

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВАО В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДА РАЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ТЯЖЕЛЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ НА ПО «МАЯК»

© 2022 г. М. В. Логунов^{a, б}, Ю. А. Ворошилов^{a, *}, В. А. Бабайн^{б, *}

^a ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

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

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

*e-mail: babainv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.08.2021, после доработки 12.12.2021, принята к публикации 18.12.2021

На ПО «Маяк» убедительно продемонстрирована возможность создания схемы фракционирования ВАО на основе ФОР в тяжелых фторированных или хлорированных разбавителях, в том числе в присутствии ТБФ. Экстракционная система позволяет эффективно извлекать из растворов до 2 моль/л по HNO_3 уран, плутоний, нептуний, РЗЭ–ТПЭ, а также технеций и разделять их, как минимум, на две отдельные фракции – фракцию трехвалентных РЗЭ/ТПЭ с основной массой технеция и фракцию поливалентных актинидов.

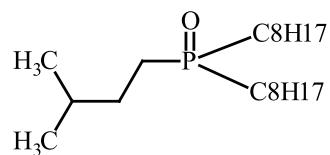
Ключевые слова: фосфиноксиды разнорадикальные, фракционирование высокоактивных отходов, экстракция.

DOI: 10.31857/S0033831122050021, **EDN:** FSXQZF

Фосфиноксиды являются наиболее эффективными экстрагентами среди монодентатных нейтральных фосфорорганических соединений. О возможности применения различных фосфиноксидов для экстракционного извлечения актинидов известно с середины 1960-х гг. [1, 2].

Значительная часть отечественных работ последнего периода в данном направлении посвящено изучению фосфиноксида с разными, в том числе разветвленными, радикалами – изоамилдиалкил(C_6 – C_8)фосфиноксида, иначе называемого фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР) [3–5]. Структурная формула изоамилдиоктилфосфиноксида – типичного соединения, входящего в состав ФОР, приведена ниже (схема 1). ФОР был единственным представителем из класса оксидов третичных фосфинов, который получали в СССР в полупромышленном масштабе иодидным методом [6].

Схема 1



Изоамилдиоктилфосфиноксид в составе ФОР

Известным недостатком фосфиноксидов является тот факт, что из-за высокой электронной плотности на атоме кислорода группы $P=O$ они очень легко протонируются в кислых средах и теряют экстракционную способность. Тем не менее, исследования по созданию различных вариантов технологии переработки кислых высокоактивных отходов (фракционирования), где концентрация азотной кислоты, как правило, не ниже 2 моль/л, на основе фосфиноксидов проводились в Германии [7] и России [8].

Однако наибольшее развитие технология на основе Cyanex-923 – смеси четырех триалкил(C_6 – C_8) фосфиноксидов – получила в Китае [9–11]. Для извлечения и разделения актинидов с помощью экстракционной системы 30 об% Cyanex-923 в гидрированном керосине предложен так называемый TRPO-процесс [12], принятый за основу в национальной схеме фракционирования ВАО. Проведенные динамические испытания на модельных растворах показали, что лантаниды и актиниды могут быть выделены из РАО более чем на 99.9 %, в том числе нептуний при стабилизации его в экстрагируемой форме [13]. Помимо этого, данная технологическая схема позволяет эффективно извлекать технеций и палладий. Разработаны варианты, которые предполагают как совместную реэкстракцию урана, плутония, ТПЭ и РЗЭ, так и их разделение. Для разделения элементов используют растворы карбоната натрия, щавелевой и азотной кислот, а также водорастворимые дигликольамиды [12, 14].

Во всех вышеупомянутых работах в качестве разбавителей фосфиноксидов применялись жидкие углеводороды. В то же время об экспериментах с использованием фосфиноксидов в «тяжелых» хлорированных или фторированных разбавителях известно довольно мало [15, 16], хотя в конце 1990-х–первой половине 2000-х гг. в России на ПО «Маяк» в сотрудничестве со специалистами Радиевого института им. В.Г. Хлопина изучалась возможность использования ФОР в тяжелых разбавителях для фракционирования.

В этот период на ПО «Маяк» осуществлялась масштабная кампания по экстракционному выделению фракции цезия и стронция из накопленных ВАО [17]. Для извлечения из растворов РЗЭ и ТПЭ в качестве второй стадии фракционирования использовали метод оксалатного осаждения, однако невысокая эффективность такого процесса требовала поиска альтернативного экстракционного варианта, адаптированного к имеющемуся на предприятии оборудованию. В свою очередь, потенциально приемлемые экстракционные мощности предполагали использование именно тяжелых разбавителей.

В последнее время отмечено возрастание интереса специалистов к технологиям фракционирования, в том числе на основе фосфиноксидов в связи с разработкой иных, кроме иодидного, методов их

синтеза [18] и наличием коммерчески доступных образцов.

Целью данной статьи является обзор работ, проведенных на ПО «Маяк» в конце 1990-х–начале 2000-х гг., по изучению экстракционных систем на основе фосфиноксида в тяжелых разбавителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельных растворов применяли реагенты марок ч.д.а. и х.ч., а также диоксид урана и азотнокислые препараты радионуклидов ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{152}Eu , ^{99}Tc , ^{237}Np , ^{241}Am , произведенные на ПО «Маяк». В ряде случаев в качестве радиоактивных меток использовали аликвоты реальных высоко- или среднеактивных растворов.

Фосфорорганические экстрагенты – ФОР и трибутилфосфат (ТБФ), а также разбавители *m*-нитробензотрифтогорид (Ф-3), гексахлорбутадиен (ГХБД) и углеводородный разбавитель марки РЭД-1 (разбавитель экстракционный деароматизированный, представляющий собой фракцию *n*-парафинов C_{11} – C_{17} с преобладанием углеводородов C_{13} – C_{14}) использовали технические, предварительно промытые 5%-ным раствором карбоната натрия, растворами 1 моль/л NaOH , 3 моль/л HNO_3 и дистиллированной водой.

Вязкость органических жидкостей измеряли при помощи капиллярного вискозиметра в термостатируемой ячейке. Для измерения плотности использовали ареометры АОН-1.

Исследования по экстракции элементов и радионуклидов в статических условиях проводили в центрифужных пробирках, равные объемы органической и водной фаз интенсивно перемешивали в течение 10–15 мин при комнатной температуре. После перемешивания фазы разделяли центрифугированием и определяли концентрации целевого элемента (вещества) в водной фазе или объемную активность радионуклидов в водной и органической фазах. В ряде случаев проводили минерализацию органических проб. Коэффициент распределения (K_d) на стадиях экстракции или реэкстракции определяли как отношение концентраций элементов (веществ) или активностей нуклидов в органической и водной фазах.

Коэффициент очистки рафината ($K_{\text{оп}}$) от того или иного компонента определяли как отношение концентраций (или объемных активностей) данного компонента в исходном растворе и рафинате.

Исследования по распределению нептуния в статических условиях проводили для трех его различных валентных состояний (IV, V, VI). Исходный нептуний (длительно выдержаный) имел валентность V. Для стабилизации его в четырехвалентном состоянии нитрат нептуния(V) прогревали в течение 3 ч в 3 моль/л HNO_3 в присутствии 10 г/л гидразин-нитрата при температуре 70–90°C. Для перевода нептуния в шестивалентное состояние исходный раствор нептуния упаривали 3 раза с концентрированной HNO_3 до влажных осадков, а затем растворяли в 3 моль/л HNO_3 . Контроль концентрации и валентного состояния нептуния проводили спектрофотометрически на спектрофотометре Lambda-35 по собственному спектру Np(V) и Np(IV) .

Общее содержание нептуния определяли после перевода всего нептуния в четырехвалентное состояние, как указано выше. Наличие Np(VI) оценивали по разнице между общим содержанием элемента и его количеством в низших степенях окисления.

Макроколичества урана в водной фазе определяли титриметрическим ферро-фосфатно-ванадатным методом, микроколичества – люминесцентным методом с лазерным возбуждением на люминесцентном спектрометре. Плутоний(IV) и торий анализировали фотометрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре Lambda-35.

Измерения α -активности и α -спектральный анализ проводили на α -спектрометре с полупроводниковым детектором ППД, а также на α, β -радиометре-автомате типа NRR-610 с проточным пропорциональным счетчиком. γ -Спектральный анализ проводили на спектрометре энергий ионизирующих излучений с детектором ДГДК-180. Сумму β -излучателей определяли методом измерения активности радионуклида в источниках β -излучения с помощью торцевых счетчиков СИ-8Б или СИ-8БМ в ограниченном телесном угле.

Химический анализ на катионы проводили методом эмиссионного спектрального анализа на призменных спектрографах ДФС-8 и СТЭ-1, а также масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой на установке PQ-2. Концен-

трации Tc , Pd , Zr , Mo измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора.

Для определения содержания ФОР и ТБФ в кислых водных растворах их нейтрализовали гидроксидом натрия, ТБФ и ФОР экстрагировали в четыреххлористый углерод. Сначала определяли ТБФ газохроматографическим методом. Затем ФОР и ТБФ в растворе CCl_4 окисляли до фосфат-ионов при сжигании и определяли содержание суммарного фосфора фотометрическим методом по фосфорно-молибденовому комплексу при длине волны 610 нм. Содержание ФОР определяли по разности между содержанием суммарного фосфора и содержанием фосфора в ТБФ. Диапазон определения массовой доли ФОР составлял от 5 до 500 мг/л.

Все упомянутые методики и средства измерения штатно применялись на ПО «Маяк» для организации производственного контроля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что возможность использования ФОР в углеводородном разбавителе как экстрагента для второй стадии фракционирования после извлечения из ВАО цезия и стронция, равно как и принципиальная приемлемость для ФОР тяжелых хлорированных разбавителей ди- или тетрахлорэтана были отмечены ранее в отечественной литературе [8, 19]. Однако системы, предполагающие применение ФОР для фракционирования ВАО в промышленно используемых в отечественной радиохимии тяжелых разбавителях – ГХБД или Ф-3 – на момент начала работ на ПО «Маяк» изучены не были.

В этой связи на первом этапе представлялось целесообразным провести сравнение экстракционных свойств ФОР в углеводородном разбавителе и тяжелых фторированном и хлорированном разбавителях.

Физико-химические характеристики (плотность и динамическая вязкость) органических веществ – экстрагентов и разбавителей, использованных в настоящей работе, определенные при температуре 20°C, представлены в табл. 1. Очевидно, что вязкость фосфиноксида более чем на порядок выше, чем вязкость других органических жидкостей.

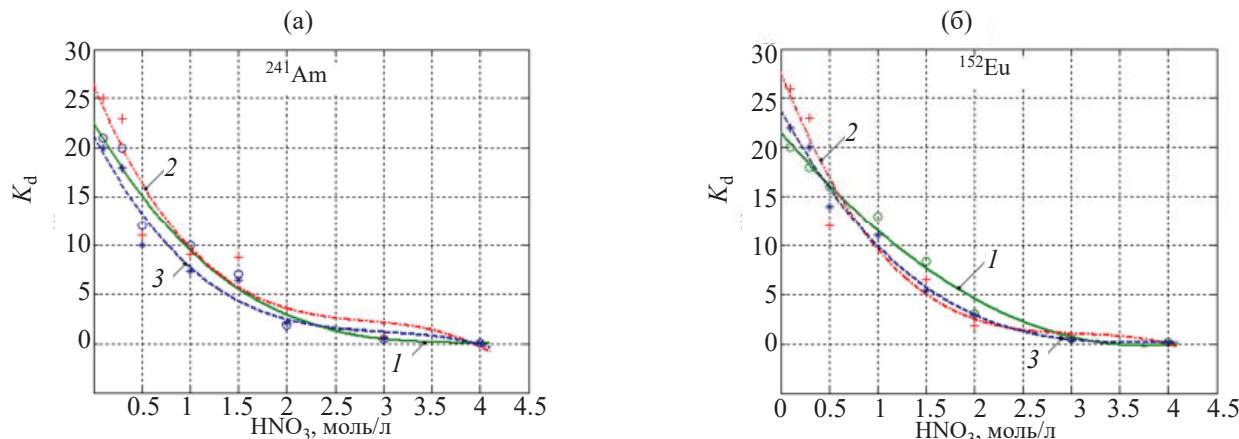


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ^{241}Am (а) и ^{152}Eu (б) при экстракции из раствора 100 мг/л европия от концентрации HNO_3 и состава экстракционной смеси. 30%-раствор ФОР в РЭД-1 (1), ГХБД (2), Ф-3 (3).

