

РАЗРАБОТКА И ПРОВЕРКА СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВАО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА TODGA В «ЛЕГКОМ» РАЗБАВИТЕЛЕ

© 2021 г. М. В. Мамчич^а, Н. Д. Голецкий^{а, *}, Л. И. Ткаченко^а, А. Н. Визный^а,
А. А. Наумов, Е. В. Белова^б, Е. А. Пузиков^а, Б. Я. Зильберман^а

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: goletsky@khlopin.ru

Получена 13.03.2020, после доработки 11.01.2021, принята к публикации 18.01.2021

На высокоактивных рафинатах, характерных для высокоактивных отходов переработки отработавшего топлива АЭС, проведена проверка технологии фракционирования ТПЭ и РЗЭ с использованием экстрагента 0.15 моль/л TODGA (тетраоктиламид дигликолевой кислоты) + 5% *n*-деканола в Изопаре-М. Смесь отвечает требованиям взрывопожаробезопасности и обладает необходимыми гидродинамическими характеристиками. Достигнуто извлечение ТПЭ на стадии экстракции >99.99%, на стадии реэкстракции ТПЭ удалось достичь практически полной их очистки от иттрия, а 70% лантанидов остается во фракции ТПЭ. Все металлы были количественно извлечены из органической фазы на стадии реэкстракции РЗЭ. Повышение степени разделения ТПЭ и РЗЭ обеспечивает снижение концентрации экстрагента (TODGA). Изучена радиационная стойкость данной смеси.

Ключевые слова: актиниды, лантаниды, переработка высокоактивных отходов, экстракция, тетраоктиламид дигликолевой кислоты, разбавители, *n*-спирты.

DOI:10.31857/S0033831121040092

Фракционирование высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС) направлено на выделение долгоживущих радионуклидов с повышенной радиационной опасностью. К ним относятся в первую очередь α -излучающие трансплутониевые элементы (ТПЭ), Am и Cm. Единственным процессом фракционирования, реализованным в промышленном масштабе, являлось извлечение на ПО «Маяк» Sr и Cs, а также оксалатное осаждение фракции РЗЭ–ТПЭ.

Для извлечения ТПЭ и РЗЭ исследовались кислые (Д2ЭГФК [1]) и нейтральные фосфорорганические соединения (ТБФ [2], диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот (TODGA [3]), смеси различных экстрагентов [4, 5]. В промышленном масштабе с целью экстракции ТПЭ и РЗЭ потен-

циально пригоден карбамоилметилфосфиноксид (КМФО) [6], который может применяться также в смеси хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) и полиэтиленгликоля в тяжелом разбавителе *m*-нитробензотрифториде (Ф-3) [7].

В последние годы для экстракции ТПЭ и РЗЭ предлагаются производные диаминов дикарбоновых кислот, в частности TODGA, как в «легком» разбавителе [8, 9, 10], так и в «тяжелом» – Ф-3 [11].

В процессах фракционирования используются экстрагенты, сольваты которых растворимы только в полярных разбавителях. При использовании неполярных «легких» (углеводородных) разбавителей для переработки ОЯТ с целью сохранения стабильности экстракционной системы (исключение образования третьей фазы) требуется полярный модификатор, например, высший спирт [5]. Другой

вариант – применение «тяжелого» полярного разбавителя типа Ф-3 [12]. Недостаток таких разбавителей – существенная растворимость в воде. К тому же при радиолизе они генерируют коррозионноопасный фторид-ион в рафинате и резкстрактах фракционирования [9].

Перспективным экстрагентом для извлечения ТПЭ является TODGA, он обладает минимальной растворимостью в воде, но легко растворяется в додекане [13]. Коэффициенты распределения америция при экстракции 0.1 моль/л TODGA [10, 14, 15] в додекане из 1 моль/л HNO_3 составляет около 30, что достаточно для эффективной экстракции. Европий экстрагируется TODGA лучше кюрия и, тем более, америция. Одна из актуальных задач – поиск подходящего разбавителя и его модификатора. Обычно в качестве полярного модификатора углеводородного разбавителя используют *n*-октанол и изодеканол в концентрации 1–5 % [9, 16, 17, 18].

