

На правах рукописи



АЛЕКСЕЕНКО ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ

**КАРБОГИДРАЗИД: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В
ВОДНО-ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК»)

| | |
|-----------------------|---|
| Научный руководитель | доктор технических наук, Волк Владимир Иванович, главный научный сотрудник ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. Академика А.А. Бочвара» |
| Официальные оппоненты | доктор технических наук, профессор Трошкина Ирина Дмитриевна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева кандидат технических наук, Тинин Василий Владимирович, главный инженер РХЗ ОАО «Сибирский химический комбинат» |
| Ведущая организация | Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк» |

Защита состоится «27» декабря 2013 г в 13 час. 00 мин. на заседании объединенного диссертационного совета ДМ418.002.01 при Открытом акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (ОАО «ВНИИНМ»), Федеральном государственном унитарном предприятии «Объединенном эколого-технологическом и научно-исследовательском центре по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «Радон») и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) по адресу: 123098, г. Москва, МСП ОАО «ВНИИНМ», ул. Живописная, д. 44, зд. 12, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОАО «ВНИИНМ».

Автореферат разослан «26» *ноября* 2013г.

Ученый секретарь диссертационного совета
ДМ 418.002.01, кандидат химических наук, доцент



О.В. Шмидт

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время единственным промышленно освоенным способом переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) остается водно-экстракционный пурекс-процесс с использованием трибутил-фосфата (ТБФ) в разбавителе в качестве экстрагента. Выделение и разделение U, Pu и Np (полное или частичное) в этом процессе основано на различии в экстракционной способности отдельных валентных форм Pu и Np, подготовку которых осуществляют с применением химических реагентов. Одно из важнейших направлений инновационного развития экстракционной технологии переработки ОЯТ заключается в максимальном снижении объема жидких радиоактивных отходов, образующихся в технологическом процессе и подлежащих дальнейшей переработке и захоронению. Для решения этой задачи особенно важны разработки, цель которых состоит в максимальном снижении объемов водных потоков в технологической схеме, в первую очередь потоков водных рафинатов и реэкстрактов плутония, и исключение из состава технологических реагентов солеобразующих соединений. Оба эти пути непосредственно связаны с поиском альтернативы редокс-реагентам, применяемым для регулирования валентного состояния ионов Pu и Np в действующих схемах переработки ОЯТ.

В настоящее время для восстановления ионов Pu и Np используется четырехвалентный уран в смеси с гидразином (т.н. стабилизатор, предохраняющий низшие валентные формы Pu и Np от окисления азотистой кислотой). Недостатками этого реагента являются валентная неустойчивость U(IV) в экстракционных системах ТБФ- HNO_3 и его большой избыточный расход, который будет возрастать по мере увеличения выгорания топлива. Гидразин является солеобразующим соединением (продуктами его разложения являются ионы аммония и азид-ионы) и окисляется азотной кислотой в присутствии одного из компонентов технологических растворов – ионов технеция, что приводит к нестабильной работе, а в ряде случаев – к полному нарушению функционирования узла восстановительной реэкстракции плутония.

На зарубежных заводах для восстановления Pu(IV) на стадии его аффинажа используется нитрат гидроксилamina, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. Его применение не позволяет провести глубокое концентрирование плутония и не обеспечивает скорость перевода плутония в водную фазу, достаточную для проведения процесса реэкстракции плутония из раствора ТБФ в быстродействующих экстракторах (центробежный экстрактор), которые рассматриваются как наиболее перспективные для переработки высокооблученного топлива. Таким образом, сохраняется **актуальность** поиска новых реагентов для восстановления ионов Pu и Np. Эти реагенты должны быть адаптированы к новым требованиям, обусловленным общей тенденцией развития переработки ОЯТ в направлении повышения выгорания топлива и, соответственно, росту содержания в нем Pu и продуктов деления, одним из наиболее важных из которых является технеций, снижения объема жидких водных потоков на всех технологических переделах. В соответствии с этими требованиями новые реагенты должны обладать высокой скоростью реакций с Pu(IV) и Np(VI) как в водном азотнокислом растворе, так и в эмульсии с ТБФ и быть пригодными для применения в быстродействующих экстракционных аппаратах. Кроме того, они должны быть достаточно устойчивыми к окислению азотной кислотой, в том числе, в присутствии ионов технеция, и обладать свойствами стабилизатора-антинитрита, чтобы избежать введения в систему гидразина. Оба эти свойства позволят снизить содержание солеобразующих соединений в жидких отходах, повысить степень концентрирования Pu при его реэкстракции. Анализ имеющихся литературных данных приводит к выводу, что в качестве таких реагентов перспективными представляются восстановители Pu и Np из числа органических соединений.

Цель работы

Целью работы является выбор и обоснование применения в экстракционной технологии переработки ОЯТ карбогидразида, $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$, – перспективного «бессолевого» реагента, а также определение параметров технологических операций с его применением.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- получить количественные данные об окислении карбогидразида азотной кислотой и влиянии на его устойчивость ионов технологически важных компонентов (урана, железа, технеция);
- установить кинетические закономерности восстановления ионов Pu и Np карбогидразидом в водных растворах HNO_3 ;

- определить оптимальные условия применения карбогидразида для восстановительной реэкстракции Pu и Tc в двухфазных системах с 30 % об. ТБФ в разбавителе;
- выполнить экспериментальную проверку применения карбогидразида на операциях разделения U и Pu и очистки U от Tc на лабораторных экстракционных установках с использованием реальных и модельных растворов от переработки ОЯТ.

Научная новизна работы:

- впервые изучена кинетика восстановления Pu(IV) карбогидразидом в водном азотнокислом растворе, получено кинетическое уравнение, определены константа скорости и энергия активации этой реакции;
- впервые изучено восстановление Np(VI) карбогидразидом в водном растворе, оценены величины констант скорости восстановления Np(VI) до Np(V) и Np(V) до Np(IV);
- впервые изучена кинетика окисления карбогидразида азотной кислотой, получено кинетическое уравнение, определена константа скорости и энергия активации этой реакции, а также оценено влияние ионов U(VI), Tc(VII), Fe(III) и Cr(VI) на ее скорость;
- определены оптимальные условия реэкстракции Pu водными азотнокислыми растворами карбогидразида из органических растворов 30 % об. ТБФ в разбавителе;
- показана возможность применения карбогидразида для реэкстракции Tc из органических растворов 30 % об. ТБФ в разбавителе.

Практическая значимость работы:

- полученные результаты позволяют определить оптимальные условия восстановления Pu(IV) карбогидразидом в водном азотнокислом растворе и в двухфазной экстракционной системе с 30 % об. ТБФ в инертном разбавителе;
- показано, что процессы восстановления Pu и Np карбогидразидом в азотнокислых средах не требуют введения в систему антинитритного реагента (гидразина), в том числе в присутствии ионов технеция;
- карбогидразид может использоваться для подготовки валентной пары Pu(III) – Np(IV), устойчивой при длительной выдержке при комнатной температуре;
- на лабораторной сепарационной установке экспериментально продемонстрирована возможность глубокого концентрирования плутония (более чем в 20 раз) при его реэкстракции водными растворами на основе карбогидразида из U-Pu экстракта на базе 30 % об. растворов ТБФ в инертном разбавителе на операции разделения U и Pu в условиях 1-го цикла экстракции с получением реэкстракта с содержанием Pu более 20 г/л;
- экспериментами на лабораторной экстракционной установке в режиме противоточной восстановительной реэкстракции плутония достигнут коэффициент очистки урана от плутония $2,7 \cdot 10^5$ при концентрации плутония в реэкстракте 12,3 г/л.
- экспериментами на лабораторной экстракционной установке показана возможность применения карбогидразида для очистки U от Tc на стадии экстракционного аффинажа урана с получением конечного продукта урана с содержанием менее 7 мг Tc/кг U;
- результаты работы использованы при составлении технических заданий на разработку аппаратурно-технологических схем Опытно-демонстрационного центра переработки ОЯТ и участка переочистки плутония для производства МОКС топлива реактора БН-800 на ФГУП «ГХК».

