

УДК 282.251.2  
© 1998

## ОДНОЦИКЛИЧНАЯ СХЕМА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА АЭС С СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКОЙ РЕЭКСТРАКТА УРАНА

*М.В. Гладышев, Е.Г. Дзекун, П.Ю. Родченко, Г.А. Лелюк,  
В.А. Боровинский, Л.М. Рамазанов, И.П. Дьяков  
Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»*

*Б.Я. Зильберман, С.Л. Титов, Ю.С. Федоров, Н.Н. Богусевич, Ю.А. Копейкин  
г. Санкт-Петербург, НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»*

*В.В. Ревакин, Е.С. Гиткович, В.П. Варыханов  
Россия, г. Москва, ГНЦ РФ – ВНИИНМ*

*А.К. Нардова, В.П. Горovenko  
Россия, г. Москва, ВНИИХТ*

Проведена комплексная стендовая проверка на реальном растворе одноциклического процесса экстракционной переработки ОЯТ ВВЭР-440 с использованием 30% ТБФ. Цикл экстракции включает в себя извлечение U, Pu, Np и Tc, восстановительное отделение Pu и Tc от Np и U, а также реэкстракцию Np в качестве барьерной операции перед реэкстракцией урана с рефлексированием Np через головной экстрактор. Завершающей операцией схемы является извлечение <sup>106</sup>Pu из реэкстракта урана на селективном сорбенте.

Показано, что конечный урановый продукт соответствует кондициям по содержанию плутония и гамма-излучающих продуктов деления. Отмечено также, что содержание гамма-излучателей в свежеполученных реэкстрактах определяется дочерними актинидами.

Повышение выгорания ядерного топлива атомных электростанций на определенном этапе развития привел к осложнениям в процессе его переработки на базе Пурекс-процесса из-за возросших количеств не только плутония, но и нептуния с технецием, взаимно влияющих друг на друга в процессе экстракционной переработки ОЯТ. Это потребовало проведения ряда исследований по усовершенствованию технологического процесса, доведенных до стадии комплексных технологических испытаний на реальном продукте.

При разработке схемы использовался опыт переработки облученного природного урана на радиохимическом заводе ПО «Маяк». Помимо единственного расширенного цикла экстрак-

ции, этот процесс включал в себя доизвлечение гамма-излучающих продуктов деления из реэкстракта урана на селективных органических сорбентах взамен II уранового экстракционного цикла.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований процесса в защитных камерах лаборатории радиохимического завода был смонтирован экстракционный стенд с производительностью по экстрагенту в головном экстракторе 1 л/ч. В качестве основного оборудования использовались главным образом лабораторные смесители-отстойники с пульсационным перемешиванием. В пер-

