



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003100275/06, 04.01.2003**

(24) Дата начала действия патента: **04.01.2003**

(43) Дата публикации заявки: **10.08.2004**

(45) Опубликовано: **27.03.2005 Бюл. № 9**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2106030 C1, 27.02.1998. RU 2080666 C1, 27.05.1997. RU 94039021 A1, 10.09.1996. GB 1330535 A, 19.09.1973. FR 2628879 A, 22.09.1989.**

Адрес для переписки:

**194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр-т, 28,
 НПО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина"**

(72) Автор(ы):

**Зильберман Б.Я. (RU),
 Фёдоров Ю.С. (RU),
 Шмидт О.В. (RU),
 Голецкий Н.Д. (RU),
 Паленик Ю.В. (RU),
 Сухарева С.Ю. (RU),
 Кухарев Д.Н. (RU),
 Пузиков Е.А. (RU),
 Логунов М.В. (RU),
 Машкин А.Н. (RU)**

(73) Патентообладатель(ли):

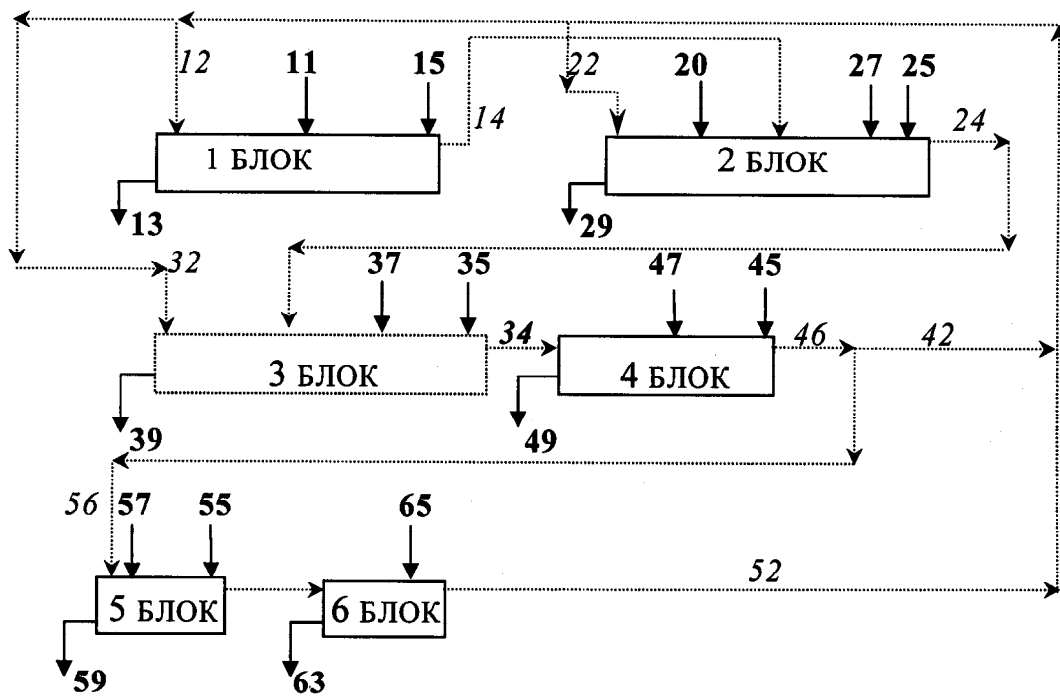
**Государственное унитарное предприятие
 Научно-производственное объединение
 "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина" (RU)**

(54) СПОСОБ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОАКТИВНОГО РАФИНАТА ПУРЕКС-ПРОЦЕССА ДЛЯ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АЭС

(57) Реферат:

Изобретение относится к области переработки отработавшего ядерного топлива. Сущность изобретения: способ экстракционной переработки высокоактивного рафината Пурекс-процесса включает совместное экстрагирование трансплутониевых, редкоземельных элементов, осколочных молибдена и циркония, а также коррозионного железа с помощью раствора 0,1-0,4 моль/л циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты в 30% (об.) трибутилфосфате с предельными углеводородами. Затем производят реэкстракцию трансплутониевых элементов с цериевой подгруппой редкоземельных элементов в

раствор азотной кислоты при ее концентрации 3,5-5 моль/л в реэкстракте, промытом от молибдена обратным экстрагентом. Далее, проводят совместную или отдельную реэкстракцию осколочного молибдена с иттрием и иттриевой подгруппы редкоземельных элементов. Регенерируют экстрагент путем промывки в противотоке части экстрагента, выведенной, исходя из поступления циркония с исходным раствором, щавелевой кислотой при добавлении оксалата аммония в ступень ввода экстрагента при температуре процесса 35-40°C. Преимущество изобретения заключается в повышении качества переработки. 6 з.п. ф-лы, 7 табл., 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2003100275/06, 04.01.2003