Недостатком смеси с использованием *n*-октанола является низкая температура вспышки (45°C) после получения дозовых нагрузок, характерных для процесса фракционирования ТПЭ. Это требует организации теплоотвода от экстракционной смеси для обеспечения безопасности технологического процесса. Использование изодецилового спирта осложняет то, что продуктом окисления является метилоктилкетон. Данное соединение проявляет экстракционные свойства в отношении ряда продуктов деления, что снижает эффективность разделения ТПЭ и РЗЭ данной смесью.

На сегодняшний день наиболее проработанной является схема с использованием экстрагента TODGA в разбавителе Ф-3. Были проведены ее динамические испытания на имитаторах высокоактивных рафинатов, содержащих различные количества ТПЭ [3].

В качестве альтернативы нами предложено использовать экстракционную смесь, содержащую TODGA в коррозионно-безопасном разбавителе из рядов парафиновых и изопарафиновых углеводородов и/или их смесей в произвольном соотношении. В качестве полярного модификатора предложен водонерастворимый предельный незамещенный спирт или смесь предельных незамещенных спиртов. Были исследованы гидродинамические характеристики данной экстракционной системы

на всех стадиях цикла фракционирования, а также взрывопожаробезопасность проведения процесса.

Настоящая работа посвящена испытаниям экстракционной системы TODGA в сложном разбавителе Изопар-М с *n*-спиртом для раствора с весовым содержанием ТПЭ. Условия данного процесса сопоставимы с использованием TODGA в разбавителе Ф-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактив TODGA производства АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (Пермь, Россия), содержание основного вещества не менее 96%. Остальные реактивы категории не ниже ч.д.а.

Содержание α -излучающих нуклидов (изотопы Pu, Am, Cm) определяли на α -спектрометре Canberra Model 7401. γ -Спектрометрические измерения проводили с применением γ -спектрометра Canberra с охлаждаемым детектором. Концентрацию РЗЭ определяли методом ICP-OES на спектрометре Varian 725. Концентрации Zr после его выделения способом [9] определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа РФА на анализаторе EX-2600 Ex-Calibur фирмы Xenometrix (Jordan Walley).

Концентрацию азотной кислоты определяли кондуктометрическим титрованием. Экспресс-определение концентрации азотной кислоты в условиях «горячей» камеры осуществляли с использованием бесконтактного высокочастотного кондуктометра «Краб» производства ООО «Сенсор» [10].

Оценку гидродинамических характеристик систем на основе TODGA в легком разбавителе проводили в пробирках объемом 15 мл. В них помещали по 4 мл органической и водной фаз (5%-ный раствор Na_2CO_3). Фазы перемешивали интенсивным встряхиванием в течение 90 с. После этого проводили измерения времени расслаивания фаз на 90 и 100%. Перед опытом органическую фазу обрабатывали по следующей методике: 2–3 последовательных контакта с 5%-ным раствором Na_2CO_3 (О : В = 1 : 1); 1 контакт с 3 моль/л HNO_3 (О : В = 1 : 1), 2–3 контакта с водой до нейтрального pH водной фазы (О : В = 1 : 1). После каждо-

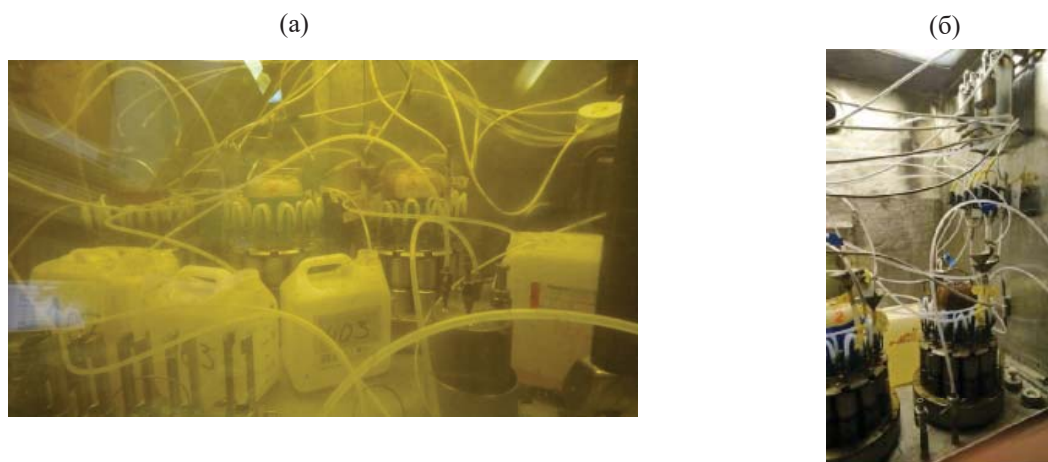


Рис. 1. Блоки центробежных экстракторов и емкости для приема и выдачи исходного радиоактивного продукта (в титановом исполнении), вторая (манипуляторная) секция ПСБ: (а) вид со стороны операторской, (б) со стороны ремонтной зоны с весовыми дозаторами в титановом исполнении.

