

НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОБЩЕГО СОБРАНИЯ ЧЛЕНОВ РАН
“75 ЛЕТ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ. ВКЛАД АКАДЕМИИ НАУК”

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАМЫКАНИЯ
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

© 2021 г. Б. Ф. Мясоедов^{а,*}, С. Н. Калмыков^{б,**}, А. Ю. Шадрин^{с,***}

^а Президиум Российской академии наук, Москва, Россия

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^с Инновационно-технологический центр проекта “Прорыв” госкорпорации “Росатом”, Москва, Россия

*E-mail: bfmyas@mail.ru

**E-mail: stepan@radio.chem.msu.ru

***E-mail: ashadrin9@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 08.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Ядерная энергетика служит высококонцентрированным источником получения энергии, не вызывающим эмиссии парниковых газов и не влияющим на климат. В будущем она должна занять значительную долю в мировом энергетическом балансе, однако такая возможность реализуется лишь при условии решения технологических задач замыкания ядерного топливного цикла, минимизации образующихся радиоактивных отходов и мультирециклирования делящихся изотопов. Это позволит решить как экологическую, так и экономическую задачу — уход от глубинного захоронения долгоживущих радионуклидов к их трансмутации с последующим приповерхностным захоронением короткоживущих радионуклидов.

Ключевые слова: ядерный топливный цикл, минорные актиниды, пурекс-процесс.

DOI: 10.31857/S0869587321050170

Становление и этапы развития радиохимии. Днём рождения радиохимии как самостоятельной науки с полным правом можно считать 2 марта 1896 г., когда А. Беккерель на заседании Парижской академии наук доложил о своих опытах с кристаллами двойного сульфата калия и уранила [1]. Излучение, наблюдавшееся учёным в этих опытах, позднее было названо (по предложению М. Склодовской-Кюри) радиоактивным, а само

явление — радиоактивностью. В 1898 г. супруги Кюри сообщили об открытии нового радиоактивного элемента — полония [2], названного М. Склодовской-Кюри в честь страны, где она родилась и выросла, а в декабре того же года ещё одного радиоактивного элемента — радия [3]. За эти работы П. Кюри, М. Склодовская-Кюри и А. Беккерель в 1903 г. удостоились Нобелевской премии по физике. Вскоре после открытия радия



МЯСОЕДОВ Борис Фёдорович — академик РАН, советник РАН. КАЛМЫКОВ Степан Николаевич — член-корреспондент РАН, декан химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. ШАДРИН Андрей Юрьевич — доктор химических наук, научный руководитель направления “Разработка технологий замкнутого ядерного топливного цикла” АО “Прорыв”.

была обнаружена радиоактивность тория, из урановой руды выделен актиний [4], а в 1900 г. последовало открытие Э. Резерфордом эманаии тория (радона-220) [5], а Э. Дорном — эманаии радия (радона-222) [6]. В 1903 г. Э. Резерфорд и Ф. Содди пришли к заключению, что атомы радиоактивных элементов претерпевают самопроизвольные превращения: одни элементы по цепочке распадов превращаются в другие, и это превращение сопровождается радиоактивным излучением. К концу первого десятилетия XX в. исследователям удалось выявить многие другие радиоактивные элементы, и встал вопрос об их размещении в таблице Менделеева. В 1910 г. по предложению Содди вводится термин изотоп — разновидность атомов какого-либо химического элемента с одинаковым атомным номером (которые, соответственно, располагаются в одной ячейке таблицы Менделеева), но при этом имеют разные массовые числа.

Эти открытия в значительной мере определили не только пути дальнейшего развития естествознания, но и человеческой цивилизации в целом. Одним из первых значение открытия радиоактивности оценил академик В.И. Вернадский. В своём выступлении на заседании Императорской Санкт-Петербургской Академии наук 29 декабря 1910 г. он пророчески отметил: "...теперь перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники атомной энергии, в миллионы раз превышающие источники сил, какие рисовались человеческому воображению" [7].

Русские учёные внесли существенный вклад в изучение радиоактивности [8]. Так, профессор Московского университета А.П. Соколов разработал метод определения радия по выделяющемуся радону, применяемый и в наше время. Г.Н. Антонову принадлежит честь открытия в 1911 г. тория-231, продукта распада в естественном радиоактивном семействе урана-235. На территории России интенсивно изучалась радиоактивность минералов, минеральных вод и грязей (И.А. Антипов, Е.С. Бурскер, А.П. Грузинцев, П.П. Орлов, А.П. Соколов, Н.А. Умов и другие). Параллельно шло изучение химии и превращений радиоактивных химических элементов. В 1897–1907 гг. П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский получают надурановую кислоту, С. Лордкипанидзе — фторнадурановую кислоту, Л.А. Чугаев и Н.А. Орлов — галогениды, сульфаты и оксалаты четырёхвалентного урана, А.М. Васильев синтезирует гидрат нитрата уранила.

Безусловно, самая большая заслуга в развёртывании комплексных исследований радиоактивности в России принадлежит академику В.И. Вернадскому. Его усилиями в 1915 г. организуется Радиологическая лаборатория при Академии наук, а в 1922 г. создаётся Радиевый институт, в котором Вернадский становится первым

директором, а его заместителем и руководителем химического отдела — В.Г. Хлопин, основоположник отечественной радиохимии, создатель основных технологических процессов извлечения радия из природных руд. Под руководством Хлопина организуется технологический процесс переработки радиоактивных руд, и уже к 1 декабря 1921 г. удаётся получить первые отечественные препараты радия.

Новый этап в развитии радиохимии был обусловлен открытием искусственной радиоактивности (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1934 г.). Ему предшествовало открытие нейтрона (Дж. Чедвик, 1932 г.), благодаря чему в руках экспериментаторов появился новый инструмент: теперь они могли проводить многочисленные опыты по облучению нейтронами различных веществ, в том числе урана с целью получения новых трансурановых элементов (Э. Ферми). Однако результаты экспериментов по облучению урана нейтронами на тот момент объяснить не удалось, лишь в 1938 г. О. Ган и Ф. Штрассман открыли процесс деления ядер, а О. Фриш и Л. Мейтнер дали его физическое объяснение. Фактически с этого открытия начался новый этап в развитии "ядерных" наук, связанный с созданием ядерного оружия.