(24) Effective date for property rights: 04.01.2003

(43) Application published: 10.08.2004

(45) Date of publication: 27.03.2005 Bull. 9

Mail address:

194021, Sankt-Peterburg, 2-j Murinskij pr-t, 28,
NPO "Radievyj institut im. V.G. Khlopina"

(72) Inventor(s):

Zil'berman B.Ja. (RU),
Fedorov Ju.S. (RU),
Shmidt O.V. (RU),
Goletskij N.D. (RU),
Palenik Ju.V. (RU),
Sukhareva S.Ju. (RU),
Kukharev D.N. (RU),
Puzikov E.A. (RU),
Logunov M.V. (RU),
Mashkin A.N. (RU)

(73) Proprietor(s):

Gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "Radievyj
institut im. V.G. Khlopina" (RU)

(54) **METHOD OF EXTRACTION AND RECOVERY OF PUREX-PROCESS REFINED PRODUCT FOR SPENT NUCLEAR FUEL OF NUCLEAR POWER STATIONS**

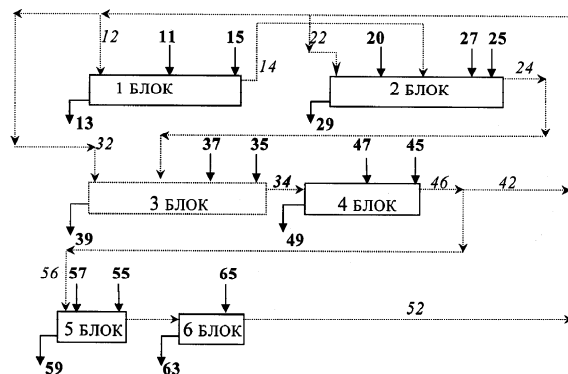
(57) Abstract:

FIELD: recovery of spent nuclear fuel.

SUBSTANCE: proposed method includes co-extraction of transplutonium and rare-earth elements, molybdenum and zirconium fragments, and also corrosion iron by means of solution of 0.1 - 0.4 mole/l of zirconium salt of dibutyl phosphate acid in 30 volume percent of saturated-hydrocarbon tributyl phosphate. Then transplutonium elements with cerium group of rare-earth elements are re-extracted to nitric acid, concentration of the latter in re-extract washed out from molybdenum by reverse extracting agent being 3.5 - 5 mole/l. After that fragments of yttrium-containing molybdenum and of yttrium subgroup of rare-earth elements are jointly or separately re-extracted. Extracting agent is recovered by washing in part of extracting agent brought out, depending on zirconium inlet with source

solution, by oxalic acid with ammonium oxalate added at extracting agent inlet, process temperature being 35-40 °C.

EFFECT: enhanced quality of recovered product.
7 cl, 1 dwg, 7 tbl, 8 ex



Изобретение относится к технологии переработки отработанного ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС) и, в частности, к экстракционной переработке высокоактивного рафината от Пурекс-процесса. Изобретение может быть использовано в комплексных технологических схемах экстракционной переработки облученных ядерных материалов при подготовке их к захоронению, а также в технологии извлечения и концентрирования редкоземельных элементов (РЗЭ).

Известно групповое разделение трансплутониевых элементов (ТПЭ) и РЗЭ с помощью процесса, обратного "Талспик-процессу" (Del Cul G.D., Toth L.M., Bond W.D. et al. // Separ. Sci. & Techn. 1997. V.32, No.1-4, P.431-446). Сущность процесса состоит в совместной экстракции трехвалентных РЗЭ и ТПЭ органическими растворами длинноцепочечных диалкилфосфорной (или диалкилфосфоновой) кислот и разделении этих элементов на стадии реэкстракции смесью кислот оксикарбоновой и полиаминополиуксусной (комплексона). Основное количество ТПЭ, образующих более прочные комплексы с кислотами, чем РЗЭ, переходят в водную фазу, тогда как большее количество РЗЭ (цериевая подгруппа) остается в органическом растворе. После разделения групп ТПЭ остаются в водной фазе в присутствии иттрия, а также РЗЭ иттриевой подгруппы в присутствии большого количества комплексообразующих веществ. При этом значительные количества осколочных циркония и молибдена, а также коррозионного железа остаются в органической фазе и требуют дополнительных операций для их локализации, а сам процесс проводится с использованием экстрагента, несовместимого с Пурекс-процессом. Таким образом, решение задачи очистки ТПЭ от РЗЭ иттриевой подгруппы при обеспечении локализации осадкообразующих элементов с использованием ТБФ-совместимого экстрагента представляется весьма актуальным.

