ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ГОРНО-ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

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

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель доктор технических наук
Волк В. И.

Москва 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава 1 Обзор литературы «Органические восстановители Pu и Np в водной технологии переработки ОЯТ» 8

Глава 2 Экспериментальная часть 37

2.1 Методика кинетических экспериментов 37

2.2 Аналитические определения 38

2.3 Реагенты 40

Глава 3 Поведение карбогидразида в растворах азотной кислоты 42

3.1 Окисление карбогидразида азотной кислотой 42

3.2 Устойчивость карбогидразида в растворах азотной кислоты 48

Глава 4 Восстановление ионов Pu, Np и Tc карбогидразидом 54

4.1 Восстановление Pu(IV) в водном растворе HNO_3 54

4.2 Восстановление Np(VI) и Np(V) в водном растворе HNO_3 61

4.3 Подготовка валентных пар Pu и Np с применением карбогидразида 64

Глава 5 Восстановление Pu(IV) и Tc(VII) в двухфазных системах с ТБФ 69

Глава 6 Экспериментальная проверка карбогидразида на отдельных операциях экстракционной переработки ОЯТ 77

6.1 Восстановительная реэкстракция плутония 79

6.2 Очистка урана от технеция на операции аффинажа 94

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 98

ВЫВОДЫ 101

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 105

Введение

В настоящее время и на ближайшую перспективу единственным промышленно освоенным способом переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) остается водно-экстракционный пурекс-процесс с использованием трибутилфосфата (ТБФ) в разбавителе в качестве экстрагента [1]. 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 (уран находится в экстрагируемом шестивалентном состоянии). Хорошо экстрагируемыми являются Pu(IV) и Np(VI,IV), плохо экстрагируемыми – Pu(III) и Np(V). В качестве примера можно привести схему переработки ОЯТ на заводе РТ-1 [2], которая включает стадии отделения Pu и Np от U в первом цикле путем восстановления плутония Pu(IV) до Pu(III) и Np(VI) до Np(V) и перевода их в водную фазу, а на последующей стадии разделения Pu и Np в аффинажном цикле – восстановление Np(V) до Np(IV) и экстракцию последнего в ТБФ, и затем – окисление Pu(III) вновь до Pu(IV) и извлечение его из водного раствора.

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 [3]. Для решения этой задачи наряду с совершенствованием структуры пурекс-процесса (например, путем существенного, более чем в 2 раза, снижения объема раствора, используемого для растворения топлива [4], введения операции кристаллизационной очистки урана [5], создания так называемых гибридных технологических схем, сочетающих водные и сухие (пирохимические) операции [6,7]. 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 пути непосредственно связаны с поиском альтернативы редокс-реагентам, применяемым для регулирования валентного состояния ионов Pu и Np в действующей технологии.

В настоящее время в производственной практике для перевода ионов Pu и Np в требуемое валентное состояние используются химические реагенты, ассортимент которых в основном устойчиво сформировался как в России, так и за рубежом [8]. В качестве восстановителя Pu и Np при отделении их от урана используется четырехвалентный уран (в виде либо азотнокислого раствора, подаваемого извне, либо электрохимически генерируемого внутри аппарата- реэкстрактора [9]) в смеси с гидразином, N_2H_4 (так называемым стабилизатором, который предохраняет как U(IV), так и восстановленные формы плутония и нептуния Pu(III), Np(V,IV) от окисления азотистой кислотой (нитрит-ионами)). Уран(IV) не приводит к образованию солей, тогда как продуктами реакций гидразина с ионами плутония и азотной (азотистой) кислотой являются солеобразующий нитрат аммония и азотистоводородная кислота, HN_3. Нитрат аммония не позволяет существенно снизить объем жидких отходов путем их глубокого упаривания, а HN_3, образующая опасные бризантные соединения с ионами тяжелых металлов, препятствует совместной переработке жидких отходов высокого и среднего уровней активности [10]. Кроме того, гидразин разлагается в присутствии ионов технеция [11], которые являются катализаторами реакции окисления гидразина азотной кислотой (нитрат-ионами), и именно это обстоятельство является основной причиной нарушения процесса разделения U и Pu на операции восстановительной реэкстракции плутония [12].

Уран (IV) восстанавливает Pu(IV) [13] и Np(VI) [14] с высокой скоростью и может применяться для восстановительной реэкстракции Pu и Np при осуществлении ее, в том числе, и в аппаратах с малым временем контакта фаз, например, в центробежных экстракторах (ЦБЭ), которые рассматриваются как наиболее перспективные для переработки

высокооблученного топлива. Однако, U(IV) неустойчив в двухфазных экстракционных системах с ТБФ, окисляясь под действием азотистой кислоты в органической фазе [15], а также азотной кислотой в водной фазе в присутствии ионов технеция [16]. Оба эти фактора приводят к значительному, по сравнению со стехиометрией реакции Pu(IV) с U(IV), избыточному расходованию U(IV), что по экономическим соображениям ставит под сомнение возможность его использования при переработке топлива с высоким содержанием плутония и технеция [8]. В то же время, уран(IV), по-видимому, остается незаменимым реагентом на операции т.н. «барьерной» очистки, где производится доочистка органического потока урана от остаточного количества плутония после реэкстракции основной массы плутония на операции восстановительной реэкстракции.

На зарубежных заводах для восстановления Pu(IV) на стадии его аффинажа используется нитрат гидроксиламина, $NH_2OH{\cdot}HNO_3$ (в кислых водных растворах он присутствует в виде ионов NH_3OH^+) – бессолевой реагент, продуктами окисления которого являются газообразные N_2O и N_2 [8]. Однако, вследствие кинетических особенностей реакции NH_2OH с Pu(IV) (сильная зависимость скорости от концентрации Pu(IV) и HNO_3, торможение продуктом реакции – плутонием(III) [17]) этот реагент не позволяет произвести глубокое концентрирование плутония и не обеспечивает скорости перевода плутония в водную фазу, достаточной для проведения процесса реэкстракции плутония в ЦБЭ [18]. Кроме того, ввиду относительно невысокой скорости взаимодействия гидроксиламина с HNO_2 (более чем в 100 раз меньшей, чем у N_2H_4), для обеспечения его устойчивости в технологические растворы приходится вводить гидразин [8], что делает систему солеобразующей и в значительной мере нивелирует преимущества этого восстановителя.

Привлекательным представляется проведение окислительно-восстановительных процессов ионов актинидов на твердофазных

катализаторах [19], однако здесь пока не решена проблема замены платины в составе катализатора на такой же эффективный, но менее дефицитный и дорогостоящий материал [20]. Кроме того, для восстановления ионов U, Pu, Np в азотнокислой среде потребуется введение антинитритного солеобразующего реагента – гидразина.

Для подготовки валентных форм актинидов предпринимались попытки разработать методы, основанные на использовании электрического тока [9, 21], ультрафиолетового излучения [22] и ультразвука [23]. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты при использовании электролиза, и процесс электрохимической восстановительной реэкстракции Pu и Np в течение длительного времени используется в промышленном масштабе в 1-м цикле переработки ОЯТ на заводе РТ-1 [9]. Однако, этот метод не позволяет отказаться от применения стабилизатора (гидразина или карбамида), а также требует дополнительных исследований для выбора материала анода с большим ресурсом работы в азотнокислых средах. Что касается фотохимического и сонохимического методов, то они пока ограничиваются лабораторными исследованиями и не имеют четкого технического оформления в условиях радиохимического производства.

В этой ситуации перспективным представляется поиск восстановителей Pu и Np из числа органических соединений, которые могли бы быть кинетически эффективными, не приводить к образованию солесодержащих продуктов и одновременно обладать антинитритными свойствами и, таким образом, служить заменой гидразину как стабилизатору. Одни из первых данных о применении органических соединений для восстановления Pu(IV) были получены в работе [24], где показано, что некоторые из них (аскорбиновая кислота, фенилгидразин, N,N-диэтилгидроксиламин, N-метилгидроксиламин, трет-бутилгидроксиламин) являются достаточно кинетически активными восстановителями ионов плутония. Позднее многочисленные исследования кинетики и механизма реакций Np и Pu с органическими соединениями выполнены В.С.

Колтуновым с сотрудниками и в последние годы продолжаются работами отечественных и зарубежных исследователей. В предлагаемом ниже обзоре приведен анализ основных результатов исследований, опубликованных в научно-технической и патентной литературе, по восстановлению ионов Pu и Np органическими соединениями различных классов.

Глава 1 Обзор литературы «Органические восстановители Pu и Np в водной технологии переработки ОЯТ»

1.1 Восстановление Pu и Np замещенными гидразинами

В таблице 1.1 приведены правые части кинетических уравнений {левая часть этих уравнений записывается в виде: -d[Me]/dt, где Me=Np(VI) или Pu(IV)} реакций органических производных гидразина с ионами Np и Pu, а также константы скорости (k) и энергии активации (E) этих реакций в азотнокислом растворе. С целью корректности сравнения константы скорости для всех реакций пересчитаны на температуру 25 °С с использованием приводимых в таблице 1.1 значений энергии активации. Полученные величины k были использованы для расчета времени завершения реакций на 99 % (τ_{99}) при [HNO_3]=1 моль/л, [Np], [Pu]=0,01 моль/л, [Red][1] =0,1 моль/л и 25 °С по уравнениям формальной кинетики химических реакций [42].

Прежде чем перейти к анализу кинетических данных, следует кратко остановиться на стехиометрии этих реакций, которая не приведена в таблице 1.1 из-за экономии места. Установлено [43, 44], что, как и в случае реакций незамещенного гидразина с ионами Np и Pu, она зависит от соотношения начальных концентраций реагентов – при избытке восстановителя в реакциях с замещенными гидразинами происходит перенос двух, а при избытке окислителя – четырех электронов. Поскольку в технологической практике, как правило, используется избыток восстановителя, то для реакций большинства производных гидразина отношение стехиометрических коэффициентов $RN_2H_4^+$ (R-органический радикал) к Np(VI) и Pu(IV) (m) равно 2, т.е. на 1 моль восстановителя расходуется 2 моля окислителя. Другое соотношение реагентов наблюдается в реакциях Np(VI) с диформилгидразином и фенилгидразином (m=4) и дигидразиноэтаном (m=6).

---

[1] Здесь и далее [Red] – общая (аналитическая) концентрация органического восстановителя

Скорость реакций Np(VI) и Pu(IV) с органическими замещенными гидразинами, как видно из таблицы 1.1, описывается кинетическим уравнением, имеющим при постоянной ионной силе раствора (μ) вид:

$$-d[Ox]/dt=k[Ox][Red^{+}]/[H^{+}]^{n} \quad (1.1)$$

где Ox = Np(VI) или Pu(IV). Величина порядка относительно H^{+}-ионов (*n*) при постоянной ионной силе раствора в большинстве случаев равна или близка к 1, а отклонения *n* от 1 в растворах с переменной μ могут быть обусловлены влиянием нитрат-ионов. Одинаковая форма кинетических уравнений для реакций Np и Pu, а также тот факт, что скорость большинства реакций не зависит от величины μ позволила предположить [43, 44], что реакции Np(VI) и Pu(IV) с замещенными гидразинами протекают по одинаковому механизму, включающему участие в медленной стадии молекулярных (незаряженных) форм гидразинов, образующихся в быстрой предварительной стадии депротонирования:

$$RN_2H_4^{+} \leftrightarrow RN_2H_3 + H^{+} \quad (1.2)$$

В зависимости от соотношения концентраций реагентов замещенные гидразины окисляются с образованием либо предельного углеводорода и азота (при избытке восстановителя), либо соответствующего спирта и азота (при избытке окислителя). В большинстве случаев продукты приведенных в таблице 1.1 реакций не определялись экспериментально, а предполагались на основании общих свойств органических замещенных гидразинов. Исключение составляют реакции Np(VI) с метилгидразином, где экспериментально подтверждено образование метилового спирта в растворе и азота и метана - в газовой фазе; с этиловым эфиром гидразинуксусной кислоты, где обнаружены этанол и уксусная кислота и в реакции 2-оксиэтилгидразина с азотной кислотой, где идентифицированы этиловый спирт и азот.

Таблица 1.1- Кинетические уравнения, константы скорости (k, моль, л, мин при 25 °С), энергии активации (Е, кДж/моль) и время завершения на 99 % (τ_{99}, мин)*) реакций ионов Np и Pu с замещенными гидразинами в водном азотнокислом растворе (μ - ионная сила)

Восстановитель	Реакция	μ	Кинетическое уравнение (правая часть)	k	E	τ_{99}	Лит сс.
Гидразин $N_2H_5^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2**	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{1,24}$**	**14,0**	**70,2**	**3,3**	25
Гидразин $N_2H_5^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)][Red^+]/(K+[H])$**	**$7,3 \cdot 10^{-3}$ K=0,14**	**120,4**	**6300**	26
Метилгидразин $CH_3N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{0,9}$**	**52,7** **56,6**	**58,6**	**0,8**	27
Метилгидразин $CH_3N_2H_4$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2** перем.	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[H^+]$** **$k[Pu(IV)][Red^+]/[HNO_3]^{1,5}$**	**$4,3 \cdot 10^{-2}$** **$4,8 \cdot 10^{-2}$**	**89,6**	**960**	28
1,2-диметилгидразин $CH_3N_2H_3CH_3^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][R^+]/[H^+]^{0,8}$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{1,2}$**	**118** **127**	**50,2**	**0,36**	29
1,2-диметилгидразин $CH_3N_2H_3CH_3^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[H^+]$**	**0,15**	**-**	**307**	30
1,1-диметилгидразин $(CH_3)_2N_2H_3^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**1**	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$**	**47,7**	**43,2**	**0,96**	31
1,1-диметилгидразин $(CH_3)_2N_2H_3^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**1**	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[H^+]$**	**$2,4 \cdot 10^{-2}$**	**-**	**1900**	31
Этилгидразин $C_2H_5N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{1,2}$**	**30,0** **33,8**	**61,5**	**1,4**	8

