

Выбор органического разбавителя для экстракционной регенерации отработавшего топлива АЭС

ЕГОРОВ Г. Ф., ИЛСЖЕВ А. П., НЕКИФОРОВ А. С., СМЕЛОВ В. С., ШЕВЧЕНКО В. Б., ШМИДТ В. С.

Экстракция трибутилфосфатом, растворенным в углеводородных разбавителях, является в настоящее время в СССР [1—3], Франции [4], Великобритании [5], Японии [6] и ФРГ [7] основной ряда технологических схем регенерации отработавшего ядерного топлива АЭС. Многолетнее развитие работ в этой области определило эволюцию технических требований к разбавителям. Известно, что намечавшееся ранее использование технических продуктов сложного состава (сольвесо-100, керосин «без запаха», шеллсол, ПАВ и т.п.) постепенно уступило место применению индивидуальных углеводородов или смесей углеводородов относительно узких фракций, главным образом синтетических продуктов, что ограничило спектр возможных примесей, подлежащих контролю. Цель настоящей статьи — обобщение физико-химических данных, определяющих выбор углеводородных разбавителей в экстракционной технологии.

Основными показателями, характеризующими углеводородные разбавители алифатического ряда (н-алканы), являются длина углеводородной цепочки и содержание примесей иной химической природы — олефиновых и ароматических углеводородов, спиртов, карбоновых кислот, а также других примесей, поступающих в разбавитель из исходного сырья или образующихся при синтезе. Для углеводородных разбавителей, находящихся в экстракционном цикле, важно учитывать содержание продуктов нитрования, окисления и радиационно-химического взаимодействия с продуктами разложения экстрагента [8]. В настоящей статье основное внимание уделено тем примесям, которые находятся в свежем экстрагенте, с учетом их значения как исходных продуктов для образования в процессе использования экстрагента и разбавителя указанных вредных для технологии веществ.

Влияние длины цепочки н-алкана на свойства разбавителя и экстракционной системы в целом

Свойствами, определяющими пригодность разбавителя для практического использования, являются температура кипения, замерзания и вспышки,

вязкость, плотность, поверхностное натяжение, растворимость в водной фазе. Большое значение имеют также свойства разбавителя, обуславливающие его взаимодействие с экстрагентом и экстрагируемым соединением и влияющие на распределение экстрагента (ТБФ) между водной и органической фазами, на распределение экстрагируемых компонентов системы, на совместимость с разбавителем сольватов экстрагируемых соединений и продуктов разложения экстрагента. Ниже рассмотрено влияние длины углеводородной цепочки разбавителя на эти свойства.

Температура кипения, замерзания и вспышки. Зависимость этих характеристик от длины углеводородной цепочки н-алканов (С) приведена на рис. 1, из которого видно, что температура замерзания н-алканов становится сопоставимой с наиболее низкой предполагаемой температурой рабочих помещений только при увеличении числа углеродных атомов в цепочке выше 15. С другой стороны, снижение С до 10 приводит к переходу разбавителя в пожароопасную категорию (Б): превышение температуры вспышки над максимальной температурой окружающей среды ($\sim 35^\circ$) становится менее 25° .

Температура кипения н-алканов $C_{11} - C_{16}$ лежит в пределах, допускающих в случае необходимости вакуумную дистилляцию. Добавление ТБФ приведет только к некоторому росту температуры вспышки и снижению температуры замерзания экстракционной смеси по сравнению с индивидуальным разбавителем. Таким образом, по показателям, приведенным на рис. 1, допустимо применение н-алкановых разбавителей $C_{11} - C_{15}$.

Вязкость, плотность, поверхностное натяжение. Зависимость этих характеристик от С приведена на рис. 2, откуда следует, что удлинение углеводородных цепочек приводит к некоторому повышению значений этих характеристик. Однако при С менее 15 они остаются на приемлемом (с точки зрения скорости расслаивания фаз в экстракционных аппаратах) уровне. Удельный вес и поверхностное натяжение изменяются очень мало (в интервале $C_{11} - C_{15}$ приблизительно на 5%). Вязкость разбавителя в том же интервале возрастает почти в два раза, однако это не ска-