Известен также способ (Патент РФ №2106030, Бюл. №6, 1998 г., МПК G 21 C 19/46), который может быть принят за прототип. Он состоит в экстракционном извлечении и разделении ТПЭ и РЗЭ из азотнокислых растворов с помощью циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты (ЦС ДБФК), растворенной в экстрагенте Пурекс-процесса, т.е. 30% ТБФ с углеводородным разбавителем. Сущность метода заключается в том, что извлечение ТПЭ и РЗЭ проводят из растворов, содержащих 0,5-3,0 моль/л HNO_3 , а реэкстракцию ТПЭ и РЗЭ из органической фазы проводят раствором азотной кислоты концентрацией 3-12 моль/л. При этом молярное соотношение $\text{Zr:ДБФК}=1:50-1:4$.

Основным недостатком прототипа является отсутствие конкретных приемов разделения ТПЭ и РЗЭ экстрагентом на основе ЦС ДБФК. Необходимость предварительного удаления осколочных Mo и Zr также является неудобством данного метода, так как либо снижает его универсальность, либо вызывает определенные трудности при очистке экстракта осколочных Mo, Zr и коррозионного Fe от ТПЭ и РЗЭ. Кроме того, не предложены пути локализации железа, образующегося в результате коррозии аппаратуры.

Предлагаемым способом решается задача создания непрерывного процесса переработки высокоактивного рафината от регенерации ОЯТ АЭС при его фракционировании с извлечением долгоживущих α -нуклидов.

Для достижения указанного технического результата предлагается способ, состоящий в последовательном проведении следующих операций:

- экстракция РЗЭ и ТПЭ, а также осколочных Zr, Mo и коррозионного Fe раствором ЦС ДБФК в 30% ТБФ при соотношении $\text{Zr:ДБФК}=1:9-1:15$ в предельных углеводородах из азотнокислого раствора с последующей промывкой экстракта;

- реэкстракция ТПЭ в смеси с РЗЭ цериевой подгруппы азотной кислотой с концентрацией ее в реэкстракте 3,5-5 моль/л с отмывкой реэкстракта обратным экстрагентом от РЗЭ иттриевой подгруппы и осколочного Mo;

- реэкстракция РЗЭ иттриевой подгруппы и осколочного молибдена (совместно или отдельно) с помощью раствора 0,3-1 моль/л перекиси водорода в 4-7 моль/л азотной кислоте с удалением обоих компонентов из экстрагента промывкой его водой;

- отделение части экстрагента от его рециклируемого основного потока по балансу с цирконием, поступившим с исходным раствором, для проведения его регенерации путем

реэкстракции циркония и коррозионного железа раствором 0,5-0,8 моль/л щавелевой кислоты при добавлении оксалата аммония в протоке экстрактора (с целью нейтрализации следов азотной кислоты) и последующая промывка регенерированного экстрагента от экстрагированной щавелевой кислоты.

5 Предлагаемый способ иллюстрируется схемой (см. чертеж), на которой изображены блоки многоступенчатых экстракторов. Водные потоки изображены нечетными цифрами, органические - четными. В блоке 1 осуществляется экстракция компонентов из исходного раствора и промывка экстракта, в блоке 2 - разделение ТПЭ и иттриевой подгруппы РЗЭ, в блоках 3 и 4 - совместная или раздельная реэкстракция осколочного Мо и РЗЭ
10 (У-подгруппы) и в блоках 5 и 6 - регенерация экстрагента, из которых в блоке 5 производится реэкстракция Zr и сопутствующего коррозионного Fe щавелевой кислотой, а в блоке 6 - отмывка экстрагента от щавелевой кислоты.

Данная технологическая схема позволяет максимально облегчить разделение компонентов на проводимых последовательно операциях реэкстракции и осуществить
15 выбор состава экстрагента и условий экстракции исходя из этого принципа, что легче понять на конкретных примерах, приведенных ниже.

Заявляемая схема совмещает в себе несколько технических приемов, каждый из которых позволяет оптимизировать отдельную операцию фракционирования элементов, а в совокупности - схему в целом. К таким приемам относится, прежде всего, переменное
20 соотношение ДБФК:Zr по стадиям процесса. Отношение ДБФК:Zr=9, при котором экстракция ТПЭ и РЗЭ является максимальной (Патент РФ №2106030, Бюл. №6, 1998 г., МПК G 21 C 19/46), создается только в ступени ввода исходного раствора за счет экстракции из него осколочного Zr обратным экстрагентом с соотношением ДБФК:Zr=12,5, обеспечивающим максимальное извлечение осколочного Мо на этой операции, а также на
25 операции отмывки реэкстракта Am от РЗЭ иттриевой подгруппы и осколочного Мо; при этом коэффициенты распределения РЗЭ снижаются незначительно. На разделительных операциях соотношение ДБФК:Zr=10. На реэкстракцию циркония (вместе с коррозионным железом) выводится доля экстрагента по балансу с поступающим в схему осколочным цирконием, причем "пустой" экстрагент смешивается с обратным экстрагентом, создавая
30 тем самым в нем вышеупомянутое соотношение ДБФК:Zr=12,5.

