

УДК 621.039.73

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОГО РАФИНАТА ПУРЕКС-ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 40%-НОГО ТБФ В ИЗОПАРАФИНЕ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ НИТРАТА МАГНИЯ

© 2024 г. М. В. Мамчич*, А. А. Наумов, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков, А. Н. Визный, А. В. Бизин, А. И. Медведева

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

*e-mail: mamchich@khlopin.ru

Получена 05.09.2023, после доработки 04.12.2023, принята к публикации 11.12.2023

Проведены стендовые испытания на стенде центробежных экстракторов схемы фракционирования на модельном растворе и на растворах высокоактивного рафината, полученного при переработке ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 47 МВт·сут/т, с использованием экстракционной системы на основе 40%-ного ТБФ в Изопаре М и нитрата магния в качестве высаливателя. Показано выведение в рафинат Cs, Sr, Zr и Mo. В реэкстракт ТПЭ и РЗЭ полностью выведены РЗЭ, Am и Cm. Сравнение результатов данных экспериментов с результатами испытаний, проведенных ранее с использованием нитрата железа [1], показало, что очистка фракции ТПЭ и РЗЭ от Cs с использованием нитрата магния выше (коэффициент очистки ~10000), чем при использовании нитрата железа (коэффициент очистки >7500).

Ключевые слова: высокоактивный рафинат, фракционирование, экстракция, трибутилфосфат, Изопар М, нитрат магния

DOI: 10.31857/S0033831124010061

В работе [1] в «горячих» камерах на смесителях-отстойниках были проведены динамические испытания схемы фракционирования с использованием 50%-ного ТБФ в Изопаре М в присутствии до 80 г/л нитрата железа в качестве высаливателя с целью группового выделения трансплутониевых и редкоземельных элементов (ТПЭ и РЗЭ) из высокоактивного рафината переработки ВВЭР-1000. В результате удаления ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината Пурекс-процесса образуется раствор, содержащий $^{137,134}\text{Cs}$ и ^{90}Sr с высаливателем, который может быть отвергнут в стеклоподобные или керамические матрицы. После выдержки и хранения в течение 300 лет и распада ^{137}Cs и ^{90}Sr такие матрицы можно будет отнести к удаляемым радиоактивным отходам 3-го класса [2]. Несмотря на достаточно эффективный высаливающий эффект нитрата железа (III), его применение имеет ряд недостатков, например склонность к гидролизу при pH выше 2, что может привести к осадкообразованию, а также сложность включения больших количеств железа в классические боросиликатные или алюмофосфатные стекла. Хорошо исследованные альтернативы, такие как нитрат натрия, нитрат аммония и нитрат алюминия, также не подходят. Нитрат натрия обладает более слабым высаливающим эффектом, поэтому требуется его большее количество, что чрезмерно повышает солевой фон рафината и вызывает затруднения на стадии упаривания. Нитрат аммония взрывоопасен на стадии упаривания, а нитрат алюминия требует введения ртути на стадии

растворения, что затрудняет дальнейшее обращение с получаемым рафинатом для разделения Cs и Sr. В связи с этим было решено перейти к нитрату магния, который устойчив к осадкообразованию и лучше включается в различные матрицы для захоронения РАО, поскольку может являться основой керамических матриц для захоронения на основе фосфата магния: CsMgPO_4 [3] и KMgPO_4 [4].

Данная работа посвящена возможности реализации процесса фракционирования с использованием нитрата магния в качестве высаливателя. Задачей работы является проведение динамических испытаний схемы фракционирования ВАО с получением фракций цезия и стронция и редкоземельных и трансплутониевых элементов с использованием экстракционной системы на основе 40%-ного ТБФ в Изопаре М и нитрата магния в качестве высаливателя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. Для испытаний на «теплом» модельном растворе в качестве исходного раствора был взят разбавленный в 40 раз и откорректированный по составу внесением РЗЭ и Mg рафинат переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47.3 ГВт·сут/(т U). Для испытаний на высокоактивном растворе использовали рафинат аналогичного выгорания, который корректировали

путем внесения раствора РЗЭ, а избыток кислоты нейтрализовали внесением $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Концентрацию азотной кислоты определяли объемным титрованием раствором NaOH с индикатором в среде 2% NaF [5].