Продолжение таблицы 1.1

2-оксиэтилгидразин $HOC_2H_4N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][R^+]/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]$**	**295** **248**	**56,7**	**0,18**	33
2-оксиэтилгидразин $HOC_2H_4N_2H_4^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2** перем.	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[HNO_3]$** **$k[Pu(IV)][Red^+]/[HNO_3]^{1,4}$**	**0,59** **0,7**	**110**	**65,7**	33
Этиловый эфир гидразинмуравьиной кислоты $C_2H_5OC(O)N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{1,2}$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{1,3}$**	**18,8** **21,7**	**65,4**	**2,1**	34
Этиловый эфир гидразинуксусной кислоты $C_2H_5OC(O)CH_2N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{1,1}$** **$k[Np(VI)][R^+]/[HNO_3]^{1,2}$**	**97,6** **114**	**70,1**	**0,4**	34
Этиловый эфир гидразинуксусной кислоты $C_2H_5OC(O)CH_2N_2H_4^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[H^+]$**	**0,35**	**-**	**130**	34
Гидразинпропио-нитрил $NCC_2H_4N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]^{1,1}/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]^{1,1}/[HNO_3]^{1,3}$**	**920** **920**	**38,7**	**0,06**	35
Гидразинпропропио-нитрил $NCC_2H_4N_2H_4^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[HNO_3]^{1,5}$**	**3,4**	**87,9**	**13,5**	35
Трет-бутилгидразин $(CH_3)_3CN_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]^{0,9}/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]^{0,9}/[HNO_3]^{0,75}$**	**5,2** **4,24**	**63, 1**	**10,8**	36
Трет-бутилгидразин $(CH_3)_3CN_2H_4^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]/[H^+]$**	**1,53**	**122**	**64700**	37
Ацетилгидразин $CH_3C(O)N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{1,2}$**	**8,22**	**74,0**	**5,6**	38
Изопропилгидразин $C_3H_7N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{0,9}$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]$**	**19,3** **15,5**	**69,4**	**3,0**	39

Продолжение таблицы 1.1

Формилгидразин $HC(O)N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2**	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$**	**7,95**	**85,2**	**5,8**	38
Диформилгидразин $OHCN_2H_3CHO^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**1**	**$k^{/}$ $[Np(VI)][Red^+]$**	**11,2**	**-**	**4,1**	31
Фенилгидразин $C_6H_5N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2**	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{0,4}$**	**3000**	**31,4**	**0,015**	40
Бензилгидразин $C_6H_5CH_2\ N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]$**	**53,2** **59,8**	**98,2**	**0,08**	41
Дигидразиноэтан $N_2H_4C_2H_4N_2H_4^{2+}$	**Np(VI)→Np(V)**	**2*)**	**$k[Np(VI)][Red^{2+}]/[H^+]$**	**41**	**65,4**	**1,1**	32
Аминогуанидин $HNC(NH_2)N_2H_4^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2**	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$**	**14,4**	**67,7**	**3,2**	31
Аминогуанидин $HNC(NH_2)N_2H_4^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)][Red^+]/[H^+]$**	**0,035**	**~100**	**1300**	30

*) При $[HNO_3]$=1 моль/л, [Np], [Pu]=0,01 моль/л, [Red]=0,1 моль/л и 25 °С

**) В хлорнокислом растворе

Восстановленными формами Np и Pu во всех реакциях при умеренной кислотности (до ~2 моль/л) и температуре, близкой к комнатной (20-35 °С), являются соответственно Np(V) и Pu(III). Важно отметить, что в этих условиях ни в одной из реакций Np(VI) с замещенными гидразинами не наблюдается образования Np(IV), т.е. не происходит дальнейшего восстановления Np(V) до Np(IV). При увеличении кислотности и/или температуры вероятность перехода Np(V) в Np(IV) возрастает. Так, например, восстановление Np(V) 2-оксиэтанолгидразином образование Np(IV) наблюдали при $[HNO_3]$=1 моль/л, 80 °С и при $[HNO_3]$=4 моль/л, 52 °С даже при невысокой концентрации $HOC_2H_4N_2H_4^+$ (0,2 моль/л) [45].

Как следует из таблицы 1.1, скорости реакций замещенных гидразина с ионами Np и Pu изменяются в широком диапазоне. Так, время завершения восстановления Np(VI) на 99 % составляет от 0,015 мин для фенилгидразина до ~10 мин для *трет*-бутилгидразина, а для восстановления Pu(IV) – от ~13 мин для гидразинпропионитрила до нескольких часов для *трет*-бутилгидразина (при концентрации восстановителя 0,1 моль/л, $[HNO_3]$=1 моль/л и 25 °С).

В таблице 1.2 приведены результаты расчета кажущихся констант скорости 1-го порядка $k^{/}=k[Red]/[H^+]^n$ реакций восстановления Np(VI) и Pu(IV) некоторыми замещенными гидразина и сравнение этих констант между собой, а также с константой скорости восстановления незамещенным гидразином ($k_{гидр}$). Видно, что для Np(VI) скорость реакций в большинстве случаев выше, чем у гидразина, но это увеличение относительно невелико и существенно только в случае 1,2-диметилгидразина, 2-оксиэтилгидразина и особенно гидразинпропионитрила. Восстановление Pu(IV) органическими производными также протекает быстрее, чем незамещенным гидразином, причем наиболее кинетически эффективными являются гидразинпропионитрил и 2-оксиэтилгидразин. Единственным из изученных

органических восстановителей, который взаимодействует и с Np(VI), и с Pu(IV) медленнее, чем гидразин, является *трет*-бутилгидразин.

Таблица 1.2- Сравнение кажущихся констант скорости реакций восстановления Np(VI) (k'_{Np}) и Pu(IV) (k'_{Pu}) замещенными гидразинами при [HNO_3]=1 моль/л, [Red]=0,1 моль/л и 25 °С

Восстановитель	k'_{Np} мин$^{-1}$	k'_{Pu} мин$^{-1}$	$k'_{Np}/k'_{гидр}$	$k'_{Pu}/k'_{гидр}$	k'_{Np}/k'_{Pu}
Гидразин	1,4	7,4 10^{-4}	-	-	1900
Метилгидразин	5,7	4,8 10^{-3}	4,1	6,5	1190
1,1-диметилгидразин	4,8	2,4 10^{-3}	3,4	3,2	2000
1,2-диметилгидразин	12,7	1,5 10^{-2}	9,1	20	850
2-оксиэтилгидразин	24,8	7,0 10^{-2}	18,3	95	354
Этиловый эфир гидразинуксусной кислоты	11,4	3,5 10^{-2}	8,2	47,3	326
Гидразинприонитрил	73,0	0,34	55	460	215
трет-бутилгидразин	0,53	1,1 10^{-4}	0,4	0,13	5300
Диформилгидразин	1,12	4,5 10^{-3}	1,25	6,1	250
Аминогуанидин	1,44	3,5 10^{-3}	1,0	4,7	410

Величины отношения k'_{Np}/k'_{Pu}, приведенные в последнем столбце таблице 1.2, показывают, что скорость восстановления Np(VI) для всех реагентов выше, чем плутония(IV) не менее чем в 200 раз. Наибольшее различие в скорости (более чем на 3 порядка) отмечается для 1,1 – диметилгидразина и *трет*-бутилгидразина. Это позволяет ожидать, что указанные реагенты могут быть использованы для селективной реэкстракции нептуния в виде неэкстрагируемого Np(V) при его отделении от U и Pu на операции восстановительной реэкстракции. Расчеты по кинетическим уравнениям, приведенным в таблице 1.1, показывают [31], что за время, необходимое для перевода 99 % Np(VI) в Np(V) (неэкстрагируемая форма Np), в Pu(III) должно перейти 0,3 и 0,17 % от первоначального количества Pu(IV) при использовании 1,1-диметилгидразина и *трет*-бутилгидразина, соответственно (при [HNO_3]=3 моль/л и 35 °С). Эксперименты по

восстановительной реэкстракции с применением $(CH_3)_2N_2H_4^+$ и $(CH_3)_3CN_2H_4^+$ в двухфазной системе 30 % ТБФ в додекане, содержащий U(VI), Pu(IV), Np(VI) – водный раствор HNO_3 показали [31], что за время перемешивания фаз 5 мин в водную фазу переходит до 97 % нептуния, но при этом в случае 1,1-диметилгидразина восстанавливается ~10-12 % Pu(IV). При использовании *трет*-бутилгидразина в водную фазу переходит 2-3 % плутония. Повышенная, по сравнению с расчетной, степень реэкстракции плутония объясняется ускоряющим влиянием ионов UO_2^{2+} на реакции Pu(IV) с этими восстановителями [31]. Тем не менее, авторы [31] не исключают возможности применения при определенных условиях *трет*-бутилгидразина для селективной реэкстракции нептуния.

Впоследствии другие авторы [46] предприняли еще одну попытку использовать диметилгидразин для реэкстракции плутония. Исходная органическая фаза (30 % ТБФ) содержала 100 г/л U(VI), 1 г/л Pu(IV) и 100 мг/л Np(VI), реэкстрагент – водный 3 моль/л раствор HNO_3 + 0,1 моль/л диметилгидразина. В статических экспериментах при отношении объемов фаз О:В=1, температуре 22 °С и продолжительности перемешивания фаз 10 мин устанавливаются постоянные значения концентраций U, Pu и Np, которые характеризуются коэффициентами распределения, равными соответственно 14,75; 3,88 и 0,051. Доля плутония, перешедшего в водный раствор, по оценке авторов [46] составляет ~0,5 %, что более чем в 100 раз превышает величину, ожидаемую на основании кинетического уравнения реакции Pu(IV) с диметилгидразином, полученного этими же авторами в водном растворе (в отсутствие урана). Также, коэффициент распределения нептуния представляется выше, чем следует ожидать для «чистого» Np(V), и не исключено, что часть нептуния, вероятно, восстанавливается до Np(IV).

Наиболее полно изученным замещенным гидразина, судя по литературным данным, является 2-оксиэтилгидразин. Он быстро переводит Np(VI) в Np(V) и является одним из наиболее кинетически эффективных

восстановителей Pu(IV) из соединений этого класса. С учетом этих обстоятельств он мог бы использоваться для совместной реэкстракции Pu и Np при отделении от урана в 1-м экстракционном цикле. Однако, для достаточно полной реэкстракции плутония потребуется (даже при невысокой кислотности, ~1-1,5 моль HNO_3) проводить процесс при повышенных температуре и концентрации 2-оксиэтилгидразина, особенно в аппаратах с коротким временем пребывания растворов (ЦБЭ). Но с ростом температуры и концентрации восстановителя становится возможным переход Np(V) в экстрагируемую форму Np(IV) [45], что приведет к неполной реэкстракции нептуния. Вероятность этого перехода возрастает, если учесть, что реакция восстановления Np(V) 2-оксиэтилгидразином, по аналогии с реакцией между Np(V) и незамещенным гидразином [47], должна катализироваться ионами железа, присутствующими в технологических растворах от коррозии аппаратуры.

В работе [48] рассмотрен вопрос о возможности применения 2-оксиэтилгидразина в качестве замены гидразина как традиционного стабилизатора Pu(III) на операции восстановительной реэкстракции плутония в 1-м цикле. Помимо солеобразующей природы гидразина, этот вопрос актуален и в связи с тем, что гидразин каталитически окисляется азотной кислотой в присутствии одного из компонентов перерабатываемых растворов - ионов технеция [11]. Для торможения этого процесса желательно поддерживать технеций в восстановленном, четырехвалентном состоянии. Однако, 2-оксиэтилгидразин при обычной температуре восстанавливает Tc(VII) до Tc(IV) очень медленно (на ~60 % за 2 ч при $[HNO_3]$=1 моль/л, $[HOC_2H_4N_2H_4^+]$=0,1 моль/л и 40 °C [48]) и поэтому не может служить полноценной заменой гидразину в качестве стабилизатора. В то же время 2-оксиэтилгидразин, наряду с другими реагентами (гидроксиламин, ацетогидроксамовая кислота) рассматривается [48] как возможная альтернатива диэтилентриаминпентауксусной кислоте, применяемой на

заводе РТ-1 для снижения степени катализируемого ионами технеция окисления гидразина.

По-видимому, наиболее оптимальным вариантом является использование 2-оксиэтилгидразина для реэкстракции плутония на операции его аффинажа, если проводить ее при повышенной температуре и достаточно высокой концентрации восстановителя. Действительно, в патенте [49] описан способ очистки U от Pu, включающий операции совместной экстракции этих элементов из исходного водного раствора, содержащего до 60 г/л Pu, до 0,6 г/л U и 4,0-4,5 моль/л HNO_3, раствором ТБФ в гексахлорбутадиене, сильно- и слабокислотные промывки экстракта и восстановительную реэкстракцию плутония раствором 0,2 моль/л HNO_3 + 0,8-1,0 моль/л 2-оксиэтилгидразина при температуре от 40 до 60 °С и отношении потоков органической и водной фаз О:В=1,8-2,2. На 15 экстракционных ступенях получен коэффициент очистки Pu от U, равный 50 - 60, а остаточное содержание Pu в фазе ТБФ составляет 10-15 мг/л при его концентрации в водной фазе ~150 г/л.

Количественные данные об устойчивости органических производных гидразина в азотной кислоте и о продуктах их взаимодействия в литературе отсутствуют. В работе [43] отмечается, что соединения этого класса, также как и незамещенный гидразин, медленно реагируют с HNO_3 при комнатной температуре (в отсутствие катализаторов) и с измеримой скоростью – при температуре кипения растворов.

По предварительной оценке авторов [43], замещенные гидразины окисляются азотистой кислотой с высокой скоростью и т.о. могут выполнять функцию стабилизаторов низших валентных состояний актинидов в азотнокислой среде. Пока трудно определенно утверждать, относится ли эта оценка ко всем реагентам этого класса, поскольку в литературе отсутствуют количественные данные о скорости взаимодействия гидразинов с HNO_2. Во всяком случае, результаты изучения кинетики восстановления Pu(IV) *трет*-бутилгидразином [37], где в ходе реакции происходит окисление продукта

реакции – плутония(III), привели авторов [37] к заключению, что одним из вероятных окислителей Pu(III) является HNO_2. Это позволяет предположить, что скорость реакции между $(CH_3)_3CN_2H_4^+$ и HNO_2 недостаточно велика, чтобы обеспечить надежную стабилизацию плутония в трехвалентном состоянии.

Среди продуктов реакций замещенных гидразинов с HNO_3 и HNO_2 обнаружены спирты, альдегиды и углеводороды в водном растворе и азот – в газовой фазе [43], при этом подчеркивается (без приведения подтверждающих экспериментальных данных), что среди них не обнаружены HN_3 и ионы аммония.

1.2 Восстановление Pu и Np замещенными гидроксиламинами

Замещенные гидроксиламины общей формулы $RR^{/}NHOH^+$ (где $R=CH_3$, C_3H_7 и $R^{/}=H$, CH_3, C_2H_5), подобно замещенным гидразинам, рассматриваются как перспективные в практическом плане органические восстановители [43, 44]. Утверждается [43], что среди продуктов реакций замещенных гидроксиламинов с ионами Pu и Np отсутствуют солеообразующие соединения, а конечной формой нептуния является Np(V).

Стехиометрия реакций замещенных гидроксиламинов (как и замещенных гидразинов) с Np(VI) и Pu(IV) зависит от соотношения начальных концентраций реагентов. В избытке окислителя, ионов Np или Pu, стехиометрический коэффициент Ox:Red равен 6-8 и снижается до (0,5-2):1 в избытке восстановителя.