Такая оптимизация процесса возможна лишь при содержании ДБФК в 30% ТБФ на уровне 0,1-0,4 моль/л, поскольку при более низкой и более высокой концентрации экстрагента ухудшается разделение ТПЭ и РЗЭ иттриевой подгруппы.

Вторым отличительным признаком предлагаемого способа является использование
35 перекиси водорода в сильноокислой среде для усиления реэкстракции иттрия и иттриевых земель. Попутно обеспечивается известная реэкстракция осколочного молибдена. Вместе с тем, варьированием соотношения потоков фаз в выбранной области концентраций компонентов реэкстракцию осколочного Мо можно проводить как совместно с иттрием и другими РЗЭ, так и селективно до них.

40 Третьим отличительным признаком схемы является выбор области концентраций компонентов для реэкстракции циркония и коррозионного железа. При более высокой концентрации ДБФК и более низкой концентрации щавелевой кислоты процесс неэффективен из-за слабого комплексования циркония. Для реэкстракции коррозионного железа надо гарантированно убирать из экстрагента следы азотной кислоты, для чего в
45 первую ступень реэкстракционного блока вводится буферная добавка оксалата аммония.

Совокупность технологических операций в перечисленной последовательности позволяет создать замкнутый экстракционный цикл первичного фракционирования ТПЭ и достичь очистки Am от осколочного Мо и У в 10 раз, а от Eu-Sm в 1,5-3 раза.

ПРИМЕРЫ

50 Пример 1. Приготовлены порции экстрагента, содержащего 0,1-0,4 моль/л дибутилфосфорной кислоты (ДБФК), растворенной в 30% ТБФ с деканом или изопаром-L (смесь разветвленных изопарофинов с длиной углеродной цепи 11-15) и цирконий в соотношении Zr:ДБФК=1:9. После уравнивания органической фазы с азотной кислотой

произведено ее контактирование с исходным водным раствором. Соотношение объемов фаз при экстракции 1:1; время контакта 5 минут. Результаты сведены в табл.1.

Из приведенных данных следует, что рабочая область концентраций ДБФК находится в пределах 0,1-0,4 моль/л, причем с увеличением концентрации HNO_3 в растворе коэффициенты распределения Y, PЗЭ и ТПЭ уменьшаются. Однако у Y снижение экстракции менее выражено, что затрудняет его кислотную реэкстракцию. Для удовлетворительной экстракции Мо концентрация ДБФК должна быть не ниже 0,15 моль/л, тогда как при реэкстракции иттрия азотной кислотой необходимо использовать экстрагент с концентрацией ДБФК не выше 0,2 моль/л. Кроме того, в указанном диапазоне концентраций при кислотности около 5 моль/л обеспечивается наилучшее разделение ТПЭ и PЗЭ иттриевой подгруппы. Таким образом, оптимальная концентрация ДБФК в 30% ТБФ составляет 0,15-0,2 моль/л.

Таблица 1

Коэффициенты распределения PЗЭ, ТПЭ, Y, Мо и Fe при экстракции с помощью ЦС ДБФК ($\text{Zr:ДБФК}=1:9$) в 30% ТБФ с деканом при различной концентрации ДБФК и HNO_3 .

Концентрация элементов в исходном водном растворе 0,1 г/л.

Концентрация ДБФК в органич. фазе, моль/л	Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л	Коэффициент распределения элемента (D)					
		Am	Y	Ce	Eu	Mo	Fe
0,1	0,5	-	-	-	-	22	-
	1,0	3,1	4,1	6,4	5,2	5,4	-
	1,5	0,82	1,8	-	1,8	2,4	1,0
	2,5	0,27	0,7	0,76	0,73	0,87	-
	5,0	0,04	0,27	0,03	0,09	0,37	1,5
	8,0	-	-	-	-	0,9	-
0,15	1,0	-	0,29	-	-	1,8	-
	1,5	0,08	0,15	0,13	0,14	0,75	-
	2,5	0,05	0,12	0,052	0,12	-	-
	5,0	0,024	0,10	0,016	0,077	0,8	-
0,2	0,5	150	-	190	350	180	-
	1,0	16	25	42	50	45	12
	1,5	4,1	12,5	16	23	22	3,0
	2,5	0,8	5,2	1,8	2,2	7,3	1,6
	5,0	0,06	1,7	0,07	0,28	3,5	5,0
	8,0	0,02	0,75	0,03	0,09	11,4	>20
0,4	0,5	122	-	>300	>500	-	-
	1,0	-	-	-	-	215	-
	1,5	31	102	92	112	169	8,7
	2,5	7,4	46	15	18	40	-
	5,0	0,49	8,7	0,3	1,65	33	40
	8,0	-	4,5	-	0,27	80	-