В табл. 2 рассмотрено влияние содержания ФОР в различных разбавителях на извлечение америция и РЗЭ. Экстракцию проводили из водного раствора, содержащего 0.5 моль/л HNO_3 , а также индикаторные количества радионуклидов на фоне 100 мг/л стабильного европия.

Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации ФОР от 10 до 30% коэффициенты распределения Am, Pm и Ce возрастают, в то же время какого-либо влияния природы разбавителя из числа рассмотренных на степень извлечения элементов не отмечено. Коэффициенты распределения Am и РЗЭ при экстракции ФОР в углеводородном разбавителе практически идентичны таковым в случае использования в качестве разбавителя Ф-3 либо ГХБД.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов распределения америция и европия при экстракции микроколичеств этих нуклидов на фоне 100 мг/л европия 30%-ным раствором ФОР в различных разбавителях от концентрации HNO_3 в водном растворе. С ростом концентрации HNO_3 коэффициенты распределения ожидаемо падают, оставаясь приемлемыми для многоступенчатой экстракции примерно до 2 моль/л по HNO_3 . Какой-либо

Таблица 1. Физико-химические характеристики органических компонентов

Показатель	ФОР	ТБФ	Ф-3	ГХБД	РЭД-1
Плотность, г/см ³	0.874	0.977	1.436	1.674	0.764
Динамическая вязкость, мПа·с	57.1	3.78	3.02	3.26	1.62

бо явной зависимости от природы используемого разбавителя, как и в предыдущем эксперименте, не наблюдалось.

Известно, что применение в экстракции так называемых высаливателей, в качестве которых в радиохимической практике зачастую используют соли натрия или алюминия, позволяет повысить степень извлечения целевых элементов [20, 21].

Результаты подобных экспериментов при использовании в качестве экстрагентов смесей ФОР с углеводородным и тяжелыми разбавителями при объемной доле ФОР в смеси 30% в зависимости от концентрации HNO_3 представлены на рисунках 2–4.

Зависимости, указанные на рисунках 2–4, в сравнении с результатами, приведенными на рис. 1, свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения трехвалентных ТПЭ и РЗЭ в присутствии заметных количеств высаливателя увеличиваются от 1.5 до 5 раз. Максимальное абсолютное увеличение наблюдается при низких концентрациях HNO_3 . Существенно расширить приемлемый для экстракции диапазон концентраций HNO_3 не удается. В присутствии 2–3 моль/л NaNO_3 коэффициенты распределения РЗЭ и Am превышают 1 при извлечении из 3 моль/л HNO_3 . По эффективности высаливания 1 моль/л NaNO_3 адекватен 1 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Какой-либо заметной разницы в коэффициентах распределения элементов при использовании ФОР в легком и тяжелых разбавителях при идентичных количествах высаливателя не отмечено.

Коэффициенты распределения урана при экстракции 30%-ным ФОР в РЭД-1 или Ф-3 из раствор-

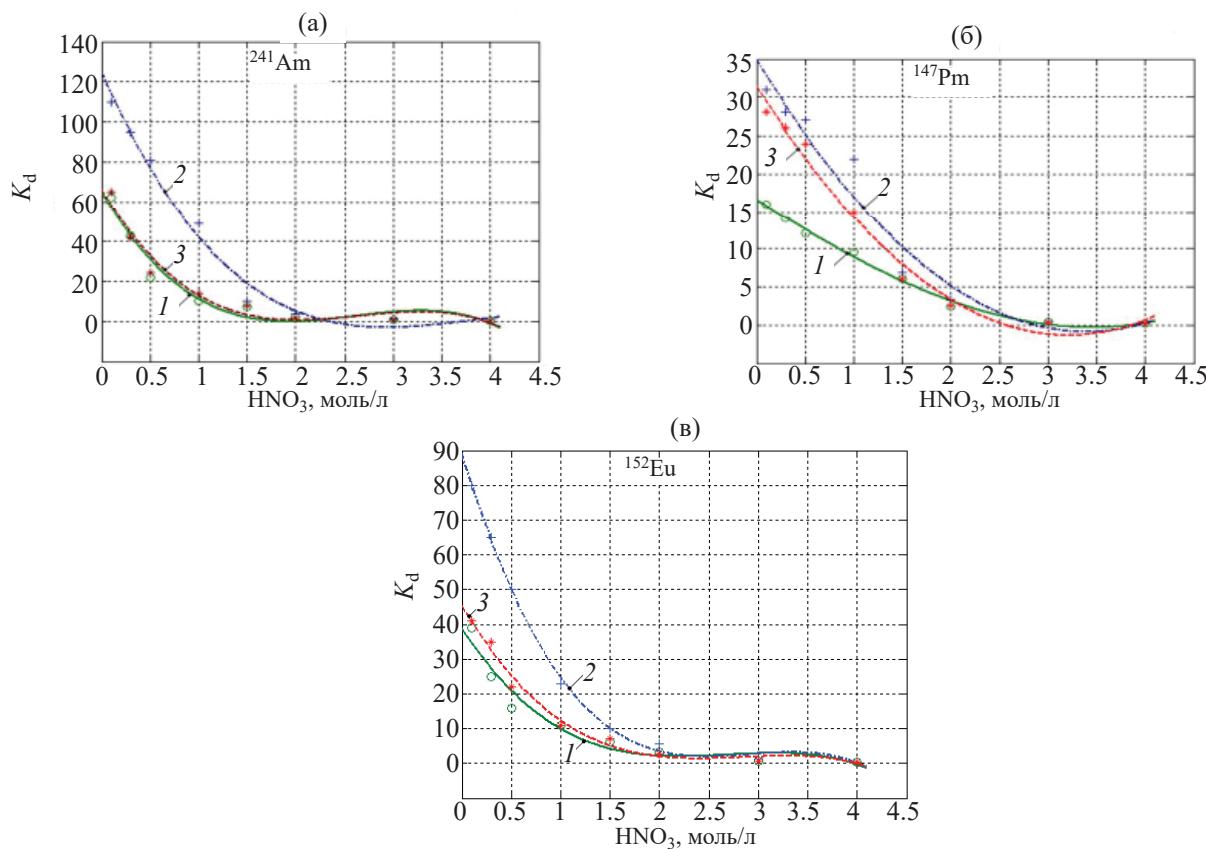


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения ^{241}Am (а), ^{147}Pm (б) и ^{152}Eu (в) при экстракции 30%-ным ФОР в РЭД-1 из раствора 100 мг/л европия от концентрации HNO_3 в присутствии высаливателей: 1 – 1 моль/л NaNO_3 , 2 – 3 моль/л NaNO_3 , 3 – 1 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

ра, содержащего 500 мг/л урана, в диапазоне концентраций HNO_3 от 0.1 до 4 моль/л в отсутствие или в присутствии 1 моль/л нитрата натрия или алюминия превышали несколько сотен с тенденцией к увеличению с ростом концентрации HNO_3 и в присутствии высаливателя. Коэффициенты распределения 200 мг/л тория в аналогичных условиях находились в пределах от 100 до 1000. Таким образом, четырех- и шестивалентные актиниды извлекаются ФОР очень эффективно независимо от природы разбавителя.

Помимо целевых элементов – актинидов и РЗЭ – ФОР хорошо экстрагирует такие примесные эле-

менты, как $\text{Tc}(\text{VII})$, $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Mo}(\text{VI})$ (табл. 3). Полученные результаты хорошо совпадают с литературными данными по экстракции актинидов, РЗЭ, Mo , Tc , Pd различными фосфиноксидами [12, 13, 22].

В то же время другие примеси, такие как продукты коррозии – трехвалентные хром и железо, а также одновалентный цезий весьма слабо извлекаются ФОР, хотя в относительно слабой азотной кислоте в присутствии высаливателя коэффициенты распределения железа превышают 1 (табл. 4). Полученный результат по железу не совпадает с данными, приведенными в работе [23] применительно к экстракции железа Cyanex-923 в додекане, где авторы

Таблица 2. Влияние состава экстракционной смеси на распределение америция и РЗЭ

Объемная доля ФОР, % (моль/л)	Коэффициенты распределения элементов в разных разбавителях						
	РЭД-1		Ф-3		ГХБД		
	^{241}Am	^{147}Pm	^{241}Am	^{147}Pm	^{241}Am	^{147}Pm	^{144}Ce
10 (~0.25)	2.5	2.2	2.3	2.1	2.4	2.0	1.7
20 (~0.51)	7.2	6.8	6.4	6.3	6.8	4.5	4.9
30 (~0.76)	12	9.0	10	9.4	11	8.2	5.8

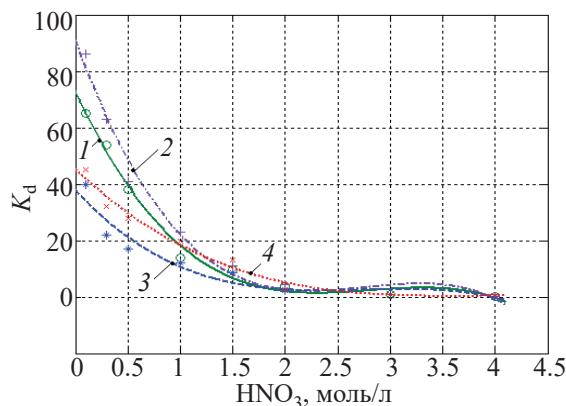


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения ^{241}Am (1, 2) и ^{152}Eu (3, 4) при экстракции 30%-ным ФОР в ГХБД из раствора 100 мг/л европия от концентрации HNO_3 кислоты в присутствии NaNO_3 в концентрации 1 (1, 3) и 2 моль/л (2, 4).

констатировали монотонное возрастание коэффициентов распределения железа с ростом концентрации HNO_3 .

Комплексная статическая экстракция целевых элементов системой 30% ФОР в Ф-3 была проведе-

Таблица 3. Зависимость коэффициентов распределения 100 мг/л Tc, 100 мг/л Pd и 500 мг/л Mo от концентрации HNO_3 и состава экстракционной смеси

Исходная концентрация HNO_3 , моль/л	Коэффициенты распределения элементов при экстракции					
	25%-ным ФОР в РЭД-1			25%-ным ФОР в ГХБД		
	Tc	Pd	Mo	Tc	Pd	Mo
0.3	151	32	35	158	23	32
0.5	—	28	26	—	26	30
0.7	125	24	22	122	17	19
1.0	—	14	13	—	10	16
1.5	42	5.7	6.2	49	3.6	4.9

Таблица 4. Зависимость коэффициентов распределения ряда элементов при экстракции 30 % ФОР в тяжелых разбавителях от концентрации HNO_3 и NaNO_3 . Водная фаза – азотнокислые растворы Fe(III) (3 г/л), Cr(III) (1 г/л) или Cs (индикаторные количества ^{137}Cs)

Исходная концентрация HNO_3 , моль/л	Коэффициенты распределения элементов при экстракции 30%-ным ФОР в ГХБД или Ф-3							
	без высаливателя		1 моль/л NaNO_3			2 моль/л NaNO_3		
	Fe ^a	Cr ^a	Fe ^a	Cr ^a	$^{137}\text{Cs}^b$	Fe ^b	Cr ^a	$^{137}\text{Cs}^b$
0.1	0.45	<0.1	1.9	<0.1	0.20	3.4	<0.1	0.20
0.3	<0.1	<0.1	0.8	<0.1	0.15	2.6	<0.1	0.15
0.5	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	0.10	1.9	<0.1	0.15
1.0	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.10	0.1	<0.1	0.10
1.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.07	<0.1	<0.1	0.10
2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	0.10

^a ФОР в Ф-3;

^b ФОР в ГХБД.

