

ОПЫТ ОСВОЕНИЯ, ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ЭКСТРАКЦИОННО- ОСАДИТЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ПО «МАЯК»

© 2020 г. М. В. Логунов^a, Ю. А. Ворошилов^b, В. А. Бабаин^{c,*}, А. С. Скобцов^d

^a *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

^b *ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31,*

^c *ООО «ТриАрк Майнинг», 198216, Санкт-Петербург, пр. Народного Ополчения, д. 10*

^d *Федеральный центр науки и высоких технологий «Специальное научно-производственное объединение «Элерон»,
115563, Москва, ул. Генерала Белова, д. 1
e-mail: babainv@mail.ru

Получена 11.06.2019, после доработки 23.07.2019, принята к публикации 30.07.2019

Представлены результаты испытаний, освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной схемы фракционирования жидких высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), включающей экстракционное извлечение фракции Cs–Sr в системе на основе хлорированного дикарболлида кобальта в «тяжелом» фторированном разбавителе и выделение из полученных рафинатов группы трансплутониевых и редкоземельных элементов методом оксалатного осаждения. Работы выполнены на ПО «Маяк» в период 1996–2003 гг. Всего в процессе фракционирования было переработано более 1600 м³ ВАО, длительное время хранившихся в емкостях-хранилищах и содержащих более 54 МКи β-излучателей. Выделено в концентраты и передано на остекловывание около 52 МКи β-, а также около 0.5 МКи α-нуклидов. Масштабы проведенных работ по комплексному фракционированию кислых ВАО не имеют мировых аналогов.

Ключевые слова: фракционирование высокоактивных отходов, экстракция, осаждение, хлорированный дикарболлид кобальта

DOI: 10.31857/S0033831120060027

К середине 1990-х гг. на ПО «Маяк» сложилась серьезная ситуация с накоплением ВАО, обусловленная целым рядом факторов. Главным из них было временное прекращение остекловывания ВАО на печах типа ЭП-500, поскольку вторая (по порядку ввода в эксплуатацию) печь вышла из строя, а пуск в эксплуатацию третьей печи задерживался. Таким образом, все текущие (штатные) ВАО, ранее поступающие на печь, после упаривания направляли в емкости-хранилища на временное хранение. С другой стороны, к концу 1995 г. на предприятии в 12 емкостях объемом по 300 м³

и в одной емкости объемом 1500 м³ уже хранилось около 4300 м³ старых высокосоленых ВАО, мало пригодных для остекловывания. Кроме того, специфика переработки ОЯТ на РТ-1 приводила к образованию аналогичных высокосоленых ВАО в количестве еще около 150 м³/год. Типичный состав таких ВАО представлен в табл. 1.

Очевидной особенностью радиохимического состава этих отходов являлось то, что их β-активность была практически полностью обусловлена радионуклидами цезия и стронция, а на долю других β-излучателей приходилось лишь около

Таблица 1. Химический и радиохимический составы выдержанных растворов

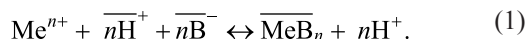
Компонент	Единица измерения	Содержание компонента в емкости			
		1	2	3	4
^{137}Cs	Бк/л $\times 10^{-10}$	53	56	65	105
^{134}Cs	Бк/л $\times 10^{-10}$	4.0	4.3	3.0	4.0
^{154}Eu	Бк/л $\times 10^{-10}$	1.4	1.3	1.8	2.5
^{106}Ru	Бк/л $\times 10^{-10}$	2.7	3.0	1.3	3.0
Σ β -активность	Бк/л $\times 10^{-10}$	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

1 Ки/л. Этот факт, а также то обстоятельство, что согласно действовавшим тогда в России нормативным документам градация на высоко/среднеактивные отходы осуществлялась только по β -нуклидам без учета α -активности (таким образом, к разряду САО относились все отходы с активностью ≤ 1 Ки/л по β -нуклидам), привели к предложению использовать для переработки проблемных ВАО экстракционную технологию селективного извлечения фракции нуклидов Cs и Sr (фракционирования) с переводом рафинатов в разряд САО и тем самым хотя бы частично решить проблему с недостатком емкостей-хранилищ ВАО в период до пуска очередной печи остекловывания. Среднеактивные отходы по действовавшему регламенту ПО «Маяк» в рамках согласованных с надзорными органами квот по объему и активности могли быть направлены в водоем В-9 (Карачай), представлявший собой хранилище САО открытого типа. В настоящее время эксплуатация хранилища прекращена, зеркало водоема ликвидировано (засыпано) в конце 2016 г.

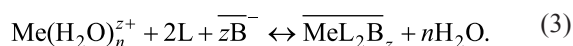
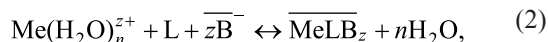
Разработка экстракционных технологий, направленных на извлечение и очистку наиболее важных групп радионуклидов, представляющих интерес для науки и промышленности, таких как осколочные Cs и Sr, трансплутониевые (ТПЭ) и редкоземельные элементы (РЗЭ), была начата в СССР в конце 1970-х гг. На первых порах отраслевыми институтами были предложены технологии на основе фосфорорганических кислот (ВНИИНМ), краун-эфиров (ВНИИХТ) и полиэдрального карборанового комплекса – дикарболлида кобальта (НПО «Радиовый институт»). Последняя технология в ходе развития и совершенствования получила существенный приоритет.

Экстракционная способность иона дикарболлида кобальта $[(\pi-(3)-1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ в органических разбавителях по отношению к цезию была обнаружена чешскими специалистами в середине 1970-х гг. [1, 2]. Обзор развития экстракционных систем на основе дикарболлида кобальта приведен в работах [3–5].

Дикарболлид кобальта (НВ) представляет собой сильную кислоту. Его соли диссоциируют как в воде, так и в полярных органических растворителях. Соответственно, экстракция цезия протекает по ионообменному механизму

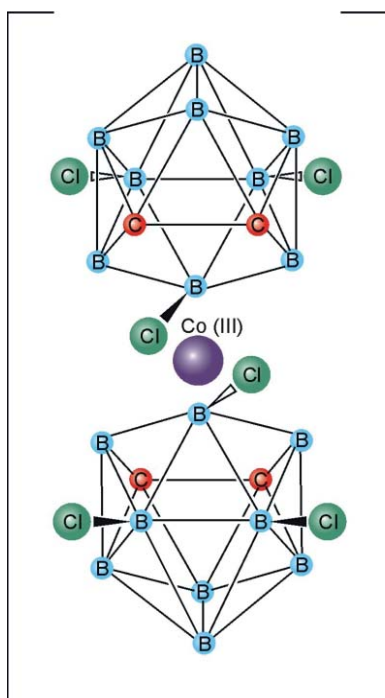
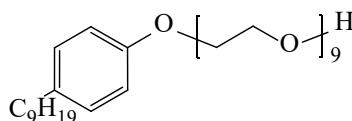


Присутствие полиэтиленгликолей (ПЭГ) в экстракционной системе на основе хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) вызывает синергетный эффект в отношении щелочноземельных элементов, достигающий в разных условиях 1000 и более. Таким образом, смешанный экстрагент позволял извлекать не только цезий, но и стронций. Механизм взаимодействия ПЭГ (L) и ХДК (НВ) рассмотрен в работе [6]. В соответствии с последними представлениями о природе синергетного эффекта уравнения экстракции стронция можно представить следующим образом:



Было показано, что ХДК, более химически и радиационно устойчив и менее растворим в воде, чем незамещенный дикарболлид кобальта [3]. В качестве синергетной добавки было предложено использовать производные полиэтиленгликолей (ПЭГ), например, *n*-нонилфенилполиэтиленгли-

Схема 1.

Анион дикарболлида кобальта
(атомы Н при незамещенных
атомах В и С не показаны)

Словафол-909

коль (торговая марка Словафол-909) или вспомогательное вещество ОП-10. Последнее представляет собой дешевый технический продукт обработки моно- и диалкилфенолов оксидом этилена (аналог ПЭГ). Структурные формулы активных веществ представлены на схеме 1.

На основании имевшихся экспериментальных данных к концу 1970-х гг. был разработан первый вариант технологической схемы на основе ХДК для комплексного извлечения Sr и Cs, испытания которого были проведены в 1979 г. в «горячих» камерах отделения прикладной радиохимии НПО РИ в Гатчине [7].

Дальнейшее совершенствование экстрагента прежде всего касалось состава разбавителя. Четыреххлористый углерод сначала был заменен на гексахлорбутadiен, нитробензол на *o*-хлорнитробензол [8], а позднее эти высокотоксичные и коррозионно-опасные компоненты были заменены на *m*-трифторметилнитробензол (Ф-3) [9], обеспечивающий два необходимых свойства «тяжелого» разбавителя – достаточно высокую плотность для эксплуатации экстракционной смеси 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 ПО «Маяк». Всего было переработано 65 м³ рафинатов первого экстракционного цикла регенерации ОЯТ, содержащих ≤4 моль/л HNO₃. Реэкстракцию целевых элементов проводили раздельно: Sr – растворами 50–100 г/л гидразина в 2 моль/л HNO₃, Cs – 6 моль/л HNO₃ с добавками гидразина и диметилформамида (ДМФА). Прямой выход в реэкстракты составил около 99% ⁹⁰Sr и 97% ¹³⁷Cs [10]. Успешное проведение испытаний позволило приступить к созданию опытно-промышленной экстракционной установки фракционирования ВАО на ПО «Маяк».

Таким образом, научно-техническая база для промышленной реализации программы фракционирования ВАО к моменту кризиса с емкостями-хранилищами на ПО «Маяк» была достаточно проработана.

Базовый аппаратно-технологический дизайн процесса. Монтаж опытно-промышленной установки фракционирования ВАО, получившей условное наименование УЭ-35, был завершен в 1995 г. Установка размещается в трех каньонах, размеры которых в плоскости составляют, м: пер-

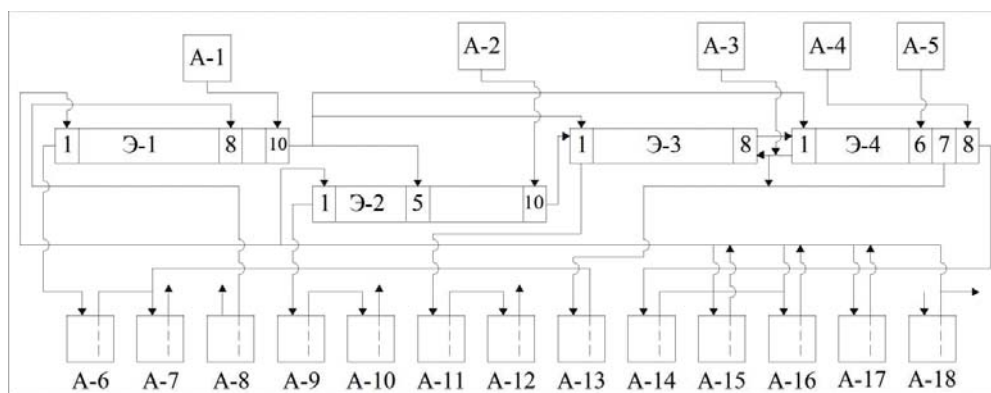


Рис. 1. Экстракторный узел установки УЭ-35. Э-1, Э-2, Э-3, Э-4 – аппараты-экстракторы; A-1, A-2, A-3, A-4, A-5 – емкостные аппараты для подачи чистых реагентов; A-6–A-18 – емкостные аппараты каньонного размещения для работы с активными растворами.