На защиту выносятся:

- результаты изучения кинетики восстановления Pu(IV) и Np(VI,V) карбогидразидом в водном азотнокислом растворе;
- результаты изучения кинетики окисления карбогидразида азотной кислотой и влияния на ее скорость ионов U(VI), Fe(III), Tc(VII);
- результаты изучения реэкстракции Pu и Tc водными растворами на основе карбогидразида из 30 % об. органических растворов ТБФ ;
- результаты экспериментов, выполненных на лабораторных установках с использованием модельных и реальных растворов, полученных при переработке ОЯТ ВВЭР-1000, экстрактов, на различных стадиях разделения U и Pu (концентрирующая реэкстракция плутония и очистка урана от плутония);
- результаты экспериментов по очистке урана от технеция на стадии экстракционного аффинажа урана.

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов исследований.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 5 российских и 3 международных конференциях, в том числе: 6-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009». Москва, 12-16 октября 2009 г.; «Вторая Всероссийская научно-техническая конференция «СИБИРЬ АТОМНАЯ. XXI ВЕК», Железногорск, 27-30 янв. 2010 г.; «VI Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность», Железногорск, 8-11 ноября 2011 г.; Advanced/Innovative Fuel Cycle Systems and Technologies «GLOBAL 2011». Makuhari, Japan, Dec.11-16, 2011; Nuclear Chemistry For Sustainable Fuel Cycles «ATALANTE 2012», Montpellier, France, Sept. 2-7, 2012; 7-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012» Димитровград, 15-19 окт. 2012 г.; Научно-техническая конференция «Обращение с отработавшим ядерным топливом в России», Железногорск, 24-25 окт. 2012 г.; Nuclear Energy at a Crossroads «GLOBAL 2013», Salt Lake City, USA, Sept.29 - Oct.03. 2013.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 4 тезиса докладов и 5 докладов в сборниках российских и международных конференций. Получено 5 патентов на изобретение и положительное решение о выдаче патента по заявке 2012108408.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 117 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, методической части, шести глав с результатами экспериментов и их обсуждением, заключения и выводов. Работа содержит 29 рисунков и 25 таблиц. Список цитируемой литературы включает 114 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (литературный обзор) обобщены и систематизированы литературные данные о взаимодействии органических соединений различных классов (замещенные гидразины и гидроксилмины, оксими, производные мочевины и др.) с ионами Pu и Np в водных растворах. Приведены кинетические уравнения и значения констант скорости реакций, энергии активации и возможных продуктах реакций. С использованием этих данных оценены возможности применения органических реагентов для проведения отдельных операций (разделение U и Pu, отделения U от Pu и Np, реэкстракции Pu) Пурекс-процесса. Сделан вывод о перспективности применения органических соединений в вводно-экстракционной технологии переработки ОЯТ и целесообразности проведения дальнейшего поиска соединений такого рода с целью установления реагента, быстро реагирующего с Pu(IV), устойчивого в растворах азотной кислоты, в том числе в присутствии ионов технеция, и не требующего введения в систему солеобразующих стабилизаторов (гидразина).

Во второй главе (методическая часть) описаны методика кинетических опытов, используемые в работе реагенты, способы их подготовки, аналитические методики, применяемые для определения содержания компонентов в запасных и рабочих растворах.

В третьей главе приведены результаты изучения окисления карбогидразида азотной кислотой. Предварительные эксперименты показали, что при комнатной температуре (~20 °С) карбогидразид не окисляется азотной кислотой вплоть до ее концентрации 8 моль/л, поэтому скорость реакции определяли при повышенной температуре (70-90°С). В этих условиях уменьшение концентрации (NH₂NH)₂CO происходит по экспоненциальному закону, а кинетические кривые спрямляются в координатах «ln[(NH₂NH)₂CO] – время» (рис. 1), что указывает на 1-й порядок относительно (NH₂NH)₂CO.

С увеличением концентрации HNO₃ от 3 до 7 моль/л скорость окисления (NH₂NH)₂CO увеличивается. Порядок относительно HNO₃ равен 3,6 и 2,9 при 70 и 90 °С соответственно. Таким образом, кинетическое уравнение реакции между (NH₂NH)₂CO и HNO₃ имеет вид

$$-d[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]/dt=k[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]\cdot[\text{HNO}_3]^n \quad (1)$$

где n =3,6 и 2,9 при 70 и 90 °С соответственно. Константа скорости при указанных температурах составляет $(1,34\pm 0,06)\cdot 10^{-5}$ л^{3,6}/моль^{3,6}·ч и $(6,65\pm 0,23)\cdot 10^{-4}$ л^{2,9}/моль^{2,9}·ч соответственно. Из зависимости констант скорости от температуры в интервале 70-95 °С в 7 моль/л растворе HNO₃ величина энергии активации реакции определена равной (124±16) кДж/моль.

Влияние на скорость реакции ионов U(VI), Fe(III), Cr(III) и Tc(VII), являющихся компонентами технологических растворов, показано на рис.2, из которого видно, что каталитическая активность этих ионов возрастает в ряду Cr<Fe<Tc; при этом ионы Tc более чем в 5 раз активнее, чем ионы Fe. Ионы уранила увеличивают скорость не более чем на 30 % при $[U(VI)]$ до 0,35 моль/л.

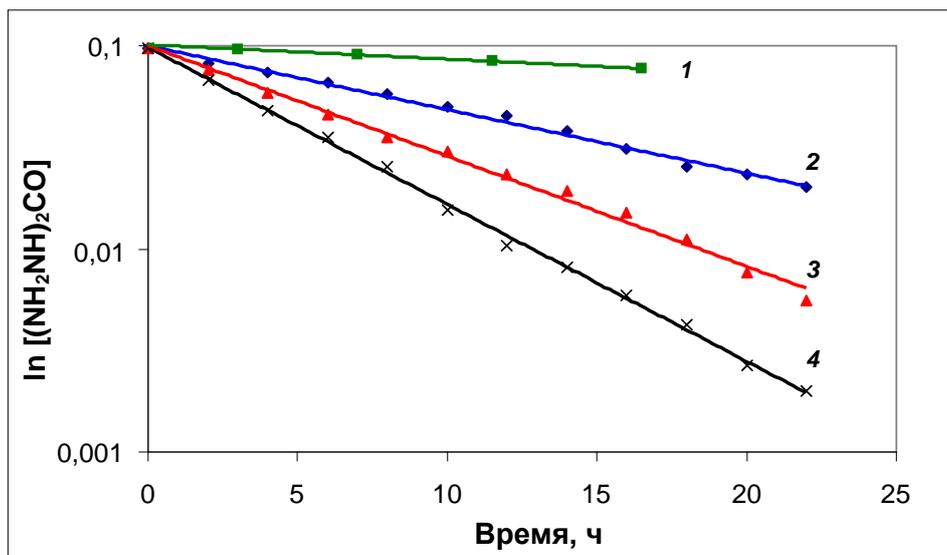


Рис.1. Зависимость $\ln[(NH_2NH)_2CO]$ от времени при 90 °С и $[HNO_3]$, моль/л = 3 (1), 5 (2), 6 (3) и 7 (4)

Практический интерес представляет сравнение устойчивости карбогидраза в среде HNO_3 как потенциального антинитрата (его реакция с HNO_2 завершается за время смешивания реагентов при температуре менее 10 °С и $[(NH_2NH)_2CO] = (0,5-10) \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[HNO_3] = 1$ моль/л и $[HNO_2] = (0,5-10) \cdot 10^{-3}$ моль/л) и традиционного антинитрата – нитрата гидразина. Расчеты по кинетическим уравнениям реакций этих реагентов с HNO_3 показывают, что в отсутствие ионов Tc карбогидразид в 7 раз устойчивее, чем гидразин (при 90 °С и $[HNO_3] = 7$ моль/л). В присутствии ионов Tc, как показали наши эксперименты (табл. 1), скорость окисления карбогидраза при $[HNO_3] \leq 3$ моль/л существенно меньше, чем у гидразина, примерно такая же в области $[HNO_3] = 3-5$ моль/л и более высокая при $[HNO_3] > 5$ моль/л.