В 1940 г. путём облучения урана нейтронами был получен нептуний — первый трансурановый элемент, а в 1941 г. облучением урана дейтронами на циклотроне — ^{238}Np , который путём бета-минус распада превращался в плутоний-238. В этот период радиохимики решались важнейшие задачи, связанные с изучением химических свойств искусственно полученных элементов, созданием технологических методов переработки облучённого урана, глубокой очистки делящихся изотопов.

Значительным результатом в изучении химических свойств актинидов стало открытие Н.Н. Кротом семивалентного состояния у плутония и нептуния [9], разработка методов стабилизации четырёхвалентного состояния окисления у америция [10] и выявление возможности существования некоторых из трансурановых элементов в более низких состояниях окисления, чем трёхвалентное [11].

В исследовании окислительно-восстановительных реакций актинидов отечественная радиохимия занимает ведущее место в мире. Большой вклад в изучение таких реакций с участием ионов урана, нептуния, плутония, а также некоторых продуктов деления (технеций, родий, рутений, палладий) в различных водных растворах внёс В.С. Колтунов. Им совместно с учениками выяснен механизм более 70 окислительно-восстановительных реакций, в частности, восстановления ионов плутония и нептуния железом(II), ураном(IV), ванадием(IV), пероксидом

водорода, гидразином, гидроксиламином, аскорбиновой, сернистой и азотистой кислотами, окисления урана(IV), ионов нептуния и плутония железом(III), ванадием(V), ионами марганца, азотной и азотистыми кислотами, реакции диспропорционирования ионов плутония(V) и нептуния(V) [12]. Сформировалось новое направление – исследование редокс-реакций нептуния и плутония в растворах три-*n*-бутилфосфата. Полученные результаты нашли применение в пурекс-процессе (от англ. Plutonium Uranium Extraction) – технологическом способе выделения урана и плутония из облучённого в реакторе урана [13]. Процесс основан на жидкостной экстракции урана(VI) и плутония(IV) из водных растворов три-*n*-бутилфосфатом в алифатических растворителях. Отделение плутония от урана достигается восстановлением плутония(IV) (обычно с помощью U(IV), Fe(III) или электрохимически) до плутония(III), который не экстрагируется раствором три-*n*-бутилфосфата. Пурекс-процесс остаётся в мире основным способом переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Создание отечественной атомной промышленности началось в середине 1940-х годов под руководством И.В. Курчатова. Перед радиохимиками страны были поставлены две основные задачи: разработка гидрометаллургической технологии выделения, концентрирования и аффинажа урана, извлекаемого из отечественных руд, и технологии выделения из облучённого урана плутония-239 для создания атомного оружия. Решение первой из этих задач в 1950 г. поручили Всесоюзному научно-исследовательскому институту химической технологии (ВНИИХТ).

Плутоний вначале пытались получать с использованием осадительного метода, разработанного учёными Радиевого института АН СССР под руководством академика В.Г. Хлопина. Для проверки технологических параметров метода и наработки весовых количеств плутония во Всесоюзном научно-исследовательском институте неорганических материалов (ВНИИНМ) была создана полупромышленная установка У-5, на которой из облучённого урана в середине 1945 г. был выделен первый в СССР и Европе концентрат плутония, а в конце 1948 г. получены весовые количества (300 мг) плутония нужного качества. Необходимо отметить, что на У-5 работали, проходили стажировку и учёбу многие радиохимики различных научно-исследовательских институтов и комбината № 817. В 1949 г. в г. Озёрске (Челябинск-40) на этом комбинате, впоследствии преобразованном в ПО “Маяк”, был запущен первый радиохимический завод, функционировавший на основе осадительной технологии.

С середины 1950-х годов при тесном сотрудничестве специалистов ВНИИНМ, ВНИИХТ, Ра-

диевого института и ПО “Маяк” разрабатывался экстракционный метод переработки облучённых урановых блоков с использованием три-*n*-бутилфосфата и новых сорбентов. Результатом стала оригинальная экстракционно-сорбционная технология, успешно внедрённая на комбинате “Маяк” в 1976 г.

Проблема обеспечения надёжным аналитическим контролем новых технологий производства сверхчистого урана и плутония решалась под руководством ближайшего сподвижника И.В. Курчатова академика А.П. Виноградова. Радиохимики-аналитики Института геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) АН СССР, ВНИИНМ, ПО “Маяк” и Радиевого института изучали химические свойства малоизвестных тогда нептуния и плутония, разрабатывали эффективные методы их выделения и глубокой очистки от осколочных элементов. Создавались высокочувствительные методы определения нептуния и плутония в растворах сложного состава: радиометрические, спектральные, электрохимические, люминесцентные и другие. Не меньшее внимание уделялось проблеме контроля за содержанием микропримесей в металлическом уране на уровне, не превышающем 10^{-5} – 10^{-4} %. С этой целью повышалась чувствительность прямых (главным образом спектральных и электрохимических) методов определения примесей, одновременно шёл поиск экстракционных сорбционных методов концентрирования. Результаты работ были обобщены А.П. Виноградовым в докладе “Физико-химические методы контроля производства урана” на первой Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. в Женеве [14, с. 72–89].

Технологические и инженерные решения, которые использовались в оружейных проектах СССР и США, практически одновременно находили применение в мирном атоме, то есть в ядерной энергетике. Промышленное освоение ядерной энергии началось с момента пуска в 1954 г. в СССР первой атомной электростанции мощностью 5 МВт. В 2019 г. в 34 странах мира насчитывалось 449 действующих ядерных энергетических реакторов, по данным на середину 2019 г. 54 реактора строились [15]. Согласно прогнозам МАГАТЭ, к 2030 г. рост в секторе ядерной энергетики составит от 17% по пессимистическому сценарию до 94% по оптимистическому. В России действуют 11 АЭС (38 энергоблоков) общей мощностью около 31 ГВт, они производят около 13% всей электроэнергии в стране.

Проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО), образующимися на всех стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), – один из факторов, негативно влияющих на дальнейшее развитие ядерной энергетики. Существуют две

принципиально различающихся стратегии – открытый и замкнутый ЯТЦ.