на из модельного раствора, содержащего, г/л: Fe 5, Cr(III) 2.5, Ni 2.5, Mn(II) 2.5, Ca 5, Sr 1.5, Ba 1.2, Na 45, U 1, Th 0.2, Np(VI) 0.1, $\Sigma\text{РЗЭ}$ 15, HNO_3 63. Кроме того, раствор содержал индикаторные количества ^{241}Am и ^{152}Eu .

Коэффициенты распределения для актинидов и РЗЭ составили: Am 8.3, Eu 13, U >400, Np 6.4, Th >150. Представленный результат был ожидаемым для всех элементов, кроме Np. Известные данные по извлечению Np(VI) экстракционными смесями на основе Cyanex-923 [12] позволяли предположить, что Np(VI) должен извлекаться примерно на порядок лучше. Тем не менее, в целом экстракция целевых элементов прошла вполне удовлетворительно.

Полученные после экстракции элементов из модельного раствора экстракты послужили в качестве исходных растворов при изучении вариантов реэкстракции целевых элементов. Для реэкстракции использовали растворы HNO_3 , водный раствор оксиэтилидендиfosфоновой кислоты (ОЭДФК) и раствор-

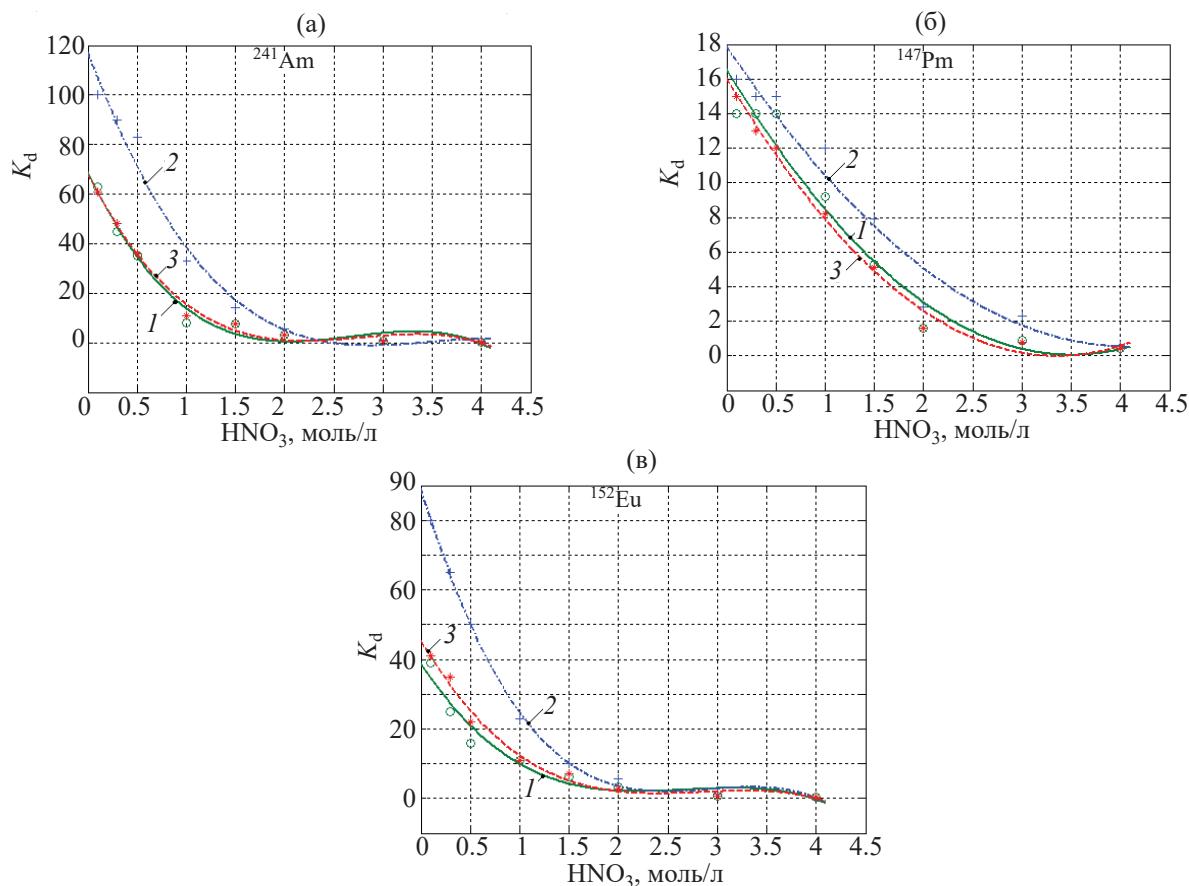


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения ^{241}Am (а), ^{147}Pm (б) и ^{152}Eu (в) при экстракции 30%-ным ФОР в Ф-3 из раствора 100 мг/л европия от концентрации HNO_3 в присутствии высаливателей: 1 – 1 моль/л NaNO_3 , 2 – 3 моль/л NaNO_3 , 3 – 1 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

ры карбоната натрия в присутствии комплексонов. Полученные результаты по реэкстракции элементов приведены в табл. 5 и 6.

Из табл. 5 следует, что коэффициенты распределения трехвалентных Am и Eu имеют наименьшие значения при контакте экстракта 30% ФОР в Ф-3 с растворами 4–6 моль/л HNO_3 , которые могут быть использованы для их совместной реэкстракции. При этом четырех-шестивалентные уран, торий и нептуний не реэкстрагируются. Реэкстракция всех рассмотренных элементов 10 г/л раствором ОЭДФК в воде не происходит.

Из данных табл. 6 следует, что с ростом концентрации карбоната натрия от 3 до 7% и комплексона от 0.01 до 0.07 моль/л наблюдается общая закономерность уменьшения коэффициентов распределения урана и тория. Для совместной реэкстракции урана, тория и нептуния из экстракта 30% ФОР в Ф-3 можно использовать 5–7%-ные растворы кар-

боната натрия, содержащие не менее 0.03 моль/л трилона Б или ДТПА.

С использованием экстракционной смеси 30 об% ФОР в Ф-3 был выполнен статический эксперимент на реальном активном растворе (рафинат установки фракционирования после извлечения стронция и цезия [17]), разбавленном водой до концентрации HNO_3 около 1.5 моль/л. Исходный раствор последо-

Таблица 5. Коэффициенты распределения элементов при реэкстракции из органического раствора 30% ФОР в Ф-3

Реэкстрагирующий раствор	Коэффициенты распределения элементов				
	^{241}Am	^{152}Eu	U	Th	Np
HNO_3 , моль/л	3	0.25	0.5	100	100
	4	0.1	0.2	150	100
	5	0.05	0.1	250	100
	6	0.04	0.05	250	100
10 г/л ОЭДФК в воде	20	36	100	300	–

Таблица 6. Зависимость коэффициентов распределения урана, тория и нептуния при реэкстракции из органического раствора 30% ФОР в Ф-3 от концентрации комплексона и карбоната натрия

Концентрация комплексона, моль/л	Коэффициенты распределения урана и тория при реэкстракции растворами карбоната натрия в присутствии комплексона						
	3% Na_2CO_3		5% Na_2CO_3			7% Na_2CO_3	
	U	Th	U	Th	Np	U	Th
Трилон Б	0.01	0.25	1.0	0.2	0.8	—	0.15
	0.03	0.2	0.8	0.15	0.5	—	0.1
	0.05	0.19	0.6	0.1	0.4	0.2	0.07
	0.07	0.18	0.4	0.1	0.3	—	0.05
ДТПА	0.01	0.2	0.8	0.15	0.6	—	0.1
	0.03	0.1	0.7	0.1	0.4	—	0.07
	0.05	0.08	0.5	0.07	0.3	0.3	0.06
	0.07	0.06	0.4	0.06	0.3	—	0.05

Таблица 7. Результаты статических испытаний с использованием экстрагента 30 об% ФОР в Ф-3 и реального высокоактивного рафината

Компонент	Исходный раствор, V_0	Рафинат, V_3	Первый экстракт, O_0'	Первый реэкстракт, P_1	Оборотный экстрагент, O_4'	$K_{\text{оч}}$ рафината
Радиохимический состав, Бк/л						
$\Sigma\beta$	4.15×10^{10}	3.90×10^{10}	1.72×10^{10}	1.65×10^{10}	8.02×10^7	1
^{155}Eu	2.50×10^9	—	2.40×10^9	2.10×10^9	6.0×10^5	>1000
^{154}Eu	7.15×10^9	—	7.20×10^9	6.68×10^9	1.73×10^6	>1000
^{106}Ru	8.0×10^8	—	8.58×10^7 ^a	—	3.13×10^7	—
^{137}Cs	9.33×10^9	8.80×10^9	1.0×10^8	1.30×10^8	2.69×10^5	1
^{90}Sr	9.0×10^9	8.80×10^9	$\leq 1.38 \times 10^8$	1.20×10^8	$\leq 6.9 \times 10^7$	1
$\Sigma\alpha$	9.45×10^9	1.23×10^5	1.12×10^{10}	1.03×10^{10}	2.82×10^7	7.7×10^4
^{241}Am	4.81×10^9	4.53×10^4	5.08×10^9	5.0×10^9	1.27×10^7	$>10^5$
^{244}Cm	4.68×10^9	$<10^6$	5.37×10^9	4.98×10^9	1.11×10^7	>1000
^{239}Pu	4.16×10^8	5.56×10^4	3.50×10^8	3.19×10^8	6.30×10^6	7500
Химический состав, г/л						
U	1.78	<0.001	2.15	0.464	0.302	~ 1800
Mo	0.81	0.002	0.30	0.18	0.01	400
Zr	0.21	<0.1	—	—	—	>200
Nd	0.68	<0.001	0.20	0.23	<0.0005	>700
Pr	0.16	<0.001	0.06	0.06	<0.0005	>200
HNO_3	101	85	—	—	—	—

^a Результат анализа второго экстракта.

вательно контактировали с тремя свежими порциями экстрагента. Первый экстракт был промыт 0.5 моль/л HNO_3 , после чего из него была проведена совместная реэкстракция активных компонентов путем трехкратного контакта со свежими порциями 5%-ного раствора карбоната натрия в присутствии 0.03 моль/л трилона Б. После этого органическую фазу дополнительно промывали 6 моль/л HNO_3 . Схема эксперимента представлена на рис. 5,

а результаты анализа ряда ключевых фракций – в табл. 7.

Анализ данных свидетельствует о том, что ФОР в Ф-3, как было показано ранее, весьма эффективно извлекает из сложного по составу раствора РЗЭ, Mo и α -излучатели, в том числе Pu. За 4 контакта с органической фазой, исходя из разницы концентраций элементов или активности нуклидов в исходном растворе и рафинате, извлечение всех актинидов происходит на 99.99%, РЗЭ и Mo – более чем на

99.9%. Остальные β -излучатели, в том числе ^{137}Cs и ^{90}Sr , определяющие β -активность рафината, не извлекаются, вследствие чего β -активность практически не снижается.