В четвертой главе представлены результаты изучения восстановления Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом в водном растворе HNO_3 . Предварительными опытами было установлено, что в водном растворе при $[HNO_3] < 1$ моль/л карбогидразид полностью переводит Pu(IV) в Pu(III) в течение 1 – 2 мин при комнатной температуре, причем образующийся Pu(III) устойчив к окислению, в том числе в присутствии до 50 г/л U(VI) и 100 мг/л Tc(VII). При большей кислотности ($[HNO_3] > \sim 3$ моль/л) реакция не доходит до конца и в растворе устанавливается равновесие между Pu(III) и Pu(IV).

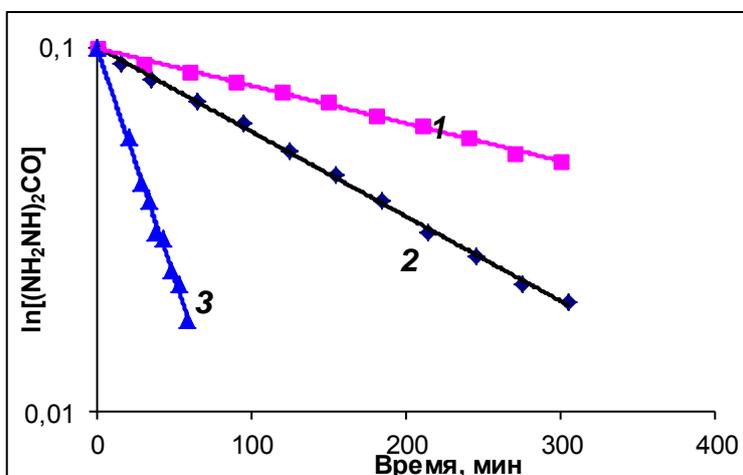


Рис. 2. Окисление $(NH_2NH)_2CO$ в растворе 7 моль/л HNO_3 при 90 °С в присутствии 0,001 моль/л Cr(III) (1), Fe(III) (2) Tc(VII) (3)

Таблица 1 – Полу период (τ_{50}) окисления карбогидразида и гидразина в растворах HNO_3 , содержащих технеций. $[\text{Tc(VII)}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 35 °С

| Карбогидразид | | Гидразин ¹ | |
|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| $[\text{HNO}_3]$, моль/л | τ_{50} , ч | $[\text{HNO}_3]$, моль/л | τ_{50} , ч |
| 0,9 | >27 | 1,2 | ~2 |
| 3,0 | ~9 | 3,5 | ~1 |
| 4,9 | ~9 | 5,0 | >4,5 |
| 7,0 | ~5 | 6,0 | >5 |

Исследование кинетики реакции между Pu(IV) и $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ проводили спектрофотометрическим методом при $[\text{HNO}_3] \leq 2$ моль/л. Как видно из рис. 3, в условиях избытка карбогидразида во всех опытах уменьшение концентрации Pu(IV) происходит по экспоненциальному закону и описывается уравнением 1-го порядка относительно Pu(IV) , о чем свидетельствует линейность кинетических кривых в координатах « $\ln[\text{Pu(IV)}]$ -время».

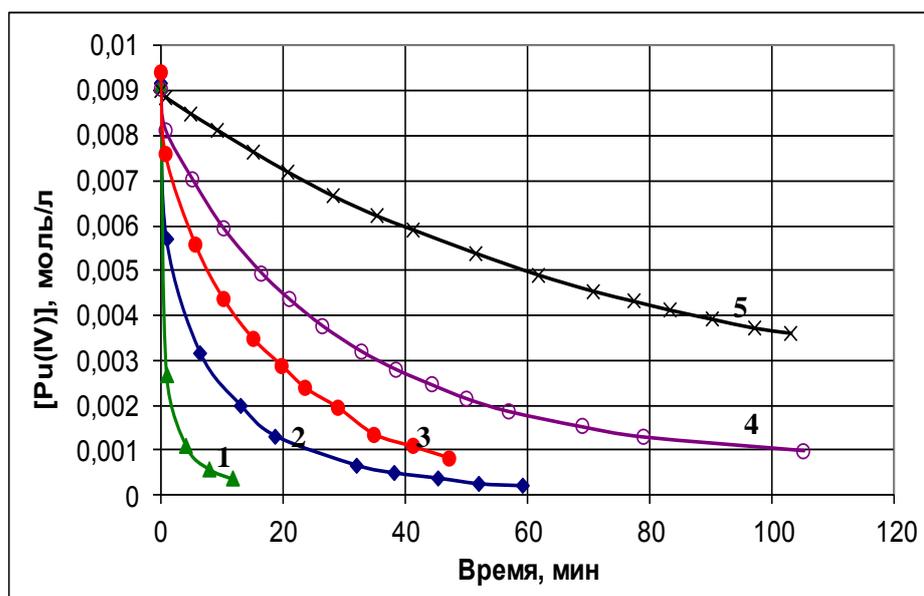


Рис. 3. Изменение концентрации Pu(IV) во времени при различной концентрации азотной кислоты при 16 °С, $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 0,1$ моль/л. $[\text{HNO}_3]$, моль/л: 1 – 0,75; 2 – 1,0; 3 – 1,25; 4 – 1,5; 5 – 2,0

Таким образом, при постоянной кислотности и температуре скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_1[\text{Pu(IV)}] \quad (2)$$

где $k_1 = 0,088 \pm 0,0064$ мин⁻¹ при $[\text{HNO}_3] = 1$ моль/л, $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 0,1$ моль/л и 16 °С. Увеличение концентрации $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ от 0,05 до 0,2 моль/л приводит к пропорциональному увеличению скорости, а рост $[\text{HNO}_3]$ от 0,5 до 2,0 моль/л – к ее резкому уменьшению (рис. 4). Порядок реакции относительно HNO_3 равен – 3 и, таким образом, кинетическое уравнение реакции между Pu(IV) и карбогидразидом имеет вид

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k \frac{[\text{Pu(IV)}][\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2]}{[\text{HNO}_3]^3} \quad (3)$$

где $k = (0,84 \pm 0,09)$ моль²/л²·мин при 16 °С.

¹Garraway J., Wilson P. //Less-Common Metals. 1984. v.97, №2. p.191-203.

Величина энергии активации реакции в 1 моль/л растворе HNO_3 определена равной $(78,7 \pm 17)$ кДж/моль.

Сравнивая кинетические данные для реакции между Pu(IV) и $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ с имеющимися в литературе аналогичными данными для других замещенных гидразина, можно заключить, что в среде 1 моль/л HNO_3 карбогидразид является одним из самых быстрых восстановителей Pu(IV) , уступая только гидразинпропионитрилу (табл. 2).

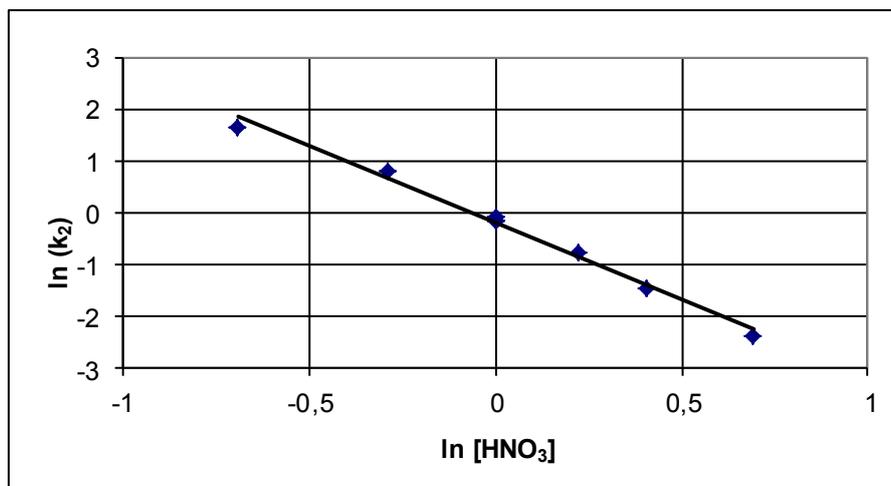


Рис. 4. Зависимость $\ln k_2$ от $\ln [\text{HNO}_3]$ при 16 °С

Таблица 2 – Время завершения реакций восстановления Pu(IV) на 99 % (τ_{99}) замещенными гидразинами (0,1 моль/л) в водном растворе при $[\text{HNO}_3]=1$ моль/л, $[\text{Pu}]=0,01$ моль/л и 25 °С

| Восстановитель | τ_{99} , мин | Восстановитель | τ_{99} , мин |
|---------------------|-------------------|--|-------------------|
| Карбогидразид | 20 | Этиловый эфир гидразинуксусной кислоты | 130 |
| Метилгидразин | 960 | Гидразинпропионитрил | 13 |
| 1,2-диметилгидразин | 307 | Трет-бутилгидразин | 64700 |
| 1,1-диметилгидразин | 1900 | Диформилгидразин | 957 |
| 2-оксиэтилгидразин | 66 | Аминогуанидин | 1300 |