Согласно первой из них (она принята в США, Швеции, Финляндии, Швейцарии), отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) не перерабатывают, а складируют в специальных хранилищах с возможностью переработки или окончательного геологического захоронения в будущем. В мире накоплено уже более 200 тыс. тонн отработавшего ядерного топлива, и хотя в настоящее время на планете нет ни одного лицензированного глубинного геологического хранилища ОЯТ, оно хранится до принятия окончательного решения о его судьбе, при этом объём ОЯТ ежегодно увеличивается примерно на 8–10 тыс. тонн [16].

В ряде стран с развитой ядерной энергетикой (Франция, Великобритания, Япония, Россия) ОЯТ подвергаются переработке с экстракционным выделением урана и плутония в пурекс-процессе и последующим отверждением жидких РАО (опытные заводы с такой технологией имеются в Китае и Индии). Глубинное геологическое захоронение РАО в отверждённом виде осуществляется на заключительной стадии замкнутого ядерного топливного цикла. Высокорадиоактивные отходы (ВАО) после переработки ОЯТ, как правило, представляют собой растворы и пульпы, содержащие продукты деления – радионуклиды Cs, Sr, Zr, Tc, Mo, Ru, I, редкоземельных элементов, а также продукты активации и коррозии (радионуклиды Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr), минорные актиниды (Np, Am, Cm) и остаточные количества U и Pu.

Как и в случае ОЯТ, в мире нет ни одного лицензированного глубинного хранилища ВАО отходов. Причина – необходимость обоснования безопасности таких хранилищ на период до 1 млн лет. Расчётные данные об уменьшении потенциального долгосрочного воздействия на окружающую среду при захоронении, с одной стороны, ОЯТ, с другой стороны, РАО, образующихся в ходе замкнутого ядерного топливного цикла с выделением делящихся актинидов (^{239}Pu и ^{235}U) для повторного использования в ядерной энергетике и минорных актинидов (^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm) с целью их трансмутации в реакторах на быстрых нейтронах, приведены на рисунке 1 [17]. Так, радиотоксичность РАО во времени, после выделения из ОЯТ долгоживущих актинидов, уменьшается на много порядков по сравнению с радиотоксичностью исходного ОЯТ. Таким образом, замыкание ЯТЦ с мультирециклированием делящихся компонентов, фракционированием радиоактивных отходов для выделения наиболее экологически опасных долгоживущих изотопов (таких, как америций-241, 243) для последующей их трансмутации и существенное уменьшение объёма РАО – стратегическая научно-технологиче-

ская задача, стоящая перед атомной отраслью страны.

Стратегия замыкания ядерного топливного цикла в двухкомпонентной ядерной энергетической системе с реакторами на тепловых и быстрых нейтронах предполагает рециклирование делящихся материалов, минимизацию или полный отказ от глубинного захоронения ВАО путём выделения актинид-лантанидной фракции с последующим разделением америция и кюрия для трансмутации америция и хранения кюрия до распада, фракционирование РАО с целью выделения короткоживущей фракции (Cs, Sr), металлов платиновой группы, а также технеция и других элементов, минимизацию объёмов РАО. Таким образом, реализация данной концепции [18–21] позволит:

- решить отложенные проблемы обращения с ОЯТ и РАО, последовательно сократить объёмы накопленного ОЯТ и предотвратить дальнейшее его накопление;
- вовлечь в ЯТЦ плутоний как продукт переработки ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах (ВВЭР) для изготовления топлива для реакторов на быстрых нейтронах и полного использования энергетического потенциала природного урана (^{238}U) путём многократного рецикла топливных материалов;
- фракционировать радиоактивные отходы, извлекать долгоживущие минорные актиниды для дожига или трансмутации в ядерных реакторах, что, в совокупности с многократным рециклом плутония, позволит значительно снизить экологическую опасность РАО;
- технологически поддерживать режим нераспространения делящихся материалов за счёт поэтапного исключения обращения обогащённого урана и выделения чистого плутония.

Одним из существенных оснований для перехода к замкнутому ЯТЦ с использованием “быстрых” реакторов служит успешная и не имеющая зарубежных аналогов эксплуатация промышленного “быстрого” реактора БН-600 на Белоярской АЭС. В 2016 г введён в эксплуатацию 4-й энергоблок с БН-800, изначально ориентированный на отработку технологий замыкания ЯТЦ [18, 22, 23].

Современная инфраструктура замкнутого топливного цикла в нашей стране представлена несколькими предприятиями. С 1977 г. действует завод РТ-1 ПО “Маяк”. Модернизация РТ-1 позволит эксплуатировать его до 2035 г. с возможностью продления этого срока. Завод может перерабатывать в год до 400 т отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов ВВЭР-440, ВВЭР-1000, БН-600, РБМК-1000, транспортных и исследовательских реакторов. За время эксплуатации на заводе РТ-1 переработано более 6000 т ОЯТ. Переработка ОЯТ реакторов на быстрых

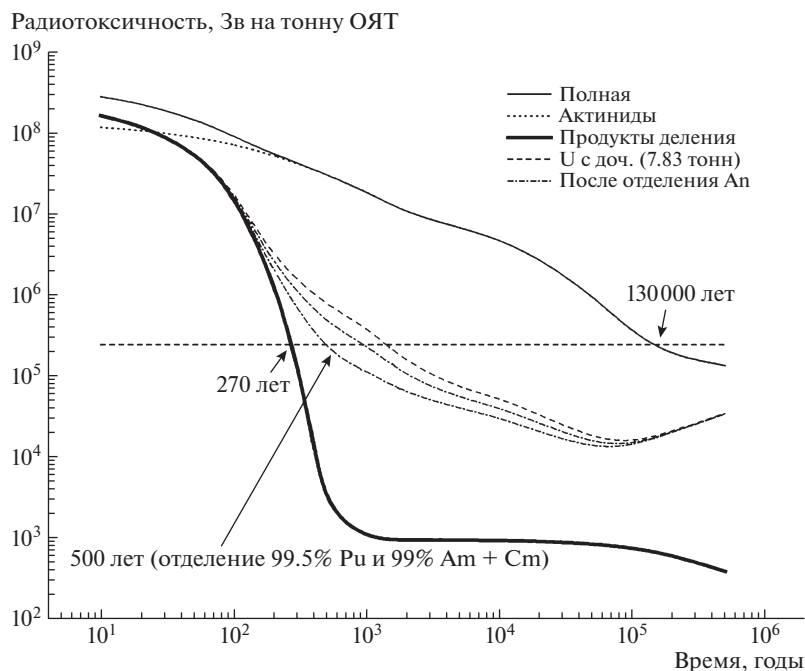


Рис. 1. Изменение радиотоксичности радиоактивных отходов во времени
 Источник: [17].

