

6. РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Переработку облученного ядерного топлива проводят с целью извлечения из него делящихся радионуклидов (прежде всего урана-233, 235 и плутония-239), очистки урана от нейтрон поглощающих примесей, выделения нептуния и некоторых других трансурановых элементов, получения некоторых изотопов для промышленных, научных или медицинских целей. Под переработкой ядерного топлива мы понимаем как переработку твэлов энергетических, научных или транспортных реакторов, так и переработку бланкетов реакторов-размножителей. Радиохимическая переработка ОЯТ – основная стадия закрытого варианта ЯТЦ, и обязательная стадия наработки оружейных нуклидов: плутония-239, урана-233 и трития.

Напомним, что в России перерабатывается облученный уран реакторов-бридеров, твэлы реакторов ВВЭР-440, отработанное топливо реакторов БН и некоторых судовых двигателей. Твэлы основных типов энергетических реакторов ВВЭР-1000, РБМК (любых типов) не перерабатываются и в настоящее время накапливаются в специальных хранилищах.

6.1 Регенерация ядерного топлива

Переработка делящегося материала, облученного нейтронами в ядерном реакторе топлива осуществляется для решения таких задач, как

- получение урана и плутония для производства нового топлива;
- получение делящихся материалов (урана и плутония) для производства ядерных боеприпасов;
- получение разнообразных радиоизотопов, находящих применение в медицине, промышленности и науке;
- получение доходов от других стран, которые либо заинтересованы в первом и втором, либо не хотят хранить у себя большие объемы ОЯТ;
- решение экологических проблем, связанных с захоронением РАО.

В настоящее время количество ОЯТ постоянно увеличивается и его регенерация является основной задачей радиохимической технологии переработки отработавших твэлов. В процессе переработки в первую очередь проводится выделение урана и плутония и очистка их от радиоактивных продуктов деления, в том числе от нейтронопоглощающих нуклидов (нейтронных ядов), которые при повторном использовании делящихся материалов могут препятствовать развитию в реакторе цепной ядерной реакции. Как уже упоминалось, для случая деления урана-235 тепловыми нейтронами кривая распределения продуктов деления по массам представляет собой «двугорбую» кривую: максимальные выходы приходятся на изотопы с массами 95 и 140, некоторые из которых – сильные нейтронные яды и их необходимо удалить из топлива.

Известно также, что среди радиоактивных продуктов деления содержится большое количество ценных радионуклидов, которые можно использовать в области малой ядерной энергетики (радиоизотопные источники тепла для термогенераторов электроэнергии), а также для изготовления источников ионизирующего излучения. Применение находят трансурановые элементы, получающиеся в результате побочных реакций ядер урана с нейтронами. Радиохимическая технология переработки ОЯТ должна обеспечивать извлечение всех нуклидов, полезных с практической точки зрения или представляющих научный интерес.

Первая стадия радиохимического производства включает подготовку топлива, т.е. в освобождение его от конструкционных деталей сборок и разрушение защитных оболочек твэлов. После этого топливная композиция становится доступной для действия химических реагентов.

Следующая стадия связана с переводом ядерного топлива в ту фазу, из которой будет производиться химическая обработка: в раствор, в расплав, в газовую фазу. Перевод в раствор чаще всего производят растворением в азотной кислоте. При этом уран переходит в шестивалентное состояние и образует ион уранила, UO_2^{2+} , а плутоний – частично в шести и в четырехвалентное состояние, PuO_2^{2+} и Pu^{4+} соответственно. Перевод в газовую фазу связан с образованием летучих галогенидов урана и плутония. После перевода ядерных материалов соответствующую фазу проводят ряд операций, непосредственно связанных с выделением и очисткой ценных компонентов и выдачей каждого из них в форме товарного продукта.

Переработка (репроцессинг) ОЯТ заключается в извлечении урана, накопленного плутония и фракций осколочных элементов (96 % ОЯТ – это ^{235}U и ^{238}U , около 1% – Pu, 2—3% – радиоактивные осколки деления). В 1 т ОЯТ на момент извлечения из реактора содержится 950—980 кг ^{235}U и ^{238}U , 5,5—9,6 кг Pu, а также небольшое количество α -излучателей (нептуний, америций, кюрий и др.), активность которых может достигать 26 тыс. Ки на 1 кг ОЯТ. Именно эти элементы в ходе замкнутого ЯТЦ необходимо выделить, сконцентрировать, очистить и перевести в необходимую химическую форму.

Технологический процесс переработки ОЯТ включает:

- механическую фрагментацию (рубку) ТВС и ТВЭЛов с целью вскрытия топливного материала;
- растворение;
- очистку растворов балластных примесей;
- экстракционное выделение и очистку урана, плутония и других товарных нуклидов;
- выделение диоксида плутония, диоксида нептуния, гексагидрата нитрата уранила и закиси-оксида урана;

- переработку растворов, содержащих другие радионуклиды, и их выделение.

В основе технологии выделения урана и плутония, их разделения и очистки от продуктов деления лежит процесс экстракции урана и плутония трибутилфосфатом. Он осуществляется на многоступенчатых экстракторах непрерывного действия. В результате уран и плутоний очищаются от продуктов деления в миллионы раз. Переработка ОЯТ связана с образованием небольшого объема твердых и газообразных РАО активностью около 0,22 Ки/год (предельно допустимый выброс 0,9 Ки/год) и большим количеством жидких радиоактивных отходов средней и низкой активности.

6.2 Особенности переработки отработавшего ядерного топлива

Твэлы энергетических реакторов существенно отличаются от твэлов реакторов для производства плутония.

Для наработки плутония оружейной чистоты используют реакторы на тепловых нейтронах с низким температурным потенциалом и весьма интенсивными потоками нейтронов. Время пребывания урана в таких реакторах не велико (2-4 недели). Топливо военных реакторов содержит природный или низкообогащенный металлический уран или его сплавы в оболочках из алюминия или магния и их сплавов. Такие композиции предназначены только для использования при температуре ниже 200°C. В химическом отношении это сравнительно легко растворимые композиции (и металлический уран и оболочка твэла легко растворяются в азотной кислоте).

Развитие ядерной энергетики потребовало создания реакторов с более высоким температурным потенциалом для производства перегретого пара. Твэлы энергетических реакторов изготавливают из термостойких UO_2 или PuO_2 , из смешанных уран-плутониевых окислов ($UO_2 \cdot PuO_2$). Для реакторов-размножителей на быстрых нейтронах перспективно топливо на основе карбидов UC , PuC , $(U, Pu)C$ и нитридов UN , PuN , $(U, Pu)N$. Это топливо имеет большую по сравнению с окислами теплопроводность.

Оболочки твэлов изготавливают также из термостойких, механически прочных и коррозионно-стойких материалов с высокой теплопроводностью. Как правило, это цирконий и его сплавы или нержавеющая сталь. Оболочки из циркония позволяют повысить температуру активной зоны реактора до 540°C, а из нержавеющей стали - до 800°C и выше, в зависимости от ее состава. Однако большое количество железа в конструкционных материалах приводит к необходимости увеличивать количество делящихся материалов в сердечниках твэлов, т.е. использовать более высокообогащенное ядерное топливо, так как железо, а также примеси кобальта и никеля имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов. Все конструкционные материалы отличаются химической стойкостью, и растворение их в кислотах представляет серьезную проблему. Кроме делящихся материалов, твэлы могут содержать различные накопители и покрытия, состоящие из нержавеющей стали, циркония, молибдена, кремния, графита, хрома и др. При растворении ядерного топлива эти вещества не растворяются в азотной кислоте и создают в полученном растворе большое количество взвесей и коллоидов.

Перечисленные особенности твэлов реакторов АЭС обусловили необходимость разработки новых методов вскрытия или растворения оболочек, а также осветления растворов ядерного топлива перед экстракционной переработкой.

Глубина выгорания топлива реакторов для получения плутония существенно отличается от глубины выгорания твэлов энергетических реакторов. Если первые имеют глубину выгорания 0,3-0,5 ГВт.сут/т U, то глубина выгорания в энергетических реакторах на тепловых нейтронах составляет 15-40 ГВт.сут/т U, а в активной зоне реакторов на быстрых нейтронах достигает 100 ГВт*сут/т U и выше. Поэтому на переработку поступает материалы с гораздо более высоким содержанием радиоактивных осколочных элементов и плутония на 1 т U. Это приводит к повышению требований к процессам очистки получаемых продуктов и к обеспечению ядерной безопасности в процессе переработки. Дополнительные трудности возникают также в связи с необходимостью переработки и захоронения большого количества жидких высокоактивных отходов. С переходом радиохимической промышленности на переработку твэлов энергетических реакторов возник комплекс задач, решение которых потребовало существенной модернизации ранее разработанных технологических процессов.

Отработанное топливо АЭС транспортируют из бассейнов для промежуточного хранения, расположенных на территории АЭС, в бассейны на перерабатывающем заводе. Далее проводят выделение урана и плутония, каждый из которых подвергают очистке в трех экстракционных циклах. В первом цикле осуществляют совместную очистку урана и плутония от основной массы продуктов деления, а затем проводят разделение урана и плутония. На втором и третьем циклах уран и плутоний подвергают дальнейшей отдельной очистке и концентрированию. Полученные продукты - уранилнитрат и нитрат плутония - помещают в буферные емкости до передачи их в конверсионные установки. В раствор нитрата плутония добавляют щавелевую кислоту, образующуюся суспензию оксалата фильтруют, осадок кальцинируют и охлаждают. Полученную порошкообразную окись плутония просеивают через сито, помещают в контейнеры

и взвешивают. В таком виде плутоний хранят до того, как он поступит на завод по изготовлению новых твэлов или атомных зарядов - питов.

