

УДК 546.799

## Экстракция актиноидов из их диоксидов сверхкритическим и жидким диоксидом углерода, содержащим аддукт три-*n*-бутилфосфата с азотной кислотой

Ю. М. Куляко, А. Ю. Шадрин, Б. Ф. Мясоедов

*ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ КУЛЯКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий сектором анализа и выделения изотопов лаборатории радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: химия актиноидов и радиохимия. E-mail kulyako@geokhi.ru*

*АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ ШАДРИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, сектора 703 ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Область научных интересов: радиохимия и сверхкритическая флюидная экстракция.*

*194021 Санкт-Петербург, 2-ой Муринский просп., д. 28, НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», тел. (812)247-58-45, факс (812)247-80-95, E-mail shadrin@atom.nw.ru*

*БОРИС ФЕДОРОВИЧ МЯСОЕДОВ — академик РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией радиохимии ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: общие вопросы радиохимии, аналитическая химия актиноидов, обращение с радиоактивными отходами, радиоэкология.*

*119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)237-80-81, факс (095)938-20-54, E-mail bf@geokhi.ru*

### Введение

Извлечение и очистка U и Pu — ключевой химический процесс переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций (АЭС). Для этих целей в промышленных масштабах используют ПУРЕКС-процесс, в котором ОЯТ растворяется в азотной кислоте, а затем U и Pu экстрагируют раствором ТБФ в органических разбавителях [1, 2]. Недостатком ПУРЕКС-процесса является образование при переработке ОЯТ больших объемов вторичных жидких (водных и органических) высокорadioактивных отходов (ЖРО). Поэтому поиск новых альтернативных технологий для переработки ОЯТ, способных исключить или минимизировать образование вторичных ЖРО, следует рассматривать, как одну из важнейших задач радиохимии.

Рассмотрена возможность использования сверхкритического (СК) CO<sub>2</sub> в процессе извлечения урана из его оксидов [3, 4] прямым растворением оксидного ядерного топлива в СК-CO<sub>2</sub>, содержащем реагент, способный образовывать растворимые в СК-CO<sub>2</sub> комплексы с U и Pu — основными компонентами ОЯТ. Сверхкритический CO<sub>2</sub> — «зеленый растворитель», мало токсичен и экологически безопасен. Он дешев, доступен в чистом виде в больших количествах и обладает приемлемыми для промышленности критическими параметрами ( $T = 31,3$  °C,  $P = 72,8$  атм,  $\rho = 0,47$  г/см<sup>3</sup>) [5]. Основным достоинством СК-CO<sub>2</sub> является то, что после его использования в качестве растворителя он может быть выведен из системы в газообразном состоянии. Известно также, что UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> образует растворимые в СК-CO<sub>2</sub> комплексы со многими

органическими реагентами, включая ТБФ и β-дикетоны [6—8]. Была показана возможность экстракции лантаноидов из их оксидов с использованием СК-CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ с HNO<sub>3</sub> [9]. Однако во всех описанных работах степень извлечения элементов не превышала 40%.

В ГЕОХИ РАН и в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина проводят интенсивные исследования по экстракции металлов сверхкритическим и жидким диоксидом углерода [10—17].

### Условия эксперимента

В исследованиях по извлечению актиноидов из их диоксидов СК и жидким CO<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ—HNO<sub>3</sub>, использовали коммерческие образцы диоксидов [11]. Для исследований по извлечению актиноидов из твердых растворов NpO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, AmO<sub>2</sub> и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в матрице UO<sub>2</sub> образцы готовили соосаждением с оксалатами из кислых растворов U(IV) в смеси с необходимыми актиноидами и европием. Прокаливание полученных смешанных оксалатов U-Pu, U-Np, U-Am, U-Np-Pu и U-Pu-Eu до твердых растворов их диоксидов проводили в стеклографитовых тиглях в атмосфере Ag<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> при 850 °C в течение 8 ч. Примерно половина образца твердого раствора U-Pu-Eu была подвергнута дополнительному прокаливанию при 1200 °C также в течение 8 ч, для моделирования температурных условий в тепловыделяющих элементах в ядерном реакторе, где температура достигает 1200 °C. Экспериментальная установка, техника приготовления аддукта ТБФ—HNO<sub>3</sub> и методика выполне-