Данные о скорости реакций Np(VI) и Pu(IV) с замещенными гидроксиламинами (таблица 1.3) указывают на то, что они протекают по более сложному механизму, чем реакции с замещенными гидразинами. Об этом свидетельствует тот факт, что хотя общие формы кинетических уравнений реакций восстановления Np(VI) этими классами реагентов одинаковы и описываются одним и тем же уравнением (1.1), однако порядок относительно H^+-ионов в большинстве реакций гидроксиламинов является

дробной величиной (находится в пределах от 0,4 до 1 (таблица 1.3), что может указывать на протекание реакций по нескольким параллельным путям. По мнению авторов [43], первичными промежуточными продуктами являются нитроксильные радикалы RNHO в реакциях Np(VI) с монозамещенными гидроксиламинами и радикалы диалкилнитроксида R_2NO – в реакциях Np(VI) с дизамещенными гидроксиламинами. Указанные радикалы далее окисляются до спирта или альдегида, которые наряду с азотной кислотой являются конечными продуктами реакций.

Еще более сложные закономерности установлены для реакций замещенных гидроксиламинов с Pu(IV). Их характерными особенностями являются 2-й порядок относительно Pu(IV), а также сильное торможение реакций при увеличении кислотности раствора (порядок по HNO_3 для большинства реакций лежит в пределах 3,3-5,4). Кроме того, некоторые из этих реакций (с метил-, диметил- и диэтилгидроксиламинами) тормозятся продуктом восстановления – плутонием(III), а для двух из них (с метил- и диметигидроксиламином) энергия активации реакции зависит от температуры и не может быть определена с помощью уравнения Аррениуса.

Что касается продуктов рассматриваемых реакций, то экспериментально обнаружено присутствие формальдегида в реакции Np(VI) с метилгидроксиламином [51], ацетальдегида и спирта - в реакции дигидроксиламина с Np(VI) [56] и нитрометана и спирта – в его реакции с Pu(IV) [58]. В работе [62] отмечается, что при облучении водного 0,2 моль/л раствора диэтилгидроксиламина дозой 10-100 кГр основными продуктами разложения являются газообразные метан, этан, пропан и бутан.

Таблица 1.3 - Кинетические уравнения, константы скорости (k, моль, л, мин при 25 °С), энергии активации (E, кДж/моль) и время завершения на 99 % (τ_{99}, мин)*) реакций ионов Np и Pu с замещенными гидроксиламинами в водном азотнокислом растворе (μ - ионная сила)

Восстановитель	Реакция	Среда	Кинетическое уравнение (правая часть)	k	E	τ_{99}	Лит сс.
Гидроксиламин NH_3OH^+	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{1,25}$**	**291** **376**	**82,0**	0,12	50
Гидроксиламин NH_3OH^+	**Pu(IV)→Pu(III)**	**3**	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]^2/[Pu(III)]^2[H^+]^4$**	**0,032**	**188**	3060	17
Метилгидроксиламин $CH_3NH_2OH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2**	**$k[Np(VI)][Red^+]^{0,7}/[H^+]^{0,4}$**	**35,0**	**63,6**	0,65	51
Метилгидроксиламин $CH_3NH_2OH^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**3** перем.	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]/[Pu(III)][H^+]^{3,3}$** **$k[Pu(IV)]^2[Red^+]/[Pu(III)][HNO_3]^{5,4}$**	**29,1 (при 12,5 °С)** **218 (при 12,5 °С)**	**)	**4,3 (при 12,5 °С)**	52
Диметилгидроксиламин $(CH_3)_2NHOH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{0,65}$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{0,7}$**	**242** **252**	**60,0**	0,18	53
Диметилгидроксиламин $(CH_3)_2NHOH^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**4**	***)	**-**	**)	**-**	54
Диметилгидроксиламин $(CH_3)_2NHOH^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	4	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]^{1,18}/$** **$/(8,12[Pu(III)]+95,9[Pu(IV)])\ [H^+]^{2,22}$**	**~1,7 10^5**	**70,0**	~0,04	55
Диэтилгидроксиламин $(C_2H_5)_2NHOH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{0,84}$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]$**	**22,6** **30,1**	**68,5**	**1,5**	56

Продолжение таблицы 1.3

Диэтилгидроксиламин $(C_2H_5)_2NHOH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	**2**	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$**	**23,0**	**69,1**	2,0	57
Диэтилгидроксиламин $(C_2H_5)_2NHOH^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**3** перем.	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]^{1,2}/][H^+]^{2,4}$** **$k[Pu(IV)]^2[Red^+]^{1,2}/[HNO_3]^{3,5}$**	**$3\cdot10^4$** **$1,1\cdot10^5$**	**113**	1,6	58
Диэтилгидроксиламин $(C_2H_5)_2NHOH^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	**3**	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]^{1,59}/[Pu(III)][H^+]^{2,41}$**	**44,2**	**119**	**83,0**	59
Дибутилгидроксиламин $(C_4H_9)_2NHOH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	2****)	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]$**	**15,6**	**45,8**	3,0	14
Этилгидроксиэтил-гидроксиламин $HOC_2H_4(C_2H_5)NOH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{0,8}$**	**334**	**42,3**	0,14	60
Этилгидроксиэтил-гидроксиламин $HOC_2H_4(C_2H_5)NOH^+$	**Pu(IV)→Pu(III)**	перем.	**$k[Pu(IV)]^2[Red^+]^{1,4}/[HNO_3]^{3,7}$**	**$7,3\cdot10^5$**	**127**	0.04	60
Изопропилгидроксиламин $C_2H_7NH_2OH^+$	**Np(VI)→Np(V)**	2 перем.	**$k[Np(VI)][Red^+]/[H^+]^{0,8}$** **$k[Np(VI)][Red^+]/[HNO_3]^{0,8}$**	**40,0** **43,0**	**58,2**	1,1	61

*) При $[HNO_3]$=1 моль/л, [Np], [Pu]=0,01 моль/л, [Red]=0,1 моль/л и 25 °С

**) Зависимость скорости от температуры не описывается уравнением Аррениуса

***) Реакция протекает по трем параллельным путям; общее кинетическое уравнение для реакции не установлено

****) В хлорнокислом растворе

Анализ величин τ_{99} в таблицах 1.3 и 1.1 показывает, что восстановление Np(VI) замещенными гидроксиламинами протекает быстро, особенно в случае этилгидроксиэтил- и диметигидроксиламинов, где реакции завершаются за время менее 1 мин даже при невысокой концентрации восстановителя (0,1 моль/л) и невысокой температуре (25 °С). Наиболее существенным признаком, отличающим замещенные гидроксиламины как от нитрата гидроксиламмония, так и от замещенных гидразинов, является высокая скорость их взаимодействия с Pu(IV). Как видно из таблицы 1.3, восстановление Pu(IV) завершается менее чем за 1 мин в случае этилгидроксиэтил- и диметилгидроксиламинов и за ~1,5-3 мин при использовании диэтилгидроксиламина (по данным авторов [58]) и монометилгидроксиламина, в то время как для NH_2OHNO_3 оно составляет ~3000 мин. Следует отметить, что в производственных растворах скорость некоторых реакций замещенных гидроксиламинов может быть еще больше благодаря каталитическому действию ионов железа, присутствующих в этих растворах от коррозии аппаратуры из нержавеющей стали. Ускоряющее действие этих ионов обнаружено в реакциях Pu(IV) с диметилгидроксиламином [55] и диэтилгидроксиламином [59]. Однако, авторы [59] отмечают, что необходим тщательный контроль за содержанием этих ионов в растворе, поскольку они могут катализировать также и восстановление Np(V) до экстрагируемого Np(IV), что может сделать невозможным проведение селективной реэкстракции нептуния. В отличие от реакций Pu(IV) с 1,1-диметилгидразиноми и *трет*-бутилгидразином, которые ускоряются ионами UO_2^{2+}, при восстановлении Np(VI) диэтилгидроксиламином [57] и Pu(IV) диэтилгидроксиламином [59] и диметилгидроксиламином [55] не отмечено увеличения скорости в присутствии до 0,5 моль/л U(VI).

Количественные данные об устойчивости производных гидроксиламина в растворах HNO_3 отсутствуют, хотя они очень важны, если

учесть, что по аналогии с незамещенными прототипами – нитратами гидразина и гидроксиламмония - следует ожидать их меньшей устойчивости по сравнению с замещенными гидразинами. Это объясняется возможностью автокаталитического окисления производных гидроксиламина по схеме (на примере нитрата гидроксиламмония [63]):

$$NH_3OH^+ + 2HNO_3 \rightarrow 3HNO_2 + H^+ + H_2O \quad (1.3)$$

$$NH_3OH^+ + HNO_2 \rightarrow N_2O + H^+ + 2H_2O \quad (1.4)$$

включающей реакции образования и расходования азотистой кислоты. При невысокой кислотности и температуре преобладает реакция (1.4), и в этих условиях гидроксиламин вполне устойчив. При увеличении кислотности и/или температуры начинает возрастать роль реакции (1.3), и при некоторых так называемых «критических» значениях этих параметров ее скорость начинает превышать скорость реакции (1.4), что приводит к появлению в растворе HNO_2 и быстрому окислению гидроксиламина. Следует отметить, что «критические» значения концентрации HNO_3 и температуры снижаются в присутствии ионов железа, а также по мере увеличения в растворе концентрации плутония [64]. Вероятно, аналогичная схема действует и в случае органических производных гидроксиламина, поэтому следует ожидать их меньшей устойчивости в азотнокислых растворах по сравнению с замещенными гидразинами. Косвенным доказательством этого является введение авторами [51] в реакционные растворы антинитритного реагента (сульфаминовой кислоты) «для предотвращения возможного накопления HNO_2» при восстановлении Np(VI) с метилгидроксиламином. Другие авторы [65, 66] для восстановления Pu(IV) диметилгидроксиламином использовали в качестве «поддерживающего» реагента монометилгидразин. В работе [67] при электрохимическом исследовании растворов диметилгидроксиламина наблюдали резкое увеличение токов окисления при $[HNO_3]>2$ моль/л, обусловленное его взаимодействием с HNO_3, катализируемым азотистой кислотой, вероятно, по схеме, представленной реакциями (1.3) и (1.4).

Большинство исследователей утверждают, что Pu(III) и Np(V), образующиеся в результате восстановления Pu(IV) и Np(VI), устойчивы в течение нескольких часов, во всяком случае при невысокой кислотности и комнатной температуре и таким образом замещенные гидроксиламины обладают свойствами стабилизатора-антинитрита. Однако, как известно, нитрат гидроксиламмония реагирует с HNO_2 недостаточно быстро и по этой причине, несмотря на свою несолеобразующую природу, не может заменить гидразин в технологии в качестве стабилизатора [8]. К сожалению, количественные данные о скорости реакций замещенных гидроксиламинов с HNO_2 в литературе отсутствуют, за исключением реакций с диэтил- и диметигидроксиламинами. Для первого из этих реагентов время, необходимое для полного (на 99 %) завершения реакции между $(C_2H_5)_2NHOH$ и HNO_2 при $[HNO_3]$=1 моль/л и $[(C_2H_5)_2NHOH]$=0,1 моль/л, составляет 9 с [68], что в ~2 раза больше, чем требуется для реакции HNO_2 с незамещенным гидроксиламином (в случае гидразина оно не превышает 0,01 с при указанных условиях). Продуктами реакции $(C_2H_5)_2NHOH$ с HNO_2 являются C_2H_5OH и CH_3CHO при избытке восстановителя и CH_3COOH – при избытке HNO_2. Для реакции диметигидроксиламина с HNO_2 уравнение скорости получено только в хлорнокислом растворе [69]. В растворе HNO_3 после первоначального снижения концентрации HNO_2 наблюдали ее увеличение, тем более значительное, чем выше кислотность среды. Вероятно, в этих условиях диметигидроксиламин окислялся азотной кислотой по механизму, представленному уравнениями (1.3) и (1.4). На основании приведенных данных можно заключить, что вопрос об эффективности замещенных гидроксиламинов как стабилизаторов (антинитритов), способных предохранить Np(V) и Pu(III) от окисления азотистой кислотой, требует дополнительного исследования.

Высокая скорость восстановления Np(VI) и Pu(IV) замещенными гидроксиламинами (таблица 1.3) позволяет сделать вывод, что соединения

этого класса наиболее перспективны для совместной реэкстракции Pu и Np при отделении обоих этих элементов (или каждого из них) от урана. В патенте [60] для этой цели предлагается использовать этилгидроксиэтилгидроксиламин, основываясь исключительно на расчетных данных о скорости реакций этого реагента с Np(VI) и Pu(IV) в водном растворе, однако не приводится экспериментальных подтверждений эффективности его применения для реэкстракции Np и Pu в двухфазных системах с ТБФ.

Китайские исследователи [70] в рамках разработки технологии APOR («**A**dvanced **P**urex based on **O**ganic **R**eductants»), ориентированной на использование в пурекс-процессе в качестве восстановителей ионов Np и Pu органических восстановителей [66, 67], выполнили одностадийные эксперименты по реэкстракции Np(VI) (8,4 10^{-6} моль/л) из 30 % раствора ТБФ в керосине (применительно к в условиям 2-го уранового цикла) водным раствором 0,05 моль/л диэтилгидроксиламина в 1-2 моль/л HNO_3. За один контакт при времени контактирования фаз 5-10 мин и температуре 25 °С в водную фазу перешло более 96 % нептуния.

В работе [65] отделяли Pu от U, находившихся первоначально в среде 30 % ТБФ в керосине, с применением смеси диметилгидроксиламина и метилгидразина. В эксперименте при [U(VI)]=72 г/л и [Pu(IV)]=68 мг/л при реэкстракции Pu раствором 0,05 моль/л диметилгидроксиламина за один контакт в водную фазу переходит 90 % Pu. В противоточном эксперименте на 16-ти ступенчатом блоке смесителей-отстойников после реэкстракции на 10 ступенях (другие 6 ступеней использовались для отмывки реэкстракта Pu от урана) при отношении потоков фаз O:B, равном ~5, в органической фазе оставалось $7\cdot10^{-3}$ мг/л Pu (коэффициент очистки U от Pu $\approx2\cdot10^{4}$).

1.3 Восстановление Pu и Np монооксимами

Монооксимы общей формулы R-HC=N-OH, имеющие двойную связь между атомами углерода и азота, являются достаточно эффективными восстановителями Np(VI) и Pu(IV) в азотнокислой среде. Одним из первых

исследований соединений этого класса является работа [71], в которой получено кинетическое уравнение для реакции между Np(VI) и ацетоксимом $(CH_3)_2CNOH$. Позднее изучены реакции восстановления Np(VI) ацетальдоксимом CH_3CHNOH [72] и бутанальоксимом C_3H_7CHNOH [73] в азотнокислом растворе.

Из таблицы 1.4 видно, что кинетические уравнения восстановления Np(VI) монооксимами по форме не отличаются от тех, которые установлены для реакций Np(VI) с замещенными гидразина и гидроксиламина, а именно, характеризуются первыми порядками реакций по реагентам и обратной зависимостью скорости от концентрации HNO_3 (H^+-ионов).

