ превышают 1, в то время как на кривых рис. 1 во всех разбавителях при использовании ФОР без

ТБФ коэффициенты распределения РЗЭ и америция ниже 1, хотя объемное содержание ФОР в экстракционной смеси в том эксперименте было даже выше.

Для уточнения этого факта было исследовано влияние содержания ТБФ в экстракционной смеси ФОР в ГХБД на экстракцию <sup>152</sup>Eu на фоне 100 мг/л европия при различных концентрациях HNO<sub>3</sub>. Во всех органических смесях объемная доля ФОР равнялась 30% (табл. 12).

Результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания ТБФ в экстрагенте наблюдаются различные эффекты в зависимости от концентрации HNO<sub>3</sub> в водной фазе. Присутствие в органике трибутилфосфата частично подавляет экстракционную способность ФОР в растворах с концентрацией HNO<sub>3</sub> ≤ 1 моль/л и заметно усиливает экстракцию европия (РЗЭ и ТПЭ) в азотнокислых

Таблица 12. Экстракция европия 30%-ным раствором ФОР при различном содержании ТБФ в ГХБД<sup>a</sup>

Объемная доля в смеси, %		Коэффициенты распределения <sup>152</sup> Eu ( $K_d$ ) при исходной концентрации азотной кислоты в водной фазе, моль/л							
		0.3		1.0		2.0		3.0	
ТБФ	ГХБД	$K_d$	$K_d/K_d^0$	$K_d$	$K_d/K_d^0$	$K_d$	$K_d/K_d^0$	$K_d$	$K_d/K_d^0$
0	70	23	1	11	1	1.8	1	0.60	1
7	63	20	0.87	9.8	0.89	1.9	1.1	0.76	1.3
21	49	18	0.78	7.6	0.69	2.6	1.4	1.1	1.8
35	35	9.5	0.41	6.0	0.55	2.7	1.5	1.3	2.2
49	21	8.1	0.35	5.3	0.48	2.8	1.6	1.6	2.7
70	0	4.9	0.21	4.2	0.39	3.0	1.7	1.9	3.2

<sup>a</sup>  $K_d^0$  – коэффициент распределения <sup>152</sup>Eu при экстракции смесью 30% ФОР–70% ГХБД–0% ТБФ.

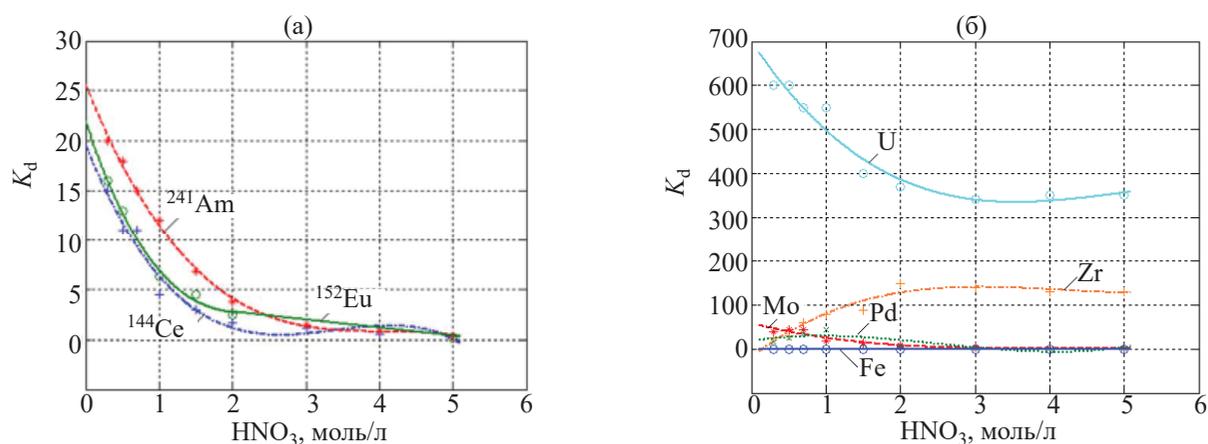


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  и  $^{152}\text{Eu}$  (а); U, Zr, Mo, Pd и Fe (б) при экстракции смесью 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД от концентрации азотной кислоты.

средах с концентрацией 2 моль/л и более. Полученный результат в основном совпадает с данными работы [23], где в смеси Суапех-923–ТБФ–додекан отмечено увеличение коэффициентов распределения Am с ростом концентрации ТБФ при концентрации  $\text{HNO}_3$  более 1 моль/л.

Анализ результатов позволил предположить, что причиной сдвига экстракции смесью ФОР–ТБФ в более кислую область является существенное изменение равновесной концентрации  $\text{HNO}_3$  по сравнению с исходной. Известно [22], что  $\text{HNO}_3$  довольно эффективно экстрагируется и фосфиноксидами, и ТБФ. Поэтому замена части ГХБД на ТБФ должна

приводить к увеличению количества экстрагированной кислоты и снижению ее равновесного содержания в водной фазе.

Результаты анализа содержания  $\text{HNO}_3$  в экстракте в зависимости от исходного состава водных фаз и содержания ТБФ в экстракционной смеси с ФОР в ГХБД приведены в табл. 13.