При других условиях время завершения реакции Pu(IV) с карбогидразидом, рассчитанное по уравнению (3), показывает, что при достаточно низкой кислотности (до 1,0 моль/л HNO_3), концентрации $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ до 0,5 моль/л и температуре 30-35 °С, характерной для технологических условий, перевод Pu(IV) в Pu(III) в водном растворе можно осуществить за время 1-5 мин (табл. 3).

Таблица 3 – Время завершения восстановления Pu(IV) карбогидразидом на 99 % в водных растворах HNO_3 при различных условиях

| $[\text{HNO}_3]$, моль/л | $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$, моль/л | T, °С | τ_{99} , мин |
|---------------------------|--|-------|-------------------|
| 0,5 | 0,5 | 25 | 0,5 |
| 1,0 | 0,5 | 25 | 4,1 |
| 1,0 | 0,5 | 30 | 2,4 |
| 1,0 | 0,5 | 35 | 1,2 |
| 1,0 | 0,25 | 35 | 2,4 |
| 1,5 | 0,5 | 25 | 13,7 |
| 1,5 | 0,5 | 35 | 4,7 |

Отсюда следует, что процесс восстановления Pu(IV) карбогидразидом можно осуществлять в экстракционных аппаратах не только с длительным (смесители-отстойники), но и с коротким временем пребывания в них растворов. Этот вывод подтверждается результатами опытов по реэкстракции Pu из растворов ТБФ, выполненных на экстракционных установках центробежных экстракторов (глава 6).

При невысокой кислотности ($[\text{HNO}_3] < 1$ моль/л) и комнатной температуре карбогидразид восстанавливает с высокой скоростью Np(VI) до Np(V). Предполагая, по аналогии с другими замещенными гидразинами, что реакция – первого порядка.

Относительно реагентов, нижний предел величины константы скорости в уравнении

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k'[\text{Np(VI)}][(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] \quad (4)$$

оценен равным $k' \approx 50$ л/моль·мин в среде 1 моль/л HNO_3 . При увеличении кислотности и температуры раствора наблюдается дальнейшее восстановление Np(V) до Np(IV), скорость которого описывается уравнением {при постоянных $[\text{HNO}_3]$, $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ и температуре}

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}] \quad (5)$$

Таблица 4 – Константы скорости k восстановления Np(V) карбогидразидом. $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 0,2$ моль/л, $T = 35$ °C

| [Np], моль/л·10 ³ | [HNO ₃], моль/л | [Fe(III)], моль/л·10 ⁴ | [Tc(VII)], моль/л·10 ³ | k, мин ⁻¹ ·10 ³ |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 8,4 | 3 | 0 | 0 | 0,18 |
| 8,4 | 3 | 9,0 | 0 | 1,15 |
| 8,4 | 3 | 0 | 1,0 | 4,5 |
| 4,2 | 6 | 9,0 | 0 | 5,1 |

Как видно из таблицы 4, восстановление Np(V) ускоряется ионами железа и технеция, причем Tc(VII) примерно в 4 раза более эффективен, чем Fe(III). Следует отметить сильную (примерно квадратичную) зависимость скорости от концентрации HNO_3 – в присутствии ионов железа величина k возрастает в ~4.5 раза при переходе от 3 к 6 моль/л HNO_3 .

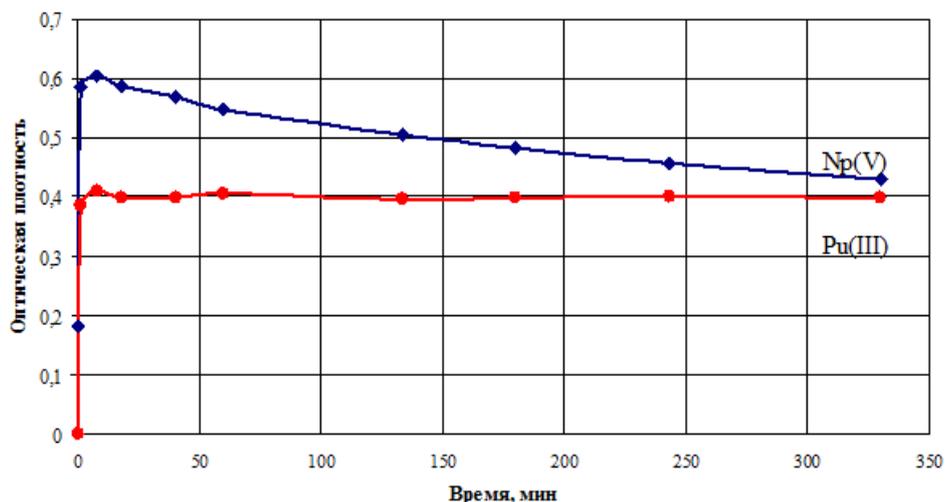


Рис. 5. Кинетические кривые Pu(III) и Np(V) при восстановлении Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом.

$[\text{Pu(IV)}] = 0,012$ моль/л, $[\text{Np(VI)}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 0,2$ моль/л,
 $[\text{HNO}_3] = 3$ моль/л, $[\text{Fe(III)}] = 9 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Представляет практический интерес исследовать возможность применения карбогидразида для стабилизации валентных пар Pu и Np, в частности, пары Pu(III) – Np(IV), которую можно использовать для разделения Pu и Np с помощью экстракции или ионного обмена. Подготовку этой пары проводили при $[\text{HNO}_3] = 3$ моль/л, $[\text{Pu(IV)}] = 0,012$ моль/л, $[\text{Np(VI)}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$, $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 0,2$ моль/л и 50 °C. Исходный раствор содержал $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л (~50 мг/л) железа(III), которое присутствует в технологических растворах за счет коррозии аппаратуры и примесей в реагентах. Кинетические кривые накопления Pu(III) и убыли Np(V) представлены на рисунке 5. Видно, что в указанных условиях Pu(IV) и Np(V) вос-

становливаются соответственно до Pu(III) и Np(IV) на 97-98 % за 1,5-2 ч, причем содержание этих форм Pu и Np не изменяется при последующей выдержке раствора в течение, по меньшей мере, 70 ч при комнатной температуре.

В пятой главе приведены результаты опытов по восстановлению Pu(IV) и Tс(VII) карбогидразидом в двухфазных системах с ТБФ, выполненных в делительных воронках в статических условиях.

Из данных табл. 5 следует, что степень реэкстракции Pu резко уменьшается с ростом кислотности и увеличивается с ростом концентрации $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ и температуры. Также видно, что величина α возрастает при увеличении длительности контакта фаз при невысокой температуре (20° С), но мало зависит от нее при повышенной температуре (35°С) или низкой кислотности (0,25 моль/л).

Эти наблюдения согласуются с результатами изучения восстановления Pu(IV) в водном растворе, которые показывают, что скорость уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$ и увеличивается с ростом концентрации восстановителя и температуры. Результаты табл. 5 свидетельствуют также о том, что скорость восстановления Pu(IV) карбогидразидом в эмульсии с ТБФ достаточно велика, чтобы реализовать процесс восстановительной реэкстракции плутония в центробежных экстракторах. При невысокой кислотности (0,25 - 0,5 моль/л) для этого достаточно, чтобы концентрация $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ была 0,2-0,4 моль/л при температуре раствора от 20 до 35 °С; при большей кислотности ($[\text{HNO}_3]=1$ моль/л) целесообразно увеличить концентрацию $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ до 0,5-1 моль/л и осуществлять процесс при температуре 35-50 °С.