вый – 5.0×4.5 , второй – 6.5×5.5 , третий – 6.5×5.0 . Средняя высота каньонов равняется 3 м. Экстракционная часть установки, показанная на рис. 1, была максимально адаптирована для разрабатываемых и перспективных экстракционных систем [11].

Основными узлами установки являются четыре экстрактора типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз, адаптированные под «тяжелую» органическую фазу, плотность которой заметно выше плотности водных растворов. Экстракторы komponуются из блоков, каждый из которых представляет собой две ступени в одном корпусе. Полный рабочий объем экстракторов составляет 2.88 м^3 . Максимальная экспериментально установленная производительность по сумме органического и водного потоков не более 500 л/ч . Основные параметры экстракторов приведены в табл. 2 [11].

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 растворов в емкостных аппаратах, а также системами блокировок [10].

Параллельно с монтажными работами с 1992 по 1995 гг. был выполнен комплекс научно-исследовательских работ. В связи с тем, что задача получения концентратов отдельных радионуклидов на тот момент отсутствовала, экстракционную систему на основе ХДК адаптировали для совместного извлечения Sr и Cs с целью последующей передачи выделенной фракции на остекловывание.

Было предложено использовать экстрагент состава 0.1 моль/л ХДК в смеси 98 об% Ф-3 и 2 об% ОП-10. Для повышения безопасности процесса из технологии была устранена такая легковоспламеняющаяся жидкость, как ДМФА. В этой связи варианты реэкстрагирующих растворов ограничили подбором различных сочетаний (концентраций) азотной кислоты и гидразин-нитрата. Указанная система была проверена в стендовых масштабах на имитационных растворах в НПО РИ. Для совместной реэкстракции Cs и Sr использовали раствор 10 моль/л HNO_3 в присутствии 20 г/л гидразин-нитрата. Извлечение Cs и Sr в экстракт составило около 99%. Степень концентрирования целевых компонентов в реэкстракте составила 2.3.

В 1995–начале 1996 г. на установке УЭ-35 были выполнены необходимые пуско-наладочные работы на двухфазной системе, проверены и выбраны варианты заполнения экстракторов, настроено положение границы раздела фаз, установлена строгая зависимость стабильной работы блоков реэкс-

Таблица 2. Основные характеристики экстракторов установки УЭ-35

Характеристика	Экстрактор			
	Э-1	Э-2	Э-3	Э-4
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	10	10	8	8

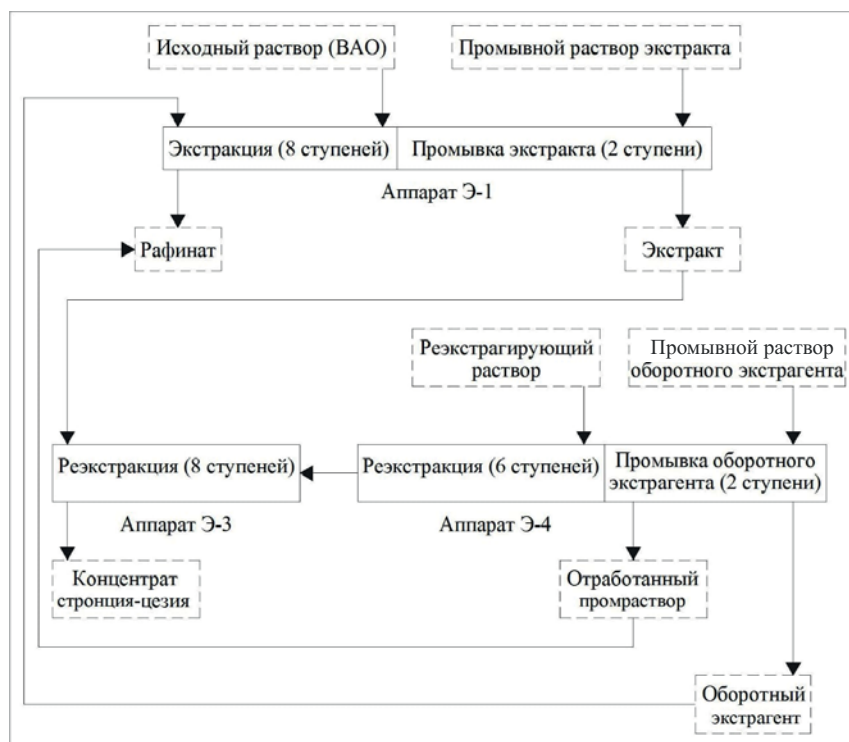


Рис. 2. Схема экстракции Cs и Sr на установке УЭ-35 в пусковой период.

тракции от температурного режима, определена величина штатного (обусловленного конструкцией и режимом работы аппаратов, а также физико-химическими характеристиками контактирующих растворов) уноса органической фазы с водными потоками, уточнены гидродинамические характеристики экстракционной системы. После приготовления экстрагента и начала полномасштабной обкатки установки проводили постоянное тестирование экстракционной смеси – определение ее состава и коэффициентов распределения Sr и Cs 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 паровым конденсатом до 250 г/л по сумме нитрат-ионов, т.е. примерно в 1.5 раза.

В соответствии с поставленной задачей совместного выделения долгоживущих радионуклидов Sr и Cs работало 3 блока экстракторов из 4–8 ступеней экстракции, 2 ступени промывки экстракта, 14 ступеней резэкстракции и 2 ступени промывки оборотного экстрагента (рис. 2) [10]. Экстракторный блок Э-2 (рис. 1) был отглушен. Таким образом, оборотный экстрагент поступал на первую ступень блока Э-1, проходил через Э-1,

Э-3, Э-4 и выводился из восьмой ступени Э-4. Исходный раствор подавали на восьмую ступень Э-1, а рафинат выводили из первой ступени. Промывку экстракта подавали в десятую ступень Э-1 и выводили с рафинатом. Резэкстрагирующий раствор подавали в шестую ступень Э-4, а резэкстракт выводили из первой ступени Э-3. Раствор для промывки оборотного экстрагента подавали в восьмую ступень Э-4 и выводили из седьмой ступени Э-4.

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

Производственный контроль осуществляли путем измерения параметров технологических процессов контрольно-измерительными приборами и путем анализа отобранных проб технологических растворов с помощью штатных методик, принятых на предприятии [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что применяемый в технологии разбавитель Ф-3 характеризуется заметной растворимостью в азотнокислых средах. В растворах HNO_3 этот показатель увеличивается с повышением ее концентрации. Так, в диапазоне концентрации HNO_3 от 4 до 10 моль/л растворимость Ф-3 возрастает от 1.5 до 7.6 г/л соответственно.

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 Ф-3, содержащий 5–12 г/л ОП-10	140–160
Промывной раствор экстракта	2 моль/л HNO_3	25–30
Резектрагирующий раствор	9 моль/л HNO_3 , 25 г/л нитрата гидразина	130–150
Промывной раствор оборотного экстрагента	1 моль/л HNO_3	30–40

Таким образом, максимальные потери разбавителя происходят на стадии совместной резекстракции Cs и Sr. В результате концентрация ХДК, значительно менее растворимого в водных средах, в экстрагенте по мере работы экстракционной установки постепенно повышается. Кроме того, из экстракционной смеси постепенно вымывается ПЭГ. Поэтому в оборотный экстрагент довольно часто приходится вводить дополнительные объемы разбавителя Ф-3, периодически добавлять ОП-10, иногда порции раствора ХДК в Ф-3.

Очевидно, что при этом постоянно меняется соотношение концентраций ХДК/ПЭГ. При выходе из оптимального коридора соотношения концентраций ХДК/ПЭГ в случае недостатка ПЭГ ухудшается экстракция Sr, а в случае избытка ПЭГ наблюдается подавление экстракции Cs. Чрезмерное повышение концентрации ХДК приводит к ухудшению резекстракции целевых нуклидов и повышению активности оборотного экстрагента. Таким образом, поддержание оптимального состава экстракционной смеси является первоочередной технологической задачей.

Кроме того, необходимо поддерживать некий минимальный (и максимальный) объем органической фазы, определяемый объемом экстракционных ступеней и аппаратов приема-выдачи оборотного экстрагента.

В результате всех упомянутых эффектов и действий с августа по ноябрь 1996 г. имевшиеся на тот момент запасы Ф-3 (отечественного производства) были исчерпаны, и после превышения в оборотном экстрагенте допустимых для процесса концентраций ХДК установка УЭ-35 была остановлена. Было израсходовано 2415 л разбавителя Ф-3 (~3.7 л на 1 м³ водной фазы).

В сжатом виде итоги эксплуатации установки приведены на рис. 3. Всего за 3 месяца было переработано 210 м³ высокозасоленных ЖРО, причем более 40% – в период наиболее стабильной работы в октябре. Суммарное количество β -излучателей в исходных растворах составляло ~11.9 МКи, из которых на долю радионуклидов $^{137,134}\text{Cs}$ и ^{90}Sr (без ^{90}Y) приходилось 8.8 МКи. Объемная β -активность в растворах, подаваемых на экстракцию,

варьировалась от 25 до 41 Ки/л, в том числе ^{90}Sr – $(2.45\text{--}4.51) \times 10^{11}$ Бк/л, а ^{137}Cs – $(4.98\text{--}8.06) \times 10^{11}$ Бк/л.

Резекстракция целевых радионуклидов происходила достаточно полно. Однако концентрирования Cs и Sr в резекстрактах по сравнению с исходным раствором достичь не удалось. В резекстракт было выделено ~8.6 МКи радионуклидов стронция и цезия, а общая β -активность концентрата после достижения равновесия в паре $^{90}\text{Sr}\text{--}^{90}\text{Y}$ составила примерно 11.3 МКи. Накопления ^{90}Sr и ^{137}Cs в оборотном экстрагенте замечено не было [12].