Основные технологические показатели такого процесса: коэффициенты очистки U от Pu - 10^7 ; от U - 10^6 ; U от продуктов деления (ПД) - 10^7 ; Pu от ПД - 10^8 ; извлечение урана и плутония более 99%.

6.3 Вскрытие твэлов с ОЯТ

На перерабатывающем заводе сборки твэлов с помощью погрузочно-разгрузочных механизмов перегружаются из контейнеров в заводской буферный бассейн-хранилище. Здесь сборки хранят до тех пор, пока их не направят на переработку. После выдержки в бассейне в течение срока, выбранного на данном заводе, ТВС выгружают из хранилища и направляют в отделение подготовки топлива к экстракции на операции вскрытия отработавших твэлов.

Отделение материала оболочки твэлов от топливной оболочки - одна из наиболее сложных в техническом отношении задач процесса регенерации ядерного топлива. Существующие методы можно разделить на две группы: методы вскрытия с разделением материалов оболочки и сердечника твэлов и методы вскрытия без отделения материалов оболочки от материала сердечника. Первая группа предусматривает снятие оболочки твэлов и удаление конструктивных материалов до растворения ядерного топлива. Водно-химические методы заключаются в растворении материалов оболочки в растворителях, не затрагивающих материалы сердечника. Использование этих методов характерно для переработки твэлов из металлического урана в оболочках из алюминия или магния и его сплавов. Алюминий легко растворяется в едком натре или азотной кислоте, а магний - в разбавленных растворах серной кислоты при нагревании. После растворения оболочки сердечник растворяют в азотной кислоте.

Однако твэлы современных энергетических реакторов имеют оболочки из коррозионноустойчивых, труднорастворимых материалов: циркония, сплавов циркония с оловом (циркалой) или с ниобием, нержавеющей стали. Селективное растворение этих материалов возможно только в сильно агрессивных средах. Цирконий растворяют в плавиковой кислоте, в смесях ее со щавелевой или азотной кислотами или растворе NH_4F . Оболочку из нержавеющей стали растворяют в кипящей 4-6 М H_2SO_4 . Основным недостатком химического способа снятия оболочек - образование большого количества сильно засоленных жидких радиоактивных отходов.

Чтобы уменьшить объем отходов от разрушения оболочек и получить эти отходы сразу в твердом состоянии, более пригодном для длительного хранения, используют процессы разрушения оболочек под воздействием неводных реагентов при повышенной температуре (пирохимические методы). Оболочку из циркония снимают безводным хлористым водородом в псевдооживленном слое Al_2O_3 при 350-800°C. Цирконий превращается при этом в летучий ZrCl_4 и отделяется от материала сердечника сублимацией, в затем гидролизует, образуя твердую двуокись циркония. Пирометаллургические методы основаны на прямом оплавлении оболочек или растворения их в расплавах других металлов. Эти методы используют различие в температурах плавления материалов оболочки и сердечника или различие их растворимости в других расплавленных металлах или солях.

Механические методы снятия оболочек включают несколько стадий. Сначала отрезают концевые детали тепловыделяющей сборки и разбирают ее на пучки твэлов и на отдельные твэлы. Затем механически снимают оболочки отдельно с каждого твэла.

Вскрытие твэлов может проводиться без отделения материалов оболочки от материала сердечника. При реализации водно-химических методов оболочку и сердечник растворяют в одном и том же растворителе с получением общего раствора. Совместное растворение целесообразно в тех случаях, когда перерабатывают топливо с высоким содержанием ценных компонентов (^{235}U и Pu) или когда на одном заводе перерабатывают разные виды топлива, причем твэлы различаются размером и конфигурацией. В случае пирохимических методов твэлы обрабатывают газообразными реагентами, которые разрушают не только оболочку, но и сердечник твэлов.

Удачной альтернативой методам вскрытия с одновременным удалением оболочки и методам совместного разрушения оболочки и сердечников оказался метод «рубка-выщелачивание». Метод пригоден для переработки твэлов в оболочках, нерастворимых в азотной кислоте. Целые сборки твэлов или отдельные твэлы в оболочках разрезают на мелкие куски, обнаружившийся сердечник твэла становится доступным действию химических реагентов и растворяется в азотной кислоте. Нерастворившиеся оболочки твэлов отмывают от остатков задержавшегося в них раствора и удаляют в виде скрапа. Рубка твэлов имеет определенные преимущества. Образующиеся отходы - остатки оболочек - находятся в твердом состоянии, т.е. не происходит образования жидких радиоактивных отходов, как при химическом растворении оболочки; не происходит и значительных потерь ценных компонентов, как при механическом снятии оболочек, так как отрезки оболочек могут быть отмыты с большой степенью полноты; конструкция разделочных машин упрощается в сравнении с конструкцией машин для механического снятия оболочек. Недостаток метода рубки-выщелачивания - сложность оборудования для рубки твэлов и необходимость его дистанционного

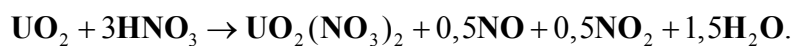
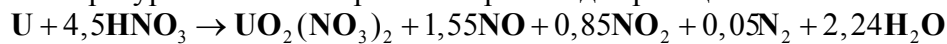
обслуживания. В настоящее время исследуют возможность замены механических способов рубки на электролитический и лазерный методы.

В отработанных твэлах энергетических реакторов высокой и средней глубины выгорания накапливается большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность: тритий, йод и криптон. В процессе растворения ядерного топлива эти элементы в основном выделяются и уходят с газовыми потоками, но частично остаются в растворе, а затем распределяются в большом количестве продуктов по всей цепочки переработки. Особые неприятности при этом доставляет тритий, образующий тритированную воду НТО, которую затем трудно отделить от обычной воды. Поэтому на стадии подготовки топлива к растворению вводят дополнительные операции, позволяющие освободить топливо от основной массы радиоактивных газов, сосредоточив их в небольших объемах сбросных продуктов. Куски оксидного топлива подвергают окислительной обработке кислородом при температуре 450-470°C. При перестройке структуры решетки оксидного топлива в связи с переходом UO_2 - U_3O_8 происходит выделение газообразных продуктов деления - Т, I, благородных газов. Разрыхление топливного материала при выделении газообразных продуктов, а также при переходе двуокиси урана в закись-окись способствует ускорению последующего растворения топливных материалов в азотной кислоте.

6.4 Растворение ядерного топлива

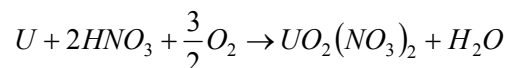
Измельчённое ОЯТ поступает в диссольтеры. В этих безопасных с точки зрения критичности резервуарах облученный ядерный материал растворяется в азотной кислоте, и остающиеся обрезки оболочек выводятся из технологического потока. Безопасные с точки зрения критичности резервуары (например, малого диаметра, кольцевые или прямоугольные резервуары), специально предназначены для использования для растворения облученного ядерного топлива, способны выдерживать горячую, высококоррозионную жидкость и могут дистанционно загружаться и технически обслуживаться.

Выбор метода переведения ядерного топлива в раствор зависит от химической формы топливной композиции, способа предварительной подготовки топлива, необходимости обеспечения определенной производительности. Металлический уран растворяют в 8-11М HNO_3 , а двуокись урана - в 6-8М HNO_3 при температуре 80-100°C. При этом происходят реакции:



Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления. При этом газообразные продукты деления попадают в систему сброса отходящих газов. Перед выбросом в атмосферу сбросные газы очищают.

Лучше растворение проводить в присутствии кислорода. В этом случае процесс протекает без выделения газов по уравнению:



Расход кислоты снижается, а радиоактивные ксенон, криптон и пары йода не разбавляются азотом и окислами азота.

Большая часть не газообразных продуктов деления, растворяется в азотной кислоте с образованием нитратов соответствующих элементов. Однако при высокой степени выгорания топлива, когда количества образующихся продуктов деления достигают килограммов на 1 т U, часть труднорастворимых осколочных элементов полностью в раствор не переходит и образует нерастворимые взвеси. К таким элементам относятся, прежде всего, рутений и молибден. В нерастворенном виде остается часть углерода и кремния, которые могут присутствовать как в материале сердечника, так и в смазочных материалах. Растворение и выщелачивание ядерного топлива осуществляют в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах. Для каждого из этих режимов разработаны многочисленные конструкции аппаратов-растворителей.

Полученный в процессе растворения азотнокислый раствор ядерного топлива, содержащий все сопутствующие компоненты (продукты деления, конструкционные материалы, примеси), направляют на дальнейшую переработку. Эффективность процесса экстракции и, в частности бесперебойная работа экстракционного оборудования, достижение запланированных коэффициентов очистки ценных компонентов от продуктов деления и получение высоких коэффициентов разделения урана и плутония во многом зависит от состава раствора, поступающего на экстракцию. При этом кроме факторов, непосредственно влияющих на коэффициенты очистки и разделения (общая концентрация солей в растворе, концентрация кислоты, окислителей, восстановителей, присутствие комплексообразователей и т.д.), на ход экстракционных процессов влияют присутствующие в растворе макровзвеси и коллоиды.

