

УДК 621.03

Голубенко П.В.

Студент магистратуры

1 курс, Инженерная школа ядерных технологий

Национальный исследовательский Томский политехнический

университет

Россия, Томск

**ОПИСАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ВОДНО–ХИМИЧЕСКИХ  
ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО  
ТОПЛИВА В КАРБОНАТНОЙ СРЕДЕ**

***Аннотация:** Рассмотрены физико-химические основы новой водно-химической технологии переработки отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах – КАРБЭКС-процесса и семейства его производных для переработки различных видов топлива и радиоактивных отходов.*

***Ключевые слова:** отработавшее ядерное топливо, карбонатные растворы, КАРБЭКС-процесс, экстракционный карбонатный аффинаж.*

***Abstract:** The physicochemical fundamentals of new water-chemical technology of spent nuclear fuel reprocessing in carbonate media – CARBEX-process and family of its derivatives for reprocessing of different kinds of fuel and radioactive wastes are discussed.*

***Keywords:** spent nuclear fuel, carbonate solutions, CARBEX-process, solvent extraction carbonate refining.*

В 2008 году была опубликована концепция экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах [1], получившая название КАРБЭКС - процесс как аббревиатура слов КАРБонатная ЭКСтракция. В основе предлагаемого способа переработки ОЯТ лежали два

основных процесса: окислительное растворение урана и/или плутония в водных карбонатных растворах и экстракционная очистка их от растворимых в таких средах продуктов деления (ПД) с использованием в качестве экстрагента четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в подходящем органическом разбавителе. Применение концентрированных растворов карбоната аммония для твердофазной реэкстракции карбонатных соединений урана и/или плутония из насыщенных экстрактов (отметим, что это хорошо отработанный в технологии урана процесс) позволяло просто и эффективно выделять последние из растворов и после прокаливания в восстановительной атмосфере получать порошки  $UO_2$  и/или  $PuO_2$  керамического качества для фабрикации новых порций оксидного ядерного топлива.

Если окислительное растворение оксидного уранового ОЯТ в карбонатных средах в присутствии  $H_2O_2$  и последующая осадительная очистка  $U(VI)$  от примесей ПД были предложены ранее японскими исследователями (первые работы появились в 1996 г. [2-3]), то применение экстракционной очистки урана и/или плутония из карбонатных растворов явилось оригинальной и самостоятельной разработкой кафедры ТРЭН.

После опубликования концепции КАРБЭКС-процесса были начаты систематические исследования по всем стадиям переработки ОЯТ в карбонатных средах: окислительному растворению  $U(IV)$  и  $Pu(IV)$  в карбонатных, смешанных карбонатно-пероксидных и карбонатно-фторидных растворах, экстракционному выделению  $U(VI)$ ,  $Pu(IV)$  и  $Pu(VI)$  из полученных растворов, их экстракционной очистки от растворимых примесей ПД, твердофазной реэкстракции  $U(VI)$  и  $Pu(VI)$  в виде карбонатных комплексов различного состава, малорастворимых в концентрированных водных растворах карбоната аммония и перевода их в твердые оксиды  $U_3O_8$  или  $UO_2$  при высокотемпературном разложении карбонатных солей.

Значительное внимание было уделено химии разрабатываемых процессов, которая определяла количественные параметры получаемых

водных и органических растворов. Так, при изучении окислительного растворения U(IV) в водных растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в присутствии кислорода воздуха образуются карбонатные комплексы состава  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , в то время как в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  – смешанные комплексы  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]$ , растворимость которых более чем в 4 раза выше, чем карбонатных комплексов. Это позволяет получать растворы с концентрацией U(VI) до 200 г/л, что в значительной степени улучшает экстракционную очистку от ПД.

Окислительное растворение  $\text{UO}_2$  как основного компонента оксидного топлива в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает достаточно быстро и полно, особенно при ультразвуковой интенсификации процесса. Растворение  $\text{PuO}_2$  в этих же условиях протекает очень медленно и с низкой растворимостью. Это обусловлено восстановительным воздействием  $\text{H}_2\text{O}_2$  на плутоний, который в четырехвалентном состоянии плохо растворим в карбонатных растворах. Для окисления Pu(IV) в Pu(VI) требуется применение окислителей другой природы. Хорошие результаты показали персульфаты щелочных металлов и/или аммония. При их применении для окислительного растворения  $\text{PuO}_2$  удается полностью перевести плутоний из топливной композиции в шестивалентном состоянии в карбонатный раствор, в том числе высокотемпературный  $\text{PuO}_2$ , т.е. прокаленный при температурах более 1000-1500°C. Окисление Pu(IV) до Pu(VI) при карбонатном растворении приводит к образованию в растворе комплексов  $\text{Na}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , поведение которых в экстракционном процессе аналогично поведению карбонатных комплексов U(VI).