ния экспериментов были описаны в работах [10, 11]. Типы и состав полученных твердых растворов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав приготовленных образцов твердых растворов оксидов актиноидов и европия в  $UO_2$

Состав твердого раствора	Содержание оксида, % (масс.)
$UO_2$	89,3
$AmO_2$	10,7
$UO_2$	95,0
$NpO_2$	5,0
$UO_2$	95,0
$PuO_2$	5,0
$UO_2$	69,95
$PuO_2$	25,0
$Eu_2O_3$	5,0
$AmO_2$	0,05
$UO_2^*$	98,7
$PuO_2$	0,8
$NpO_2$	0,5
$UO_2^{**}$	79,5
$PuO_2$	18,9
$NpO_2$	1,6

\* Имитатор топлива реакторов ВВЭР с низким содержанием плутония (смесь В).

\*\* Имитатор МОХ топлива реакторов БН с высоким содержанием плутония (смесь Б).

Полученные порошкообразные твердые растворы диоксидов U-Pu диагностировали методом рентгенофазового анализа, используя автоматизированный дифрактометрический комплекс (дифрактометр ДРОН-3М—интерфейс—ПК IBM PC/AT). Рентгеновские спектры получали на отфильтрованном излучении медного катода. Математическая обработка, графическое представление результатов эксперимента

и идентификация вещества осуществлены с помощью комплексной программы математического обеспечения (TRFA), включающей банк картотеки стандартов JCPDS. Результаты рентгенофазового анализа, представленные в табл. 2, однозначно свидетельствуют о том, что во всех случаях матрицей твердых растворов оксидов является диоксид урана. Параметры элементарных ячеек для образцов № 1, № 2 и № 3 оказываются равными 5,4703 Е, 5,4232 Е и 5,4421 Е соответственно. Данные сравнения для эталона  $UO_2$  взяты из базы данных PDF-2 (JCPDS-ICDD, 1999). В соответствии с ними  $a(E) = 5,4704 - 0,0935x$  для  $UO_{2+x}$  при 25 °С. Увеличение содержания плутония в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 приводит к существенному уменьшению параметра элементарной решетки  $UO_2$ . В то же время дополнительное прокаливание образца № 3 при температуре 1200 °С приводит к увеличению этого параметра. Потенциально эти изменения в величине параметра элементарной решетки могут влиять на процессы растворения диоксидов актиноидов при проведении СКЭ.

**Экстракция актиноидов из их диоксидов сверхкритическим диоксидом углерода, содержащим аддукт три-*n*-бутилфосфата с азотной кислотой**

Из данных табл. 3 и 4 видно, что уран практически количественно извлекается из всех исследованных оксидов. Исследование спектрофотометрическим методом показало, что уран в растворе-сборнике целевого продукта, находится в степени окисления +6 (рис. 1). Следовательно, на первой стадии экстракции урана(IV) он окисляется до шестивалентного состояния азотной кислотой, находящейся в составе аддукта ТБФ— $HNO_3$ . Далее образуется хорошо растворимый в фазе СК- $CO_2$  комплекс  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ . Окисления Np(IV) и Pu(IV) в этих условиях не происходит. Поэтому степень извлечения Pu, Np, и Th из их индивидуальных оксидов и смеси их оксидов невелика.

Результаты по извлечению U, Np, Pu, Am и Eu из их твердых растворов диоксидов представлены в табл. 5. При СКЭ твердых растворов диоксидов U-Np, U-Am, U-Pu и U-Pu-Eu происходит практически полное извлечение и перенос в принимающий раствор Np, Pu, Am и Eu. Показано что в растворе-сборнике

Таблица 2

Межплоскостные расстояния  $d(\text{Å})$  и относительные интенсивности (Int) эталонной дифрактограммы  $UO_2$  и найденные параметры для образцов твердых растворов оксидов U-Pu

