

На правах рукописи

**Конников Андрей Валерьевич**

**Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного  
выделения актинидов из азотнокислых растворов**

02.00.14 – Радиохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Озёрск - 2018

Работа выполнена в Центральной заводской лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Производственном Объединении «Маяк» (ФГУП «ПО «Маяк»).

**Научный руководитель:**

**Тананаев Иван Гундарович**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, ФГУП «ПО «Маяк»

**Официальные оппоненты:**

**Косынкин Валерий Дмитриевич**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник АО «ВНИИХТ».

**Туранов Александр Николаевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института физики твердого тела РАН.

**Ведущая организация:**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

**Защита состоится**

14 июня 2018 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 201.007.03 на базе Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» по адресу: 194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., дом 28, Малый зал.

**С диссертацией можно ознакомиться** в библиотеке АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» и на сайте [www.khlopin.ru](http://www.khlopin.ru).

**Автореферат диссертации разослан**

\_\_\_ мая 2018 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 201.007.03,

кандидат химических наук

Мялочкин Дмитрий Леонидович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В настоящее время в ядерном топливном цикле при переработке образующихся азотнокислых растворов с целью извлечения урана и других ценных компонентов в качестве экстрагента практически повсеместно применяется ТБФ, который не может быть использован в чистом виде и требует введения в процесс вспомогательного компонента – разбавителя. Несмотря на широкое применение, «лёгкие» (класс парафинов) и «тяжёлые» (гексахлорбутадиен, ГХБД) разбавители не лишены недостатков. Первые – пожаровзрывоопасны, в них недостаточно хорошо растворяются сольваты ТБФ с рядом элементов, а ГХБД является чрезвычайно токсичным веществом (ПДК в воздухе рабочих помещений –  $0,0001 \text{ мг/м}^3$ ), запрещённым в производстве. Поэтому поиск новых приемлемых для промышленного использования разбавителей ТБФ являлся перспективной задачей, которая не была решена до начала наших исследований. В рамках настоящей работы мы обратили пристальное внимание на фторированные соединения, представляющие собой привлекательную альтернативу известным разбавителям вследствие их высокой химической устойчивости, малых токсичности, пожаровзрывоопасности, а также приемлемыми для жидкостной экстракции величинами плотности, вязкости и растворимости в воде. При этом особый интерес вызвали формали производных низших спиртов-теломеров  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ : тетрафторпропилового (формаль n1), октафторамилового спирта (формаль n2), их смесь (формаль 21), а также октафторамилгексафторпропиловый эфир (гексол-26)  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{HCFCF}_3$  как недорогие, доступные соединения, производимые отечественной промышленностью в больших количествах. Изучение их основных физико-химических, экстракционных и других свойств, а также возможности применения в качестве разбавителей ТБФ в экстракционном извлечении урана и трансурановых элементов из азотнокислых сред определили актуальность темы работы.

### **Цель работы**

- изучение основных физико-химических и экстракционных свойств формалей как производных соединений фторированных спиртов-теломеров в качестве разбавителей ТБФ в экстракционном процессе извлечения актинидов из азотнокислых растворов с последующей разработкой технологического процесса извлечения и очистки урана и внедрением на ФГУП «ПО «Маяк».

### **Задачи и направления работы**

- изучить основные физико-химические и экстракционные свойства растворов ТБФ во фторорганических разбавителях формалях n1, n2, 21 и гексоле-26 применительно к экстракционному извлечению актинидов из азотнокислых сред;

- исследовать радиационную стойкость экстракционной системы «ТБФ - фторированный разбавитель», включая влияние продуктов радиолиза на процессы коррозии нержавеющей стали;

- разработать процесс экстракционного извлечения урана из азотнокислых сред раствором ТБФ во фторорганическом разбавителе в динамическом режиме, адаптировав его на производстве ФГУП «ПО «Маяк».

### **Научная новизна работы**

- впервые предложена экстракционная система на основе раствора ТБФ в формале n2 как недорогого, доступного фторсодержащего соединения, производимого отечественной промышленностью, для экстракционного извлечения урана из азотнокислых сред;

- исследованы физико-химические (плотность, температура кипения, динамическая вязкость, скорость расслаивания фаз, растворимость в водных средах) и экстракционные по отношению к урану, плутонию, торию свойства раствора ТБФ в формале n2 в зависимости от соотношения объёма органической и водной фаз, концентрации экстрагента, извлекаемого металла и азотной кислоты;

- изучено влияние ионизирующего излучения на гидродинамические и экстракционные свойства раствора ТБФ в формале n2;

- определён порог поглощённой дозы (>370 кГр), ведущий к возможному коррозионному воздействию продуктами радиолиза раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 на оборудование из нержавеющей стали;

- разработан динамический режим процесса экстракционного извлечения урана раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 из азотнокислых сред на установке – каскаде с пульсационным перемешиванием фаз.

### **Практическая значимость работы**

- впервые разработана современная экстракционная технология, основанная на использовании растворов ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 для извлечения урана из азотнокислых сред, которая, удовлетворяя основным требованиям радиохимической промышленности, была проверена и в 2011 г. внедрена на ФГУП «ПО «Маяк».

- внедрение разработанной технологии, использующейся в штатном режиме на ФГУП «ПО «Маяк» по настоящее время, позволило отказаться от экологически опасного разбавителя ГХБД, улучшив санитарную обстановку в производственных помещениях при сохранении качества получаемого материала.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- результаты исследования основных физико-химических и гидродинамических свойств растворов ТБФ во фторорганических разбавителях на основе производных низших спиртов-теломеров, их смеси и эфира;

- величины коэффициентов распределения тория(IV), урана(VI), плутония(IV) при экстракции растворами ТБФ в формале n2 из азотнокислых сред в зависимости от состава экстракционной системы и условий протекания процесса;

- пороги радиационного воздействия на экстракционную систему «40% ТБФ - формаль n2» применительно к её гидродинамическим, экстракционным и коррозионным свойствам;

- оптимальный состав экстракционной системы «ТБФ – формаль n2» для динамического экстракционного процесса извлечения урана из азотнокислых растворов в промышленном варианте.

