

УДК 542.61:621.039

© 2008

**РАЗРАБОТКА И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
КОМПЛЕКСНОЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ
ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ФГУП “ПО “МАЯК”**

*М.В. Логунов, Е.Г. Дзекун, А.С. Скобцов, А.И. Курочкин, Ю.В. Глаголенко, С.И. Ровный
Россия, г. Озерск, ФГУП “ПО “Маяк”*

В.Н. Романовский, В.М. Есимантовский

Россия, г. Санкт-Петербург, ФГУП НПО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”

Представлены результаты опытно-промышленных испытаний 1996–1998 гг., в результате которых на ФГУП “ПО “Маяк” была создана комплексная схема фракционирования жидких высокоактивных отходов, включающая экстракционное выделение фракции цезий-стронций в системе на основе хлорированного дикарболлида кобальта и концентрирование из полученных рафинатов группы трансплутониевых и редкоземельных элементов методом оксалатного осаждения. В ходе испытаний было переработано 305 м³ ВАО, длительное время хранившихся в емкостях-хранилищах и содержащих более 18,4 МКи бета-излучателей. Выделено в концентраты и передано на остекловывание около 17,6 МКи бета-, а также 31 кКи альфа-нуклидов.

В начале 2008 г. после исчерпания ресурсов экстрагента на основе хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) на ФГУП “ПО “Маяк” была закрыта программа фракционирования жидких высокоактивных отходов радиохимического производства (ВАО), которая в периодическом режиме осуществлялась с 1996 г. В связи с этим представляет интерес рассмотреть основные этапы ее осуществления, подвести итоги, сделать выводы на будущее.

Фракционирование ВАО может иметь своей целью реализацию одной из двух задач - выделение и концентрирование долгоживущих радионуклидов с последующим их отвержением (захоронением), а также выделение и очистка отдельных радионуклидов или групп радионуклидов, представляющих интерес для науки и промышленности.

Разработка новых экстракционных технологий, направленных на извлечение и очистку наиболее важных групп радионуклидов - таких как осколочные цезий и стронций, трансплутониевые (ТПЭ) и редкоземельные элементы

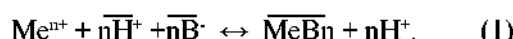
(РЗЭ), - была начата на ФГУП “ПО “Маяк” с 1980 г. На первых порах отраслевыми институтами были предложены технологии на основе фосфорорганических кислот (ВНИИНМ), краун-эфиров (ВНИИХТ) и полиэдрального карборанового комплекса - дикарболлида кобальта (НПО РИ).

Последняя технология в ходе развития и совершенствования получила определенный приоритет.

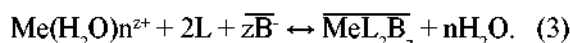
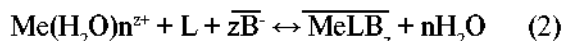
Экстракционная способность иона дикарболлида кобальта $[(\pi-(3)-1,2-C_2V_9H_{11})_2Co]$ в органических разбавителях по отношению к цезию была обнаружена чешскими специалистами в середине 1970-х гг. [1, 2]. Первое испытание экстракционной системы на основе карборана было проведено в НПО РИ при использовании в качестве растворителя смеси нитробензола с четыреххлористым углеродом [3]. Почти одновременно было установлено, что присутствие полиэтиленгликолей (ПЭГ) в экстракционной системе на основе дикарболлида кобальта вызывает синергетический эффект в отношении

щелочноземельных элементов, достигающий в разных условиях 1000 и более [4]. Таким образом, смешанный экстрагент позволяет извлекать не только цезий, но и стронций.

Анион дикарболлида кобальта не имеет свободной пары электронов для образования устойчивой связи с катионом. Поэтому его соли диссоциируют как в воде, так и в полярных органических растворителях. Экстракция цезия, соответственно, протекает по ионообменному механизму [5]:



В соответствии с последними представлениями о природе синергетического эффекта уравнения экстракции стронция можно представить следующим образом:

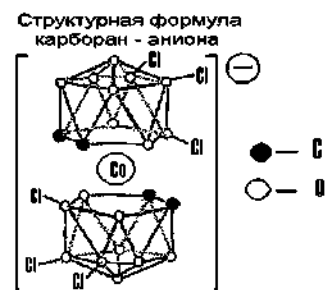


Таким образом, основная роль ПЭГ состоит в дегидратации и гидрофобизации экстрагируемого катиона. Впрочем, существует также точка зрения, что полиэтиленгликоли, являясь неионогенными поверхностно-активными веществами в органическом разбавителе, возможно, образуют коллоидные частицы, адсорбирующие ионы металлов [6].

Развитие данной системы привело к синтезу хлорированного дикарболлида кобальта, который с практической точки зрения являлся более приемлемым экстрагентом, нежели исходный карборан. Атомы хлора замещают протоны у атомов бора в положениях 8, 9, 12, 8', 9', 12'. Преимуществом ХДК перед исходным соединением являются его более низкие потери за счет растворимости в водной фазе и высокая радиационная устойчивость [5]. В качестве синергетной добавки было предложено использовать производные полиэтиленгликолей, например, *n*-нонилфенилполиэтиленгликоль (торговая марка Словафол-909), более устойчивый к воздействию радиации и мало растворимый в воде. Структурные формулы активных веществ представлены на рис. 1.

На основании имевшихся экспериментальных данных к концу 1970-х гг. был разработан первый вариант технологической схемы на ос-

Эмпирическая формула ХДК - $[(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_8\text{Cl}_6)_2 \text{Co}]^-$



Структурная (узловая) формула ПЭГ

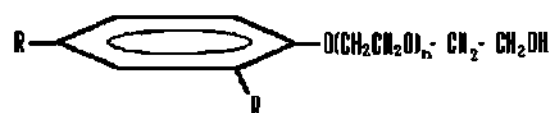


Рис. 1. Формулы активных органических веществ

нове ХДК для комплексного извлечения стронция и цезия, испытания которого были проведены в 1979 г. в "горячих" камерах Гатчины [7].