Максимальное извлечение ^{137}Cs и ^{90}Sr , судя по анализам рафината, достигало 99.99 и 99.6% соответственно. В пусковой период и ближе к концу кампании переработки наблюдались повышенные сбросы ^{90}Sr в рафинат, что объяснялось сбоями в равномерной подаче растворов и неоптимальным составом экстрагента. В среднем содержание ^{137}Cs в рафинате составляло от 0.06 до 0.1 Ки/л, а ^{90}Sr – от 0.15 до 0.5 Ки/л. Наиболее стабильная работа отмечена с сентября по середину октября 1996 г. Некоторые результаты анализов основных продуктов с установки УЭ-35 в этот период приведены в табл. 4.

Общие потери радионуклидов Sr и Cs с рафинатом за весь период работы составили 2.4% от исходного, или около 210 кКи. С учетом радионуклидов РЗЭ (^{144}Ce , $^{154,155}\text{Eu}$), ^{106}Ru и ^{125}Sb , а также накопления ^{90}Y после установления равновесия со ^{90}Sr в В-9 было выдано около 600 кКи β -излучателей [12].

Практически незасоленный концентрат ^{90}Sr и ^{137}Cs после термохимического разрушения гидразина был подключен к растворам, подготовленным для остекловывания. Объемная активность подготовленного к остекловыванию раствора, допированного концентратом с установки УЭ-35, составляла около 32 Ки/л, в то время как стандартная величина не превышала 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. Были учтены и нивелированы недочеты пускового периода. Произ-

водительность установки была снижена в 1.3–1.5 раза и составила 100–110 л/ч по исходному раствору. Были рекомендованы некоторые изменения в составе экстракционной смеси. В частности, до 0.07–0.08 моль/л снижена концентрация ХДК. Объемную долю ОП-10 варьировали в пределах 1–1.6%. Для приготовления стартового состава экстракционной смеси был полностью использован оборотный экстрагент, выведенный с УЭ-35 после переработки ВАО в 1996 г. Кроме того, закуплен разбавитель Ф-3 производства французской компании Rhône Poulenc.

Итоги второй кампании фракционирования ВАО представлены на рис. 4. За период с 02.10. по 25.12.98 на установке УЭ-35 было переработано 95 м³ ВАО с суммарной активностью Sr и Cs порядка 4.8 МКи. Из-за высокой засоленности раствор перед экстракцией пришлось разбавить более чем вдвое. Объем реэкстракта с общей активностью радиостронция и радиоцезия 4.73 МКи был идентичен объему исходного раствора, т.е. концентрирования в ходе экстракции по-прежнему не происходило, а объем рафината за счет подключения промывок экстракта и оборотного экстрагента вырос в полтора раза. Относительные потери разбавителя Ф-3 несколько снизились и составили 2.9 л на 1 м³ водных растворов [12].

Типичная активность ряда потоков, наблюдавшаяся в кампании 1998 г., приведена в табл. 5.

Представленные в табл. 5 результаты свидетельствуют о стабилизации работы установки во второй кампании. Колебания сброса Sr в рафинат значительно снизились, его величина составляла около 1–2%. Сброс ¹³⁷Cs в рафинат не превышал 1 %. Объемная β-активность рафината не превышала 1 Ки/л.

В то же время на первый план вышла проблема поступления в хранилище В-9 повышенного количества α-излучателей, сбрасываемых в составе среднеактивного (по β-нуклидам) рафината. В стандартных технологических САО, образующихся в процессе переработки ОЯТ, для хранения которых предназначался данный водоем, активность α-излучателей, как правило, была почти на

Таблица 4. Распределение радионуклидов в продуктах с установки фракционирования ВАО в сентябре 1996 г

Продукт	Активность радионуклидов			
	¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr	
	Бк/л	% от исходного	Бк/л	% от исходного
Исходный раствор	8.06×10 ¹¹	100	3.38×10 ¹¹	100
Рафинат	(1.2–81.7)×10 ⁸	0.27	(2.2–11)×10 ⁹	1.7
Реэкстракт	(4.2–8.0)×10 ¹¹	99.73	(2.3–4.2)×10 ¹¹	98.3
Оборотный экстрагент	1.66×10 ⁷	—	—	—



Рис. 3. Итоги работы установки УЭ-35 в августе–ноябре 1996 г.

три порядка меньше активности β-излучателей. В данном случае, когда САО искусственно получали из ВАО, избирательно извлекая Cs и Sr, ситуация стала принципиально иной. Содержание α-излучателей в рафинатах установки УЭ-35 достигало 0.4 Ки/л, т.е. было сопоставимо с содержанием, а следовательно, и сбросом в В-9 β-излучателей.

В связи с этим сброс рафинатов с УЭ-35 в В-9 был прекращен. Рафинат стали передавать на временное хранение в свободные емкостные аппараты. После исчерпания емкостей под рафинат установку УЭ-35 остановили. Дальнейшая ее эксплуатация до разработки метода существенного снижения α-активности в растворах, направляемых в водоем-хранилище, была признана неприемлемой.

Всего в емкостных аппаратах было накоплено 117.5 м³ рафината. Объем и некоторые показатели состава накопленных растворов приведены в табл. 6.

Помимо представленных в табл. 6 радионуклидов рафинаты содержали (Бк/л): ¹⁴⁴Ce до 6.0×10⁹, ¹⁵⁵Eu до 7.8×10⁹, ¹⁴⁷Pm до 1.4×10¹⁰, ²⁴¹Am до 8.2×10⁹ и ²⁴⁴Cm до 7.0×10⁹. В целом α-активность

Таблица 5. Усредненные результаты второй кампании переработки ВАО

Продукт	Активность радионуклидов			
	^{137}Cs		^{90}Sr	
	Бк/л	% от исходного	Бк/л	% от исходного
Исходный раствор	$(4.2-6.4) \times 10^{11}$	100	$(2.0-3.6) \times 10^{11}$	100
Рафинат	$(0.9-4.1) \times 10^9$	0.37-0.96	$(0.5-2.3) \times 10^9$	1.1-2.1
Реэкстракт	$(4.5-6.4) \times 10^{11}$	>99	$(2.3-4.2) \times 10^{11}$	>98

на 49.9–59.3% была обусловлена наличием ^{241}Am , на 40.5–48.5% – ^{244}Cm .

Был проведен также химический анализ рафината из одного аппарата. Раствор содержал, г/л: Fe 2.5, Cr 0.5, Ni 0.4, Ca 0.2, Al 5.0, Mn 0.7, Mg 0.1, Si 2.0, Ru 0.03, Rh 0.03, La 0.2, Nd 0.5, Sm 0.3, Pr 0.15, Gd 0.03, Y 0.05 [10].

Следует отметить, что в начале 1990-х гг. на ПО «Маяк» на реальных растворах были проведены успешные укрупненные испытания разработанной НПО РИ экстракционной технологии на основе ХДК для извлечения и разделения фракций РЗЭ и ТПЭ [13]. Однако дополнительного экстракционного оборудования для последовательного извлечения фракций Cs–Sr и ТПЭ–РЗЭ в конце 1990-х гг. на предприятии не существовало. В этой связи единственным практически возможным вариантом снижения α -активности в рафинатах после извлечения Sr и Cs представлялись осадительные методы. Химический состав раствора позволил предложить вариант соосаждения актинидов с оксалатами РЗЭ. Проведенные на реальных растворах лабораторные эксперименты показали, что для обеспечения полноты осаждения ТПЭ и РЗЭ концентрацию HNO_3 в рафинате установки УЭ-35 следует снизить до 15–30 г/л. Концентрация щавелевой кислоты в маточном растворе после

осаждения должна варьироваться в пределах 20–25 г/л. Оксалатные осадки предусматривалось растворять в крепкой HNO_3 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 емкостном аппарате был достаточно велик. Это даже после промывки осадка приводило к загрязнению растворов оксалатных осадков оставшимся в аппарате маточным раствором. Опытно-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. 117.5 м³ рафината были переработаны за две операции. Данные о составах декантатов (результатах осаждения) приведены в табл. 7 [12].

После отстаивания растворы (декантаты) были прозрачными, имели светло-розовый цвет. 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 перерабатываемого раствора).

Перекрестный анализ данных табл. 6 и 7 показывает, что эффективность оксалатного соосаждения α -нуклидов в накладках 1/2 и 1/3 превышала 99%. А поскольку приемлемым результатом считалось снижение α -активности на порядок ($\geq 90\%$), в целях экономии реагентов было принято решение об уменьшении количества вводимого осадителя в последующих накладках и операциях. В целом осаждение урана прошло на 25–50%. Плутоний осаждался на 80–90%. β -Излучатели в ходе первой операции, как правило, осаждались на 40–50%, во второй – в среднем на 30 %. Степень осаждения α -нуклидов в обеих операциях, как и планировалось, составила 90–99% [12].



Рис. 4. Итоги работы установки УЭ-35 в октябре–декабре 1998 г.

Таблица 6. Параметры рафинатов с установки УЭ-35

Показатель	Размерность	Значение показателя в емкостных аппаратах			
		1	2	3	4
Объем	м ³	27	26.5	27	37
HNO ₃	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
⁹⁰ Sr	Бк/л	1.6×10 ⁹	1.8×10 ⁹	1.7×10 ⁹	2.2×10 ⁹
¹³⁷ Cs	Бк/л	4.09×10 ⁹	4.5×10 ⁹	1.06×10 ⁹	—
¹⁵⁴ Eu	Бк/л	6.37×10 ⁹	7.28×10 ⁹	8.21×10 ⁹	—
¹⁰⁶ Ru	Бк/л	4.92×10 ⁸	9.73×10 ⁸	7.57×10 ⁸	—
¹²⁵ Sb	Бк/л	5.59×10 ⁸	6.37×10 ⁸	5.06×10 ⁸	—

Оксалатные осадки от каждой операции растворяли в HNO₃ при нагревании острым паром до 93–95°C. На ~3.5 м³ пульпы осадка принимали по ~6 м³ HNO₃ с концентрацией 580 г/л. Смесь прогревали при перемешивании в течение ~6 ч. После операции растворения прибор нейтронного контроля факт повышения нейтронного фона на дне аппарата со временем не фиксировал, что свидетельствовало о полноте растворения (отсутствии отстаивания осадка). Полученные концентраты были проанализированы. Результаты сведены в табл. 8.