го контакта фазы разделяли центрифугированием при 3000 об/мин в течение 3 мин.

Определены характеристики пожаровзрывобезопасности для растворов TODGA в разбавителе: 6 об % *n*-деканолоа или *n*-нонанолоа в Изопаре-М. Облучение экстракционной смеси проводили на ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 ИФХЭ РАН с энергией электронов 7.5 МэВ. Облучение проводили в пробирках объемом 50 мл с гидрозатвором, которые закрепляли на вращающейся карусели. Образцы проходили сквозь вертикальный пучок электронов. Поглощенную дозу определяли по разнице оптической плотности облученной и необлученной пластинок из сополимера с феназиновым красителем производства ВНИИФТРИ, измеренной на спектрофотометре при $\lambda = 512$ нм, с помощью калибровочной таблицы. Полная поглощенная образцами доза составила 0.5 МГр.

Продукты деградации облученных смесей изучали на ИК спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu). Источником служил гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм (JDU Uniphase). Для записи спектров использовали стекла CaF_2 и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм. Концентрацию различных классов соединений определяли с использованием калибровочных кривых по интенсивности следующих полос поглощения (см^{-1}): $-\text{NO}_2$ 1556 (2-нитрооктан), $-\text{ONO}_2$ 1639 (1-октилнитрат), $-\text{COOH}$ 1730 (миристиновая кислота), $-\text{CO}$ 1721

(4-метил-2-пентанон), $-\text{COOR}$ 1740 (гексиловый эфир масляной кислоты). При проведении количественного анализа использовали стандартную процедуру построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область соблюдения закона Ламберта–Бера). Стандартное отклонение при определении концентраций продуктов не превышает 3%.

Динамические испытания технологической схемы проводили на автоматизированном стенде из трех малогабаритных центробежных экстракторов МЦЭ-30-12, размещенных во второй манипуляторной секции пятисекционного тяжелого бокса (ПСБ) (рис. 1). Стенд оснащен весовыми дозаторами реагентов (6 шт.), дозаторами исходного радиоактивного раствора (2 шт.) и органических растворов (4 шт.) и одним пробоотборным бесконтактным кондуктометром «КРАБ». Управление весовыми дозаторами осуществляется с операторской панели, размещенной в чистой операторской зоне.

В качестве исходного раствора для динамических испытаний использовали высокоактивный рафинат, содержащий РЗЭ и ТПЭ от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 60–70 ГВт·сут/т тяжелого металла, очищенный от цезия и стронция.

Вариант схемы фракционирования высокоактивных растворов включал: экстракцию ТПЭ и РЗЭ с помощью 0.15 моль/л TODGA в

Таблица 1. Скорость расслаивания фаз при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Органическая фаза – 0.15 моль/л TODGA в разбавителе; водная фаза – 5%-ный раствор Na_2CO_3

Разбавитель	Скорость расслаивания, мм/с	
	на 90%	полное расслаивание
Ф-3	1.8 ± 0.3	1.6 ± 0.3
<i>n</i> -Октанол	1.7 ± 0.3	1.5 ± 0.3
<i>n</i> -Нонанол	1.2 ± 0.01	0.7 ± 0.01
<i>n</i> -Деканол	0.05	~ 0.04
<i>n</i> -Додекан	0.20 ± 0.02	0.20 ± 0.02
C_{13}	Образование устойчивых эмульсий	
Изопар-М	0.46	0.36