Таблица 5 – Коэффициент распределения (D) и степень реэкстракции (α) плутония карбогидразидом в двухфазной системе: 30 % об. ТБФ в *n*-додекане /водный раствор HNO_3 . ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{орг}}^{\text{исх}}=1\text{г/л}$), $n=1$, τ – продолжительность контакта фаз

| $[\text{HNO}_3]_{\text{в}}$, моль/л | $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$, моль/л | T, °С | τ , мин | D | α , % |
|---|---|----------|-----------------|--------|-----------------|
| 0,25 | 0,2 | 20 | 5 | 0,006 | 99,4 |
| 0,25 | 0,2 | 20 | 15 | 0,006 | 99,4 |
| 0,5 | 0,2 | 20 | 5 | 0,03 | 97,0 |
| 0,5 | 0,2 | 20 | 15 | 0,013 | 98,7 |
| 0,5 | 0,2 | 35 | 15 | 0,006 | 99,4 |
| 0,5 | 0,2 | 50 | 15 | 0,0033 | 99,7 |
| 0,5* | 0,2 | 20 | 15 | 0,008 | 99,2 |
| 0,5 | 0,3 | 20 | 5 | 0,015 | 98,5 |
| 0,5 | 0,4 | 20 | 5 | 0,008 | 99,2 |
| 0,5 | 0,5 | 20 | 5 | 0,004 | 99,6 |
| 1,0 | 0,2 | 20 | 5 | 0,5 | 67,0 |
| 1,0 | 0,3 | 20 | 5 | 0,24 | 81,0 |
| 1,0 | 0,5 | 20 | 5 | 0,07 | 93,5 |
| 1,0 | 0,5 | 35 | 15 | 0,013 | 98,7 |
| 1,0** | 0,5 | 50 | 15 | 0,004 | 99,6 |

* $[\text{U(VI)}]=80$ г/л в органической фазе
 ** $[\text{U(VI)}]=74$ г/л в органической фазе

Установлено, что повысить верхний предел рабочей концентрации HNO_3 и одновременно снизить концентрацию карбогидразида можно введением в реэкстрагирующий раствор глицина (аминоуксусная кислота, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Глицин – доступный и дешевый реагент, хорошо растворимый в HNO_3 и устойчивый длительное время при хранении. Ионизационное равновесие – протонирование глицина в кислых средах связано с образованием двух форм: глициний-катиона и цвиттериона (амфиона) глицина



Глицин в своем составе имеет аминную группу и вследствие этого связывает часть ионов водорода, уменьшая их свободную концентрацию, что в свою очередь увеличивает скорость восстановления карбогидразидом Pu(IV) до Pu(III), так как скорость взаимодействия карбогидразида с Pu(IV) связана обратно пропорционально с концентрацией HNO₃ в третьей степени².

Результаты реэкстракции Pu из 30 % об. растворов ТБФ в н-додекане смесью карбогидразида и глицина (табл. 6) показывают, что увеличение концентрации глицина от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к последовательному снижению коэффициента распределения (более чем в 3,5 раза) и к соответствующему росту полноты реэкстракции плутония (от 96,5 до 99,4 %).

Полученные результаты изучения кинетики восстановления Pu(IV) карбогидразидом и экспериментов по реэкстракции Pu(IV) раствором содержащим (NH₂NH)₂CO и NH₂CH₂COOH легли в основу технологических режимов процесса реэкстракции плутония, которые включены в исходные данные на создание опытно-демонстрационного центра по переработке ОЯТ (ОДЦ) в ФГУП «ГХК» (инв. НПО «РИ» № 3547-ИКТ), а также в исходные данные на создание участка пререочистки плутония (рег. ОАО «ВНИИНМ» № 200/1847) для получения смешанного уран-плутониевого топлива для реактора БН-800 на производстве, создаваемом на ФГУП «ГХК».

Таблица 6 – Коэффициент распределения (D) и степень реэкстракции (α) плутония растворами карбогидразида и глицина. [Pu(IV)]_{исх}^{орг} = 1 г/л, [HNO₃]=0,5 моль/л, 20±1 °С, n=1, продолжительность контакта фаз – 5 мин.

| [(NH ₂ NH) ₂ CO], моль/л | [NH ₂ CH ₂ COOH], моль/л | D | α, % |
|---|---|-------|---------|
| 0,2 | 0 | 0,036 | 96,5 |
| 0,2 | 0,1 | 0,031 | 96,9 |
| 0,2 | 0,2 | 0,027 | 97,3 |
| 0,2 | 0,3 | 0,021 | 97,9 |
| 0,2 | 0,4 | 0,006 | 99,4 |
| 0 | 0,4 | 0,57 | 64,5 |

Эксперименты по реэкстракции технеция из растворов 30 % ТБФ в isopar-M карбогидразидом проводили при n=30. Время смешивания и расслаивания фаз составляло 5 и 10 мин соответственно, контакты фаз совершались последовательно, без замены какой либо из фаз.

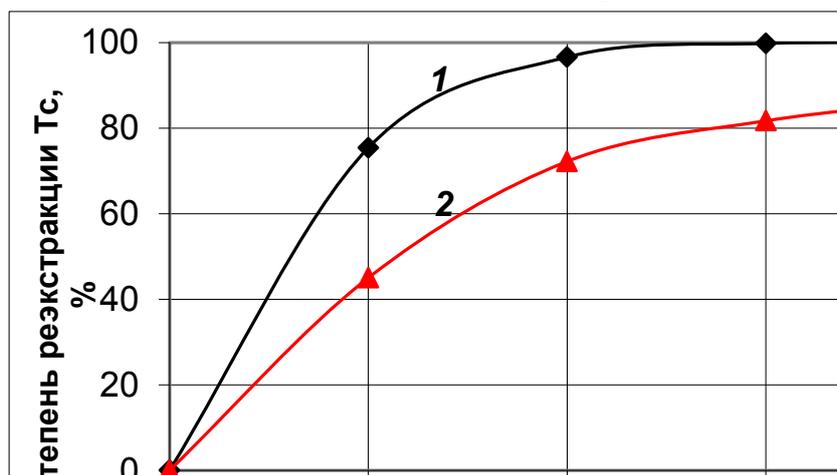


Рис. 6. Реэкстракция Тс из 30 % ТБФ в isopar-M растворами 0,5 моль/л карбогидразида в 0,5 моль/л HNO₃ при n=30. Кривая 1: [U(VI)]_{орг}=96 г/л, [Тс(VII)]_{орг}=49 мг/л, 35°С.
Кривая 2: [U(VI)]_{орг}=101 г/л, [Тс(VII)]_{орг}=109 мг/л, 30 °С

² Заявка 2012108408/07(012715) от 05.03.2012, МПК G21C 19/46. Способ реэкстракции плутония из органического раствора трибутилфосфата [текст]/ Волк В.И., Двоглазов К.Н., Алексеенко В.Н., Алексеенко С.Н., Кривицкий Ю.Г.; заявитель и патентообладатель НИЯУ МИФИ - заявл.05.03.2012; опублик. 20.10.2013. Бюл. №29.

В ходе опытов из органической фазы после каждого контакта отбирали пробы для определения в ней концентрации U и Tc. Содержание этих компонентов определяли также и в водной фазе после последнего контакта.

Как видно из данных, представленных на рис. 6, применение карбогидразида для реэкстракции технеция позволяет при невысокой кислотности и температуре 30-35 °С перевести в водную фазу от 80 до 100 % Tc (в неэкстрагируемой форме Tc(IV)), даже при высоком отношении объемов фаз $n=30$. Также как и в случае с реэкстракцией плутония, глицин способствует более полному удалению технеция из раствора ТБФ – введение его в концентрации от 0,1 до 0,4 моль/л в раствор карбогидразида снижает коэффициент распределения технеция в 1,5 – 6 раз (табл. 7).