Данные свидетельствуют о том, что в осадках за две операции было сконцентрировано около 5.5 кг U, до 220 г Pu, около 31 кКи α- и до 60 кКи β-нуклидов. В осадки на первой операции было выделено около 60% Eu и Nd от исходного, около 30% Се (что и следовало ожидать в связи с повышенной растворимостью оксалатов церия по сравнению с оксалатами других РЗЭ). В массе осадка оксалатов РЗЭ находилось около 2.5 кг Am, 110 г Cm. С учетом неосаждаемых β-излучателей предельная величина удаления β-активности на стадии оксалатного осаждения ожидалась около 50%. Наличие в растворах неосаждаемых оксалатами компонентов (Cs, Ru, Sb) обусловлено вышеупомянутой плохой отмывкой осадка вследствие большого невыдаваемого объема в аппарате-осадителе.

К осени 1999 г. переработка всех накопленных рафинатов была завершена. Среднеактивные декантаты в объеме 227 м³ после нейтрализации были выданы в В-9 [12].

Таким образом, в период 1996–1998 гг. на ПО «Маяк» была впервые в мире создана и проверена в опытно-промышленных масштабах комплексная экстракционно-осадительная технология фракционирования ВАО с переводом итоговых рафинатов/декантатов в разряд САО.

В 1999 г. наряду со стандартной целью фракционирования периода 1996–1998 гг. была поставлена новая задача проверки возможности

использования цезий-стронциевого концентрата с установки УЭ-35 как сырья для получения препарата ¹³⁷Cs. Для работы был взят выдержанный в емкостях-хранилищах около 20 лет раствор, представляющий из себя высокосоленые, многократно переупаренные (сконцентрированные путем упаривания, добавления других видов растворов и нового упаривания) отходы от переработки ОЯТ. В связи с длительной выдержкой ¹³⁴Cs практически полностью распался, его содержание по отношению к активности ¹³⁷Cs составляло менее 1% (¹³⁷Cs 4.7×10¹¹, ¹³⁴Cs 1.8×10⁹ Бк/л). Таким образом, продукт содержал так называемый «радиохимически чистый» ¹³⁷Cs, востребованный для изготовления источников ионизирующего излучения (ИИИ).

Переработку исходного раствора впервые проводили по комплексной экстракционно-осадительной схеме, этапы которой по отдельности были отработаны в период кампаний 1996–1998 гг. [14]:

- подготовка раствора к экстракции путем осветления (декантация и фильтрация через слой зернистого материала) и разбавления паровым конденсатом до содержания нитрат-ионов 280±25 г/л;
- экстракционное извлечение Cs и Sr в совместный концентрат на установке УЭ-35;
- разрушение гидразина в концентрате путем прогрева, выдача итогового раствора на упаривание и далее по назначению (остекловывание или селективное извлечение Cs);
- переработка рафинатов после экстракции методом оксалатного осаждения (осаждение актинидов и РЗЭ), отделение раствора от осадка методом декантации, полная нейтрализация декантата и выдача среднеактивного продукта в водоем-хранилище;
- растворение осадка оксалатов РЗЭ, содержащего актиниды, в азотной кислоте и выдача полученного продукта для комплектации партий раствора для последующего отверждения (остекловывания).

Таблица 7. Результаты операций оксалатного осаждения актинидов и РЗЭ из рафинатов установки УЭ-35

Накладка	Расчетное содержание щавелевой кислоты, г/л	Составы растворов над оксалатными осадками (декантатов)					
		U, г/л	Pu, мг/л	HNO ₃ , г/л	активность нуклидов, Бк/л		
					α	β	
1/1	22.0–26.0	0.14	1.20	32	1.6×10 ⁸	7.6×10 ⁹	
1/2	22.0–26.0	0.16	0.45	8	2.2×10 ⁷	4.1×10 ⁹	
1/3	18.90–2.3	0.26	0.34	24	5.6×10 ⁷	8.3×10 ⁹	
1/4	16.4–19.3	0.38	0.42	7	2.7×10 ⁸	1.8×10 ¹⁰	
1/5	15.8–18.6	0.31	1.95	16	7.5×10 ⁸	7.1×10 ⁹	
2/1	19.7–23.4	0.25	0.23	–	7.0×10 ⁸	1.6×10 ⁹	
2/2	20.9–24.6	0.25	0.28	13	2.3×10 ⁸	9.4×10 ⁹	
2/3	19.7–23.2	0.28	0.12	17	4.2×10 ⁸	9.6×10 ⁹	
2/4	19.3–22.8	0.35	0.50	33	4.0×10 ⁸	1.1×10 ¹⁰	

Таблица 8. Радиохимический и химический составы растворов оксалатных осадков (концентратов ТПЭ–РЗЭ)

Показатель	Размерность	Значение показателя в операции	
		первая операция	вторая операция
Объем	м ³	9.8	9.6
U	мг/л	190	400
Pu	мг/л	16	6.4
$\sum \alpha$	Бк/л	6.4×10^{10}	5.2×10^{10}
²⁴¹ Am	Бк/л	2.98×10^{10}	—
	мг/л	260	—
$\sum \beta$	Бк/л	1.35×10^{11}	0.63×10^{11}
¹³⁷ Cs		6.3×10^9	—
¹³⁴ Cs		2.2×10^8	—
¹⁴⁴ Ce		5.2×10^9	—
¹⁵⁴ Eu		3.8×10^{10}	—
¹⁵⁵ Eu		1.2×10^{10}	—
¹⁰⁶ Ru		2.3×10^8	—
¹²⁵ Sb		1.5×10^8	—
Ce	мг/л	570	—
Sm		530	—
Nd		1580	—
Y		160	—

Аппаратурно-технологическая схема установки УЭ-35, в соответствии с которой проводили экстракционное извлечение цезия и стронция в 1999 г., представленная на рис. 5, по сравнению с обязательной 1996–1998 гг. претерпела изменения на этапе реэкстракции. Ранее совместную реэкстракцию проводили на 14 ступенях (8 ступеней блока Э-3 и 6 ступеней блока Э-4) раствором 8–10 моль/л HNO₃ в присутствии 20–25 г/л гидразин-нитрата, подаваемым единым потоком в шестую ступень блока Э-4. В этих условиях коэффициент распределения Sr был не менее 0.8, поэтому полнота реэкстракции суммы целевых элементов достигалась при соотношении органической и водной фаз не менее 1.0–1.2 (т.е. объем реэкстрагента был практически идентичен объему органической фазы). А поскольку на стадии экстракции соотношение О : В также равнялось 1.2, то увеличить производительность по исходному раствору более 150 л/ч не удавалось. При увеличении потока исходного раствора объединенный поток органической и водной фаз в аппаратах реэкстракции приближался к пределу пропускной способности, обусловленной конструкцией аппаратов.

В результате проведенных исследований было предложено разбить реэкстрагирующий раствор на два потока разного состава. В шестую ступень экстрактора Э-4 стали подавать раствор 9–10 моль/л чистой HNO₃. Выходящий поток направляли в восьмую ступень аппарата Э-3, а в линию перетока подавали второй поток реэкстрагирующего раствора, содержащий 120±10 г/л HNO₃ и 80–100 г/л гидразиннитрата. При смешении двух реэкстрагирующих потоков в аппарате Э-3 с экстрактом контактировал усредненный раствор, содержащий 6–7 моль/л HNO₃ и 40–50 г/л гидразин-нитрата.

В данном варианте полнота реэкстракции Sr и Cs достигалась за счет существенного уменьшения их коэффициентов распределения в отдельных аппаратах: в аппарате Э-4 коэффициент распределения по Cs снизился до 0.05–0.10, а по Sr так и остался около 1. Зато в аппарате Э-3 коэффициент распределения Sr снизился до 0.15–0.20, при этом коэффициент распределения Cs оставался достаточно низким – 0.3–0.4, что исключало повторную его экстракцию [14].



Рис. 5. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема извлечения Cs и Sr на установке УЭ-35 в 1999 г.

Такое техническое решение позволило повысить итоговое объемное соотношение органической и водной фаз в зоне реэкстракции (в аппарате Э-3) практически до 2, а в аппарате Э-4 – до 3 и более. Соответственно удалось увеличить поток органической фазы, а, следовательно, и исходного раствора. Наконец, такой вариант полностью исключал попадание гидразина в оборотный экстрагент в случае его неэффективной отмывки на двух последних ступенях аппарата Э-4.

Подготовка и реализация всех изменений, тщательная отмывка установки, емкостной аппаратуры и всех коммуникаций во избежание загрязнения исходного раствора продуктами с иным изотопным соотношением $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ потребовали времени, поэтому в 1999 г. установка УЭ-35 проработала непродолжительный период.

Объемы и составы технологических входных растворов в соответствии с рис. 5 приведены в табл. 9 [14].

В ходе работы расходы продуктов регулировали в вышеуказанных пределах в сторону увеличения или уменьшения исходя из анализов рафината, реэкстракта и оборотного экстрагента.

Интегральная блок-схема этапов работы и итоги фракционирования высокоактивных отходов в 1999 г. на ПО «Маяк» приведены на рис. 6 [14].

Подготовку раствора для экстракции проводили порциями. Поскольку экстракционная система была чувствительна к интегральному содержанию солей и HNO_3 (сумме катионов), исходные ВАО приходилось разбавлять примерно в полтора раза.