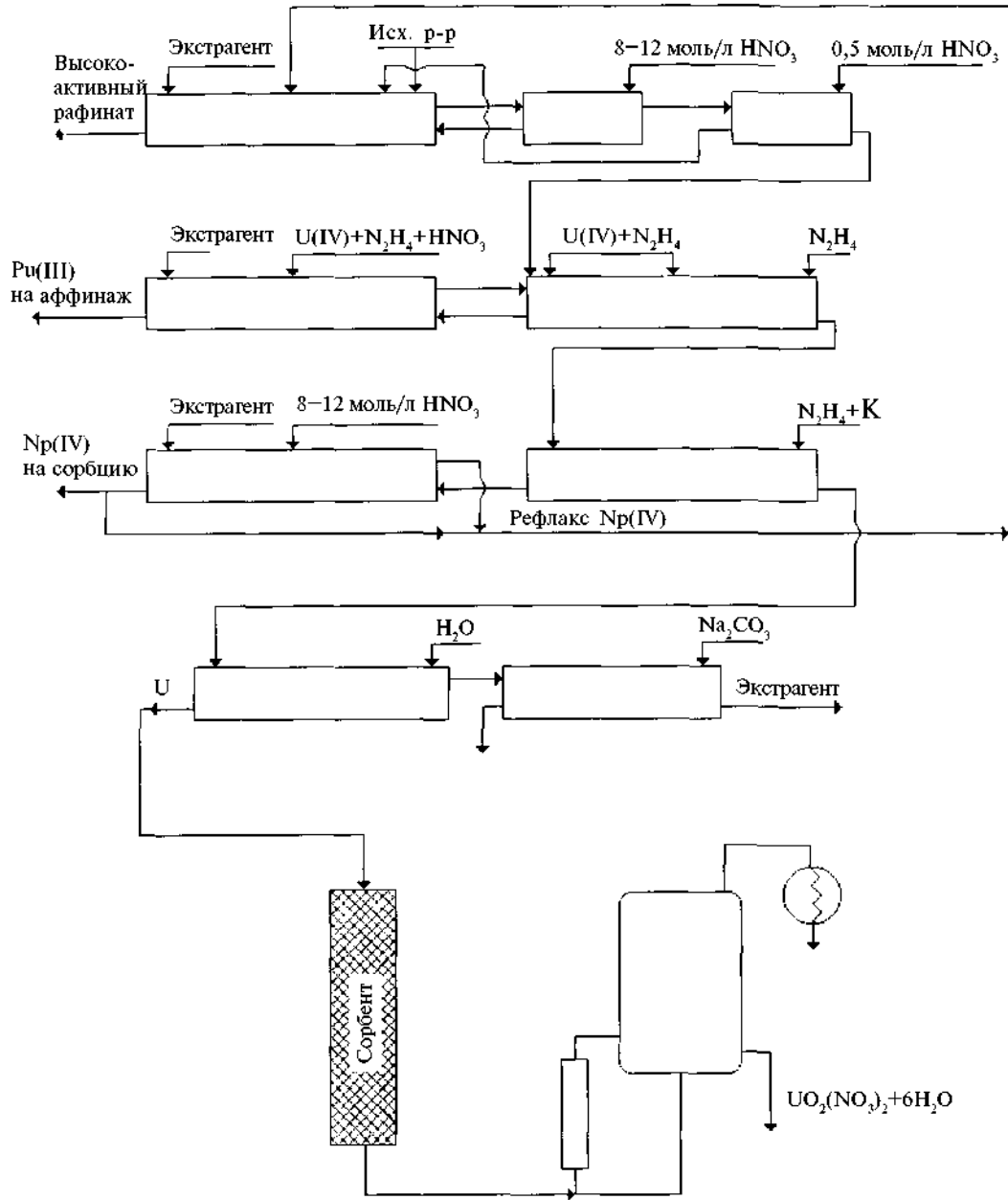


Рис. 1. Одноциклическая схема переработки ОЯТ АЭС с рефлаксом нептуния по водной фазе (К – комплексообразователь)

вой серии опытов восстановительная реэкстракция плутония осуществлялась в блоке одноступенчатых центробежных экстракторов безнапорного типа.

Испытания проводились в непрерывном режиме циклами с продолжительностью не менее 5 суток. Пробы технологических продуктов отбирались 1 раз в 6 часов и анализировались по методикам действующего производства.

Выгорание ОЯТ ВВЭР-440 составляло 27–38 ГВт-сут/т. Исходный раствор подавался из действующего производства; общее количество переработанного раствора составило около 300 л (~80 кг ОЯТ). В качестве экстрагента использовался 30% ТБФ в РЭД-1 (смесь предельных углеводородов  $C_{12}-C_{15}$ ). Работе на реальном продукте предшествовал достаточно большой период испытаний на модельных растворах.

Технологическая схема стенда (первый вариант) представлена на рис. 1. Она предусматривает совместную экстракцию урана, плутония, нептуния и большей части технеция с последующей двухзональной промывкой экстракта, а также последующее отделение U и Np от Pu и Tc на стадии восстановительной реэкстракции при использовании в качестве восстановителя избытка урана (IV) в присутствии гидразиннитрата, которая осуществлялась в первоначальном варианте в центробежных экстракторах. Для создания необходимой кислотности экстракта плутония, обеспечивающей полное восстановление нептуния до четырехвалентного состояния при одновременном подавлении каталитического окисления гидразина азотной кислотой, в середину зоны вспомогательной экстракции урана из плутониевого продукта вводился сильноокислый раствор урана (IV) [1].