Восстановление Pu(IV) ацетальдоксимом и бутанальоксимом, как и замещенными гидроксиламинами, протекает по кинетическому уравнению 2-го порядка относительно Pu(IV). Отличительной чертой реакций такого типа является быстрое начальное падение концентрации Pu(IV) и последующее резкое снижением скорости реакции, которое дополнительно усиливается вследствие ее торможения продуктом - плутонием (III).

Скорость восстановления Np(VI) изученными оксимами достаточно велика – все реакции, за исключением реакции с ацетоксимом, завершаются на 99% за доли минуты. Восстановление Pu(IV) протекает значительно медленнее (за 24 мин для CH_3CHNOH и 140 мин для C_3H_7CHNOH), что является существенным отличием от реакций восстановления Pu(IV) замещенными гидроксиламинами, некоторые из которых (например, с диметил- и этилгидроксиэтилгидроксиламинами) завершаются за время менее 0,1 мин (таблица 1.3).

Разница в скоростях реакций Np(VI) и Pu(IV) с ацетальдоксимом (~10 раз) и бутанальоксимом (700 раз), очевидно, недостаточно велика для реализации варианта селективной реэкстракции нептуния при отделении его от U и Pu с помощью этих реагентов. Ввиду невысокой скорости реакций Pu также затруднена и совместная реэкстракция Np и Pu при отделении их от U в случае бутанальоксима, хотя не исключено, что этот вариант может быть реализован при использовании ацетальдоксима.

Таблица 1.4 - Кинетические уравнения, константы скорости (k, моль, л, мин при 25 °C), энергии активации (E, кДж/моль) и время завершения на 99 % (τ_{99}, мин)*) реакций ионов Np и Pu с монооксимами в водном азотнокислом растворе (μ - ионная сила)

№ п/п	Восстановитель (Red)	Реакция	Среда	Кинетическое уравнение (правая часть)	k	E	τ_{99}	Лит сс.
1	**Ацетальдоксим CH_3CHNOH**	**Np(VI)→Np(V)**	**2** перем.	**$k[Np(VI)][Red]/[H^+]$** **$k[Np(VI)][Red]/[HNO_3]$**	**248** **233**	**62,6**	**0,2**	72
3	**Ацетальдоксим CH_3CHNOH**	**Pu(IV)→Pu(III)**		**$k[Pu(IV)]^2[Red]^{1,1}/[Pu(III)][HNO_3]^{2,2}$**	**49,1**	**87,7**	**24**	72
6	**Бутанальоксим C_3H_7CHNOH**	**Np(VI)→Np(V)**	перем.	**$k[Np(VI)][Red]/[HNO_3]$**	**227**	**69,4**	**0,2**	73
7	**Бутанальоксим C_3H_7CHNOH**	**Pu(IV)→Pu(III)**	**2**	**$k[Pu(IV)]^2[Red]/[Pu(III)][H^+]$**	**6,6**	**88,8**	**140**	74
	Ацетоксим $(CH_3)_2CNOH$	**Np(VI)→Np(V)**	**1****)	**$[Np(VI)][Red](k_1/[H^+] + k_2/[H^+]^2)$**	**k_1=4,6** **k_2=1,6**	**E_1=94** **E_2=100**	**8,6**	71

*) При $[HNO_3]$=1 моль/л, [Np], [Pu]=0,01 моль/л, [Red]=0,1 моль/л и 25 °C

**) В хлорнокислом растворе

В избытке восстановителя продуктами взаимодействия Np(VI) и Pu(IV) с монооксимами в растворе являются масляный альдегид C_3H_7CHO – в реакции с бутанальоксимом, уксусный альдегид CH_3CHO - с ацетальдоксимом и ацетон $(CH_3)_2CO$ - с ацетоксимом. При невысокой кислотности и температуре конечной формой нептуния в реакциях монооксимов с Np(VI) является Np(V). Повышение этих параметров приводит к восстановлению Np(V) до Np(IV), которое, однако, протекает с небольшой скоростью.

Устойчивость оксимов в растворах HNO_3 наиболее подробно изучена на примере ацетальдоксима [72]. Установлено, что в основных чертах она аналогична той, которая наблюдается для замещенных гидроксиламинов, а именно, существуют определенные («критические») значения кислотности и температуры, при которых происходит автокаталитическое окисление ацетальдоксима по реакциям:

$$CH_3CHNOH + 2HNO_3 \rightarrow 2CH_3CHO + 2HNO_2 + N_2O + H_2O \qquad (1.5)$$

$$CH_3CHNOH + HNO_2 \rightarrow CH_3CHO + N_2O + H_2O \qquad (1.6)$$

В соответствии с этой схемой разложение ацетальдоксима протекает с индукционным периодом, продолжительность которого ($\tau_{ип}$) уменьшается с ростом кислотности и/или температуры. После завершения индукционного периода происходит резкое увеличение концентрации HNO_2 в растворе и быстрое окисление CH_3CHNOH по реакции (1.6). Следует отметить, что величина $\tau_{ип}$ не зависит от присутствия в растворе ионов Tc(VII) при их концентрации до 0,02 моль/л.

Расчет времени завершения реакции между CH_3CHNOH и HNO_2 приводит к величине $\tau_{99} \approx 2$ сек при $[HNO_3]=1$ моль/л, $[CH_3CHNOH]=0,1$ моль/л и 25 °С, которая в 4,5 раза меньше, чем для диэтилгидроксиламина и в 2,5 раза – чем для незамещенного гидроксиламина (раздел 1.2). В то же время, оно значительно больше, чем для традиционного стабилизатора – гидразина. Несмотря на это, по мнению авторов [24], ацетальдоксим является

достаточно эффективным антинитритом, способным предохранить Pu(III) от окисления в экстракционных системах с ТБФ. В их противоточных экспериментах по разделению U и Pu (исходные концентрации обоих металлов 2 г/л) с экстрагентом 30 % ТБФ в разбавителе isopar-M при O:B ~7 на лабораторном 16-ти ступенчатом блоке смесителей-отстойников при использовании в качестве реэкстрагента смеси нитрата гидроксиламина (0,3 моль/л) с ацетальдоксимом (0,6 моль/л) в 1,54 моль/л HNO_3 потери Pu с органическим потоком составили 0,0046 % (остаточная концентрация Pu в органическом потоке 0,028 мг/л), тогда как при тех же условиях, но в отсутствие ацетальдоксима, они достигали 12 %. Следует отметить, что в отличие от авторов [72], полагающих, что основным продуктом реакции ацетальдоксима с HNO_2 является уксусный альдегид, авторы [24] считают, что им являются кетоны.

1.4 Восстановление Pu и Np другими органическими соединениями

В упоминавшемся выше процессе APOR, предполагающем использование для восстановления ионов Pu и Np органических соединений, одним из возможных реагентов является дигидроксимочевина HOHN-C(O)-NHOH, которая, по утверждению авторов [75], не образует солей и может служить антинитритом в растворах HNO_3. Дигидроксимочевина быстро переводит Np(VI) в Np(V), тогда как дальнейший переход Np(V) в Np(IV происходит очень медленно (на 15 % за 28 *ч*) [76]. Восстановление Pu(IV) протекает также быстро – при [HNO_3]=0,67 моль/л, [$OH_2NCONHOH$]=0,02 моль/л и 4° С в Pu(III) за 8 с переходит 90 % плутония [75].

Реэкстрагент на основе дигидроксимочевины опробован на отдельных технологических операциях в противоточных опытах на многоступенчатых экстракторах типа смеситель-отстойник.

Отделение Np от U, находящихся в растворе 30 % ТБФ в керосине, испытано на 12-ти ступенчатом лабораторном блоке, из которых 7 ступеней

использовались для реэкстракции Np(VI), а остальные 5 – для отмывки водного потока нептуния от урана [76, 77]. Экстракт содержал 89 г/л U(VI) и 321 мг/л Np(VI), реэкстрагентом служил водный 0,5 моль/л раствор HNO_3, содержащий 0,05 моль/л HOHNC(O)NHOH, отношение потоков фаз O:B=4. В этих условиях получен коэффициент очистки U от Np, равный 180 (степень реэкстракции нептуния составила 99,46 %). Поступенчатый анализ содержания нептуния обнаружил его накопление в зоне отмывки, что, на наш взгляд, может указывать на недостаточную устойчивость дигидроксимочевины к окислению в этой части аппарата. Авторы [76, 77] предлагают для снижения накопления Np сократить время пребывания растворов в зоне отмывки и уменьшить число ее ступеней.

В работах [75, 78] изучено восстановление Pu(IV) дигидроксимочевиной в эмульсии с 30 % ТБФ в керосине. Установлено, что степень реэкстракции Pu (α) не зависит от концентрации HOHNC(O)NHOH в интервале 0,01-0,1 моль/л, уменьшается с ростом концентрации Pu в экстракте (α=96 % при $[Pu]_{орг}$=1 г/л и α=80 % при $[Pu]_{орг}$=12 г/л), кислотности реэкстрагирующего раствора (особенно резко при $[HNO_3]$>0, 5 моль/л) и увеличении O:B (от 93 % при n=3 до 81 % при n=5).

В противоточном режиме восстановительную реэкстракцию Pu применительно к стадии разделения U и Pu проводили [75] на 16-ти ступенчатом блоке (10 ступеней на реэкстракции и 6 – на отмывке), экстракт содержал первоначально 89 г/л U(VI) и 247 мг/л Pu, а реэкстрагентом служил водный раствор, содержащий 0,36 моль/л HNO_3 и 0,1 моль/л HOHNC(O)NHOH, в который было добавлено 0,15 моль/л монометилгидразина. При отношении потоков фаз O:B=4 получен реэкстракт, содержащий ~1 г/л Pu и 0,65 мг/л U, а коэффициент очистки U от Pu составил $2\cdot10^4$. Отмечается, что не происходило накопления Pu в ступенях экстрактора, что, вероятно, является следствием присутствия быстрого антинитрита – монометилгидразина в составе реэкстрагента.

Применительно к аффинажной операции восстановительную реэкстракцию Pu осуществляли в растворах без урана на 12-ступенчатом блоке (8 ступеней на реэкстракции, 4 - на отмывке) [78]. Исходный экстракт содержал 12 г/л Pu(IV), реэкстрагентом служил 0,4 моль/л раствор HOHNC(O)NHOH в 0,4 моль/л HNO_3, отношение потоков фаз O:B=4. Полученный водный реэкстракт содержал 48 г/л Pu, степень реэкстракции составила по оценке авторов 99,96 %, что соответствует остаточному содержанию Pu в фазе ТБФ около 5 мг/л. Авторы [78] считают, что дигидроксимочевина является перспективным восстановителем Np и Pu. Однако, полученные результаты следует рассматривать как предварительные, и необходимы дополнительные исследования для обоснования целесообразности применения этого реагента и оптимизации условий его применения в пурекс-процессе.

Колариком и Шулером [79] для селективного выделения Np из экстракта, содержащего U(VI), Pu(IV) и Np(VI), был предложен *н*-бутаналь C_3H_7CHO, восстанавливающий Np(VI) и Np(V) и практически не реагирующий с Pu(IV). Реэкстрагент предполагалось использовать в виде водного раствора, содержащего 0,2-0,3 моль/л *н*-C_3H_7CHO, 0,5-1,2 моль/л HNO_3 и небольшие количества [$(2\text{-}6)\cdot10^{-3}$ моль/л] антинитритного реагента - сульфаминовой кислоты. В эксперименте на 16-ступенчатом блоке смесителей-отстойников при содержании в исходном экстракте 30 % ТБФ в *н*-алканах 86 г/л U(VI), 1,54 г/л Pu(IV) и 60 мг/л Np(VI) и отношении потоков фаз O:B=7 с использованием этого реэкстрагента удалось перевести в водную фазу 99,5 % нептуния. Авторы [79] отмечают, что в процессе реэкстракции происходило накопление Pu на ступенях экстрактора до его концентрации 3 г/л, однако не объясняют причин этого явления.

Японские исследователи [80, 81] предприняли попытки применить *н*-бутаналь для селективного выделения Np в первом экстракционном цикле разрабатываемого ими PARC-процесса (один из вариантов пурекс-процесса). В отличие от авторов [79] они не вводили в систему антинитритный реагент,

полагая, что *н*-бутаналь достаточно быстро реагирует с HNO_2, а реэкстрагент подавали в виде органического раствора 27 % об. ТБФ + 63 % об. *н*-додекане + 10 % об. *н*-C_3H_7CHO, поток которого присоединяли к потоку экстрагента. Процесс выделения Np с *н*-бутаналем был испытан в противоточном режиме на лабораторных смесителях-отстойниках [80, 81] с использованием имитационных и реальных растворов (с выгоранием до ~40 ГВт сутки/т U) от переработки облученного топлива. Полнота реэкстракции Np в разных экспериментах колебалась в пределах от ~95 [80] до 75 [81] процентов. В заключительном отчете [82] на основании испытаний на растворе от переработки топлива LWR с выгоранием 44,3 ГВт сутки/т U сделан окончательный вывод, что *н*-бутаналь не является преемлемым реагентом для реэкстракции нептуния из-за недостаточно высокой скорости реакции Np(VI) с *н*-C_3H_7CHO в экстракционной системе с ТБФ. Возможно, еще одной причиной неудачного применения *н*-бутаналя является также невысокая скорость его взаимодействия с HNO_2 и, как следствие, - низкая эффективность его как стабилизатора-антинитрита.

В последние годы внимание исследователей привлекают внимание в качестве потенциальных реагентов для разделения U, Pu и Np низшие гидроксамовые кислоты общей формулы RC(O)NHOH, где R=H (формогидроксамовая кислота) и CH_3 (ацетогидроксамовая кислота), предложенные российскими учеными [83] и являющиеся одновременно и карбоксильными соединениями, и производными гидроксиламина. В водном растворе они подвергаются кислотному гидролизу, продуктами которого являются гидроксиламин и кислота (соответственно, HCOOH или CH_3COOH). Более устойчивой к гидролизу является ацетогидроксамовая кислота (АГК), которая рассматривается перспективной для применения в технологии.

Ацетогидроксамовая кислота очень быстро восстанавливает Np(VI) до Np(V) в соответствии с кинетическим уравнением [84] - время завершения

этой реакции на 99 % составляет доли секунды даже при комнатной температуре и невысокой концентрации АГК (0,1 моль/л).

Взаимодействие АГК с Pu(IV) носит гораздо более сложный характер. Это обусловлено тем, что наряду с восстановлением Pu(IV) в системе протекают процессы его комплексообразования как с самой ацетогидроксамовой кислотой, так и с продуктом ее гидролиза – уксусной кислотой.