Особенно много взвесей образуется при растворении твэлов с большой глубиной выгорания, а также содержащих труднорастворимые материалы (нержавеющая сталь, цирконий, кремний, углерод). В процессе экстракции взвеси концентрируются на границе раздела фаз, образуя пленки, стабилизирующие капли

эмульсии и уменьшающие скорость расслаивания фаз. При значительном накоплении взвесей в зоне расслаивания образуется объемный осадок, который резко нарушает режим работы экстракционных аппаратов, снижает их производительность, эффективность и длительность бесперебойной работы. Высокое тепловыделение радиоактивных осадков вызывает местные перегревы. Это приводит к усилению разрушения экстрагента, а затем – к образованию стабилизированных эмульсий. Эти осадки захватывают из раствора значительное количество ценных компонентов, что приводит к снижению коэффициентов очистки. Поэтому на стадии подготовки растворов к экстракции серьезное внимание уделяется их осветлению.

Для осветления растворов в промышленных условиях чаще всего используют центрифугирование или фильтрацию через твердые фильтрующие материалы. Осветление растворов предусматривает удаление не только нерастворенных взвешенных частиц, но и содержащихся в растворе веществ, таких как кремниевая кислота, цирконий, молибден и другие компоненты. Для этого используют их флокуляцию с помощью водорастворимых органических соединений с последующим удалением образующихся осадков вместе с другими взвешьями центрифугированием или фильтрованием.

Окончательную подготовку исходного раствора ядерного топлива к экстракции проводят в специальных аппаратах для корректировки кислотности и состава раствора. Аппараты снабжены нагревателем и используются для упаривания. Стадия корректировки исходного раствора включает стабилизацию плутония и нептуния в экстрагируемом четырех- и шестивалентном состоянии, которую проводят нитритом натрия или окислами азота. В случае переработки топлива с высоким содержанием плутония целесообразно осуществлять его электрохимическое окисление, чтобы избежать введения в раствор большого количества солеобразующих веществ, увеличивающих объем высокоактивных сбросов.

6.5 Очистка и выделение урана, плутония и нептуния

Переработка отработавшего свой срок ядерного горючего с целью регенерации урана, извлечения ^{239}Pu и отделения продуктов деления основывается на окислительно-восстановительных реакциях, в которых уран, плутоний и продукты деления оказываются в различных степенях окисления, что позволяет использовать для разделения осадительные, ионообменные или экстракционные методы. В производственных условиях для полноты очистки приходится многократно повторять операции растворения, окисления (восстановления) и очистки.

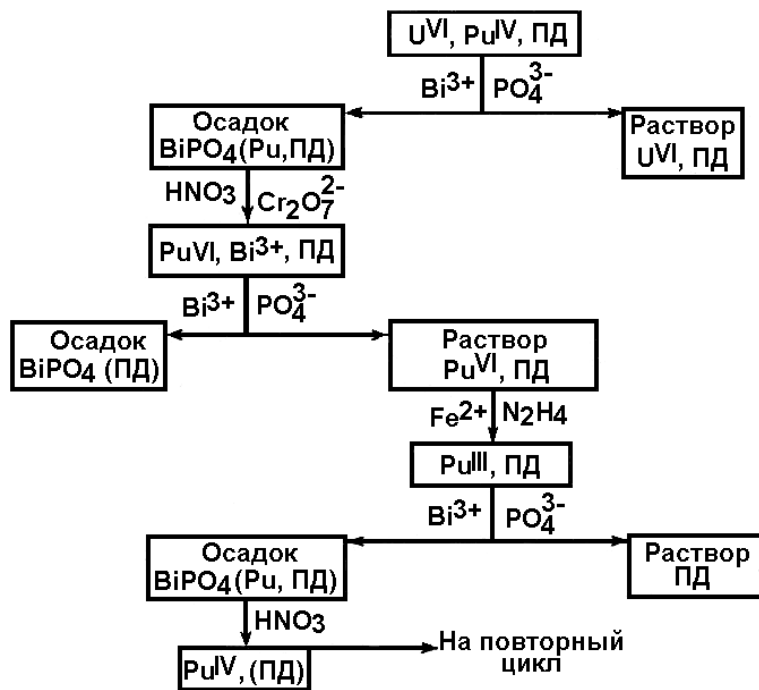


Рис. 7. Упрощенная схема цикла висмут-фосфатного метода переработки твэл.

Для разделения осадительными методами разработаны три основные схемы, получившие название висмут-фосфатной, лантан-сульфатной и лантан-фторидной.

В СССР при наработке плутония для первых атомных бомб на комбинате «Маяк» технология выделения оружейного плутония предусматривала растворение облучённых в промышленном реакторе урановых блочков в азотной кислоте, с последующим выделением висмут-фосфатным методом химически чистого ^{239}Pu . В основу методики

очистки его от примесей и продуктов деления был положен окислительно-восстановительный процесс ацетатного осаждения уранил-триацетата урана. В ходе реакции использовались марганцевая кислота, азотнокислая ртуть, бихромат калия, бисульфит натрия, фтор. Технология требовала большого количества воды, которая в ходе производства насыщалась радиоактивными элементами и вредными химическими веществами. В результате из 1 т урановых блочков выделялось примерно 100 г плутония и 115 г радиоактивных продуктов деления урана. Неиспользованный или регенерированный уран тщательно очищали от следов плутония и высокоактивных продуктов деления. Полученный концентрированный раствор плутония подвергался затем дополнительной очистке, чтобы уменьшить его бета- и гамма-излучение, после чего он на завод по производству металлического плутония, пригодного для изготовления сердечников атомных бомб.

В висмут-фосфатном методе (Рис. 7) после растворения твэл нитритом натрия восстанавливают плутоний до Pu^{IV} . К раствору добавляют сульфат натрия для удержания урана в растворе в виде комплекса и висмут в качестве носителя, после чего осаждают при низком рН фосфат висмута, с которым соосаждается плутоний и часть продуктов деления. После повторной очистки от продуктов деления растворением и

осаждением фосфата плутоний окисляют перманганатом или бихроматом в азотнокислой среде Pu^{VI} , а висмут и большую часть оставшихся осколков деления осаждают с фосфатом висмута. Добавляют новую порцию Bi^{3+} и операцию повторяют. Затем плутоний восстанавливают Fe^{2+} и гидразином до плутония (III), добавляют ионы Bi^{3+} и осаждают плутоний вместе с частью продуктов деления, осадок растворяют в азотной кислоте и после повторного цикла добавляют La^{3+} , который осаждают в виде фторида вместе с плутонием. Для отделения от лантана осадок обрабатывают едким кали и получающиеся гидроксиды растворяют в азотной кислоте в присутствии окислителя. При этом плутоний переводят в плутоний (VI), его осаждают перекисью водорода.

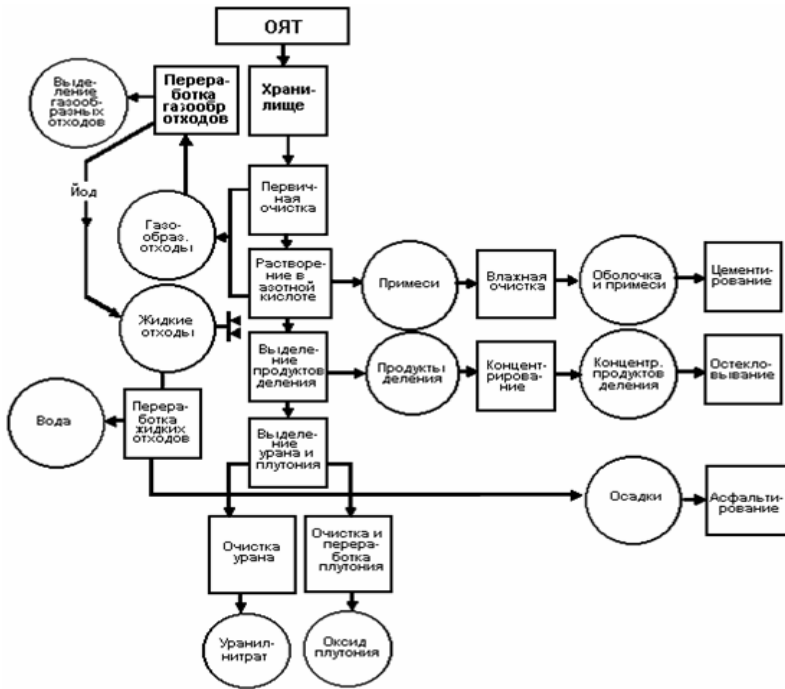


Рис.8. Схема ПУРЕКС - процесса

Впоследствии большее распространение получила технологическая схема, которая получила название **пурекс-процесса** (Рис.8 и 9). Раствор, после растворения ТВЭЛ в азотной кислоте, содержащий U^{VI} , Pu^{IV} , ПД, экстрагируют раствором ТБФ в керосине. При этом $U(VI)$, $Pu(IV)$, и частично ПД переходят в органическую фазу, а основная часть ПД (продуктов деления) остается в водной фазе. Затем плутоний восстанавливают гидразином (NH_2OH) до Pu^{3+} , а уран – до U^{4+} . Вновь проводят экстракцию ТБФ в керосине. Уран и четырехвалентные ПД переходят в органическую фазу, трехвалентный плутоний экстрагируется плохо и остается в водном растворе. U^{4+} реэкстрагируют водой. Дальнейшая очистка плутония и урана проводится экстракцией ТБФ и реэкстракцией водой и, наконец, хроматографически.