Эталонные данные для $UO_2$		U-Pu(5%) (№ 1), $T = 850\text{ °C}$		U-Pu(25%)-Eu (№ 2) $T = 850\text{ °C}$		U-Pu(25%)-Eu (№ 3) $T = 1200\text{ °C}$	
$d(\text{Å})$	Int, %	$d(\text{Å})$	Int, %	$d(\text{Å})$	Int, %	$d(\text{Å})$	Int, %
3,156	100,0	3,154	100,0	3,135	100,0	3,147	100,0
2,733	34,7	2,729	44,4	2,716	50,0	2,725	50,0
1,932	40,9	1,934	56,4	1,920	70,0	1,927	70,0
1,648	35,0	1,649	63,6	1,636	70,0	1,642	70,0
1,578	7,6	1,579	18,4	1,570	10,0	1,572	20,0
1,366	5,0	1,368	14,2	1,359	10,0	1,361	10,0
1,254	11,5	1,255	29,9	1,245	30,0	1,249	30,0
1,222	8,5	1,224	23,4	1,214	20,0	1,217	20,0

Таблица 3

Результаты, полученные при извлечении актиноидов из их индивидуальных оксидов с использованием СК-СО<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ—ННО<sub>3</sub>.

T = 65 °С, P = 250 атм

Оксид	Взято актиноида, мг	Молярное соотношение Ап : комплекс	Коэффициент экстракции, (%)
UO <sub>2</sub>	61,5	1 : 50	>99
	334,4	1 : 10	90
	367,9 *	1 : 10	65
UO <sub>3</sub>	175,1	1 : 20	92
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	177,3	1 : 20	85
PuO <sub>2</sub>	8,1	1 : 250	<0,1
	50,1	1 : 50	<0,1
NpO <sub>2</sub>	5,6	1 : 250	<0,1
	55,0	1 : 50	<0,1
ThO <sub>2</sub>	52,9	1 : 50	<0,1

\* Неразмолотая таблетка оксидного уранового топлива

продукта экстракции Np и Pu присутствуют в состоянии окисления +4 (рис. 1). Это значит, что при контакте аддукта ТБФ—ННО<sub>3</sub> с твердыми растворами диоксидов актиноидов уран(IV) окисляется до урана(VI), что приводит к разрушению кристаллической структуры твердых растворов актиноидов и инициируется образование растворимых в СК-СО<sub>2</sub> комплексов Pu, Np, Am и Eu с аддуктом ТБФ—ННО<sub>3</sub>. В результате извлеченные актиноиды и европий переносятся СК-СО<sub>2</sub> в принимающий раствор-сборник.

Увеличение содержания плутония в матрице диоксида урана с 5 до 25% практически не влияет на относительный выход этих актиноидов в раствор сборник в процессе СКЭ твердых растворов их оксидов. Увеличение температуры прокалывания смешанного оксида U-Pu-Eu с 850 до 1200 °С также не влияет на относительный выход этих актиноидов в процессе СКЭ.

Таблица 4

Результаты, полученные при разделении U и Pu, Np и Th с использованием СК-СО<sub>2</sub>, содержащим аддукт ТБФ—ННО<sub>3</sub>. T = 65 °С, P = 250 атм. Молярное соотношение Ап : комплекс - 1 : 20

Смесь оксидов	Взято актиноида, мг	Коэффициент экстракции, %	Фактор разделения (S <sub>U</sub> /A <sub>n</sub> )
UO <sub>2</sub>	150,5	87	~1200
PuO <sub>2</sub>	37,4	<0,1	
UO <sub>2</sub>	120,6	91	~1400
NpO <sub>2</sub>	11,5	<0,1	
UO <sub>2</sub>	133,5	89	~1100
ThO <sub>2</sub>	58,5	<0,1	

Таблица 5

Результаты, полученные при растворении твердых растворов оксидов актиноидов в СК-СО<sub>2</sub>, содержащем аддукт ТБФ—ННО<sub>3</sub>.