Результаты свидетельствуют о том, что смесь 30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД экстрагирует в 1.5–1.8 раза больше кислоты, чем экстрагент 30% ФОР в ГХБД. Присутствие высаливателя ( $\text{NaNO}_3$ ) повышает коэффициенты распределения кислоты в диапазоне кислотности до 2 моль/л и практически

Таблица 13. Показатели экстракции  $\text{HNO}_3$  ФОР и смесью ФОР–ТБФ в ГХБД

Состав экстрагента	Параметр	Концентрации $\text{HNO}_3$ (моль/л) в водной и органической фазах и коэффициенты распределения азотной кислоты ( $K_d$ ) в зависимости от ее исходной концентрации (моль/л) и наличия высаливателя				
		0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
Водная фаза: $\text{HNO}_3$						
30% ФОР в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.25	0.54	1.40	4.20	8.70
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.26	0.47	0.63	0.76	1.20
	$K_d$	1.04	0.87	0.45	0.18	0.14
30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.23	0.54	1.30	3.80	8.30
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.29	0.49	0.75	1.30	2.00
	$K_d$	1.26	0.91	0.58	0.34	0.24
Водная фаза: $\text{HNO}_3 + 1.6$ моль/л $\text{NaNO}_3$						
30% ФОР в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.13	0.48	1.30	4.10	9.00
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.41	0.56	0.65	0.71	1.10
	$K_d$	3.15	1.17	0.50	0.17	0.12
30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.14	0.43	1.00	3.60	8.20 <sup>а</sup>
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.38	0.60	1.10	1.30	2.00 <sup>а</sup>
	$K_d$	2.71	1.40	1.10	0.36	0.24

<sup>а</sup> Инверсия фаз.

**Таблица 14.** Составы растворов статического эксперимента с рафинатом установки фракционирования в системе 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД

Компонент	Содержание компонентов в растворах						
	исходный раствор, V <sub>0</sub>	рафинат, V <sub>4</sub>	реэкстракты				экстрагент, O <sub>5</sub> <sup>1</sup>
			5 моль/л HNO <sub>3</sub>		5%-ный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.3 моль/л трилона Б		
			P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	
Радиохимический состав, Бк/л							
<sup>241</sup> Am	5.53 × 10 <sup>9</sup>	–	3.35 × 10 <sup>9</sup>	9.39 × 10 <sup>8</sup>	5.15 × 10 <sup>7</sup>	9.04 × 10 <sup>6</sup>	1.76 × 10 <sup>5</sup>
<sup>244</sup> Cm	5.22 × 10 <sup>9</sup>	–	3.49 × 10 <sup>9</sup>	6.61 × 10 <sup>8</sup>	1.92 × 10 <sup>7</sup>	5.45 × 10 <sup>6</sup>	9.49 × 10 <sup>4</sup>
<sup>154</sup> Eu	4.7 × 10 <sup>9</sup>	3.0 × 10 <sup>7</sup>	2.95 × 10 <sup>9</sup>	9.17 × 10 <sup>8</sup>	1.95 × 10 <sup>8</sup>	2.32 × 10 <sup>7</sup>	9.6 × 10 <sup>4</sup>
<sup>144</sup> Ce	2.05 × 10 <sup>8</sup>	5.6 × 10 <sup>7</sup>	1.38 × 10 <sup>8</sup>	4.45 × 10 <sup>7</sup>	2.9 × 10 <sup>6</sup>	≤2.13 × 10 <sup>6</sup>	3.71 × 10 <sup>5</sup>
<sup>137</sup> Cs	2.82 × 10 <sup>9</sup>	2.83 × 10 <sup>9</sup>	4.02 × 10 <sup>7</sup>	3.0 × 10 <sup>7</sup>	7.5 × 10 <sup>6</sup>	2.96 × 10 <sup>6</sup>	2.69 × 10 <sup>5</sup>
<sup>90</sup> Sr + <sup>90</sup> Y	2.52 × 10 <sup>10</sup>	2.37 × 10 <sup>10</sup>	1.22 × 10 <sup>8</sup>	1.14 × 10 <sup>8</sup>	6.42 × 10 <sup>6</sup>	2.44 × 10 <sup>6</sup>	3.14 × 10 <sup>6</sup>
Химический состав, мг/л							
Pu	5.0	<0.001	0.005	0.0048	7.3	1.1	–
U	500	0.26	<0.05	3.5	540	–	–
Nd	450	3	248	141	10	3	–
Sm	170	0.1	116	28	11	2	–
Zr	140	2	–	–	21	44	–
Mo	540	1	12	60	84	122	–
HNO <sub>3</sub> , г/л	62	14	246	300	–	–	–

не влияет на величину  $K_d$  кислоты в сильноокислых средах. Это объясняет ранее отмеченный сдвиг эффективной экстракции РЗЭ–ТПЭ в более высококислотную (по исходной кислоте) область. Таким образом, результаты свидетельствовали о том, что использование смеси ТБФ в ГХБД в качестве разбавителя для ФОР не только возможно, но и может дать определенные преимущества по сравнению с применением чистого инертного разбавителя.

Статический эксперимент, имитирующий вариант совместной экстракции и отдельной реэкстракции РЗЭ–ТПЭ и урана–плутония в системе 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД, был выполнен на реальном рафинате первого цикла фракционирования ВАО [17], разбавленном вдвое водой. Схема эксперимента представлена на рис. 8, а результаты анализа ряда ключевых фракций – в табл. 14.

Данные статического эксперимента на реальном образце ВАО подтверждают эффективность экстракции актинидов, РЗЭ, циркония и молибдена смесью ФОР–ТБФ–ГХБД. Америций, кюрий, плутоний в рафинате не обнаружены, степень извлечения урана более 99.9 % РЗЭ – более 99%. Цезий и стронций не экстрагируются. В 5 моль/л HNO<sub>3</sub> на стадии реэкстракции эффективно отмываются тре-

хвалентные ТПЭ и РЗЭ. Плутоний и уран в азотнокислых реэкстрактах присутствуют в следовых количествах. В то же время очевидно, что двух стадий для обеспечения полноты реэкстракции недостаточно, поэтому РЗЭ и ТПЭ частично попадают в содовый реэкстракт, куда полностью реэкстрагируются уран и плутоний. Молибден на стадии реэкстракции распределяется между азотнокислыми и содовыми концентратами, а цирконий реэкстрагируется вместе с ураном в содовый концентрат.