Другим эффективным вариантом перевода  $\text{PuO}_2$  в карбонатный раствор является его предварительная конверсия в пероксидное соединение  $\text{Pu}(\text{O}_2)_2$  в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  или во фторид  $\text{PuF}_4$  растворением в HF невысокой концентрации. После смешения фторидного раствора  $\text{PuF}_4$  с карбонатным раствором получается смешанный карбонатно-фторидный раствор, который также может быть использован при экстракционной очистке.

Основные результаты, полученные при изучении химии окислительного растворения оксидов U(IV) и Pu(IV) в карбонатных и смешанных растворах, заключаются в определении состава образующихся комплексов. В карбонатных растворах U(VI) образует устойчивые комплексы состава  $Me_4[UO_2(CO_3)_3]$  при  $pH > 9,0$ ,  $Me_2[UO_2(CO_3)_2]$  в области  $7,5 < pH < 9,0$  и при  $pH < 7,5$  полиядерные комплексы, например,  $Me_6[(UO_2)_3(CO_3)_6]$ . При высоких концентрациях U(VI) в карбонатных растворах не наблюдается образование полиядерных карбонатных комплексов.

При растворении  $UO_2$  в карбонатно-пероксидных растворах образуются как карбонатные комплексы, так и смешанные пероксидно-карбонатные, преимущественно состава  $Me_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$ , которые при росте концентрации U(VI) переходят в полиядерные  $Me_4[(UO_2)_2(O_2)_2(CO_3)_2]$  или  $Me_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4]$ , причем одна из пероксидных групп, как правило, является мостиковым лигандом. Образование полиядерных пероксидно-карбонатных соединений U(VI) является по-видимому причиной высокой растворимости урана в таких растворах.

Окислительное растворение фторидных соединений U(IV) или U(VI) в карбонатных растворах в присутствии  $H_2O_2$  сопровождается образованием карбонатных, смешанные пероксидно-карбонатных и карбонатно-фторидных комплексов. Среди последних были идентифицированы комплексы состава  $Me_3[UO_2(CO_3)F_3]$ ,  $Me_4[UO_2(CO_3)_2F_2]$  и  $Me_4[UO_2(CO_3)F_4]$ . В смешанных карбонатно-фторидных растворах при высоких концентрациях U(VI) также склонен к образованию полиядерных соединений с мостиковым фторидным лигандом.

Экстракционный передел КАРБЭКС-процесса включает два вида экстракции: исчерпывающую – для полного извлечения U(VI), Pu(IV) или Pu(VI), и аффинажную – для очистки урана и плутония или их смесей от ПД. С учетом образования в карбонатных растворах анионных комплексов U и Pu в качестве основного экстрагента предложено использовать ЧАС, в частности,

карбонат метилтриалкиламмония (МТАА) или метилтриоктиламмония (МТОА). Изучение химии экстракции U(VI) карбонатом или фторидом (экстракция из карбонатно-фторидных растворов) МТОА показало, что в органическую фазу экстрагируются комплексы того состава, которые в большем количестве представлены в исходном водном растворе. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае с комплексами плутония, хотя химия экстракции карбонатных и смешанных соединений этого элемента изучена пока недостаточно. Исчерпывающая экстракция комплексов U(VI) позволяет извлекать уран из растворов окислительного растворения более 99,9 % U(VI) в органическую фазу. В то же время, аффинажная экстракция из концентрированных по U(VI) карбонатных растворов карбонатом МТОА позволяет достигать коэффициентов очистки от ПД  $10^5$ - $10^6$ , в зависимости от природы примесей. Эти показатели значительно превышают аналогичные в осадительных процессах и приближаются к показателям известного ПУРЭКС-процесса.