Таблица 7 – Зависимость коэффициента распределения технеция (D) от концентрации глицина при реэкстракции Tc из раствора 30 % ТБФ раствором карбогидразида. $[Tc(VII)]_{орг}=62$ мг/л, $[HNO_3]=0,5$ моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]=0,2$ моль/л, 22 ± 1 °С, $n=1$, продолжительность контакта фаз 5 мин.

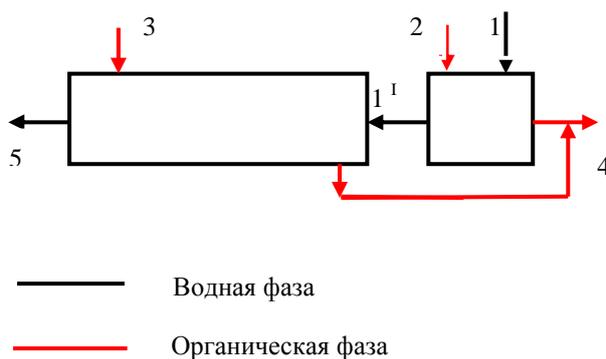
| [NH ₂ CH ₂ COOH], моль/л | Равновесная концентрация Tc, мг/л | | D |
|---|-----------------------------------|-------------------|------|
| | Водная фаза | Органическая фаза | |
| 0 | 12 | 50 | 0,24 |
| 0,1 | 8,6 | 53,4 | 0,16 |
| 0,2 | 5,6 | 56,4 | 0,10 |
| 0,25 | 4,6 | 57,4 | 0,08 |
| 0,3 | 3,5 | 58,5 | 0,06 |
| 0,5 | 2,4 | 59,6 | 0,04 |

Глава 6 содержит результаты экспериментальной проверки карбогидразида в качестве реэкстрагента на операции восстановительной реэкстракции Pu при отделении его от U в условиях 1-го цикла экстракции и при очистке U от Tc на стадии аффинажа урана. Эксперименты проводились на укрупненных лабораторных установках ГХК с использованием модельных и реальных растворов от переработки облученного топлива ВВЭР-1000 Балаковской АЭС с выгоранием 53 ГВт·сут/т U после 16-летней выдержки.

Органические экстракты, полученные при переработке этого топлива, были приготовлены в соответствии со схемой (рис.7) двухстадийного извлечения урана и плутония, обеспечивающей максимальное насыщение органической фазы³.

Водный раствор, полученный при растворении ОЯТ, имел состав: U-760 г/л; Pu-8,2 г/л; Np-0,6 г/л; HNO₃-88 г/л; МЭД-6500 мкР/с·л.

На первой стадии, организованной в виде одноступенчатого процесса, был получен экстракт, состав которого приведен в табл.8; данный экстракт содержал по расчету 95 мг/л Tc.



1-поток питания; 2-оборотный экстрагент первой стадии; 3-оборотный экстрагент второй стадии; 4-объединенный экстракт; 5-рафинат

Рис. 7. Схема двухстадийного процесса извлечения урана и плутония

³ Заявка 2012125611/07(039327) от 19.06.2012, МПК G21C 19/46. Способ экстракционного извлечения урана и плутония [текст]/ Гаврилов П.М., Бондин В.В.; Алексеенко В.Н., Алексеенко С.Н., Кривицкий Ю.Г.; Ревенко Ю.А.; Волк В.И., Веселов С.Н., Двоглазов К.Н.; заявитель- ФГУП «ГХК».

Операцию восстановительной реэкстракции проводили на блоке из 8 ступеней центробежных экстракторов ЭЦ-33 при отношении потоков фаз $n=10$. В рабочем режиме температура растворов в блоке центробежных экстракторов составляла 30-35° С. Реэкстрагирующий раствор содержал 0,28 моль/л $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$, 0,2 моль/л HNO_3 и 1 г/л диэтилентриамипентауксусной кислоты, ДТПА (полагали, что, как и в случае реакции гидразина с HNO_3 , ДТПА будет снижать скорость катализируемого ионами технеция окисления $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ азотной кислотой).

Результаты, приведённые в табл. 8, свидетельствуют о высокой эффективности карбогидразида как реэкстрагента плутония. Органическая фаза на выходе из блока содержит 11 мкг/л Pu, а коэффициент очистки U от Pu на операции восстановительной реэкстракции ($7,4 \cdot 10^4$) находится на уровне лучших показателей по разделению U и Pu, полученных с использованием U(IV) в смеси с гидразином. Коэффициент очистки U от радионуклидов на операции восстановительной реэкстракции составил 125.

Расчет показывает, что в условиях нашего эксперимента Np на операции восстановительной реэкстракции переходит в водную фазу вместе с плутонием.

Таблица 8 – Составы водного и органических потоков на операции восстановительной реэкстракции плутония в эксперименте 1

| Раствор | [U], г/л | [Pu], г/л | [Np], г/л | [HNO ₃], моль/л | МЭД, мкР/с·л |
|----------------|----------|---------------------|-----------|-----------------------------|---------------------|
| Экстракт | 105 | 0,95 | - | 0,08 | 0,01 |
| Реэкстракт Pu | 75 | 9,8 | 0,45 | 1,0 | 0,11 |
| Экстракт урана | 90 | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | - | 0,03 | $8,0 \cdot 10^{-5}$ |

В эксперименте 2 исходный экстракт имел состав U-105 г/л, Pu- 1,0 г/л, Np- 148 мг/л, Tc- 134 мг/л. Реэкстрагентом служил водный раствор, содержащий 0,2 моль/л HNO_3 , 0,28 моль/л $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ и 0,4 моль/л глицина. Соотношение потоков фаз на операции восстановительной реэкстракции составляло $n=12,5$. Цель эксперимента – проверка качества разделения урана и плутония при повышенной степени концентрирования последнего.

Таблица 9 – Составы водного и органических потоков на операции восстановительной реэкстракции плутония в эксперименте 2

| Продукт | U, г/л | Pu, г/л | Np мг/л | Tc мг/л | HNO ₃ , моль/л |
|----------------|--------|---------------------|---------|---------|---------------------------|
| Реэкстракт Pu | 82 | 12,3 | 1900 | 1600 | 1,3 |
| Экстракт урана | 98 | $3,5 \cdot 10^{-6}$ | - | - | - |
| Реэкстракт U | 81 | $2,8 \cdot 10^{-6}$ | - | 0,64 | - |

Из данных в табл. 9 видно, что остаточная концентрация плутония в органическом потоке невелика (3,5 мкг/л); также достаточно полно перешли в водную фазу Np (по расчету, в реэкстракте плутония его должно находиться 1850 мг/л) и Tc. Необходимо подчеркнуть, что высокая степень реэкстракции Pu достигается в присутствии в этой фазе значительной концентрации технеция (1,6 г/л). Этот факт косвенно может указывать на отсутствие катализируемого ионами Tc переокисления Pu(III) азотной кислотой и, следовательно, на достаточную эффективность карбогидразида как стабилизатора-антинитрита.

Коэффициент очистки U от Pu на операции восстановительной реэкстракции составил $2,7 \cdot 10^5$. Удельное содержание Pu в реэкстракте урана определено равным 34,5 мкг/кг U (в первом эксперименте – 78,5 мкг/кг); аналогичная величина для Tc составила 7,9 мг/кг U.

Третий эксперимент имел целью определить применимость исследуемой системы в более жестких условиях глубокого концентрирования плутония с технологически приемлемой полнотой его извлечения.

Уран-плутониевый экстракт был получен по полной двухстадийной схеме извлечения и содержал 115 г/л урана, 1,2 г/л плутония, 4 г/л HNO_3 . МЭД экстракта составляла $1 \cdot 10^{-3}$ мкР/с.л.

В качестве реэкстрагирующего использовали раствор, содержащий 0,2 моль/л HNO_3 , 0,39 моль/л $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ и 0,4 моль/л глицина, а соотношение потоков фаз составляло $n=20$. Результаты анализа технологических продуктов приведены в табл. 10. Степень (полнота) реэкстракции плутония на операции концентрирующей реэкстракции составила 95,3 %. Реэкстракт содержал 23,5 г/л плутония и значительное количество технеция (1,5 г/л).