Дальнейшее совершенствование экстрагента, прежде всего, касалось состава разбавителя. Четыреххлористый углерод был заменен на гексахлорбутадиев, нитробензол на ортохлорнитробензол, а позднее эти высокотоксичные и коррозионно опасные компоненты были заменены на метанитротрифторметилбензол (Ф-3), обеспечивающий оба требуемых свойства разбавителя – достаточно высокую плотность для эксплуатации в экстракционных аппаратах типа смеситель-отстойник и высокую растворимость ХДК в органической фазе.

В конце 1980-х гг. экстракционная система, содержащая 0,06–0,15 моль/л ХДК, 2–3 % Словафола-909 в Ф-3 прошла укрупненную опытную обкатку на ФГУП "ПО "Маяк". Всего было переработано 65 м³ рафинатов первого экстракционного цикла регенерации ОЯТ, содержащих ≤4 моль/л азотной кислоты. Реэкстракцию целевых элементов проводили раздельно – стронция 50–100 г/л растворами гидразина в 2 моль/л азотной кислоте, а цезия – 6 моль/л азотной кислотой с добавками гидразина и диметилформамида (ДМФА). Прямой выход в реэкстракты составил около 99 %

стронция-90 и 97 % цезия-137 [8]. Успешное проведение испытаний позволило приступить к созданию опытно-промышленной экстракционной установки фракционирования ВАО.

В связи с известными событиями начала 1990-х гг. потребности России в радионуклидах резко снизились. Однако актуальность работ по фракционированию даже возросла в связи с развертыванием программы переработки ранее накопленных ВАО. Основным объектом фракционирования представлялись сильнозасоленные кислые растворы, не подлежащие прямому отверждению по существующей технологии на печи типа ЭП-500 из-за сложности состава и выведенные на длительное хранение. Типичные составы растворов, предполагаемые к переработке, приведены в табл. 1. Всего к середине 1990-х гг. растворов такого типа на ФГУП "ПО "Маяк" было накоплено около 4300 м³. Они хранились в 12 емкостях объемом по 300 м³ и в одной емкости объемом 1500 м³.

Основной задачей фракционирования

стала переработка ВАО с выделением долгоживущих радионуклидов для последующего остекловывания и переводом рафинатов, содержащих основную массу солей, в разряд среднеактивных отходов (САО) (≤ 1 Ки/л по β -нуклидам). Согласно действовавшему в то время нормативным документам такой класс отходов мог быть направлен в водоем В-9 (Карачай), представляющий собой хранилище открытого типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратурное оформление и порядок проведения испытаний

Монтаж опытно-промышленной установки фракционирования ВАО, получившей условное наименование УЭ-35, был завершен в 1995 г. Экстракционная часть установки, приведенная на рис. 2, была максимально адаптирована для существующих и перспективных экстракционных систем [9].

Таблица 1

Химический и радиохимический составы выдержанных растворов

Компонент	Единица измерения	Содержание компонента в емкости			
		1	2	3	4
Cs-137	Бк/л·10 ⁻¹⁰	53	56	65	105
Cs-134	Бк/л·10 ⁻¹⁰	4,0	4,3	3,0	4,0
Eu-154	Бк/л·10 ⁻¹⁰	1,4	1,3	1,8	2,5
Ru-106	Бк/л·10 ⁻¹⁰	2,7	3,0	1,3	3,0
$\Sigma \beta$ -активность	Бк/л·10 ⁻¹⁰	190	155	160	220
Железо	г/л	4,0	4,0	9,0	3,0
Хром	г/л	0,2	0,2	1,0	1,0
Никель	г/л	2,0	1,6	4,0	1,0
Алюминий	г/л	10,0	10,0	10,0	6,0
Марганец	г/л	2,0	3,0	4,0	1,0
Кальций	г/л	0,3	0,3	0,3	0,3
Свинец	г/л	0,1	0,1	0,1	0,1
Натрий	г/л	10,0	10,0	25,0	8,0
Сумма РЗЭ	г/л	2,0	2,0	2,8	2,0
ΣNO_3^-	г/л	370	367	436	378
HNO_3	г/л	176	189	214	252