Активные растворы разбавляли до величин активности, допустимых для работ в помещении III класса. Содержание α -излучающих нуклидов (изотопы Am , Cm) исследовали на α -спектрометре Canberra Model 7401. γ -Спектрометрические исследования (изотопы ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{155}Eu , ^{154}Eu , ^{241}Am и ^{243}Am) проводили с применением γ -спектрометра Canberra с HPGe -детектором GC1018 и многоканальным анализатором DSO-1000 [6].

Концентрацию РЗЭ определяли методом ICP-OES на спектрометре Prodigy Plus.

Относительная погрешность полученных экспериментальных данных визуального титрования составляет не более 5%, спектрофотометрических измерений — до 10%, радиометрических — 10%.

Динамические испытания технологических схем проводили на автоматизированном стенде центробежных экстракторов МЦЭ-30–12, размещенном в тяжелом пятисекционном боксе по первому классу радиационной опасности с обеспечением пробоотборов копирующими манипуляторами. Центробежные экстракторы работали в противоточном режиме и были обвязаны полиэтиленовыми линиями в блоки согласно технологической схеме, представленной на рис. 1. Камера смешения экстрактора имеет объем 5 мл, камера разделения — 15 мл, общий объем ступени — 30 мл. В условиях экспериментов среднее время контакта фаз в камере смешения составляло 20–40 с, в камере разделения — от 60 до 120 с. Взаимный унос фаз составлял не более 0.02 об%. Стенд оснащен системой дозирования, включающей в себя дозаторы реагентов (8 шт.), дозаторы радиоактивного исходного раствора (2 шт.), дозаторы органической фазы (4 шт.) с ее замкнутым оборотом и пробоотборные бесконтактные высокочастотные кондуктометры «Краб». Управление стендом осуществляется с пульта оператора через контроллеры, размещенные в помещении «чистой» операторской.

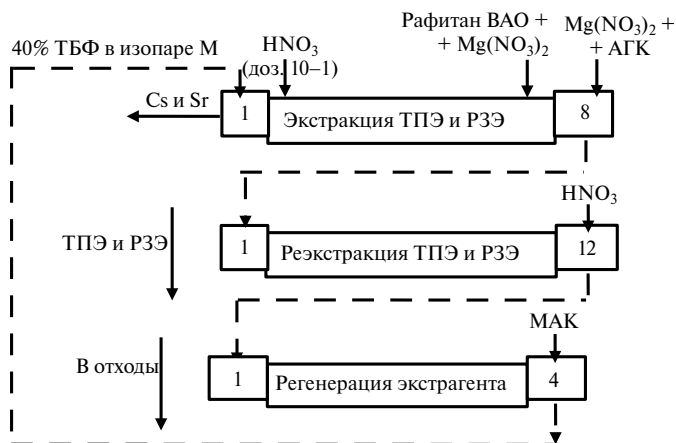


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема фракционирования высокоактивного рафината.

В качестве объекта динамических испытаний использовали схему фракционирования высокоактивного рафината (рис. 1). Схема предусматривает извлечение фракции ТПЭ и РЗЭ на головном блоке из исходного раствора, содержащего 0.5 моль/л азотной кислоты и 36 г/л нитрата магния (1.5 моль/л), отмывку экстрагента от Cs , Sr раствором 36 г/л нитрата магния, а также от Mo и Zr за счет введения в промывной раствор 15 г/л ацетогидроксамовой кислоты (АГК). Для предотвращения осадкообразования гидролизующихся катионов металлов в рафинате в начале блока экстрагент промывают раствором 3 моль/л азотной кислоты. Реэкстракция фракции ТПЭ и РЗЭ осуществляется на втором блоке раствором слабой азотной кислоты (0.05 моль/л). На последнем блоке осуществляется регенерация экстрагента раствором 50 г/л метиламинкарбоната (МАК), который на центробежных экстракторах используется вместо карбоната натрия для предотвращения пенообразования в ступенях центробежного экстрактора. При регенерации экстрагента на смешительно-отстойном экстракторе МАК можно заменить на карбонат или гидрокарбонат натрия.