Последующая реэкстракция нептуния проводилась при повышенной температуре (55–60 °С) в присутствии Трилона Б в качестве комплексообразователя, а также нитрата гидразина с целью повышения очистки от  $^{106}\text{Ru}$  и остаточных количеств плутония. Нептуний рефлексировался через головной экстрактор первоначально с водной фазой, а во второй серии

испытаний – с органической фазой от операции вспомогательной экстракции.

Далее по схеме следовали реэкстракция урана и карбонатная промывка оборотного экстрагента. Окончательная очистка урана осуществлялась путем пропускания его экстракта при 60 °С через сорбент, селективно поглощающий рутений из азотнокислых растворов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показатели процесса приведены в табл. 1. Из нее следует, что предполагаемый процесс обеспечивает достаточную очистку урана от гамма-излучающих продуктов деления и от плутония. Вместе с тем, эффективность восстановления плутония в центробежных экстракторах оказалась недостаточной, и слишком большая нагрузка в этом плане легла на операцию реэкстракции нептуния, которая по своему смыслу должна оставаться лишь барьерной.

Значительные трудности встретились при проведении собственно реэкстракции Np (IV), как было установлено позднее, – вследствие его взаимодействия с уранилнитратом при экстракции в области высокого насыщения органической фазы [2]. Для лучшего понимания картины на вспомогательном стенде был проведен специальный опыт на модельных растворах по вытеснительной реэкстракции нептуния, результаты которого представлены в табл. 2. Присутствие тория-232 имитирует торий-228, сопутствующий нептунью (IV) на большинстве стадий переработки ОЯТ [3]. Из этих данных следует, что в вытеснительном процессе торий легко реэкстрагируется, тогда как нептуний, обладающий в отсутствие урана равными коэффициентами распределения, накапливается в экстракторе. Поэтому для его реэкстракции необходимо применение эффективных комплексообразователей в сочетании с гидразиннитратом, что в совокупности препятствует рефлексированию нептуния через головной экстрактор с водной фазой.

В связи с этим был разработан и испытан второй вариант технологической схемы

Таблица 1

Показатели одноцикличной схемы переработки ОЯТ ВВЭР-440 с реэкстракцией плутония в центробежных экстракторах. Выгорание топлива 29 ГВт-сут/т.

Наименование раствора	Концентрация основных компонентов				
	U г/л	Pu мг/л	Np мг/л	<sup>106</sup> Ru МБк/л	HNO <sub>3</sub> моль/л
Исходный раствор	240	1800	46	3·10 <sup>5</sup>	2,9
Высокоактивный рафинат	0,003	0,1	0,08	—	3,3
Экстракт U, Pu, Np, Tc	89	—	—	32	—
Реэкстракт Pu	0,05	4640	0,05	60	1,9
Экстракт U и Np	87	—	—	6	—
Реэкстракт Np (без рефракса)	0,03	0,07	650	32	1,4
Экстракт U	81	—	—	2	—
Реэкстракт U	78	1,3·10 <sup>-3</sup>	0,04	0,6	0,06
Урановый продукт (после сорбционной очистки)	78	—	—	0,07	0,06

Таблица 2

Поведение нептуния и тория при вытеснительной реэкстракции. Температура – 60 °С; экстрагент – 30% ТБФ.

Номер ступени	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вводимые потоки									
Относит. расход	100			7					4
Фаза	орг.			водн.					водн.
U, г/л	86			470					0
HNO <sub>3</sub> , моль/л	—			0,75					0
Равновесные концентрации									
U водн., г/л	92	98	106	250	250	265	250	245	235
U орг., г/л	89	91	96	121	118	119	123	114	108
HNO <sub>3</sub> водн., моль/л	0,64	0,81	0,92	0,79	0,82	0,75	0,70	0,66	0,60
Np водн., г/л	24	21	21	18	16	21	17	18	14
Th водн., г/л	24	8,5	3,5	1,5	0,5	—	—	—	—

(рис. 2, табл. 3) с реэкстракцией плутония в смесителях-отстойниках; при этом было уделено внимание поведению технеция в данной операции и установлено, что его полное восстановление и устойчивость режима обеспечивается при отношении  $U(IV) : Pu \sim 10$ .