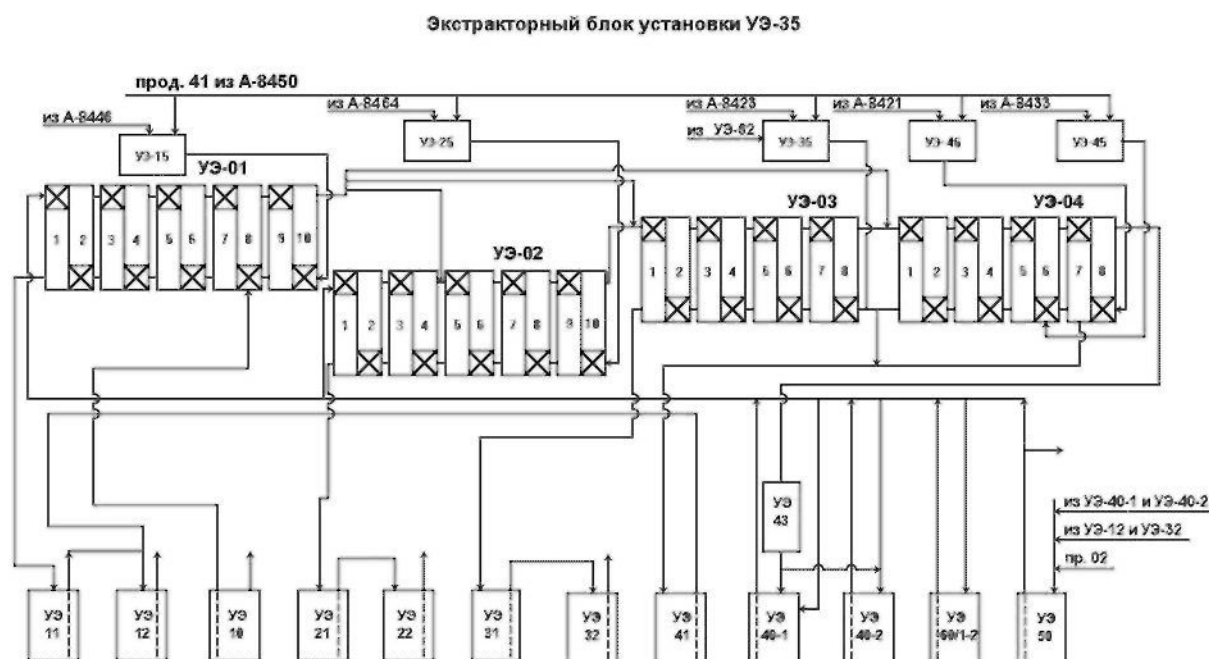


Рис. 2. Экстракторный узел установки УЭ-35

Основными узлами установки являются четыре экстрактора типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз. Экстракторы компонуются из блоков, каждый из которых представляет собой две ступени в одном корпусе. Полный рабочий объем экстракторов составляет 2,88 м³. Максимальная производительность по сумме потоков ~700 л/ч. Основные параметры экстракторов приведены в табл. 2 [9].

В технологической схеме предусмотрен узел фильтрации как исходных ВАО, так и оборотного экстрагента. Установка УЭ-35 оснащена трехступенчатой системой газоочистки, системой аварийной сигнализации и дистанционного пожаротушения, системой пробоотбора через стационарные шкафы с передачей проб по конвейеру, узлом приготовления и дозирования реагентов, приборами контроля температуры и уровня и системами блокировок [8].

Параллельно с монтажными работами с 1992 по 1995 гг. был выполнен большой комплекс научно-исследовательских работ. В связи с тем, что задача получения чистых концентратов радионуклидов на тот момент отпала,

экстракционную систему на основе ХДК адаптировали для совместного извлечения стронция и цезия с целью их последующей передачи на остекловывание.

Было предложено использовать экстрагент состава 0,1 моль/л ХДК в смеси 98 % об. Ф-3 и 2 % об. вспомогательного вещества ОП-10. Последнее представляет собой дешевый технический продукт обработки моно- и диалкилфенолов оксидом этилена (аналог ПЭГ). Для обеспечения безопасности экстракционной системы из технологии были устранены такие вещества как ДМФА или диметилацетамид. В этой связи варианты реэкстрагирующих растворов весьма сократились и ограничились подбором различных сочетаний азотной кислоты и гидразин-нитрата. Указанная система была проверена в стендовых масштабах на имитационных растворах во ФГУП НПО РИ. Для совместной реэкстракции цезия и стронция использовали 10 моль/л раствор азотной кислоты в присутствии 20 г/л гидразин-нитрата. Извлечение цезия и стронция в экстракт составило около 99 %. Степень концентрирования целевых компонентов в реэкстракте составила 2,3 раза.

Таблица 2

Основные характеристики экстракторов установки УЭ-35

Характеристика	Экстрактор			
	УЭ-01	УЭ-02	УЭ-03	УЭ-04
Полный объем, л	1260	810	650	650
Рабочий объем, л	1070	690	560	560
Объем смесительной камеры, л	33	21	21	21
Объем камеры отстаивания, л	74	48	48	48
Число ступеней, шт.	10	10	8	8
Номера ступеней с рециркуляцией по тяжелой фазе	1–2	–	–	–
Номера ступеней с рециркуляцией по легкой фазе	9–10	5–10	1–8	1–8

В 1995 – начале 1996 гг. на установке УЭ-35 были выполнены необходимые пусконаладочные работы на двухфазной системе. Проверены и выбраны варианты заполнения экстракторов. Настроено положение границы раздела фаз. Установлена строгая зависимость стабильной работы блоков реэкстракции от температурного режима. Определена величина штатного уноса органической фазы с водными растворами, уточнены гидродинамические характеристики экстракционной системы. После приготовления экстрагента и начала полномасштабной обкатки установки проводилось постоянное тестирование экстракционной смеси – определение ее состава и коэффициентов распределения стронция и цезия на эталонных имитационных растворах.

9 августа 1996 г. установка УЭ-35 была запущена в работу на реальных растворах. Учитывая определенные ограничения технологии, исходные растворы перед подачей на установку разбавляли водой до 250 г/л по сумме нитрат-ионов, то есть примерно в 1,5 раза.

В соответствии с поставленной задачей совместного выделения долгоживущих радионуклидов стронция и цезия работало три блока экстракторов из четырех – восемь ступеней экстракции, две ступени промывки экстракта, 14 ступеней реэкстракции и две ступени промывки оборотного экстрагента. Экстракторный блок УЭ-02 был отпущен (рис. 3) [8]. Таким

образом, оборотный экстрагент поступал на первую ступень блока УЭ-01, проходил через УЭ-01, УЭ-03, УЭ-04 и выводился из восьмой ступени УЭ-04. Исходный раствор подавали на восьмую ступень УЭ-01, а рафинат выводили из первой ступени. Промывку экстракта подавали в 10 ступень УЭ-01 и выводили с рафинатом. Реэкстрагирующий раствор подавали в шестую ступень УЭ-04, а реэкстракт выводили из первой ступени УЭ-03. Промывку оборотного экстрагента подавали в восьмую ступень УЭ-04 и выводили из седьмой ступени УЭ-04.

Составы и потоки растворов технологической схемы приведены в табл. 3.

Очевидно, что сумма потоков далека от предельно допустимой. Решение не форсировать производительность процесса было принято для обеспечения стабильности работы установки.