V<sub>компл</sub> = 3 мл (0,01 моля), T = 65 °С, P = 250 атм

T, °С	Твердый раствор оксидов	Содержание, % (масс.)	Содержание металла в оксиде, мг	Коэффициент экстракции, %
850	AmO <sub>2</sub>	10,7	0,55	92
	UO <sub>2</sub>	89,3	4,56	98
850	NpO <sub>2</sub>	5,0	0,25	84
	UO <sub>2</sub>	95,0	4,70	93
850	PuO <sub>2</sub>	5,0	0,67	89
	UO <sub>2</sub>	95,0	14,60	93
850	PuO <sub>2</sub>	25,0	2,15	86
	UO <sub>2</sub>	69,95	6,14	94
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	0,43	93
	AmO <sub>2</sub>	0,05	0,004	86
1200	PuO <sub>2</sub>	25,0	3,91	89
	UO <sub>2</sub>	69,95	11,17	93
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	0,78	91
	AmO <sub>2</sub>	0,05	0,007	88

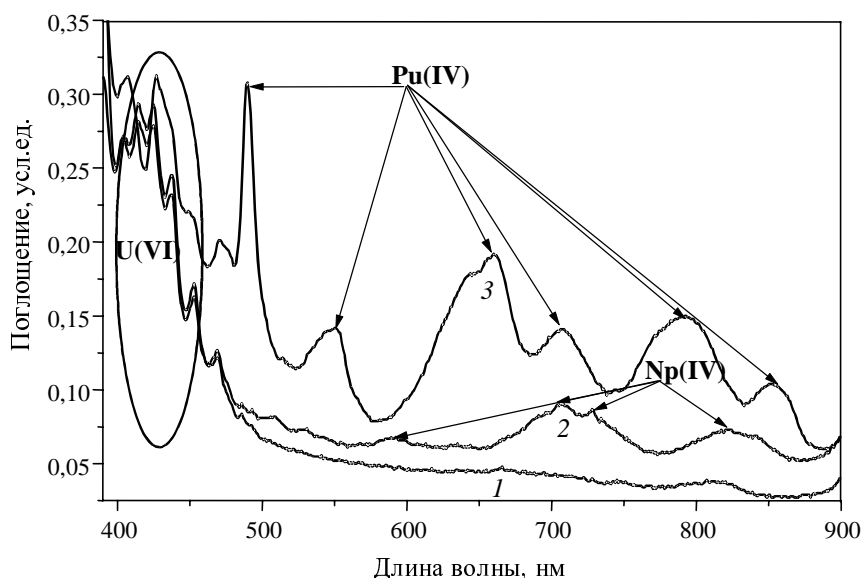


Рис. 1. Спектр раствора-сборника, полученного после СКЭ UO<sub>2</sub> (1), твердых растворов оксидов U-Np (2) и U-Pu (3)

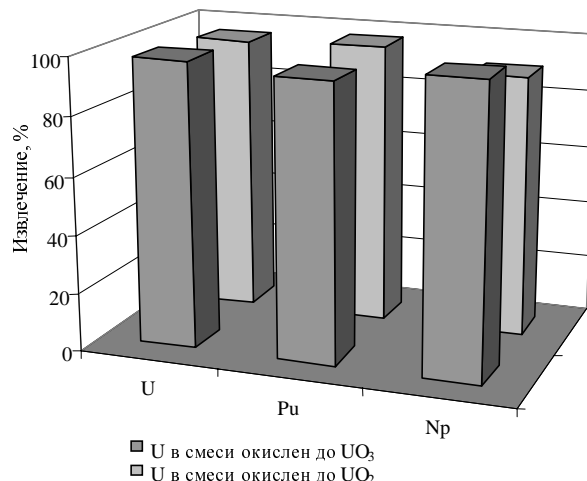
**Экстракция актиноидов аддуктом три-*n*-бутилфосфата с азотной кислотой в жидком диоксиде углерода из  $UO_2$  и  $UO_3$ , содержащих диоксиды  $Np$ ,  $Pu$**

Исследовано извлечение актиноидов из твердых растворов диоксидов  $U-Np-Pu$  — имитаторов топлива реакторов ВВЭР и БН (смеси В и Б, см. табл. 1) жидким  $CO_2$ , содержащим аддукт  $TBF-HNO_3$ . При этом исследовали влияние состояния окисления урана в его матрице, содержащей  $NpO_2$  и  $PuO_2$ . Для этого определенные порции смесей В и Б подвергали температурной обработке при  $\sim 350^\circ C$  в потоке диоксида азота. В результате  $UO_2$  переводили в  $UO_3$  и получали образцы смесей оксидов  $Np$  и  $Pu$  в матрице  $UO_3$ . Было установлено, что существенных различий в эффективности извлечения актиноидов из приготовленных образцов в зависимости от состояния окисления урана в матрице его оксида, а также в зависимости от содержания плутония в имитаторах топлива реакторов ВВЭР и БН не наблюдается (рис. 2 и 3).