Экстракционную переработку исходного раствора на установке УЭ-35 проводили в непрерыв-

Таблица 9. Составы и расходы входящих технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Степень подачи	Аппарат	Расход продукта л/ч
Исходный раствор	—	8	Э-1	200 ± 10
Оборотный экстрагент	0,07–0,09 моль/л ХДК; 1,4–1,8 об% ОП-10 в Ф-3	1	Э-1	230 ± 30
Промывной раствор экстракта	1–2 моль/л HNO_3	10	Э-1	30 ± 5
Реэкстрагирующий раствор 1	120 ± 10 г/л HNO_3 + 80–100 г/л гидразин-нитрата	8	Э-3	50 ± 5
Реэкстрагирующий раствор 2	530 ± 30 г/л HNO_3	6	Э-4	70 ± 5
Промывной раствор оборотного экстрагента	30–60 г/л HNO_3	8	Э-4	40 ± 5

Таблица 10. Усредненные результаты анализа рафината и поступление радионуклидов Cs и Sr в сбросной поток

Операция	Объем рафината, м ³	HNO ₃ , г/л	Объемная активность, Ки/л			Суммарная активность, Ки		Сброс с рафинатом, %	
			⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
1	18.2	130	0.142	0.093	0.116	2580	1690	—	2.3
2	19.8	133	0.122	0.040	0.126	2420	790	—	0.6
3	26.1	133	0.070	0.011	0.132	1830	290	2.5	0.3
4	27.5	126	0.055	0.077	0.122	1510	2120	1.4	1.1
5	16.5	134	0.066	0.055	0.116	1090	910	—	2.2
6	29.1	142	0.030	0.043	0.119	870	1250	1.1	0.9
Итого	137.2		—			10300	7050	2.7	1.0

Таблица 11. Составы оксалатных декантатов и актинидных концентратов

Объем, м ³	Показатель, размерность			
	α-активность, Бк/л	β-активность, Бк/л	U, г/л	Pu, мг/л
Оксалатные декантаты				
26.5	2.1×10 ⁸	6.5×10 ⁹	0.80	1.9
20.8	3.4×10 ⁸	6.8×10 ⁹	0.40	0.6
25.2	2.0×10 ⁸	5.4×10 ⁹	0.70	≤1
14.8	1.0×10 ⁸	1.2×10 ¹⁰	0.30	0.5
16.8	1.0×10 ⁸	3.0×10 ⁹	0.72	0.4
25.1	1.7×10 ⁸	9.2×10 ⁹	0.60	1.0
22.3	6.2×10 ⁸	7.3×10 ⁹	0.16	≤1
25.2	8.7×10 ⁸	6.7×10 ⁹	0.70	0.9
14.8	2.1×10 ⁸	1.3×10 ¹⁰	0.44	0.6
16.3	3.5×10 ⁸	4.4×10 ⁹	0.84	0.3
Раствор оксалатного осадка (концентрат актинидов)				
20.5	2.6×10 ¹⁰	6.0×10 ¹⁰	0.5	9.3
21.1	1.9×10 ¹⁰	1.5×10 ¹⁰	0.1	17.4

ном режиме. В табл. 10 приведены усредненные результаты анализа рафината и оценка интегрального выхода радионуклидов Cs и Sr в сбросной поток, направляемый на операцию оксалатного осаждения РЗЭ и ТПЭ [14].

Приведенные в табл. 10 результаты свидетельствуют о том, что экстракция целевых компонентов прошла вполне удовлетворительно, средний

сброс составил менее 3% Sr и около 1% Cs, что надежно обеспечило β-активность рафината менее 1 Ки/л. К химии процесса и технологии как таковой замечаний не было. За счет подключения к рафинату промывных растворов его объем по сравнению с исходным вырос в 1.43 раза.

Рафинаты накапливали, а затем обрабатывали раствором 15 моль/л NaOH. Итоговая концентрация HNO₃ составляла около 0.5 моль/л. Содержание α-излучателей в подготовленных к осаждению растворах варьировалось в пределах (5.0–9.9)×10⁹ Бк/л, в том числе U – от 0.7 до 1.3 г/л, Pu – от 4 до 9 мг/л [14].

Осаждение актинидов (α-излучателей) проводили раствором 70 г/л щавелевой кислоты методом накладки, объем раствора при этом увеличивался примерно в 1.5 раза. После двух-трех накладок осадок растворяли в 10 моль/л HNO₃ при нагревании. Составы оксалатных декантатов и растворов осадков (концентратов) приведены в табл. 11.

Представленные данные свидетельствуют о том, что оксалатное осаждение актинидов прошло достаточно стабильно. Около 92% α-излучателей (америций, кюри) было сосредоточено в концентратах, и чуть менее 8% осталось в сбросных растворах (декантатах). Степень осаждения Pu несколько ниже – около 75%, что идентично

**Рис. 6.** Итоги фракционирования ВАО по экстракционно-осадительной технологии с последующим сорбционным выделением Cs.

Таблица 12. Усредненные значения результатов анализа реэкстракта и выход радионуклидов цезия и стронция в целевой продукт

Операция	Объем реэкстракта, м ³	HNO ₃ , г/л	Объемная активность, Ки/л			Суммарная активность, кКи		Извлечение, %	
			⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
1	7.2	261	6.08	10.0	0.03	43.8	72.6	—	100.0
2	8.8	292	6.62	13.4	0.05	58.3	118.4	98.2	96.5
3	10.5	350	6.95	9.6	0.05	73.0	101.8	99.4	100.2
4	14.1	335	7.49	13.1	0.05	105.6	186.0	99.5	98.3
5	4.4	320	4.46	9.2	0.03	19.6	40.6	101.7	99.9
6	13.6	340	5.59	10.3	0.03	76.0	140.2	99.8	96.4
Итого	58.6		—			376.3	659.6	97.4	98.1

результатам операции 1998 г. и определяется неоптимальной (низкой — для осаждения оксалата Pu(IV)) концентрацией HNO₃, а также неизоморфным соосаждением с осадкообразующей фазой (оксалатами трехвалентных РЗЭ). Степень осаждения β-излучателей составляет не более 40%, поскольку значительная β-активность в рафинатах обусловлена наличием неосаждающихся Cs и Sr, оставшихся после экстракции.

В итоге раствор оксалатных концентратов, содержащий около 42 кКи β- и 22 кКи α-излучателей, в том числе 570 г Pu, был подключен к растворам, направляемым на остекловывание. Среднеактивные декантаты после нейтрализации были выданы в водоем-хранилище CAO [14].

Реэкстракт Cs и Sr, полученный в результате переработки исходного раствора на установке УЭ-35, рассматривался как стартовый продукт для наработки радиохимически чистого препарата ¹³⁷Cs. Усредненные данные анализов реэкстракта Sr и Cs и данные по их интегральному извлечению приведены в табл. 12. Они свидетельствуют о полноте и эффективности испытанного варианта реэкстракции. Объем реэкстракта был существенно меньше объема исходного продукта. Таким образом, в кампании 1999 г. впервые удалось добиться концентрирования целевых радионуклидов по отношению к исходному раствору примерно в 1.6 раза [14].

Полученные реэкстракты передавали на операцию разрушения гидразина. Без этого их нельзя было направить на упаривание, поскольку правила обеспечения безопасности процесса упаривания растворов требуют, чтобы содержание восстановителей в растворах не превышало 1 г/л. Разрушение проводили в порциях растворов по 5–7 м³ путем длительного (до 5 сут) прогрева при температуре 55–60°C и непрерывном перемешивании. Повысить температуру не представлялось возможным, так как при ее повышении разрушение гидразина приобретало штормовой характер,

сопровождаясь интенсивным пенообразованием и бурными вскипаниями с выбросами раствора. После разрушения гидразина раствор был сконцентрирован в 4 партии, которые передали на упаривание. Интегральная активность ¹³⁷Cs в партиях составляла около 660 кКи, среднее содержание ¹³⁴Cs было менее 0.45% по отношению к активности ¹³⁷Cs. Концентрацию HNO₃ варьировали в пределах 340±40 г/л. В составе раствора присутствовал разбавитель Ф-3 в количестве 710±20 мг/л, который, как было установлено, отравляет ферроцианидный цезийселективный сорбент, использующийся на предприятии в штатной технологии наработки препарата ¹³⁷Cs. Это потребовало специальной подготовки данного продукта перед сорбционным (аффинажным) выделением цезия, заключающейся в отгонке Ф-3 с водяным паром в ходе упаривания концентрата.

Технология извлечения Cs на ферроцианидном сорбенте марки ФС-10 из цезий-стронциевого экстракционного концентрата с установки УЭ-35 была успешно отработана в 2000 г. В ходе опытных операций было селективно извлечено и направлено на изготовление источников ионизирующего излучения около 300 кКи ¹³⁷Cs [14].

Следует отметить, что потери разбавителя Ф-3 в кампании 1999 г. за счет его растворимости в водных растворах и эмульсионного уноса составили 490 л или 2.5 л на 1 м³ азотнокислых растворов, контактировавших с экстрагентом, что заметно ниже потерь, наблюдавшихся в кампании 1996–1998 гг. (2.9–3.7 л/м³). В существенной степени этот результат объясняется вышеупомянутым изменением аппаратурно-технологической схемы, приведшим к уменьшению средней концентрации азотнокислых реэкстрагирующих растворов, контактирующих с органической фазой, а также снижению относительного объема последних.

Таким образом, в результате работ 1999 г. была подтверждена возможность реализации комплексной схемы переработки старых высокозасоленных



Рис. 7. Результаты фракционирования ВАО в кампанию 2000–2001 гг.

отходов с выделением фракций Cs–Sr, концентрата ТПЭ–РЗЭ и понижением категоричности вторичных отходов (декантатов с узла осаждения) с ВАО до CAO. Всего в концентраты было выделено около 1.08 МКи β-, а также 22 кКи α-нуклидов. Кроме того, была разработана технология подготовки и использования фракции Cs–Sr для наработки товарного препарата ^{137}Cs , что позволило в дальнейшем перейти на сырье экстракционного происхождения. Препарат ^{137}Cs , получаемый путем последовательной реализации экстракционной технологии концентрирования и сорбционной технологии аффинажа, периодически нарабатывался во время эксплуатации установки УЭ-35 вплоть до 2007 г.

Очевидно, что объемы переработки ВАО, осуществленные в 1996, 1998 и 1999 гг., были относительно невелики. Тем не менее, они позволили успешно освоить оборудование, оптимизировать химические аспекты технологии, наладить удовлетворительный аналитический и технологический контроль и тем самым заложить основы для масштабного промышленного фракционирования ВАО. Такая кампания была проведена в 2000–2001 гг.

В 2000 г. процесс фракционирования запускали дважды в апреле–мае и августе–ноябре, общая продолжительность работы составила около 5 месяцев. В 2001 г. установка непрерывно функционировала с января по октябрь и фактически вышла в режим плановой промышленной эксплуатации. Технологическая схема по сравнению с 1999 г. не

менялась, составы и объемы потоков были практически идентичны. В качестве базового ингредиента при приготовлении экстракционной смеси был использован оборотный экстрагент, оставшийся от работ 1999 г. Общие результаты кампании 2000–2001 гг. приведены на рис. 7.

Как следует из приведенной схемы, всего за этот период на переработку было взято более 850 м³ ВАО, т.е. опорожнено 3 емкости-хранилища. После разбавления для корректировки соле-содержания и концентрации HNO_3 подготовлено к экстракции около 1500 м³ исходного раствора, содержащего около 27 МКи β- и более 400 кКи α-излучателей.

На стадии реэкстракции, как и в 1999 г., осуществлено концентрирование радионуклидов в 1.6 раза по отношению к исходному раствору. Объемная активность ^{137}Cs в концентрате варьировалась в пределах $(3.6\text{--}8.1)\times 10^{11}$, ^{90}Sr – $(2.4\text{--}5.4)\times 10^{11}$ Бк/л. Концентрат Sr и Cs после термохимического разрушения гидразин-нитрата был выдан на упаривание и последующее флюсование для остекловывания.