Аналитический и производственный контроль

Производственный контроль осуществляли путем измерения параметров технологических процессов контрольно-измерительными приборами и путем анализа отобранных проб технологических растворов.

Химический анализ водных растворов на катионы проводили методом эмиссионного спектрального анализа на призмических спектрографах, а также масс-спектрометрическим

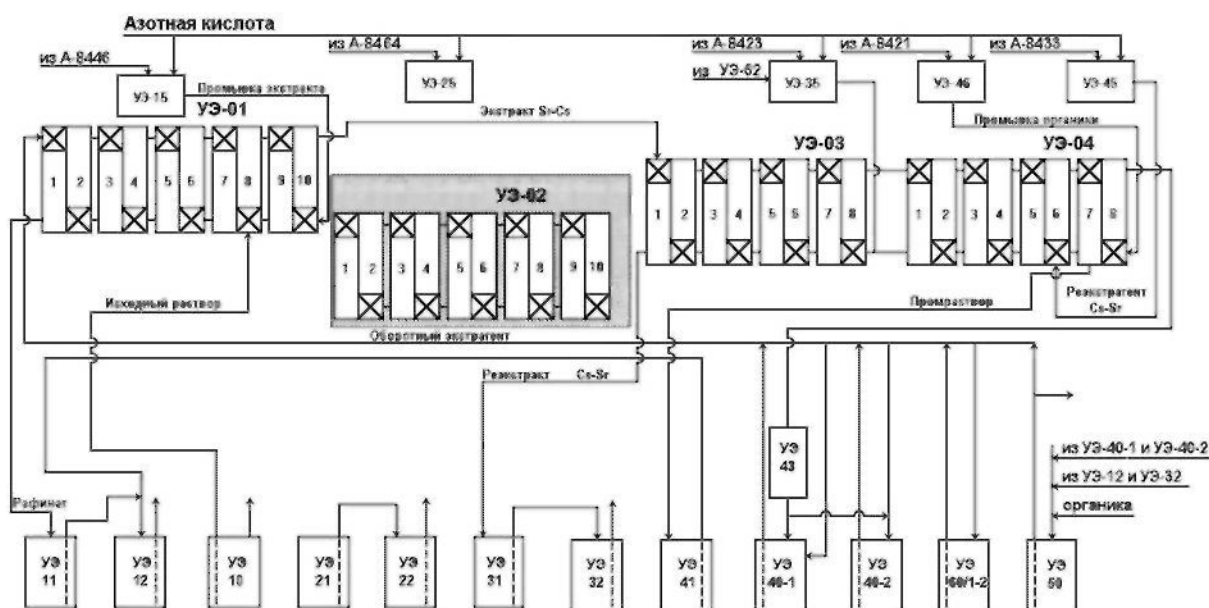


Рис. 3. Схема экстракции цезия и стронция на установке УЭ 35

Таблица 3

Составы и расходы технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Расход, л/ч
Исходный раствор	—	130–150
Оборотный экстрагент	0,1–0,15 моль/л ХДК в МНБТФ, содержащий 1–2 % ОП-10	140–160
Промывка эектракта	2 моль/л азотная кислота	25–30
Реэктрагент стронция и цезия	9 моль/л азотная кислота, 25 г/л нитрата гидразина	130–150
Промывка органики	1 моль/л азотная кислота	30–40

методом на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "VG Elemental Plasma Quad PQ-2".

Общую β -активность и активность стронция-90 в пробах производственных продуктов измеряли на β -радиометре. Периодически содержание β -излучателей определяли на спектрометре энергий β -излучения в комплекте со сцинтилляционным блоком детектирования СЕБ-02СЦ. Содержание цезия и других гамма-излучателей определяли по величине мощности

экспозиционной дозы (мкР/с.л), замеренной на гамма-счетчике, или гамма-спектрометрическим методом на спектрометре энергий ионизирующих излучений СЕГ-01ППД с полупроводниковым блоком детектирования ДГДК-80В с энергетическим разрешением 4 кэВ по линии кобальта-60 1332 кэВ.

Концентрацию ХДК в экстракционной смеси определяли титрованием раствором гидроксида натрия или фотометрическим методом по кобальту. Определение содержания неионо-

генных поверхностно-активных веществ типа ОП-10 в экстракционной смеси было основано на образовании окрашенного комплекса при последовательном добавлении к ацетатно-аммиачному буферу водно-ацетатного раствора хромазуrola S, раствора соли трехвалентного железа и анализируемой пробы. Пробу экстрагента предварительно пропускали через хроматографическую колонку с окисью алюминия для устранения мешающего влияния ХДК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что применяемый в работе разбавитель Ф-3 характеризуется заметной растворимостью в азотнокислых средах. В результате концентрация ХДК, значительно менее растворимого в водных средах, в экстра-

генте по мере работы постепенно повышается. Поэтому оборотный экстрагент периодически приходится допировать свежим разбавителем. Кроме того, необходимо поддерживать некий минимальный объем органической фазы, определяемый объемом экстракционных ступеней и аппаратов приема-выдачи оборотного экстрагента. С августа по ноябрь 1996 г. было израсходовано 2415 л разбавителя (~3,7 л на 1 м³ водной фазы). После исчерпания запасов Ф-3 и превышения в оборотном экстрагенте допустимых концентраций ХДК в первой декаде ноября 1996 г. установка УЭ-35 была остановлена.

Некоторые результаты анализов основных продуктов с установки УЭ-35 приведены в табл. 4.

Результаты анализа рафината показывают, что стронций извлекался существенно хуже, чем цезий. В среднем, содержание цезия-137

Таблица 4

Активность основных продуктов с установки фракционирования ВАО (итоги 1996 г.)