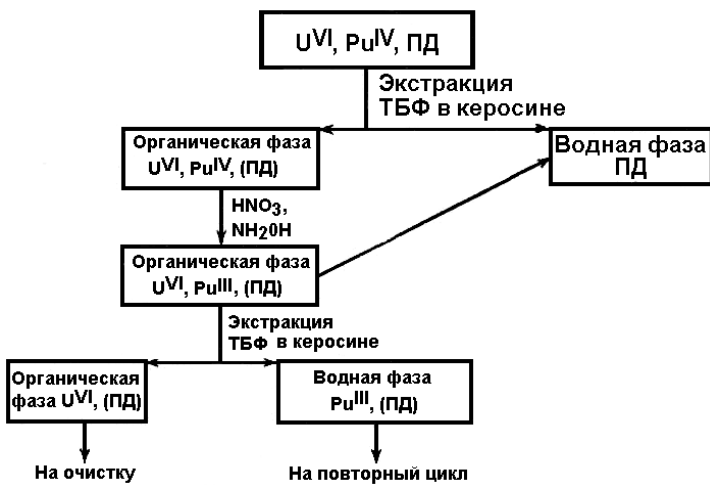


Рис. 9. Упрощенная схема пурекс-процесса

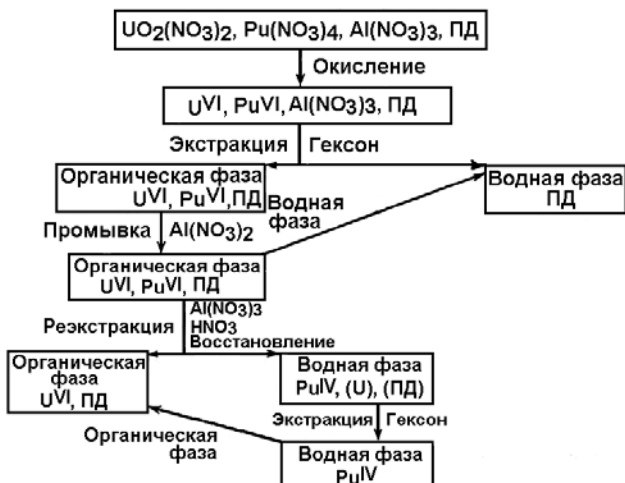


Рис. 10. Упрощенная схема редокс-процесса.

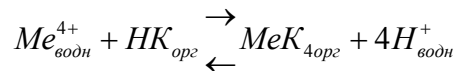
Технологические процессы включают: измельчение облученных топливных элементов, растворение топлива, экстракцию растворителем и хранение технологической жидкости. Может иметься также оборудование для тепловой денитрации нитрата урана, конверсии нитрата плутония в окись или металл, а также для обработки жидких отходов, содержащих продукты деления, до получения формы, пригодной для продолжительного хранения или захоронения.

Установка для переработки облученных топливных элементов включает оборудование и компоненты, которые обычно находятся в прямом контакте с облученным топливом и основными технологическими потоками ядерного материала и продуктов деления, и непосредственно управляют ими. Эти процессы, включая полные системы для конверсии плутония и производства металлического плутония, могут быть идентифицированы по мерам, принимаемым для предотвращения опасностей в связи с критичностью (например, мерами, связанными с геометрией), облучением (например, путем защиты от облучения) и токсичностью (например, мерами по удержанию).

В редокс-процессе (Рис.10) после растворения ТВЭЛ азотной кислоте плутоний окисляют бихроматом калия до шестивалентного состояния, затем извлекают его вместе с ураном экстракцией гексоном из раствора алюминия в HNO_3 при недостатке азотной кислоты против стехиометрического по отношению к алюминию, что предотвращает окисление гексона азотной кислотой. Уран и плутоний переходят в органическую фазу, а ПД остаются в водной фазе. Органическую фазу очищают от продуктов деления промыванием раствором нитрата алюминия. Затем уран и плутоний реэкстрагируют разбавленной HNO_3 . Далее плутоний восстанавливают до $3+$, оставляя уран в степени окисления $6+$ и разделяют их экстракцией урана гексоном. U(VI) переходит в органическую фазу, а Pu(III) – в водную. Затем уран реэкстрагируют разбавленной азотной кислотой, а плутоний подвергают дополнительным операциям очистки.

Отделение плутония возможно осуществить экстракцией N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА), который образует гораздо более прочные комплексы с трёх- и четырёхзарядными ионами, чем с MeO_2^+ и MeO_2^+ . Раствор облученного урана нагревают с NaNO_2 для перевода плутония в Pu^{VI} и нептуния в Np^{V} . Плутоний и продукты деления в степени окисления $+4$ (Zr) экстрагируют $3,5\text{M H}_2\text{SO}_4$. Нептуний в водной фазе восстанавливают Fe^{2+} до Np^{IV} и экстрагируют БФГА в хлороформе. Остающийся в растворе уран отделяют от других продуктов деления хроматографически. Наряду с БФГА можно применять и другие комплексообразователи, например, ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, внутрикомплексные соединения.

Внутрикомплексные соединения с ионами металлов вступают в реакцию типа:



Эта реакция зависит от концентрации ионов водорода в четвёртой степени, поэтому возможно селективное извлечение различных ионов при различных кислотностях.

В настоящее время на заводах технологическая схема переработки ОЯТ энергетических реакторов на тепловых нейтронах составляет экстракционная технология с легким (синтин) или тяжелым (четырёххлористый углерод) разбавителем (Рис.11 и 12).

Синтин – синтетическое жидкое топливо, состоящее в основном из ненасыщенных углеводородов

Схема предусматривает совместную экстракцию U(VI) и Pu(IV, VI) из $1-4\text{M HNO}_3$ трибутилфосфатом в инертном разбавителе для сброса основной массы продуктов деления, которые остаются в водном растворе. После промывки экстракта U и Pu разделяют селективной реэкстракцией Pu(III) разбавленной азотной кислотой в присутствии восстановителя (восстановительная реэкстракция). При этом плутоний переходит в водную фазу. Оставшийся в органической фазе уран реэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. Дальнейшую очистку проводят отдельно в урановой и плутониевых ветвях с помощью повторных циклов экстракции или с привлечением сорбционных процессов.

В радиохимическом производстве используют два типа экстракторов - смесители-отстойники с пульсационным или механическим перемешиванием фаз и пульсационные или насадочные колонны. Смесители-отстойники представляют собой конструкции из горизонтально расположенных смесительных и отстойных камер. Чаще всего эти две камеры расположены в одной секции аппарата, разделенной на смесительную и отстойную зоны. Перемешивание фаз осуществляют или с помощью механических мешалок, или с помощью импульсов, передаваемых в смесительную камеру воздушным пульсатором. В полностью герметичных пульсационных самотечных смесителях-отстойниках с перекрестно-струйными пульсационными перемешивающими устройствами отсутствуют движущиеся детали, энергия подается дистанционно и централизованно - во все секции сразу.

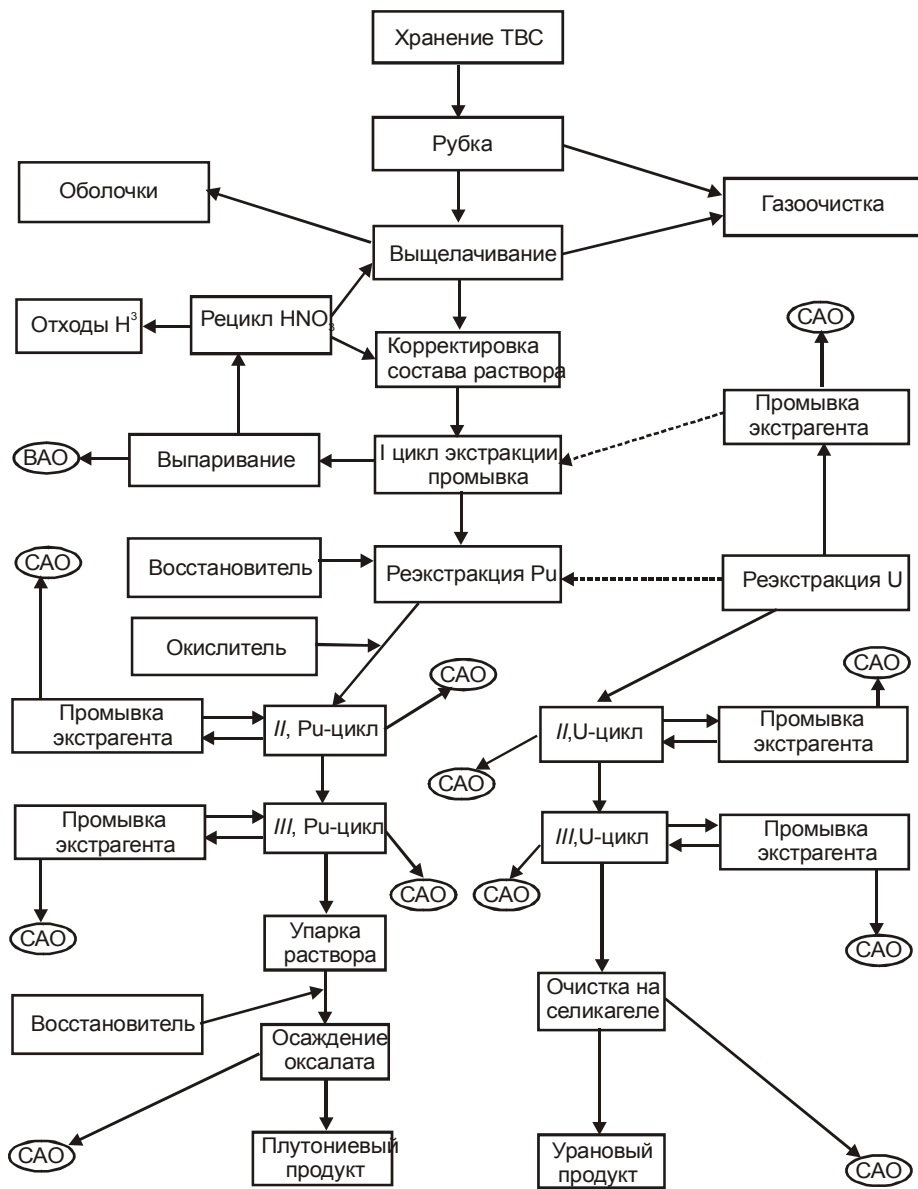


Рис. 11. Типовая водно-экстракционная схема переработки отработанного топлива АЭС. (CAO – среднеактивные отходы ВАО - высокоактивные отходы)

Одним из недостатков смесителей-отстойников является большое время контакта фаз (от 1 мин и более). Это позволяет перерабатывать растворы с удельной активностью не более 100 Ки/л. Если активность питающего раствора достигает уровня 150 Ки/л, наступает резкое ухудшение работы экстрактора. Это связано с повышением интегральной дозы радиационного облучения экстрагента, приводящим к его усиленному радиолитическому разложению, появлению большого количества продуктов разложения и выпадению объемных межфазных образований, нарушающих режим работы экстрактора. Поэтому перспективны экстракторы с меньшим временем контакта фаз, а именно пульсационные колонны или центробежные экстракторы.