Таблица 1. Составы и расходы технологических потоков фракционирования ВАО

Характеристика потока	Содержание компонентов									
	HNO_3 , моль/л	$\Sigma \text{РЗЭ}$, г/л	^{137}Cs , Бк/л	^{90}Sr , Бк/л	^{154}Eu , Бк/л	^{241}Am , Бк/л	^{244}Cm , Бк/л	Mg , г/л	Zr , мг/л	Mo , мг/л
Исходный рафинат ОЯТ	3	1.9	4.6×10^{11}	1.5×10^{11}	1.3×10^{10}	1×10^{10}	1.7×10^{10}	—	1	415
Исходный раствор	0.5	2.95	4.6×10^{10}	1.5×10^{10}	1.5×10^9	1×10^9	8.6×10^6	36	140	410
Рафинат	0.1	<0.1	2.6×10^{10}	8.6×10^9	3.1×10^5	5.6×10^5	9.1×10^3	28	65	192
Экстракт ТПЭ и РЗЭ	0.33	0.34	5.9×10^5	4.5×10^5	1.6×10^8	1.1×10^8	9.4×10^5	<0.1	<1	<1
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	0.5	0.76	1.5×10^6	9.3×10^5	3.6×10^8	1.8×10^8	1.5×10^6	<0.1	<1	<1

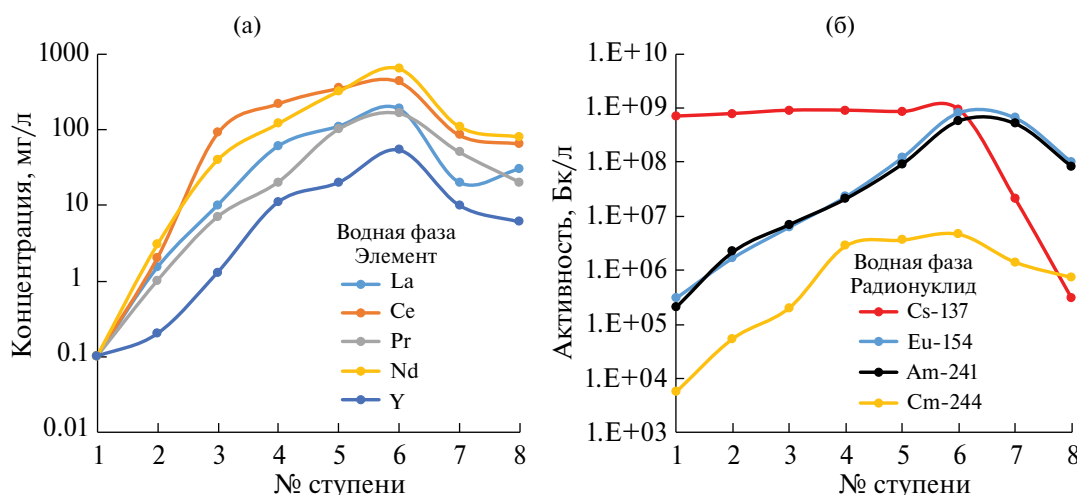


Рис. 2. Профили распределения РЗЭ по ступеням первого экстракционного блока от номера ступени. ^{137}Cs и т.д. везде.