Было проведено сравнение извлечения актиноидов из смесей их оксидов в матрице  $UO_3$  и показано, что давление и температура слабо влияют на эффективность извлечения актиноидов (табл. 6), так как растворяющая способность аддукта  $TBF-HNO_3$  мало зависит от давления и температуры.

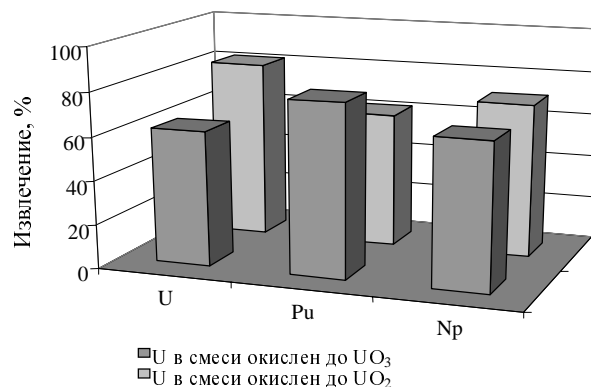
**Заключение**

Показано, что уран количественно экстрагируется СК- $CO_2$ , содержащим аддукт  $TBF-HNO_3$ , из всех оксидов:  $UO_2$ ,  $UO_3$  и  $U_3O_8$ . Установлено, что при взаимодействии аддукт  $TBF-HNO_3$  с  $UO_2$  происходит окисление  $U(IV)$  до  $U(VI)$  с последующим образованием растворимого в СК- $CO_2$  комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF$ . Уран может быть эффективно отделен от  $Pu$ ,  $Np$  и  $Th$  в ходе СКЭ механических смесей их оксидов. В противоположность механическим смесям, твердые растворы оксидов актиноидов количественно растворяются в СК- $CO_2$ , содержащем соединение  $TBF-HNO_3$ . В ходе СКЭ твердых растворов оксидов актиноидов,  $Pu$  и  $Np$  находятся в растворе-сборнике в состоянии окисления +4, тогда как  $U$  в растворе-сборнике присутствует только в состоянии окисления +6. В исследованных условиях увеличение содержания плутония в матрице диоксида урана с 5 до 25% практически не влияет на относительный выход



**Рис. 2. Извлечение актиноидов аддуктом  $TBF-HNO_3$  в жидкий  $CO_2$  из смесей оксидов  $Np$  и  $Pu$  с  $UO_2$  и  $UO_3$  с низким содержанием  $Pu$ .**

200 мг ОЯТ, 0,5 мл  $TBF-HNO_3$ ,  $[U] : [TBF] = 1 : 2$ , 70 атм.,  $25^\circ C$



**Рис. 3. Извлечение актиноидов аддуктом  $TBF-HNO_3$  в жидкий  $CO_2$  из смесей оксидов  $Np$  и  $Pu$  с  $UO_2$  и  $UO_3$  с высоким содержанием  $Pu$ .**

200 мг ОЯТ, 0,5 мл  $TBF-HNO_3$ ,  $[U] : [TBF] = 1 : 2$ , 70 атм.,  $25^\circ C$

Таблица 6

**Результаты, полученные при извлечении актиноидов из смеси оксидов  $Np$  и  $Pu$  в  $UO_3$  с высоким содержанием  $Pu$  растворами аддукта  $TBF-HNO_3$  в жидком и сверхкритическом  $CO_2$ .**