Восстановление Pu(IV) происходит медленно, и скорость его восстановления уменьшается с ростом кислотности раствора и концентрации АГК [85]. Учитывая то обстоятельство, что АГК образует прочные гидрофильные комплексы с четырехвалентными актинидами [85, 86], реэкстракция плутония из растворов ТБФ этим реагентом обусловлена, в основном, не образованием Pu(III), а связыванием Pu(IV) в гидрофильный комплекс с АГК. Принимая во внимание высокую скорость восстановления Np(VI) этим реагентом и, очевидно, не менее высокую скорость образования им комплексов с Pu(IV), можно использовать АГК как для совместной реэкстракции Pu и Np [причем Np может присутствовать не только в виде Np(VI), но и Np(IV)] при отделении их от U, так и для очистки U от каждого из этих элементов, причем осуществлять оба эти процесса в центробежных экстракторах. В противоточных экспериментах на блоке ЦБЭ [87] при реэкстракции Pu(IV) и Np(IV) водным раствором АГК (0,2-0,5 моль/л в 0,2-0,5 моль/л HNO_3) из растворов 30 % ТБФ, содержащих U, получена высокая степень очистки U от Pu (~$1{,}5\cdot10^6$), при этом коэффициент очистки Pu от U составил 360. В опытах по разделению U и Np коэффициент очитки U от Np составил $2{,}15\cdot10^3$ (степень реэкстракции Np равна 99,95 %).

Анализ приведенных в обзоре литературных данных позволяет заключить, что в целом изученные органические соединения представляются достаточно эффективными для восстановления Np(VI) и Pu(IV). Основными достоинствами лучших из этих соединений являются высокая скорость

восстановления Pu и Np, отсутствие среди продуктов их реакций с азотной кислотой ионов аммония и азотистоводородной кислоты и возможность отказаться от введения в растворы гидразина для стабилизации образующихся Np(V) и Pu(III).

Наиболее подробно изучены соединения из класса замещенных гидразинов, замещенных гидроксиламинов и монооксимов. Практически все они, за исключением, пожалуй, бутаналя, восстанавливают Np(VI) до Np(V) в водном растворе с высокой скоростью. В отличие от реакций с Np(VI) скорости восстановления Pu(IV) значительно различаются для разных классов органических соединений. Наиболее реакционноспособными в этом процессе являются замещенные гидроксиламины, а наиболее инертными - замещенные гидразины. В то же время, замещенные гидразины наиболее устойчивы к окислению в растворах HNO_3, тогда как замещенные гидроксиламины и монооксимы при определенных условиях подвержены автокаталитическому окислению азотной кислотой, которое, по аналогии с незамещенным гидроксиламином, должно ускоряться ионами некоторых металлов переменной валентности, присутствующими в технологических растворах, в частности, ионами железа и плутония [64].

Важно подчеркнуть, что цель большинства выполненных исследований состояла в установлении механизма реакций органических восстановителей с ионами Pu и Np, при этом недостаточно внимания уделялось получению данных, важных для применения этих восстановителей в технологии. В частности, для большинства изученных реакций не установлено влияние технологически важных компонентов, в том числе каталитически активных (железа, технеция), на скорость восстановления Pu и Np и на устойчивость реагентов в азотнокислых средах. Также, весьма ограничены данные по восстановлению Pu и Np органическими соединениями в двухфазных экстракционных системах с ТБФ, в том числе, полученные при испытаниях этих соединений в качестве реэкстрагентов на противоточных экстракционных установках. Кроме того, проводившиеся в двухфазных

системах эксперименты выполнялись, как правило, при относительно невысоком отношении потоков органической и водной фаз ($n \leq 4$) и не позволяют оценить возможности изученных органических восстановителей для глубокого (в 20-30 раз) концентрирования плутония на операциях его реэкстракции, необходимого для достижения радикального снижения объема жидких отходов при водной переработке ОЯТ.

Из-за недостаточной проработки вопросов, связанных с технологическим применением органических соединений, имеющиеся в литературе данные не позволяют остановить выбор на каком-либо определенном реагенте для использования его в качестве восстановителя Pu и Np в технологии переработки ОЯТ. Один из примеров тому - упомянутые выше неудачные попытки осуществить операцию селективной реэкстракции Np при отделения его от U и Pu путем восстановления Np(VI) до Np(V) в системах с ТБФ с использованием *трет*- и диметилгидразинов [из-за каталитического влияния урана на реакцию Pu(IV) с этими реагентами] и *н*-бутаналя (вследствие невысокой скорости реакции с Np(VI) в эмульсии с ТБФ). Все это приводит к необходимости продолжить поиск новых реагентов из класса органических соединений, быстро восстанавливающих Np(VI) и Pu(IV) в водном растворе и в системах с ТБФ, устойчивых в азотнокислых средах, быстро взаимодействующих с азотистой кислотой и не приводящих к образованию солеобразующих веществ. Совокупность этих свойств позволит использовать такие реагенты в качестве реэкстрагентов Pu и Np, в том числе, и в экстракционных аппаратах с малым временем пребывания растворов (контакта фаз) и даст возможность осуществлять процесс восстановительной реэкстракции Pu при высоком отношении потоков органической и водной фаз с получением концентрированных реэкстрактов плутония и снижением объема жидких отходов. Анализ приведенных в обзоре данных позволяет заключить, что для этой цели предпочтительно выбрать для исследования реагент из класса замещенных гидразинов из-за их большей, по сравнению с

гидроксиламинами, устойчивости в азотнокислых средах. На основании сравнения скорости взаимодействия с HNO_2 незамещенных гидразина и гидроксиламина можно ожидать также, что и органические производные гидразина окажутся более эффективными антинитритами, чем замещенные гидроксиламины.

Наши предварительные эксперименты показали, что одним из таких реагентов может служить карбогидразид- $(NH_2NH)_2CO$. В литературе описаны преимущественно свойства карбогидразида как комплексообразователя по отношению к ионам двух- и трехвалентных элементов [88-91]. Гораздо менее подробно изучены его свойства как восстановителя. Известно, что карбогидразид восстанавливает ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} до Cu^{+} и Fe^{2+} соответственно, причем обе реакции протекают с высокой скоростью и сопровождаются выделением газов - CO_2 и N_2 [92]. Мы не обнаружили в литературе каких-либо сведений о поведении карбогидразида в азотнокислых средах и о взаимодействии карбогидразида с ионами Pu и Np в азотнокислых растворах.

Цели настоящей работы заключались в получении количественных данных об устойчивости карбогидразида в азотнокислых растворах, в том числе, содержащих ионы технологически важных компонентов (уранила, железа, технеция), о скорости восстановления ионов Pu и Np карбогидразидом в водных растворах HNO_3 и в экстракционных системах с ТБФ, оценке применимости, а также экспериментальной проверке карбогидразида для проведения операций реэкстракции Pu, Np и Tc на модельных и реальных растворах от переработки ОЯТ в условиях различного аппаратурного оформления этого процесса, включая инновационные технологические решения.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Методика кинетических экспериментов

Кинетику восстановления Pu(IV) карбогидразидом изучали спектрофотометрическим методом. Методика экспериментов состояла в следующем. В термостатируемую кювету спектрофотометра с длиной оптического пути 1 см заливали рассчитанные количества воды, азотной кислоты и запасного раствора карбогидразида, содержимое выдерживали до достижения требуемой температуры, затем вводили аликвоту запасного раствора Pu(IV), перемешивали и через определенные интервалы времени производили запись спектра поглощения раствора в интервале длин волн (λ) от 350 до 1100 нм. Для расчета содержания валентных форм плутония использовали величины оптической плотности при длине волны 475 нм - в случае Pu(IV) и 602 нм – в случае Pu(III).

Аналогичная методика использовалась и при изучении кинетики восстановления Np(VI) и Np(V) карбогидразидом. В этом случае за изменением содержания валентных форм нептуния судили по изменению оптической плотности при λ=980 и 710 нм где расположены максимумы светопоглощения ионов NpO_2^+ и Np^{4+} соответственно.

Все эксперименты проводили с использованием программируемых спектрофотометров Lambda 35 (фирма Perkin Elmer, USA) и СФ-56 Россия). Часть опытов проводили с выносным оптическим зондом C Technologies, Inc. в термостатируемой пробирке.

Кинетику окисления карбогидразида изучали методом отбора проб. В термостатируемую колбу вводили определенные объемы H_2O и HNO_3, нагревали раствор до заданной температуры, добавляли небольшой объем запасного раствора карбогидразида. После перемешивания периодически отбирали аликвоты реакционного раствора и анализировали концентрацию КГ в растворе.

Описание методик, используемых при других исследованиях, приведены в соответствующих разделах диссертации.

2.2 Аналитические определения

Концентрацию Pu и Np в запасных растворах определяли гамма-спектрометрическим методом, а содержание валентных форм этих элементов в рабочих растворах находили из измерений спектров поглощения на регистрирующем спектрофотометре Lambda 35 (фирма Perkin Elmer, USA). Концентрацию урана в его запасном растворе определяли титрованием ванадатом аммония. Содержание U, Tc, Fe и Cr в рабочих растворах определяли ICP масс-спектрометрическим методом. Концентрацию кислоты в запасном растворе устанавливали титрованием аликвоты этого раствора 0,1 н. щелочью, а в рабочих растворах, содержащих плутоний, потенциометрическим титрованием с оксалатом аммония.

Определение концентрации плутония, нептуния, технеция, измерения активности радионуклидов и гамма- спектрометрический состав выполняли согласно методикам, принятым в аккредитованной аналитической лаборатории ФГУП «ГХК».

Концентрацию карбогидразида в запасных и рабочих растворах устанавливали либо потенциометрическим титрованием иодатом калия [88], либо спектрофотометрическим методом с использованием окрашивающего агента - *п* -диметилбензальдегида (ДМАБА). В последнем случае методика заключалась в следующем. Аликвоту анализируемого раствора $(NH_2NH)_2CO$ вносили в колбу на 25 мл, добавляли 0,5 мл 5 % раствора ДМАБА в 2,5 моль/л H_2SO_4, содержимое доводили до метки водой, выдерживали в течение 15 мин и затем измеряли оптическую плотность в области длины волны 420 нм. Калибровочная кривая для определения концентрации карбогидразида приведена на рисунке 2.1.

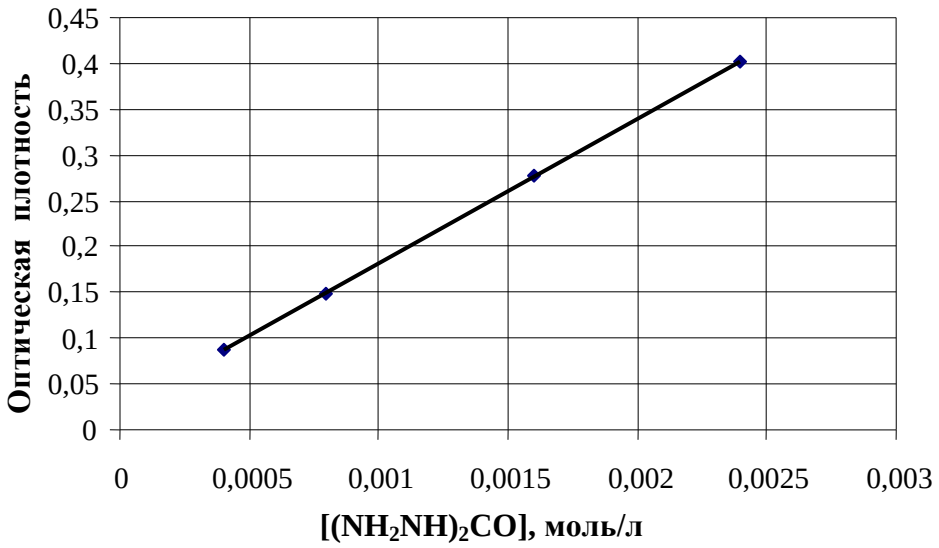


Рисунок 2.1- Калибровочный график для определения карбогидразида с *п*-диметиламинобензальдегидом

Технеций(VII) при его концентрации до 100 мг/л не мешает определению по этому методу, в то же время результаты анализа зависят от присутствия ионов UO_2^{2+}. Для учета их влияния выполнены эксперименты, в которых определяли зависимость величины оптической плотности окрашенного раствора от концентрации ионов UO_2^{2+} [при постоянной концентрации $(NH_2NH)_2CO$] и от концентрации $(NH_2NH)_2CO$ (при постоянной концентрации ионов UO_2^{2+}). С использованием полученных данных разработана математическая модель, позволяющая рассчитывать концентрацию $(NH_2NH)_2CO$ с точностью до 20 % из спектральных измерений в присутствии до 10 г/л U(VI) [105] .

2.3 Реагенты

Запасной раствор урана(VI) готовили растворением в воде кристаллической соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации х.ч. в воде. Концентрацию урана определяли титрованием ванадатом аммония.

Запасной раствор плутония готовили растворением диоксида плутония при кипячении в смеси HNO_3 и HF. После полного растворения PuO_2 в раствор вносили $Al(NO)_3$ для связывания фторид-ионов в комплекс с Al. Полученный раствор подкисляли до 7 моль/л по азотной кислоте и очищали от примесей сорбцией на анионите ВП-1АП. Десорбат упаривали и проводили стабилизацию плутония в четырехвалентном состоянии добавлением пероксида водорода. Валентное состояние плутония в растворе устанавливали спектрофотометрическим методом по характеристическим пикам при 475, 602 и 830 нм. Приготовленный таким образом раствор содержал 440 г/л плутония и 6,6 моль/л азотной кислоты.

Запасной раствор нептуния с концентрацией 90 г/л готовили растворением навески NpO_2 (чистотой 98 %) при кипячении в 7 моль/л азотной кислоте с последующим восстановлением Np(VI) до Np(IV) гидразином и очисткой нептуния от примесей сорбцией на анионообменной смоле ВП-1 АП. Раствор после сорбционной очистки упаривали и проводили окисление Np(IV) до Np(VI) путем упаривания до влажных солей. В приготовленном запасном растворе валентное состояние нептуния контролировали спектрофотометрическим методом по отсутствию характеристических пиков при 710 и 980 нм, где поглощают соответственно Np(IV) и Np(VI).

Запасной раствор Tc(VII) готовили растворением в воде навески соли $KTcO_4$ или NH_4TcO_4 с массовой долей основного продукта 97 %.

Концентрацию кислоты в запасном растворе устанавливали титрованием аликвоты этого раствора 0,1 н щелочью, а в рабочих растворах,

содержащих U, Pu и Np – потенциометрическим титрованием с оксалатом аммония.

В работе использовали перегнанную азотную кислоту марки «хч» или «осч» без дополнительной очистки. Запасной раствор диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) готовили растворением навески ее натриевой соли марки х.ч. в растворе 0,5 моль/л азотной кислоты.