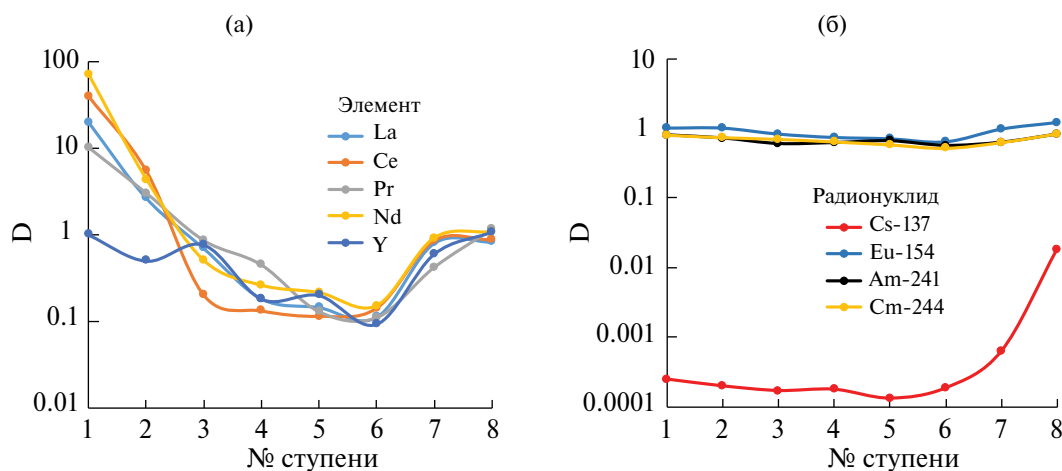


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения ТПЭ, ^{154}Eu и ^{137}Cs от номера ступени.

Таблица 2. Составы и расходы технологических потоков фракционирования ВАО

Характеристика потока	Содержание компонентов									
	HNO_3 , моль/л	$\Sigma\text{РЗЭ}$, г/л	^{137}Cs , Бк/л	^{90}Sr , Бк/л	^{154}Eu , Бк/л	^{241}Am , Бк/л	^{244}Cm , Бк/л	Mg, г/л	Zr, мг/л	Mo, мг/л
Исходный раствор	05	2.98	1.8×10^{11}	6.8×10^{10}	4.2×10^9	4.2×10^9	8.8×10^9	36	142	407
Рафинат	0.1	<0.1	8.8×10^{10}	3.4×10^{10}	5.1×10^4	4.3×10^4	4.0×10^5	28	65	191
Экстракт ТПЭ и РЗЭ	0.33	0.36	5.9×10^5	2.7×10^5	1.6×10^8	1.1×10^8	9.4×10^5	<0.1	<1	<1
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	0.5	0.74	7.2×10^6	2.2×10^6	7.5×10^8	7.3×10^8	1.5×10^9	<0.1	<1	<1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стендовые экстракционные испытания на модельных растворах

Для проверки работоспособности схемы, представленной на рис. 1, проводили испытания на модельном «теплом» растворе. Состав исходного высокоактивного раствора и составы технологических

потоков представлены в табл. 1. Продолжительность динамического эксперимента составила 12 ч.

На основании результатов анализа почечного пробоотбора были построены профили распределения РЗЭ, ^{154}Eu , ^{241}Am , ^{244}Cm и ^{137}Cs по ступеням первого экстракционного блока (рис. 2), а также зависимости их коэффициентов распределения от номера ступени первого экстракционного блока (рис. 3).

Таблица 3. Содержание компонентов по технологической схеме, %

Код продукта	La	Ce	Pr	Nd	Y	Mg	Zr	Mo	β-Спектр, ⁹⁰ Sr
Рафинат	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	101	99	101	99
Резкстракт ТПЭ и РЗЭ	99	101	102	99	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Код продукта	γ-Спектр					α-Спектр			
	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	²⁴³ Am	²⁴⁴ Cm	Σα	
Рафинат	99	104	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	
Резкстракт ТПЭ и РЗЭ	<0.1	<0.1	99	99.5	102	99	99	100	

В ходе динамических испытаний технологии фракционирования ТПЭ и РЗЭ раствором ТБФ в Изопаре М на «теплом» модельном рафинате Am, Cm и РЗЭ были извлечены на 99.99%. Степень очистки ТПЭ и РЗЭ от Cs и Sr составила около 10000, от Mg — 370, от Zr — 150, от Mo — 410. Потери РЗЭ с рафинатом — менее 0.1%. В рафинат выводится 99.99% цезия, стронция и магния. Исходя из графиков, представленных на рис. 3, коэффициенты распределения Eu, Am и Cm имеют схожие значения и равны примерно 1 во всем блоке. Отличие в характере зависимости коэффициентов распределения макроколичеств РЗЭ от ТПЭ, вероятно, связано с высокой погрешностью определения концентрации РЗЭ при снижении их содержания в водной фазе в 100–1000 раз.