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в виде 3 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, патента РФ, а также были представлены на российских или международных конференциях: Вторая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озёрск, 2006), Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006» (г. Дубна, 2006), Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодёжь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (г. Северск, 2008), Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009» (г. Москва, 2009), Седьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012» (г. Димитровград, 2012), 17<sup>th</sup> Radiochemical conference (Marianske Lazne, Czech Republic, 2014).

### **Структура и объём работы**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части проведения экспериментов и анализа, трёх экспериментальных глав, а также заключения, изложенных на 130 страницах машинописного текста. Список литературы содержит 110 наименований. Работа содержит 38 таблиц и 17 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** (литературный обзор) Рассмотрены существующие системы классификации экстракционных процессов, выделены основные типы реакций

экстракции. Приводятся классификация, описание, особенности использования экстрагентов и разбавителей, применяемых в экстракционных процессах, требования предъявляемые к ним. Рассмотрены различные подходы к описанию влияния разбавителей на экстракционную способность экстрагента. Приведён обзор разбавителей ТБФ, испытанных и используемых в промышленных масштабах на заводах некоторых стран, в частности, на ФГУП «ПО «Маяк». Затронут вопрос нарушения гидродинамики экстракционных процессов за счёт образования на границе раздела фаз органического и водного растворов стабилизированных эмульсий. Значительное внимание уделено радиационно-химической устойчивости экстракционных систем. Обсуждены методы и способы регенерации экстракционных систем на основе растворов ТБФ в разбавителях. Представлены фторированные разбавители в качестве привлекательной альтернативы известным разбавителям.

**Во второй главе** (методическая часть) описаны материалы и реагенты, способы их подготовки к работе, применявшиеся приборы, методики проведения экспериментов, анализа растворов. Приведены описания установки «Исследователь» с гамма-источником  $^{60}\text{Co}$  для изучения радиационной устойчивости экстрагента, лабораторных экстракционных установок.

**В третьей главе** представлены результаты определения гидродинамических и экстракционных свойств системы ТБФ – фторированный разбавитель.

Определены основные физико-химические свойства исследуемых фторорганических соединений (таблица 1).

Таблица 1 - Плотность, температура кипения, динамическая вязкость растворов ТБФ в исследуемых разбавителях и индивидуальных компонентов

Система	Плотность при температуре 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения при давлении 760 мм рт. ст., °С	Динамическая вязкость при температуре 20 °С, мПа·с
формаль n1	1,479	172	4,97
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n1	1,325	н.о.	4,88
формаль n2	1,664	222	13,40
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2	1,447	н.о.	11,23
формаль 21	1,609	210	10,60
гексол-26	1,679	146	2,76
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26	1,455	н.о.	5,50
ГХБД	1,674	215	3,26
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД	1,465	н.о.	3,65
ТБФ	0,977	289	3,78
н.о. – значение параметра не определяли.			

Плотность и вязкость являются основными показателями, определяющими гидродинамические параметры системы, в частности, скорость разделения фаз. Для относительного сравнения рассматриваемых соединений по основным физико-химическим константам (таблица 1) рассчитывали отношение плотности к вязкости для каждого индивидуального вещества. Приблизительно равными величинами отношения плотности к вязкости обладают ГХБД и гексол-26. Наименьшей величиной отношения плотности к вязкости, отличающейся приблизительно в 4,2 раза по сравнению с ГХБД и гексолом-26, обладает



формаль n2. Формаль n1 и формаль 21 занимают промежуточное положение. Разница между отношениями плотности к вязкости уменьшается для растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2, гексоле-26, ГХБД по сравнению с индивидуальными компонентами. Величина отношения плотности к вязкости для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2 приблизительно в 3,1 раза меньше по сравнению с раствором ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД и в 2,0 раза меньше по сравнению с раствором ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26. Можно ожидать, что скорости разделения фаз при использовании формали n2 в экстрагенте будут несколько ниже, чем при использовании ГХБД и гексола-26.

Следует заметить, что рассматриваемые соединения обладают относительно близкими физико-химическими параметрами.

Относительную оценку летучести провели в сравнении скорости испарения исследуемых веществ и практически применяемого. Для определения относительной скорости испарения разбавителей образцы помещали в чашку Петри, оставляли на воздухе в вытяжном шкафу при линейной скорости потока воздуха (2 - 4) м/с и определяли убыль массы разбавителя через определённые промежутки времени (таблица 2).

Таблица 2 - Относительная скорость испарения разбавителей на воздухе при температуре (23±2) °С В процентах

Соединение	Убыль массы разбавителя от его исходной массы при времени выдержки, ч				
	2	5	21	24	48
ГХБД	3,8	11,0	30,5	37,8	64,1
формаль n1	16,5	28,8	72,2	82,1	99,4
формаль n2	1,2	1,8	4,0	4,8	11,8
формаль 21	4,7	12,3	27,0	31,2	35,2
гексол-26	17,3	30,1	75,5	86,8	99,6

Очевидно, что скорость испарения рассматриваемых фторорганических соединений отражает некоторую зависимость от индивидуальной температуры

кипения. Формаль n2, имея более высокую температуру кипения из представленных соединений, является менее летучим веществом, скорость его испарения приблизительно в 6 раз ниже скорости испарения ГХБД при относительно равных температурах кипения. Вероятно, в данном случае существенную роль в наблюдаемом эффекте играет внутреннее взаимодействие молекул в веществе. При этом скорость испарения гексола-26 с самой низкой температурой кипения приблизительно в 15 раз выше скорости испарения формаля n2.

