

УДК 541.183.5:546.799.4:546.799.3

Анионообменный аффинаж плутония и нептуния, выделенных при экстракционной переработке твэлов ВВЭР

АНИСИМОВ В. И., КОЗЛОВ А. Г., ЛАНИН В. П., ПОЛУНИН А. К., ФЕДОТОВА Л. Н., ШУРМЕЛЬ В. А.

При переработке отработавших твэлов ВВЭР экстракцией 30%-ным раствором три-*n*-бутилфосфата в синтине на стадии восстановительной реэкстракции плутония ураном (IV) образуются растворы, содержащие основные количества плутония и нептуния [1, 2]. Разделение плутония и нептуния и их доочистка от урана и продуктов деления могут быть осуществлены экстракционными [2] и сорбционными [3—5] методами. Наибольший интерес представляет сорбция гексанитратных комплексов актиноидов (IV) [6] на сильноосновных винилпиридиновых анионитах. В работе [5, 7] описана переработка концентратов плутония и нептуния от экстракционной схемы регенерации отработавших твэлов АЭС с ВВЭР-440 сорбцией актиноидов на анионите ВП-1АП с хорошими технологическими показателями.

В настоящей работе приведены результаты анионообменного аффинажа плутония и нептуния из восстановительного реэкстракта плутония от экстракционной регенерации отработавших твэлов ВВЭР Нововоронежской АЭС со временем охлаждения 26 мес (эффективная компаниция 200 сут). Сорбция осуществлялась на сильноосновном винилпиридиновом анионите гелевой структуры АВ-23М зернением 0,4—0,6 мм.

Реэкстракт плутония и нептуния, поступающий на анионообменный аффинаж, содержал, г/л: Pu—1,2; Np—0,09; U—0,5—8 и 0,8 М HNO_3 ; продукты деления характеризовались мощностью экспозиционной дозы (м. э. д.) 0,45 мкР/(с·м²·л). Вследствие высокой удельной мощности экспозиционной дозы [~ 375 мкР/(с·м²·кг Pu)] растворы перерабатывались по двухциклической схеме (рисунок).

В рассматриваемом процессе оценено влияние метода подготовки валентных форм Pu (IV) и Np (IV) на отделение их от актиноидов и продуктов деления на стадии совместной сорбции Pu (IV) и Np (IV) в первом цикле и способа разделения Pu и Np на степень их взаимной очистки во втором цикле.

В I цикле осуществлялась совместная сорбция Pu (IV) и Np (IV) из 7,5 М HNO_3 ; для получения необходимых валентных форм извлекаемых металлов исходный раствор подкислялся до

7,5 М по HNO_3 , затем в него вводили нитраты железа (II) и гидразина до концентрации 0,2 и 0,1 М соответственно [8]. Раствор выдерживался в течение 45 мин и направлялся на сорбцию.

Во втором варианте получение пары Pu (IV)—Np (IV) в подкисленном до 7,5 М HNO_3 совместном реэкстракте плутония и нептуния осуществлялось 0,2 М H_2O_2 [8].

После промывки 7,5 М HNO_3 сорбированных металлов от продуктов деления проводилась совместная десорбция плутония и нептуния 0,7 М HNO_3 .