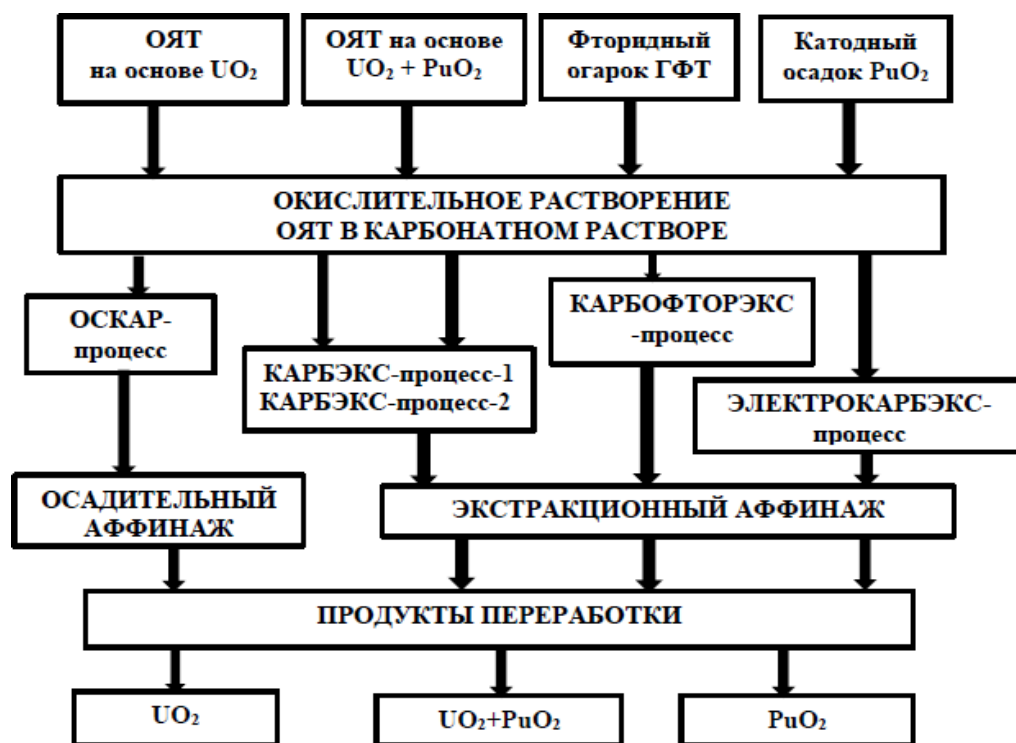
Одним из вариантов замены исчерпывающей экстракции U(VI) и Pu(VI) из карбонатных растворов может служить осаждение их гидролизированных продуктов или гидролитических полимеров при изменении pH карбонатного раствора. После перерастворения отделенных осадков в карбонатном растворе возможно проведение экстракционной очистки от примесей ПД. Важным окончанием экстракционного карбонатного аффинажа является твердофазная реэкстракция концентрированными растворами карбоната и/или бикарбоната аммония. В этом случае в твердую фазу U(VI) и/или Pu(VI) переходят в форме комплексов состава  $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{Pu})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]$ , которые после прокаливании в восстановительной атмосфере образуют порошки  $\text{UO}_2$  и/или  $\text{PuO}_2$ , пригодные для фабрикации нового ядерного топлива.

Разработанные элементы концепции КАРБЭКС-процесса могут быть использованы для переработки различных продуктов, получаемых в неводных процессах. В этом случае, могут быть разработаны комбинированные

процессы, позволяющие более полно и эффективно извлекать ценные компоненты из ОЯТ.

При газо-фторидной переработке ОЯТ [4] образуются огарки фторирования, содержащие в твердом виде некоторые фториды U(IV), U(VI), Pu(IV) и Pu(VI), которые могут быть переведены (доизвлечены) в карбонатный раствор и очищены от примесей ПД в экстракционном процессе. Особенность получаемых при этом карбонатно-фторидных растворов заключается в коррозионной инактивности свободного фтора, что позволяет проводить все операции с такими растворами даже в стеклянном оборудовании. Получаемые в результате такого комбинированного процесса порошки оксидов урана и плутония содержат не более 0,05% фтора, а коэффициенты очистки U(VI) от фторидов ПД достигают величин  $10^5$ - $10^6$ . В соответствии с применением экстракции из карбонатно-фторидных растворов этот вариант получил название КАРБОФТОРЭКС-процесс.

Еще одним из вариантов комбинированной переработки ОЯТ является сочетание электрохимического выделения  $PuO_2$  или  $UO_2$  из расплавов на катоде (так называемый катодный осадок) с последующим его анодным растворением в карбонатном растворе и экстракционной очисткой Pu(VI) и/или U(VI) от примесей. Развитие концепции КАРБЭКС-процесса и ее применение для переработки различных видов ОЯТ или радиоактивных отходов позволило предложить семейство процессов, основными стадиями которых являются перевод целевых компонентов ОЯТ в карбонатные растворы с последующей осадительной или экстракционной очисткой от сопутствующих примесей, рис.1.



**Рисунок 1.** Семейство процессов переработки ОЯТ на основе КАРБЭКС-процесса

Во всех предлагаемых схемах конечными продуктами переработки являются порошки диоксидов урана, плутония или их смесей, что позволяет унифицировать аффинажные стадии их получения. В то же время, растворение тех или иных исходных видов ОЯТ или РАО требует отработки уникальных условий, необходимых для перевода в раствор конкретного компонента. За рамки концепции КАРБЭКС-процесса пока вынесены проблемы выделения минорных актиноидов – нептуния, америция, кюрия, а также фракционирования цезия и стронция, йода и технеция. Однако и эти варианты могут быть достаточно эффективно реализованы при работе с карбонатными или карбонатно-щелочными растворами.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что водно-химическая экстракционная переработка ОЯТ в карбонатных средах является новым перспективным направлением ядерно-химических технологий.

### Библиографический список

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады академии наук. 2008. – Т. 423, №1.

– С.69-71.

2. Asano Yu., Tomiyasu H. New reprocessing system using the complex formation of hexavalent actinide ions with carbonate // Proceedings of the 2nd Japan – Korea seminar of advanced reactors. 1996. – P. 175-182.

3. Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions // RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN 1998. – P.709-716.

4. Степанов С. И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива: Учебное пособие: в 2 ч. Часть 2. Неводные методы. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 96с.