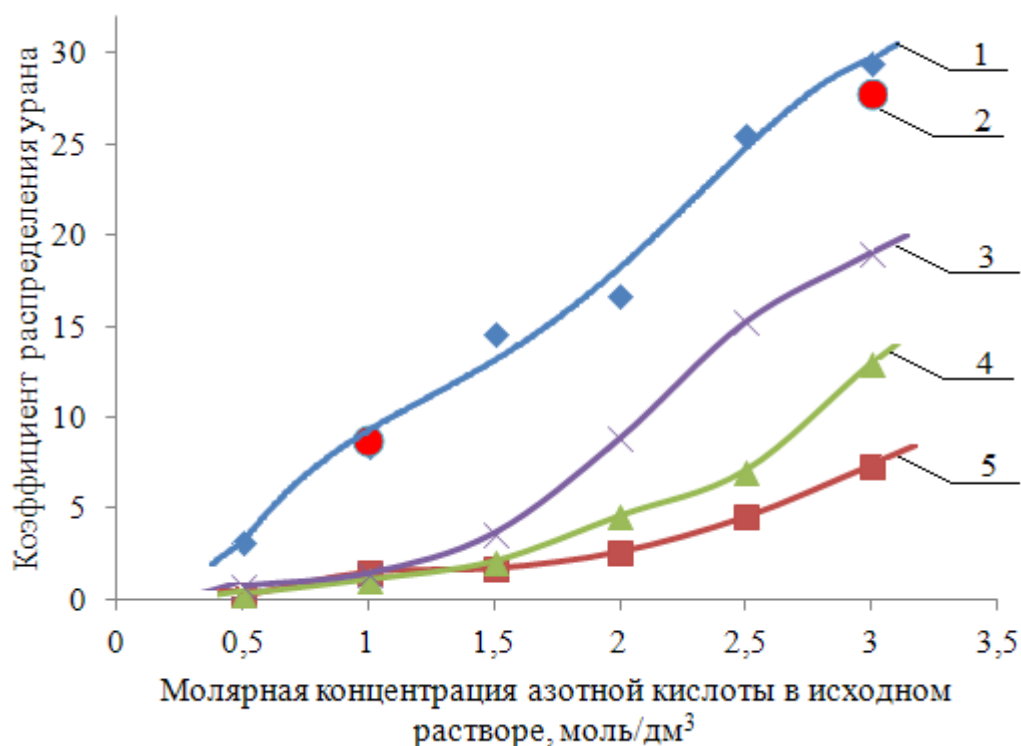
Согласно полученным результатам система ТБФ в формале n2 при относительно близких физико-химических параметрах по сравнению с рассматриваемыми системами имеет преимущество в более длительном сохранении стабильного состава с точки зрения летучести. Снятые инфракрасные спектры растворов ТБФ в исследуемых разбавителях свидетельствуют о том, что формаль n2 менее всего склонен к образованию ассоциированного комплекса с ТБФ. Следовательно, наименьшее снижение активности ТБФ будет характерно для системы ТБФ – формаль n2.

Таким образом, предпочтение отдано системе с наиболее подходящими характеристиками на основе формаля n2.

Изучена зависимость коэффициентов распределения урана при его извлечении из растворов с массовой концентрацией урана  $(5,0 \pm 0,1)$  г/дм<sup>3</sup> в растворы ТБФ с объёмной долей от 30 до 50 % в формале n2 от концентрации азотной кислоты в исходном растворе (рисунок 1).

Показано, что при повышении концентрации азотной кислоты в исходном растворе и объёмной доли ТБФ в растворе формаля n2 коэффициенты распределения урана увеличиваются. Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании известных разбавителей ТБФ. Следует отметить снижение экстракционной способности идентичных растворов ТБФ в формале n2 по сравнению с растворами ТБФ в инертных разбавителях, в том числе в ГХБД. Вероятно, полярные молекулы рассматриваемого фторорганического соединения ко-

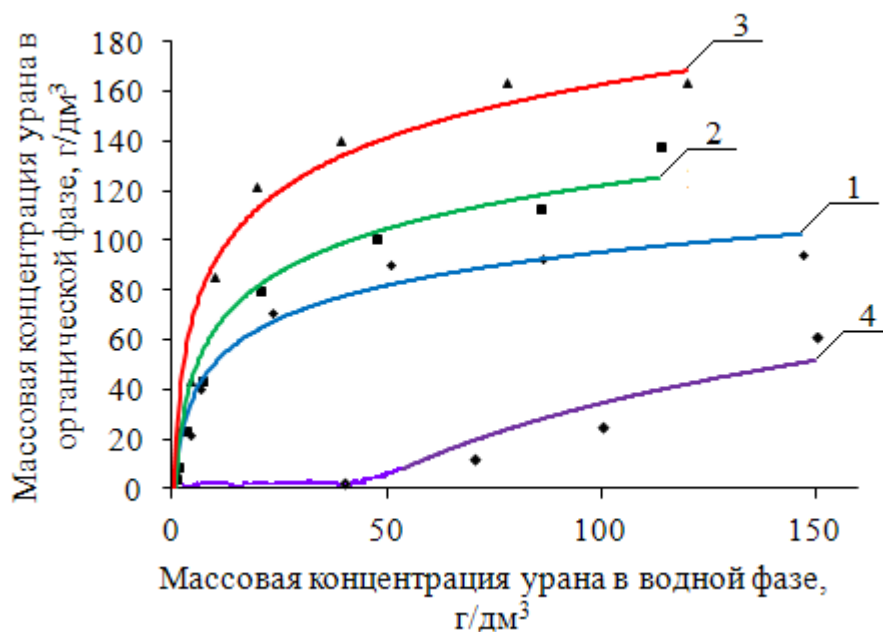
ординируются с функциональной группой ТБФ и, экранируя её, снижают сольватирующую способность. Однако, коэффициенты распределения урана достаточно высокие, что позволяет сделать вывод о возможности использования раствора ТБФ в формале n2 в экстракционном процессе извлечения урана из азотнокислых растворов.



- 1 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД;
- 2 – раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в керосине;
- 3 - раствор ТБФ с объёмной долей 50 % в формале n2;
- 4 - раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2;
- 5 - раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2.