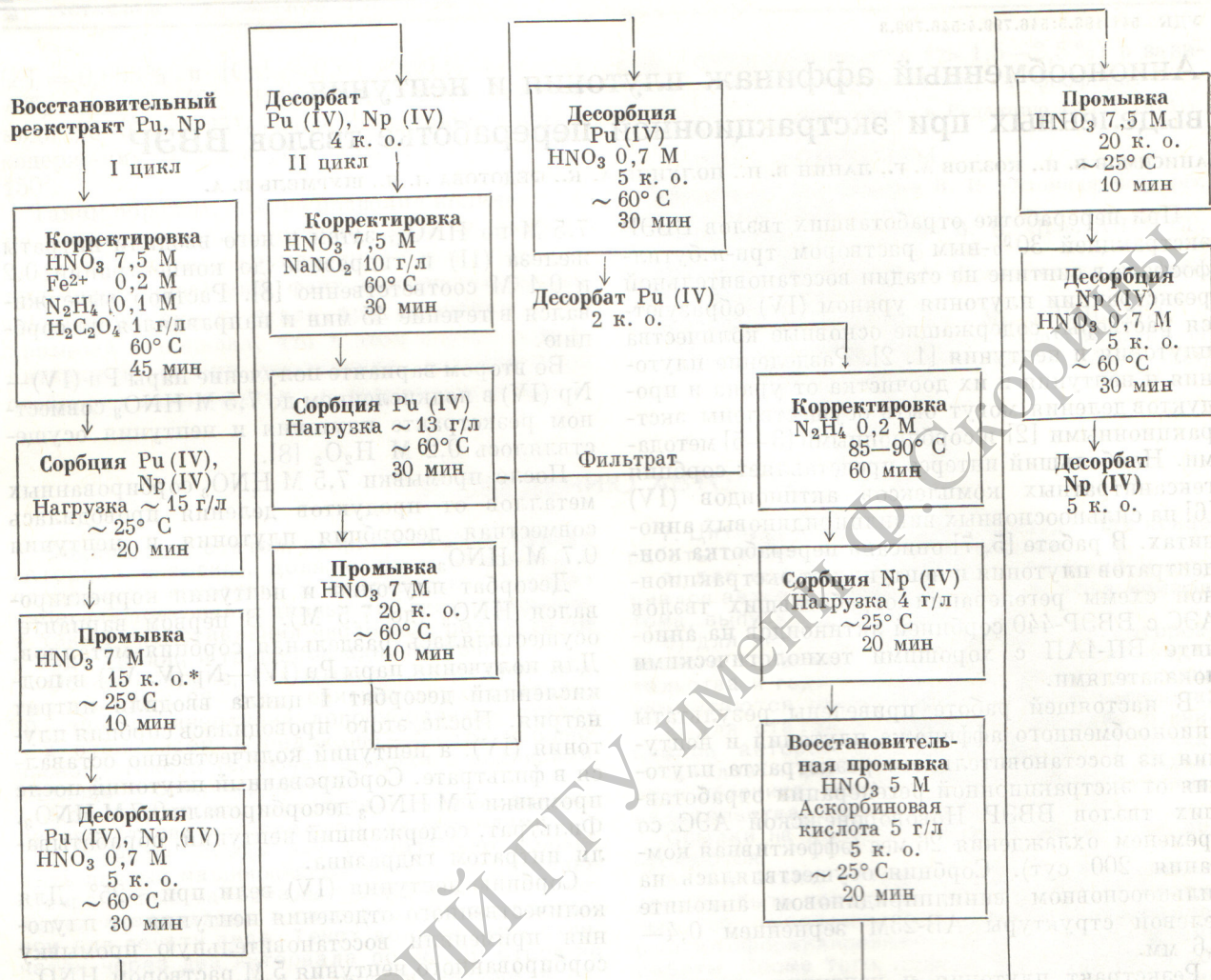
Десорбат плутония и нептуния корректировался HNO_3 (до 7,5 М). В первом варианте осуществлялась отдельная сорбция металлов. Для получения пары Pu (IV)—Np (V, VI) в подкисленный десорбат I цикла вводили нитрит натрия. После этого проводилась сорбция плутония (IV), а нептуний количественно оставался в фильтрате. Сорбированный плутоний после промывки 7 М HNO_3 десорбировали 0,7 М HNO_3 . Фильтрат, содержащий нептуний, обрабатывали нитратом гидразина.

Сорбцию нептуния (IV) вели при $\sim 25^\circ$. Для количественного отделения нептуния от плутония применяли восстановительную промывку сорбированного нептуния 5 М раствором HNO_3 , содержащим аскорбиновую кислоту и гидразин. После промывки сорбента проводили десорбцию нептуния.