Запасной раствор карбогидразида, $(NH_2NH)_2CO$, готовили растворением навески препарата с массовой долей основного продукта 97 % (производства ACROS ORGANICS, США) в 0,1 моль/л азотной кислоте. При этой кислотности карбогидразид устойчив при хранении в течение не менее 15 дней при комнатной температуре.

Аминоуксусную кислоту, АУК (глицин) марки «ЧДА» по ГОСТ 5860-75 применяли без дополнительной очистки в виде 2 моль/л раствора, полученного растворением порошка препарата в 0,1 моль/л азотной кислоте.

Азотнокислые растворы U(IV) использовали только при экспериментальной проверке очистки урана от технеция на модельных растворах (глава 6). Раствор урана (IV) получали в процессе каталитического восстановления шестивалентного урана в присутствии гидразина до четырехвалентного состояния в колонне, заполненной катализатором – ионообменной смолой ВП-1АП, с нанесенной на нее платиной. Операцию проводили по технологическому режиму, принятому на ФГУП «ГХК».

Все растворы готовили на дистиллированной воде.

В качестве экстрагента в работе использовали трибутилфосфат (ТБФ) марки «чистый» по ТУ- 2435-305-05763458-01, предварительно очищенный обработкой растворами карбоната и гидроксида натрия. В качестве разбавителя преимущественно применяли isopar-M (производство «Exxon Mobil»); в отдельных экспериментах использовали н-додекан марки «чистый» по ТУ 6-09-3730-74 .

Глава 3 Поведение карбогидразида в растворах HNO_3

3.1 Окисление карбогидразида азотной кислотой

Одной из важных характеристик любого потенциального восстановителя для его использования в водной технологии переработки ОЯТ является его химическая устойчивость в растворах азотной кислоты. Данные об устойчивости карбогидразида необходимы как для определения условий хранения его запасных растворов, так и для прогнозирования его поведения при упаривании отработавших растворов.

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 $(NH_2NH)_2CO$ происходит по экспоненциальному закону. Кинетические кривые спрямляются в координатах «ln[$(NH_2NH)_2CO$] - время» (рисунок 3.1), что указывает на первый порядок относительно карбогидразида, и, следовательно, скорость реакции передается уравнением (при постоянной кислотности раствора):

$$-d[(NH_2NH)_2CO]/dt = k[(NH_2NH)_2CO] \qquad (3.1)$$

Из данных таблицы 3.1 видно, что с ростом концентрации HNO_3 скорость окисления $(NH_2NH)_2CO$ увеличивается. Порядок относительно HNO_3, найденный из наклона прямых в координатах «lnk – ln[HNO_3]» (рисунок 3.2), равен 3,6 и 2,9 при 70 °С и 90 °С соответственно.

Таким образом, кинетическое уравнение реакции между $(NH_2NH)_2CO$ и HNO_3 имеет вид:

$$-d[(NH_2NH)_2CO]/dt=k_1[(NH_2NH)_2CO]\cdot[HNO_3]^{3,6} \qquad (3.2)$$

при 70 °С и

$$-d[(NH_2NH)_2CO]/dt=k_2[(NH_2NH)_2CO]\cdot[HNO_3]^{2,9} \qquad (3.3)$$

при 90 °С.

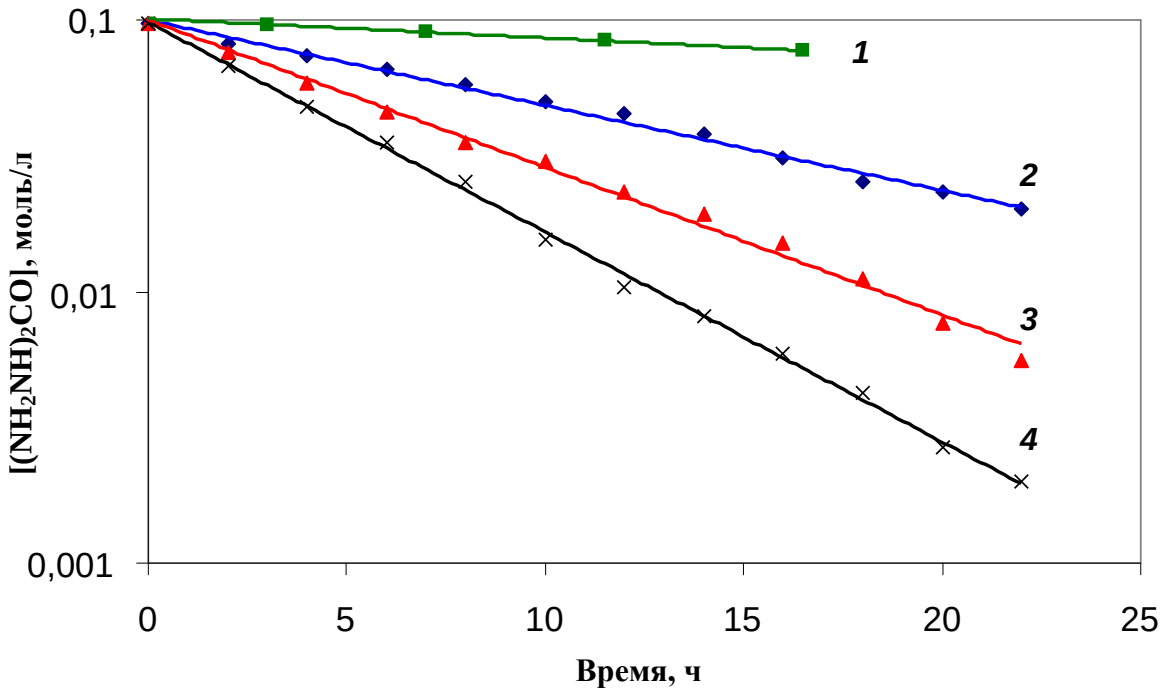


Рисунок 3.1 – Зависимость $[(NH_2NH)_2CO]$ от времени при 90°C и $[HNO_3]$, моль/л = 3 (***1***), 5 (***2***), 6 (***3***) и 7 (***4***)

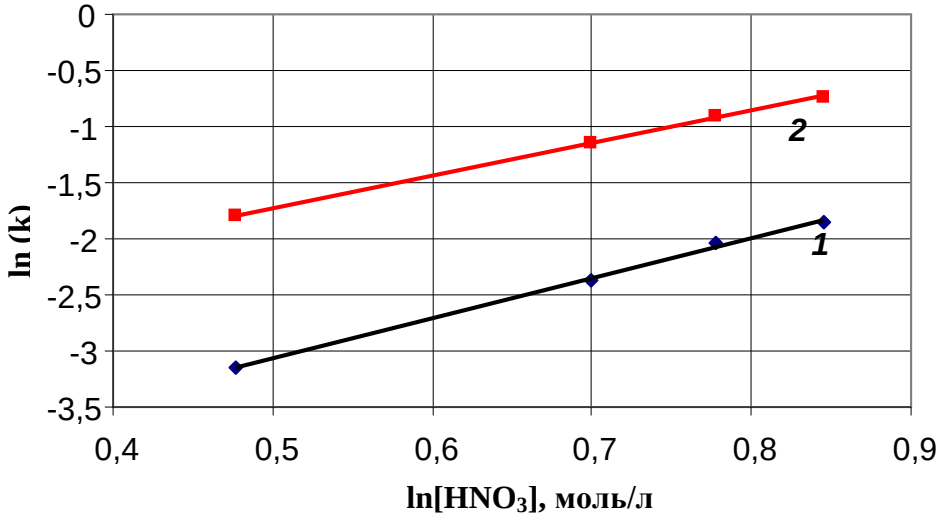


Рисунок 3.2 – Зависимость lnk от $\ln[HNO_3]$ при 70 °C (***1***) и 90 °C (***2***)

Таблица 3.1–Зависимость константы скорости реакции k от концентрации HNO_3 и температуры при $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л

$[HNO_3]$, моль/л	T, °C	k, $ч^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5$,* $л^{3,6}/моль^{3,6} \cdot ч$	$k_2 \cdot 10^4$, ** $л^{2,9}/моль^{2,9} \cdot ч$
3	70	0,0007	1,34	-
5	70	0,0042	1,28	-
6	70	0,0091	1,44	-
7	70	0,0143	1,30	-
3	90	0,016	-	6,61
5	90	0,072	-	6,76
6	90	0,125	-	6,92
7	90	0,178	-	6,30
Среднее			1,34±0,06	6,65±0,23
* - $k_1=k/[HNO_3]^{3,6}$ ** - $k_2=k/[HNO_3]^{2,9}$				

Средние значения констант скорости при указанных температурах составляют соответственно $k_1=(1,34\pm0,06) \cdot 10^{-5}$ $л^{3,6}/моль^{3,6} \cdot ч$ и $k_2=(6,65\pm0,23) \cdot 10^{-4}$ $л^{2,9}/моль^{2,9} \cdot ч$.

Зависимость скорости от температуры в интервале 70-95 °C изучали в 7 моль/л растворе HNO_3. Полученные данные использовали для графического определения величины энергии активации реакции (рисунок 3.3), которая оказалась равной E=(124±16) кДж/моль.

Вследствие того, что технологические растворы содержат небольшие количества ионов железа и хрома из-за коррозии аппаратуры, а в отработанных промывных растворах, направляемых на упаривание, помимо урана возможно присутствие ионов технеция, представляет интерес оценить влияние этих ионов на скорость окисления $(NH_2NH)_2CO$.

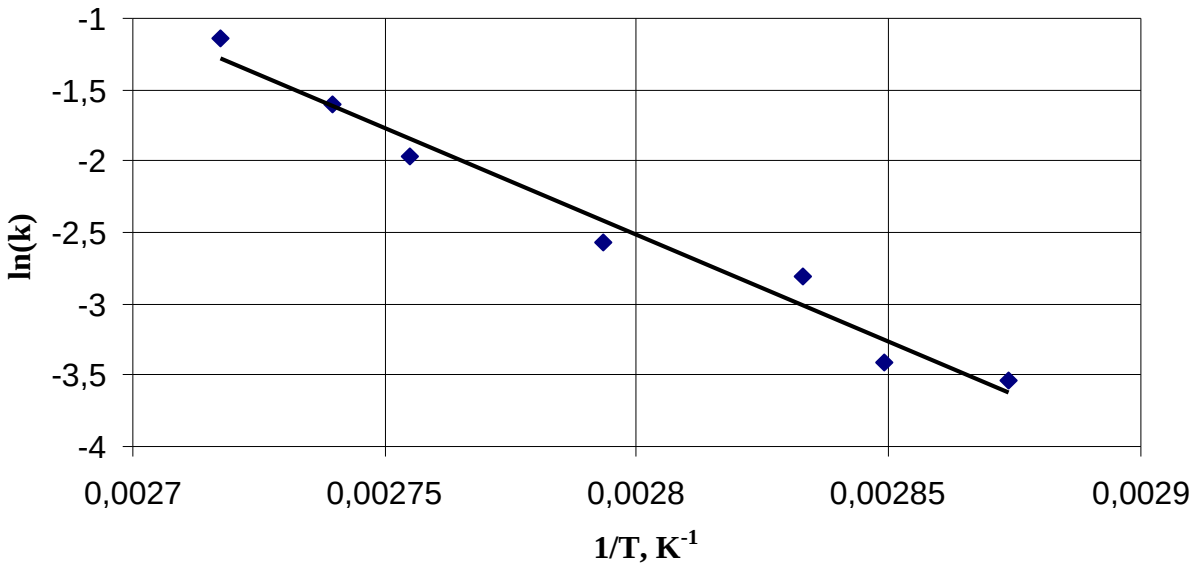


Рисунок 3.3 – Зависимость k от температуры при $[HNO_3]$=7 моль/л и $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л

Устойчивость карбогидразида в присутствии ионов технеция, железа и хрома изучали в 7 моль/л растворе HNO_3 при их концентрации 0,001 моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л и температуре 90 °С. Результаты, представленные на рисунке 3.4 и в таблице 3.2, свидетельствуют о том, что ионы Fe и Tc ускоряют разложение карбогидразида, причем реакция продолжает следовать кинетическому уравнению 1–го порядка относительно $(NH_2NH)_2CO$, как и в отсутствие этих ионов.

Наибольшую каталитическую активность проявляют ионы Tc, которые более чем в 5 раз более эффективны, чем ионы железа. Что касается ионов хрома, то они практически не влияют на скорость окисления карбогидразида, во всяком случае, при исследованной их концентрации.

Неожиданный эффект оказывают ионы уранила - в их присутствии порядок реакции относительно $(NH_2NH)_2CO$ равен нулю, т.е кинетическое уравнение реакции принимает вид (при постоянной кислотности):

$$-d[(NH_2NH)_2CO]/dt=k_0 \qquad (3.4)$$

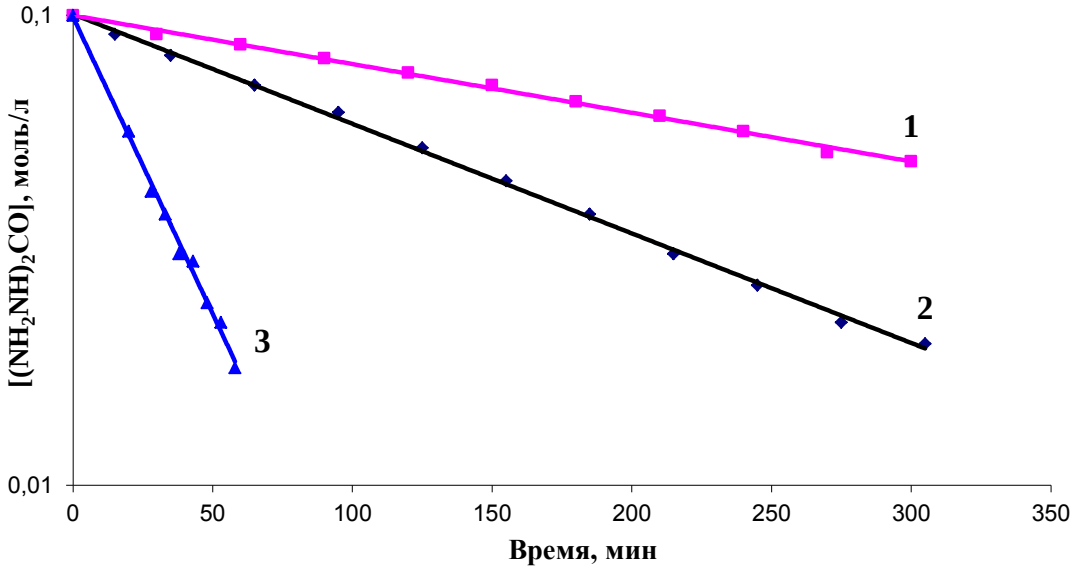


Рисунок 3.4 – Окисление $(NH_2NH)_2CO$ в растворе 7 моль/л HNO_3 при 90 °С в присутствии 0,001 моль/л Cr(III) (***1***), Fe(III) (***2***) Tc(VII) (***3***)

Значения констант скорости реакции нулевого порядка, k_0, в присутствии урана даны в таблице 3.2. Сравнивая значения полупериодов реакции окисления $(NH_2NH)_2CO$ в растворах с ураном и без него, можно заключить, что U(VI) оказывает слабое каталитическое действие, увеличивая скорость окисления карбогидразида не более чем на 30 процентов в изученных условиях.