Судя по анализу рафината, наряду с молибденом эффективно извлекается цирконий, что коррелирует с известными данными о хорошей экстракции циркония фосфиноксидами в широком интервале концентраций HNO_3 [22, 23].

В рафинате, первом экстракте и в реэкстрактах на фоне других излучателей ^{106}Ru при γ -спектрометрии не был виден. В то же время этот радионуклид идентифицирован в остальных трех экстрактах и в обратной органике, что в целом свидетельствует, как минимум, о его достаточно заметном извлечении. В литературе есть данные о весьма слабой экстракции нитрозонитрата рутения триоктилфосфиноксидом из азотокислых сред [22]. В то же время, согласно работам [24, 25], рутений заметно экстрагируется в виде гетерометаллических комплексов из нитратно-нитритных растворов в присутствии двухвалентных переходных металлов, например, никеля, который всегда как продукт коррозии нержавеющей стали есть в реальных ВАО. Это вполне объясняет поведение рутения в нашем эксперименте.

Смесь соды с трилоном Б извлекает из органической фазы все целевые компоненты (актиниды и РЗЭ), а также Mo. С учетом предыдущих экспериментов по реэкстракции, а также литературных данных [13] очевидно, что для разделения на стадии реэкстракции трехвалентных РЗЭ, Am и Cm, с одной стороны, и U и ТУЭ, с другой, первую реэкстракцию надо проводить азотной кислотой, а U и ТУЭ реэкстрагировать содовым раствором.

Аналогичный статический эксперимент по экстракции из неразбавленного исходного реального раствора с концентрацией HNO_3 3.2 моль/л показал, что хорошо проэкстрагировались только U, Zr и Mo. Извлечения трехвалентных актинидов и РЗЭ не отмечено.

При проведении динамических испытаний системы 25% ФОР в Ф-3 в качестве исходного раствора использовали имитатор, состав которого приведен в табл. 8 (опыт 1).

Перед испытаниями были оценены скорости расслаивания смеси ФОР-Ф-3 с различными водными средами в зависимости от соотношения объ-

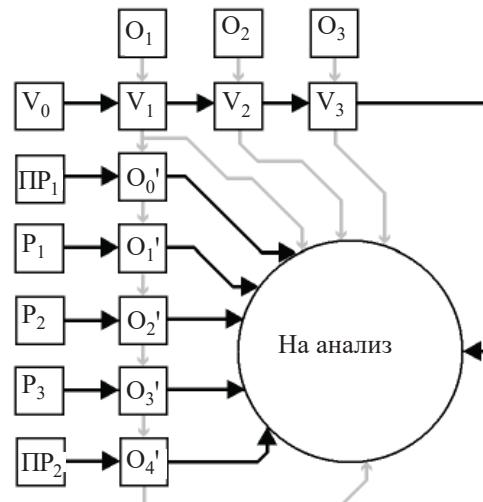


Рис. 5. Схема статического эксперимента на реальном растворе. O_{0-4}' и O_{1-3} – 30 об% ФОР в Ф-3; V_0 – рафинат УЭ-35, разбавленный водой до 1.5 моль/л по HNO_3 ; P_{1-3} – 5 мас% Na_2CO_3 + 0.03 моль/л трилона Б; $O_{1-3} : V_{1-3} = 1 : 1$; $O_{0-4}' : P_{1-3} = 1 : 1$; ПР_1 – 0.5 моль/л HNO_3 ; ПР_2 – 6.0 моль/л HNO_3 .

емов органической и водной фаз (преимущественного образования эмульсий типа «вода в масле» или «масло в воде»). Установлено, что при уменьшении соотношения объемов органического раствора к водному наблюдается общая закономерность увеличения скоростей расслаивания эмульсий. В зависимости от объемного соотношения фаз скорости расслаивания экстрагента с 4 моль/л HNO_3 варьируются от 0.8 до 3 см/мин, с 0.5 моль/л HNO_3 – от 1.0 до 7.4 см/мин, с 3%-ным раствором карбоната натрия – от 0.2 до 1.7 см/мин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в работе с экстракционной системой 25–30% ФОР в Ф-3 можно использовать экстракторы типа смеситель–отстойник с естественным расслаиванием фаз.

Принципиальная схема установки для проверки экстракционного извлечения актиноидов и РЗЭ из модельного раствора показана на рис. 6. Основное оборудование включало три блока экстракторов типа смеситель–отстойник с пульсационным перемешиванием и транспортировкой фаз. Объем камеры смешения одной экстракционной ступени равнялся 30 см³, камеры отстаивания – 100 см³. Ступени ввода, составы и объем потоков технологических растворов приведены в табл. 9.

Исследования на стендовой установке проводили в непрерывном режиме в течение 90 ч. Оборотный экстрагент после реэкстракции урана выводили

Таблица 8. Радиохимический и химический составы исходных растворов в динамических экспериментах

Показатель	Рафинат фракционирования		Смесь рафинатов фракционирования и аффинажного отделения (опыт 3)
	опыт 1	опыт 2	
Радиохимический состав, Бк/л			
α -Активность	6.4×10^5	—	—
β -Активность	4.4×10^6	—	—
^{241}Am	3.5×10^5	1.02×10^7	—
^{244}Cm	3.2×10^5	—	—
^{154}Eu	5.8×10^5	1.14×10^7	—
^{155}Eu	1.8×10^5	—	—
^{144}Ce	2.3×10^5	—	—
^{137}Cs	1.9×10^5	1.3×10^7	—
^{106}Ru	4.8×10^4	—	—
^{125}Sb	5.2×10^4	—	—
Химический состав, г/л			
U	0.52	4.7	8.4
Th	0.025	0.042	—
Pu	—	—	0.18
Np	—	—	0.08
Tc	—	—	0.15
La	0.5	0.5	0.7
Nd	0.5	0.5	0.7
Mo	0.1	0.1	0.14
Zr	0.1	0.1	0.07
Fe	2.5	2.5	10.4
Cr	0.5	0.5	0.40
Ni	2.0	2.0	1.54
Al	5.0	5.0	5.0
Mn	1.0	1.0	1.17
Ca	1.0	1.0	0.26
Pb	0.1	0.1	0.07
Na	5.0	5.0	2.9
HNO_3	76	76	119

из 8-й ступени третьего блока в емкость-сборник, дополнительно промывали в статике раствором 0.3 моль/л HNO_3 и после этого возвращали в цикл.

Результаты анализа и распределение радионуклидов по продуктам в ходе проверки технологической схемы приведены в табл. 10.

С учетом чувствительности метода анализа рафината можно констатировать, что извлечение трансплутониевых элементов и РЗЭ прошло не менее, чем на 99.9 %, урана – на 99.99 %. Уран в концентрате ТПЭ–РЗЭ практически отсутствует (60 мкг/л). В свою очередь, ТПЭ и РЗЭ не обнаружены в концентрате урана (менее 10³ Бк/л). При этом баланс по урану сведен более чем на 98%, по ТПЭ – на 96–98%, по РЗЭ – на 86–98%.

О полноте извлечения актинидов и РЗЭ в ходе экстракции свидетельствуют также коэффициенты распределения этих элементов на ступенях первого экстракционного блока, определенные в результате поступенчатого отбора органической и водной фаз по окончании стендового эксперимента (табл. 11).

Зафиксирована заметная – до 40% от исходного – экстракция рутения. В реэкстракте ТПЭ–РЗЭ он не идентифицирован. Частичная реэкстракция рутения – около 18% – прошла вместе с ураном, и почти 23% рутения осталось в оборотном экстрагенте. В реэкстракте ТПЭ–РЗЭ, а также в оборотном экстрагенте отмечено незначительное – около 6 и 1.6% соответственно – присутствие ^{137}Cs . Скорее всего, это связано с эмульсионным уносом или иными паразитными явлениями при работе оборудования. Балансы по цезию и рутению сведены практически на 100%.

Значительная часть макропримесей – хром, никель, марганец, алюминий – на стадии экстракции полностью остается в рафинате. Железо частично экстрагируется, около 100 мг/л железа отмечено в реэкстракте ТПЭ–РЗЭ. Молибден экстрагируется нацело, а затем практически равномерно распределяется между реэкстрактом ТПЭ–РЗЭ и реэкстрактом урана.

За все время работы экстрагент прошел 9 оборотных циклов без ухудшения гидродинамических и технологических показателей.

Результаты статических и динамических экспериментов позволяют сделать вывод о принципиальной возможности создания экстракционной технологии извлечения актинидов и лантанидов на основе ФОР в тяжелом фторированном нитроароматическом разбавителе. При использовании на первой стадии фракционирования ВАО для извлечения стронция и цезия системы ХДК в Ф-3 появляется привлекательная возможность создания цепочки технологий фракционирования, единых по разбавителю. В то же время разбавитель Ф-3 достаточно дорог и к тому же обладает повышенной растворимостью в водных средах [17].

Потенциальной альтернативой Ф-3, как показано выше, в ряду тяжелых разбавителей может яв-

Таблица 9. Составы и потоки технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Ступень ввода	Поток, мл/ч
Исходный раствор	См. табл. 8, опыт 1	8 блока 1	100 ± 10
Оборотный экстрагент	25% ФОР в Ф-3	1 блока 1	100 ± 10
Промывной раствор 1	0.3 моль/л HNO_3	10 блока 1	25
Реэкстрагент ТПЭ и РЗЭ	5 моль/л HNO_3	6 блока 2	50
Промывной раствор 2	Подкисленная вода, pH 3	8 блока 2	25
Реэкстрагент урана	7% Na_2CO_3 + 0.05 моль/л трилон Б	8 блока 3	60

Таблица 10. Распределение радионуклидов в ходе динамического эксперимента с экстракционной смесью 25% ФОР в Ф-3 на каскаде экстракторов

Компонент	Рафинат		Концентрат ТПЭ–РЗЭ		Концентрат урана		Оборотный экстрагент	
	среднее содержание	% от исходного ^a	среднее содержание	% от исходного	среднее содержание	% от исходного	среднее содержание	% от исходного
HNO_3 ^b	40	–	346	–	–	–	–	–
U^b	0.05	0.01	0.06	<0.01	850	98.1	<0.2	<0.04
$^{241}\text{Am}^c$	н/о ^d	–	6.9×10^5	97.5	н/о	–	н/о	–
^{244}Cm	н/о	–	6.2×10^5	96.0	н/о	–	н/о	–
^{155}Eu	н/о	–	1.0×10^6	87.0	н/о	–	н/о	–
^{154}Eu	н/о	–	3.1×10^5	86.1	н/о	–	н/о	–
^{144}Ce	н/о	–	4.5×10^5	97.8	н/о	–	н/о	–
^{106}Ru	2.3×10^4	59.9	н/о	–	1.4×10^4	18.0	1×10^3	22.9
^{137}Cs	1.4×10^5	92.1	2.2×10^4	5.9	$<0.1 \times 10^4$	<0.3	3×10^3	1.6
^{125}Sb	3.8×10^4	91.3	н/о	–	н/о	–	н/о	–

^a % от исходного рассчитан с учетом объемов потоков;^b содержание HNO_3 в г/л;^c концентрация урана в мг/л;^d объемная активность радионуклидов в Бк/л;н/о – не обнаружено (предел обнаружения 1×10^3 Бк/л).**Таблица 11.** Распределение урана, америция и РЗЭ по ступеням первого блока по окончании динамического эксперимента

Компонент	Коэффициенты распределения по ступеням									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
U	>300	>300	>300	>300	>300	>300	1000	3000	3100	2900
^{241}Am	>2	>2	>2	2.4	2.6	2.9	2.4	2.9	4.7	12.5
^{154}Eu	>3.0	>3.0	2.8	2.8	3.0	2.9	3.7	3.6	13.4	15.4
^{144}Ce	>1.2	>1.2	>1.2	1.3	1.5	1.4	1.3	1.5	2.3	4.0

ляться ГХБД. На ПО «Маяк» до сих хранятся значительные запасы смеси ТБФ (около 22%) в ГХБД, которая использовалась ранее при переработке облученного урана и в настоящее время выведена на консервацию. В связи с этим все последующие исследования были посвящены подробному изучению возможности использования смеси ТБФ–ГХБД в качестве разбавителя ФОР при переработке ВАО. До настоящего времени публикаций об этих работах были весьма лаконичны [26–28].