**Рисунок 1 - Зависимость коэффициентов распределения урана при его извлечении в раствор ТБФ в разбавителях от концентрации азотной кислоты в исходном растворе**

На рисунке 2 представлены изотермы экстракции урана растворами ТБФ в формале n2 при равновесной молярной концентрации азотной кислоты в водной фазе  $(3,0 \pm 0,1)$  моль/дм<sup>3</sup> при температуре  $(20 \pm 1)$  °С.



- 1 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2;
- 2 – раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2;
- 3 - раствор ТБФ с объёмной долей 50 % в формале n2;
- 4 – раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в хлороформе.

**Рисунок 2 - Изотермы экстракции урана растворами ТБФ в формале n2 при равновесной концентрации азотной кислоты в водной фазе (3,0±0,1) моль/дм<sup>3</sup>**

Экстракционная способность трибутилфосфата в хлороформе существенно ниже по сравнению с растворами ТБФ в формале n2. Для растворов ТБФ с объёмными долями 30, 40, 50 % в формале n2 при равновесной молярной концентрации азотной кислоты в водной фазе 3,0 моль/дм<sup>3</sup> в органической фазе была достигнута максимальная массовая концентрация урана, равная 95, 120, 160 г/дм<sup>3</sup>, соответственно.

В процессе определения сольватного числа соединения, образующегося при взаимодействии нитрата уранила с раствором ТБФ в формале n2, установлено, что формаль n2, в отличие от инертных разбавителей, оказывает влияние на процесс экстракции урана ТБФ. Вероятно, как уже отмечалось выше, поляр-

ные молекулы формала n2 координируются с функциональной группой ТБФ и, экранируя её, снижают сольватирующую способность. Не отмечено образования осадков или третьей фазы при массовой концентрации урана в органической фазе от 90 до 160 г/дм<sup>3</sup>, то есть обеспечивается растворимость получающихся сольватов.

Изучена реэкстракция урана из растворов ТБФ в формале n2. Установлено, что снижение экстракционной способности растворов ТБФ в формале n2 по сравнению с растворами ТБФ в ГХБД является преимуществом формала n2 перед ГХБД на операции реэкстракции урана, поскольку значительно облегчает проведение процесса и даёт возможность получать концентрированные реэкстракты урана при комнатной температуре.

Для обеспечения эффективного извлечения урана по результатам проведённых исследований предпочтение отдано системе ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2. Дальнейшее увеличение объёмной долей ТБФ в формале n2 повышает вероятность инверсии фаз.

Проведены эксперименты по извлечению азотной кислоты раствором ТБФ в формале n2. Установлено, что для раствора ТБФ в формале n2 наблюдается аналогичная зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от её концентрации в исходном растворе, как и для раствора ТБФ в углеводородном разбавителе. Формаль n2 не оказывает существенного влияния на экстракцию азотной кислоты.

Для раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 было изучено распределение плутония между водной и органическими фазами при различных концентрациях плутония и азотной кислоты в исходном растворе (таблица 3).

Коэффициенты распределения плутония с ростом массовой концентрации плутония в экстракте уменьшаются вследствие уменьшения свободной доли ТБФ в экстрагенте при извлечении плутония в органическую фазу, но остаются достаточно высокими, что позволяет сделать вывод о возможности использова-

ния раствора ТБФ в формале n2 для извлечения плутония из растворов азотной кислоты с высокой концентрацией плутония.

Таблица 3 – Коэффициенты распределения плутония и азотной кислоты при извлечении плутония раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 из азотнокислых растворов

Массовая концентрация плутония в исходном растворе, г/дм <sup>3</sup>	Коэффициент распределения при концентрации азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм <sup>3</sup>					
	3,0		4,0		5,0	
	плутония	азотной кислоты	плутония	азотной кислоты	плутония	азотной кислоты
5,2	8,0	0,15	15,8	0,19	22,5	0,18
10,3	7,4	0,15	15,7	0,18	20,0	0,17
20,4	6,8	0,14	14,3	0,18	19,0	0,17
31,1	6,4	0,13	12,8	0,17	15,1	0,14
40,8	6,3	0,11	11,8	0,13	14,2	0,12

Была изучена зависимость коэффициентов распределения тория при его извлечении в растворы ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 от концентрации азотной кислоты в исходном растворе. Кроме этого, рассмотрено поведение тория в случае присутствия в системе урана (таблица 4). Концентрация тория и урана в исходном растворе составляла 0,1 и 50 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. Повышение концентрации азотной кислоты в водной фазе способствует увеличению коэффициентов распределения тория. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об очевидном снижении экстракционной способности экстрагента по отношению к торью в присутствии урана. Для раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 в области концентраций азотной кислоты от 2 до 3 моль/дм<sup>3</sup> коэффициенты распределения тория не превышают 1,0, тогда как уран при данных условиях извлекается достаточно эффективно (коэффициент распределения урана изменяется в пределах от 2,6 до 6,0), что позволяет обеспечить очистку урана от тория.

Таблица 4 - Зависимость коэффициентов распределения тория от концентрации азотной кислоты и урана в исходном растворе

Молярная концентрация азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм <sup>3</sup>	Коэффициент распределения		
	тория		урана
	в отсутствии урана	в присутствии урана	
0,05	0,07	-	-
0,5	0,07	-	-
1,0	0,15	-	-
2,0	0,35	0,14	2,61
3,0	1,15	1,02	5,96
4,0	2,29	1,55	10,3
5,0	4,65	3,50	15,4

**В четвёртой главе** представлены результаты по изучению радиационной устойчивости экстрагента ТБФ в формале n2.

Изучено влияния дозы  $\gamma$ -излучения, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные по отношению к урану, торию и плутонию свойства. Эксперименты по радиационной устойчивости экстрагента на основе разбавителя формаль n2 проводили на установке «Исследователь» с гамма-источником <sup>60</sup>Со при мощности дозы 0,57 Гр/с. Облучение осуществляли в статических условиях при комнатной температуре, на воздухе, без перемешивания.