Изопаре-М + 5% *n*-деканол ($\rho = 780 \text{ г/дм}^3$) в качестве модификатора и последующую промывку экстракта раствором 1 моль/л HNO_3 в присутствии 0.5 моль/л ЭДТА. Промытый экстракт ТПЭ и РЗЭ поступал на операцию реэкстракции HNO_3 раствором 180 г/л NH_4NO_3 , после чего проводили реэкстракцию ТПЭ с помощью раствора 120 г/л NH_4NO_3 , 10 г/л ДТПА и 5 г/л аминокислотной кислоты (АУК) при pH 2–2.1. Регенерацию экстрагента совмещали с реэкстракцией РЗЭ. Каждые 2 ч проводили отбор и анализ проб выходящих технологических продуктов. Критерием стационарности процесса считали постоянство концентраций радионуклидов в технологических продуктах. Общее число экстракционных ступеней в схеме равно 36.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор экстракционной смеси. Исследовали скорости расслаивания фаз в смесях экстрагент–разбавитель: 0.15 моль/л TODGA в Ф-3, 0.15 моль/л TODGA в *n*-октаноле, 0.15 моль/л TODGA в *n*-деканоле, 0.15 моль/л TODGA в *n*-нонаноле, 0.15 моль/л TODGA в *n*-додекане, 0.15 моль/л TODGA в парафиновом разбавителе C_{13} , 0.15 моль/л TODGA в Изопаре-М. Полученные скорости расслаивания представлены в табл. 1.

При перемешивании TODGA в *n*-деканоле и в парафиновом разбавителе C_{13} со щелочным раствором произошло образование устойчивых эмульсий, чего не наблюдалось при использовании Ф-3, *n*-додекана, Изопара-М, *n*-октано-

Таблица 2. Время расслаивания фаз для образцов: органическая фаза – 0.15 моль/л TODGA в смесях Изопар-М и *n*-деканол; водная фаза – 5%-ный раствор карбоната натрия

Содержание <i>n</i> -деканол, об%	Время полного расслаивания фаз, с	Скорость расслаивания, мм/с
0	72	0.36
5	60	0.33
20	100	0.26
50	270	0.10
80	~ 7200	~ 0.04
100	~ 7200	

ла и *n*-нонанола. Для TODGA в высших спиртах $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ скорость расслаивания снижается с увеличением длины углеродной цепи в молекуле спирта. Для TODGA в углеводородах наблюдается такая же зависимость – в более коротких углеводородах расслаивание происходит быстрее. Отмечено, что при контакте с кислым раствором (3 моль/л HNO_3) проблем с расслаиванием не возникало ни в одном из образцов, кроме смеси с *n*-деканолом.

Исходя из данных о скорости расслаивания фаз в качестве разбавителя для TODGA оптимальна смесь *n*-октанола с Изопаром-М. Однако *n*-деканол обладает гораздо более высокой температурой вспышки, равной 130°C против 86°C для *n*-октанола [21]. Поэтому в связи с требованиями пожаровзрывобезопасности для дальнейших исследований выбран *n*-деканол. Результаты изучения скорости расслаивания фаз для смесей 0.15 моль/л TODGA в растворах Изопара-М с различным содержанием *n*-деканол представлены в табл. 2.

При увеличении содержания *n*-деканол в органической фазе время, требуемое для расслаивания системы, растет. В системах с содержанием *n*-деканол 80 и 100% образовалась устойчивая эмульсия, расслаивание которой происходило лишь за 2 ч. Для дальнейших опытов использовали органическую фазу состава: 0.15 моль/л TODGA в Изопар-М с 20% *n*-деканол.

Для проверки системы в реальных условиях проведен опыт по расслаиванию в ячейке центробежной экстракционной установки, состоящей из одного из 12 экстракторов МЦЭ-30-12 и перисталь-

Таблица 3. Величина нижнего температурного предела распространения пламени

Экстракционная смесь	$T_n, ^\circ\text{C}$
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -деканола с Изопаром-М	75.7
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -нонанола с Изопаром-М	74.7
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -деканола с Изопаром-М, облученная до дозы 500 кГр	64.1
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -нонанола с Изопаром-М, облученная до дозы 500 кГр	68.5
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -деканола с Изопаром-М, насыщенная 8 моль/л HNO_3 и облученная до дозы 500 кГр	64.5
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -нонанола с Изопаром-М, насыщенная 8 моль/л HNO_3 и облученная до дозы 500 кГр	64.1

тического насоса. Объем камеры смешения экстракционной ступени составил 5 мл, камеры расщепления – 15 мл.

Для исследования выбрана смесь 0.15 моль/л TODGA в Изопаре-М с 20% *n*-деканолом и три раствора: 1) 5% Na_2CO_3 ; 2) 5% NaHCO_3 ; 3) 20 г/л ДТПА + 20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – раствор, используемый для реэкстракции РЗЭ в схеме фракционирования. Эксперимент проводили при соотношении объемов органической и водной фаз, равном 2. Время испытаний каждого состава – 1 ч.