Следует отметить, что в литературе описана экстракционная смесь фосфиноксида (Суапекс-923) с ТБФ в углеводородном разбавителе [23]. В данной работе авторы специально вводили добавки ТБФ в систему с фосфиноксидом, в первую очередь, для предотвращения образования третьей фазы при экстракции весомых количеств урана. В тяжелых разбавителях, где третья фаза, как правило, не образуется, целесообразность и эффекты присутствия ТБФ в экстракционной смеси следовало оценить.

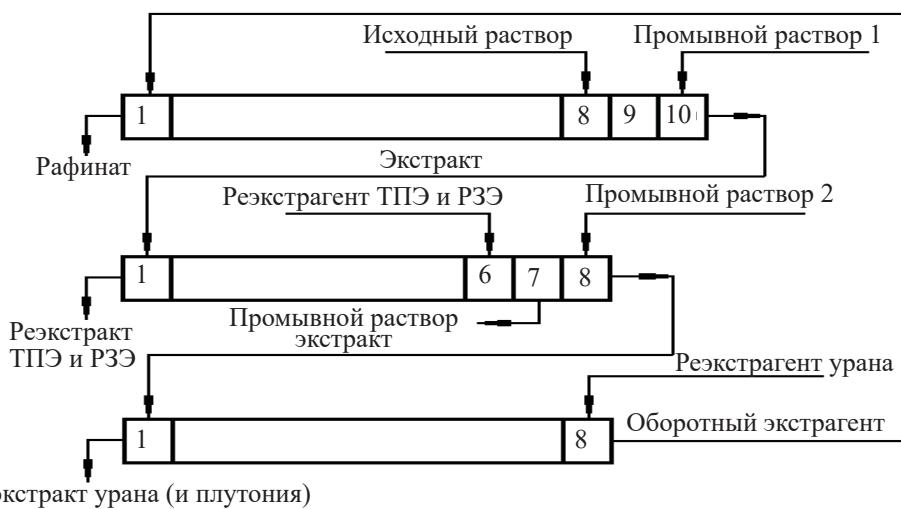


Рис. 6. Принципиальная схема установки для проверки экстракционного выделения актиноидов и РЗЭ.

В лабораторных условиях на индивидуальных растворах были определены коэффициенты распределения некоторых целевых элементов при экстракции смесью 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД (~0.64 моль/л ФОР и 0.83 моль/л ТБФ). Концентрация урана и железа в растворах составляла по 1 г/л, циркония и молибдена – 0.5 г/л. ^{241}Am и ^{152}Eu экстрагировали на фоне 100 мг/л европия, ^{144}Ce – на фоне 100 мг/л Ce(III) (рис. 7).

Полученные данные в сравнении с результатами, представленными на рис. 1, свидетельствуют о том, что в целом коэффициенты распределения америция и европия при экстракции последних из азотнокислых сред в диапазоне до 2 моль/л мало отличаются друг от друга. Тем не менее, коэффициенты распределения РЗЭ и америция при экстракции из 3 моль/л HNO_3 при использовании смеси ФОР–ТБФ превышают 1, в то время как на кривых рис. 1 во всех разбавителях при использовании ФОР без

ТБФ коэффициенты распределения РЗЭ и америция ниже 1, хотя объемное содержание ФОР в экстракционной смеси в том эксперименте было даже выше.

Для уточнения этого факта было исследовано влияние содержания ТБФ в экстракционной смеси ФОР в ГХБД на экстракцию ^{152}Eu на фоне 100 мг/л европия при различных концентрациях HNO_3 . Во всех органических смесях объемная доля ФОР равнялась 30% (табл. 12).

Результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания ТБФ в экстрагенте наблюдаются различные эффекты в зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе. Присутствие в органике трибутилфосфата частично подавляет экстракционную способность ФОР в растворах с концентрацией $\text{HNO}_3 \leq 1$ моль/л и заметно усиливает экстракцию европия (РЗЭ и ТПЭ) в азотнокислых

Таблица 12. Экстракция европия 30%-ным раствором ФОР при различном содержании ТБФ в ГХБД^a

Объемная доля в смеси, %	ТБФ	ГХБД	Коэффициенты распределения ^{152}Eu (K_d) при исходной концентрации азотной кислоты в водной фазе, моль/л							
			0.3		1.0		2.0		3.0	
			K_d	K_d/K_d^0	K_d	K_d/K_d^0	K_d	K_d/K_d^0	K_d	K_d/K_d^0
0	70	23	1	1	11	1	1.8	1	0.60	1
7	63	20	0.87	0.87	9.8	0.89	1.9	1.1	0.76	1.3
21	49	18	0.78	0.78	7.6	0.69	2.6	1.4	1.1	1.8
35	35	9.5	0.41	0.41	6.0	0.55	2.7	1.5	1.3	2.2
49	21	8.1	0.35	0.35	5.3	0.48	2.8	1.6	1.6	2.7
70	0	4.9	0.21	0.21	4.2	0.39	3.0	1.7	1.9	3.2

^a K_d^0 – коэффициент распределения ^{152}Eu при экстракции смесью 30% ФОР–70% ГХБД–0% ТБФ.

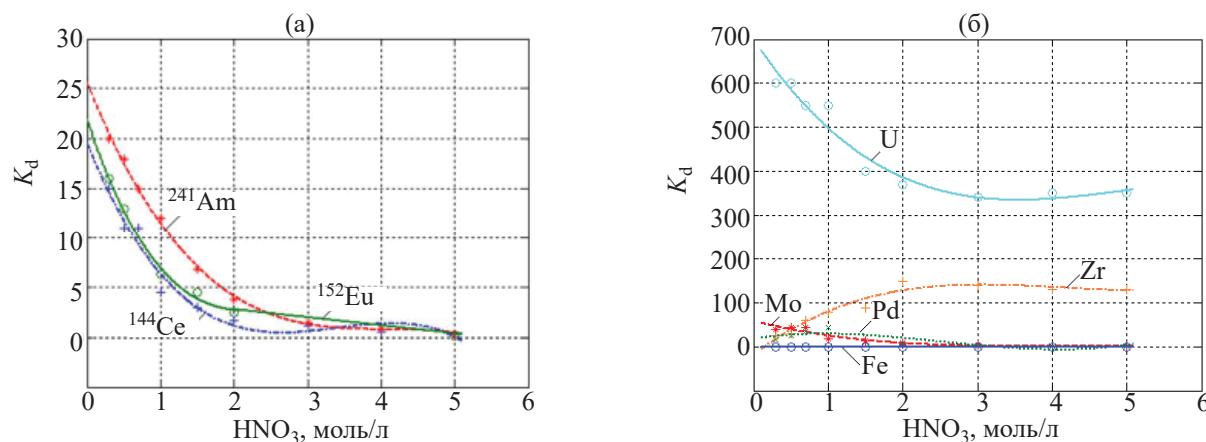


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения ^{241}Am , ^{144}Ce и ^{152}Eu (а); U, Zr, Mo, Pd и Fe (б) при экстракции смесью 25 об% ФОР-22.5 об% ТБФ-ГХБД от концентрации азотной кислоты.

средах с концентрацией 2 моль/л и более. Полученный результат в основном совпадает с данными работы [23], где в смеси Cyanex-923-ТБФ-додекан отмечено увеличение коэффициентов распределения Am с ростом концентрации ТБФ при концентрации HNO_3 более 1 моль/л.

Анализ результатов позволил предположить, что причиной сдвига экстракции смесью ФОР-ТБФ в более кислую область является существенное изменение равновесной концентрации HNO_3 по сравнению с исходной. Известно [22], что HNO_3 довольно эффективно экстрагируется и фосфиноксидами, и ТБФ. Поэтому замена части ГХБД на ТБФ должна

приводить к увеличению количества экстрагированной кислоты и снижению ее равновесного содержания в водной фазе.

Результаты анализа содержания HNO_3 в экстракте в зависимости от исходного состава водных фаз и содержания ТБФ в экстракционной смеси с ФОР в ГХБД приведены в табл. 13.

Результаты свидетельствуют о том, что смесь 30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД экстрагирует в 1.5–1.8 раза больше кислоты, чем экстрагент 30% ФОР в ГХБД. Присутствие высаливателя (NaNO_3) повышает коэффициенты распределения кислоты в диапазоне кислотности до 2 моль/л и практически

Таблица 13. Показатели экстракции HNO_3 ФОР и смесью ФОР-ТБФ в ГХБД

Состав экстрагента	Параметр	Концентрации HNO_3 (моль/л) в водной и органической фазах и коэффициенты распределения азотной кислоты (K_d) в зависимости от ее исходной концентрации (моль/л) и наличия высаливателя				
		0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
Водная фаза: HNO_3						
30% ФОР в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.25	0.54	1.40	4.20	8.70
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.26	0.47	0.63	0.76	1.20
	K_d	1.04	0.87	0.45	0.18	0.14
30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.23	0.54	1.30	3.80	8.30
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.29	0.49	0.75	1.30	2.00
	K_d	1.26	0.91	0.58	0.34	0.24
Водная фаза: $\text{HNO}_3 + 1.6$ моль/л NaNO_3						
30% ФОР в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.13	0.48	1.30	4.10	9.00
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.41	0.56	0.65	0.71	1.10
	K_d	3.15	1.17	0.50	0.17	0.12
30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.14	0.43	1.00	3.60	8.20 ^a
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.38	0.60	1.10	1.30	2.00 ^a
	K_d	2.71	1.40	1.10	0.36	0.24

^a Инверсия фаз.

Таблица 14. Составы растворов статического эксперимента с рафинатом установки фракционирования в системе 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД

Компонент	Содержание компонентов в растворах						
	исходный раствор, V_0	рафинат, V_4	рекстракты				экстрагент, O_5'
			5 моль/л HNO_3	5%-ный раствор $Na_2CO_3 + 0.3$ моль/л трилона Б	P_1	P_2	P_3
Радиохимический состав, Bk/l							
^{241}Am	5.53×10^9	—	3.35×10^9	9.39×10^8	5.15×10^7	9.04×10^6	1.76×10^5
^{244}Cm	5.22×10^9	—	3.49×10^9	6.61×10^8	1.92×10^7	5.45×10^6	9.49×10^4
^{154}Eu	4.7×10^9	3.0×10^7	2.95×10^9	9.17×10^8	1.95×10^8	2.32×10^7	9.6×10^4
^{144}Ce	2.05×10^8	5.6×10^7	1.38×10^8	4.45×10^7	2.9×10^6	$\leq 2.13 \times 10^6$	3.71×10^5
^{137}Cs	2.82×10^9	2.83×10^9	4.02×10^7	3.0×10^7	7.5×10^6	2.96×10^6	2.69×10^5
$^{90}Sr + ^{90}Y$	2.52×10^{10}	2.37×10^{10}	1.22×10^8	1.14×10^8	6.42×10^6	2.44×10^6	3.14×10^6
Химический состав, mg/l							
Pu	5.0	<0.001	0.005	0.0048	7.3	1.1	-
U	500	0.26	<0.05	3.5	540	-	-
Nd	450	3	248	141	10	3	-
Sm	170	0.1	116	28	11	2	-
Zr	140	2	—	—	21	44	-
Mo	540	1	12	60	84	122	-
HNO_3 , г/л	62	14	246	300	—	—	-

не влияет на величину K_d кислоты в сильнокислых средах. Это объясняет ранее отмеченный сдвиг эффективной экстракции РЗЭ–ТПЭ в более высококислотную (по исходной кислоте) область. Таким образом, результаты свидетельствовали о том, что использование смеси ТБФ в ГХБД в качестве разбавителя для ФОР не только возможно, но и может дать определенные преимущества по сравнению с применением чистого инертного разбавителя.