В облучённых до определённых поглощённых доз (ПДИ) образцах экстрагента определяли накопление кислых продуктов радиолиза ТБФ (таблица 5).

С ростом ПДИ массовые концентрации ДБФК и МБФК увеличиваются. При этом промывка облучённого образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой концентрацией 5 % позволяет вывести из экстрагента ДБФК, но не эффективна для удаления МБФК. Массовые концентрации кислых продуктов радиолиза ТБФ при облучении раствора ТБФ в формале n2 в сопоставимых условиях, существенно ниже, чем при облучении раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД. Таким образом, формаль n2 выполняет некоторую

экранирующую функцию для ТБФ и может рассматриваться в качестве разбавителя ТБФ для переработки не только азотнокислых растворов урана, но и растворов с более высокой удельной активностью.

Таблица 5 - Зависимость массовой концентрации кислых продуктов радиолиза ТБФ от дозы излучения, поглощённой экстрагентом

Органический раствор	ПДИ, кГр	Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		
		ДФК	МБФК	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД	3	131,7	96,6	Менее 2,0
Раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2	- *	19,5	14,1	Менее 2,0
	1,2	83,0	17,7	Менее 2,0
	4,8	94,0	18,0	Менее 2,0
	12	104,0	18,3	Менее 2,0
	12**	23,1	18,4	Менее 2,0

\* Необлученный образец.  
 \*\* Проводили промывку образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.

При облучении растворов ТБФ в формале n2 одним из основных продуктов радиолиза разбавителя является фтор-ион. Представляло интерес оценить радиационный выход фтор-иона. Образцы экстрагента подвергали облучению до получения им заданной ПДИ. Один из образцов экстрагента подвергали облучению до интегральной дозы 12,0 кГр. После каждой дозы облучения 1,2 кГр проводили промывку образца раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % при комнатной температуре и значении n равном 1.

Из образцов облучённого экстрагента проводили реэкстракцию фтор-ионов и определяли их концентрацию (таблица 6).

При условии, что в процессе реэкстракции фтор-ионы количественно перешли в водную фазу, их массовая концентрация в облучённых образцах экстрагента такая же, как и в реэкстрактах. Увеличение ПДИ приводит к росту массовой концентрации фтор-иона в реэкстрактах, следовательно, в облучённых образцах экстрагента. Таким образом, действие  $\gamma$ -излучения на растворы ТБФ в формале n2 приводит к их деструкции с отщеплением коррозионно-



опасного фтор-иона. В процессе проведения периодической промывки облучённого образца экстрагента раствором карбоната натрия фтор-ион переходит в водный раствор. Следовательно, предусмотренная регламентная межцикловая регенерация экстрагента раствором карбоната натрия должна обеспечить его отмывку от ионов фтора, скорость коррозии конструкционного материала оборудования не должна превышать установленного значения.

Таблица 6 – Зависимость массовой концентрации фтор-ионов в реэкстрактах от дозы излучения, поглощенной раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2

ПДИ, кГр	Массовая концентрация фтор-иона в реэкстрактах, мг/дм <sup>3</sup>	Радиационный выход фтор-иона G, молекула/100эВ
1,2	12,3	3,8
4,8	21,6	2,4
12,0	103,2	3,1
12,0*	2,2	0,07
49,0	140,0	1,0
490,0	1200,0	0,9
* Проводили промывку образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.		

Было изучено влияние облучения на коррозию нержавеющей стали в растворе ТБФ в формале n2. Исследования показали, что при поглощённой экстрагентом дозе 370 кГр коррозия нержавеющей стали не существенна. Промывка облучённого экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % будет способствовать переходу фтор-ионов в водную фазу. Следовательно, ожидать, что фтор-ионы будут приводить к повышенной коррозии технологического оборудования, не приходится.

Определены скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте облученных образцов экстрагента с растворами азотной кислоты и карбоната аммония. Установлено, что увеличение ПДИ приводит к уменьшению скоростей расслаивания органической и водной фаз. Для растворов азотной кислоты с молярной концентрацией 4,0 моль/дм<sup>3</sup> при контакте с облучённым до

200 кГр экстрагентом скорость выделения органической фазы из эмульсии уменьшается в 3 раза, а скорость выделения водной фазы из эмульсии в 1,3 раза. Для растворов азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup> при контакте с облучённым до 200 кГр экстрагентом скорость выделения органической фазы из эмульсии уменьшается в 2,2 раза, а скорость выделения водной фазы из эмульсии в 1,25 раза. Определить скорость расслаивания органической фазы после контакта облучённого экстрагента с раствором карбоната натрия не представлялось возможным из-за её помутнения вследствие уноса водной фазы с органической фазой и неполного выделения водной фазы из отслоившейся из эмульсии органической фазы за время её прохождения по высоте аппарата. Органическую фазу с унесённой водной фазой переносили в мерную пробирку. Водная фаза полностью выделяется из органической фазы после выдержки в течение примерно 3 ч. Объём выделившейся водной фазы не превышает 1 % от объёма органической фазы.

Проведение периодической промывки облучённого экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % обеспечивает частичное вымывание продуктов разложения, скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте экстрагента с растворами азотной кислоты восстанавливаются. При этом скорость расслаивания органической фазы при контакте облучённого экстрагента с раствором карбоната натрия не восстанавливается.

Следует отметить, что скорости расслаивания фаз остаются достаточно высокими и вполне приемлемым с технологической точки зрения является унос водной фазы с органической после контакта облучённого экстрагента с раствором карбоната натрия.