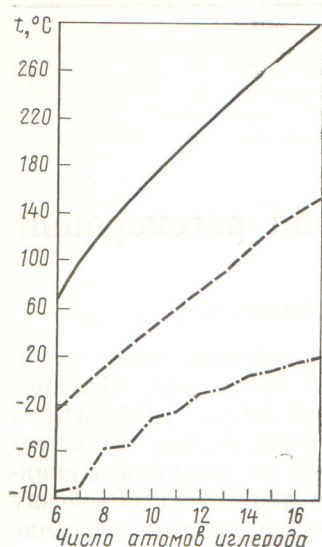


Рис. 1. Зависимость температуры плавления (---), вспышки (— — —), кипения (—) n-алканов от числа углеродных атомов в углеводородной цепочке

зывается на скорости расслаивания эмульсий, а лишь может оказать некоторое влияние на кинетику процессов массопередачи в органической фазе. Поскольку кинетика процессов экстракции растворами ТБФ в n-алканах является в целом достаточно благоприятной (скорости достижения равновесия экстракции не превышают 1–2 с [9]), это изменение не играет существенной роли в оценке качества разбавителей.

Растворимость углеводородов в водной фазе. Углеводороды растворяются в водной фазе в очень незначительной степени, причем прибавление каждого последующего углеродного атома в цепочку n-алкана приводит к уменьшению растворимости в несколько раз. Обрабатывая имеющиеся [10] данные по растворимости n-алканов в воде (n-гексан ~ 120 мг/л, n-гептан ~ 50 мг/л, n-октан 25 мг/л), выводим зависимость вида $\lg S = 4,4 - 0,4n^*$, откуда экстраполяцией получаем, что для $n = 10$ и $n = 11$ растворимость алканов в воде ожидается равной соответственно ~ 4 и ~ 1 мг/л и должна снижаться при дальнейшем росте n (n — число углеродных атомов). Таким образом, по этому показателю n-алканы с длиной цепочки выше C_{10} — C_{11} не вносят за счет физического распределения заметного содержания органического вещества в водные растворы, находящиеся в контакте с экстрагентом (рафинаты, реэкстракты, промывные растворы).

Распределение ТБФ между n-алкановым разбавителем и водной фазой зависит от длины цепочки алкана, так как при изменении последней изменяется коэффициент активности ТБФ в органическом растворе. Приблизженный прогноз влияния природы разбавителя на активность ТБФ в экстрагенте можно составить с помощью теории регулярных растворов [12, 13]. Увеличение длины цепочки алкана и соответственно его молярного объема приводит к росту растворимости ТБФ в равновесной водной фазе при переходе к разбавителям с большим молекулярным весом. Данные о концентрации ТБФ в равновесном водном

растворе приведены на рис. 3 (для алканов до C_{12} по данным работы [14], для C_{13} и далее — по расчетным данным). При переходе от C_{12} к C_{15} содержание ТБФ в водной фазе возрастает приблизительно на 20 %, что следует учитывать в оценке возможных потерь экстрагента при контакте с большими объемами водной фазы.

Коэффициенты распределения ценных компонентов при экстракции ТБФ в n-алканах. Длина алкильной цепочки углеводородных разбавителей практически не влияет на коэффициенты распределения урана (VI), плутония (IV) и азотной кислоты при экстракции растворами ТБФ из водных азотнокислых растворов (рис. 4–6). Следовательно, этот фактор не оказывает существенного влияния на выбор длины углеводородной цепочки n-алкана-разбавителя. С этой точки зрения допустимо использовать в качестве разбавителя любой n-алкан с длиной цепочки C_{11} — C_{14} или их смесь.

Совместимость экстрагируемых сольватов и разбавителей. Сольваты нитратов шестивалентных актиноидов хорошо совместимы с углеводородными разбавителями. Поэтому целесообразно рассмотреть совместимость сольватов нитратов четырехвалентных актиноидов. Она определяется предельным содержанием извлеченного элемента или соединения (в органическом растворе), при котором не происходит расслоения органической фазы. На рис. 7 приведены соответствующие предельные концентрации тория, извлеченного 30 %-ным раствором ТБФ в виде нитрата. Как видно из рисунка, удлинение цепочки n-алкана