Статический эксперимент, имитирующий вариант совместной экстракции и раздельной реэкстракции РЗЭ–ТПЭ и урана–плутония в системе 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД, был выполнен на реальном рафинате первого цикла фракционирования ВАО [17], разбавленном вдвое водой. Схема эксперимента представлена на рис. 8, а результаты анализа ряда ключевых фракций – в табл. 14.

Данные статического эксперимента на реальном образце ВАО подтверждают эффективность экстракции актинидов, РЗЭ, циркония и молибдена смесью ФОР–ТБФ–ГХБД. Америций, кюрий, плутоний в рафинате не обнаружены, степень извлечения урана более 99.9 % РЗЭ – более 99%. Цезий и стронций не экстрагируются. В 5 моль/л HNO_3 на стадии реэкстракции эффективно отмываются тре-

хвалентные ТПЭ и РЗЭ. Плутоний и уран в азотнокислых рекстрактах присутствуют в следовых количествах. В то же время очевидно, что двух стадий для обеспечения полноты реэкстракции недостаточно, поэтому РЗЭ и ТПЭ частично попадают в содовый реэкстракт, куда полностью реэкстрагируются уран и плутоний. Молибден на стадии реэкстракции распределяется между азотнокислыми и содовыми концентратами, а цирконий реэкстрагируется вместе с ураном в содовый концентрат.

Баланс по урану, плутонию, цезию, стронцию в эксперименте составляет 100%, баланс по РЗЭ – 86–92 %, по америцию и кюрию – около 80%. Баланс по молибдену и цирконию составляет около 50%.

Расчетная оценка достаточности зон реэкстракции в динамике позволила заключить, что для 99.9% реэкстракции смеси РЗЭ–ТПЭ 5 моль/л HNO_3 требуется 4 ступени, а для достижения аналогичной полноты реэкстракции остальных компонентов содовым раствором необходимо 7–8 ступеней.

Гидродинамические свойства органической трехкомпонентной смеси оказались практически идентичны аналогичным показателям для ранее рассмотренной смеси ФОР в Ф-3. Скорости рас-

Таблица 15. Изменение физико-химических свойств экстрагента в ходе облучения

Интегральная доза, МГр	Цвет	Плотность экстрагента, г/см ³	Динамическая вязкость, мПа·с		Коэффициенты распределения нуклидов	
			до промывки	после промывки	¹⁴⁴ Ce	²⁴¹ Am
–	Желтый	1.317	6.09	–	3.6	6.1
	Желтый	1.321	9.65	8.69	2.3	4.8
	Вишневый	1.329	19.04	13.29	1.5	3.0
	Темно-вишневый	1.334	34.28	18.40	1.4	2.4
	Темно-вишневый	1.337	49.76	24.02	1.0	1.5

Таблица 16. Растворимость ФОР и ТБФ при контакте с водными растворами

Состав органического раствора	Концентрация ФОР и ТБФ в водных растворах после контакта, мг/л							
	модельный раствор (см. табл. 12)		дистиллированная вода		5 моль/л HNO ₃		5%-ный раствор соды в присутствии 0.03 моль/л трилона Б	
	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ
100% ФОР	266	–	721.5	–	66.6	–	277	–
30% ФОР в ГХБД	23	–	189	–	36	–	73.5	–
30% ТБФ в ГХБД	–	60	–	130	–	80	–	45
25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД	25	30	195	75	5	65	74	20

слаивания достаточно высоки для организации процесса в экстракционных аппаратах типа смеситель–отстойник.

Одной из основных характеристик экстракционной смеси, адаптируемой для радиохимического производства, является ее радиационная устойчивость. В связи с этим была проведена оценка изменения физико-химических и экстракционных свойств экстрагента 25% ФОР–22.5% ТБФ–ГХБД, который был облучен на источнике γ -излучения ^{60}Co до дозы 2.13 МГр [29]. Данные представлены в табл. 15. Коэффициенты распределения нуклидов определены при экстракции из модельного рафината фракционирования, состав которого приведен в табл. 8 (опыт 1). После облучения перед экстракцией экстрагент был промыт 5%-ным раствором соды и 0.5 моль/л HNO₃.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что по мере облучения экстракционные свойства экстрагента снижаются, однако даже после дозы около 2 МГр коэффициенты распределения ТПЭ и РЗЭ превышают 1. По мере облучения медленно возрастает плотность экстракционной смеси, что можно считать положительным фактом. Нега-

тивным моментом для динамических процессов является существенное возрастание вязкости органической системы. Впрочем, после промывки содовым раствором вязкость снижается, причем тем заметнее, чем выше доза облучения, что позволяет предположить стабилизацию вязкости в реальной эксплуатации. Кроме того, из литературы известно об успешном использовании «тяжелых» органических смесей с динамической вязкостью более 10 мПа·с в аппаратах типа смеситель–отстойник для экстракции урана [30, 31].

Была проведена оценка вероятных потерь ФОР и ТБФ за счет их растворимости в различных водных растворах. Для этого равные объемы органических и водных фаз, состав которых приведен в табл. 16, перемешивали в течение часа при температуре 20°C, а затем разделяли центрифугированием. Сопоставление результатов, полученных для системы 30% ТБФ в ГХБД, с литературными данными по растворимости для системы 30% ТБФ в додекане [32] позволяет сделать вывод о неплохой корреляции наших результатов. Порядки значений растворимости совпадают, подтверждается снижение растворимости ТБФ в 5 моль/л HNO₃ по сравнению с дистиллированной водой, а также сни-

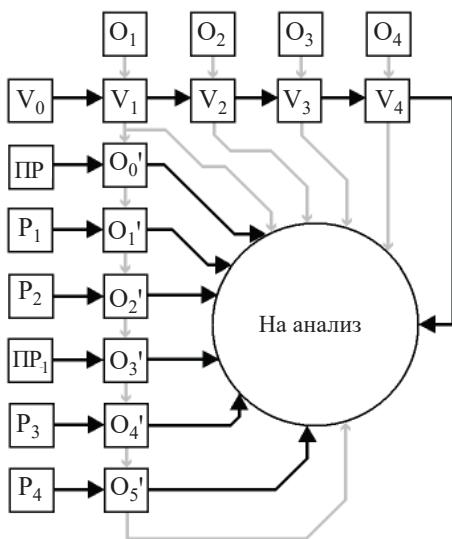


Рис. 8. Схема статического эксперимента на реальном растворе. O_{0-5}' и O_{1-4} – 25 об% ФОР в ТБФ–ГХБД; V_0 – рафинат УЭ-35 : вода = 1 : 2; P_{1-2} – 5 моль/л HNO_3 ; P_{3-4} – 5 мас% Na_2CO_3 + 0.05 моль/л трилона Б; O_{1-4} : V_{1-4} = 1 : 1; O_{1-5}' : P_{1-4} = 1 : 1; ПР и ПР₁ – вода.

жение растворимости с понижением концентрации ТБФ. Абсолютные значения растворимости ТБФ, полученные в настоящей работе в дистиллированной воде (130 мг/л) и в 5 моль/л HNO_3 (80 мг/л) примерно вдвое меньше, чем в работе [32], – около 270 и 180 мг/л соответственно, что можно объяснить влиянием разбавителя. Таким образом, результаты, относящиеся к растворимости ФОР, также следует признать корректными.

Растворимость ФОР и ТБФ при контакте трехкомпонентной экстракционной смеси с водными растворами можно считать незначительной, максимум в дистиллированной воде не превышает 195 мг/л ФОР и 75 мг/л ТБФ.

На основании проведенных экспериментов было принято решение о возможности проведения динамических испытаний смеси ФОР–ТБФ–ГХБД на модельном растворе в экстракционных аппаратах типа смеситель–отстойник. Схема экстракционного каскада представлена на рис. 9.

Состав исходного раствора приведен в табл. 8 (опыт 2). Как видно из представленных данных, содержание HNO_3 и стабильных компонентов в исходном растворе было идентично предыдущему стендовому эксперименту, в то же время раствор содержал почти на порядок больше урана и на два порядка большие активности ^{241}Am , ^{154}Eu и ^{137}Cs .

Совместную экстракцию актинидов и РЗЭ проводили на восьми ступенях органическим раствором, содержащим 25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД. Экстракт промывали на двух ступенях первого блока раствором 0.3 моль/л HNO_3 , объединяя промывку с потоком исходного раствора, а затем осуществляли раздельную реэкстракцию целевых элементов. ТПЭ и РЗЭ реэкстрагировали на шести ступенях второго блока раствором 5 моль/л HNO_3 , обедненный экстракт отмывали на четырех ступенях от HNO_3 , подкисленной (рН 3) дистиллиро-

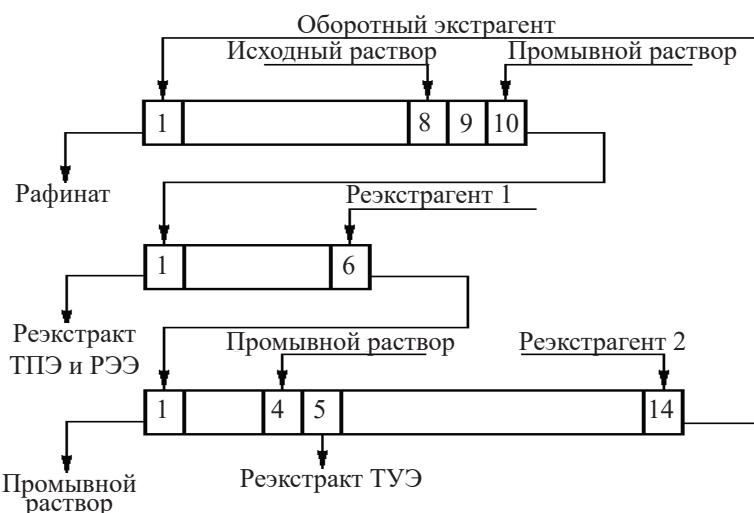


Рис. 9. Принципиальная схема экстракционной лабораторной установки. Расходы технологических продуктов, мл/ч: исходный раствор – 70, экстрагент – 100, реэкстрагент 1 – 50, реэкстрагент 2 – 60, первый промывной раствор – 25, второй промывной раствор – 60.

Таблица 17. Распределение компонентов в ходе динамического эксперимента в системе 25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД на каскаде экстракторов

Тип раствора	HNO ₃ , г/л	U, г/л	Th, г/л	²⁴¹ Am, МБк/л	¹⁵⁴ Eu, МБк/л	¹³⁷ Cs, МБк/л
Рафинат	42	0.006	<0.0001	H/o ^a	H/o	9.3
Промывной раствор 2	107	<0.001	<0.0001	H/o	H/o	H/o
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	—	0.001	<0.0001	13.1	15.4	0.5
Реэкстракт урана и тория	—	5.6	0.0675	0.035	H/o	0.4

^a H/o – не обнаружено (предел обнаружения 1×10^3 Бк/л).

ванной водой (промраствор 2), и реэкстрагировали уран и торий 7%-ным раствором карбоната натрия в присутствии 0.05 моль/л трилона Б на 10 ступенях третьего блока. Оборотный экстрагент дважды промывали подкисленной водой в статических условиях и дозировали в первую ступень 1-го блока.