В данном варианте рефлаксивание нептуния осуществлялось с органической фазой. Это позволило увеличить поток реэкстрагента нептуния (IV) и применить для его реэкстракции более эффективный комплексообразователь, не препятствующий, однако, повторной экстракции нептуния (IV) и урана (IV) при повышении кислотности. Такое рефлаксивание не вызвало затруднений и с извлечением компонентов в головном экстракторе, в отличие от первого варианта схемы.

Реэкстракция из отбираемой части органического потока осуществлялась эпизодически

вне «горячего» стенда. Следует отметить, что в случае получения нептуния в качестве продукта (а не радиоактивного отхода) требуется последующая сорбционная очистка нептуния от тория-228, что позволяет снизить реальную мощность экспозиционной дозы продукта в 8–10 раз [3].

В обоих вариантах схемы был получен реэкстракт плутония с концентрацией 4,5–5 г/л, что вполне достаточно для проведения аффинажа, который в отсутствие нептуния в продукте превращается в рутинный процесс.

Реэкстракция нептуния при повышенной температуре в присутствии гидразина позволила в обоих вариантах схемы обеспечить очистку урана от плутония и радиорутения с коэффициентами более  $10^6$  за один цикл благодаря максимальному вымыванию радионуклидов в ходе упомянутой операции и удержанию

Таблица 3

Показатели одноциклической схемы переработки ОЯТ ВВЭР–440 с реэкстракцией плутония в смесителях-отстойниках. Выгорание топлива 38 ГВт-сут/т.

Наименование раствора	Концентрация основных компонентов					
	U г/л	Pu мг/л	Np мг/л	Tc мг/л	<sup>106</sup> Ru МБк/л	HNO <sub>3</sub> моль/л
Исходный раствор	210	2200	62	172	4·10 <sup>5</sup>	3,0
Высокоактивный рафинат	0,01	0,18	0,03	6,0	—	3,5
Экстракт U, Pu, Np, Tc	86	—	—	—	25	—
Реэкстракт Pu	0,03	4900	1,5	340	68	1,5
Экстракт U и Np	85	—	—	—	3,6	—
Рафинат от извлечения Np	0,002	0,4	0,1	0	20	2,6
Экстракт Np	45	—	620	—	0,14	—
Экстракт U	70	—	—	—	0,5	—
Реэкстракт Np	0,6	0,03	2300	1,0	0,6	0,9
Реэкстракт U	80	7·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,5	0,14	0,06
Карбонатный промывной раствор	0,04	0,1	—	—	7	—
Урановый продукт (после сорбционной очистки)	80	7·10 <sup>-4</sup>	—	—	0,022	0,06