Изучено влияние облучения на экстракционные свойства раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 по отношению к урану, торию и плутонию (таблица 7). Извлечение урана, тория, плутония образцами органики с различными дозами облучения проводили из исходных растворов следующего состава

ва: уран с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> и торий с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> в растворе азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>, плутоний с массовой концентрацией 470 мг/дм<sup>3</sup> и молярной концентрацией азотной кислоты 4,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 7 – Влияние облучения на экстракционную способность раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2

ПДИ, кГр	Коэффициент распределения		
	урана	тория	плутония
0	2,6	0,35	16,4
3,0	2,5	0,35	16,0
12,0	-	-	15,8
12,0*	-	-	15,8
49,0	2,4	0,35	14,8
490,0	2,3	4,37	-

\* Проводили промывку образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.

В ходе проведения эксперимента не обнаружено образования осадков или третьей фазы при экстракции урана, тория облучённым даже при дозе 490 кГр экстрагентом. Экспериментальные данные свидетельствуют, что с увеличением дозы облучения коэффициенты распределения урана остаются практически постоянными. Значения коэффициентов распределения тория при дозах облучения до 49 кГр также не изменяются и остаются близкими к значению коэффициента распределения, полученному на необлучённом образце, а при дозе облучения 490 кГр резко возрастают до значения 4,4. Аналогичные свойства наблюдаются и у растворов ТБФ в углеводородных разбавителях. При получении экстрагентом ПДИ равной 12 кГр коэффициент распределения плутония уменьшается, но несущественно с 16,4 до 15,8. Проведение промывки экстрагента в процессе облучения не позволяет восстановить коэффициент распределения плутония.

Изучено влияние облучения экстрагента на эффективность реэкстракции урана, тория и плутония из раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2. Установлено, что облучение не оказывает влияния на реэкстракцию компонентов.

**В пятой главе** представлены результаты лабораторной проверки экстракционного процесса извлечения и очистки урана с использованием в качестве экстрагента раствора трибутилфосфата с объёмной долей 40 % в формале n2 в динамическом режиме.

Проверку экстракционного процесса проводили на лабораторной установке, представляющей собой три экстракционных блока типа смеситель-отстойник с каскадом ступеней цилиндрической формы с пульсационным перемешиванием фаз. Объём камеры смешения одной ступени экстрактора составлял 30 см<sup>3</sup>, а камеры отстоя – 60 см<sup>3</sup>.

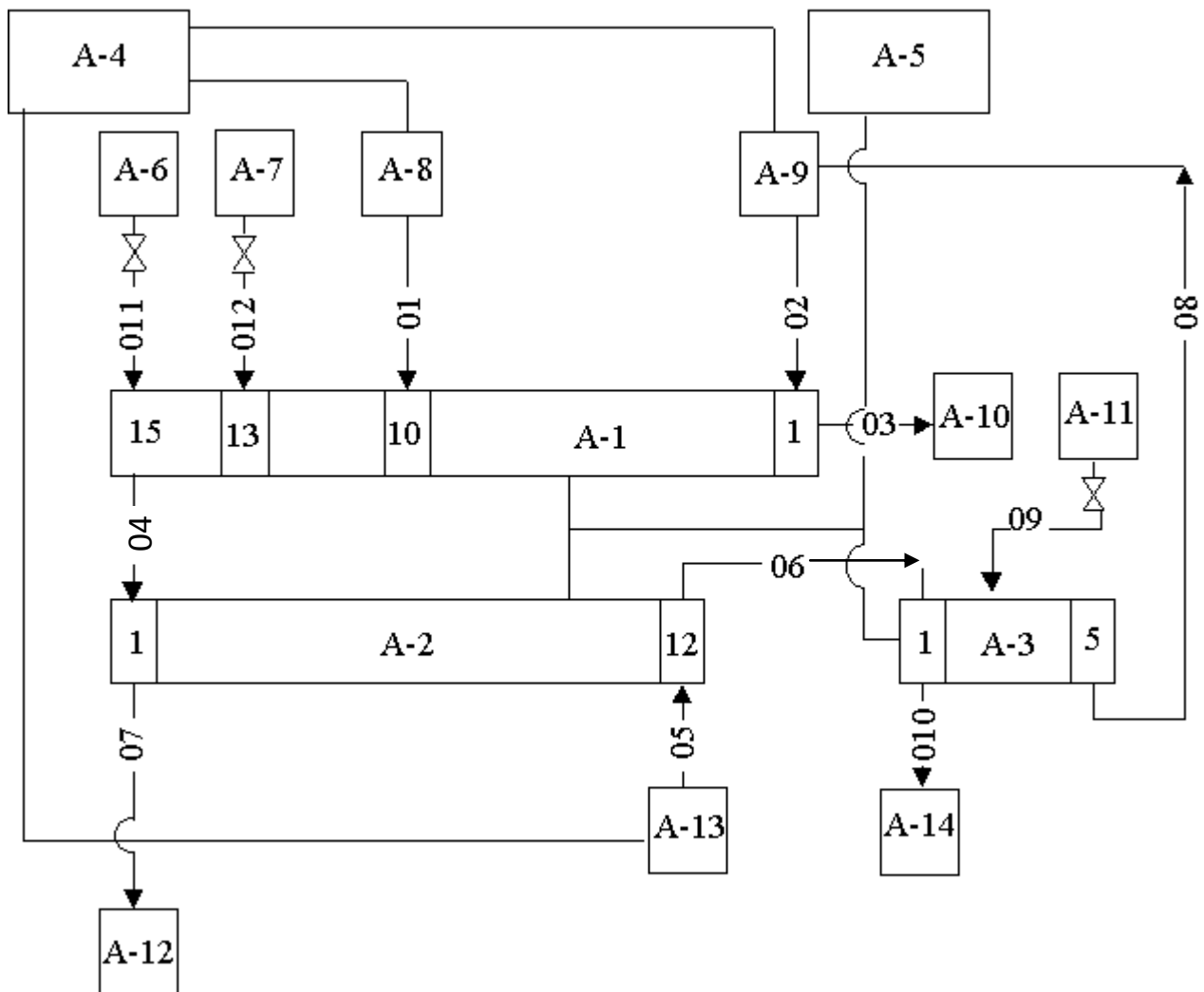
Извлечение урана в экстрагент из исходного раствора с массовой концентрацией урана (230±20) г/дм<sup>3</sup>, тория 400 мг/дм<sup>3</sup>, объёмной активностью плутония-239 10<sup>6</sup> Бк/дм<sup>3</sup> молярной концентрацией азотной кислоты от 1,5 до 2,5 моль/дм<sup>3</sup> проводили на 10 ступенях первого экстракционного аппарата А-1 при расчётной массовой концентрации урана в органической фазе от 70 до 120 г/дм<sup>3</sup> (рисунок 3).