нейтронах БН-800 пока не проводилась. В 2012 и 2014 г. на заводе успешно переработано 8 тепловыделяющих сборок со смешанным оксидным уран-плутониевым (МОКС) отработавшим топливом БН-600 с выгоранием 73–89 ГВт · сут/т и выдержкой около 20 лет. Существенных потерь плутония в отходы при этом не зафиксировано, содержание плутония в рафинате составило менее 0.1 мг/л, а в нерастворимых остатках плутоний не обнаружен [20, 24].

На Горно-химическом комбинате ГК «Росатом» введены в эксплуатацию завод по производству смешанного оксидного уран-плутониевого (МОКС) топлива для БН-800 и первая очередь (исследовательские горячие камеры) Опытно-демонстрационного центра по переработке ОЯТ ВВЭР-1000. Вторую очередь этого центра, с получением исходных оксидов, пригодных для изготовления МОКС и/или топлива на основе неразделённой и необогащённой смеси регенерированных урана и плутония, допированного обогащённым ураном, планируется ввести в эксплуатацию в 2021 г. [18, 19].

Развитием технологий Опытно-демонстрационного центра может стать экстракционный пурекс-процесс (рис. 2). Он предполагает использование трибутилфосфата как экстрагента; выделение и рециклирование урана, плутония, нептуния; фабрикации топлива из регенерированных делящихся материалов; выделение актинид-лантанидной фракции из рафината с после-

дующим извлечением америция экстракционным или осадительным методом для его дожигания; обращение с РАО 1 класса, содержащими цезий, стронций и другие продукты деления; контролируемое хранение кондиционированных РАО с кюрием и лантанидами до распада с последующей переработкой для извлечения плутония, накопленного при распаде.

На Сибирском химическом комбинате ГК «Росатом» создаётся Опытно-демонстрационный энергетический комплекс (ОДЭК) в составе энергоблока с реактором БРЕСТ-ОД-300 и замыкающего ядерный топливный цикл пристанционного производства, который включает в себя модули переработки облучённого смешанного нитридного уран-плутониевого топлива (СНУП) и фабрикация/рефабрикация для изготовления стартовых твэлов из привозных материалов и твэлов из рециклированных материалов. В настоящее время завершается сооружение модуля фабрикация/рефабрикация ОДЭК для производства СНУП топлива, который планируется ввести в эксплуатацию в 2022 г. В 2024 г. предполагается начать сооружение модуля переработки ОЯТ. На первом из этих модулей будет реализована технология карботермического синтеза, на втором планируется реализовать технологию комбинированной пирохимической и гидрометаллургической переработки СНУП ОЯТ топлива, которая пригодна и для переработки МОКС ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах [23]. Для переработки

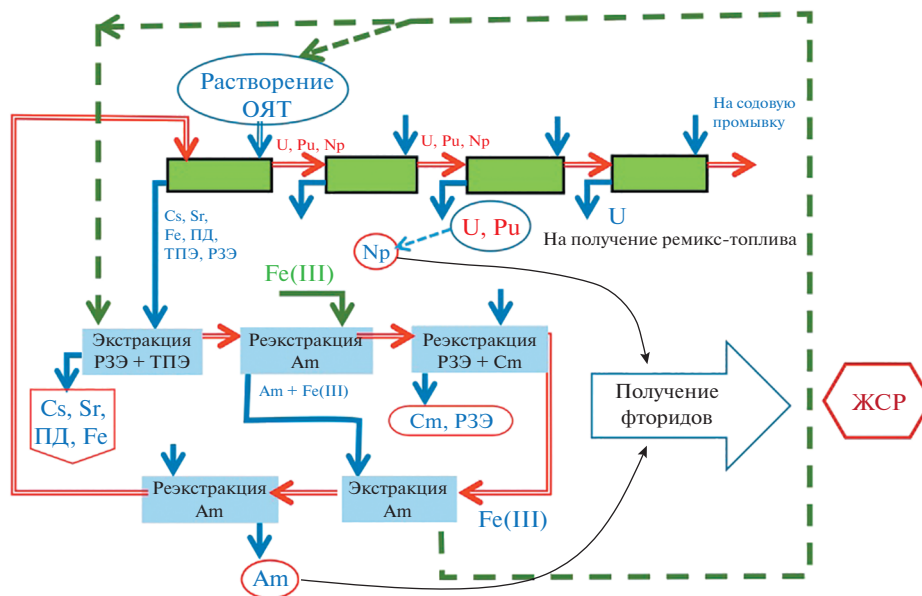


Рис. 2. Принципиальная схема экстракционного “железного” пурекс-процесса
РЗЭ – редкоземельные элементы; ТПЭ – трансплутониевые элементы; ЖСР – жидкосолевой ядерный реактор

СНУП и МОКС ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах с малым временем выдержки разработана комбинированная технология [25], предполагающая совместное выделение урана и плутония, а также её чисто гидрометаллургический вариант. Оба варианта предусматривают выделение и разделение америция и кюрия, получение в качестве целевого продукта смеси оксидов урана, плутония и нептуния, смесей оксидов урана и америция, оксидов урана и кюрия. Как вариант, возможно получение смешанных оксидов урана, плутония, нептуния и америция. Пирохимический передел комбинированной технологии – сегодня в стадии разработки, исследования по гидрометаллургическому переделу комбинированной технологии (рис. 3) – на заключительной стадии.