Средняя объемная активность ^{137}Cs в рафинате составляла 2.74×10^9 , ^{90}Sr – 2.34×10^9 Бк/л, общие потери Sr и Cs с рафинатом составили до 2.5% от исходного. Воднохвостовые растворы после нейтрализации были переработаны методом оксалатного осаждения. Оксалатные декантаты после нейтрализации были выданы в водоем-хранилище CAO. Средние значения объемной α- и β-активности в сброшенных растворах составляли 4.16×10^8 и 7.1×10^9 Бк/л соответственно.

Осадки оксалатов α-активных радионуклидов и РЗЭ растворяли в HNO_3 с концентрацией 600 ± 30 г/л при $90\text{--}95^\circ\text{C}$. Высокоактивный концентрат ТУЭ, ТПЭ и РЗЭ также был выдан на упаривание для последующего флюсования и остекловывания. Этот раствор содержал более 1.3 МКи β- и 370 кКи α-излучателей, в том числе 7.2 кг Pu и почти 100 кг U.

В ходе этой самой продолжительной кампании переработки ВАО средняя объемная β-активность оборотного экстрагента составляла около 8.8×10^8 Бк/л. Удельные потери основных компонентов экстракционной смеси – Ф-3 и ХДК – составили в пересчете на 1 м³ водных азотнокислых растворов 1.72 л и 25.4 г соответственно.

Главным итогом кампании 2000–2001 гг. следует считать подтверждение возможности длительной стабильной (промышленной) эксплуатации двухстадийной технологии фракционирования



Рис. 8. Вариант аппаратурно-технологической схемы установки УЭ-35 с замывкой рафината дополнительным потоком оборотного экстрагента.

ВАО. В то же время анализ 5 лет работы установки показал, что, несмотря на определенную тенденцию повышения полноты извлечения Sr и Cs по мере накопления производственного опыта, надежно снизить активность рафинатов по сравнению с исходным раствором хотя бы на два порядка не удавалось. Достичь такого результата, вероятно, можно было бы за счет увеличения объемного соотношения органической и водной фаз в зоне экстракции, однако это при лимите суммарного потока, обусловленного конструкцией оборудования, привело бы к существенному снижению производительности переработки.

Рассмотрение этой дилеммы привело к предложению переобвязки установки с введением в работу второго, ранее отглушенного, экстракционного блока и организацией зоны дополнительной промывки рафината отдельным потоком оборотного экстрагента.

Для реализации предложенного варианта в первой половине 2002 г. была осуществлена дезактивация установки УЭ-35, проведены ремонтно-монтажные и пуско-наладочные работы по настройке перетоков, границ раздела фаз по ступеням экстракционных блоков, наладки расходомеров, проверка всех систем и водно-кислотная обкатка установки.

Последняя из реализованных аппаратурных схем представлена на рис. 8. Ее отличие от предыдущего варианта состояло в том, что рафинат (первичный рафинат), выходящий из первой ступени аппарата Э-1 и ранее поступавший в сборники, в данном варианте направляли в восьмую ступень аппарата Э-2. В первую ступень аппарата Э-2 подавали отдельный поток оборотного экстрагента в соотношении к объему водного потока, равном 0.4–0.6. На девятой-десятой ступенях аппарата Э-2 экстракт промывали слабой HNO_3 при объемном соотношении органического и водного потоков от 4 до 6 и объединяли в перетоке между аппаратами Э-2 и Э-3 с основным потоком промытого экстракта, выходящего из аппарата Э-1. Объединенный поток экстракта поступал в зону резэкстракции Cs и Sr в аппараты УЭ-03 и УЭ-04. Предполагалось, что такая замывка рафината оборотным экстрагентом (дополнительная экстракция) позволит заметно снизить в нем остаточную активность радионуклидов Sr и Cs.

В 2002 г. из емкостей-хранилищ на переработку по комплексной схеме фракционирования было взято 213.8 м³ засоленных ВАО, из которых после осветления и разбавления конденсатом пригото-

лено 335 м³ исходного раствора для экстракции, содержащего 3420 кКи β- и 43.7 кКи α-излучателей.

Во второй половине года раствор был переработан на установке УЭ-35 в режиме совместной экстракции–реэкстракции радионуклидов Sr и Cs на четырех экстракционных блоках. Получено 268.8 м³ совместного реэкстракта Sr и Cs, содержащего около 3 МКи данных радионуклидов, и 462.5 м³ водно-хвостовых растворов (рафината).

Водно-хвостовые растворы после нейтрализации перерабатывали методом оксалатного осаждения. Полученные декантаты после нейтрализации в объеме 776 м³ с суммарной активностью α-излучателей 12.1 и β-излучателей 150 кКи выданы в водоем-хранилище САО.

Осадки оксалатов α- и β- активных радионуклидов растворяли в азотной кислоте. Полученный концентрат ТПЭ и РЗЭ в объеме 69.8 м³ с активностью альфа-излучателей 31.6 кКи и бета-излучателей 104.4 кКи передан на флюсование и остекловывание.

К сожалению, ожидания в части повышения степени извлечения Cs и Sr за счет введения в работу аппарата Э-2 не оправдались. Потери Sr и Cs с рафинатом в 2002 г. по сравнению в кампанией 2000–2001 гг. даже увеличились и составили более 4% от их количества в исходном растворе. Последующий анализ ситуации показал, что причиной повышения сброса целевых нуклидов явилось истощение запасов качественного ХДК и допирование экстракционной смеси реагентом, потерявшим свои эксплуатационные свойства в результате длительного хранения в ненадлежащих условиях. Это потребовало проведения серьезных внеплановых работ по регенерации экстракционной смеси, что в свою очередь привело к дополнительным существенным потерям разбавителя с регенерационными растворами.

В конце 2002 г. после обобщения результатов и проведения инвентаризации оставшихся запасов разбавителя Ф-3 было принято решение о дальнейшей нецелесообразности работы по четырехблочной схеме, хотя потенциальная привлекательность данного технического решения представлялась неоспоримой.

Поэтому в следующем 2003 г. блок УЭ-02 снова был отглушен, и технология извлечения Cs и Sr снова реализовывалась на трех экстракционных блоках по базовой аппаратурной схеме. Продолжительность работы установки фракционирования составила 3.5 месяца, за которые удалось переработать 185 м³ ВАО.

2003 г. явился последним годом эксплуатации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования ВАО. Причинами прекращения переработки являлись уже упоминавшееся выше постепенное истощение запасов органических компонентов (ХДК и разбавителя Ф-3); таким образом, неоптимальный состав экстрагента не позволял проводить извлечение целевых компонентов с должной эффективностью. Кроме того, стала неактуальной исходная задача – обеспечение работы перерабатывающего производства путем поддержания необходимого запаса свободного объема емкостей-хранилищ ВАО во время останова работы печей остекловывания. В 2001 г. была запущена в работу третья, а в 2006 г. – четвертая печь остекловывания ВАО [15].

Впоследствии в 2004–2007 гг. установку УЭ-35 несколько раз запускали на непродолжительные периоды для наработки первичного концентрата радиохимически чистого ¹³⁷Cs для производства источников ионизирующего излучения. В оборотный экстрагент перестали добавлять ОП-10, поэтому по мере вымывания последнего из экстракционной смеси синергетический эффект, обеспечивающий экстракцию Sr, снижался, соответственно, извлечение ⁹⁰Sr в концентрат падало вплоть до полного его прекращения. После прекращения экстракции Sr введение гидразин-содержащего потока в зону реэкстракции отменили.

Истощение запасов разбавителя Ф-3 привело к постепенному снижению общего объема экстракционной смеси, в результате в последний раз в 2007 г. извлечение Cs проводили уже на двух – первом и четвертом – экстракционных блоках, поскольку объема органической фазы для заполнения трех блоков уже не хватало.

По окончании кампании 2007 г. оставшуюся обедненную органическую смесь (Ф-3 с содержанием ХДК менее 0.05 моль/л) выдали на хранение в 2 контейнера объемом по 700 л. Остатки отработанной органической смеси хранятся на заводе РТ-1 по настоящее время.

Рассмотренная в настоящей работе технология является первой в мире промышленно освоенной технологией фракционирования кислых ВАО от переработки ОЯТ. Безусловно, она имеет свои особенности, достоинства и недостатки. При анализе последних целесообразно сравнение с родственными технологиями в данной отрасли промышленности.

К сожалению, близких промышленных аналогов нет. Результаты многочисленных стендовых

испытаний самых разных процессов фракционирования могут быть использованы для сравнения лишь до известных, весьма ограниченных пределов, поскольку речь идет об аспектах, проявляющихся только в процессе длительной промышленной эксплуатации. Освоенная почти на два десятилетия позже в США промышленная экстракционная технология на основе каликс-краунов [16] адаптирована для селективного извлечения лишь одного элемента – Cs, причем из щелочных отходов.

Таким образом, в промышленном радиохимическом производстве для экстракции целевых элементов из азотнокислых высокоактивных растворов до последнего времени использовались только различные варианты PUREX-процесса. Представляется целесообразным сравнить некоторые хорошо известные характеристики данной промышленной технологии с аналогичными аспектами испытанной на ПО «Маяк» промышленной технологии фракционирования ВАО.

Так, например, все страны, где применяется PUREX-процесс, вынуждены решать проблемы с отработанным экстрагентом, теряющим в результате радиационно-химического поражения свои эксплуатационные свойства. Иногда его выводят на временное хранение, чаще регенерируют, создавая для этого специальные установки. В экстракционной технологии фракционирования на основе ХДК–ПЭГ отработанный, деградировавший в результате радиационно-химического поражения экстрагент отсутствует. Специалистам ПО «Маяк» не удалось выяснить, может ли он появиться в принципе, т.е. могут ли компоненты органической фазы получить такое поражение в ходе эксплуатации, чтобы пришлось либо выводить его на хранение или утилизацию, либо как-то специально регенерировать.

В 1996 г. перед запуском установки фракционирования было приготовлено около 2 м³ экстракционной смеси. По мере убывания объема за счет растворимости разбавителя и изменения концентраций активных компонентов за счет любых возможных факторов в систему добавляли необходимые ингредиенты для восстановления работоспособного состава и минимально необходимого объема. После окончания очередной кампании переработки ВАО имевшийся на тот момент времени в работе экстрагент выводили на хранение в емкостной аппарат или в контейнеры, а перед началом следующей кампании его возвращали на установку и готовили на его основе стартовый

объем экстрагента для очередного пуска экстракционной установки. Таким образом, по истечении 11 лет (с перерывами) работы УЭ-35 с установки было окончательно выведено менее 1.5 м³ экстрагента, который при необходимости после подпитки всеми компонентами мог продолжать работать дальше.