Во втором варианте проводили совместную сорбцию Pu (IV) и Np (IV) из десорбата плутония и нептуния первого цикла. После промывки сорбированных металлов от продуктов деления осуществляли восстановительную десорбцию плутония аскорбиновой кислотой. Десорбцию нептуния осуществляли 0,7 М HNO_3 .

Полученные коэффициенты очистки плутония и нептуния от урана, суммы продуктов деления и друг от друга на каждом цикле рассматриваемых вариантов технологической схемы анионообменного аффинажа представлены в табл. 1—3.

При применении железа (II) для получения пары Pu (IV)—Np (IV) на операции корректировки раствора перед I циклом было получено более низкое содержание плутония и нептуния



* к. о. — колоночный объем раствора.

а

Схема двухциклического анионообменного разделения плутония и непутия и их очистки от урана и продуктов деления:
а — первый вариант; б — второй вариант

Характеристика растворов I анионообменного цикла

Таблица 1

Вариант схемы	Нагрузка, г/л		Содержание, % от исходного				Состав десорбата				Извлечение, %	
	Pu	Np	Фильтрат		Промывные воды		Pu, г/л	Np, мг/л	U, мг/л	м. э. д. · 103, мкР/(с·м ² ·л)	Pu	Np
			Pu	Np	Pu	Np						
Первый	14,3	1,1	0,6	1,2	0,1	0,7	3,57	286	12,0	4,4	99,3	98,6
Второй	14,3	1,1	0,9	4,1	0,1	0,4	3,56	262,5	5,0	3,5	98,9	94,8

Восстановительный реактрат
Pu, Np

I цикл

Корректировка
HNO₃ 7,5 М
H₂O₂ 0,2 М
H₂C₂O₄ 1 г/л
70° С
60 мин

Сорбция Pu (IV), Np (IV)
Нагрузка 15 г/л
~ 25° С
20 мин

Промывка
HNO₃ 7 М
15 к. о.
~ 25° С
10 мин

Десорбция Pu (IV), Np (IV)
HNO₃ 0,7 М
5 к. о.
~ 60° С
30 мин

Десорбат Pu (IV), Np (IV)
4 к. о.

II цикл

Корректировка
HNO₃ 7,5 М;
H₂O₂ 0,2 М;
~ 70° С
60 мин

Сорбция Pu (IV), Np (IV)
Нагрузка 15 г/л
~ 25° С
20 мин

Промывка
HNO₃ 7 М
15 к. о.
~ 25° С
10 мин

Десорбция Pu (III)
HNO₃ 5 М
Аскорбиновая кислота 5 г/л
N₂H₄ 0,1 М
~ 25° С
30 мин

Десорбат Pu (III)
2 к. о.

Десорбция Np (IV)
HNO₃ 0,5 М
5 к. о.
~ 60° С
30 мин

Десорбат Np (IV)
5 к. о.

б

Характеристика растворов II анионообменного цикла

Таблица 2

Вариант схемы	Нагрузка, г/л		Содержание, % от исходного					Состав десорбата								Извлече- ние, %	
	Pu		Фильтрат		Промывка 7 М HNO ₃		Восстано- вительная промывка	Pu				Np				Pu	Np
			Pu	Np	Pu	Np		Pu, г/л	Np, г/кг Pu	U, г/кг Pu	м.э.д., мгР/(с·м ² ·кг Pu)	Np, мг/л	Pu, г/кг Np	U, г/кг Np	м.э.д., мгР/(с·м ² ·кг Np)		
Первый Сорбция »	13,0	—	0,6	—	1,0	—	—	5,8	0,86	0,52	0,75	—	—	—	—	98,5	—
	—	4,0	—	5,8	—	0,1	0,03	—	—	—	—	752,3	0,93	4,0	1,52	—	94,0
Второй	13,2	0,96	0,08	1,3	0,09	1,6	—	5,9	0,81	0,5	0,28	186,0	26,9	16,1	5,9	98,6	95,9