В качестве резервного варианта завершается разработка и чисто гидрометаллургической технологии переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах. ОДЭК впервые в мире должен продемонстрировать устойчивую работу полного комплекса объектов, обеспечивающих замыкание ЯТЦ. Пристанционный вариант организации топливного цикла позволяет отработать технологии замкнутого ЯТЦ с малым временем внешнего топливного цикла в минимальные сроки в пределах одной площадки. С середины 2030-х годов ожидается внедрение конкурентоспособных реакторов на быстрых нейтронах, переход к двухкомпонентной структуре атомной энергетики и замкнутому ЯТЦ (см. рис. 3).

Замыкание ЯТЦ ставит задачу многократного рециклирования плутония, а значит, и освоения новых технологий производства смешанного уран-плутониевого топлива. Широкие возможности открывает использование СВЧ-излучения для приготовления порошка диоксида урана [26] как основы ядерного топлива из его азотнокислых растворов и соединений урана (триоксид, пероксид, U_3O_8 и др.), в том числе в присутствии органических восстановителей (карбогидразид, ацетгидроксаметовая и аминоксусная кислоты), а также в восстановительной, инертной атмосфере и на воздухе. Результаты исследования гранулометрического состава, морфологии частиц, физико-химических и технологических свойств полученных образцов, определение насыпной плотности, удельной поверхности и массовой доли влаги показывают, что полученные порошки диоксида урана соответствуют нормативным требованиям. При спекании таблеток из спрессованного диоксида урана под действием СВЧ-излучения мощностью 2.1 кВт при 1650°C в течение 2 часов были приготовлены керамические топливные таблетки с плотностью около 10.40 г/см³ и открытой пористостью около 0.25 объёмного %, что также соответствует требованиям.

Разработан метод получения порошков твёрдых растворов диоксидов урана и церия (имитатор америция) с содержанием последнего 3 и 10 масс. %, базирующийся на восстановительной термохимической денитрации их азотнокислых растворов с использованием СВЧ-излучения [27]. Показано, что Ce(IV) образует твёрдый раствор

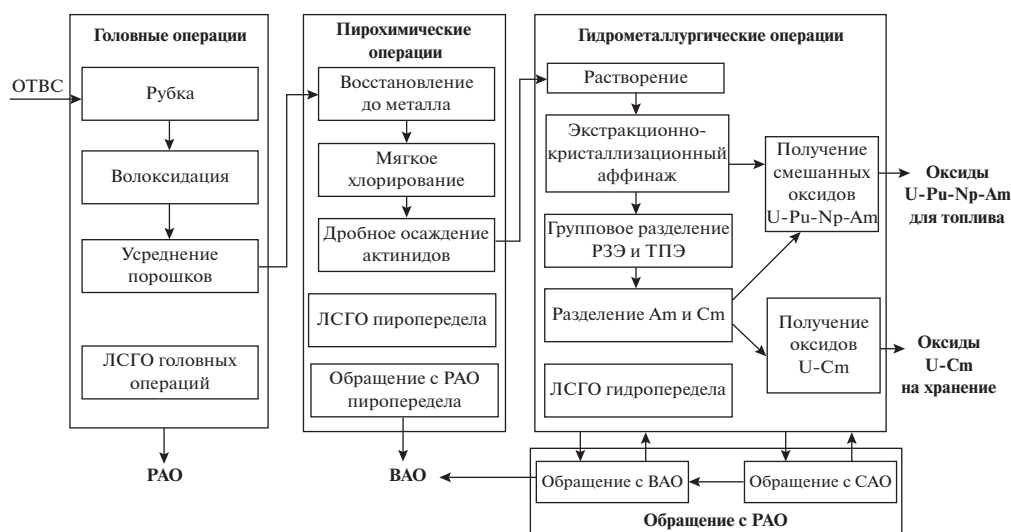


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема комбинированной технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) и смешанного оксидного уран-плутониевого (МОКС) отработавшего ядерного топлива (РН-процесс)

ОТВС – отработавшая тепловыделяющая сборка; ЛСГО – локальная система газоочистки; РАО – радиоактивные отходы

его диоксида в матрице UO_2 со структурой флюорита. Полученные порошки состоят из частиц (гранул), образующих фракции размерностью не более 400 мкм, и долей частиц размерностью менее 25 мкм не более 1 масс. %. Их насыпная плотность и насыпной вес с утряской – 1.8–2.5 г/см³, а полная удельная поверхность не менее 2 м²/г. В связи с планируемым вариантом дожига америция в реакторе БРЕСТ-ОД-300 способ может быть рекомендован к использованию в качестве основного для получения смешанных оксидов урана и америция на модуле переработки ОЯТ опытно-демонстрационного энергокомплеса Сибирского химического комбината.

Методы разделения Am(III) и Cm(III). Важнейшая научно-технологическая задача, требующая решения при реализации замкнутого ЯТЦ и минимизации глубинного захоронения долгоживущих РАО, – групповое выделение изотопов редкоземельных элементов и минорных актинидов (америция и кюрия), а также их разделение между собой. Сложность задачи определяется близостью химических свойств этих элементов.

Вне зависимости от стратегии реализации замыкания ЯТЦ – на основе пурекс-процесса или комбинированной пирохимической и гидрометаллургической технологии, в азотнокислых рафинатах, представляющих собой основную массу высокоактивных радиоактивных отходов, остаются продукты деления, а также изотопы трансурановых элементов (минорные актиниды) – нептуний, америций и кюрий. Содержание минорных актинидов по массе не превышает 0.1% от

ВАО, но именно они (прежде всего америций) при дальнейшем геологическом захоронении представляют наибольшую опасность, поскольку являются долгоживущими и обладают большим тепловыделением. Поэтому замкнутый ЯТЦ должен включать в качестве обязательной стадию разделения исключительно близких по химическим свойствам лантанидов и актинидов, а также разделения америция и кюрия. Выделенный из ВАО америций далее возможно подвергнуть трансмутации в реакторах на быстрых нейтронах. Кюрий – исходный нуклид для производства калифорния-252, который используется в нейтронных источниках в ядерной медицине, фундаментальных исследованиях и в атомной промышленности.