Стендовые экстракционные испытания на реальных растворах

Следующим этапом работы являлась проверка схемы на реальном высокоактивном рафинате от переработки ОЯТ ВВЭР-1000. Состав исходного высокоактивного раствора и составы технологических потоков представлены в табл. 2. Продолжительность динамического эксперимента составила 14 ч. Содержания компонентов по технологической схеме приведены в табл. 3.

В ходе динамических испытаний технологии фракционирования ТПЭ и РЗЭ на высокоактивном рафинате были подтверждены данные, которые были получены во время испытаний на «теплом» растворе. Из результатов, представленных в табл. 3, следует, что в рафинат выводится более 99% цезия и стронция, а ТПЭ и РЗЭ полностью выводятся в реэкстракт ТПЭ и РЗЭ. Сравнение вышеуказанных результатов с результатами испытаний, проведенными ранее с использованием нитрата железа [1], показало, что очистка фракции ТПЭ и РЗЭ от Cs с использованием нитрата магния выше (коэффициент очистки ~10000), чем при использовании нитрата железа (коэффициент очистки >7500).

Для отверждения выделенной фракции ТПЭ и РЗЭ могут быть рассмотрены керамические матрицы, которые подлежат захоронению в глубинных формациях.

В качестве альтернативного варианта обращения с фракцией ТПЭ и РЗЭ рассматривается глубокое фракционирование с отделением ТПЭ от РЗЭ, например

с помощью ТОДГА в «легком» разбавителе [7]. Фракция ТПЭ и РЗЭ не содержит таких осколочных элементов, как цирконий и палладий, поскольку они выводятся совместно с цезий-стронциевой фракцией. В связи с этим нивелируются недостатки схемы фракционирования ТПЭ от РЗЭ с ТОДГА, связанные с необходимостью локализации циркония, а также регенерации экстракционной смеси от палладия. Последующее разделение америция от кюрия сорбционным или экстракционным методами позволит в перспективе проводить трансмутацию америция в быстром реакторе БН-1200 [8].

Высокоактивный рафинат, содержащий Cs и Sr может быть отвержден напрямую. Однако предпочтительным вариантом является экстракционное выделение цезия и стронция с использованием краун-эфиров, что обеспечит дополнительную очистку от ТПЭ. Суммарная очистка цезий-стронциевой фракции от ТПЭ (не менее чем в 10⁶ раз) [9] позволит после отверждения осуществить контролируемое приповерхностное хранение полученной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате испытаний схемы фракционирования на «теплом» и реальном растворах ВАО было выведено в рафинат более 99% Cs, Sr, Zr и Mo. В реэкстракт ТПЭ и РЗЭ были полностью выведены РЗЭ, Am и Cm. Итоговый коэффициент очистки фракции Cs и Sr от альфа-радионуклидов составила 10000, а фракции ТПЭ и РЗЭ от Cs и Sr — 10000, от Mg — 370, от Zr — 150, от Mo — 410.

Результаты динамических испытаний процесса фракционирования на растворах высокоактивного рафината, полученного при переработке ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 47 МВт·сут/т, с использованием экстракционной системы на основе 40%-ного ТБФ и высаливателя нитрата магния показали преимущество по фракционированию высокоактивного рафината с локализацией ТПЭ и РЗЭ в отдельную фракцию по сравнению с аналогичной схемой, но с нитратом железа(III) в качестве высаливателя и с использованием 50%-ного ТБФ в Изопаре М. Таким образом, при оптимизации схемы удалось повысить очистку от долгоживущих альфа-излучателей со снижением общей концентрации ТБФ в Изопаре М и повышением безопасности технологического процесса

при фракционировании высокоактивного рафината путем исключения нитрата железа, склонного к гидролизу при технологических нарушениях работы экстракционного оборудования, на нитрат магния.