Баланс по урану, плутонию, цезию, стронцию в эксперименте составляет 100%, баланс по РЗЭ – 86–92 %, по америцию и кюрию – около 80%. Баланс по молибдену и цирконию составляет около 50%.

Расчетная оценка достаточности зон реэкстракции в динамике позволила заключить, что для 99.9% реэкстракции смеси РЗЭ–ТПЭ 5 моль/л HNO<sub>3</sub> требуется 4 ступени, а для достижения аналогичной полноты реэкстракции остальных компонентов содовым раствором необходимо 7–8 ступеней.

Гидродинамические свойства органической трехкомпонентной смеси оказались практически идентичны аналогичным показателям для ранее рассмотренной смеси ФОР в Ф-3. Скорости рас-

**Таблица 15.** Изменение физико-химических свойств экстрагента в ходе облучения

Интегральная доза, МГр	Цвет	Плотность экстрагента, г/см <sup>3</sup>	Динамическая вязкость, мПа·с		Коэффициенты распределения нуклидов	
			до промывки	после промывки	<sup>144</sup> Ce	<sup>241</sup> Am
–	Желтый	1.317	6.09	–	3.6	6.1
0.54	Желтый	1.321	9.65	8.69	2.3	4.8
1.28	Вишневый	1.329	19.04	13.29	1.5	3.0
1.83	Темно- вишневый	1.334	34.28	18.40	1.4	2.4
2.13	Темно- вишневый	1.337	49.76	24.02	1.0	1.5

**Таблица 16.** Растворимость ФОР и ТБФ при контакте с водными растворами

Состав органического раствора	Концентрация ФОР и ТБФ в водных растворах после контакта, мг/л							
	модельный раствор (см. табл. 12)		дистиллированная вода		5 моль/л HNO <sub>3</sub>		5%-ный раствор соды в присутствии 0.03 моль/л трилона Б	
	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ
100% ФОР	266	–	721.5	–	66.6	–	277	–
30% ФОР в ГХБД	23	–	189	–	36	–	73.5	–
30% ТБФ в ГХБД	–	60	–	130	–	80	–	45
25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД	25	30	195	75	5	65	74	20

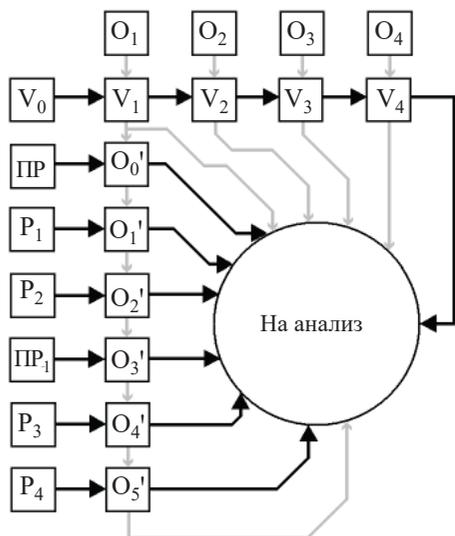
слаивания достаточно высоки для организации процесса в экстракционных аппаратах типа смеситель–отстойник.

Одной из основных характеристик экстракционной смеси, адаптируемой для радиохимического производства, является ее радиационная устойчивость. В связи с этим была проведена оценка изменения физико-химических и экстракционных свойств экстрагента 25% ФОР–22.5% ТБФ–ГХБД, который был облучен на источнике  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Со до дозы 2.13 МГр [29]. Данные представлены в табл. 15. Коэффициенты распределения нуклидов определены при экстракции из модельного рафината фракционирования, состав которого приведен в табл. 8 (опыт 1). После облучения перед экстракцией экстрагент был промыт 5%-ным раствором соды и 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что по мере облучения экстракционные свойства экстрагента снижаются, однако даже после дозы около 2 МГр коэффициенты распределения ТПЭ и РЗЭ превышают 1. По мере облучения медленно возрастает плотность экстракционной смеси, что можно считать положительным фактом. Нега-

тивным моментом для динамических процессов является существенное возрастание вязкости органической системы. Впрочем, после промывки содовым раствором вязкость снижается, причем тем заметнее, чем выше доза облучения, что позволяет предположить стабилизацию вязкости в реальной эксплуатации. Кроме того, из литературы известно об успешном использовании «тяжелых» органических смесей с динамической вязкостью более 10 мПа·с в аппаратах типа смеситель–отстойник для экстракции урана [30, 31].

Была проведена оценка вероятных потерь ФОР и ТБФ за счет их растворимости в различных водных растворах. Для этого равные объемы органических и водных фаз, состав которых приведен в табл. 16, перемешивали в течение часа при температуре 20°C, а затем разделяли центрифугированием. Сопоставление результатов, полученных для системы 30% ТБФ в ГХБД, с литературными данными по растворимости для системы 30% ТБФ в додекане [32] позволяет сделать вывод о неплохой корреляции наших результатов. Порядки значений растворимости совпадают, подтверждается снижение растворимости ТБФ в 5 моль/л HNO<sub>3</sub> по сравнению с дистиллированной водой, а также сни-



**Рис. 8.** Схема статического эксперимента на реальном растворе.  $O_{0-5}'$  и  $O_{1-4}$  – 25 об% ФОР в ТБФ–ГХБД;  $V_0$  – рафинат УЭ-35 : вода = 1 : 2;  $P_{1-2}$  – 5 моль/л  $HNO_3$ ;  $P_{3-4}$  – 5 мас%  $Na_2CO_3$  + 0.05 моль/л трилона Б;  $O_{1-4}$  :  $V_{1-4}$  = 1 : 1;  $O_{1-5}'$  :  $P_{1-4}$  = 1 : 1; PP и  $PP_1$  – вода.