Стендовые испытания на лабораторной установке проводили в непрерывном режиме в течение 90 ч.

Результаты анализа и распределение радионуклидов по продуктам в ходе проверки технологической схемы приведены в табл. 17.

Из данных табл. 17 следует, что извлечение в экстракт U, Th (Pu), Am (ТПЭ), Eu (РЗЭ) прошло практически полностью. Поступление урана в рафинат составило около 0.17 %. Торий, ТПЭ и РЗЭ в рафинате не обнаружены. На стадии селективной реэкстракции достигнуто хорошее разделение фракций ТПЭ + РЗЭ и U + Th (Pu). Содержание U в реэкстракте ТПЭ + РЗЭ составляло менее 1 мг/л. В реэкстракте U и Th обнаружено не более 0.3% Am. Цезий практически полностью сбрасывается в рафинат. Баланс по U сведен на 102%, по Th – на 138%, по Am – на 92%, по Eu – на 96.5%, по Cs – практически на 100%.

Стабильные макрокомпоненты в реэкстракте ТПЭ и РЗЭ и в урановом реэкстракте присутствуют в миллиграммовых количествах, содержание их составило соответственно (в мг/л): Fe – 40 и 3, Cr – 2 и 1, Ni – 2.5 и менее 1, Al – 6 и 5, Ca – 30 и 10. Это свидетельствует о том, что граммовые количества стабильных примесей, содержащиеся в исходном растворе, сбрасываются с рафинатом. За время работы установки в оборотном экстрагенте накопления урана и тория не наблюдалось, их содержание было менее 0.2 мг/л. Содержание ФОР в водных растворах не превышало 30 мг/л (кроме содового раствора, в котором растворимость ФОР повышена). В ходе

стендовых испытаний не зафиксировано затруднений с гидродинамикой процесса, а также физических уносов органики.

Успешные результаты стендового эксперимента позволили предположить, что с помощью системы на основе ФОР можно перерабатывать не только рафинаты первого цикла фракционирования, но и бракованные рафинаты аффинажных отделений завода РТ-1.

Эти растворы могут содержать повышенные (от нескольких десятков до 200–300 мг/л) концентрации Ru, Nr и Tc, что потребовало более подробного изучения поведения этих элементов при использовании системы ФОР–ТБФ–ГХБД на всех стадиях процесса.

Поведение Tc(VII) в широком диапазоне концентраций HNO₃ в системах на основе ФОР было рассмотрено при использовании легкого разбавителя РЭД-1. Выше было показано (табл. 3), что коэффициенты распределения Tc при экстракции ФОР в ГХБД или РЭД-1 практически идентичны. Зависимость коэффициентов распределения Tc(VII) от концентрации HNO₃ при контакте с трехкомпонентной органической смесью 25% ФОР–30% ТБФ представлена на рис. 10. Для сравнения приведены аналогичные зависимости при экстракции Tc смесями 25% ФОР в РЭД-1 и 30% ТБФ в РЭД-1.

Данные свидетельствуют о том, что присутствие ТБФ в смеси с ФОР практически не влияет на поведение Tc в диапазоне от 0.5 до 3 моль/л по HNO₃ с выявленной ранее тенденцией к снижению его коэффициентов распределения с ростом концентрации HNO₃. При дальнейшем возрастании концентрации HNO₃ в трехкомпонентной системе коэффициенты распределения Tc снижаются заметно быстрее, чем в системе без ТБФ. Очевидно, последний подавляет экстракцию Tc фосфиноксидом в высококислой среде.

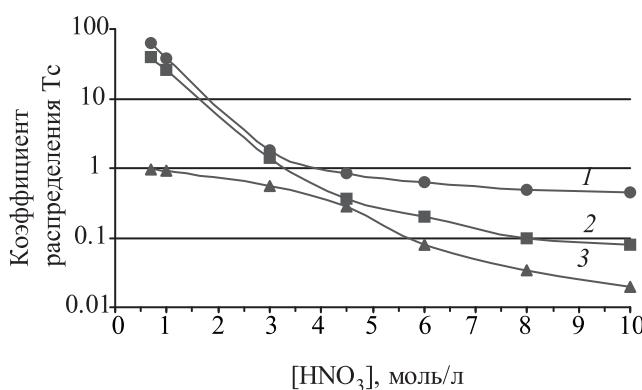


Рис. 10. Зависимость коэффициента распределения T_c от концентрации HNO_3 . 1 – 25% ФОР в РЭД-1, 2 – 25% ФОР-30% ТБФ в РЭД-1, 3 – 30% ТБФ в РЭД-1. Концентрация T_c в азотнокислых растворах 300 мг/л.

Приведенные для сравнения зависимости экстракции T_c от концентрации кислоты в экстракционных системах на основе ТБФ-РЭД-1 и ФОР-РЭД-1, снятые одновременно с основным экспериментом, хорошо коррелируют с литературными данными об экстракции T_c трибутилфосфатом и триоктилфосфиноксидом [33].

При экстракции T_c в системе ФОР-ТБФ-РЭД из растворов HNO_3 в присутствии $NaNO_3$ наблюдается явление антивысаливания. В отличие от актинидов и РЗЭ коэффициенты распределения T_c падают при увеличении концентрации $NaNO_3$ (табл. 18).

В области концентраций HNO_3 от 8 до 10 моль/л коэффициенты распределения T_c при экстракции трехкомпонентной органической смесью имеют значения, потенциально позволяющие провести его реэкстракцию азотной кислотой указанной концентрации. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение. При контакте двух образцов экстракта, содержащих около 300 мг/л T_c , с равными объемами 10 моль/л HNO_3 коэффициент распределения T_c изменялся от 0.04 до 0.09. В таком

Таблица 18. Влияние высаливателя на коэффициент распределения T_c (исходное содержание T_c в водных растворах 300 мг/л, экстрагент – 25% ФОР-30% ТБФ в РЭД-1)

Концентрация $NaNO_3$, моль/л	Коэффициенты распределения T_c при концентрации HNO_3	
	1 моль/л	2 моль/л
–	73	16
2	9.1	0.44
4	5.6	0.27

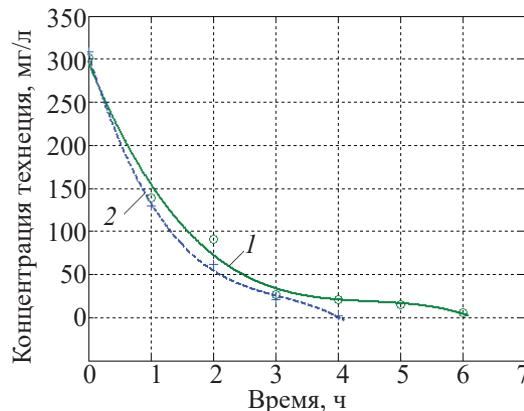


Рис. 11. Снижение концентрации технегия в органической фазе в зависимости от числа контактов (время реэкстракции 1 ч на каждый контакт). 1 – 25% ФОР + 30% ТБФ в ГХБД, 2 – 25% ФОР в РЭД-1.

варианте T_c должен реэкстрагироваться вместе с фракцией ТПЭ и РЗЭ.

В варианте стандартной двухстадийной реэкстракции, испытанной на системе ФОР-ТБФ-ГХБД в динамических условиях (рис. 9, табл. 17), T_c , очевидно, будет распределяться между азотнокислым реэкстрактом ТПЭ-РЗЭ (коэффициент распределения T_c на стадии реэкстракции 5 моль/л HNO_3 в статических условиях около 1) и содовым реэкстрактом урана и ТУЭ в присутствии трилона Б (коэффициент распределения T_c в статических условиях 0.3).

Альтернативой использованию крепкой HNO_3 на стадии реэкстракции, как показывает эксперимент с высаливателем, вероятно, может быть применение азотнокислых растворов в присутствии $NaNO_3$, в которых коэффициенты распределения компонента на стадии экстракции существенно ниже 1. В этом случае есть потенциальная возможность получить отдельный реэкстракт T_c без трансплутониевых и редкоземельных элементов.

Попытка провести восстановительную реэкстракцию $Tc(VII)$ азотнокислым (3 моль/л HNO_3) раствором, содержащим 60 г/л гидразина в присутствии 1 г/л ДТПА, была малоуспешной. Экстракт последовательно контактировали при перемешивании со свежими порциями восстановительного раствора при объемном соотношении $O : B = 1$. Каждый контакт осуществляли в течение 1 ч. Данные приведены на рис. 11.

Результаты свидетельствуют о том, что за шесть контактов с реэкстрагирующим восстановитель-

Таблица 19. Распределение Pu в процессах экстракции–реэкстракции при использовании смеси 20 об% ФОР, 24 об% ТБФ в ГХБД

Процесс	Состав водного раствора		Коэффициент распределения Pu(IV)
Экстракция	HNO ₃ , моль/л	0.3	43
		1.0	150
		1.5	300
		2.0	310
Реэкстракция	5% Na ₂ CO ₃ +	0.025 моль/л трилона Б	0.24
		0.05 моль/л трилона Б	0.26
		5 г/л H ₂ O ₂	1.8
		5 г/л гидразиннитрата	2.4

ным раствором извлечение Тс в реэкстракт из трехкомпонентной системы составило 99.4%. При реэкстракции Тс из раствора ФОР в РЭД-1 (без ТБФ) для обеспечения аналогичной полноты извлечения (99.7%) потребовалось на два контакта меньше. Очевидно, что процесс восстановительной реэкстракции принципиально возможен, хотя и менее эффективен, чем реэкстракция азотной кислотой.

Таким образом, хотя сам по себе ТБФ весьма слабо экстрагирует Тс, его присутствие в органической фазе заметно влияет на поведение Тс как при азотнокислой (положительно), так и при восстановительной (отрицательно) реэкстракции.

Распределение Pu(IV) рассматривали на азотнокислых растворах с концентрацией металла 120 мг/л. В качестве экстрагента использовали смесь, содержащую 20% ФОР и 24% ТБФ в ГХБД. Полученные экстракты промывали подкисленной водой и проводили реэкстракцию 5%-ным раствором соды с различными добавками. Результаты эксперимента приведены в табл. 19.

Приведенные в табл. 19 результаты показывают, что с увеличением концентрации HNO₃ от 0.3 до 2.0 моль/л в исходном растворе наблюдается рост коэффициентов распределения Pu на стадии экстракции. Данная тенденция аналогична результатам, полученным на системах с Cyanex-923 [12]. В процессе реэкстракции Pu наиболее эффективно применение 5%-ного карбоната натрия в присутствии трилона Б. Содовые растворы в присутствии пероксида водорода или гидразиннитрата не реэкстрагируют Pu из системы ФОР–ТБФ–ГХБД.

Нептуний в зависимости от предыстории раствора может находиться в растворе в различных валентных состояниях. В реальных выдержаных

растворах наиболее типично слабоэкстрагируемое пятивалентное состояние, в связи с чем для обеспечения полноты извлечения Np при экстракции Cyanex-923 его предварительно окисляют или восстанавливают [13]. В этой связи имело смысл исследовать экстракцию для каждого его валентного состояния отдельно. Эксперименты проводили на азотнокислых растворах Np с концентрацией металла 5 г/л. Результаты приведены в табл. 20.

Представленные данные свидетельствуют о том, что экстракция Np трехкомпонентным экстрагентом увеличивается с возрастанием кислотности раствора независимо от степени окисления Np. Наиболее успешно в широком диапазоне концентраций HNO₃ извлекается Np(IV), что совпадает с результатами по Cyanex-923 [12]. В то же время результаты по распределению исходного Np(V) отличаются от известной экстракционной системы на основе Cyanex-923 [12], что может свидетельствовать о вероятном диспропорционировании Np(V) при повышении концентрации HNO₃.