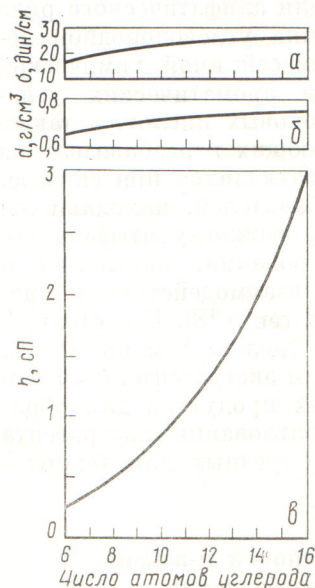


Рис. 2. Зависимость плотности (а), поверхностного натяжения (б) и вязкости (в) n-алканов от числа атомов в углеводородной цепочке

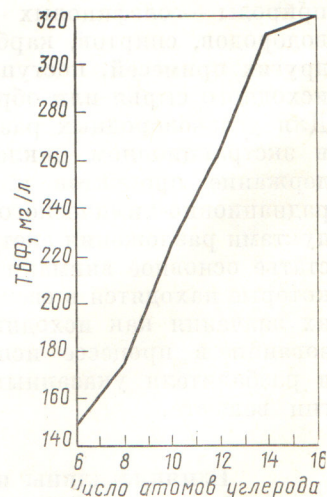


Рис. 3. Содержание ТБФ в водной фазе, уравновешенной при 25 °С с 30 об. %-растворами ТБФ в n-алканах с различной длиной углеводородной цепочки

* Сходная зависимость получена при исследовании растворимости жирных спиртов в воде [11].

приводит к ухудшению совместимости, что находится в соответствии с теоретическими предположениями [13]. Однако при числе углеродных атомов в цепочке n-алкана около 15 допустимые концентрации четырехвалентных актиноидов (~ 20 г/л) намного превышают нормальные, имеющие место при переработке твэлов реакторов на тепловых нейтронах [2].

Влияние длины углеводородной цепочки n-алкана на радиационно-химическую устойчивость. Образование продуктов окисления и нитрования при облучении системы углеводород — водный раствор азотной кислоты происходит в результате взаимодействия углеводородных радикалов с кислородом и нитрующими агентами (NO₂, NO, HNO₂) — продуктами разложения азотной кислоты [8].

Известно [15], что суммарный выход углеводородных радикалов мало зависит от C (от 6 до 16) при радиолитическом разложении n-алканов. Поэтому следовало бы ожидать, что для них выходы продуктов окисления и нитрования, используемые в качестве основных критериев радиационно-химической устойчивости, будут близкими. Однако экспериментальные результаты по накоплению продуктов нитрования и окисления при облучении n-октана, смеси углеводородов C₁₀—C₁₂, а также n-додекана в контакте с 2 M раствором азотной кислоты показывают, что начальный радиационно-химический выход продуктов, рассчитанный по кривым их накопления в интервале доз до 5 · 10²⁰ эВ/мл, уменьшается с ростом C (табл. 1). Наблюдаемое различие в 5—10 раз в начальных выходах продуктов нитрования и окисления при облучении n-октана и n-додекана в контакте с водными растворами азотной кислоты обусловлено изменением выхода разложения последней. Растворенные в водном растворе углеводороды реагируют с OH-радикалами, что снижает скорость обратного окисления азотистой кислоты в азотную и, таким образом, увеличивает выход разложения азотной кислоты тем больше, чем выше концентрация углеводорода в водной фазе.

Таблица 1

Начальные радиационно-химические выходы образования продуктов нитрования и окисления углеводородов разного молекулярного веса в двухфазных системах

Система углеводород — 2M HNO ₃	G, молекула/100 эВ			
	нитросоединения	органические нитриты	карбонильные соединения	разложение HNO ₃
n-Октан	1,2 ± 0,2	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	2,0 ± 0,5
Смесь n-алканов C ₁₀ —C ₁₂	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,02	0,8 ± 0,2
n-Додекан	0,2 ± 0,04	0,1 ± 0,02	0,07 ± 0,005	0,3 ± 0,1
Смесь n-алканов C ₁₄ —C ₁₅	0,2	0,08	0,1	—

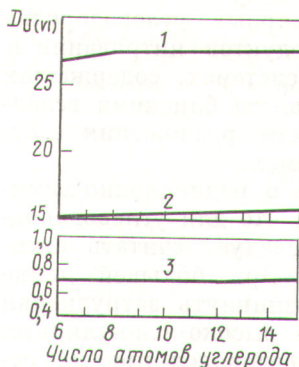


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения урана (VI) между азотно-кислыми водными растворами и 30 об.-%-растворами ТБФ в n-алкане от числа атомов углерода в разбавителе. Исходная концентрация урана в водной фазе ~ 1 г/л, V_{орг.}: V_{водн.} = 1 : 1, концентрация азотной кислоты в водной фазе: 3 M (1); 1 M (2); 0,1 M (3)