Такой результат обусловлен следующими факторами. В рассматриваемой экстракционной смеси присутствует один макрокомпонент – разбавитель Ф-3, а активные вещества являются микрокомпонентами, в отличие от экстракционной смеси PUREX-процесса, где макрокомпонентами являются и активное вещество, и разбавитель. Продукты деградации микрокомпонентов по умолчанию вряд ли могут существенно отравить экстракционную смесь. Что касается разбавителя, то он, как упоминалось выше, имеет довольно высокую растворимость в водных растворах. Бесспорно, сам по себе это негативный факт, приводящий к потерям органической фазы; с другой стороны, в радиохимическом производстве это свойство неожиданно приводит к вышеупомянутому положительному эффекту отсутствия проблемы отработанного экстрагента. Макрокомпонент органической фазы естественным образом за счет растворимости уходит из процесса раньше, чем в экстракционной смеси накопятся какие-либо продукты его деградации, отравляющие экстрагент.

Кстати, аналогичные свойства отмечены у другой разрабатывавшейся в России и испытанной на ПО «Маяк» технологии фракционирования ВАО, основанной на использовании микроколичеств краун-эфиров в качестве активных компонентов во фторированном разбавителе, имеющем заметную растворимость в водных растворах [17].

Сочетание упомянутых характеристик – микроколичества активных компонентов органической фазы и достаточная растворимость макрокомпонента (разбавителя) в водных растворах, – приводящее к эффекту отсутствия отработанного экстрагента, позволяет с точки зрения эксплуатации говорить об успешной разработке и промышленных испытаниях нового типа экстракционных систем – обновляющейся экстракционной системы (ОЭС).

Следует оговориться, что присутствие в экстрагенте, применяемом в технологии фракционирования, активных компонентов в микроколичествах в отличие от системы, используемой в PUREX-процессе, предопределяется тем, что извлекаемые компоненты (те или иные радионуклиды) также с химической точки зрения представлены микро-

Таблица 13. Потери разбавителя Ф-3 на установке УЭ-35

Год работы	Потери разбавителя на 1 м ³ переработанных ВАО, кг
1998	17.7
1999	11.3
2000	9.2
2001	5.1

концентрациями. В то же время используемый в технологии фракционирования разбавитель или компонент смесового разбавителя не обязательно должен быть весьма водорастворимым. Таковы, например, упомянутая выше промышленная технология извлечения Cs на основе каликс-краунов [16], а также американские разработки технологии фракционирования на основе краун-эфиров, где используется так называемый PUREX-совместимый «легкий» смесовой разбавитель [18]. Таким образом, абстрактная технология фракционирования микрокомпонентов не обязательно будет иметь необходимые и достаточные признаки, позволяющие характеризовать ее как ОЭС.

Очевидно, что у обсуждаемого положительно-го эффекта «постоянного обновления» экстрагента есть и обратная сторона. В первую очередь это заметная потеря органической фазы. Следует признать, что в испытанной технологии потери разбавителя, обусловившие эффект ОЭС, пожалуй, избыточны, хотя в ходе эксплуатации установки в результате упомянутых выше модернизаций аппаратурно-технологической схемы отмечен существенный тренд к снижению потерь разбавителя. Так, в табл. 13 приведены данные о потерях Ф-3 в различных кампаниях работы установки в пересчете на кубометр исходных ВАО, извлеченных из емкостей-хранилищ и взятых на переработку. Из представленных данных следует, что относительные потери были снижены более, чем в 3 раза.

Очевидно, в перспективе целесообразно сосредоточиться на создании и внедрении ОЭС с минимально достаточной для обновления системы растворимостью разбавителя, адекватной его радиационно-химической стойкости. В частности, для ХДК предложены полярные разбавители нового поколения – фторированные сульфоны [19, 20], имеющие меньшую растворимость в воде, такие, как фенилтрифторметилсульфон (ФС-13) и этилтетрафторпропилсульфон (ФС-24). ФС-13 активно изучается как разбавитель не только для ХДК, но и для амидов кислот [21], каликсаренов [22], азотсодержащих гетероциклических экстрагентов [23].

Значительная потеря органической фазы, особенно когда речь идет об экзотических, достаточно дорогостоящих компонентах в ряде технологий фракционирования ВАО, неизбежно подводит к вопросу стоимости процесса. Статистика потерь экстрагента в 1996–2003 гг. (по каждому компоненту в отдельности) в ходе эксплуатации установки УЭ-35 позволила определить, что стоимость органики, затраченной на переработку 1 м³ исходных ВАО, составила в среднем около \$420 в ценах 2000 г., из них на разбавитель – порядка \$100. При этом затраты на остальные расходные материалы и энергию составили около \$110. Затраты на расходные материалы и энергию при эксплуатации узла оксалатного осаждения (выделение фракции ТПЭ) составили, по оценкам, около \$180 в пересчете на 1 м³ исходных ВАО. Таким образом, примерно 60% текущих затрат на реализацию комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования ВАО на ПО «Маяк» приходилось на потери органической фазы в ходе экстракции.

Впрочем, что касается конкретно разбавителя Ф-3, при должной организации производства безвозвратные потери можно было бы заметно снизить. Как упомянуто выше, потери Ф-3 обусловлены именно растворимостью, а не радиационно-химической деструкцией, а растворимость Ф-3 существенно меняется, например, при изменении концентрации HNO₃. Так, при упаривании растворов, поступающих с установки УЭ-35, было отмечено, что заметная часть растворителя по мере уменьшения объема раствора и концентрации HNO₃ конденсируется в свободную органическую фазу, свойства которой полностью идентичны исходному Ф-3. К сожалению, в конкретных условиях действующего производства возврат сконденсированной органической фазы на установку был невозможен, оценить величину потенциального возврата также не удалось.

Кстати, факт потерь за счет растворимости, а не деструкции подтверждается еще и тем, что содержание фторид-иона в реэкстракте Cs и Sr (продукте, в котором растворимость Ф-3, а также радиационные нагрузки были наиболее высоки), как правило, не превышало 0.1 г/л. За 11 лет эксплуатации системы ХДК–ПЭГ–Ф-3 на установке УЭ-35 сколько-нибудь заметного коррозионного воздействия на технологическое оборудование не выявлено.

В целом опыт промышленного использования фторированного разбавителя Ф-3, обеспечивающего эффект ОЭС, в технологии фракционирования

ния на ПО «Маяк» с производственной точки зрения оказался в высшей степени положительным.

Элементом «обратной стороны» ОЭС, как, впрочем, и других технологий фракционирования, не имеющих достаточных признаков ОЭС, направленных на селективное извлечение микрокомпонентов ВАО, является и тот факт, что присутствие активных компонентов в микро-, а не макроколичествах, как в PUREX-процессе, предопределяет сложность поддержания постоянства работоспособного состава органической фазы, особенно тогда, когда поле эффективного (положительного) взаимного влияния компонентов, как в случае ХДК–ПЭГ или упомянутой технологии на основе краун-эфиров [17], очень узко, а выход за его пределы приводит к подавлению экстракции того или иного элемента. Запас стабильности, положительной инерционности системы в отличие от классической технологии PUREX-процесса, где концентрация активного вещества (ТБФ), обеспечивающая работоспособность системы, может колебаться в весьма широких пределах, а сам процесс выхода системы из пределов стабильности растянут во времени, у технологии фракционирования, особенно имеющей все признаки ОЭС, невелик. В условиях отсутствия экспрессного аналитического контроля состава органической фазы, имевшего место в ходе работ 1996–2003 гг., реагирование на изменение ее состава зачастую запаздывало. А подпитка требуемыми компонентами, которые вводили в аппарат оборотного экстрагента, даже в дробном режиме неизбежно приводила к эффекту «волны», когда до усреднения состава органической фазы разные порции экстрагента, поступающие в аппараты-экстракторы, вели себя неодинаково. Это, в свою очередь, приводило к колебаниям эффективности экстракции/реэкстракции целевых компонентов.

Таким образом, промышленная эксплуатация технологий фракционирования, в первую очередь имеющих признаки ОЭС, требует внедрения современных экспрессных аналитических методов контроля состава органической фазы (типа хромато-масс-спектрометрии) в радиохимическом исполнении. Кроме этого, целесообразна организация узла коррекции состава органической фазы с дозированным введением компонентов на подпитку в поток оборотного экстрагента вместо залпового введения очередной порции в емкостной аппарат. В идеале необходима разработка алгорит-

ма, обеспечивающего автоматическую коррекцию состава после получения результата экспрессного анализа.

В более широком смысле в перспективе целесообразно создание новых экстракционных систем либо монокомпонентных в части активного вещества, либо поликомпонентных, но с широким положительным полем взаимовлияния.

Еще одним результатом промышленной эксплуатации технологии фракционирования на ПО «Маяк», требующим определенного осмысления, является тот факт, что впервые в таком масштабе в производственной практике была реализована идея снижения категоричности ЖРО (с ВАО до САО). Даже в то время, когда действовавшие нормативы этого не требовали, соображения долгосрочной экологической безопасности привели специалистов к выводу о необходимости извлечения из растворов α -излучателей. На сегодняшний день с учетом ужесточившихся нормативов очевидно, что любая внедряемая технология фракционирования, ставящая целью дезактивацию (снижение категоричности) ЖРО, должна быть комплексной и обеспечивать глубокое извлечение как β -, так и α -нуклидов. Очевидно, что для глубокого извлечения осадительные методы, использованные на ПО «Маяк» на рубеже XX–XXI столетий, непригодны. Нужна разработка эффективных экстракционных технологий, в идеале универсальных для α - и β -нуклидов одновременно, либо идентичных хотя бы по разбавителю, или, по крайней мере, неантагонистичных к друг другу, чтобы в случае каких-либо сбоев попадание части одного экстрагента в другой не вызвало фатального «отравления» органики.

При эксплуатации установки УЭ-35 в 1996–2003 гг. основным критерием было обеспечение необходимой производительности, при этом сознательно допускалось некоторое повышение сброса Cs и Sr в рафинат. С учетом сегодняшних требований реализация идеи снижения категоричности отходов потребует извлечения не менее 99.9% нуклидов.