Продукт	Показатель, размерность	Значения показателя ежемесячно			
		Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь
Исходный раствор	Объем, м ³	60,7	81,6	115,0	25,5
	Sr-90, Бк/л	$3,46 \cdot 10^{11}$	$3,38 \cdot 10^{11}$	$4,51 \cdot 10^{11}$	$2,45 \cdot 10^{11}$
	Cs-137, Бк/л	$6,86 \cdot 10^{11}$	$8,06 \cdot 10^{11}$	$7,92 \cdot 10^{11}$	$4,98 \cdot 10^{11}$
	Cs-134, Бк/л	$2,18 \cdot 10^{10}$	$2,92 \cdot 10^{10}$	$2,89 \cdot 10^{10}$	$1,81 \cdot 10^{10}$
	Общая активность, Ки/л	33,8	38,8	41,4	25,0
Рафинат	Sr-90, Бк/л	$(1,3-69) \cdot 10^9$	$(2,2-11) \cdot 10^9$	$(4,1-40) \cdot 10^9$	–
	% к исходному	0,4–19,9	0,6–3,2	0,9–8,9	–
	среднее, %	4,4	1,7	3,9	–
	Cs-137, Бк/л	$(0,7-108) \cdot 10^8$	$(1,2-81,7) \cdot 10^8$	$(1,4-138) \cdot 10^8$	–
	% к исходному	0,01–1,57	0,01–1,01	0,02–1,74	–
	среднее, %	0,35	0,27	0,48	–
	Средняя активность Sr-90 и Cs-137, Ки/л	0,48	0,21	0,60	–
Реэктракт	Sr-90, Бк/л	$(14-83) \cdot 10^{10}$	$(23-42) \cdot 10^{10}$	$(24-40) \cdot 10^{10}$	$(14-41) \cdot 10^{10}$
	среднее, Бк/л	$3,31 \cdot 10^{11}$	$3,20 \cdot 10^{11}$	$3,37 \cdot 10^{11}$	$3,25 \cdot 10^{11}$
	Cs-137, Бк/л	$(36-102) \cdot 10^{10}$	$(42-80) \cdot 10^{10}$	$(52-88) \cdot 10^{10}$	$(52-80) \cdot 10^{10}$
	среднее, Бк/л	$6,99 \cdot 10^{11}$	$6,57 \cdot 10^{11}$	$7,18 \cdot 10^{11}$	$6,30 \cdot 10^{11}$
Оборотный экстрагент	β-активность, Бк/л	$7,32 \cdot 10^9$	$2,10 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^9$
	Cs-137, Бк/л	$8,79 \cdot 10^7$	$1,66 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$
	Ru-106, Бк/л	$6,96 \cdot 10^5$	$5,20 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$

в рафинате составляло от 0,06 до 0,1 Ки/л, а стронция-90 от 0,15 до 0,5 Ки/л. В отдельных порциях рафината зафиксировано извлечение до 99,99 % цезия-137 и до 99,6 % стронция-90. В целом составы рафинатов свидетельствуют о недостаточной стабильности работы установки. Повышенные сбросы стронция-90 в рафинат наблюдались в пусковой период, что объяснялось сбоями в равномерной подаче растворов, и ближе к концу кампании переработки вследствие неоптимального состава экстрагента. Наиболее стабильный период работы отмечен с сентября по середину октября 1996 г.

Составы реэкстракта свидетельствуют, что реэкстракция целевых радионуклидов происходила достаточно полно. Однако концентрирование цезия и стронция в реэкстрактах достичь не удалось.

Накопления стронция-90 и цезия-137 в оборотном экстрагенте за весь период работы не было замечено, некоторое нарастание зафиксировано по рутению-106.

В сжатом виде итоги работы установки приведены на рис. 4. Всего за 3 месяца было переработано 210 м³ высокозасоленных ЖРО с суммарным количеством β-излучателей ~11,9 МКи, из которых радионуклидов цезия-137,134 и стронция-90 (без иттрия-90) ~8,8 МКи. В реэкстракт было выделено ~8,6 МКи радионуклидов стронция и цезия, а общая β-активность концентрата после достижения равновесия в паре ⁹⁰Sr-⁹⁰Y составила ~11,3 МКи. Общие потери радионуклидов стронция и цезия с рафинатом достигали 2,4 %, а их средняя объемная активность в рафинате равнялась 0,56 Ки/л. Всего в рафинатах по анализам обнаружено 210 кКи стронция-90 и цезия-137. С учетом радионуклидов РЗЭ (церия-144, европия-154,155), рутения-106 и сурьмы-125, а также установления равновесия стронция-90 с иттрием-90, в В-9 было выдано около 600 кКи β-излучателей.

Таким образом, поставленная задача снижения категоричности отходов на первом этапе решена не была. Общая объемная β-активность рафинатов составила около 1,57 Ки/л. Это было обусловлено как упомянутой выше нестабильностью работы установки, так и неоптимальным выбором конкретной емкости-хранилища, откуда подавались растворы. Количество неиз-



Рис. 4. Итоги работы установки УЭ 35 в августе-ноябре 1996 г.

влекаемых β-излучателей в перерабатываемых отходах было достаточно велико.

Практически незасоленный концентрат стронция-90 и цезия-137 после термохимического разрушения гидразина был подключен к растворам, подаваемым на остекловывание. Объемная активность подготовленной к остекловыванию шихты составляла около 32 Ки/л, в то время как обычно эта величина не превышает 20 Ки/л. Впоследствии это позволило получить стекло практически с удвоенной удельной активностью.

Очередной пуск установки по той же схеме состоялся 2 октября 1998 г.

Производительность установки во второй кампании была снижена в 1,3–1,5 раза, по сравнению с первой, и составила 100–110 л/ч по исходному раствору. Произошли некоторые изменения в составе экстракционной смеси.

В частности, снижена концентрация ХДК, составлявшая, как правило, 0,07–0,08 моль/л, а объемная доля ОП-10 варьировалась в пределах 1,0–1,6 %. Кроме того, использован свежий, более чистый разбавитель Ф-3 производства компании Рон-Пуленк. Следует отметить, что для приготовления экстракционной смеси был использован раствор ХДК, выведенный с УЭ-35 после переработки ВАО в 1996 г., что свидетельствует о химической стабильности экстрагента.