Коэффициенты очистки плутония и нептуния друг от друга и от продуктов деления на операциях анионообменного аффинажа

Цикл	Вариант	Коэффициенты очистки					
		плутония от			нептуния от		
		U	Np	продуктов деления	U	Pu	продуктов деления
I	Первый	$1,96 \cdot 10^3$	—	$3 \cdot 10^2$	$1,27 \cdot 10^3$	—	$3 \cdot 10^2$
	Второй	$4,8 \cdot 10^2$	—	$3,8 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—	$3,4 \cdot 10^2$
II	Первый	6,5	$1 \cdot 10^2$	1,7	10,5	$1,3 \cdot 10^4$	10
	Второй	2,8	$1 \cdot 10^2$	3,5	1,2	$5 \cdot 10^2$	2,3
	Первый	$1,3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$
	Второй	$1,3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^2$	$7,9 \cdot 10^2$

в фильтрате по сравнению с использованием перекиси водорода. В первом варианте эти величины составили 0,6 и 1,2%, а во втором — 0,9 и 4,1% соответственно. При применении железа (II) снижалась очистка плутония и нептуния от урана и продуктов деления (см. табл. 1, 3).

Разделение плутония и нептуния на операции сорбции плутония (IV), когда нептуний (V, VI) остается в фильтрате (см. рисунок), более количественно (коэффициент разделения $\sim 1,3 \cdot 10^4$), чем на стадии восстановительного элюирования плутония после совместной сорбции Pu(IV) и Np(IV). Коэффициент разделения в этом случае не превышал $\sim 5 \cdot 10^2$.

Основные показатели по очистке представлены в табл. 3.

Экспозиционная мощность дозы десорбата плутония в первом варианте $[0,745 \text{ мкР}/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг Pu})]$ определялась радиоактивностью, %: $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ 1,1; $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ 3,6; $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ 1,9; ^{95}Zr 9,7; ^{95}Nb 86; во втором $[0,28 \text{ мкР}/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг Pu})] - ^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ 1,3; $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ 3,6; $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ 2,9; ^{95}Zr 21,4; ^{95}Nb 71,4.

С учетом γ -спектра десорбатов плутония коэффициенты очистки его от отдельных про-

дуктов деления за два цикла составили: в первом варианте от $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ $2,2 \cdot 10^3$; $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ $7,5 \cdot 10^3$; $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ $2,7 \cdot 10^3$; ^{95}Zr $1,6 \cdot 10^3$; ^{95}Nb $2 \cdot 10^2$; во втором — от $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ $3,8 \cdot 10^3$; $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ $8,3 \cdot 10^3$; $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ $6,4 \cdot 10^3$; ^{95}Zr $1,9 \cdot 10^3$; ^{95}Nb $6 \cdot 10^2$.

Поступила в Редакцию 9/IV 1976 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В. Б. и др. В сб.: Труды симп. СЭВ «Исследование в области переработки облученного топлива». Т. 1. Прага, изд. ЧКАЭ, 1972, с. 259.
2. Шевченко В. Б. и др. IV Женевск. конф., 1971, докл. СССР № 435.
3. Burney G., Thompson G. «Radiochem. Radioanal. Lett.», 1972, v. 12, p. 207.
4. Черноушков Н. Г. В сб.: XI Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Т. 1. М., «Наука», 1975, с. 270.
5. Парамонова В. И. «Радиохимия», 1975, т. 17, № 6, с. 944.
6. Киселева Е. Д., Чмутов К. В. «Журн. физ. химии», т. 49, № 8, с. 2127.
7. Парамонова В. И., Высокоостровская Н. Б. Тезисы докл. по химии нептуния и плутония. Л., «Наука», 1975, с. 1.
8. Колтунов В. С. Кинетика реакций актиноидов. М., Атомиздат, 1974.