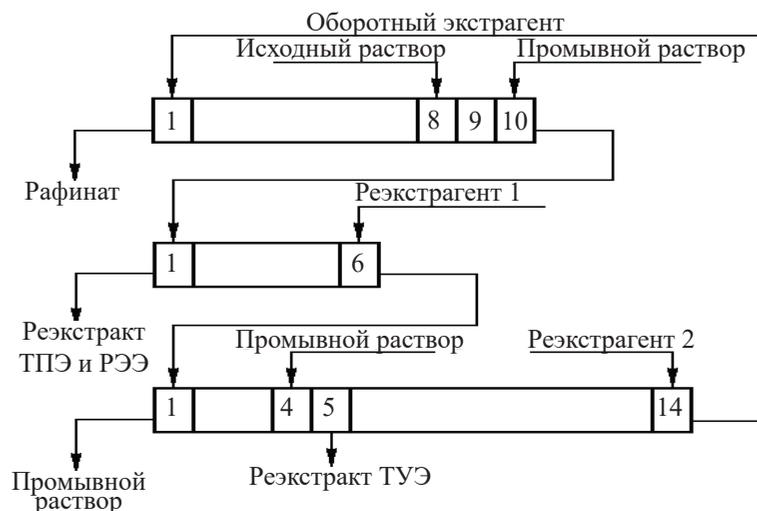
жение растворимости с понижением концентрации ТБФ. Абсолютные значения растворимости ТБФ, полученные в настоящей работе в дистиллированной воде (130 мг/л) и в 5 моль/л  $HNO_3$  (80 мг/л) примерно вдвое меньше, чем в работе [32], – около 270 и 180 мг/л соответственно, что можно объяснить влиянием разбавителя. Таким образом, результаты, относящиеся к растворимости ФОР, также следует признать корректными.

Растворимость ФОР и ТБФ при контакте трехкомпонентной экстракционной смеси с водными растворами можно считать незначительной, максимум в дистиллированной воде не превышает 195 мг/л ФОР и 75 мг/л ТБФ.

На основании проведенных экспериментов было принято решение о возможности проведения динамических испытаний смеси ФОР–ТБФ–ГХБД на модельном растворе в экстракционных аппаратах типа смеситель–отстойник. Схема экстракционного каскада представлена на рис. 9.

Состав исходного раствора приведен в табл. 8 (опыт 2). Как видно из представленных данных, содержание  $HNO_3$  и стабильных компонентов в исходном растворе было идентично предыдущему стендовому эксперименту, в то же время раствор содержал почти на порядок больше урана и на два порядка большие активности  $^{241}Am$ ,  $^{154}Eu$  и  $^{137}Cs$ .

Совместную экстракцию актинидов и РЗЭ проводили на восьми ступенях органическим раствором, содержащим 25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД. Экстракт промывали на двух ступенях первого блока раствором 0.3 моль/л  $HNO_3$ , объединяя промывку с потоком исходного раствора, а затем осуществляли отдельную реэкстракцию целевых элементов. ТПЭ и РЗЭ реэкстрагировали на шести ступенях второго блока раствором 5 моль/л  $HNO_3$ , обедненный экстракт отмывали на четырех ступенях от  $HNO_3$ , подкисленной (рН 3) дистиллиро-



**Рис. 9.** Принципиальная схема экстракционной лабораторной установки. Расходы технологических продуктов, мл/ч: исходный раствор – 70, экстрагент – 100, резкстракт 1 – 50, резкстракт 2 – 60, первый промывной раствор – 25, второй промывной раствор – 60.

**Таблица 17.** Распределение компонентов в ходе динамического эксперимента в системе 25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД на каскаде экстракторов

Тип раствора	HNO <sub>3</sub> , г/л	U, г/л	Th, г/л	<sup>241</sup> Am, МБк/л	<sup>154</sup> Eu, МБк/л	<sup>137</sup> Cs, МБк/л
Рафинат	42	0.006	<0.0001	Н/о <sup>a</sup>	Н/о	9.3
Промывной раствор 2	107	<0.001	<0.0001	Н/о	Н/о	Н/о
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	–	0.001	<0.0001	13.1	15.4	0.5
Реэкстракт урана и тория	–	5.6	0.0675	0.035	Н/о	0.4

<sup>a</sup> Н/о – не обнаружено (предел обнаружения  $1 \times 10^3$  Бк/л).

ванной водой (промывной раствор 2), и реэкстрагировали уран и торий 7%-ным раствором карбоната натрия в присутствии 0.05 моль/л трилона Б на 10 ступенях третьего блока. Обратный экстрагент дважды промывали подкисленной водой в статических условиях и дозировали в первую ступень 1-го блока.

Стендовые испытания на лабораторной установке проводили в непрерывном режиме в течение 90 ч.

Результаты анализа и распределение радионуклидов по продуктам в ходе проверки технологической схемы приведены в табл. 17.

Из данных табл. 17 следует, что извлечение в экстракт U, Th (Pu), Am (ТПЭ), Eu (РЗЭ) прошло практически полностью. Поступление урана в рафинат составило около 0.17 %. Торий, ТПЭ и РЗЭ в рафинате не обнаружены. На стадии селективной реэкстракции достигнуто хорошее разделение фракций ТПЭ + РЗЭ и U + Th (Pu). Содержание U в реэкстракте ТПЭ + РЗЭ составляло менее 1 мг/л. В реэкстракте U и Th обнаружено не более 0.3% Am. Цезий практически полностью сбрасывается в рафинат. Баланс по U сведен на 102%, по Th – на 138%, по Am – на 92%, по Eu – на 96.5%, по Cs – практически на 100%.