На сегодня общепринята технология разделения актинидов и лантанидов на основе противоточной экстракции в двухфазной системе “водный раствор/органический растворитель” с использованием селективных органических лигандов. Для эффективного выделения минорных актинидов с целью дожига и снижения радиологической опасности захораниваемых ВАО разработаны технологии группового разделения трансурановых и трансплутониевых элементов с использованием экстракционной системы N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (TODGA) – метанитробензотрифторид (Ф-3) (рис. 4). В 2017–2018 гг. на ПО “Маяк” проведены первые “горячие” динамические испытания экстракционной технологии выделения америция и кюрия из реальных ВАО – рафинатов от переработки отработавшего ядерного топлива реакторов БН-600 и ВВЭР-440.

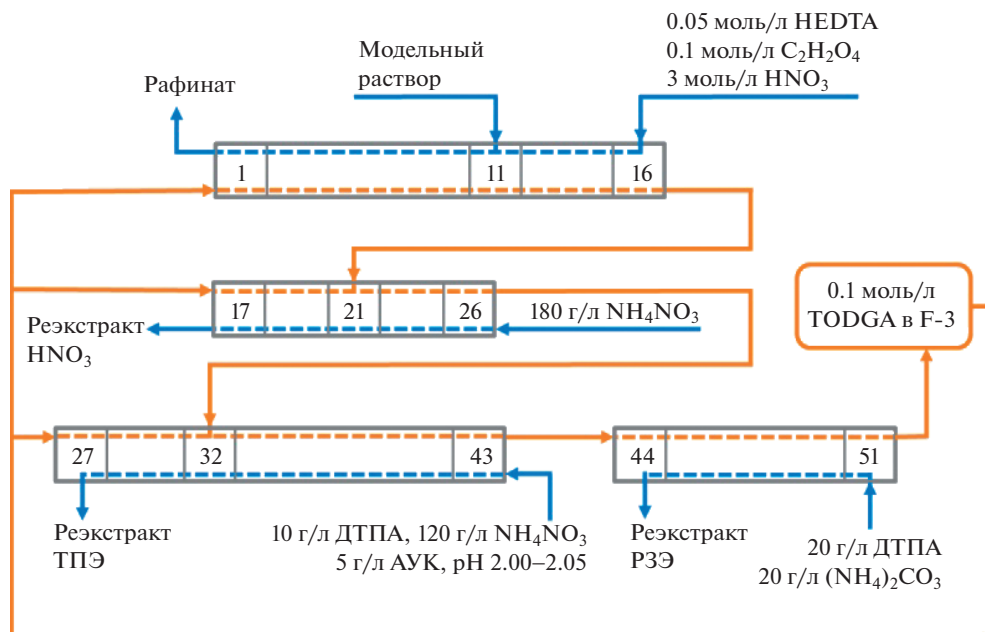


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема выделения концентрата трансплутониевых элементов в экстракционной системе TODGA – Ф-3

В результате достигнуто извлечение 99.9% америция [25].

Для разделения америция и кюрия при фракционировании ВАО специалистами ВНИИМ и МГУ им. М.В. Ломоносова предложена новая экстракционная система на основе несимметричных дигликольамидов (С8-С12 N,N-диоктил-N',N'-дидодецилдигликольамид и С10-С12 N,N-дидецил-N',N'-дидодецилдигликольамид) с непожароопасными разбавителями, не содержащими фтора или хлора.

В ходе исследования экстракционных свойств полученных лигандов было показано, что стехиометрическое количество азотной кислоты экстрагируется во всех системах при равновесном содержании азотной кислоты 3 моль/л. Тип растворителя (тридекан или “Изопар-М”) не оказывает влияния на экстракционные характеристики. Для всех экстракционных систем показана фазовая устойчивость до 50 г/л по неодиму в водной фазе. Образование третьих фаз наблюдается при контакте органических растворов с растворами имитантами ВАО, содержащими палладий(II) и цирконий(VI) свыше 0.6 г/л и 0.7 г/л (для органических фаз на основе С8-С12). Образование третьих фаз при больших содержаниях указанных элементов может быть подавлено за счёт введения водорастворимых комплексонов или октанола-1 в органическую фазу. С ростом температуры от 10 до 50°C коэффициенты распределения падают в 10 раз. Промывка от продуктов деления – палладия(II) и циркония(IV) может быть осу-

ществлена за счёт введения комплексона HEDTA и щавелевой кислоты, соответственно.

Количественная реэкстракция америция и кюрия может быть произведена раствором диэтилентриаминпентауксусной кислоты 10 г/л при pH 2 в присутствии 0.5 моль/л нитрата натрия.

ВНИИМ и Институт физической химии и электрохимии (ИФХЭ) им. А.Н. Фрумкина РАН ведут совместные разработки сорбционно-хроматографической технологии разделения Am и Cm. В результате разработана математическая модель процесса разделения, предложены варианты обращения с отработанным сорбентом.

В 2015 г. на опытно-промышленной установке ПО “Маяк” при участии ИФХЭ РАН проведены пилотные испытания сорбционно-хроматографической технологии разделения америция и кюрия с использованием сульфокатионита. В качестве исходного раствора использовался концентрат редкоземельных и трансплутониевых элементов, полученный из рафината экстракционной переработки ОЯТ ВВЭР-440. Во время испытаний давление в системе не превышало 3 атм. В результате аффинажного процесса было выделено около 9 г чистого Cm и примерно 65 г чистого Am (56% от исходного) с содержанием кюрия менее 0.8% по массе и $^{154,155}\text{Eu}$ – менее 0.1% по активности.