Таблица 10 – Составы водного и органических потоков на операции восстановительной реэкстракции плутония в эксперименте 3

| Раствор | U, г/л | Pu, г/л | Np мг/л | HNO_3 , г/л | МЭД, мкР/с.л |
|----------------|-----------|------------|------------|-------------------------|---------------------|
| Экстракт U, Pu | 115 | 1,2 | - | 4 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Экстракт урана | 103 | 0,056 | - | 3 | $2,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Реэкстракт Pu | 150 | 23,5 | 1,7 | 40 | $2,2 \cdot 10^{-2}$ |

При длительной выдержке этого раствора не наблюдалось изменения окраски раствора, которое могло бы свидетельствовать об окислении Pu(III), и не было зафиксировано образования осадка.

В соответствии с разработанным способом разделения урана и плутония⁴ процесс разделения состоит из двух стадий: первую из которых производят при высоком отношении потоков $O:B \geq 20$ с использованием нового типа массообменного экстракционного аппарата-сепаратора. Получаемый при этом концентрированный плутониевый продукт поступает в плутониевую ветвь схемы переработки ОЯТ. На второй стадии производят доочистку уранового потока. Получаемый при этом водный плутонийсодержащий продукт после окислительной обработки рефлаксируют в экстракционный цикл на любой из его переделов, предшествующий первой стадии разделения. Проведенные ранее эксперименты показали применимость редокс-системы на основе карбогидразида как для прямого (однотайпного) разделения урана и плутония, так и для реализации каждой из фаз двухстадийного процесса.

Еще одним возможным объектом применения карбогидразида является очистка U от Tc путем восстановления Tc(VII) до неэкстрагируемого Tc(IV) на стадии аффинажа урана. Важность этой операции заключается в том, что именно ^{99}Tc (наряду с ^{106}Ru) является тем нуклидом, который определяет чистоту конечного уранового продукта.

Экспериментальную проверку операции экстракционного аффинажа урана с использованием $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ в качестве реэкстрагента технеция проводили на модельных растворах. Экстракт U и Tc, приготовленный перемешиванием 30 % об. раствора ТБФ в *n*-додекане с 1 моль/л водным раствором $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{TcO}_4 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, содержал 85 г/л U(VI), 30 мг/л Tc(VII) и 0,08 моль/л HNO_3 . Операцию реэкстракции Tc проводили на блоке центробежных экстракторов ЭЦ-33 по схеме, показанной на рис. 8.

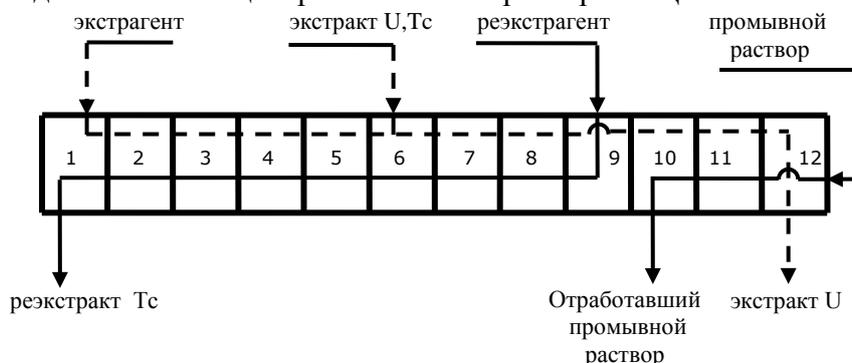


Рис. 8. Схема потоков на блоке экстракционного аффинажа урана

⁴ Пат. 2449393 Российская Федерация, МПК G21F 9/28. Способ разделения урана и плутония в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива [текст]/ Волк В.И., Веселов С.Н., Двоглазов К.Н., Жеребцов А.А., Зверев Д.В., Кривицкий Ю.Г., Алексеенко В.Н., Третьяков А.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИИНМ» -2010126924/07; заявл.01.07.2010; опубл. 27.04.2012. Бюл. №12.

Резкстрагентом служил раствор 0,2 моль/л $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ + 0,25 моль/л HNO_3 , а промывным – раствор 0,2 моль/л $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ + 10 г/л U(IV) + 0,05 моль/л HNO_3 . Величины потоков экстракта, резкстрагента и промывного раствора составили 500, 33 и 20 мл/ч соответственно.

Таблица 11 – Распределение компонентов по ступеням аппарата-резкстрактора

| Номер ступени | [U], г/л | | [Tc], мг/л | | [HNO ₃], моль/л |
|---------------|----------|------|------------|------|-----------------------------|
| | Водн. | Орг. | Водн. | Орг. | |
| 1 | — | — | 365 | 1,4 | 0,45 |
| 2 | — | — | 381 | 2,9 | 0,63 |
| 3 | — | — | 427 | 3,4 | 1,0 |
| 4 | <10 | 25 | 466 | 5,4 | 1,14 |
| 5 | 48,5 | 84 | 594 | 29,6 | 1,2 |
| 6 | 102 | 87,5 | 288 | 3,2 | 0,71 |
| 7 | 122 | 91 | 64 | 1,0 | 0,34 |
| 8 | 132 | 87,5 | 13 | 0,7 | 0,12 |
| 9 | 99 | 72 | 1,6 | 0,5 | 0,19 |
| 10 | 83 | 78 | 3,5 | - | 0,36 |
| 11 | 70 | 76 | 0,7 | - | 0,52 |
| 12 | 53 | 69 | <0,5 | <0,5 | 0,60 |

Результаты поступенчатого анализа (табл. 11) показывают, что полнота резкстракции технеция, достигаемая на ступенях 1-9, где действует карбогидразид, достаточно велика; концентрация Tc в органической фазе в 9-й ступени составляет 0,5 мг/л. После промывки фазы ТБФ раствором U(IV) в смеси с $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ на ступенях 10-12 концентрация технеция уменьшается и находится на пределе чувствительности его определения (менее 0,5 мг/л).

Выводы

1. Впервые изучена кинетика окисления карбогидразида азотной кислотой. Скорость реакции пропорциональна концентрации $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ и резко увеличивается с ростом $[\text{HNO}_3]$. Получено кинетическое уравнение реакции, рассчитаны значения константы скорости и энергии активации реакции. Показано, что ионы Fe(III) и особенно Tc(VII) ускоряют реакцию, тогда как U(VI) незначительно влияет на скорость.

2. Впервые изучено восстановление Pu(IV) карбогидразидом в водном азотнокислом растворе. Установлено, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов и обратно пропорциональна $[\text{HNO}_3]^3$. Получено кинетическое уравнение реакции, определены константа скорости и энергия активации реакции.

3. Исследовано восстановление Np(VI) карбогидразидом в растворе HNO_3 . Найдено, что при невысокой кислотности конечной формой нептуния является Np(V). С ростом концентрации HNO_3 и температуры происходит дальнейшее восстановление Np(V) до Np(IV). Оценены значения константы скорости обеих реакций. Показано, что в присутствии небольших количеств ионов Fe (~50 мг/л) как катализатора применение $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ позволяет подготовить валентную пару Pu(III) - Np(IV), которую можно использовать для разделения Pu и Np.

4. Исследована резкстракция Pu и Tc из 30 % растворов ТБФ в разбавителе isopar-M водными растворами карбогидразида. Установлено, что степень резкстракции Pu уменьшается с ростом кислотности и увеличивается с ростом концентрации $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ и температуры, а также в присутствии U(VI). Найдено, что при невысокой кислотности (<1 моль/л HNO_3) применение $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ позволяет резкстрировать основную массу Tc из 30 % растворов ТБФ в разбавителе, в том числе при высоком отношении объемов фаз (O:B=30). Установлено, что введение в резкстрирующий раствор $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ аминокислоты (глицина), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, позволяет увеличить полноту резкстракции Pu и Tc.