Стабильные макрокомпоненты в реэкстракте ТПЭ и РЗЭ и в урановом реэкстракте присутствуют в миллиграммовых количествах, содержание их составило соответственно (в мг/л): Fe – 40 и 3, Cr – 2 и 1, Ni – 2.5 и менее 1, Al – 6 и 5, Ca – 30 и 10. Это свидетельствует о том, что граммовые количества стабильных примесей, содержащиеся в исходном растворе, сбрасываются с рафинатом. За время работы установки в обратном экстрагенте накопления урана и тория не наблюдалось, их содержание было менее 0.2 мг/л. Содержание ФОР в водных растворах не превышало 30 мг/л (кроме содового раствора, в котором растворимость ФОР повышена). В ходе

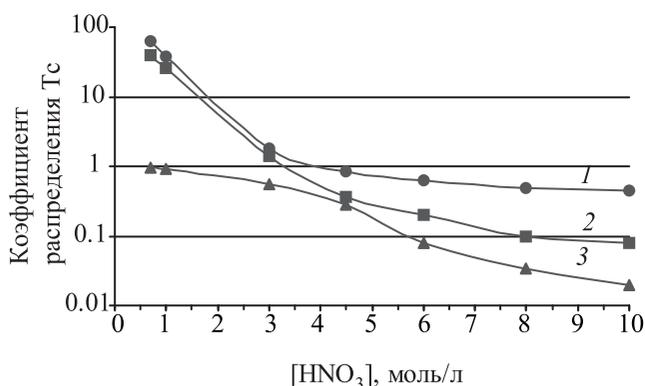
стендовых испытаний не зафиксировано затруднений с гидродинамикой процесса, а также физических уносов органики.

Успешные результаты стендового эксперимента позволили предположить, что с помощью системы на основе ФОР можно перерабатывать не только рафинаты первого цикла фракционирования, но и бракованные рафинаты аффинажных отделений завода РТ-1.

Эти растворы могут содержать повышенные (от нескольких десятков до 200–300 мг/л) концентрации Pu, Np и Tc, что потребовало более подробного изучения поведения этих элементов при использовании системы ФОР–ТБФ–ГХБД на всех стадиях процесса.

Поведение Tc(VII) в широком диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> в системах на основе ФОР было рассмотрено при использовании легкого разбавителя РЭД-1. Выше было показано (табл. 3), что коэффициенты распределения Tc при экстракции ФОР в ГХБД или РЭД-1 практически идентичны. Зависимость коэффициентов распределения Tc(VII) от концентрации HNO<sub>3</sub> при контакте с трехкомпонентной органической смесью 25% ФОР–30% ТБФ представлена на рис. 10. Для сравнения приведены аналогичные зависимости при экстракции Tc смесями 25% ФОР в РЭД-1 и 30% ТБФ в РЭД-1.

Данные свидетельствуют о том, что присутствие ТБФ в смеси с ФОР практически не влияет на поведение Tc в диапазоне от 0.5 до 3 моль/л по HNO<sub>3</sub> с выявленной ранее тенденцией к снижению его коэффициентов распределения с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>. При дальнейшем возрастании концентрации HNO<sub>3</sub> в трехкомпонентной системе коэффициенты распределения Tc снижаются заметно быстрее, чем в системе без ТБФ. Очевидно, последний подавляет экстракцию Tc фосфиноксидом в высококислой среде.



**Рис. 10.** Зависимость коэффициента распределения  $T_c$  от концентрации  $HNO_3$ . 1 – 25% ФОР в РЭД-1, 2 – 25% ФОР–30% ТБФ в РЭД-1, 3 – 30% ТБФ в РЭД-1. Концентрация  $T_c$  в азотнокислых растворах 300 мг/л.

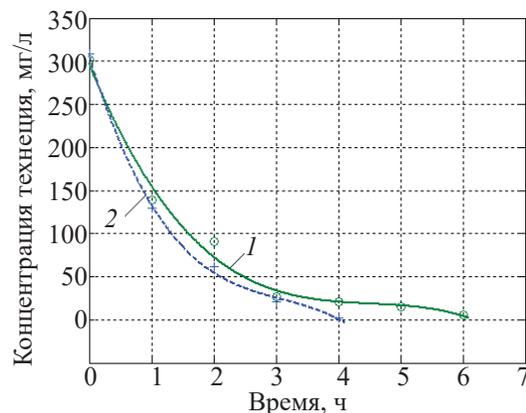
Приведенные для сравнения зависимости экстракции  $T_c$  от концентрации кислоты в экстракционных системах на основе ТБФ–РЭД-1 и ФОР–РЭД-1, снятые одновременно с основным экспериментом, хорошо коррелируют с литературными данными об экстракции  $T_c$  трибутилфосфатом и триоктилфосфиноксидом [33].

При экстракции  $T_c$  в системе ФОР–ТБФ–РЭД из растворов  $HNO_3$  в присутствии  $NaNO_3$  наблюдается явление антивисаливания. В отличие от актинидов и РЗЭ коэффициенты распределения  $T_c$  падают при увеличении концентрации  $NaNO_3$  (табл. 18).

В области концентраций  $HNO_3$  от 8 до 10 моль/л коэффициенты распределения  $T_c$  при экстракции трехкомпонентной органической смесью имеют значения, потенциально позволяющие провести его реэкстракцию азотной кислотой указанной концентрации. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение. При контакте двух образцов экстракта, содержащих около 300 мг/л  $T_c$ , с равными объемами 10 моль/л  $HNO_3$  коэффициент распределения  $T_c$  изменялся от 0.04 до 0.09. В таком

**Таблица 18.** Влияние высаливателя на коэффициент распределения  $T_c$  (исходное содержание  $T_c$  в водных растворах 300 мг/л, экстрагент – 25% ФОР–30% ТБФ в РЭД-1)

Концентрация $NaNO_3$ , моль/л	Коэффициенты распределения $T_c$ при концентрации $HNO_3$	
	1 моль/л	2 моль/л
–	73	16
2	9.1	0.44
4	5.6	0.27



**Рис. 11.** Снижение концентрации технеция в органической фазе в зависимости от числа контактов (время реэкстракции 1 ч на каждый контакт). 1 – 25% ФОР + 30% ТБФ в ГХБД, 2 – 25% ФОР в РЭД-1.