В пульсационной колонне перемешивание фаз осуществляется за счет возвратно-поступательных движений фаз в колонне, передающихся от поршневых, мембранных или «воздушных» пульсаторов. Наличие внешней системы перемешивания фаз в пульсационных колоннах позволило снизить по сравнению с насадочными колоннами общую высоту аппарата до 10-14 м, уменьшить время контакта фаз, а следовательно, и радиационные нагрузки на экстрагент и разбавитель. Трубчатая форма сетчатых или тарельчатых аппаратов облегчает решение вопросов ядерной безопасности. К недостаткам колонн можно отнести большое время выведения колонны на рабочий режим после остановки и более сложное управление в процессе эксплуатации по сравнению со смесителями-отстойниками.

К недостаткам этих аппаратов относятся сложность замены вышедших из строя ступеней экстрактора и высокая чувствительность к присутствию в растворах загрязняющих взвесей. Замена смесителей-отстойников центробежными экстракторами позволяет сократить время контакта фаз в 50 раз.

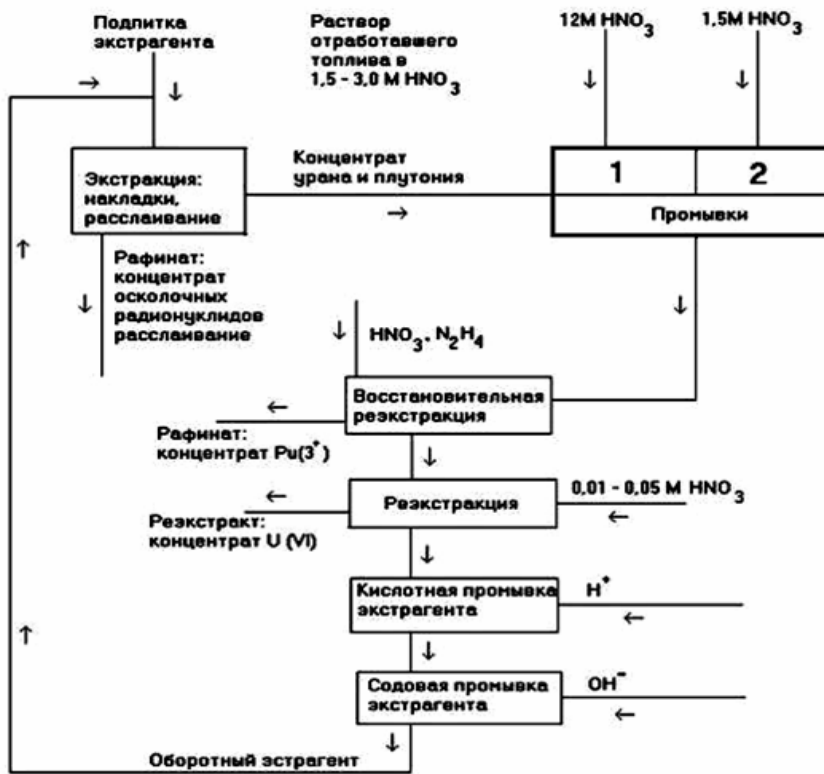


Рис.12. Схема экстракционного разделения раствора отработавшего ядерного топлива.

Для создания центробежных экстракторов используют два принципа. В экстракторах-сепараторах смешение фаз проводится в смесителе, а разделение фаз под действием центробежных сил - в цилиндрическом роторе. Принцип действия гидроциклонных экстракторов основан на использовании насосов для смешения и передачи растворов в циклоны - для разделения фаз. Основные достоинства центробежных аппаратов: небольшое время пребывания растворов в аппарате (7-10 сек), что уменьшает степень разложения экстрагента, небольшие габаритные размеры и малый объем аппаратов, возможность использовать органического и водного растворов с малым различием в плотности, возможность работы с охлажденными или нагретыми растворами без терморегуляции аппарата. К недостаткам этих аппаратов относятся сложность замены вышедших из строя ступеней экстрактора и высокая чувствительность к присутствию в растворах загрязняющих взвесей. Замена смесителей-отстойников центробежными экстракторами позволяет сократить время контакта фаз в 50 раз.

В экстракторы с растворителем поступает как раствор облученного топлива из диссольтверов, так и органический раствор, с помощью которого разделяются уран, плутоний и продукты деления. Оборудование для экстракции растворителем обычно конструируется таким образом, чтобы оно удовлетворяло жестким эксплуатационным требованиям, таким, как длительный срок службы без технического обслуживания или легкая заменяемость, простота в эксплуатации и управлении, а также гибкость в отношении изменения параметров процесса.

Специально предназначенные экстракторы с растворителем, такие, как насадочные или пульсационные колонны, смесительно-отстойные аппараты или центробежные контактные аппараты для использования на установке по обработке облученного топлива должны быть устойчивы к коррозионному воздействию азотной кислоты. Экстракторы с растворителем обычно изготавливаются с соблюдением чрезвычайно высоких требований (включая применение специальных методов сварки, инспекций, обеспечение и контроль качества) из малоуглеродистых нержавеющей сталей, титана, циркония или других высококачественных материалов.

Маломасштабное химическое выделение плутония или урана или этих обоих металлов из облученного ядерного материала требует радиационной защиты от гамма-излучения продуктов деления и токсичности плутония. Это разделение обычно производится в специально предназначенных или разработанных камерах, имеющих свинцовую или бетонную защиту, обеспечивающих наблюдение через отверстия, закрытые толстым стеклом, и снабженных манипуляторами. Защита от токсичности плутония обеспечивается за счет герметичности внутренней оболочки горячей камеры, обычно изготавливаемой из малоуглеродистой стали. Горячие камеры оснащены системами откачивания воздуха, способными поддерживать небольшое отрицательное давление, и снабжены высокоэффективными воздушными фильтрами частиц, предотвращающими выбросы аэрозолей из горячей камеры в окружающую среду.

Практически все экстракционные технологические схемы переработки отработавшего ядерного топлива предусматривают применение в качестве экстрагента для извлечения целевых компонентов

трибутилфосфата. Экстракционная система с трибутилфосфатом (ТБФ) может быть применена для переработки любых видов ТВЭЛОВ.

Трибутилфосфат – три-*n*-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$.

ТБФ достаточно хорошо отвечает технологическим требованиям: малая растворимость в воде, отличная от воды плотность, высокая точка кипения, устойчивость к радиации и химическим реагентам, легкая регенерируемость. К сожалению, он дорог и, кроме того, при переработке высокоактивных видов топлива, ТБФ под действием излучения, обусловленного высоким содержанием в растворе продуктов деления, плутония и трансплутониевых элементов, разлагается с образованием дибутилфосфорной кислоты, затем монобутилфосфорной кислоты и фосфорной кислоты. Дибутилфосфорная кислота образует с цирконием комплексы, частично реэкстрагирующиеся из органической фазы вместе с ураном и плутонием, что приводит к их загрязнению. Монобутилфосфорная кислота и фосфорная кислота взаимодействуют с цирконием с образованием труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок на границе раздела фаз. В результате взаимодействия плутония с продуктами разложения ТБФ образуются трудно реэкстрагируемые из органической фазы соединения, что ведет к потерям плутония. Эти недостатки можно преодолеть путем сокращения времени контакта фаз путем использования пульсационных колонн или центробежных экстракторов, введением эффективной системы очистки экстрагента и разбавителя от продуктов их радиолитического разложения, введением агентов, образующих комплексы с цирконием, например фторид ионов, оптимизацией процесса экстракции путем подбора концентрации азотной кислоты, соотношения потоков органической и водной фаз, степень насыщения экстрагента ураном и т.п.

ТБФ используют с различными разбавителями в различных концентрациях. Концентрация ТБФ в растворе экстрагента определяется степенью обогащения перерабатываемого ядерного топлива. Для природного и низкообогащенного урана принята 30%-ная концентрация. В случае переработки высокообогащенного по ^{235}U топлива или топлива с высоким содержанием плутония концентрацию ТБФ снижают до 2,5-5%, чтобы избежать образования опасных концентраций делящихся нуклидов в экстракте. В качестве разбавителя используют керосин, очищенные углеводороды или четыреххлористый углерод.

Процесс экстракционной очистки состоит из трех основных стадий: экстракции, промывок и реэкстракции. Коэффициенты очистки урана и плутония, потери ценных компонентов с водным раствором, образование межфазных осадков и их эмульгирование существенно зависят от степени насыщения экстрагента и кислотности питающего и промывочного растворов. Повышение степени насыщения экстрагента ураном способствует повышению коэффициентов очистки урана и плутония от осколочных элементов, оказывая на них вытесняющее действие.