Итоги работы представлены на рис. 5. За период с 02.10.98 по 25.12.98 на установке УЭ-35 было переработано 95 м³ ВАО с суммарной активностью стронция и цезия порядка 4,8 МКи. Из-за высокой засоленности раствор пришлось разбавить более чем вдвое – до 217 м³. Было получено 217,3 м³ реэкстракта с общей активностью радиостронция и радиоцезия 4,73 МКи и 337,5 м³ рафината. Потери разбавителя за счет растворимости равнялись 2,9 л на 1 м³ водных растворов.

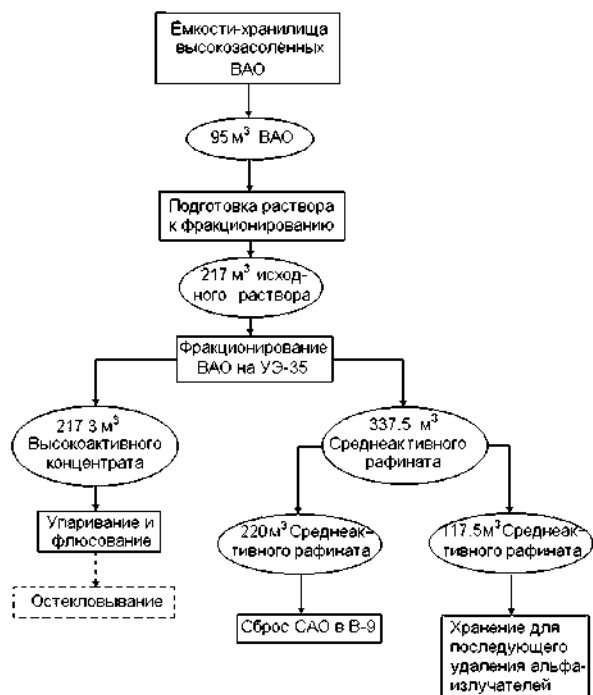


Рис. 5. Итоги работы установки УЭ 35 в октябре-декабре 1998 г.

Всего во второй кампании было проведено 11 операций. Активность ряда потоков приведена в табл. 5.

Представленные результаты свидетельствуют о стабилизации работы установки. Колебания сброса стронция в рафинат значительно снизились и, в основном, составляли около 1–2 %. Сброс цезия-137 в рафинат, как правило, не превышал 1 %. Среднее поступление цезия-137, 134 и стронция-90 в рафинат составило 1,1 % от исходного. Объемная β-активность рафината не превышала 1 Ки/л. Таким образом, во второй кампании переработки задача снижения категоричности отходов была успешно решена.

В то же время внимание специалистов было обращено на проблему повышенного сброса α-излучателей. В стандартных технологических САО, образующихся в процессе переработки ОЯТ активностью α-излучателей, как правило, на три порядка меньше активности β-излучателей. В нашем случае, когда САО искусственно получали из ВАО, избирательно извлекая цезий и стронций, ситуация была принципиально иной. Тестовый анализ показал, что содержание α-излучателей в рафинатах установки УЭ-35 достигало 0,4 Ки/л, то есть было сопоставимо с содержанием, а следовательно, и сбросом в В-9 β-излучателей.

В связи с выяснением данного обстоятельства дальнейший сброс рафинатов с УЭ-35 в В-9 был прекращен. Таким образом, всего в Карачай было выдано около 220 м³ среднеактивного (по содержанию β-излучателей) рафината (рис. 5).

В дальнейшем рафинат стали передавать на временное хранение в емкостные аппараты. После исчерпания свободных емкостей под рафинат уст. УЭ-35 остановили. В аппаратах было накоплено 117,5 м³ рафинатов, радиохимический состав которых приведен в табл. 6.

Помимо представленных в табл. 6 радионуклидов рафинаты содержали ¹⁴⁴Ce – до 6,0·10⁹ Бк/л, ¹⁵⁵Eu – до 7,8·10⁹ Бк/л, ¹⁴⁷Pm – до 1,4·10¹⁰ Бк/л, ²⁴¹Am – до 8,2·10⁹ Бк/л и ²⁴⁴Cm – до 7,0·10⁹ Бк/л. В целом α-активность на 49,9–59,3 % была обусловлена наличием америция-241, на 40,5–48,5 % – кюрием-244. Наличие плутония-239 оценивалось от 0,2 до 1,4 %.

Был проведен также химический анализ рафината с установки фракционирования ВАО.

Таблица 5

Некоторые результаты второй кампании переработки ВАО

Продукт	Показатель, размерность	Операция (средние значения)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Исходный раствор	^{90}Sr , Бк/л·10 ⁻¹⁰	34	26	28	20	24	25	28	36	20	25	27
	^{137}Cs , Бк/л·10 ⁻¹⁰	44,0	52,6	58,1	64,0	51,4	63,3	59,0	57,0	58,6	48,8	42,4
	Σβ, Ки/л	30,8	29,0	31,5	28,8	27,6	31,4	31,8	35,6	27,4	27,2	26,6
Рафинат	^{90}Sr , Бк/л·10 ⁻⁹	0,37	1,6	0,95	7,7	7,5	3,4	2,3	2,7	2,1	1,1	3,7
	% к исх.	0,16	0,97	0,54	5,8	4,7	2,1	1,2	1,1	1,7	0,70	2,3
	^{137}Cs , Бк/л·10 ⁻⁹	2,1	2,0	1,1	4,1	1,9	3,3	2,1	8,65	5,38	1,15	0,93
	% к исх.	0,72	0,60	0,30	0,96	0,55	0,82	0,50	2,3	1,48	0,37	0,37
Реэкстракт	^{90}Sr + ^{137}Cs , Ки/л	0,067	0,097	0,055	0,32	0,25	0,18	0,12	0,31	0,20	0,061	0,12
	^{90}Sr , Бк/л·10 ⁻¹⁰	30,5	26,8	22,5	23,3	25,2	21,7	28,3	30,9	19,8	26,9	27,3
	^{137}Cs , Бк/л·10 ⁻¹⁰	46,1	50,2	57,2	63,5	54,5	63,6	56,2	54,3	60,1	46,5	44,6