варианте  $T_c$  должен реэкстрагироваться вместе с фракцией ТПЭ и РЗЭ.

В варианте стандартной двухстадийной реэкстракции, испытанной на системе ФОР–ТБФ–ГХБД в динамических условиях (рис. 9, табл. 17),  $T_c$ , очевидно, будет распределяться между азотнокислым реэкстрактом ТПЭ–РЗЭ (коэффициент распределения  $T_c$  на стадии реэкстракции 5 моль/л  $HNO_3$  в статических условиях около 1) и содовым реэкстрактом урана и ТУЭ в присутствии трилона Б (коэффициент распределения  $T_c$  в статических условиях 0.3).

Альтернативой использованию крепкой  $HNO_3$  на стадии реэкстракции, как показывает эксперимент с высаливателем, вероятно, может быть применение азотнокислых растворов в присутствии  $NaNO_3$ , в которых коэффициенты распределения компонента на стадии экстракции существенно ниже 1. В этом случае есть потенциальная возможность получить отдельный реэкстракт  $T_c$  без трансплутониевых и редкоземельных элементов.

Попытка провести восстановительную реэкстракцию  $T_c(VII)$  азотнокислым (3 моль/л  $HNO_3$ ) раствором, содержащим 60 г/л гидразина в присутствии 1 г/л ДТПА, была малоуспешной. Экстракт последовательно контактировали при перемешивании со свежими порциями восстановительного раствора при объемном соотношении  $O : B = 1$ . Каждый контакт осуществляли в течение 1 ч. Данные приведены на рис. 11.

Результаты свидетельствуют о том, что за шесть контактов с реэкстрагирующим восстановитель-

**Таблица 19.** Распределение Pu в процессах экстракции–реэкстракции при использовании смеси 20 об% ФОР, 24 об% ТБФ в ГХБД

Процесс	Состав водного раствора		Коэффициент распределения Pu(IV)
Экстракция	HNO <sub>3</sub> , моль/л	0.3	43
		1.0	150
		1.5	300
		2.0	310
Реэкстракция	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +	0.025 моль/л трилона Б	0.24
		0.05 моль/л трилона Б	0.26
		5 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.8
		5 г/л гидразиннитрата	2.4

ным раствором извлечение Tc в реэкстракт из трехкомпонентной системы составило 99.4%. При реэкстракции Tc из раствора ФОР в РЭД-1 (без ТБФ) для обеспечения аналогичной полноты извлечения (99.7%) потребовалось на два контакта меньше. Очевидно, что процесс восстановительной реэкстракции принципиально возможен, хотя и менее эффективен, чем реэкстракция азотной кислотой.

Таким образом, хотя сам по себе ТБФ весьма слабо экстрагирует Tc, его присутствие в органической фазе заметно влияет на поведение Tc как при азотнокислой (положительно), так и при восстановительной (отрицательно) реэкстракции.

Распределение Pu(IV) рассматривали на азотнокислых растворах с концентрацией металла 120 мг/л. В качестве экстрагента использовали смесь, содержащую 20% ФОР и 24% ТБФ в ГХБД. Полученные экстракты промывали подкисленной водой и проводили реэкстракцию 5%-ным раствором соды с различными добавками. Результаты эксперимента приведены в табл. 19.

Приведенные в табл. 19 результаты показывают, что с увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> от 0.3 до 2.0 моль/л в исходном растворе наблюдается рост коэффициентов распределения Pu на стадии экстракции. Данная тенденция аналогична результатам, полученным на системах с Суанех-923 [12]. В процессе реэкстракции Pu наиболее эффективно применение 5%-ного карбоната натрия в присутствии трилона Б. Содовые растворы в присутствии пероксида водорода или гидразиннитрата не реэкстрагируют Pu из системы ФОР–ТБФ–ГХБД.

Нептуний в зависимости от предыстории раствора может находиться в растворе в различных валентных состояниях. В реальных выдержанных

растворах наиболее типично слабоэкстрагируемое пятивалентное состояние, в связи с чем для обеспечения полноты извлечения Np при экстракции Суанех-923 его предварительно окисляют или восстанавливают [13]. В этой связи имело смысл исследовать экстракцию для каждого его валентного состояния отдельно. Эксперименты проводили на азотнокислых растворах Np с концентрацией металла 5 г/л. Результаты приведены в табл. 20.

Представленные данные свидетельствуют о том, что экстракция Np трехкомпонентным экстрагентом увеличивается с возрастанием кислотности раствора независимо от степени окисления Np. Наиболее успешно в широком диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> извлекается Np(IV), что совпадает с результатами по Суанех-923 [12]. В то же время результаты по распределению исходного Np(V) отличаются от известной экстракционной системы на основе Суанех-923 [12], что может свидетельствовать о вероятном диспропорционировании Np(V) при повышении концентрации HNO<sub>3</sub>.

С практической точки зрения это означает, что при использовании ФОР специальная предварительная стабилизация Np в определенном экстрагируемом состоянии, скорее всего, не потребуется. Извлекаться Np в процессе переработки может достаточно эффективно, на стадиях промывок и реэкстракции фракции ТПЭ и РЗЭ этот элемент останется в экстракте и будет полностью реэкстрагироваться совместно с U и Pu в содовый реэкстракт.