Исходный раствор из ёмкости А-8 сифонно-клапанным дозатором А-4 подавали в 10 ступень аппарата А-1. Экстрагент подавали в первую ступень аппарата А-1 из ёмкости А-9. Перемешивание и транспортирование фаз осуществляли пульсатором А-5.

Экстракт урана для восстановления Pu<sup>4+</sup> до Pu<sup>3+</sup> промывали на трёх ступенях раствором состава: массовая концентрация Fe<sup>2+</sup> (5,0±0,2) г/дм<sup>3</sup>, массовая концентрация гидразин-нитрата (25±2) г/дм<sup>3</sup>, молярная концентрация азотной кислоты (1,5±0,1) моль/дм<sup>3</sup> из ёмкости А-7 и на двух ступенях раствором азотной кислоты с молярной концентрацией (1,0±0,1) моль/дм<sup>3</sup> из ёмкости А-6.

Экстракт урана из 15 ступени головного аппарата поступал в первую ступень аппарата реэкстракции урана А-2. В 12 ступень аппарата А-2 для реэкстракции урана из ёмкости А-13 дозировали раствор азотной кислоты с молярной концентрацией  $(0,10 \pm 0,02)$  моль/дм<sup>3</sup>. Процесс реэкстракции урана проводили при комнатной температуре и при температуре  $(35 \pm 2)$  °С.

Регенерацию экстрагента проводили раствором карбоната аммония с массовой долей 5 % при значении  $n$  равном 5. Раствор поступал самотёком в третью ступень аппарата А-3 из ёмкости А-11. Четвёртую и пятую ступени аппарата А-3 использовали как дополнительные отстойники.



**Рисунок 3 - Принципиальная схема лабораторной установки**

Установлено, что при молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе  $(1,6 \pm 0,1)$ ,  $(2,1 \pm 0,1)$ ,  $(2,6 \pm 0,1)$  моль/дм<sup>3</sup> обеспечивается требуемое извлечение урана в экстрагент при насыщении экстрагента ураном до 83, 110 и 120 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. Получена удовлетворительная очистка урана от плутония и тория.

Следует сказать, что унос экстрагента с рафинатом, реэкстрактом урана, карбонатным раствором незначительный. Величина уноса экстрагента с водными растворами составляет  $(0,009 \pm 0,001)$  % от объёма водной фазы. К достоинству экстрагента – раствора ТБФ в формале n2 следует отнести возможность сохранения в течение длительного времени стабильного состава экстракционной смеси.

Существенным недостатком экстрагента, приготовленного на основе формала n2, явился повышенный унос водной фазы с органической фазой. Водную фазу наблюдали в экстрагенте на выходе из аппаратов экстракции, реэкстракции и регенерации. Этот недостаток устранили в ходе работы при использовании в качестве «нулевой» 12 ступени аппарата реэкстракции урана и дополнительной задержки в отстойниках экстракта урана и экстрагента после регенерации. Стабилизацию гидродинамического режима экстракционного процесса проводили на второй однотипной лабораторной установке с возможностью регулирования высоты гидрозатвора, уровня налива и рециркуляции фаз. Установлено, что для предотвращения уноса органической фазы с водными потоками, а также водной фазы с обратным экстрагентом, необходимо изменение положения границы раздела фаз на крайних ступенях в пользу той фазы, которая выводится из блока: на ступенях выхода рафината, реэкстракта и регенерата – в пользу водной фазы, на ступенях выхода экстракта и обратного экстрагента – в пользу органической фазы. В этом случае достигается полное разделение фаз за счёт большего времени пребывания отходящей фазы в отстойной камере. Во время проведения испытаний осуществляли анализ содер-

жания формаль n2 в водных продуктах, результаты которого показали, что растворимость формаль n2 не превышает 10 мг/дм<sup>3</sup>.

На основании проведённых исследований была составлена заявка и впоследствии получен патент на экстрагент раствор ТБФ в формале n2 (формале n1, формале 21) для извлечения актинидов в степени окисления +4 и +6 из азотнокислых растворов.

В НТЦ ЯРБ получено заключение по взрывопожаробезопасности процессов при использовании формаль n2 в качестве разбавителя ТБФ.

Формаль n2 был внедрён в 2011 г. и успешно эксплуатируется в штатном режиме на ФГУП «ПО «Маяк» в качестве разбавителя ТБФ в экстракционном процессе извлечения урана из азотнокислых растворов.

## **Выводы**

1 На основании результатов определения физико-химических (плотность, температура кипения, динамическая вязкость, скорость расслаивания фаз и растворимость в водных средах и ТБФ) и экстракционных свойств формалей как производных низших спиртов-теломеров, сделан вывод о перспективности новой экстракционной системы «ТБФ – формаль n2» для извлечения актинидов из азотнокислых сред вследствие достаточно высоких их коэффициентов распределения в отличие от солеобразующих элементов, отсутствия осадков, третьей фазы при насыщении экстрагента извлекаемым радионуклидом и существенного влияния на экстракцию азотной кислоты.

2 Обнаруженный эффект снижения коэффициентов распределения урана(VI) и плутония(IV) при замене разбавителя ГХБД на формаль n2 при экстракции раствором ТБФ из азотнокислых растворов при прочих равных условиях вызван, по-видимому, взаимодействием полярных молекул фторированного соединения с функциональными группами ТБФ и последующим снижением его сольватирующей способности, что является преимуществом за счёт облег-

чения реэкстракции извлечённых радионуклидов с получением концентрированных реэкстрактов ( $>100 \text{ г/дм}^3$ ) при комнатной температуре.