На базе ВНИИМ с использованием концентрата редкоземельных и трансплутониевых элементов, полученного в результате переработки ОЯТ ВВЭР-440, проведена проверка разделения Am и Cm методом высокоэффективной жидкост-

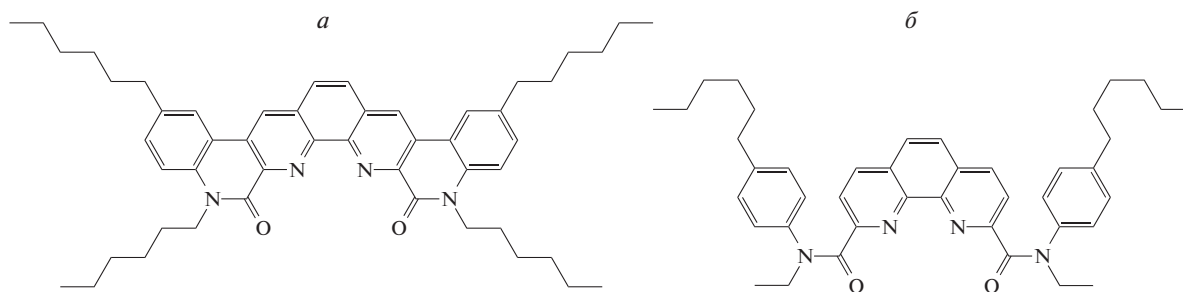


Рис. 5. Базовые структуры диамидов фенантралиндикарбоновых кислот, исследованные для разделения редкоземельных элементов и минорных актинидов, а также америция и кюрия
a – с предорганизованной структурой; *б* – с подвижной структурой

ной хроматографии. В результате получено 1.39 г Am с чистотой более 99.9% (96% от исходного количества). Объединённая фракция Cm содержала 36.4 мг Am (около 2.6% исходного количества). Количество Am в фракциях Am-Eu и Am-Cm не превышало 4% от его исходного количества. Использование монодисперсного сульфокатионита производства ООО “Техносорбент” позволило достичь высокого выхода и чистоты Am-фракции, при этом зоны смешения Am-Cm и Am-Eu оказались незначительными по объёму.

В рамках сотрудничества ГК “Росатом”, компании “Иннопрактика” и МГУ им. М.В. Ломоносова и РАН исследованы различные высокоселективные экстракционные системы для разделения как редкоземельных элементов и минорактинидов, так и америция и кюрия. По результатам суперкомпьютерного моделирования и проведённых затем исследований выявлены экстрагенты (диамида фенантралиндикарбоновой кислоты – рис. 5), которые, по данным теоретического прогноза, должны обладать высокой селективностью в процессах экстракционного разделения трёхвалентных *f*-элементов. Был разработан и осуществлён синтез большой серии соединений этих типов, получены значения факторов селективности при разделении стандартной пары америций/европий $SF_{Am/Eu} \geq 150$ и при разделении пары америций/кюрий $SF_{Am/Cm} \geq 7$, что близко к рекордным значениям, достигнутым на сегодняшний день в мире. Разработан и успешно испытан новый подход к созданию экстракционных систем для разделения актинидов и лантанидов, основанный на применении гидрофильного и гидрофобного лигандов в водной и органической фазах соответственно (стратегия гидрофильно-гидрофобной пары), позволяющий существенно улучшить селективность разделения целевых металлов.

Важно, что предложенные лиганды обладают высокой радиационной и гидролитической

устойчивостью, не теряют своих экстракционных свойств при γ -облучении до доз 500 кГр и при α -облучении до доз порядка 200–300 кГр, процесс экстракции быстрый и полностью обратимый. Кроме того, разработанная экстракционная система пожаровзрывобезопасна.

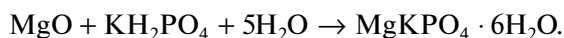
При испытаниях на экстракторах центробежного типа (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина) из азотнокислых растворов, содержащих смесь америция и кюрия (суммарная концентрация 0.11 г/л), удалось выделить в отдельную фракцию не менее 99% америция с чистотой не менее 99.9% (по кюрию). Более того, исходный раствор содержал такие мешающие компоненты, как нитрат аммония (570 г/л), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (10 г/л), аминоксусную кислоту (5 г/л) и примесь плутония. Это не помешало разделению целевых компонентов.

Новые безопасные матрицы для иммобилизации РАО. Ввиду высокой радиационной опасности и химической токсичности высокорadioактивных отходов для последующего хранения их необходимо переводить в более безопасную форму. К настоящему времени до стадии промышленного применения доведена единственная технология – остекловывания ВАО. Она включает в себя процессы сушки, кальцинации, сплавления со стеклообразующими добавками в специальных печах (плавителях) и разлива в канистры для длительного хранения. Технология остекловывания применяется для отверждения нефракционированных ВАО во Франции, России, Великобритании, США и других странах. Чаще всего используют стекло на боросиликатной основе, а в России – на алюмофосфатной основе [28].

Выбор состава матричного материала для иммобилизации ВАО зависит прежде всего от химического состава самих этих отходов, а также от типа применяемого плавителя и другого оборудования, геологических условий дальнейшего хранения и т.п. Чаще всего в этих целях использу-

ются боросиликатные стёкла, которые получают при температурах 1050–1200°C. Они обладают высокой химической и радиационной устойчивостью, хорошими механической прочностью, теплопроводностью, вязкостью. В то же время характеризуются низкой растворимостью по отношению к актинидам, редкоземельным и ряду переходных элементов. Алюмофосфатные стекла, получаемые при меньших температурах (800–1000°C), способны растворять большие количества этих компонентов ВАО, чем боросиликатные стёкла, однако характеризуются более резким изменением вязкости с температурой и обладают меньшей кристаллизационной устойчивостью, а области составов стекла с высокой химической устойчивостью у них меньше.

Известна высокая физико-химическая стабильность в геологической среде природных фосфатных минералов (монацит, апатит), содержащих природный уран и торий в концентрациях, достигающих десятков массовых процентов. Это указывает на перспективность использования синтетических аналогов минералов в качестве матриц для иммобилизации РАО. Прорывные результаты в последние годы [29–31] были получены при исследовании возможности использования кристаллического двойного ортофосфата магния и калия (МКФ) в качестве синтетических матриц для долговременного и экологически безопасного хранения (или захоронения) жидких РАО, в том числе актинид-содержащих отходов. Синтез МКФ-матрицы происходит в водном растворе согласно реакции:



Нетермический процесс (комнатная температура, атмосферное давление) получения МКФ-матриц подобен цементированию и характеризуется незначительными энергозатратами, простой реализации и мобильностью процесса отверждения, а простота аппаратного оформления метода приводит к минимизации “вторичных” РАО. Использование МКФ обеспечивает ряд ощутимых преимуществ: возможность отверждения отходов в широком диапазоне их рН, высокую степень наполнения полученных матриц компонентами РАО, высокую химическую и радиационную устойчивость, а также устойчивость к воздействию низких температур.