Проверку распределения Pu, Np, Tc и РЗЭ при экстракции смесью ФОР–ТБФ–ГХБД в динамических условиях проводили на модельном растворе, имитирующем смесь рафинатов фракционирования и аффинажного отделения, состав которого приве-

**Таблица 20.** Распределение Np в ходе экстракционных переделов в системе 25 об% ФОР, 22.5 об% ТБФ в ГХБД

Процесс	Состав водной фазы		Коэффициенты распределения Np в исходной степени окисления		
			IV	V	VI
Экстракция	HNO <sub>3</sub> , моль/л	0.1	14	0.27	0.72
		1.0	21	0.46	2.2
		2.0	60	1.0	4.9
		3.0	68	2.0	-
		4.0	68	5.1	5.5
		5.0	74	7.4	-
		6.0	103	51	43
Промывка экстракта	1.0 моль/л HNO <sub>3</sub>		28	16	16
Реэкстракция	5.0 моль/л HNO <sub>3</sub>		72	29	18
Промывка экстракта	Вода		68	41	20
Реэкстракция	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.05 моль/л трилона Б		0.06	0.12	0.07
Экстракция 30% ТБФ в ГХБД	3.0 моль/л HNO <sub>3</sub>		9.4	0.07	31

**Таблица 21.** Распределение целевых компонентов (г/л) по технологическим продуктам в ходе динамических испытаний экстракционной системы ФОР–ТБФ–ГХБД

Тип раствора	U	Pu	Np	Tc	Nd	HNO <sub>3</sub>
Исходный раствор	8.4	0.18	0.076	0.15	0.7	119
Рафинат	0.005	<0.0005	<0.001	0.0046	0.001	50
Концентрат ТПЭ и РЗЭ	0.003	<0.0005	<0.001	0.0789	0.69	275
Раскисленный концентрат урана и ТУЭ	3.9	0.0816	0.031	0.0097	–	64
Оборотный экстрагент	0.002	–	–	0.0088	–	–

ден в табл. 8 (опыт 3). Существенными отличиями этого раствора, помимо присутствия Pu(IV), Np(V) и Tc(VII), являлись высокая концентрация Fe и почти вдвое увеличенная концентрация HNO<sub>3</sub>. Обязателна экстракционная установка и ступени ввода потоков были идентичны предыдущему эксперименту (рис. 9).

Пуск установки был осуществлен в следующем режиме: на первом блоке – экстрагент (25% ФОР, 22.5% ТБФ в ГХБД) 200 мл/ч, исходный раствор 100 мл/ч и промывной раствор (0.1 моль/л HNO<sub>3</sub>) 40 мл/ч; на втором блоке – экстракт целевых элементов 200 мл/ч и первый реэкстрагирующий раствор (7.0 моль/л HNO<sub>3</sub>) 95 мл/ч; на третьем блоке – экстракт ТУЭ 200 мл/ч, промывной раствор (подкисленная вода, pH 3) 100 мл/ч и второй реэкстрагирующий раствор (5%-ный карбонат натрия в присутствии 0.03 моль/л трилона Б) 95 мл/ч. Поскольку отработанный второй промывной раствор, как показал предыдущий эксперимент, содержит большое количество HNO<sub>3</sub>, было принято решение использовать его для раскисления карбонатного реэкстракта урана и ТУЭ, объединяя эти потоки в линии перед поступлением в приемную емкость.

Проведенные в течение 2 сут испытания показали, что в таком режиме работы установки плотности органической и водной фаз на втором экстракционном блоке становятся достаточно близкими (разность плотностей менее 0.1 г/см<sup>3</sup>), что привело к нестабильной работе оборудования. Из-за плохой отмывки экстракта от избытка HNO<sub>3</sub> реэкстракция ТУЭ не проходила. В итоге произошло накопление ТУЭ в органической фазе на 5-й–8-й ступенях блока 3.

В связи с этим были увеличены расходы промывных растворов: до 70 мл/ч в 10-ю ступень блока 1 и до 120 мл/ч в 4-ю ступень блока 3, а также изменены составы реэкстрагирующих растворов: для реэкстракции ТПЭ и РЗЭ снижена концентрация HNO<sub>3</sub> до 5.5 моль/л, а для реэкстракции U и ТУЭ повышена концентрация карбоната натрия до 7%. После корректировки эксперимента в течение 90 ч стендовых испытаний в непрерывном режиме нарушений в работе установки не наблюдалось. Результаты эксперимента в части распределения U, Pu, Np и Tc приведены в табл. 21.

Из данных табл. 21 следует, что в процессе экстракции в системе ФОР–ТБФ–ГХБД из достаточно

засоленного исходного раствора при концентрации  $\text{HNO}_3$  около 2 моль/л при данном объемном соотношении потоков обеспечивается эффективное извлечение РЗЭ, U, Pu и Np без какой-либо предварительной стабилизации последнего в определенном валентном состоянии. Присутствие макроколичеств Fe извлечению целевых элементов не мешает. Интегральное содержание U в рафинате составило около 0.1%, Nd – 1 мг/л, содержание Pu и Np было ниже пределов обнаружения.

Неодим успешно реэкстрагировался в азотно-кислый раствор. Баланс по Nd составил 94%.

Уран, плутоний и нептуний практически нацело были реэкстрагированы карбонатным раствором в присутствии трилона Б. Баланс по U сведен на 99.8%, по Pu – на 97.5%, по Np – на 87.7%.