Как следует из формы кинетических уравнений (2) и (3), окисление карбогидразида азотной кислотой во всем изученном интервале условий протекает по первому порядку относительно $(NH_2NH)_2CO$. Что касается окислителя, то порядок по HNO_3 уменьшается от ~+3,5 до ~+3 с ростом температуры от 70 до 90 °С. Такое явление наблюдалось также при восстановлении Np(VI) гидразином [93]. В нашем случае его можно объяснить тем, что в реакции помимо основного пути с порядком относительно HNO_3, равным +3, существует еще один путь с более высоким, чем +3, порядком относительно HNO_3.

Таблица 3.2 – Влияние ионов некоторых металлов на скорость окисления карбогидразида азотной кислотой. $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л, 90 °С. $k_{кат}$ – константа скорости реакции в присутствии ионов-катализаторов

$[HNO_3]$, моль/л	[U(VI)], моль/л	k, $ч^{-1}$	$k_{кат}/k$	k_0, моль/л·ч
6	-	0,125	-	-
6	0,2	-	-	1,20
7	0,3	-	-	1,32
7	0,35	-	-	1,40
7*	-	0,324	1,82	-
7**	-	1,75	9,83	-
7***	-	0,144	0,81	-
7	-	0,178	-	-

* В присутствии 0,001 моль/л Fe(III)
** В присутствии 0,001 моль/л Tc(VII)
*** В присутствии 0,001 моль/л Cr(III)

Ускорение окисления карбогидразида в присутствии ионов железа и технеция в самом общем виде можно представить схемой, в первой стадии которой происходит восстановление высших валентных форм этих элементов, а во второй - окисление восстановленных форм азотной кислотой. Например, в случае железа эту схему можно представить уравнениями:

$$Fe(III) + (NH_2NH)_2CO \rightarrow Fe(II) + \text{продукты} \quad (3.5)$$

$$Fe(II) + HNO_3 \rightarrow Fe(III) + HNO_2 \quad (3.6)$$

3.2 Устойчивость карбогидразида в растворах азотной кислоты

Низшие валентные состояния ионов актиноидов [Pu(III), U(IV), Np(V)] в растворах азотной кислоты неустойчивы и окисляются до Pu(IV), U(VI) и Np(VI). Окислительное действие азотной кислоты обусловлено присутствием в ней одного из продуктов ее разложения - азотистой кислоты (нитрит-ионов). Для нейтрализации действия HNO_2 в растворы вводятся соединения, так называемые стабилизаторы, обычно содержащие в своем составе аминогруппу NH_2 и реагирующие с HNO_2 быстрее, чем Pu(III), U(IV) и

Np(V). В действующей и проектируемых технологических схемах водной переработки ОЯТ при проведении восстановительных операций в качестве стабилизатора используется нитрат гидразина, $N_2H_5NO_3$, взаимодействующий с HNO_2 с высокой скоростью даже при низкой температуре и небольшой концентрации [94]. Однако, этот реагент имеет существенные недостатки, к которым относятся образование азотистоводородной кислоты и ионов аммония в реакциях с HNO_3 и HNO_2. Также, гидразин неустойчив в азотнокислом растворе в присутствии одного из продуктов деления - ионов технеция, являющихся эффективным катализатором реакции между $N_2H_5^+$ и HNO_3 [11]. Последнее обстоятельство приводит к нестабильной работе (а в отдельных случаях к полному нарушению функционирования) узла восстановительной реэкстракции плутония при отделении его от урана в 1-м экстракционном цикле [12] и поэтому замена гидразина на другой стабилизатор в радиохимической технологии является актуальной задачей [8].

Спектрофотометрическим методом, наблюдая за изменением оптической плотности раствора при длине волны от 300 до 400 нм (область, где расположены характеристические полосы светопоглощения HNO_2), нами установлено, что реакция карбогидразида с HNO_2 протекает с высокой скоростью (при ~20 °C, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л, $[HNO_2]$=0,014 моль/л и $[HNO_3]$=0,5 моль/л реакция завершается за время смешивания реагентов). По предварительным данным среди продуктов этой реакции не обнаружена азотистоводородная кислота, HN_3 [106]. Таким образом, карбогидразид обладает свойствами антинитрита-стабилизатора и поэтому может применяться для восстановления Pu и Np без введения дополнительного стабилизатора, в качестве которого в действующей технологии используется нитрат гидразина.

Представляет интерес сравнить устойчивость этих двух реагентов в растворах HNO_3. Кинетическое уравнение реакции между гидразином и азотной кислотой, установленное в работе [95], имеет вид:

$$-d[N_2H_4]/dt=k[N_2H_4][HNO_3]^3\,\gamma_{\pm}^{\,3} \qquad (3.7)$$

($\gamma_{\pm}$ - средне-ионный коэффициент активности азотной кислоты). Расчет с использованием значений $k=1{,}62\cdot10^{-3}$ л^3/моль^3·ч при 97 °С в уравнении (3.7) и энергии активации (113,7 кДж/моль) из работы [95] приводит к величине константы скорости 1-го порядка, равной 1,29 ч$^{-1}$ при 90 °С и $[HNO_3]=7$ моль/л для реакции между N_2H_4 и HNO_3. При этих же условиях для реакции между $(NH_2NH)_2CO$ и HNO_3 $k=0{,}18$ ч$^{-1}$, т.е. карбогидразид в ~ 7 раз устойчивее, чем гидразин в растворах азотной кислоты.

Большой практический интерес представляет сравнение поведения карбогидразида и гидразина и устойчивость обоих реагентов в растворе HNO_3 в присутствии ионов технеция. С тем, чтобы сделать такое сравнение корректным, условия экспериментов с карбогидразидом были выбраны близкими к тем, которые использованы в работе [11] при изучении устойчивости гидразина в присутствии ионов технеция. Исследование проводили при $[NH_2NH)_2CO]=0{,}1$ моль/л, $[Tc(VII)]=1{,}6\cdot10^{-3}$ моль/л, 35 °С и концентрации HNO_3 от 0,9 до 7,0 моль/л, наблюдая во времени за уменьшением концентрации карбогидразида, определяемой титриметрическим методом.

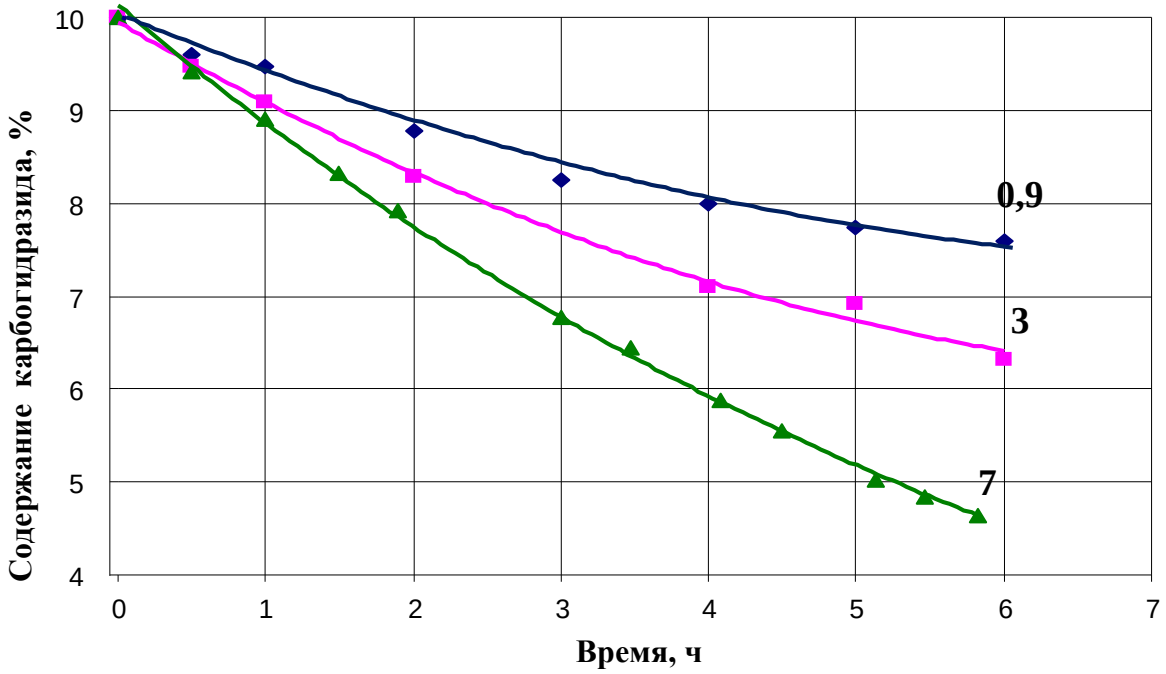


Рисунок 3.5 – Изменение содержания КГ в растворах HNO_3, содержащих ионы технеция. [КГ]=0,1 моль/л, [Tc(VII)]=1,6·10^{-3} моль/л, 35°С. Цифры на кривых – концентрация HNO_3, моль/л.

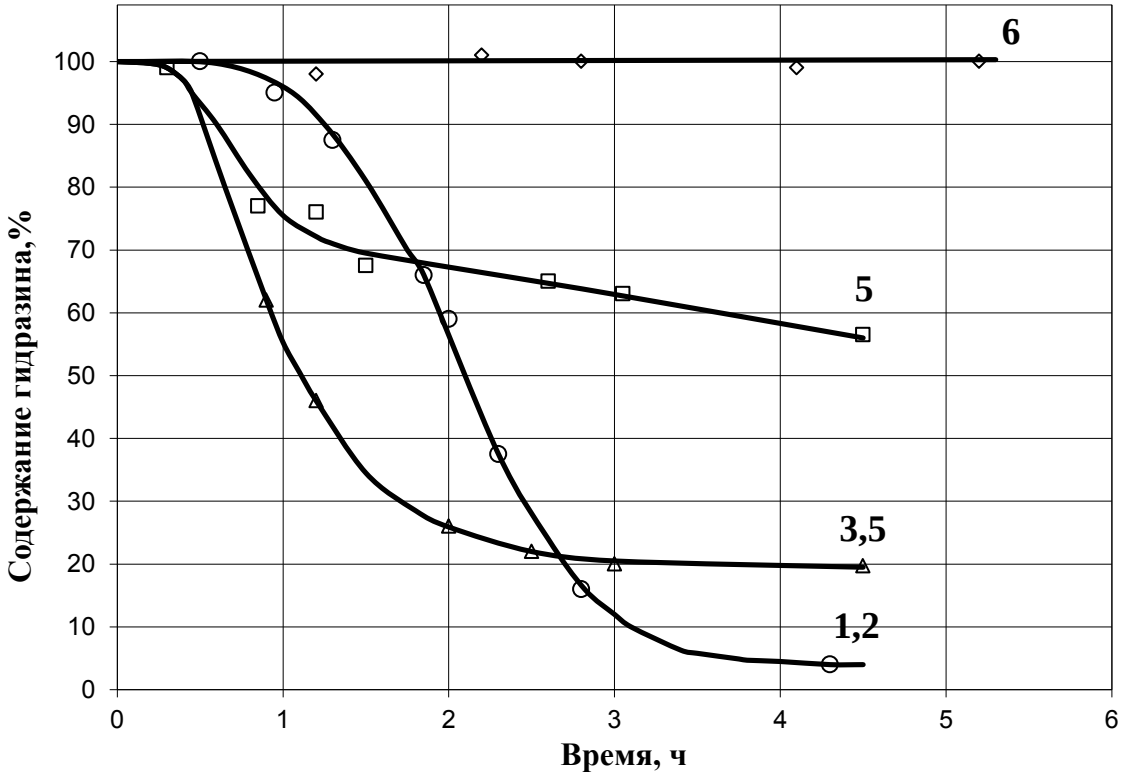


Рисунок 3.6 – Изменение содержания гидразина в растворах HNO_3, содержащих ионы технеция. [$N_2H_5^+$]=0,1 моль/л, [Tc(VII)]=1,6·10^{-3} моль/л, 35 °С. Цифры на кривых – концентрация HNO_3, моль/л

Скорость окисления карбогидразида, ***V***, оцененная из наклонов начальных участков кинетических кривых на рисунке 3.5, увеличивается с ростом кислотности, но в интервале [HNO_3]=(0,9 - 4,9) моль/л это увеличение невелико и становится наиболее заметным при [HNO_3] >4,9 моль/л (таблица 3.3). Для гидразина в работе [11] приводится значение скорости при [HNO_3]=1,2 моль/л, равное 0,039 моль/л·ч. Эта величина существенно больше, чем ***V***=0,006 моль/л·ч, найденная для карбогидразида при близкой кислотности ([HNO_3]=0,9 моль/л). Сравнение величин полупериодов окисления обоих реагентов также показывает, что, по крайней мере, при [HNO_3]≤3 моль/л карбогидразид более устойчив, чем гидразин.

Таблица 3.3 – Полупериод (τ_{50}) и скорость (***V***) окисления карбогидразида и гидразина в растворах HNO_3, содержащих технеций. [Tc(VII)]= $1{,}6\cdot10^{-3}$ моль/л, 35 °С

Карбогидразид			Гидразин	
[HNO_3], моль/л	τ_{50}, ч	***V***, моль/л·ч	[HNO_3], моль/л	τ_{50}, ч
0,9	>27	0,006	1,2	~2
3,0	~9	0,008	3,5	~1
4,9	~9	~0,007	5,0	>4,5
7,0	~5	0,011	6,0	-

В каждом опыте скорость окисления карбогидразида постепенно уменьшается в течение всего периода наблюдения (6-27 ч), но ни в одном из них не было достигнуто его полного окисления. Для периода наблюдения 6 ч значения степени окисления карбогидразида (α) приведены в таблице 3.4; там же представлены значения α для гидразина, оцененные из данных работы [11]. Видно, что в случае карбогидразида степень окисления почти линейно увеличивается с ростом концентрации HNO_3, тогда как для гидразина отмечается обратная зависимость – наиболее полное его окисление имеет место при невысокой кислотности (1,2 моль/л HNO_3), в то время как

при $[HNO_3]$=6 моль/л гидразин полностью устойчив, в течение, по меньшей мере, 5 ч.