Пример 2. Было изучено влияние соотношения Zr:ДБФК на экстракцию ТПЭ, PЗЭ и Мо. Методика проведения экспериментов аналогична примеру 1. Результаты исследований приведены в табл.2.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что максимальная экстракция ТПЭ и PЗЭ, включая Y, из 1,5 моль/л HNO_3 наблюдается при Zr:ДБФК=1:9, а из 5 моль/л HNO_3 оптимальное соотношение Zr:ДБФК для иттрия сохраняется равной 1:9, тогда как для остальных PЗЭ и Am изменение соотношения Zr:ДБФК в экстрагенте в пределах 1:8-1:15 практически не влияет на экстракцию элементов; кроме того, еще раз

подтверждается возможность эффективного отделения Am и Ce (по-видимому, и других цериевых земель) от европия и прочих иттриевых земель. Максимальная экстракция Mo из 1,5 моль/л HNO₃ приходится на соотношение Zr:ДБФК=1:13,5; а в растворах 5 моль/л HNO₃ его экстракция несколько усиливается с понижением содержания Zr в органической фазе в области соотношений Zr:ДБФК>9.

Таблица 2
Влияние соотношения Zr:ДБФК на экстракцию ТПЭ, РЗЭ и Мо с помощью ЦС ДБФК (0,2 моль/л ДБФК) в 30% ТБФ с деканом из растворов HNO₃.

Zr:ДБФК	1,5 моль/л HNO ₃					5 моль/л HNO ₃				
	Mo	Y	Ce	Eu	Am	Mo	Y	Ce	Eu	Am
1:6	10,7	2,4	5,9	4,8	2,4	2,2	-	-	-	-
1:8	13,3	9,8	13,1	19	3,7	2,4	1,1	-	0,15	-
1:9	21	12,5	16	23	4,5	3,4	1,7	0,07	0,28	0,06
1:10	23	12,5	15,7	21	4,5	-	-	0,06	0,17	0,05
1:12	24	-	11,8	15	4,2	3,5	-	-	-	-
1:14	23	8	10,2	12,2	4,1	-	-	-	-	-
1:15	21,5	-	-	-	-	3,8	1,2	0,06	0,16	0,05
1:18	19,7	2,9	8,8	9,3	3,9	4	-	-	-	-

Пример 3. В этом примере были изучены условия реэкстракции Y, РЗЭ, Мо и Fe в присутствии H₂O₂ (табл.3). Методика проведения экспериментов аналогична примеру 1.

Коэффициент распределения Мо резко снижается с повышением концентраций H₂O₂ и HNO₃. Коэффициенты распределения РЗЭ и Y в ЦС ДБФК также неожиданно понижаются в присутствии H₂O₂, причем этот эффект сохраняется с ростом концентрации до 4-5 моль/л HNO₃, чем можно воспользоваться для реэкстракции Y совместно с Мо или после него. Эффект, вероятно, связан с обратимым взаимодействием H₂O₂ с циркониевым ядром ЦС ДБФК.

Таблица 3
Зависимость коэффициентов распределения ряда РЗЭ и Y при их реэкстракции из раствора ЦС ДБФК в 30% ТБФ с деканом от концентрации HNO₃ и H₂O₂.
Концентрации: ДБФК- 0,2 моль/л, Zr-0,02 2 моль/л; концентрации элементов – 100 мг/л.

HNO ₃ , моль/л	Коэффициент распределения элемента (D) при концентрации																	
	перекиси водорода в водной фазе, моль/л																	
	Am			Ce			Eu			Y			Mo					
	0	0,5	1,0	0	0,5	1,0	0	0,5	1,0	3,0	0	0,5	1,5	3,0	0	0,5	1,0	2,0
1,5	4,1	-	0,19	16	-	0,4	23	-	0,28	-	12,5	3,2	2,8	2,5	22	0,41	-	-
2,5	-	-	-	-	-	-	2,2	-	0,17	-	5,2	1,2	0,97	1,1	7,3	0,25	-	-
4,0	0,1	0,07	0,05	0,25	0,1	0,08	0,4	0,15	0,14	0,12	2,4	1,1	0,84	0,72	-	0,01	0,01	0,01
6,0	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,12	0,1	1,15	1,1	0,59	0,8	-	0,02	0,07	0,08
8,0	0,02	-	-	0,03	-	-	0,09	-	-	-	0,75	-	1,2	-	11,4	0,07	0,08	0,1

Пример 4. В этом примере были изучены условия реэкстракции Mo, Fe и Zr раствором щавелевой кислоты. Результаты исследований приведены в табл.4.

Из приведенных данных по реэкстракции Fe, Mo и Zr щавелевой кислотой следует, что железо реэкстрагируется труднее Zr, причем исходная концентрация H₂C₂O₄ должна составлять 0,4-0,5 моль/л; при этом опасны самые малые количества азотной кислоты. Для нейтрализации HNO₃, поступающей с экстрактом, полезно использовать оксалатный буферный раствор с равновесной концентрацией оксалат-иона 0,33-0,35 моль/л и только на одной ступени, так как при иной обработке выпадает осадок и/или ухудшается реэкстракция компонентов.