* * *

Ядерная энергетика – единственный высококонцентрированный “зелёный” источник электроэнергии, доля которого в мировой выработке, по всей видимости, будет увеличиваться. Согласно сценарию декарбонизации (производство не более 50 г СО₂ на кВт выработанной электроэнергии), к 2040 г. долю ядерной энергетике предпо-

лагается увеличить на 55% – до 4320 ТВт · ч вырабатываемой электроэнергии. Однако реализация ядерного топливного цикла нового поколения должна включать решение проблем накапливающихся радиоактивных отходов, их минимизацию при максимальном использовании потенциала делящихся материалов путём их мультирециклирования. Эта стратегия базируется на двухкомпонентной ядерной энергетике – тепловые реакторы с низким коэффициентом воспроизводства производят дешёвое электричество, а реакторы на быстрых нейтронах с коэффициентом воспроизводства больше 1 обеспечивают топливную базу всей системы и утилизируют ОЯТ тепловых реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bequerel H.* Sur les radiations emises par phosphorescents // Compt. Rend. Acad. Sc. 1896. V. 122. P. 420–421.
2. *Curie P., Sklodowska-Curie M.* Sur une substance nouvelle radioactive contenue dans la peachblende // Compt. Rend. Acad. Sc. 1898. V. 127. P. 175–176.
3. *Curie P., Curie M., Bemond G.* // Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende // Compt. Rend. Acad. Sc. 1898. V. 127. P. 1215–1217.
4. *Debierne A-L.* Sur une nouvelle matière radio-active // Compt. Rend. Acad. Sc. 1899. V. 129. P. 593–595.
5. *Rutherford E.* A radio-active substance emitted from thorium compounds // Philos. Mag. 1900. V. 49. P. 1–14.
6. *Dorn E.* Elektrostatistische Ablenkung der Radiumstrahlen // Abhandl. Naturforsch Ges. 1900. V. 22. P. 1–15.
7. *Вернадский В.И.* Очерки и речи. Т. 1. Пг.: Научхимтехиздат, 1922.
8. *Зайцев Л.Л., Фигуровский Н.А.* Исследования явлений радиоактивности в дореволюционной России. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
9. *Крот Н.Н., Гельман А.Д.* О получении нептуния и плутония в семивалентном состоянии // Доклады АН СССР, 1967. Т. 177. № 1. С. 124–126.
10. *Myasoedov B.F.* New methods of transplutonium element separation and determination // J. All. Comp., 1994. V. 213–214. P. 290–299.
11. *Mikheev N.B., Myasoedov B.F.* Handbook of the physics and chemistry of the actinides // Elsevier Science Publ. 1985. V. 3. P. 347–386.
12. *Колтунов В.С.* Кинетика реакций актиноидов. М.: Атомиздат, 1974.
13. Principles and practices of solvent extraction. Second Edition, Revised and Expanded / Ed. by J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin. New York: Marcel Dekker, 2004.
14. *Виноградов А.П.* Физико-химические методы контроля производства урана // Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

15. IAEA Power Reactor Information System. <https://pris.iaea.org/pris/>
16. *Ceyhan M., Lee J.S.* Proceedings of the international conference on management of spent fuel from power reactors. IAEA, Vienna, 2006.
17. IAEA: Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, 2004.
18. *Khapersaya A., Kruykov O., Ivanov K.* SNF management in Russia: Status and future development. International Conference on the Management of Spent Fuel from Nuclear Power Reactors: Learning from the Past, Enabling the Future. IAEA-CN-272/53, 2020, Paper ID #25, p. 93–98.
19. *Fedorov Yu.S., Baryshnikov M.V., Bibichev B.A. et al.* Multiple recycle of REMIX-fuel based on reprocessed uranium and plutonium mixture in thermal reactors // Global 2013, Salt Lake City, Utah, September 29–October 3, 2013.
20. *Sheremet'ev A., Koulupaev D.* Experience and prospects of spent nuclear fuel reprocessing at Mayak. Management of spent fuel. From nuclear power reactors. Learning from the past, enabling the future. Proceedings of an International Conference IAEA-CN-272/53, 2020, Paper ID #53, p. 161–166.
21. *Пономарёв-Степной Н.Н.* Двухкомпонентная ядерная энергетическая система с замкнутым ядерным топливным циклом на основе БН и ВВЭР // Атомная энергия. 2016. Т. 120. № 4. С. 183–191.
22. *Адамов Е.О., Джалавян А.В., Лопаткин А.В. и др.* Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. // Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 6. С. 319–330.
23. Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами / Под общ. ред. Е.О. Адамова. М.: НИКИЭТ, 2020.
24. *Kolupaev D., Logunov M., Shadrin A.* Used mixed oxide fuel reprocessing at RT-1 plant // Procedia Chemistry. 2016. V. 21. P. 198–202.
25. *Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Maslennikov A.G. et al.* PH Process as a Technology for Reprocessing Mixed Uranium–Plutonium Fuel from BREST-OD-300 Reactor // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 3. P. 271–279.
26. *Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S. et al.* Preparation of Powdered Uranium Oxides by Denitration of Nitric Acid Uranium Solutions Using UHF Radiation // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 1. P. 1–4.
27. *Kulyako Y.M., Vinokurov S.E., Trofimov T.I. et al.* Preparation of Solid Solutions of Uranium and Cerium Oxides from Their Nitric Acid Solutions Using Microwave Radiation // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 6. P. 661–664.
28. *Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Giere R., Lumpkin G.R.* Nuclear Waste Forms. Energy, Waste and the Environment. // A Geological Perspective, Geological Society, Special Publication. 2004. V. 236. P. 37–63.
29. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F.* Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nuclear Engineering and Technology. 2019. V. 51. № 3. P. 755–760.
30. *Kulikova S.A., Belova K.Y., Vinokurov S.E., Tyupina E.A.* Conditioning of Spent Electrolyte Surrogate LiCl-KCl-CsCl Using Magnesium Potassium Phosphate Compound // Energies. 2020. V. 13. № 8. P. 1963–1985.
31. *Lizjin A.A., Yandaev D.M., Shadrin A.Yu. et al.* Radiation and Chemical Stability of a Magnesium-Phosphate Matrix for ¹⁴C Immobilization // Radiochemistry. 2020. V. 62. № 1. P. 131–137.