Водные фазы центрифугировали 10–15 мин при 3000 об/мин, после чего визуально оценивали содержание в них органической фазы. В 5%-ном растворе Na_2CO_3 осталось около 4 мл органической фазы в 200 мл водного раствора. В остальных двух случаях содержание органической фазы было гораздо меньше – в 5%-ном NaHCO_3 – около 0.3 мл, а в 20 г/л ДТПА + 20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ органической фазы не установлено. Во всех трех типах органических фаз обнаружено небольшое количество водной фазы. Таким образом, система на основе TODGA в смеси Изопара-М с *n*-деканолом обладает удовлетворительными гидродинамическими характеристиками в слабощелочных карбонатных растворах.

Недостатком смеси, содержащей $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, является потенциальная угроза его разложения с выделением аммиака, что может привести к «зарастанию» линий сдувки кристаллическим нитратом аммония. Поэтому, по аналогии с работой [22], для реэкстракции РЗЭ и регенерации экстрагента выбран карбонат метиламмония, частично нейтрализованный ДТПА. Риск образования устойчивых эмульсий уменьшает снижение концентраций экстрагента и модификатора (*n*-деканол) в экстракци-

онной системе. Эти вещества представляют собой полярные молекулы с длинными алкильными фрагментами и, следовательно, являются эмульгаторами. Необходимая концентрация экстрагента определяется требуемой емкостью экстракционной системы, ее экстракционной способностью и скоростью деградации под действием облучения. Теоретическая емкость по РЗЭ и ТПЭ исходного экстрагента, не подверженного радиолизу, составляет 0.05 моль/л.

Модификатор необходим для предотвращения образования третьей фазы при экстракции металлов (в первую очередь РЗЭ). Чтобы определить минимальную его концентрацию, при которой не будет образовываться третья фаза с РЗЭ, мы приготовили растворы 0.15 моль/л TODGA в Изопаре-М с концентрацией *n*-деканолом 20, 15, 10, 5, 3 и 2 об%. Смеси предварительно уравнивали с 3 моль/л HNO_3 , после чего они контактировали с раствором, содержащим 15 г/л нитрата неодима и 3 моль/л HNO_3 . Образование третьей фазы наблюдали только при содержании *n*-деканолом 2%. Таким образом, за предельную минимальную концентрацию *n*-деканолом в системе с TODGA–Изопар-М–*n*-деканол–Nd– HNO_3 можно принять величину 3%. В дальнейшем для обеспечения приемлемых гидродинамических характеристик с учетом радиолиза и окисления спирта азотной кислотой [23] использовали концентрацию *n*-деканолом не более 6 об%.

Оценка пожаровзрывобезопасности технологического процесса фракционирования ВАО. С целью оценки влияния ионизирующего излучения на величину нижнего температурного предела распространения пламени (T_n) были проведены испытания облученных до дозы 0.5 МГр растворов 0.15 моль/л TODGA в смеси 6% *n*-деканолом (*n*-но-

нанола) с Изопаром-М и растворов 0.15 моль/л TODGA в смеси 6% *n*-деканолом (*n*-нонанола) с Изопаром-М, насыщенных 8 моль/л HNO_3 [24].

Облучение приводит к снижению T_n для смеси с *n*-нонанола и с *n*-деканолом (табл. 3) до значений 69 и 64°C соответственно. При облучении до дозы 0.5 МГр смесей с *n*-нонанола, предварительно насыщенных 8 моль/л HNO_3 , значение T_n не отличается от величин для облученных растворов без насыщения. Для смесей с *n*-деканолом T_n составляет 64 °C.

Снижение T_n после облучения обусловлено, вероятно, радиационной деградацией разбавителя. В присутствии азотной кислоты в облученных экстракционных смесях образуются (табл. 4 и 5) карбоновые кислоты (максимальный пик на ИК спектрах находится при 1730 см^{-1}), органические нитраты (область 1646–1625 см^{-1}), кетоны (1720 см^{-1}), сложные эфиры (1740 см^{-1}) и нитросоединения (1569–1539 см^{-1}). Это согласуется с литературными данными по радиолитическому разрушению экстракционных смесей с углеводородными разбавителями [25]. Присутствие в деградированных экстракционных смесях более высококипящих карбонильных и нитросоединений по сравнению с углеводородами [26, 27] приводит к увеличению T_n .