5. На лабораторной экстракционной установке с использованием реальных и модельных растворов от переработки топлива ВВЭР-1000 выполнены эксперименты по резкстракции Pu и Np из 30 % растворов ТБФ в разбавителе isopar-M применительно к операции их отделения от U в условиях 1-го цикла экстракции с применением резкстрагента на основе карбогидразида. Показана возможность высокого

(более чем в 20 раз) концентрирования плутония с получением реэкстракта, содержащего более 20 г/л Pu, и коэффициента очистки U от Pu до $2,7 \cdot 10^5$.

6. На лабораторной экстракционной установке центробежных экстракторов испытан процесс очистки U от Tc на стадии аффинажа урана с использованием карбогидразида и получен конечный продукт урана с содержанием менее 7 мг Tc/кг U.

7. Результаты работы использованы при составлении исходных данных на разработку новых инновационных технологий переработки ОЯТ (Опытно-демонстрационного центра переработки ОЯТ и участок переочистки плутония для производства МОКС топлива реактора БН-800) и в расчетах по математической модели с целью оптимизации режимов проведения отдельных технологических операций.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Карбогидразид-новый реагент для восстановления плутония и нептуния в пурекс-процессе [Текст] / В.И. Волк, В.Н. Алексеенко, К.Н. Двоглазов и др. /6-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009»: Тезисы докладов. Москва, 12-16 октября 2009 г. – Озерск: ФГУП ПО «Маяк», 2009. – С.64.

2. Некоторые свойства карбогидразида в азотнокислых растворах [Текст] / В.Н. Алексеенко, С.И. Бычков, К.Н. Двоглазов, В.И. Марченко / «Вторая Всероссийская научно-техническая конференция «СИБИРЬ АТОМНАЯ. XXI ВЕК»: Сборник докладов. Железногорск, 27-30 января 2010 г., ФГУП «ГХК» – г. Железногорск: ФГУП «ГХК», 2010. – С.102-107.

3. Пат. 2410474 Российская Федерация, МПК G21C 19/46. Способ реэкстракции плутония из органического раствора трибутилфосфата [Текст] / Волк В.И., Двоглазов К.Н., Павлюкевич Е.Ю., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А., Бондин В.В., Бычков С.И., Алексеенко С.Н., Алексеенко В.Н., Кривицкий Ю.Г., Марченко В.И.; заявитель ОАО «ВНИИНМ», патентообладатели РФ, ОАО «ВНИИНМ», ФГУП «ГХК» – № 2009114114/07; заявл.13.04.2009; опубл. 27.01.2011. Бюл. №3.

4. Пат. 2430175 Российская Федерация, МПК C22B 60/22, C22B 3/38. Способ переработки азотнокислого раствора регенерированного урана с очисткой от технеция (варианты) [Текст] / Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А., Бондин В.В., Бычков С.И., Алексеенко В.Н., Алексеенко С.Н., Кривицкий Ю.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГХК» – № 2009149404/02; заявл.29.12.2009; опубл. 27.09.2011. Бюл. №27.

5. Пат. 2449393 Российская Федерация, МПК G21F 9/28. Способ разделения урана и плутония в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива [Текст] / Волк В.И., Веселов С.Н., Двоглазов К.Н., Жеребцов А.А., Зверев Д.В., Кривицкий Ю.Г., Алексеенко В.Н., Третьяков А.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИИНМ» – № 2010126924/07; заявл.01.07.2010; опубл. 27.04.2012. Бюл. №12.

6. Пат. 2454270 Российская Федерация, МПК B01D 63/00, B01D 59/22, B01D 11/04. Способ проведения массообмена в системе двух несмешивающихся жидкостей и устройство для его осуществления [Текст] / Волк В.И., Виданов В.Л., Двоглазов К.Н., Никулин С.Л., Кривицкий Ю.Г., Алексеенко В.Н., Алексеенко С.Н., Третьяков А.А.; Бондин В.В., Бычков С.И., Сергеева Л.Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИИНМ» – № 2010151278/05; заявл.15.12.2010; опубл. 27.06.2012. Бюл. 18.

7. Алексеенко, В.Н. Исследование устойчивости карбогидразида в растворах азотной кислоты [Текст] / В.Н. Алексеенко, А.С. Сигаев, А.С. Дьяченко / «VI Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность»: Сборник докладов. Железногорск, 8-11 ноября 2011 г., ФГУП «ГХК». – Железногорск: ФГУП «ГХК», 2011. – С.136-141.

8. Пат. 2490210 Российская Федерация, МПК C01G 43/00. Способ переработки азотнокислого раствора регенерированного урана с очисткой от технеция [Текст] / Волк В.И., Алексеенко В.Н., Двоглазов К.Н., Алексеенко С.Н., Подрезова Л.Н., Кривицкий Ю.Г., Дьяченко А.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИИНМ» -2011152163/05; заявл.20.12.2011; опубл. 20.08.2013. Бюл. №23.

9. Заявка 2012108408/07(012715) от 05.03.2012, МПК G21C 19/46. Способ реэкстракции плутония из органического раствора трибутилфосфата [Текст] / Волк В.И., Двоглазов К.Н., Алексеенко В.Н., Алексеенко С.Н., Кривицкий Ю.Г.; заявитель и патентообладатель НИЯУ МИФИ – заявл.05.03.2012; опубл. 20.10.2013. Бюл. №29. (Положительное решение о выдаче патента от 25.10.2013).

10. Concentrating Back-Extraction of Plutonium from Technetium-Containing Solution [Текст] / V. Volk, V. Marchenko, K. Dvoeglazov, [etc.] / Book of abstracts. Advanced. Innovative Fuel Cycle Systems and Technologies «GLOBAL 2011». – Makuhari, Japan, Dec.11-16, 2011. – P.405.
11. Восстановление Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом в азотнокислом растворе [Текст] / В.И. Волк, В.И. Марченко, В.Н. Алексеенко и др. // Радиохимия. – 2012. – Т.54. – № 2. – С.133-138.
12. Окисление карбогидразида азотной кислотой [Текст] / В.Н. Алексеенко, В.И. Волк, В.И. Марченко и др. // Радиохимия. – 2012. – Т.54. – № 2. – С.139-142.
13. Реэкстракция Pu и Tc карбогидразидом из растворов трибутилфосфата [Текст] / В.Н. Алексеенко, В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов и др. // Радиохимия. – 2012. – Т.54. – № 3. – С.227-231.
14. Study of Pu(IV) Reduction by Hydrazine Derivatives in Nitric Acid Solutions [Текст] / K.N. Dvoeglazov, V.I. Volk, V.N. Alekseenko, [etc.] / Book of abstracts. Nuclear Chemistry For Sustainable Fuel Cycles «ATALANTE 2012». – Montpellier, France, Sept. 2-7, 2012. – P.213.
15. Исследование кинетики взаимодействия карбогидразида с ионами Pu(IV) в водных азотнокислых растворах [Текст] / К.Н. Двоглазов, В.Н. Алексеенко, В.И. Волк и др. / 7-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тезисы докладов. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012. – С.26.
16. Изучение восстановления ионов Pu(IV) производными гидразина в растворах азотной кислоты [Текст] / В.Н. Алексеенко, К.Н. Двоглазов, В.И. Волк и др. / Научно-техническая конференция «Обращение с отработавшим ядерным топливом в России»: Сборник докладов. Железногорск, ФГУП «ГХК», 24-25 октября 2012 г. – Красноярск: Поликор, 2012. – С.78-87.
17. The use of carbohydrazide for plutonium concentration stripping in separator with inert packing [Текст] / K.N. Dvoeglazov, V.I. Volk, V.N. Alekseenko, [etc.] / Nuclear Energy at a Crossroads «GLOBAL 2013». – Salt Lake City, USA, Sept. 29-Oct. 03, 2013. – P.363-366.
18. New method of uranium and plutonium extraction in reprocessing of the spent nuclear fuel [Текст] / V.I. Volk, V.N. Alekseenko, K.N. Dvoeglazov, [etc.] / Nuclear Energy at a Crossroads «GLOBAL 2013». – Salt Lake City, USA, Sept. 29-Oct.03, 2013. – P.1519-1523.