Таблица 6

Радиохимический состав накопленных рафинатов с установки УЭ-35

Показатель	Размерность	Значение показателя в емкостных аппаратах			
		1	2	3	4
Объем	м ³	27	26,5	27	37
Уран	г/л	0,6	0,6	0,6	0,6
Плутоний	мг/л	2,2	1,8	3,4	4,0
МЭД	мкР·с/л	51	51	48	48
Азотная кислота	г/л	120	145	189	126
Σ α-нуклидов	Бк/л	1,1·10 ¹⁰	1,2·10 ¹⁰	1,2·10 ¹⁰	1,0·10 ¹⁰
Σ β-нуклидов	Бк/л	3,2·10 ¹⁰	2,9·10 ¹⁰	3,2·10 ¹⁰	2,5·10 ¹⁰
Стронций-90	Бк/л	1,6·10 ⁹	1,8·10 ⁹	1,7·10 ⁹	2,2·10 ⁹
Цезий-137	Бк/л	4,09·10 ⁹	4,5·10 ⁹	1,06·10 ⁹	–
Европий-154	Бк/л	6,37·10 ⁹	7,28·10 ⁹	8,21·10 ⁹	–
Рутений-106	Бк/л	4,92·10 ⁸	9,73·10 ⁸	7,57·10 ⁸	–
Сурьма-125	Бк/л	5,59·10 ⁸	6,37·10 ⁸	5,06·10 ⁸	–

Раствор содержал, г/л: железо – 2,5; хром – 0,5; никель – 0,4; кальций – 0,2; алюминий – 5,0; марганец – 0,7; магний – 0,1; кремний – 2,0; рутений – 0,03; родий – 0,03; лантан – 0,2; неодим – 0,5; самарий – 0,3; празеодим – 0,15; гадолиний – 0,03; иттрий – 0,05.

Поскольку отработанных экстракционных технологий извлечения минорных актинидов,

равно как и аппаратуры для их реализации на тот момент не существовало, единственным практически возможным вариантом снижения α-активности представлялись осадительные методы. Химический состав раствора позволил предложить вариант соосаждения актинидов с оксалатами редкоземельных элементов. Проведенные эксперименты показали, что для

обеспечения полноты осаждения ТПЭ и РЗЭ рафинат установки УЭ-35 следовало нейтрализовать до остаточной концентрации азотной кислоты 15–30 г/л. При этом концентрация щавелевой кислоты в конечном объеме должна варьироваться в пределах 20–25 г/л. Оксалатные осадки предусматривалось растворять в крепкой азотной кислоте с одновременным разрушением оксалат-ионов, полученные концентраты РЗЭ и ТПЭ передавать на остекловывание.

Для проведения работ был выполнен монтаж узла осаждения. К сожалению, уровень декантации в имевшемся для этого аппарате был достаточно велик, что приводило к загрязнению растворов оксалатных осадков. Опытные промышленные операции были начаты в конце июля 1999 г. Осаждение оксалатов проводили методом накладок (осаждение оксалатов из порции рафината, декантация маточного раствора, прием на осадок новой порции рафината и т.д.). Все накопленные от кампании 1998 г. рафинаты были переработаны за две операции (10 накладок). Данные о составах декантатов (результатах осаждения) приведены в табл. 7.

После отстаивания растворы были прозрачными, имели светло-розовый окрас. По пробе, отобранной с уровня декантации, было визуально установлено отсутствие следов органической фазы.

Судя по показаниям прибора нейтронного контроля объем осадков, образовавшихся на первой операции после обработки около 80 м³ рафината, составлял не более 2 м³, что вполне соответствовало ожидаемому объему осадков ($\leq 5\%$ от объема раствора на осаждение).

Анализ данных табл. 7 показывает, что некоторое уменьшение количества осадителя привело в накладках 1/4 и 1/5 к постепенному повышению концентрации α -нуклидов в декантатах, а еще большее снижение равновесной концентрации щавелевой кислоты в накладке 1/6 привело практически к прекращению осаждения α - и β -нуклидов.

Оценка полноты осаждения некоторых радиоактивных компонентов с оксалатными осадками приведена в табл. 8. Очевидно, что осаждение урана прошло в среднем на 25–50 %. Плутоний осаждался на 80–90 %. β -излучатели в ходе первой операции как правило осаждались на 40–50 %, во второй операции – в среднем на 30 %. Степень осаждения α -нуклидов в обеих операциях составляла 90–99 %, за исключением бракованной накладки 1/6. При этом ухудшение осаждения трансплутониевых элементов очевидно являлось результатом снижения концентрации осадителя, о чем упоминалось выше.