Максимально возможная степень насыщения 30%-ого раствора ТБФ (1,1 моль/л ТБФ) составляет 0,55 моль/л U+Pu, или около 130 г U+Pu/л, так как эти металлы экстрагируются в форме соединений, имеющих формулу $MO_2(NO_3)_2(TBF)_2$, где M-U(VI) и Pu(VI), а также $M(NO_3)_4(TBF)_2$, где M - Pu(IV). Содержание U и Pu в экстракте 1 цикла составляет около 85 г U и Pu/л, что соответствует степени насыщения экстрагента, равной 65%. Типичные коэффициенты очистки и их зависимости от концентрации урана в ТБФ приведены в **Табл. 13**.

Табл. 13. Влияние степени насыщения ТБФ ураном на коэффициенты очистки от продуктов деления на первом цикле экстракции

Параметр	Насыщение 30%ТБФ в керосине, %	
	40	85
Концентрация, г/л		
U	42,6	91,4
Pu	9,26	18,8
Коэффициенты очистки		
^{137}Cs	3630	11400
^{144}Ce	100	33000
^{106}Ru	3,5	500
^{95}Zr	10	310

Повышение насыщения ТБФ ураном и плутонием значительно снижают экстрагируемость большинства продуктов деления, и в особенности церия, рутения и циркония. Увеличение кислотности водной фазы от 2 М до 3-4 М HNO_3 повышает растворимость в ней продуктов взаимодействия циркония с НТБФ и $H_2ТБФ$, а скорость их образования снижается. С помощью этих мер можно ограничить процесс образования межфазных осадков, главная часть которых - твердый продукт, содержащий цирконий и дибутилфосфат в отношении 1:2. Повышению коэффициента очистки от циркония, ниобия и рутения способствует также поведение сильнокислотных промывок органической фазы. Улучшение очистки от продуктов деления достигается также повышением температуры на отдельных стадиях процесса.

Разделение урана и плутония во всех технологических схемах осуществляют селективной восстановительной реэкстракцией плутония после операции их совместной экстракции. Для этой цели

плутоний переводят из экстрагируемого четырехвалентного состояния в неэкстрагируемое трехвалентное с помощью противоточной промывки экстракта, содержащего уран и плутоний, водным раствором разбавленной азотной кислоты, в которой добавлен восстановитель. В качестве восстановителя плутония опробовано большое количество реагентов: гидразин, гидроксилламин, ион железа (II), добавляемый в виде сульфата, нитрата или ацетата, нитрат урана (IV), азотная кислота, аскорбиновая кислота, водород. Рабочая концентрация сульфата железа (II) лежит в пределах 0,02-0,04М, что несколько превышает стехиометрическую величину.

Избыток восстановителя необходим для полноты восстановления плутония и зависит от концентрации плутония в растворе, концентрации нитрат-иона, общей кислотности и времени пребывания раствора в аппарате. Сульфат железа (II) достаточно стабилен в азотнокислых растворах. С помощью этого восстановителя в противоточном экстракторе удается получить коэффициенты очистки плутония от урана и урана от плутония, равные соответственно 10^6 и 10^4 .

Использование сульфат-иона нельзя считать полностью удовлетворительным, так как этот реактив, разлагаясь, образует серную кислоту, присутствие которой в среднеактивных отходах заставляет решать проблему антикоррозионной защиты аппаратов. Наличие железа в среднеактивных отходах также является недостатком применения этого восстановителя. Осложняется и процесс очистки растворителя. Основным преимуществом U(IV) по сравнению с сульфатом железа (II) является получение бессолевых сбросов. Однако коэффициенты разделения урана и плутония здесь ниже.

Традиционный способ очистки экстрагента от продуктов радиолитического распада и их соединений с продуктами деления заключается в промывке его водными растворами карбоната натрия, гидроокиси натрия или их смесью. Например, экстрагент промывают в 4-ступенчатом смесителе-отстойнике при 60°C 0,1М раствором Na_2CO_3 и 0,1М раствором NaOH . Кроме смесителей-отстойников для регенерации экстрагента используют пульсационные и насадочные колонны. Химические методы сводятся к образованию воднорастворимых солей дибутил-, монобутилфосфорной и фосфорной кислот с натрием. Недостатком метода является образование значительного количества соледержащих среднеактивных отходов, которые могут содержать и α -активные изотопы.

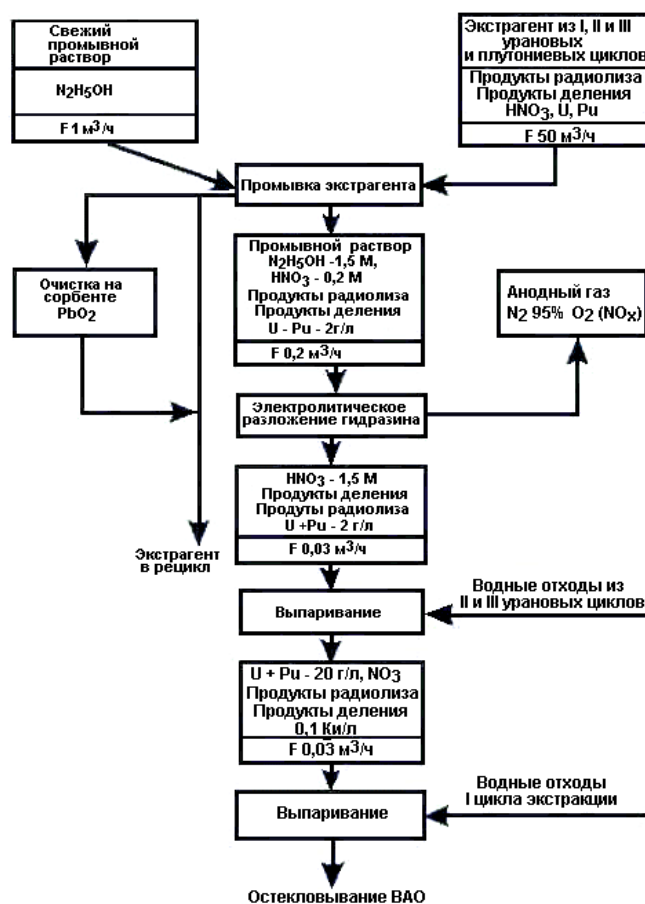


Рис.13. Схема регенерации растворителя (F - расход реагентов)

Завод производительностью 1500 т/год ежегодно от операции промывки трибутилфосфата производит 150 т нитрата натрия, составляющего главную часть среднеактивных отходов. Остаточное количество плутония в трибутилфосфате после рекстракции щелочными растворами может полимеризоваться, выпасть в осадок, который может представлять опасность из-за достижения критической массы. Лучшие результаты дает промывка отработанного экстрагента водным раствором гидрата гидразина в области концентрации 0,1-1М при температуре от 20 до 75°C. Схема процесса очистки растворителя приведена на **Рис.6**.

6.5.1 Урановая ветвь

Уран и плутоний, разделенные после 1 цикла экстракции, подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, нептуния и друг от друга до уровня, отвечающего техническим условиям ЯТЦ и затем превращают в товарную форму.

Наилучших результатов по дальнейшей очистке урана достигают комбинированием разных методов, например экстракции и ионного обмена. Однако в промышленном масштабе экономичнее и технически проще использовать повторение циклов экстракции с одним и тем же растворителем - трибутилфосфатом. Число циклов экстракции и глубина очистки урана определяются типом и выгоранием ядерного топлива, поступающего на переработку, и задачей отделения нептуния. Для удовлетворения технических условий по содержанию примесных α -излучателей в уране общий коэффициент очистки от нептуния должен быть ≥ 500 . Схема очистки в урановой ветви включает или цикл экстракции 30%-ным раствором ТБФ в инертном разбавителе и сорбцию на силикагеле, или два цикла экстракции ТБФ.

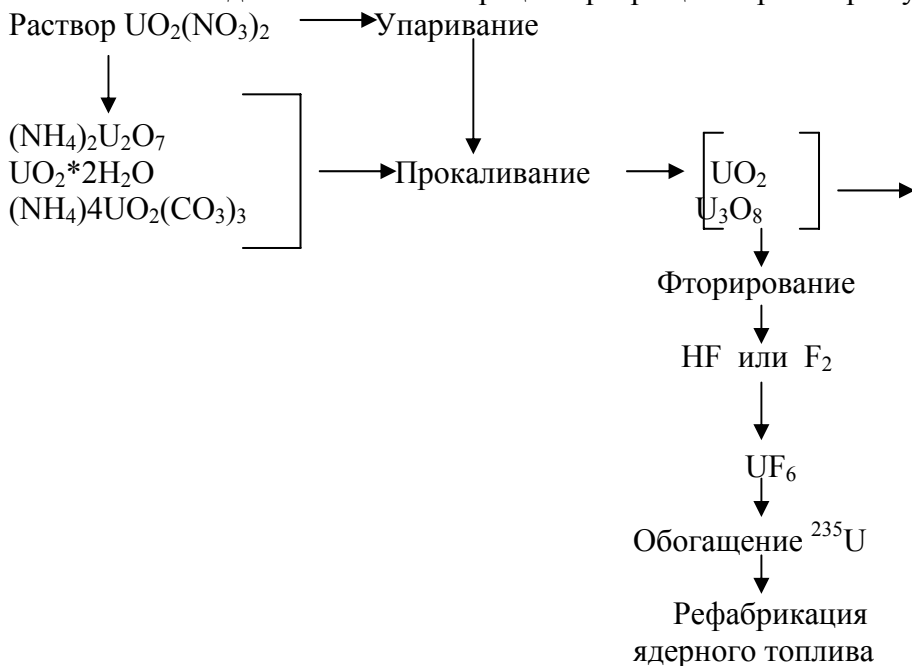
Возможны два варианта проведения экстракционных циклов в урановой ветви: с межцикловым упариванием, так как при этом на 30% сокращается общий объем растворов в экстракционной колонне и достигается более высокое насыщение экстрагента ураном (95 гU/л). Это должно способствовать очистке от рутения, циркония и ниобия. Упаривание реэкстракта урана при низкой концентрации азотной кислоты ($\leq 0,3M$) создает условия для образования неэкстрагируемых гидролизных форм циркония.