Продукты радиолитического облучения смесей на основе TODGA отличаются от смесей ТБФ наличием большего количества суммы карбоновых кислот. При дозе облучения 0.5 МГр количество кислот

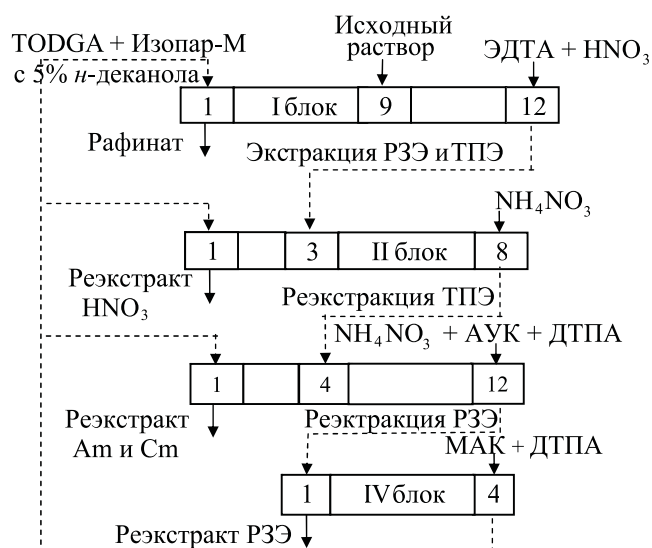


Рис. 2. Проверяемая схема фракционирования РЗЭ и ТПЭ.

сопоставимо с образованием карбоновых кислот при дозе облучения системы с ТБФ, равной 2 МГр. При этом нитросоединения и кетоны обнаружены в меньшем количестве.

Согласно РБ-060-10 [29], предельная температура безопасной эксплуатации в отношении горючих жидкостей должна быть на 10°C ниже T_n . Следовательно, температуры эксплуатации изученных экстракционных смесей не должны превышать 54°C. Кроме того требуется исключить возможность герметизации аппаратов, содержащих экстракцион-

Таблица 4. Накопление продуктов радиолитического разрушения в облученных до дозы 0.5 МГр экстракционных смесях, не контактирующих с HNO_3

Система	RCOOH , моль/л	RCOR^1 , моль/л	RCOOR^1 , моль/л	TODGA, моль/л	Плотность раствора, г/см ³
TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Изопаре-М	0.006	0.006	0.005	0.034	0.7960
TODGA в <i>n</i> -деканоле–Изопаре-М	0.005	0.008	0.004	0.031	0.7920

Таблица 5. Накопление продуктов радиолитического разрушения в облученных до дозы 0.5 МГр экстракционных смесях, насыщенных 8 моль/л HNO_3

Система	RCOOH , моль/л	RNO_2 , моль/л	RCOR^1 , моль/л	RCOOR^1 , моль/л	TODGA, моль/л	Плотность, г/см ³
TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Изопаре-М	0.050	0.065	0.017	0.018	0.012	0.8095
TODGA в <i>n</i> -деканоле–Изопаре-М	0.056	0.068	0.015	0.014	0.022	0.8007
30% ТБФ в Изопаре-М [28]	0.023	0.212	0.037	—	—	—

Таблица 6. Составы технологических потоков фракционирования ВАО^а

Поток	Состав раствора															
	HNO ₃ , моль/л	Zr, мг/л	Fe, мг/л	La, мг/л	Ce, мг/л	Pr, мг/л	Nd, мг/л	Sm, мг/л	Eu, мг/л	Y, мг/л	α-спектрометрия, Бк/л		γ-спектрометрия, Бк/л			
											²³⁸ Pu, ²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	²⁴³ Am
Исходный раствор (729-У)	3.5	178	4200	500	1400	380	1100	400	50	80	2.6×10 ¹⁰	5.86×10 ¹⁰	1.95×10 ¹⁰	3.5×10 ⁹	1.98×10 ¹⁰	4.6×10 ⁸
Экстракт ТПЭ и РЗЭ	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.1×10 ¹⁰	4.0×10 ¹⁰	1.60×10 ¹⁰	2.6×10 ⁹	1.51×10 ¹⁰	3.7×10 ⁸
Рафинаг	2.7	1	2100	1	1	–	–	1	–	–	6.5×10 ⁵	1.38×10 ⁶	1.12×10 ⁵	н/о	9.9×10 ⁴	н/о
Реэкстракт HNO ₃	0.1	120	11	2	1	–	2	1	–	1	1.05×10 ⁵	1.51×10 ⁵	<5×10 ³	н/о	<3×10 ³	н/о
Реэкстракт ТПЭ	–	136	50	200	320	80	350	180	13	–	1.46×10 ¹⁰	2.7×10 ¹⁰	4.8×10 ⁹	7.6×10 ⁸	1.16×10 ¹⁰	2.3×10 ⁸
Реэкстракт РЗЭ	–	18	3	50	200	10	1	4	4	90	1.31×10 ⁵	8.3×10 ⁴	3.5×10 ⁸	5.7×10 ⁷	2.6×10 ⁴	н/о
Оборотный экстрагент	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4.3×10 ⁴	6.7×10 ⁴	~1.3×10 ⁴	н/о	~8×10 ³	н/о