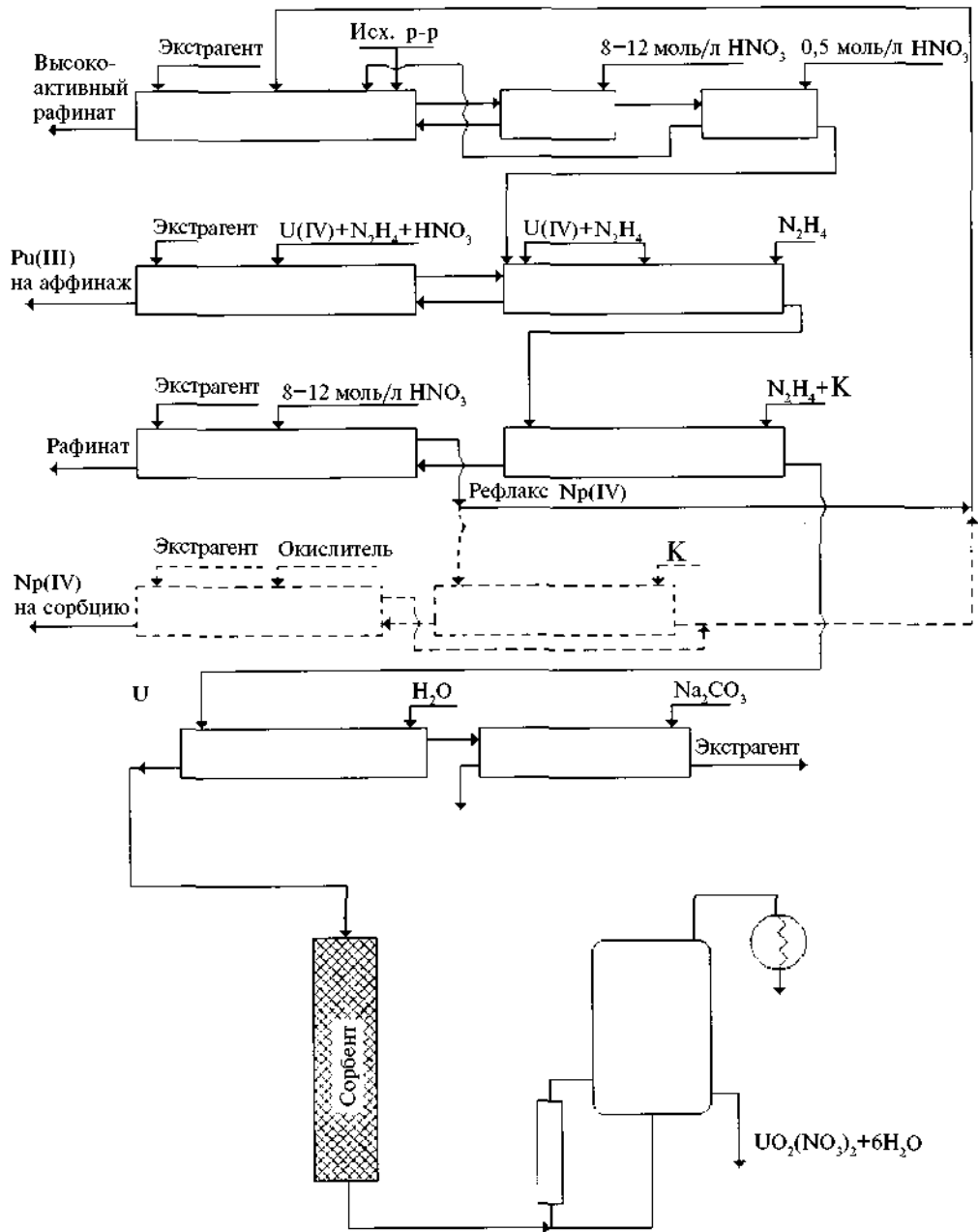


Рис. 2. Одноциклическая схема переработки ОЯТ АЭС с рефлексом непутия по органической фазе (К – комплексообразователь)

Таблица 4

Сравнительные показатели по распределению гамма-излучающих продуктов деления (мкР на 1 кг урана) в 1 цикле и одноциклическом процессе с рефлексом нептуния при использовании свежего и производственного экстрагента. Для сравнения приведена суммарная гамма-активность с учетом излучения дочерних актинидов.

Экстрагент – 30% ТБФ в РЭД-1

Наименование раствора	Удельная активность, мкР/с-кг U					
	Свежий экстрагент		Производственный экстрагент		В действующем производстве	
	ПД	Σ	ПД	Σ	ПД	Σ
Исходный раствор	1,6·10 <sup>4</sup>		2·10 <sup>4</sup>		2·10 <sup>4</sup>	
Экстракт U, Pu, Np, Tc	0,21	2,6	0,23	2,8	0,22	2,8
Реэкстракт Pu	0,15	0,43	0,12	0,46	0,13	0,46
Экстракт U и Np	0,07	2,2	0,10	2,3	—	—
Экстракт U	0,01	0,11	0,08	0,17	0,10	0,19
Реэкстракт U	2,4·10 <sup>-3</sup>	0,10	2,5·10 <sup>-3</sup>	0,10	0,03	0,125
Экстрагент на карбонатную промывку	0,007	0,007	0,07	0,07	0,06	0,06
Урановый продукт (после сорбционной очистки или II цикла действующего производства)	3·10 <sup>-4</sup>	0,08	5·10 <sup>-4</sup>	0,08	6·10 <sup>-4</sup>	0,08