После первого цикла уран реэкстрагируется в водный раствор и проводится второй цикл очистки при более высоком насыщении экстрагента ураном (до 92-96%) и низкой кислотности. В этих условиях повышается очистка от нептуния, а также америция и кюрия, которые попадают преимущественно в водные сбросные растворы. Для улучшения очистки от плутония и нептуния добавляют азотную кислоту (предпочтительно в виде газообразной двуокиси азота) или другой восстановитель. Проведение двух циклов экстракционной очистки урана раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде ветви обеспечивает отделение нептуния от урана на 99%; плутония от урана на 97-98%; коэффициент очистки урана от циркония составляет $2 \cdot 10^3$, от рутения $5 \cdot 10^3$, от редкоземельных элементов более 10^4 , от технеция 2.

Окончательную очистку урана от продуктов деления, главным образом от циркония, проводят с помощью сорбции в колонне с силикагелем. Для этого органическую фазу после второго цикла очистки урана подают в сорбционную колонну, в верхней части которой собираются все нерастворимые примеси, так как колонна работает одновременно и как фильтр. Обычно на пути органического раствора ставят несколько попеременно действующих колонн с силикагелем, с тем чтобы, не прерывая процесса, проводить отмывку колонн от сорбированных β - и γ -активных веществ. Десорбирующим раствором служит щавелевая кислота, хорошо смывающая цирконий и ниобий. Уран после сорбционной очистки реэкстрагируют в водный раствор, который анализируют на чистоту, содержание урана и степень обогащения по ^{235}U .

Завершающая стадия аффинажа урана предназначается для перевода его в оксиды урана. Превращение водных растворов уранилнитрата в окислы возможно либо осаждением в виде перекиси уранила, оксалата уранила, уранилкарбоната аммония или ураната аммония с последующим их прокаливанием, либо прямым термическим разложением гексагидрата уранилнитрата. (Табл. 14).

Табл. 14. Последовательность операций превращения растворов уранилнитрата в конечные продукты



Свойства двуокиси урана зависят от методов ее получения, а такие свойства, как структура, отношение O/U, удельная поверхность и активность порошков, являются решающими при использовании

UO₂ для изготовления ТВЭЛов для ядерных реакторов. Денитрацию растворов уранилнитрата проводят в две стадии: упаривание раствора уранилнитрата с получением гексагидрата уранилнитрата и термическая обработка при 300-500°C упаренного на 70-100% продукта до трехоксида урана.

6.5.2 Плутониевая ветвь

Плутоний после отделения от основной массы урана подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, урана и других актиноидов до собственного фона по γ - и β -активности. В качестве конечного продукта на заводах стремятся получать двуокись плутония, а в дальнейшем в комплексе с химической переработкой планируется осуществлять и производство ТВЭЛов, что позволит избежать дорогостоящих перевозок плутония, требующих особых предосторожностей особенно при перевозке растворов нитрата плутония. Все стадии технологического процесса очистки и концентрирования плутония требуют особой надежности систем обеспечения ядерной безопасности, а также защиты персонала и предотвращения возможности загрязнения окружающей среды ввиду токсичности плутония и высокого уровня α -излучения. При разработке оборудования учитывают все факторы, которые могут вызвать возникновение критичности: массу делящегося материала, гомогенность, геометрию, отражение нейтронов, замедление и поглощение нейтронов, а также концентрацию делящегося вещества в данном процессе и др. Минимальная критическая масса водного раствора нитрата плутония равна 510 г (при наличии водяного отражателя). Ядерная безопасность при осуществлении операций в плутониевой ветви обеспечивается главным образом специальной геометрией аппаратов (их диаметр и объем) и ограничением концентрации плутония в растворе, которая постоянно контролируется в определенных точках непрерывного процесса.

Технология окончательной очистки и концентрирования плутония основывается на проведении последовательных циклов экстракции или ионного обмена и дополнительной аффинажной операции осаждения плутония с последующим термическим превращением его в двуокись. Завершающая стадия плутониевой ветви - денитрация растворов плутония, осуществляемая осаждением оксалатов или термической денитрацией.

Первый цикл экстракции в плутониевой ветви проводят с использованием в качестве экстрагента 30%-ного ТБФ в инертном разбавителе, керосине или н-додекане. Плутоний в реэкстракте после отделения от урана находится в трехвалентном состоянии, поэтому перед проведением следующего цикла экстракции его окисляют либо нитритом натрия, либо газообразными окислами азота, пропуская их противотоком в насадочной абсорбционной колонне, либо электрохимически. Методы окисления нитритом натрия и газообразными окислами азота несовершенны: применение нитрита натрия приводит к образованию соледержащих среднеактивных отходов, а применение окислов азота требует тщательной очистки как раствора плутония от нитрозных газов, которые в дальнейших операциях приводят к потерям плутония, так и отходящих газов при самой реакции окисления. Непрерывный процесс анодного окисления лишен указанных недостатков.

Водный раствор окисленного плутония поступает на экстракционный цикл, осуществляемый в трех экстракционных блоках: в первом идет экстракция плутония трибутилфосфатом и промывка, во втором - восстановительная реэкстракция плутония, в третьем - промывка плутониевого водного раствора трибутилфосфатом. В качестве восстановителя используют нитрат U(IV), нитрат гидразина или нитрат гидроксиламина. Очистку плутония от нептуния можно улучшить добавлением азотистой кислоты.

Водный раствор плутония после первого цикла очистки в плутониевой ветви снова окисляют и подают на следующий цикл экстракции, который проводят идентично предыдущему. Обычно технологическая схема включает операцию упаривания водного раствора нитрата плутония для его концентрирования. Упаривание слабокислых растворов плутония обуславливает его необратимую полимеризацию и отложение продуктов на стенках выпарного аппарата, что приводит к частым остановкам процесса. Операция упаривания раствора плутония требует предосторожности с точки зрения ядерной безопасности и коррозии аппаратуры. Избежать этих осложнений можно, используя безупрочный вариант экстракционной очистки и концентрирования плутония, так называемый рефлекс-процесс.

Процесс осуществляют в двухколоночном экстракционном цикле. В среднюю часть первой колонны подают исходный раствор плутония, подлежащий очистке и концентрированию. Снизу колонны поступает раствор ТБФ, сверху - водный промывной раствор. Промытый органический экстракт затем поступает во вторую колонну, где плутоний реэкстрагируется в водный раствор. Небольшую долю этого водного экстракта выводят из процесса как плутониевый продукт. Остальную же часть возвращают в процесс, смешивая с водным промывным раствором, поступающим в первую колонну сверху. При достижении динамического равновесия концентрация плутония в водном растворе, выходящем из второй колонны, в десятки раз больше, чем она была в простом традиционном цикле без возврата. Применение рефлекс-технологии повышает эффективность очистки плутония от продуктов деления и позволяет без упаривания получить концентрированные растворы плутония (40-50 г/л), пригодные для осуществления оксалатного осаждения плутония. В результате двух циклов экстракции с использованием 30%-ного раствора ТБФ с CCl₄

в плутониевой ветви достигается очистка от циркония 2000 раз, от рутения 10000 раз, от РЗЭ в 50000 раз. Для получения достаточной очистки плутония при переработке глубоковыгоревшего топлива добавляют еще один, третий экстракционный цикл в ветви плутония (экстрагент - третичные амины).

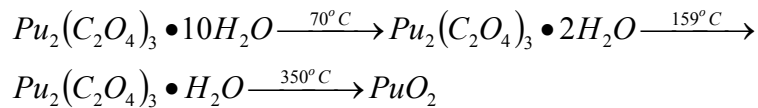
Эффективным методом концентрирования плутония является ионный обмен, т. к. кроме концентрирования плутония он обеспечивает дополнительную очистку продукта. Используют сильноосновные аниониты (Дауэкс-1, А-17). Однако радиационная стойкость ионообменных смол позволяет использовать их лишь в условиях, когда интегральная доза облучения не превышает 100 Мрад.

Двуокись плутония можно получать осаждением пероксида Pu(III) или оксалата Pu(III) и Pu(IV) с последующим прокаливанием этих соединений. Оксалатное осаждение - наиболее распространенный способ денитрации плутония. Для типового перерабатывающего завода мощностью около 1500 т/год установка отверждения плутония должна быть рассчитана на получение 15 т плутония в год. Удельная поверхность порошка PuO₂ сильно зависит от удельной поверхности осадка оксалата плутония, поэтому при осаждении оксалата контролируют кислотность исходного раствора, концентрацию щавелевой кислоты и скорость ее добавления, скорость перемешивания, валентность плутония, продолжительность и температуру процесса осаждения.