^а н/о – нуклид не обнаружен.

ные смеси с азотнокислыми растворами, а также разбавлять продувкой воздухом или инертным газом радиолитический водород и легколетучие продукты радиоллиза экстрагента до их безопасных концентраций.

Динамические испытания схемы фракционирования ВАО. Проверяемая технологическая схема представлена на рис. 2. В I блоке проводили экстракцию ТПЭ и РЗЭ с промывкой экстракта, во II блоке – реэкстракцию HNO_3 , в III блоке – реэкстракцию ТПЭ, в IV блоке – реэкстракцию РЗЭ, совмещенную с регенерацией экстрагента. Стационарный режим процесса установился через 6 ч от начала опыта. Продолжительность динамического эксперимента составил 9 ч.

В качестве исходного раствора использовали упаренный реэкстракт РЗЭ и ТПЭ от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 60–70 ГВт·сут/т тяжелых металлов (ТМ). Мощность эквивалентной дозы 1 л раствора, измеренная на стенке аппарата, равна 15 мЗв/ч. Составы исходного продукта и технологических потоков фракционирования ВАО представлены в табл. 5. Режимы всех технологических операций были приняты по аналогии с работой [3]. Для исследования поведения Zr в динамических испытаниях корректировали кислотность до 3.5 моль/л HNO_3 , а после вводили 300 мг/л Zr и 0.1 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный раствор не содержал осадков и эмульсий.

Выход америция и кюрия в рафинат не превышал 0.004 отн %, их извлечение составило более 99.99%. Потери ТПЭ на стадии промывки от азотной кислоты не превышали 0.001%, РЗЭ – 1%. На стадии реэкстракции ТПЭ удалось достичь их очистки только от иттрия, 70% лантанидов перешло в реэкстракт ТПЭ. Наибольшая очистка достигается для РЗЭ легкой группы. Все металлы были количественно извлечены из органической фазы на заключительной стадии реэкстракции РЗЭ. Выход америция и кюрия в реэкстракт РЗЭ не превышал 0.001%. Для повышения эффективности разделения ТПЭ от РЗЭ требуется совершенствование режима данной операции.

Несмотря на введение комплексонов, практически весь цирконий был выделен на стадии экстракции и выведен преимущественно с реэкстратом ТПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для фракционирования ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината может быть использована смесь TODGA в легком разбавителе Изопар-М в присутствии модификатора *n*-деканол с концентрацией не менее 3 об%. Безопасное проведение технологического процесса фракционирования ВАО требует выполнения следующих условий:

- для предотвращения воспламенения паров экстракционной смеси предел безопасной эксплуатации по температуре ограничен значением 54°C;
- для исключения герметизации (закупорки) аппаратов, содержащих экстракционные смеси с азотнокислыми растворами, необходимо разбавлять радиолитический водород и легколетучие продукты радиоллиза экстрагента до безопасных концентраций воздухом или инертным газом.

На экстракционном стенде испытан процесс разделения РЗЭ и ТПЭ с использованием смеси 0.15 моль/л TODGA в Изопар-М с 5 об% *n*-деканол. ТПЭ и РЗЭ извлечены полностью, фракция РЗЭ очищена от ТПЭ. Работы необходимо продолжить для повышения эффективности очистки фракции ТПЭ от РЗЭ.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Часть работы, посвященная оценке пожаровзрывобезопасности выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nilsson M., Nash K.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 6. P. 665–701.
2. Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Puzikov E.A., Naumov A.A., Kamaeva E.A., Kudinov A.S., Petrov Yu.Yu., Aksyutin P.V., Alekseenko V.N., Skurydina E.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37, N 6. P. 1–11.