200 мг ОЯТ, 0,5 мл  $TBF-HNO_3$ ,  $[U]:[TBF] = 1:2$

Элемент	Давление, температура	Результаты последовательных экстракций, %					Твердый остаток, %
		1	2	3	4	5	
U	70 атм., $25^\circ C$	24 $\pm$ 10	45 $\pm$ 8	62 $\pm$ 8	79 $\pm$ 11	88 $\pm$ 13	11 $\pm$ 8
	250 атм., $70^\circ C$	47 $\pm$ 6	73 $\pm$ 7	83 $\pm$ 6	99 $\pm$ 6	99 $\pm$ 8	2 $\pm$ 8
Pu	70 атм., $25^\circ C$	21 $\pm$ 8	47 $\pm$ 13	79 $\pm$ 11	82 $\pm$ 10	87 $\pm$ 12	13 $\pm$ 11
	250 атм., $70^\circ C$	52 $\pm$ 7	68 $\pm$ 10	84 $\pm$ 9	90 $\pm$ 11	91 $\pm$ 8	10 $\pm$ 7
Np	70 атм., $25^\circ C$	18 $\pm$ 7	42 $\pm$ 6	67 $\pm$ 6	82 $\pm$ 8	89 $\pm$ 8	10 $\pm$ 7
	250 атм., $70^\circ C$	25 $\pm$ 9	37 $\pm$ 11	55 $\pm$ 10	77 $\pm$ 9	85 $\pm$ 8	10 $\pm$ 6

U и Pu в раствор-сборник в процессе СКЭ твердых растворов их оксидов. Увеличение температуры прокаливания твердого раствора смешанных оксидов U-Pu-Eu с 850 до 1200 °С также не влияет на относительный выход этих актиноидов в процессе СКЭ. Показано также, что растворы аддукта ТБФ—HNO<sub>3</sub> как в жидком, так и в сверхкритическом диоксиде углерода могут быть использованы для растворения смешанных оксидов актиноидов как с низким, так и с высоким содержанием плутония. Применение технологии СКЭ для переработки ОЯТ является весьма перспективным.

\* \* \*

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 02-03-33111 и НШ-1693.2003.3 и Федерального Агентства по атомной энергии РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of Actinide Elements. V. 1. 2<sup>nd</sup> Ed. Eds. J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman and Hall, 1986, p. 525.
2. Dennis I., Jeapes A. In: The Nuclear Fuel Cycle: From Ore to Waste. Ed. P. D. Wilson. Oxford University Press, UK, 1996, Ch. 7, p. 123.
3. Smart N.G., Phelps C.L., Wai C.M. Chem. Ber., 1998, Bd. 34, № 8, S. 34.
4. Shadrin A., Murzin A. e. a. 5th Meeting on Supercritical Fluids, 23—25 March 1998, Nice, France, 1998, Proc., p. 791—795.
5. Hawthorn S.B. Anal. Chem., 1990, v. 62, p. 633A.
6. Lin Y., Wai C. Ibid., 1994, v. 66, p. 1971.
7. Phelps C., Smart N.G. e. a. J. Chem. Educ., 1996, v. 73, p. 1163.
8. Phelps C. Recycling Uranium: Hello SFE, Goodbye PUREX? PhD Thesis. University of Idaho. Department of Chemistry, 1997.
9. Tomioka O., Enokida Y., Yamamoto I. J. Nucl. Sci. and Technol., 1998, v. 35, p. 515.
10. Trofimov T.I., Samsonov M.D., Lee S.C., Wai C.M., Myasoedov B.F. Mendeleev Commun., 2001, № 4, p. 129—130.
11. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Vinokurov S.E. e. a. J. Nucl. Sci. and Technol., 2002, Suppl. 3, p. 263—266.
12. Мурзин А.А., Бабаин В.А., Мурадымов М.З. и др. Радиохимия, 2002, т. 44, № 5, с. 423—427.
13. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов В.Ф. Mendeleev Commun., 2003, № 6, p. 15—16.
14. Shadrin A., Babain V., Romanovsky V., Starchenko V. J. Nucl. Sci. and Technol., 2002, v. 3, p. 267—269.
15. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов В.Ф. Радиохимия, 2003, т. 45, № 6, с. 86—87.
16. Бабаин В.А., Камачев В.А., Киселева Р.Н. и др. Там же, 2003, т. 45, № 6, с. 543—545.
17. Shadrin A., Murzin A., Babain V. Int. Symp. Super Green 2003, Nagoya University, Nagoya, Japan, November 9—12, 2003, Proc., p. 105—112.