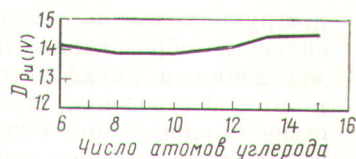


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения микроконцентраций плутония (IV) между 30%-раствором ТБФ в n-алкане и 3 M HNO₃ от числа атомов в n-алкане

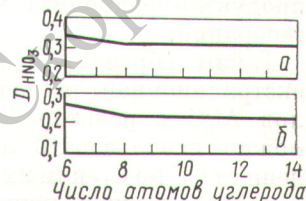
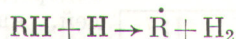
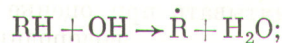
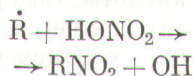


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения азотной кислоты между 30%-раствором ТБФ в n-алкане и водными растворами от числа атомов углерода в углеводородной цепочке. Концентрация кислоты в водной фазе: 0,8 M (a) и 1,7 M (б)

Кроме того, образующиеся в водном растворе по реакциям



углеводородные радикалы взаимодействуют с азотной кислотой



и вносят вклад в суммарный выход продуктов нитрования.

Примечательно, что для n-алканов переход от C₁₂ к C₁₄₋₁₅ уже не вносит существенного различия в начальные выходы продуктов нитрования и окисления этих углеводородов (см. табл. 1). Следует также отметить, что при дозах > 10²¹ эВ/мл (> 50 Вт · ч/л) из-за накопления в облучаемой системе продуктов

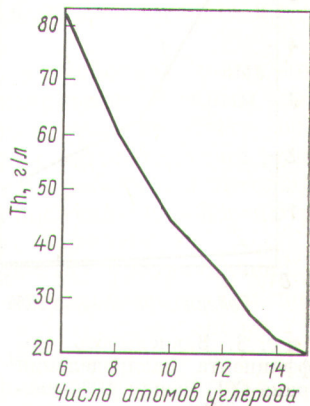


Рис. 7. Зависимость предельной концентрации тория (в виде нитрата) в 30% ТБФ, при которой сохраняется гомогенность органической фазы, от числа атомов углерода в цепочке n-алкана

деструкции высокомолекулярных углеводородов скорости образования продуктов нитрования и окисления в двухфазных системах, содержащих *n*-октан и *n*-додекан, становятся близкими вследствие выравнивания скорости разложения азотной кислоты в этих системах.

Из приведенных данных о радиационно-химической устойчивости видно, что для углеводородных разбавителей также следует считать оптимальной величину C_{12-14} . При большей длине углеродной цепи могут возникнуть затруднения из-за ухудшения удаления высокомолекулярных продуктов радиолитического разложения при их регенерации.

Таким образом, в качестве разбавителя для экстракционной регенерации отработавших твэлов АЭС с реакторами на тепловых нейтронах можно использовать любые *n*-алканы с длиной цепи от C_{11} до C_{15} или их смеси. При этом удлинение цепочки, снижая пожароопасность разбавителя, не влияет на коэффициенты распределения ценных компонентов, несколько улучшает радиационно-химическую устойчивость, почти не изменяя гидродинамических свойств экстрагента и растворимость ТБФ в водной фазе, но ухудшает (хотя и в допустимых пределах) совместимость разбавителя с сольватами нитратов актиноидов.

Влияние примесей на свойства разбавителя и экстракционной системы в целом

Возможными примесями, присутствие которых необходимо учитывать при оценке свойств углеводородных разбавителей, являются непредельные соединения, ароматические углеводороды, жирные спирты и кислоты. Содержание этих примесей подлежит ограничению, поскольку они ухудшают свойства экстракционной системы. Так, жирные спирты и кислоты снижают коэффициенты распределения вследствие сольватации функциональных групп нуклеофильных экстрагентов [16] (рис. 8). Подобное действие оказывают и карбоновые кислоты. Разветвленные алифатические углеводороды и олефины по химической [17] и радиационной [18] устойчивости к действию