Таблица 4

Коэффициенты распределения Fe, Mo и Zr при рекстракции Fe из 0,2 моль/л ЦС ДБФК (ДБФК : Zr = 1:9) в 30% ТБФ с деканом, содержащей 600 мг/л Mo, 100 мг/л Fe, с использованием $H_2C_2O_4$.

$H_2C_2O_4$, г/л		HNO_3 моль/л	D_{Mo}	D_{Fe}	D_{Zr}
исходная	равновес.				
5	3,8	0	0,97	13	0,7
		0,1	1,68	28	1,3
		0,3	2,08	39	1,3
		0,5	0,94	65	1,3
10	7,5	0,1	0,22	8,7	0,12
		0,3	0,22	9,0	0,3
		0,5	0,22	9,0	0,7
15	11,5	0,1	0,13	6,6	0,09
		0,3	0,18	8,0	0,16
		0,5	0,35	9,0	0,47
20	15	0,0	-	0,3	-
		0,1	0,1	0,9	0,04
		0,3	0,1	1,0	0,1
		0,5	-	3,4	0,2
26	20	0	-	<0,1	<0,01
		0,1	-	<0,1	<0,01
		0,3	-	<0,1	0,02
		0,5	-	0,2	0,08
40	32	0	<0,01	<0,01	<0,01
		0,1	-	<0,01	<0,01
		0,3	<0,01	<0,01	<0,01

Пример 5. Была изучена также экстракция самой щавелевой кислоты ЦС ДБФК. Было установлено, что ее экстракция в значительной мере зависит от температуры проведения процесса. Результаты исследований приведены в табл.5.

Поэтому при проведении процесса в многоступенчатом каскаде при соотношении потоков $V_{орг}:V_{вод}=2$ и при температуре $20^\circ C$ концентрация щавелевой кислоты в водной фазе не обеспечивает рекстракцию Fe и Zr вследствие ее высокой экстракции. Для избежания этого явления предлагается повышать температуру операции на этом узле технологической схемы до $35-40^\circ C$.

Экстракция щавелевой и азотной кислот 0,15 моль/л ДБФК в 30% ТБФ
с изопаром.

Концентрация $H_2C_2O_4$ в исх.водн. рас- творе, моль/л	C_{HNO_3} (водн.), моль/л	C_{HNO_3} (орг.), моль	D_{HNO_3}	$D_{H_2C_2O_4}$	
				20 ⁰ С	40 ⁰ С
0,1	0	-	-	0,72	0,33
	0,5	0,12	0,24	0,67	0,31
	1,5	0,35	0,23	0,25	0,12
	2,5	0,55	0,21	0,11	0,05
	5,0	0,83	0,17	-	-
0,4	0	-	-	0,74	0,34
	0,5	-	-	0,6	0,28
	1,5	-	-	0,25	0,13
	2,5	-	-	0,11	0,05
	4,0	-	-	0,03	-
	5,0	-	-	-	-

Пример 6. Стенд состоял из трех блоков лабораторных пульсационных экстракторов типа "смеситель-отстойник". Опыты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ C$. Был приготовлен имитатор следующего состава, мг/л: Cr-80, Mn-85, Co-120, Ni-60, Sr-130, Mo-560, Cs-200, Ca-60, Ba-70, Al-60, Na-290, Y-50, Ce-500, Nd-500, Eu-200 в 1,5 моль/л HNO_3 . Раствор был помечен реальным производственным рафинатом; при этом фиксировались удельные активности гамма-излучающих Eu^{152} и Am^{241} , а также суммарная бета-активность, создаваемая, главным образом, Y^{90} . Технологическая схема стенда в опыте соответствовала представленной на чертеже, но без блока реэкстракции Mo. Следует отметить, что Zr и Fe в опыте отсутствовали, и доля экстрагента, поступавшего на расщепление Zr и Fe, была незначительной. Условия проведения и конечные результаты отражены в табл.6.

Рафинат первого экстракционного блока содержал более 99% общей γ -активности, 50% общей β -активности (Cs, Sr) и $\sim 0,1\%$ общей α -активности. Am и Eu в рафинате обнаружены не были, но в нем оказалось около 10% Mo по балансу.

На втором блоке удалось достичь полноты реэкстракции Am (99%) с очисткой от Eu в 3 раза; при этом содержание Mo в реэкстракте РЗЭ и ТПЭ оказалось около 1 г/л (около 48% по балансу), хотя этого не следовало ожидать, исходя из данных примера 2. Реэкстракция Mo и оставшейся части РЗЭ, а также Y в 3 блоке протекала достаточно эффективно.