Серьезным недостатком первой промышленной технологии фракционирования ВАО являлось значительное увеличение объемов выходящих растворов по сравнению с входящим потоком. Даже в оптимальном режиме реэкстракт Sr и Cs был сконцентрирован всего в 1.5 раза. Химический состав реэкстракта требовал серьезной предварительной подготовки перед упариванием и отверждением. В этой связи требуется поиск эффективных, жела-

Таблица 14. Сводные результаты работы установки УЭ-35 и узла оксалатного осаждения α -нуклидов на ПО «Маяк»

Год переработки	Продолжительность работы установок, месяцы	Характеристика переработанных ВАО			Выделено в концентрат, кКи		Выдано в водоем-хранилище САО				Примечания
		объем, м ³	активность, кКи				Σβ		Σα		
			Σβ	Σα	Σβ	Σα	кКи	% от исходного	кКи	% от исходного	
1996	3	210	11886	114 ^a	11292	0 ^b	594	5.0	114	100	УЭ-35 остановлена по исчерпанию запасов разбавителя УЭ-35 остановлена для монтажа узла выделения α-излучателей Перекоммутация зоны резэкстракции, комплексная переработка ВАО, первая наработка концентрата ¹³⁷ Cs для ИИИ Выход на промышленное фракционирование ВАО Работа на 4 экстракционных блоках с замывкой рафината Заккрытие комплексной переработки (фракционирования) ВАО Нарработка концентрата ¹³⁷ Cs для изготовления ИИИ, прекращение экстракции ⁹⁰ Sr —
1998	2.5	95	6539	101 ^a	6283	31 ^b	256	3.9	70	70	
1999	~1	61.7	1498	24	1461	22	37	2.5	1.9	7.9	
2000-2001 2002	Около 15 6	863.7	26846	416.4	26091	371	755	2.8	45.4	10.9	
		213.8	3420	43.7	3270	31.6	150	4.4	12.1	27.7	
2003	3.5	185	3860	45.7	3763	38.7	97.3	2.5	7.0	15.3	
2004 2006–2007	~1 ~3	63.3	—	—	1156	Возврат растворов после извлечения цезия в емкости-хранилища					
		174	3095	—	1260 ^г						
Всего	~35	1867	>58000	744.8 ^д	>54000	494.3	1889.3	3.5	250.4	33.6	

^a Оценочные значения.^b Узел выделения α -излучателей отсутствовал.^b На узле выделения α -излучателей переработано около трети растворов от общего объема кампании текущего года.^г Данные только по ¹³⁷Cs.^d Данные не учитывают активность ВАО периода 2004–2007 гг., когда комплексное фракционирование было прекращено.

тельно бессолевым, резэкстрагирующих компонентов либо адаптация к технологическому применению уже предложенных вариантов [24].

Увеличение объема сбросных растворов по сравнению с исходным после экстракции и осаждения было кратным. В условиях их выдачи в хранилище САО открытого типа этим можно было до известной степени пренебречь. Однако в современных условиях такой рост объема может оказаться неприемлемым, поскольку либо провоцирует рост объема среднеактивного компаунда, либо потребует значительных затрат на упаривание сбросных растворов.

В этой связи следует задуматься о разработке «помехоустойчивых» технологий фракционирования, не требующих, например, обязательного снижения солевого фона перед экстракцией, как технология на основе ХДК. Могут оказаться востребованными и технологии денитрации растворов перед отверждением либо этапом фракционирования.

И, наконец, серьезным вопросом является обращение с фракцией ТПЭ (РЗЭ–ТПЭ). В варианте, реализованном на ПО «Маяк», оно было абсолютно неоптимальным. Сейчас большинство специалистов полагают, что стекломатрица непригодна

для прогнозируемого безопасного инкорпорирования долгоживущих актинидов. Каких-либо централизованных решений по обращению с минорными актинидами пока также не предложено. В реализуемом ГК «Росатом» проекте «Прорыв» для обеспечения принципа радиационной эквивалентности в части обращения с минорными актинидами предусматривается разработка и эксплуатация жидкосолевых реакторов-дожигателей. Однако до реального их создания, похоже, еще далеко. Насколько такое техническое решение будет экономически целесообразным, также непонятно. В этой связи более реальной, пусть в исторической перспективе, может быть, временной альтернативой представляется разработка и внедрение технологий целевого отверждения генерируемого при работе технологий фракционирования концентрата ТПЭ (РЗЭ–ТПЭ) в специальную, устойчивую к α - и нейтронному внутреннему облучению минералоподобную матрицу. Разработка критериев для такой матрицы и выбор на их основе конкретного состава должны стать для специалистов весьма актуальной задачей.

Несмотря на все вышеупомянутые недостатки, первая в мире промышленная технология фракционирования кислых ВАО от переработки ОЯТ на ПО «Маяк» успешно состоялась. Обобщенные результаты эксплуатации экстракционной установки УЭ-35 и узла оксалатного осаждения α -излучателей в 1996–2007 гг. представлены в табл. 14. Они свидетельствуют о том, что всего в процессе комплексного фракционирования в период 1996–2003 гг. было переработано более 1600 м³ ВАО, длительное время хранившихся в емкостях-хранилищах и содержавших более 54 МКи β -излучателей. Выделено в концентраты и передано на остекловывание около 52 МКи β -, а также около 0,5 МКи α -нуклидов. Было опорожнено (предотвращено заполнение отходами) 5 емкостей-хранилищ жидких ВАО (объем стандартной емкости 300 м³). Это позволило предприятию выиграть время и обеспечить текущую переработку ОЯТ в условиях останова печей остекловывания ВАО. Масштабы проведенных работ по комплексному фракционированию кислых ВАО до сих пор, спустя двадцать лет, не имеют мировых аналогов.

Представленная в настоящей статье работа выполнена в результате слаженных усилий трех предприятий Госкорпорации «Росатом». Разработкой и изготовлением основного оборудования экстракционной установки УЭ-35 занимались специалисты ОАО «СвердНИИхиммаш». Автор-

ство химической технологии фракционирования ВАО принадлежит коллективу НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина». Основная роль в части стендовых и полупромышленных испытаний, внедрения, освоения, оптимизации и сопровождения эксплуатации промышленной технологии фракционирования кислых ВАО от переработки ОЯТ на экстракционной установке УЭ-35 и узле оксалатного осаждения α -излучателей, наряду со сотрудниками НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», принадлежит коллективам радиохимического завода и ЦЗЛ ПО «Маяк». Особый вклад в разработку и эксплуатацию технологии внесли Л.Н. Лазарев, Б.Я. Галкин, Р.И. Любцев, В.М. Есимантовский, Д.Н. Шишкин, В.В. Лякин (все – Радиовый институт), Е.Г. Дзекун, А.И. Курочкин, В.В. Домнин, Г.Ф. Громов, А.К. Полунин, Д.В. Нестеров, Ю.З. Прокопчук, С.Я. Труханов, В.А. Мезенцев (все – ПО «Маяк»). В.Н. Романовский (Радиовый институт) принимал активное участие в обсуждении данной статьи.

Многие из перечисленных товарищей остались только в памяти. Авторы статьи считают для себя большой удачей и честью выпавшую возможность работать вместе с упомянутыми специалистами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rais J., Selucky P., Kyrs M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, N 7. P. 1376.
2. Kyrs M., Hermanek S., Rais J., Plesek J. Czechoslovak Patent № 182913. 1972. Publ. Sept. 15. 1974.
3. Kyrš M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. Vol. 187, N 3. P. 185.
4. Grüner B., Rais J., Selucky P., Lučaniková M. // Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. N.S. Hosmane. CRC, 2016. P. 463.
5. Rais J., Grüner B. // Ion Exchange and Solvent Extraction. 2004. Vol. 17. P. 243.
6. Стоянов Е.С., Смирнов И.В., Бабаин В.А., Антонов Н.Г., Петерман Д., Хербст Р.С., Тодд Т.А., Лутер Т.А. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 6. С. 540.
7. Галкин Б.Я., Лазарев Л.Н., Любцев Р.И., Романовский В.Н., Шишкин Д.Н., Райс И., Кырс М., Селуцки П., Кадлецова Л. // Исследования в области переработки облученного топлива и обезвреживания радиоактивных отходов: Матер. V симп. СЭВ. Марианске Лазне (Чехословакия), 1981. Т. 3. С. 272.
8. Лазарев Л.Н., Галкин Б.Я., Романовский В.Н., Любцев Р.И., Есимантовский В.М., Шишкин Д.Н., Стар-

- ченко В.А., Бабаин В.А., Дзекун Е.Г., Гладышев М.В., Шидловский В.М., Прокопчук Ю.З. А.с. СССР № 1432953. 1986. Оpubл. 30.06.1994.
9. Лазарев Л.Н., Пушленков М.Ф., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Старченко В.А., Дзекун Е.Г., Гладышев М.В., Шидловский В.М., Прокопчук Ю.З. А.с. СССР № 1603552. 1989. Оpubл. 30.07.1994.
10. Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И., Домнин В.В., Логунов М.В., Мезенцев В.А., Есимантовский В.М., Шишкин Д.Н., Лякин В.В. // Тр. конф. молодых специалистов ЦЗЛ. Озерск: ПО «Маяк», 1997. С. 28.
11. Дзекун Е.Г., Есимантовский В.М., Скобцов А.С., Домнин В.В., Уфимцев В.П., Логунов М.В., Шевцев П.П., Мезенцев В.А., Сахарова И.П., Балакин И.М., Никулин С.Л. // Тр. СвердловНИИХиммаш. Сер.: Оборудование для оснащения технологических производств. Екатеринбург, 1997. Вып. 4(68). С. 67.
12. Логунов М.В., Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И., Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Романовский В.Н., Есимантовский В.М. // Вопр. радиац. безопасности. 2008. № 4. С. 3.
13. Шишкин Д.Н., Ильин А.С., Родионов С.А., Визный А.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 48.
14. Логунов М.В., Бугров К.В., Иванов И.Б., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2016. № 2. С. 15.
15. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 3. С. 17.
16. Roach B.D., Williams N.J., Duncan N.C., Delmau L.H. дать всех авторов! // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 33, N 2. P. 134.
17. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Смольянихин К.В., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 23.
18. Horwitz E.P., Dietz M.L., Jensen M.P. // Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC 96). Melbourne (Australia): Univ. of Melbourne, 1996. Vol. 2. P. 1285.
19. Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A., Todd T.A., Herbst R.S., Law J.D., Brewer K.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 1.
20. Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskii V.N., Babain V.A., Esimantovski V.M., Zaitsev B.N., Smirnov, I.V. // Sep. Sci. Technol. 2002. Vol. 37, N 8. P. 1807.
21. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 481.
22. Raut D.R., Mohapatra P.K., Choudhary M.K., Nayak S.K. // J. Membr. Sci. 2013. Vol. 429. P. 197.
23. Halleröd J., Ekberg C., Aneheim E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307, N 3. P. 1711.
24. Law J.D., Herbst R.S., Peterman D.R., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Smirnov I.V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23, N 1. P. 59.