3. Tkachenko L.I., Kenf E.V., Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Vidanov V.L., Shadrin A.Yu., Zverev D. // Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (Yekaterinburg, Russian Federation, 26–29.06.2017). IAEA, 2017. Paper CN245–228.
4. Романовский В.Н., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шмидт О.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2004. № 3. С. 3–19.
5. Романовский В.Н., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шмидт О.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2004. № 2. С. 5–14.
6. Shulz W.W., Horwitz E.P. // Sep. Sci. Technol. 1988. Vol. 23, N 12/13, P. 1191–1210.
7. Романовский В.Н., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Тодд Т.А., Хербст Р. С., Джелой Д.Д. // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 2 С. 3–9.
8. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 91–103.
9. Whittaker D., Geist A., Modolo G., Taylor R., Sarsfield M., Wilden A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2018. Vol. 36, N 3. P. 223–256.
10. Ossola A., Mossinia E., Macerataa E., Gullo M.C., Casnati A., Mariani M. // 18th Radiochemical Conf.: Book of Abstracts. Marianske Lazni, Czech Republic, 13–18.05.2018. P. 55–56.
11. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Кенф Е.В., Ткаченко Л.И., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Хасанов Р.Н., Шадрин А.Ю., Виданов В.Л. Патент RU 2603405 // Б.И. 2016. № 33.
12. Vidanov V.L., Tkachenko L.I., Evsyukova A.Yu., Shadrin A., Kenf E.V., Murzin A. // 18th Radiochemical Conf.: Book of Abstracts. Marianske Lazni, Czech Republic, 13–18.05.2018. P. 91.
13. Kaufholz P. // Energy Environ. 2017. Vol. 402. P. 173.
14. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 6. P. 625–641.
15. Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Eliseev I.I., Tkachenko L.I. // Proc. Int. Conf. «Global 2011» (Japan, Makuhari Messe, Dec. 11–16, 2011). IAEA, 2011. Paper 357771.
16. Matsumura T., Bana Y., Suzukia H., Tsubataa Y., Hotokua S., Tsutsuia N., Suzukia A., Toigawaa T., Kurosava T., Shibataa M., Kawasakia T., Ishiia S. // Presentation at: The 4th China–Japan Acad. Symp. on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2017). Lanzhou, China, July 17–21, 2017.
17. Ansari S.A., Gujar R.B., Mohapatra P.K., Kandwal P., Sengupta A., Thulasidas S.K., Manchanda V.K. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 12. P. 815–821.
18. Deepika P., Sabharwal K.N., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 3. P. 230–246.
19. Кудинов А.С., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Зубехина Б.Ю., Мурзин А.А., Петров Ю.Ю., Боровиков Е.А., Федоров Ю.С., Сытник Л.В., Наумов А.А. Патент RU 2522544 // Б.И. 2014. № 20.
20. Голецкий Н.Д., Камаева Е.А., Пузиков Е.А., Наумов А.А., Кудинов А.С., Зильберман Б.Я., Тадевосян Ю.А., Наумов В.Н., Гофман Ф.Э. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. Т. 86, № 2. С. 11–17.
21. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Кудинов А.С., Мурзин А.А. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 4. С. 340–349.
22. Голецкий Н.Д., Мурзин А.А., Ворошилов Ю.А., Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Бугров К.В., Логунов М.В., Яковлев Н.Г., Мурзин А.А., Зильберман Б.Я., Блажева И.В., Кудинов А.С., Агафонова-Мороз М.С., Федоров Ю.С. Патент RU 2545953 // Б.И. 2015. № 10.
23. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 525–533.
24. Скворцов И.В., Белова Е.В., Родин А.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 6. С. 481–484.
25. Tahraoui A., Morris J. H. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, N 13. С. 2603–2630.
26. Adamov V.M., Andreev V.I., Belyaev B.N., Lubtsev R.I., Markov G.S., Polyakov M.S., Ritari A.Ė., Shil'nikov A.Y. // Radiochem. Soviet Radiochemistry 1987. T. 29. С. 775.
27. Adamov V.M., Andreev V.I., Марков Г.С., Беляев Б.Н., Поляков М.С., Ритарь А.Э., Шильников А.Ю. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 189–197.
28. Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321, N 2. P. 439–447.
29. РБ–060–10. Положение об оценке пожаровзрыво-безопасности технологических процессов радиохимических производств.