Оксалатные осадки от каждой операции растворяли в азотной кислоте при нагревании

Таблица 7

Составы оксалатных декантатов

Операция, накладка	Показатель, размерность					
	Уран, г/л	Плутоний, мг/л	Азотная кислота, г/л	Щавелевая кислота, г/л	Активность нуклидов, Бк/л	
					α	β
1/1	0,14	1,2	32	22	$1,6 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^9$
1/2	0,16	0,45	8	24,7	$2,2 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^9$
1/3	0,26	0,34	24	21,6	$5,6 \cdot 10^7$	$8,3 \cdot 10^9$
1/4	0,38	0,42	7	25	$2,7 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{10}$
1/5	0,31	1,95	16	23	$7,5 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^9$
1/6	0,31	0,16	35	14	$4,8 \cdot 10^9$	$2,38 \cdot 10^{10}$
2/1	0,25	0,23	n/o	24	$7,0 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^9$
2/2	0,25	0,28	13	24	$2,3 \cdot 10^8$	$9,4 \cdot 10^9$
2/3	0,28	0,12	17	22	$4,2 \cdot 10^8$	$9,6 \cdot 10^9$
2/4	0,35	0,5	33	25	$4,0 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{10}$

Таблица 8

Степень осаждения целевых компонентов

Операция, накладка	Содержание компонентов в декантатах, % от исходного			
	Уран	Плутоний	α -активность	β -активность
1/1	45,4	133	2,8	60,3
1/2	51,9	50	0,39	42,3
1/3	75,8	39	0,89	59,3
1/4	>100	42	4,0	122
1/5	67,4	53	11,1	47,6
1/6	99,5	13,3	83,0	89,1
2/1	75,8	13	11,5	119
2/2	78,6	15,8	3,9	72,3
2/3	84,8	4,0	6,9	71,6
2/4	106	15,3	6,5	81,5

Таблица 9

Радиохимический и химический составы растворов оксалатных осадков

Показатель	Размерность	Значение показателя в операции	
		Первая операция	Вторая операция
Объем	м ³	9,8	9,6
Уран	мг/л	190	400
Плутоний	мг/л	16	6,4
$\Sigma\alpha$	Бк/л	$6,4 \cdot 10^{10}$	$5,2 \cdot 10^{10}$
Am-241	Бк/л	$2,98 \cdot 10^{10}$	–
	мг/л	260	–
МЭД	мкР·с/л	190	–
$\Sigma\beta$		$1,35 \cdot 10^{11}$	$0,63 \cdot 10^{11}$
Cs-137	Бк/л	$6,3 \cdot 10^9$	–
Cs-134		$2,2 \cdot 10^8$	–
Ce-144		$5,2 \cdot 10^9$	–
Eu-154		$3,8 \cdot 10^{10}$	–
Eu-155		$1,2 \cdot 10^{10}$	–
Ru-106		$2,3 \cdot 10^8$	–
Sb-125		$1,5 \cdot 10^8$	–
Церий		мг/л	570
Самарий	530		–
Неодим	1580		–
Иттрий	160		–

“острым” паром до 93–95 °С. На ~3,5 м³ пульпы осадка принимали по ~6 м³ азотной кислоты с концентрацией 580 г/л. Смесь прогрели при перемешивании в течение ~6 ч. После операции растворения прибор нейтронного контроля факт отстаивания не фиксировал, что свидетельствовало о полноте растворения. Полученные концентраты были проанализированы. Результаты сведены в табл. 9.

Данные свидетельствуют, что в осадках за две операции было сконцентрировано около 5,5 кг урана, до 220 г плутония, около 31 кКи α - и до 60 кКи β -нуклидов. В осадках от первой операции находилось около 2,5 кг америция, 110 г кюрия. В целом, за 6 накладок первой операции в осадок было выделено около 60 % европия и неодима, около 30 % церия (что и следовало ожидать в связи с повышенной растворимостью оксалатов церия, по сравнению с оксалатами других РЗЭ). С учетом неосаждаемых β -излучателей предельная величина удаления β -активности на стадии оксалатного осаждения составляет около 50 %. Полнота осаждения α -нуклидов в целом за 2 операции составила около 90 % от исходного, это несколько меньше, чем следовало ожидать, поскольку во второй и третьей накладках первой операции эта величина достигала 99 %. Причиной этого расхождения, как уже указывалось выше, явилось уменьшение количества щавелевой кислоты, поданной на осаждение.

К осени 1999 г. переработка всех накопленных рафинатов была завершена. Среднеактивные декантаты в объеме 227 м³ после нейтрализации были выданы в В-9.

Таким образом, на ФГУП "ПО "Маяк" была впервые в мире создана и проверена в опытно-промышленных масштабах комплексная схема удаления из ВАО основных радиохимических компонентов, позволявшая надежно переводить растворы в разряд САО.

Авторы выражают глубокую благодарность персоналу установки УЭ-35, лаборатории завода, сотрудникам технологической и аналитической лабораторий ЦЗЛ, принявшим участие и обеспечивавшим запуск и работу комплекса фракционирования ВАО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rais J., Selucky P., Kyrš M. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1976. – V. 38. – No. 7. – P. 1376–1378.
2. Kyrš M., Hermanek S., Rais J., Plešek J. ЧССР. А.с. 182913. – 1976.
3. Кырш М., Кадлецова Л., Райс Й. и др. Исследования в области переработки облученного топлива // Материалы IV симпозиума СЭВ, Карловы Вары, Чехословакия, 1977. – Т. 1. – С. 246–252.
4. Vanura P., Rais J., Selucky P., Kyrš M. // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1979. – V. 44. – No. 1. – P. 157–166.
5. Королев В.В., Копырин А.А., Афонин М.А. и др. Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. – С. 40–48.
6. Пролев В.В., Романовский В.Н., Королев В.В. Экстракционные методы переработки жидких высокоактивных отходов радиохимических производств: Текст лекций. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1991. – 68 с.
7. Галкин Б.Я., Лазарев Л.Н., Любцев Р.И. и др. Исследования в области переработки облученного топлива и обезвреживания радиоактивных отходов. Т. 3 // Материалы V симп. СЭВ, Марианске Лазне, Чехословакия, 1981. – С. 272–278.
8. Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И. и др. // Труды конф. молодых специалистов ЦЗЛ. – Озерск: ФГУП "ПО "Маяк", 1997. – С. 28–36.
9. Дзекун Е.Г., Есимантовский В.М., Скобцов А.С. и др. // Труды СвердНИИХиммаш, серия "Оборудование для оснащения технологических производств". – Екатеринбург, 1997. – Вып. 4(68). – С. 67–75.