остаточных их количеств в органической фазе при реэкстракции урана. Столь высокие показатели очистки позволили заменить II урановый цикл селективной сорбцией рутения из уранового реэкстракта с очисткой урана еще в 5–8 раз. Таким образом, интегральный коэффициент очистки от <sup>106</sup>Ru составил суммарно ~10<sup>7</sup>, а от всех гамма-излучателей – ~3·10<sup>8</sup> (табл. 4), при конечном содержании плутония в уране менее 10 мкг на 1 кг урана (10 ppb), что не уступает показателям двухциклической схемы действующего производства по переработке ОЯТ АЭС.

В виду того, что основные результаты были получены на свежеприготовленном экстрагенте, был проведен контрольный опыт с использованием производственного экстрагента после достаточно длительной его эксплуатации, и показатели были сопоставлены с производ-

ственными (табл. 4). Полученные данные по измерению мощности экспозиционной дозы (МЭД в микрорентгенах в расчете на 1 кг урана) подтверждают высокую эффективность дополнительной восстановительной операции в I цикле по очистке от <sup>106</sup>Ru, благодаря его удержанию в экстрагенте при реэкстракции урана независимо от гамма-фона экстрагента после проведения данной операции.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что МЭД реэкстракта урана определяется, главным образом, не продуктами деления, а дочерними актинидами [3], в данном случае <sup>237</sup>U. Далее во времени в этом продукте начинается нарастание активности дочерних <sup>228</sup>, <sup>234</sup>Th так, что столь высокая очистка от ПД на практике оказывается нерациональной. Следует отметить также, что оторвавшиеся от материнского урана дочерние изотопы тория тя-

готеют к потоку нептуния, рефлаксируясь вместе с ним. Это, в сочетании с  $^{239}\text{Np}$ , и определяет МЭД всех промежуточных органических потоков. В производственном процессе (без рефракса нептуния) этот эффект также присутствует, хотя и в меньшей степени [3].

Данная технологическая схема наиболее близка к схеме действующего завода «THORP» [4]. Хотя схема была разработана и испытана в середине 80-х годов, она не утратила своей значимости и в настоящее время. Если исключить рефлаксивание нептуния, потерявшее актуальность, то нетрудно убедиться, что при незначительно отличающейся структуре данная схема обеспечивает более высокие и надежные показатели как по очистке плутония от нептуния, так и по очистке урана от плутония и гамма-излучателей за счет преобразования так называемой «барьерной промывки» в полноценную операцию реэкстракции нептуния непосредственно в 1 цикле. В этом плане она превосходит показатели заводов UP-3 и UP-2 (Франция), будучи в достаточной мере

равноценной в части разделения плутония и нептуния [5]. К сожалению, изменение ситуации в атомной промышленности СССР во второй половине 80-х годов не позволило реализовать эту схему в промышленном масштабе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зильберман Б.Я., Ревякин В.В., Рамазанов Л.М. и др. Патент РФ 2066489 (1993).
2. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S. Proc. of the Intern. Solv. Extr. Conf. (ISEC'90) Part A, Elsevier. — Amsterdam. — 1992. — P.285–290.
3. Zilberman B.Ya., Mosyazh V.M., Starchenko V.A.// J. Radioanal. Nucl. Chem. — v.143. — 1990. — №1. — P.67–72.
4. Philips C. Proceed. of the Intern. Conf. «Waste Management'92» /Tucson(USA), 1992/. DOE. — 1992. — v.2. — P.1041–1045.
5. Bernard C., Miquel P., Viala M., Kawakatsu T. Proc. of the Third Intern. Conf. on Fuel Reprocess. & Waste Manag. (RECOD'91) /Sendai (Japan) 1991/. P.83.

#### Послесловие

22 декабря 1998 года исполнится 50 лет радиохимическому заводу ПО «Маяк», на котором был получен первый оружейный плутоний для атомной бомбы. Этой статьей авторы отдают дань уважения и памяти всем тем, кто стоял у истоков зарождения промышленной радиохимии, кто своим самоотверженным трудом создавал ядерный щит нашей державы.