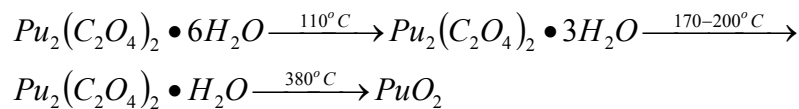
Осаждение оксалата Pu(IV) осуществляется добавлением в раствор Pu(NO₃)₄ щавелевой кислоты при температуре 50-60°C. Кислотность раствора и валентности плутония корректируют добавлением азотной кислоты, воды и перекиси водорода к исходному раствору. Образовавшийся оксалат плутония промывают и фильтруют на вращающихся вакуумных фильтрах. Маточные растворы, в которых содержится плутоний, концентрируют и возвращают в цикл в аппарат корректировки. Суспензию оксалата плутония [Pu(C₂O₄)₂·H₂O] с фильтра направляют на сушку и прокаливание. Прокаливание осуществляют при температуре 300-400°C в шнековой печи, имеющей ядернобезопасные размеры.

Термическое разложение оксалатов плутония происходит по схемам:

Для Pu(III)



Для Pu(IV)



На физические характеристики порошка PuO₂ влияют условия прокаливании: толщина слоя осадка в реакторе, время, температура и атмосфера прокаливании. Повышение температуры прокаливании способствует увеличению удельной поверхности порошка и снижению его химической активности. Оптимальной температурой прокаливании считают 750°C, при этом удельная поверхность возрастает до 25-35 м²/г.

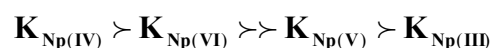
Двуокись плутония поступает в установку кондиционирования, где ее подвергают прокаливанию, дроблению, просеиванию, комплектованию партий и упаковке.

Для изготовления смешанного уран-плутониевого топлива целесообразен метод химического соосаждения урана и плутония, позволяющий достичь полной гомогенности топлива. Такой процесс не требует разделения урана и плутония при переработке отработавшего топлива. В этом случае смешанные растворы получают при частичном разделении урана и плутония вытеснительной реэкстракцией. Таким способом можно получать (U, Pu)O₂ для легководных ядерных реакторов на тепловых нейтронах с содержанием PuO₂ около 3%, а также для реакторов на быстрых нейтронах с содержанием PuO₂ примерно 20%.

6.5.3 Выделение и очистка нептуния

Значение, которое имеет ²³⁷Np как исходный материал для получения ²³⁸Pu, широко используемого в космической технике, в малой энергетике и в медицине, обуславливает необходимость извлечения нептуния при переработке выгоревшего ядерного топлива. В выгоревшем окисном топливе легководных реакторов содержится 230-430 г/т ²³⁷Np. В окислительно-восстановительных циклах процесса нептуний ведет себя иначе, чем уран и плутоний, из-за существенного различия стойкости этих элементов в одинаковых окислительных состояниях.

В исходном растворе топлива нептуний присутствует в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии. Экстрагируемость трибутилфосфатом для различных валентных форм имеет следующую последовательность:



Лабораторные методы. Нептуний (VI) экстрагируется вместе с ураном (VI) ТБФ, ТТА, метилизобутилкетонем, диэтиловым этилом и др. Первые три экстрагируют также и нептуний (IV). Для экстракции нептуния (IV) можно применить амины. Нептуний (V) экстрагируется 1-нитрозо-2-нафтолом и ТТА. Для разделения смеси нептуния, плутония и редкоземельных элементов проводят окисление плутония и нептуния горячим раствором бромата калия до Pu(VI) и Np(VI) и в присутствии нитрата кальция и алюминия в качестве высаливателей их экстрагируют метилизобутилкетонем. Затем нептуний и плутоний реэкстрагируют раствором нитрита натрия, осаждают в виде гидроокиси и растворяют их в азотной кислоте. Переводят плутоний с помощью сульфомата двухвалентного железа в Pu(III) и нептуний отделяют от него повторной экстракцией метилизобутилкетонем, содержащим трибутиламин.

Разделение нептуния и плутония может осуществляться хроматографией на анионитах из солянокислых растворов, содержащих Np(IV) и Pu(III). Последний не адсорбируется анионом. Восстановление плутония до Pu(III) достигается добавлением к солянокислому раствору Г. Выделение ²³⁹Np из облученной UO₂ может осуществляться растворением мишени в 8 М HNO₃, сорбцией на анионите, с последующей десорбцией 0,1М HNO₃.

Хлорирование смеси окислов нептуния и плутония четыреххлористым углеродом при 650° приводит к возгонке нептуния в виде NpCl₄, в то время как менее летучие хлориды плутония почти не возгоняются.

Промышленные методы. В первом цикле совместной очистке урана и плутония от продуктов деления нептуний распределяется так, что основная часть его попадает в поток с ураном и затем, в урановой ветви, в водный рафинат. В условиях экстракционной технологии, где возможно применение только быстропротекающих реакций и нежелательно введение новых реагентов, процессы окисления и восстановления нептуния должны быть проведены без значительного нарушения основного процесса разделения и очистки урана и плутония. Окислительно-восстановительный агент, оптимально отвечающий этим требованиям, - азотистая кислота. При ее использовании окислительное состояние нептуния и его поведение в экстракционных циклах определяют два фактора – отношение NO₂⁻/NO₃⁻.

Существуют два варианта извлечения нептуния в процессе переработки.

Первый вариант - нептуний полностью экстрагируется в первом цикле совместно с ураном и плутонием и затем отделяется в рафинаты в циклах экстракционной очистки урана и (или) плутония. В этом варианте используют **рефлекс-процесс**, т.е. закичивание нептуния в целях его накопления и концентрирования в экстракционном цикле с последующим его выводом. Прежде всего, нептуний переводят в экстрагируемое ТБФ шестивалентное состояние добавлением азотистой кислоты в экстракционно-промывной блок (колонну) первого цикла и повышением концентрации азотной кислоты до 3-4М. Азотистая кислота служит автокатализатором окисления Np(V) азотистой кислотой при достаточно высокой концентрации последней. Нептуний, вместе с ураном и плутонием, переходит в органическую фазу. Затем эту фазу добавляют гидразин, переводящий нептуний из шести в пятивалентное состояние и проводят реэкстракцию. Нептуний переходит в водную фазу. Очищенный раствор нептуния поступает на осаждение оксалата, которое проводят при 50°С из 1-4М HNO₃ в присутствии аскорбиновой кислоты и гидразина, стабилизирующих нептуний в четырехвалентном состоянии. Высушенный на воздухе оксалат нептуния прокачивают, постепенно повышая температуру от 150 до 550°С. Конечный продукт - двуокись нептуния. Конечным продуктом технологической схемы выделения нептуния может являться также очищенный, сконцентрированный упариванием раствор нитрата нептуния.

Второй вариант - нептуний в первом цикле выводят полностью в высокоактивный рафинат, из которого его затем извлекают экстракционным методом. В ходе процесса добавляют в питающий и промывные растворы избыток нитрита натрия, стабилизирующего нептуний в пятивалентном состоянии. В результате до 95% нептуния остается в водных высокоактивных отходах.

* * *

Развитие ядерной энергетики возможно лишь при реализации всех стадий **замкнутого** ядерного цикла, в том числе - переработки отработавшего топлива АЭС, т.е. при условии развития радиохимической промышленности. Создание сети АЭС требует вовлечения в ЯТЦ все большего количества делящихся материалов. Химическая переработка отработавшего ядерного топлива повышает его эффективность за счет выделения урана и плутония, т.е. повторного их использования в ядерных реакторах. Рецикл урана и плутония сокращает потребность в уране для легководных реакторов на 20-30%. Особенно большой эффект достигается при использовании плутония в реакторах-размножителях на быстрых нейтронах. Крупномасштабная ядерная энергетика возможна только на основе реакторов на быстрых нейтронах, которые могут решить проблему обеспечения топливом, т.е. работу в режиме самообеспечения.

Обеспечению гарантий нераспространения ядерного оружия служат альтернативные технологические процессы, например **СIVEX-процесс**, в котором плутоний ни на одной из стадий процесса не отделяется полностью от урана и продуктов деления, что значительно затрудняет возможность его использования во взрывных устройствах.

Для повышения экологичности переработки ОЯТ разрабатываются неводные технологические процессы, в основе которых лежат различия летучести компонентов перерабатываемой системы (дистилляционные процессы), фракционная кристаллизация из расплавов, экстракция расплавами солей, сорбция при высокой температуре на неорганических сорбентах, зонная плавка и т.д. Наиболее детально изучена газофторидная схема, основанная на фракционной отгонке летучих фторидов шестивалентных урана и плутония и образовании нелетучих фторидов четырехвалентного плутония и основной массы продуктов деления. Преимущества неводных процессов заключаются в их компактности, в отсутствии сильных разбавлений и образовании больших объемов жидких радиоактивных отходов, в меньшем влиянии процессов радиационного разложения. Образующиеся отходы находятся в твердой фазе и занимают значительно меньший объем.

В настоящее время прорабатывается вариант организации АЭС, при котором на станции строятся не одинаковые блоки (например, три однотипных блока на тепловых нейтронах), а разнотипные (например, два тепловых и один быстрый реактор). Сначала обогащенное по урану-235 топливо сжигается на тепловом реакторе (с образованием плутония), затем ОЯТ топливо перемещается в быстрый реактор, в котором за счет возникшего плутония перерабатывается уран-238. После окончания цикла использования, ОЯТ подается на радиохимический завод, который расположен непосредственно на территории АЭС. Завод не занимается полной переработкой топлива: он ограничивается выделением из ОЯТ только урана и плутония (путем отгонки шестифтористых фторидов этих элементов). Выделенные уран и плутоний идут на изготовление нового смешанного топлива, а оставшееся ОЯТ идет или на завод по выделению полезных радионуклидов, или на захоронение.

Развитие радиохимической промышленности, воспроизводство и рециклирование ядерного топлива, сокращение времени пребывания его во внешнем топливном цикле будут способствовать развитию крупномасштабной ядерной энергетики.