Полученные фракции цезия и стронция с высаливателем нитратом магния могут быть отверждены в керамические матрицы на основе фосфатов [3] с последующей изоляцией в глубинные геологические формации как удаляемые РАО 2-го класса [2] или при длительной выдержке от 300 до 400 лет после распада основной массы ^{137}Cs и ^{90}Sr как удаляемые РАО 3-го класса [2] и направлены на приповерхностное захоронение. Фракция ТПЭ и РЗЭ может быть отверждена в боросиликатные или керамические матрицы с последующим захоронением как удаляемые РАО 2-го класса с захоронением в глубинные геологические формации. В качестве альтернативного варианта обращения с ТПЭ и РЗЭ предлагается отделение америция и кюрия от РЗЭ по экстракционной схеме на основе ТОДГА в легком разбавителе [7], после чего минорные актиниды могут быть подвержены трансмутации на быстрых реакторах типа БН-1200 [8]. В целом такой подход обращения с высокоактивным рафинатом может позволить уйти от глубинного захоронения РАО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов» (с изменениями и дополнениями).
3. Заринов А.Р., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Петьков В.И. // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 2. С. 82–86.
4. Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е. // X Рос. конф. с международным участием «Радиохимия-2022» (26–30 сентября 2022 г., Санкт-Петербург): Сб. тез. М.: Адмирал Принт, 2022. С. 264.
5. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. М.: Высш. шк., 1983. 271 с.
6. Маргулис У.Л., Марей А.Н., Тарасенко Н.В., Ютукенберг Ю.М. Дозиметрические и радиометрические методики / Под ред. Н. Г. Гусева. М.: Атомиздат, 1966. 444 с.
7. Мамчич М.В., Голецкий Н.Д., Ткаченко Л.И., Визный А.Н., Наумов А.А., Белова Е.В., Пузииков Е.А., Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 372–380.
8. Баловнев А.В., Давыдов В.К., Жирнов А.П., Моисеев А.В., Солдатов Е. О. // Вопр. атом. науки и техники. 2023. № 1. С. 91–104.
9. Широков А.И., Ворошилов Ю.А., Лукин С.А., Логунов М.В., Конников А.В., Бугров К.В., Миндеров А.В., Чадов С.М., Макаров О.Н. // X Рос. конф. с международным участием «Радиохимия-2022» (26–30 сентября 2022 г., Санкт-Петербург): Сб. тез. М.: Адмирал Принт, 2022. С. 364.

PARTITIONING OF THE HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE FROM THE PUREX PROCESS BY 40% TBP IN ISOPARAFFIN USING MAGNESIUM NITRATE AS A SALTING-OUT AGENT

M. V. Mamchich*, A. A. Naumov, N. D. Goletskii, E. A. Puzikov, A. N. Viznyi, A. V. Bizin, and A. I. Medvedeva

Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr., 28, St. Petersburg, 194021 Russia
*e-mail: mamchich@khlopin.ru

Received September 5, 2023; revised December 4, 2023; accepted December 11, 2023

Abstract—Centrifugal contactor rig trials of the partitioning flowsheet were carried out using simulated and real high level waste solutions obtained by reprocessing of WWER-100 spent nuclear fuel with burn-up of 47 MW day/t. 40% TBP in Isopar M was used as a solvent with magnesium nitrate as a salting-out agent. Complete removal of Cs, Sr, Zr and Mo to raffinate was achieved. Rare earth elements, Am and Cm were totally concentrated in TPE and REE product. Comparison of the results of this work with previous trials with iron (III) nitrate as a salting-out agent [1] demonstrated that using magnesium nitrate as a salting-out agent resulted in higher decontamination factors of TPE and REE fraction from Cs (~10000) than using iron (III) nitrate (>7500).

Keywords: high-level radioactive waste, Purex process HLW, extraction, tributyl phosphate, Isopar M, magnesium nitrate