С практической точки зрения это означает, что при использовании ФОР специальная предварительная стабилизация Np в определенном экстрагируемом состоянии, скорее всего, не потребуется. Извлекаться Np в процессе переработки может достаточно эффективно, на стадиях промывок и реэкстракции фракции ТПЭ и РЗЭ этот элемент останется в экстракте и будет полностью реэкстрагироваться совместно с U и Pu в содовый реэкстракт.

Проверку распределения Pu, Np, Тс и РЗЭ при экстракции смесью ФОР–ТБФ–ГХБД в динамических условиях проводили на модельном растворе, имитирующем смесь рафинатов фракционирования и аффинажного отделения, состав которого приве-

Таблица 20. Распределение Np в ходе экстракционных переделов в системе 25 об% ФОР, 22.5 об% ТБФ в ГХБД

Процесс	Состав водной фазы	Коэффициенты распределения Np в исходной степени окисления		
		IV	V	VI
Экстракция	HNO ₃ , моль/л	0.1	14	0.27
		1.0	21	0.46
		2.0	60	1.0
		3.0	68	2.0
		4.0	68	5.1
		5.0	74	7.4
		6.0	103	51
Промывка экстракта	1.0 моль/л HNO ₃		28	16
Реэкстракция	5.0 моль/л HNO ₃		72	29
Промывка экстракта	Вода		68	41
Реэкстракция	5% Na ₂ CO ₃ + 0.05 моль/л трилона Б		0.06	0.12
Экстракция 30% ТБФ в ГХБД	3.0 моль/л HNO ₃		9.4	0.07

Таблица 21. Распределение целевых компонентов (г/л) по технологическим продуктам в ходе динамических испытаний экстракционной системы ФОР–ТБФ–ГХБД

Тип раствора	U	Pu	Np	Tc	Nd	HNO ₃
Исходный раствор	8.4	0.18	0.076	0.15	0.7	119
Рафинат	0.005	<0.0005	<0.001	0.0046	0.001	50
Концентрат ТПЭ и РЗЭ	0.003	<0.0005	<0.001	0.0789	0.69	275
Раскисленный концентрат урана и ТУЭ	3.9	0.0816	0.031	0.0097	—	64
Оборотный экстрагент	0.002	—	—	0.0088	—	—

ден в табл. 8 (опыт 3). Существенными отличиями этого раствора, помимо присутствия Pu(IV), Np(V) и Tc(VII), являлись высокая концентрация Fe и почти вдвое увеличенная концентрация HNO₃. Обвязка экстракционной установки и ступени ввода потоков были идентичны предыдущему эксперименту (рис. 9).

Пуск установки был осуществлен в следующем режиме: на первом блоке – экстрагент (25% ФОР, 22.5% ТБФ в ГХБД) 200 мл/ч, исходный раствор 100 мл/ч и промывной раствор (0.1 моль/л HNO₃) 40 мл/ч; на втором блоке – экстракт целевых элементов 200 мл/ч и первый реэкстрагирующий раствор (7.0 моль/л HNO₃) 95 мл/ч; на третьем блоке – экстракт ТУЭ 200 мл/ч, промывной раствор (подкисленная вода, pH 3) 100 мл/ч и второй реэкстрагирующий раствор (5%-ный карбонат натрия в присутствии 0.03 моль/л трилона Б) 95 мл/ч. Поскольку отработанный второй промывной раствор, как показал предыдущий эксперимент, содержит большое количество HNO₃, было принято решения использовать его для раскисления карбонатного реэкстракта урана и ТУЭ, объединяя эти потоки в линии перед поступлением в приемную емкость.

Проведенные в течение 2 сут испытания показали, что в таком режиме работы установки плотности органической и водной фаз на втором экстракционном блоке становятся достаточно близкими (разность плотностей менее 0.1 г/см³), что привело к нестабильной работе оборудования. Из-за плохой отмычки экстракта от избытка HNO₃ реэкстракция ТУЭ не проходила. В итоге произошло накопление ТУЭ в органической фазе на 5-й–8-й ступенях блока 3.

В связи с этим были увеличены расходы промывных растворов: до 70 мл/ч в 10-ю ступень блока 1 и до 120 мл/ч в 4-ю ступень блока 3, а также изменены составы реэкстрагирующих растворов: для реэкстракции ТПЭ и РЗЭ снижена концентрация HNO₃ до 5.5 моль/л, а для реэкстракции U и ТУЭ повышенена концентрация карбоната натрия до 7%. После корректировки эксперимента в течение 90 ч стендовых испытаний в непрерывном режиме нарушений в работе установки не наблюдалось. Результаты эксперимента в части распределения U, Pu, Np и Tc приведены в табл. 21.

Из данных табл. 21 следует, что в процессе экстракции в системе ФОР–ТБФ–ГХБД из достаточно

засоленного исходного раствора при концентрации HNO_3 около 2 моль/л при данном объемном соотношении потоков обеспечивается эффективное извлечение РЗЭ, U, Pu и Np без какой-либо предварительной стабилизации последнего в определенном валентном состоянии. Присутствие макроколичеств Fe извлечению целевых элементов не мешает. Интегральное содержание U в рафинате составило около 0.1%, Nd – 1 мг/л, содержание Pu и Np было ниже пределов обнаружения.

Неодим успешно реэкстрагировался в азотнокислый раствор. Баланс по Nd составил 94%.

Уран, плутоний и нептуний практически нацело были реэкстрагированы карбонатным раствором в присутствии трилона Б. Баланс по U сведен на 99.8%, по Pu – на 97.5%, по Np – на 87.7%.

Извлечение Tc прошло чуть хуже. Содержание в рафинате составило около 5.2% от исходного. Большая часть Tc обнаружена в азотнокислом реэкстракте ТПЭ и РЗЭ. Как и предполагалось, его извлечение в этот поток в условиях эксперимента было неполным. Заметное количество Tc попадает в карбонатный реэкстракт. Около 1.3% Tc от интегрального количества, введенного в эксперимент, наблюдалось в оборотном экстрагенте. Тенденции к росту его содержания, равно как и содержания U, в оборотной органике не отмечено. Баланс по Tc сведен на 70%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате комплекса работ на ПО «Маяк» убедительно продемонстрирована возможность создания схемы фракционирования ВАО на основе ФОР в тяжелых фторированных или хлорированных разбавителях, в том числе в присутствии ТБФ. Экстракционная система позволяет эффективно извлекать из растворов с концентрацией HNO_3 до 2 моль/л U, Pu, Np, РЗЭ–ТПЭ, а также Tc и разделять их, как минимум, на две отдельные фракции – фракцию трехвалентных РЗЭ/ТПЭ с основной массой Tc и фракцию поливалентных актинидов. Система ФОР–ТБФ–ГХБД обладает достаточной радиационной стойкостью и гидродинамической стабильностью. Физико-химические параметры испытанных систем позволяют эксплуатировать их в аппаратах типа смеситель–отстойник.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эксплуатационные характеристики систем ФОР–Ф-3, ФОР–ГХБД и ФОР–ТБФ–ГХБД не уступают известной системе на основе Cyanex-923 в углеводородных разбавителях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079.
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943–961.
3. Партман А.К., Копырин А.Л., Бертинский А.Е. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 2. С. 153–156.
4. Костикова Г.В., Кутепова О.А., Резник А.М., Цивадзе А.Ю., Крылов Ю.С., Сальникова Е.В. // Тонкие хим. технологии. 2013. Т. 8, № 6. С. 88–94.
5. Меркулов И.А., Алексеенко В.Н., Дьяченко А.С., Тихомиров Д.В., Скурыдина Е.С., Волк В.И. Патент RU 2689466. // Б.И. 2019. № 16.
6. Семений В.Я., Хорт Г.Г., Маловик В.В., Буланович А.В., Бондарь В.А., Евтушенко Т.П., Фещенко Н.Г. А.с. СССР № 819114. // Б.И. 1981. № 13.
7. Glatz J.P., Song Chong-Li, Koch L., Bokelund H., He H. // Proc. Int. Conf. Global 1995. Versailles, France, Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 548–555.
8. Зайцев Б.Н., Есимантовский В.М., Лазарев Л.Н., Дзекун Е.Г., Романовский В.Н., Тодд Т.А., Брюэр К.Н., Хербст Р.С., Лоу Д.Д. // Патент RU 2180868. Опубл. 27.03.2002.
9. Liu X., Liang J., Xu J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2004. Vol. 22, N 2. P. 163–173.
10. Han B., Wu Q., Zhu Y., Wickramasinghe, S. R. // Chem. Eng. Commun. 2003. Vol. 190, N 10. P. 1379–1394.
11. Duan W., Wang J., Chen J., Zhou J., Zhou X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. Vol. 273, N 1. P. 103–107.
12. Chen J., He X., Wang J. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N 1–2. P. 41–51.
13. Duan W., Wang S., Wang J., Chen J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 2. P. 109–119.
14. Meng W., Xiaogui F., Jing C. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48, N 5. P. 741–748.
15. Логунов М.В., Мезенцев В.А. // Вторая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Димитровград: НИИАР, 27–31 октября 1997 г. С. 207.

16. Логунов М.В., Мезенцев В.А., Ворошилов Ю.А., Зайцев Б.Н., Квасницкий И.Б. // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб.: РИ, 28.11–01.12.2000 г. С. 171–172.
17. Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бабаин В.А., Скобцов А.С. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 463–484.
18. Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Рахматулина Т.Н., Дмитриев В.И., Шайхудинова С.И., Ларин М.Ф. // А.с. СССР № 1680703 // Б.И. 1991. № 36.
19. Прокопчук Ю.З., Логунов М.В., Труханов С.Я. // Патент RU 2027671 // Опубл. 27.01.1995.
20. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
21. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургиздат, 2018. С. 230–288.
22. Николотова З.И. Экстракция нейтральными органическими соединениями: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1999. 544 с.
23. Murali M.S., Mathur J.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 61–77.
24. Babain V.A., Smirnov I.V., Shadrin A.Y., Torgov V.G., Shul'man R.S., Us T.V., Podoinitsyn S.V. // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Vol. 39, N 3. P. 306–308.
25. Торгов В.Г., Шульман Р.С., Ус Т.В., Корда Т.М., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12, № 2. С. 217–224.
26. Степанова О.В., Логунов М.В. // Науч. сессия МИФИ-2001. Сб. науч. тр. М., 2001. Т. 13. С. 147–148.
27. Громов Г.Ф., Дзекун Е.Г., Домнин В.В., Логунов М.В., Квасницкий И.Б., Зайцев Б.Н., Мезенцев В.А., Уфимцев В.П., Романовский В.Н. // Патент RU 2193012 // Опубл. 20.11.2002.
28. Logunov M.V., Mezentsev V.A., Smolyanikhin K.V., Voroshilov Yu.A., Kvasnitsky I.B. // 10th Int. Conf. SIS'03. Podbanske, High Tatras, Sept. 6–11, 2003. Bratislava: Comenius Univ., 2003. P. 105–106.
29. Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Старовойтov Н.П., Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Квасницкий И.Б., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Моргалюк В.П., Камия М., Кома И., Кояма Т. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 1. С. 51–56.
30. Конников А.В., Рамазанов Л.М., Глухова А.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2012. № 3. С. 39–45.
31. Конников А.В., Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 4. С. 48–54.
32. Velavendan P., Sachithanantham G., Pandey N.K., Geetha R., Ahmed M., Mudali K., Natarajan R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295, N 2. P. 1113–1117.
33. Зайцев А.А., Лебедев И.А., Пирожков С.В., Яковлев Г.М. // Радиохимия. 1964. Т. 6, № 4. С. 440–444.