3 Найдены условия разделения урана(VI) и тория(IV) на стадиях экстракции раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2.

4 В ходе изучения воздействия ионизирующего излучения на растворы ТБФ в формале n2 обнаружено превышение поражающего воздействия  $\alpha$ -излучения по сравнению с  $\gamma$ -излучением применительно к гидродинамическим и экстракционным свойствам системы, найден неожиданный эффект ингибирования процесса радиолиза ТБФ под воздействием  $\gamma$ -излучения в присутствии формала n2, оценён радиационный выход и концентрация фтор-ионов в зависимости от дозы от 1,2 до 490,0 кГр, составляющая от 12,3 до 1200 мг/дм<sup>3</sup>, а также показана эффективность удаления коррозионно-опасного продукта путём межцикловой регенерации экстрагента растворами карбоната натрия.

5 Результаты проведённых динамических испытаний экстракционного процесса извлечения урана из азотнокислых растворов раствором ТБФ в формале n2 показали, что обеспечивается требуемое извлечение урана в экстрагент с удовлетворительной очисткой урана от плутония и тория без заметного изменения объёмной доли ТБФ в экстракционной смеси с приемлемыми параметрами настройки оборудования.

После получения НТЦ «ЯРБ» заключение по взрывопожаробезопасности процессов с применением формала n2 в 2011 г. успешно был внедрён и эксплуатируется в штатном режиме на ФГУП «ПО «Маяк» экстракционный процесс извлечения урана раствором ТБФ с объёмной долей 40 % во фторсодержащем разбавителе из производственных азотнокислых растворов. Проведённая замена ГХБД на биологически безопасный формаль n2 привела к улучшению санитарной обстановки на производстве при сохранении эффективности технологии и качества получаемого материала.



## Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1 А.В. Конников, А.В. Глухова, Е.В. Лызлова, Л.М. Рамазанов/ Исследование экстракции урана растворами трибутилфосфата в октафторамилгексафторпропиловом эфире/ Вторая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озёрск, 4-8 сентября 2006 г. – Озёрск: ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк», 2006. – 142 С. (С.86-87);

2 А.В. Глухова, А.В. Конников, Е.В. Лызлова, Л.М. Рамазанов/ Исследование экстракции урана растворами трибутилфосфата во фторорганических разбавителях/ Пятая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2006: Тезисы докладов. Дубна, 23-28 октября 2006 г. – Озёрск: ФГУП «ПО «Маяк», 2006. – 354 С. (С. 195);

3 А.В. Конников, А.В. Глухова, Е.В. Лызлова, Л.М. Рамазанов, М.В. Логунов, В.А. Бабаин/ Исследование экстракции урана растворами трибутилфосфата во фторорганических разбавителях/ Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодёжь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность». Северск, 18 – 22 ноября 2008 г.;

4 М.В. Логунов, Л.М. Рамазанов, Ю.А. Ворошилов, М.П. Воронова, А.В. Конников, Е.В. Лызлова, А.В. Глухова/ Изучение возможности использования тяжёлых фторированных разбавителей ТБФ в технологии экстракционного извлечения урана/ Шестая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2009: Тезисы докладов. Москва, 12-16 октября 2009 г. – Озёрск: ФГУП «ПО «Маяк», 2009. – 396 С. (С. 217);

5 Патент № 2400281, МПК В01D 11/04 (2006.01). Экстрагент для извлечения актиноидов в степени окисления +4 и +6 из азотнокислых растворов. Бабаин В.А., Баторшин Г.Ш., Ворошилов Ю.А., Глухова А.В., Конников А.В., Логунов М.В., Пристинский Ю.Е., Рамазанов Л.М., Ровный С.И.; Заявитель и патентообладатель ФГУП «ПО «Маяк». - № 2009100324/15; заявл. 11.01.2009; опубл. 27.09.2010; Бюл. № 27;

6 Конников А.В., Лагунова Н.Ю., Рамазанов Л.М., Логунов М.В., Мусальников А.М., Раздобудько А.А., Бабаин В.А. Изучение возможности использования формаль октафторамилового спирта в качестве разбавителя трибутилфосфата в процессе извлечения урана и плутония из азотнокислых растворов // VII Российская конференция «Радиохимия 2012» Сборник тезисов. – Дмитровград, 2012. – с. 139;

7 Конников А.В., Рамазанов Л.М., Глухова А.В. Исследование возможности использования раствора трибутилфосфата в формале октафторамилового спирта в экстракционном процессе извлечения урана // Конников А.В., Рамазанов Л.М., Глухова А.В. // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. - №3. - с.39-45;

8 Конников А.В., Лагунова Н.Ю., Рамазанов Л.М. Исследование экстракции азотной кислоты и плутония раствором трибутилфосфата с объёмной долей 40 % в формале октафторамилового спирта и изучение влияния радиационной нагрузки на его гидродинамические и экстракционные свойства // Конников А.В., Лагунова Н.Ю., Рамазанов Л.М. // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. - №4. - с.49-56.

9 Babain V., Konnikov A., Logunov M., Tananaev I., Alyapyshev M. New fluorinated diluents for tributylphosphate/ V. Babain, A. Konnikov, M. Logunov, I. Tananaev, M. Alyapyshev// 17<sup>th</sup> Radiochemical conference. Booklet of Abstracts (ISBN: 978-80-01-05504-5): Publisher: Cezke vysoke uceni technice v Praze, 11 – 16 May 2014. – Marianske Lazne, Czech Republic. – pp. 480 (p. 369);

10 Конников А.В., Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю. Динамические испытания новой экстракционной системы - трибутилфосфат – формаль октафторамилового спирта в экстракционном процессе извлечения урана из азотнокислых растворов/ А.В. Конников, Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, И.Г. Тананаев, В.А. Бабаин, М.Ю. Аляпышев// Вопросы радиационной безопасности. – 2014. - № 4. – с. 48 – 54.