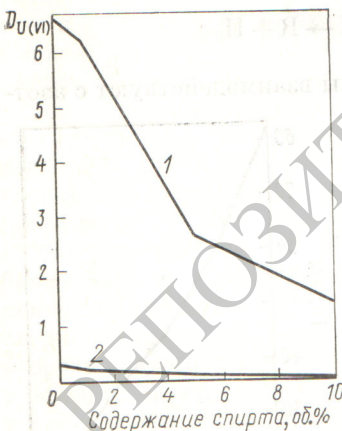


Рис. 8. Зависимость коэффициента распределения урана (VI) между 10%-раствором ТБФ в смеси додекан — октанол и азотнокислым водным раствором от концентрации октанола в разбавителе. Исходная концентрация $U \sim 10$ г/л; $V_{орг} : V_{водн} = 1 : 1$. Концентрация $HNO_3 : 2,9$ М (1); 0,23 М (2)

азотной кислоты значительно уступают углеводородам с прямой цепью (*n*-алканам), поэтому их присутствие в алифатических разбавителях должно быть минимальным.

Некоторые ароматические соединения ингибируют разложение экстрагента и разбавителя за счет передачи тем или иным путем энергии от молекул последних к молекулам ароматических веществ. Так, добавка 0,1 М моноизопротилдифенила к раствору ТБФ в *n*-додекане вдвое снижает выход образования кислых продуктов радиолитического экстрагента — ДБФ и МБФ. Однако при большем содержании ароматических соединений в экстрагентах наблюдаются и существенные отрицательные явления: быстрое возрастание продуктов нитрования и задерживание осколочных элементов (циркония) органической фазой уже при малых дозах облучения. Модельные опыты с разбавителями, содержащими добавки ароматических нитросоединений, алкилфенолов и продуктов радиолитического ТБФ, позволяют предположить, что причиной задерживания циркония может служить образование комплексов типа $Zr_x(ДБФ)_y(PhOH)$. Следует, по-видимому, считать, что, поскольку время контакта экстрагента с HNO_3 в аппаратах составляет 10—20 мин, наличие в *n*-алкановых разбавителях ароматических соединений в концентрациях, не превышающих 1%, не вызовет существенных нарушений экстракционных характеристик и в то же время сохранит в некоторой степени защитные свойства ароматики. Некоторые простые ароматические соединения типа алкилбензолов могут успешно использоваться либо в качестве разбавителя (например, для третичных аминов), либо в качестве полярной добавки к алифатическим разбавителям. В обоих случаях достигается более высокая степень очистки плутония от осколочных элементов в широком диапазоне доз по сравнению с системами на основе алифатических разбавителей [19].

Влияние других примесей рассмотрено на примере исследования радиационной устойчивости трех образцов смеси углеводородов $C_{10}-C_{12}$. Содержание примесей непредельных соединений и спиртов составляло соответственно в образце 1—0,2 и 0,12, в образце 2—0,02 и 0,12, в образце

Таблица 2
Радиационно-химическая устойчивость образцов смеси углеводородов $C_{10}-C_{12}$ при дозе 30 Вт·ч/л

Разбавитель	G, молекула/100 эВ				K_p Zr
	RNO ₂	RONO	RONO ₂	RCOO ⁻	
Образец 1	0,98	1,57	0,13	0,27	0,5
Образец 2	0,50	0,78	0,08	0,40	0,3
Образец 3	0,20	0,15	0,02	0,05	0,04
<i>n</i> -Додекан	0,2	0,1	—	0,07	0,06

3 — 0,004 и 0,012 М. Результаты исследования радиационно-химической устойчивости этих образцов, а также спектрально чистого n-додекана в двухфазных системах, содержащих 2 М раствор азотной кислоты, приведены в табл. 2. Скорости образования продуктов нитрования использованной смеси углеводородов возрастают с ростом концентрации примесей. Содержание олефинов и спиртов в алифатических разбавителях, по-видимому, не должно превышать значений, указанных для образца 3, который по своей радиационно-химической устойчивости приближается к n-додекану.