Код потока	Характеристика потока	Состав растворов							
		HNO_3 , моль/л	Реагент		РЗЭ г/л	Mo г/л	Eu^{152} Бк/л	Am^{241} Бк/л	β общ. Бк/л
			Наименован.	Конц. моль/л					
11	Исходный раствор	1,46			1,1	0,56	9,1 E6	6,8 E6	3,2 E7
12	Экстрагент								
13	Рафинат	1,0				0,054	-	-	1,5 E7
14	Экстракт Mo, РЗЭ, ТПЭ								
15	Промывной раствор	0,1							
20	Подпитка HNO_3	10							
22	Экстрагент								
24	Экстракт Mo, Y								
25	Реэкстрагент РЗЭ, ТПЭ	10							
27	Промывной раствор	7							
29	Реэкстракт РЗЭ, ТПЭ	3,9				0,9	1 E7	4,4 E7	4,5 E7

45	Промывной раствор	0,1							
47	Реэкстрагент Мо, Y	4	H ₂ O ₂	7					
49	Реэкстракт Мо и РЗЭ	5,6	H ₂ O ₂	0,8		0,44	9 E6	1,3 E5	1,8 E7

5 Пример 7. Испытания процесса на стенде центробежных экстракторов были проведены по полной технологической схеме, приведенной на чертеже. Характеристика технологических потоков и сводные результаты представлены в табл.7. Температура процесса была на уровне 32-43°C.

10 Экстракция осуществлялась из модельного рафината от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 40 ГВт.сут/т после его разбавления вдвое для достижения концентрации азотной кислоты 1,5 моль/л. Исходный раствор содержал 1,4 г/л суммы РЗЭ (а также метки Am²⁴¹ и Eu¹⁵²). В качестве оборотного экстрагента использовали раствор 0,2 моль/л ЦС ДБФК в 30% ТБФ с изопаром-L при пониженном соотношении Zr:ДБФК, равном 1:12,5 (1:10 после экстракции Zr) в целях улучшения экстракции Мо при реэкстракции Am совместно с цериевыми РЗЭ, благодаря чему концентрацию молибдена в данном реэкстракте удалось
15 снизить до 0,11 г/л (5% по балансу).

 На блоке реэкстракции молибдена совместно с ним смывается 7% экстрагированного Eu и заметная часть железа (10-15%). На долю операции расцикловки Zr (совместно с Fe) приходится 70% нагрузки по реэкстракции Fe. В результате был получен реэкстракт Мо с
20 концентрированием в ~8 раз относительно его содержания в исходном (неразбавленном) рафинате Пурекс-процесса. В блоке реэкстракции Am было достигнуто полное его выведение с очисткой от Мо в 10 раз, а от Eu-Sm в 1,5-2 раза.

25

30

35

40

45

50

Наименование, состав и расходы растворов в эксперименте.

Экстрагент – 0,2 моль/л ЦС ДБФК (Zr:ДБФК=1:9) в 30% ТБФ с изопаром L.

Код потока	Характеристика потока	Состав растворов									
		HNO ₃ , моль/л	Реагент		PЗЭ г/л	Y г/л	Mo г/л	Zr г/л	Fe г/л	Eu ¹⁵² ИМП с/л	Am ²⁴¹ ИМП с/л
			Наименование	Конц. моль/л							
11	Исходный раствор	1,48			1,43	0,10	0,63	0,68	0,06	877	1960
12	Экстрагент				-		-	0,94	0,07		
13	Рафинат	1,25					н/о		0,01	5	2
14	Экстракт PЗЭ, Am, Mo										
15	Промывной раствор	0,1									
20	Подпитка HNO ₃	7,0									
22	Экстрагент						-	1,0		-	-
24	Экстракт PЗЭ(Y), Mo										
25	Резкстрагент Am (2)	7,0									
27	Резкстрагент Am (1)	10									
29	Резкстракт Am	4,35			4,96	0,03	0,11	-	-	3000	6910
32	Экстрагент				-		-	0,94	0,07		
34	Экстракт PЗЭ(Y)										
35	Промывной раствор	0,5	H ₂ O ₂	1,0							
37	Резкстрагент Mo		H ₂ O ₂	9,0							
39	Резкстракт Mo и PЗЭ	6,7	H ₂ O ₂	1,0			9,4	-	0,11	870	<2
42	Оборотный экстракт						-	1,16	0,083	-	-
45	Промывной раствор	0,1									
46	Экстракт (Zr, Fe)										
47	Резкстрагент Y	5,0	H ₂ O ₂	2,0							
49	Резкстракт Y и PЗЭ	3,8				0,07	-			60	0
52	Р-р ДБФК в 30% ТБФ							<0,03	<0,01		
55	Резкстрагент Fe и Zr	0	H ₂ C ₂ O ₄	0,40							
56	Экстрагент на реге-		H ₂ C ₂ O ₄	0,5							
57	Буферный раствор		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,5							
59	Резкстракт Zr и Fe						-	-	4,39	0,35	-
63	Оксалатный хвост. р-р	1,6	H ₂ C ₂ O ₄	0,15					0,01		
65	Промывной раствор	2,0									

Пример 8. Технологическая схема отличается от схемы, представленной на чертеже и описанной в примере 6, отсутствием блока для отмывки экстрагента от оксалата и двух потоков: промывной раствор (65) и выходящий оксалатный раствор (63). При этом первый экстракционный блок должен быть увеличен на соответствующее число ступеней ликвидированного блока. Этот технологический прием позволяет сократить общий объем отходов и число подаваемых реагентов.