Извлечение Tc прошло чуть хуже. Содержание в рафинате составило около 5.2% от исходного. Большая часть Tc обнаружена в азотнокислом реэкстракте ТПЭ и РЗЭ. Как и предполагалось, его извлечение в этот поток в условиях эксперимента было неполным. Заметное количество Tc попадает в карбонатный реэкстракт. Около 1.3% Tc от интегрального количества, введенного в эксперимент, наблюдалось в оборотном экстрагенте. Тенденции к росту его содержания, равно как и содержания U, в оборотной органике не отмечено. Баланс по Tc сведен на 70%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате комплекса работ на ПО «Маяк» убедительно продемонстрирована возможность создания схемы фракционирования ВАО на основе ФОР в тяжелых фторированных или хлорированных разбавителях, в том числе в присутствии ТБФ. Экстракционная система позволяет эффективно извлекать из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  до 2 моль/л U, Pu, Np, РЗЭ–ТПЭ, а также Tc и разделять их, как минимум, на две отдельные фракции – фракцию трехвалентных РЗЭ/ТПЭ с основной массой Tc и фракцию поливалентных актинидов. Система ФОР–ТБФ–ГХБД обладает достаточной радиационной стойкостью и гидродинамической стабильностью. Физико-химические параметры испытанных систем позволяют эксплуатировать их в аппаратах типа смеситель–отстойник.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эксплуатационные характеристики систем ФОР–Ф-3, ФОР–ГХБД и ФОР–ТБФ–ГХБД не уступают известной системе на основе Суанех-923 в углеводородных разбавителях.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079.
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943–961.
3. Пяртман А.К., Копырин А.Л., Бертинский А.Е. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 2. С. 153–156.
4. Костикова Г.В., Кутепова О.А., Резник А.М., Цивадзе А.Ю., Крылов Ю.С., Сальникова Е.В. // Тонкие хим. технологии. 2013. Т. 8, № 6. С. 88–94.
5. Меркулов И.А., Алексеенко В.Н., Дьяченко А.С., Тихомиров Д.В., Скурыдина Е.С., Волк В.И. Патент RU 2689466. // Б.И. 2019. № 16.
6. Семений В.Я., Хорт Г.Г., Маловик В.В., Буланович А.В., Бондарь В.А., Евтушенко Т.П., Феценко Н.Г. А.с. СССР № 819114. // Б.И. 1981. № 13.
7. Glatz J.P., Song Chong-Li, Koch L., Bokelund H., He H. // Proc. Int. Conf. Global 1995. Versailles, France, Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 548–555.
8. Зайцев Б.Н., Есимантовский В.М., Лазарев Л.Н., Дзекун Е.Г., Романовский В.Н., Тодд Т.А., Брюер К.Н., Хербст Р.С., Лоу Д.Д. // Патент RU 2180868. Опубл. 27.03.2002.
9. Liu X., Liang J., Xu J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2004. Vol. 22, N 2. P. 163–173.
10. Han B., Wu Q., Zhu Y., Wickramasinghe, S.R. // Chem. Eng. Commun. 2003. Vol. 190, N 10. P. 1379–1394.
11. Duan W., Wang J., Chen J., Zhou J., Zhou X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. Vol. 273, N 1. P. 103–107.
12. Chen J., He X., Wang J. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N 1–2. P. 41–51.
13. Duan W., Wang S., Wang J., Chen J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 2. P. 109–119.
14. Meng W., Xiaogui F., Jing C. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48, N 5. P. 741–748.
15. Логунов М.В., Мезенцев В.А. // Вторая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Димитровград: НИИАР, 27–31 октября 1997 г. С. 207.

16. *Логунов М.В., Мезенцев В.А., Ворошилов Ю.А., Зайцев Б.Н., Квасницкий И.Б.* // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб.: РИ, 28.11–01.12.2000 г. С. 171–172.
17. *Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бабаин В.А., Скобцов А.С.* // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 463–484.
18. *Трофимов Б.А., Мальшиева С.Ф., Гусарова Н.К., Рахматулина Т.Н., Дмитриев В.И., Шайхудинова С.И., Ларин М.Ф.* // А.с. СССР № 1680703 // Б.И. 1991. № 36.
19. *Прокопчук Ю.З., Логунов М.В., Труханов С.Я.* // Патент RU 2027671 // Оpubл. 27.01.1995.
20. *Соловкин А.С.* Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
21. *Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В.* Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. С. 230–288.
22. *Николотова З.И.* Экстракция нейтральными органическими соединениями: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1999. 544 с.
23. *Murali M.S., Mathur J.N.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 61–77.
24. *Babain V.A., Smirnov I.V., Shadrin A.Y., Torgov V.G., Shul'man R.S., Us T.V., Podoinitsyn S.V.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Vol. 39, N 3. P. 306–308.
25. *Торгов В.Г., Шульман Р.С., Ус Т.В., Корда Т.М., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12, № 2. С. 217–224.
26. *Степанова О.В., Логунов М.В.* // Науч. сессия МИФИ-2001. Сб. науч. тр. М., 2001. Т. 13. С. 147–148.
27. *Громов Г.Ф., Дзекун Е.Г., Домнин В.В., Логунов М.В., Квасницкий И.Б., Зайцев Б.Н., Мезенцев В.А., Уфимцев В.П., Романовский В.Н.* // Патент RU 2193012 // Оpubл. 20.11.2002.
28. *Logunov M.V., Mezentssev V.A., Smolyanikhin K.V., Voroshilov Yu.A., Kvasnitsky I.B.* // 10th Int. Conf. SIS'03. Podbanske, High Tatras, Sept. 6–11, 2003. Bratislava: Comenius Univ., 2003. P. 105–106.
29. *Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Старовойтов Н.П., Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Квасницкий И.Б., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Моргалюк В.П., Камия М., Кома И., Кояма Т.* // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 1. С. 51–56.
30. *Конников А.В., Рамазанов Л.М., Глухова А.В.* // Вопр. радиац. безопасности. 2012. № 3. С. 39–45.
31. *Конников А.В., Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А.* // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 4. С. 48–54.
32. *Velavendan P, Sachithanatham G., Pandey N.K., Geetha R., Ahmed M., Mudali K., Natarajan R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295, N 2. P. 1113–1117.
33. *Зайцев А.А., Лебедев И.А., Пирожков С.В., Яковлев Г.М.* // Радиохимия. 1964. Т. 6, № 4. С. 440–444.