Заключение. Длина цепочки n-алкана, являющегося основой разбавителя, может лежать в пределах C₁₁—C₁₅. В этих пределах соотношение отдельных n-алканов в разбавителе может не регламентироваться. Однако предпочтительно использовать углеводороды C₁₂—C₁₃, так как, имея достаточно высокую температуру вспышки, они несколько превосходят высшие члены ряда по совместимости с экстрагируемыми сольватами нитратов актиноидов и по гидродинамическим характеристикам. Содержание жирных кислот и спиртов ≤ 0,01 М; непредельных соединений ≤ 0,005 М; ароматических углеводородов 1 об. %. Эти требования в дальнейшем могут корректироваться по мере проведения исследований и более углубленного изучения факторов, влияющих на поведение разбавителя в экстракционном цикле.

Список литературы

1. Атомная наука и техника в СССР. Под ред. И. Д. Морозова. М., Атомиздат, 1977, с. 153.
2. Шевченко В. Б. и др. IV Женевск. конф., 1977, докл. СССР № 435.
3. Фомин В. В. и др. «Атомная энергия», 1977, т. 43, вып. 6, с. 481.
4. Souteron J. e.a. In: Proc. Intern. Conf. on Nuclear Power and Its Fuel Cycle. Salzburg, 2—13 May 1977, IAEA-CN-36/567.
5. Allardice R. e.a. Ibid., IAEA-CN-36/66.
6. Hasimoto K. e.a. Ibid., IAEA-CN-36/167.
7. Schüller W. e.a. Ibid., IAEA-CN-36/571.
8. Егоров Г. Ф., Медведовский В. А. «Химия высоких энергий», 1974, т. 5, с. 78.
9. Фомин В. В. Кинетика экстракции. М., Атомиздат, 1978.
10. Справочник по экстракции. Под ред. А. М. Розена. Т 1. Николотова З. И., Карташева Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М., Атомиздат, 1976.
11. Krause F., Lange W. «J. Phys. Chem.», 1966, v. 69, p. 3171.
12. Siekiersky J. «J. Inorg Nucl. Chem.», 1962, v. 16, p. 205.
13. Hildebrand J., Scott R. Regular Solutions. N.Y., 1950.
14. Burger L. «Nucl. Sci. Engng», 1963, v. 16, p. 428.
15. Hoiroyd R. In: Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. L., N.Y., Academ. Press, 1968, p. 14.
16. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Межев Э. А. «Успехи химии», 1967, т. 36, с. 2167.
17. Black C., Davis W., Schmitt J. «Nucl. Sci. Engng», 1963, v. 17, p. 626.
18. «Reactor Fuel Proc.», 1961, v. 4, N 4.
19. Медведовский В. А. и др. В кн.: Труды III симпозиума СЭВ «Исследования в области переработки облученного топлива». Т II. Прага, изд. КАЭ ЧССР, 1974, с. 302.

Поступила в Редакцию 30.01.79

УДК 621.039.524.2.034.3

Атомная энерготехнологическая установка ВГ-400. Возможные конструкции активной зоны

КОМАРОВ Е. В., ЛАПТЕВ Ф. В., ЛЮБИВЫЙ А. Г., МИТЕНКОВ Ф. М., САМОЙЛОВ О. Б., СУХАЧЕВСКИЙ Ю. Б.

В настоящее время развитие высокотемпературной ядерной энергетики направлено на обеспечение высокопотенциальным теплом промышленных технологических производств, в том числе крупнотоннажного производства водорода, который может быть использован в металлургической промышленности для прямого восстановления железа, в химической промышленности для синтеза углеводородного топлива и как топливо в двигателях [1, 2]. Экономически целесообразным признается комплексное производство высокопотенциального тепла и электроэнергии [3].

Создание промышленных энерготехнологических комплексов с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами (ВТГР) связано с решением ряда сложных технических проблем, касающихся получения, транспортировки и использования тепла с весьма высокой температурой, с освоением

гелиевой технологии, с разработкой новых видов оборудования, новых материалов. Важным звеном в решении этой проблемы должно стать создание опытно-промышленной энерготехнологической установки ВГ-400, опыт разработки, изготовления и эксплуатации которой послужит базой для строительства промышленных комплексов.

Установка ВГ-400 (рис. 1) предназначена для обеспечения высокопотенциальным теплом термоэлектрохимического производства водорода, а также для выработки электроэнергии в парогурбинном цикле. Основные характеристики установки представлены ниже:

Мощность реактора, МВт	
тепловая	1100
электрическая	300
Производство водорода, н. м ³ /ч	1·10 ⁵
Давление гелия, кгс/см ²	50