Формула изобретения

1. Способ экстракционной переработки высокоактивного рафината Пурекс-процесса для отработанного ядерного топлива атомных электростанций с использованием в качестве экстрагента циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты, растворенной в разбавленном трибутилфосфате для извлечения трансплутониевых, редкоземельных элементов и осколочного молибдена, отличающийся тем, что совместно экстрагируют трансплутониевые, редкоземельные элементы, осколочные молибден и цирконий, а также коррозионное железо с помощью раствора 0,1-0,4 моль/л циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты в 30% (об.) трибутилфосфате с предельными углеводородами, причем соотношение циркония к дибутилфосфорной кислоте составляет 1:12-1:15 в оборотном экстрагенте и 1:9-1:12 в ступени ввода исходного раствора и на последующей операции кислотной промывки, затем производят резкстракцию трансплутониевых элементов с цериевой подгруппой редкоземельных элементов в раствор азотной кислоты

при ее концентрации 3,5-5 моль/л в реэкстракте, промытом от молибдена обратным экстрагентом, проводят реэкстракцию иттрия и иттриевой подгруппы редкоземельных элементов вместе или отдельно с осколочным молибденом с получением их раствора в 3,5-5 моль/л азотной кислоты при добавлении 0,3-1 моль/л перекиси водорода в реэкстрагирующий раствор с последующей промывкой экстрагента водой и регенерируют экстрагент путем промывки в противотоке части экстрагента, выведенной, исходя из поступления циркония с исходным раствором, щавелевой кислотой при добавлении оксалата аммония в ступень ввода экстрагента при температуре процесса 35-40°C, причем экстрагированную щавелевую кислоту удаляют путем последующей промывки экстрагента азотной кислотой и водой.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходный водный раствор содержит 1-2 моль/л азотной кислоты при составе промывного раствора 0,1 моль/л азотной кислоты.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что реэкстракцию трансплутониевых элементов проводят с тремя вводами раствора азотной кислоты следующих концентраций: 7 моль/л - в точку вывода экстракта, 10 моль/л - в середину реэкстракционной зоны, а также в середину зоны промывки реэкстракта от осколочного молибдена обратным экстрагентом, причем соотношение потоков выбирают с учетом концентрации экстрагента и содержащихся в нем элементов.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что для обеспечения концентрации 3,5-5 моль/л азотной кислоты при реэкстракции иттрия и его подгруппы редкоземельных элементов совместно или отдельно с осколочным молибденом вводят в среднюю часть экстракционного блока раствор 10 моль/л азотной кислоты и раствор перекиси водорода в 4-7 моль/л азотной кислоте при подаче воды в ступень вывода экстрагента с реэкстракции, при этом расчетная концентрация перекиси водорода в выходящем реэкстракте должна составлять 0,3-1 моль/л, а соотношение органического и водного потоков на стадии реэкстракции находится в пределах 0,8-2 в зависимости от концентрации экстрагента.

5. Способ по п.1 или 4, отличающийся тем, что отдельную реэкстракцию осколочного молибдена проводят до реэкстракции иттрия и редкоземельных элементов его подгруппы и промывают реэкстракт осколочного молибдена обратным экстрагентом для удаления из него иттрия и редкоземельных элементов его подгруппы.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что регенерацию части экстрагента осуществляют путем реэкстракции циркония и сопутствующего коррозионного железа для удаления их в количествах, поступивших с исходным раствором, проводят раствором 0,5 моль/л щавелевой кислоты при подаче в ступень ввода экстрагента раствора оксалата аммония, исходя из количества азотной кислоты в органической фазе, поступающей на регенерацию, и при соотношении ионов аммония к общему количеству вводимой щавелевой кислоты не выше чем 1:4.

7. Способ по п.1 или 6, отличающийся тем, что промывку экстрагента от экстрагированной щавелевой кислоты осуществляют раствором 3 моль/л азотной кислоты при ее подаче 5 моль/л азотной кислоты в середину экстракционного блока и подаче воды в крайнюю ступень блока по ходу экстрагента, либо совмещают операцию с экстракцией трансплутониевых и редкоземельных элементов путем увеличения числа ступеней в экстракционном блоке с выведением щавелевой кислоты в рафинат.

45

50