Таблица 3.4 – Степень окисления (α) карбогидразида и гидразина в растворах HNO_3, содержащих технеций. [Tc(VII)]= $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 35 °С

Карбогидразид		Гидразин [11]	
$[HNO_3]$, моль/л	α, % *)	$[HNO_3]$, моль/л	α, % **)
0,9	24	1,2	~95
3,0	37	3,5	~80
4,9	40	5,0	~40
7,0	53	6,0	0
*) за 6 ч **) за 4 ч			

Таким образом, в растворах азотной кислоты, содержащих ионы технеция, карбогидразид существенно устойчивее гидразина при $[HNO_3] \leq 3$ моль/л, примерно так же устойчив, как гидразин, в области $[HNO_3]$=3-5 моль/л и менее устойчив при $[HNO_3]$>~5 моль/л.

Как и следовало ожидать, с ростом температуры скорость окисления карбогидразида в присутствии ионов Tc увеличивается, что видно из следующих данных ($[HNO_3]$=7 моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л, [Tc(VII)]=$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л):

T, °C	70	80	90
k, $ч^{-1}$	0,432	1,01	1,75

Графическое определение из этих данных энергии активации приводит к величине 72 кДж/моль, существенно меньшей, чем найдено в растворах без технеция (124 кДж/моль, раздел 3.1) и практически равной энергии

активации реакции окисления гидразина, катализируемого ионами Тс (71±6) кДж/моль [11] .

К сожалению, изучение устойчивости карбогидразида при более высоких концентрациях технеция затруднено вследствие усиления окраски создаваемой Тс(IV), которая не позволяет точно определить значение оптической плотности КГ с п-диметиламинобензальдегидом. Однако, как будет показано в разделе 5.1, применение карбогидразида для реэкстракции плутония из растворов ТБФ, содержащих технеций, позволяет получить концентрированные водные растворы Pu(III) (~20 г/л), агрегативно и валентно устойчивые при содержании Тс ~ до 1,5 г/л.

Глава 4 Восстановление ионов Pu, Np и Tc карбогидразидом

4.1 Восстановление Pu(IV) в водном растворе HNO_3

В серии предварительных опытов было установлено, что в растворах с невысокой кислотностью (<1 моль/л HNO_3) 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 более высокой кислотности ([HNO_3]>~3-4 моль/л) реакция не доходит до конца и в растворе устанавливается равновесие между Pu(III) и Pu(IV) (рисунок 4.1).

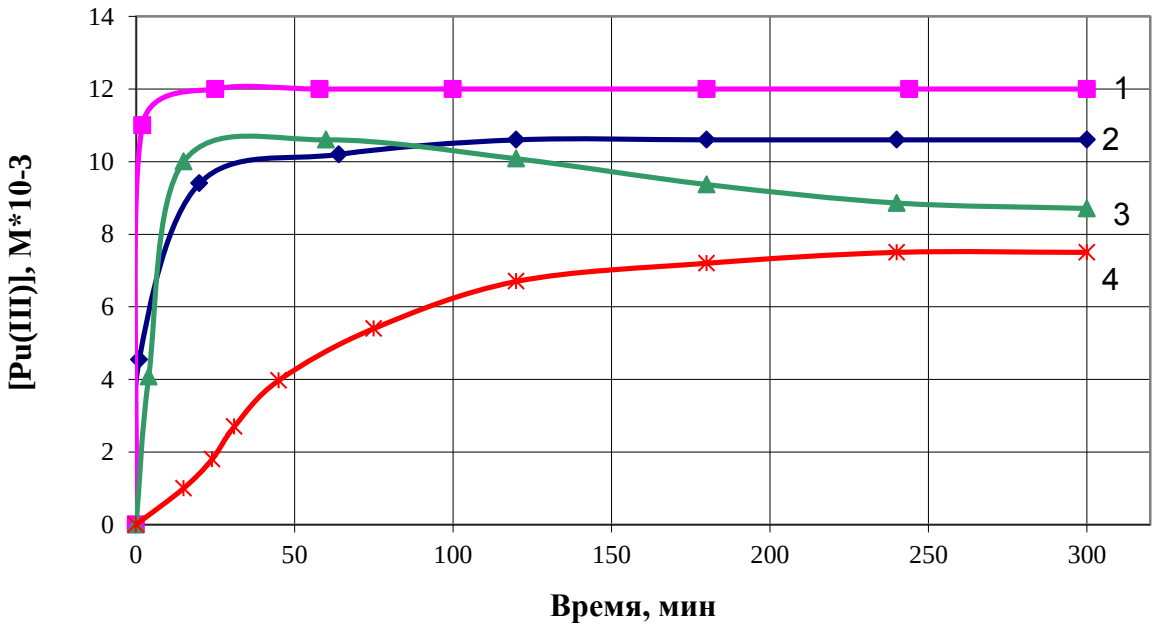


Рисунок 4.1 – Кинетические кривые восстановления Pu(IV) карбогидразидом. [Pu(IV)]=0,012 моль/л, [$(NH_2NH)_2CO$]=0,2 моль/л и 35 ^{0}C. ***1***- [HNO_3]= 1 моль/л; ***2***- [HNO_3]= 4 моль/л; ***3***- [HNO_3]= 3 моль/л и [Tc(VII)]=$5\cdot10^{-3}$ моль/л; ***4***- [HNO_3]= 6 моль/л

Величина константы равновесия:

$$K= [Pu(III)]_p /[Pu(IV)]_p \quad (4.1)$$

{$[Pu(III)]_p$ и $[Pu(IV)]_p$ – равновесные концентрации Pu(III) и Pu(IV)} уменьшается с ростом кислотности раствора и увеличивается при повышении температуры. Следует отметить, что в растворе 3 моль/л HNO_3, содержащем ионы технеция, образующийся Pu(III) неустойчив и начинает окисляться уже в ходе опыта (рисунок 4.1).

Исследование кинетики реакции восстановления Pu(IV) карбогидразидом проводили при $[HNO_3]\leq 2$ моль/л, где можно пренебречь влиянием обратной реакции (рисунок 4.2). За скоростью реакции следили по изменению оптической плотности раствора при 474 и 602 нм, где свет поглощают в основном ионы Pu^{4+}.

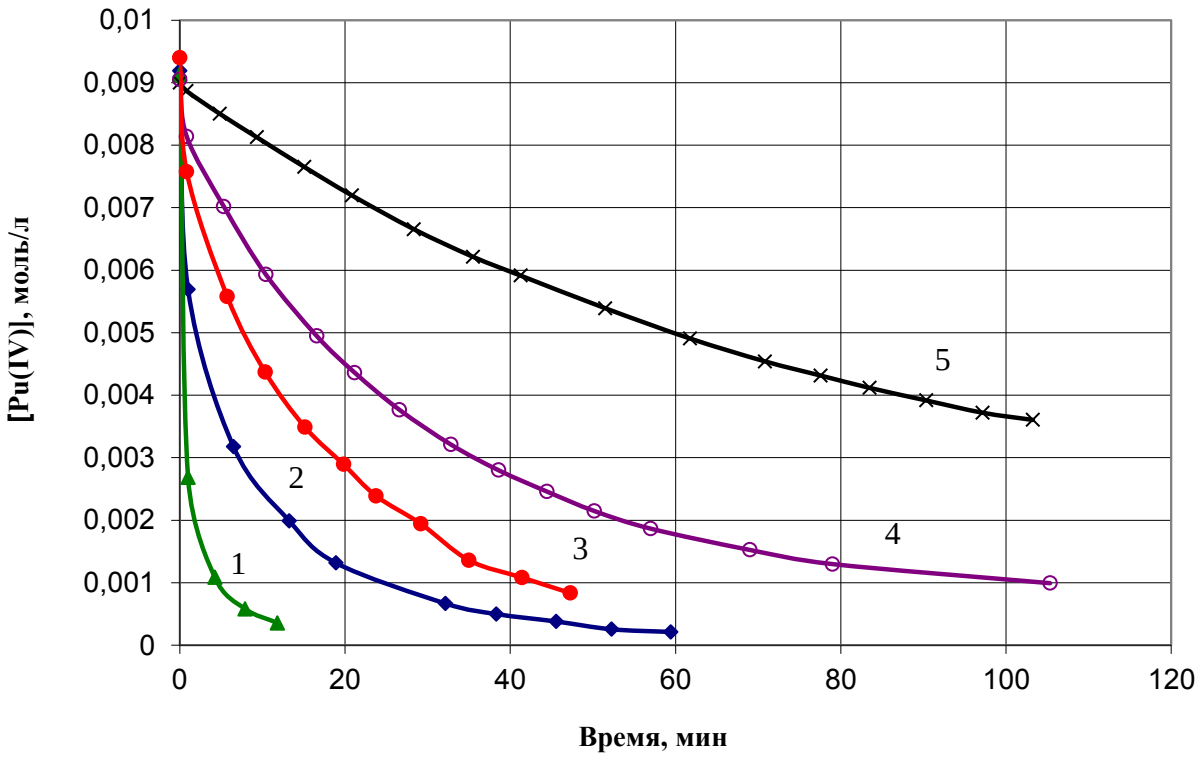


Рисунок 4.2 – Изменение концентрации Pu(IV) во времени при различной концентрации азотной кислоты при 16 °С, $[CO(N_2H_3)_2]$=0,1 моль/л и $[HNO_3]$, моль/л: ***1*** – 0,75; ***2*** – 1,0; ***3*** – 1,25; ***4*** – 1,5; ***5*** – 2,0

Как видно из рисунка 4.2, 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[Pu(IV)]-время» (рисунок 4.3).

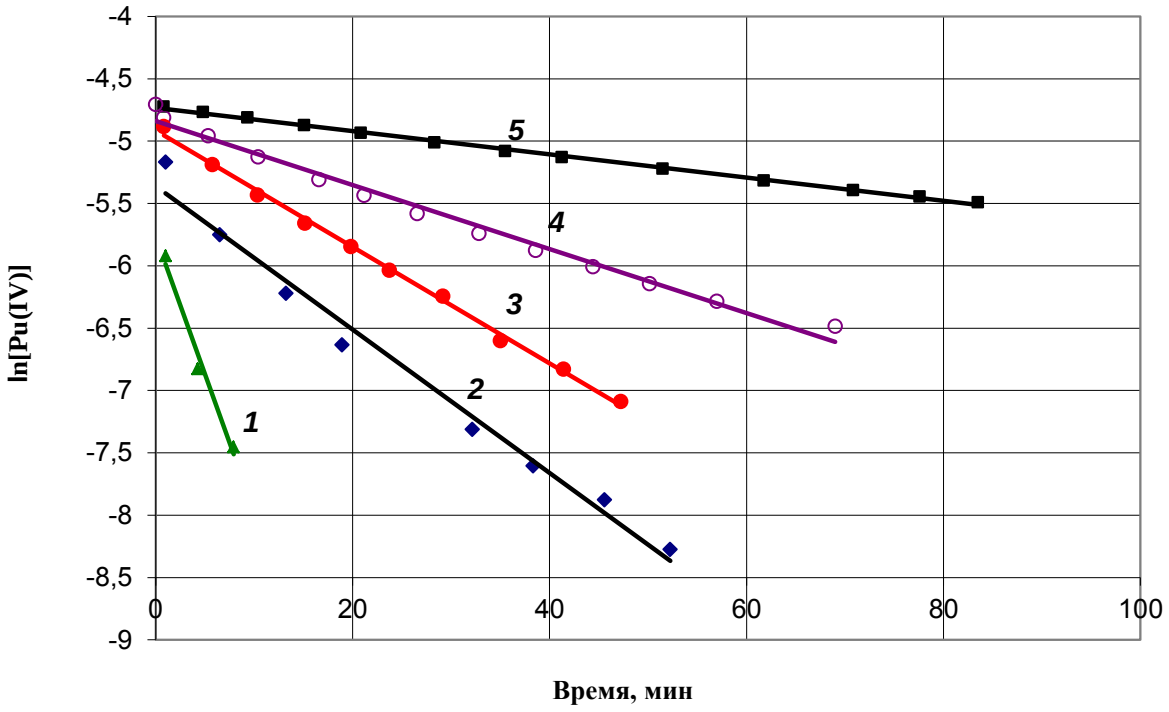


Рисунок 4.3 – Трансформация кинетических кривых в полулогарифмических координатах при 16 °С, $[CO(N_2H_3)_2]$=0,1 моль/л и $[HNO_3]$, моль/л:
1 – 0,75; ***2*** – 1,0; ***3*** – 1,25; ***4*** – 1,5; ***5*** – 2,0

Условия экспериментов и значения констант скорости реакции 1-го порядка k_1, найденные из наклона прямых в указанных координатах, приведены в таблице 4.1.

Как следует из данных таблицы 4.1, значения k, найденные из опытов при начальных концентрациях Pu(IV), различающихся более чем в 5 раз, близки по величине, что является дополнительным подтверждением 1-го порядка реакции по Pu(IV). Таким образом, при постоянной кислотности и температуре скорость реакции описывается уравнением:

$$-d[Pu(IV)]/dt = k_1[Pu(IV)] \qquad (4.2)$$

где k_1=(0,088 ± 0.003) мин$^{-1}$ при $[HNO_3]$=1 моль/л, $[CO(N_2H_3)]_2$=0,1 моль/л и 16 °С.

Таблица 4.1 – Константы скорости реакции между Pu(IV) и карбогидразидом (КГ) при различных концентрациях Pu(IV), HNO_3 и температуре

[Pu]·10^3, моль/л	[HNO_3], моль/л	[КГ], моль/л	T, °C	k_1, мин$^{-1}$	k_2^*, л/мин·моль	k^{**}, моль^2/л^2·мин
9,13	0,75	0,10	16	0,22	2,23	0,94
9,22	2,00	0,10	16	0,0093	0,093	0,74
9,05	1,50	0,10	16	0,024	0,24	0,80
9,40	1,25	0,10	16	0,047	0,47	0,91
1,60	1,00	0,10	16	0,087	0,87	0,87
7,07	1,00	0,10	16	0,092	0,92	0,92
8,63	1,00	0,05	16	0,043	0,85	0,85
8,77	1,00	0,20	16	0,17	0,87	0,87
8,73	1,00	0,10	16	0,085	0,85	0,85
4,67	0,50	0,05	16	0,26	5,26	0,66
					Среднее	0,84±0,09
8,87	1,00	0,094	10	0,0381	0,40	0,40
8,87	0,67	0,094	10	0,151	1,60	0,48
8,87	0,50	0,094	10	0,265	2,81	0,35
					Среднее	0,41±0,06
8,87	1,00	0,094	12	**0,044**	**0,47**	**0,47**
8,87	1,00	0,094	14	**0,070**	**0,74**	**0,74**
4,43	1,00	0,047	25	**0,097**	**2,06**	**2,06**

* $k_2 = k_1/[(NH_2NH)_2CO]$
** $k = k_1 \cdot [HNO_3]^3/[(NH_2NH)_2CO]$

Увеличение концентрации карбогидразида в интервале от 0,05 до 0,2 моль/л приводит к пропорциональному увеличению скорости и, следовательно, при постоянной концентрации HNO_3 скорость исследуемой реакции описывается уравнением

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = k_2[Pu(IV)][CO(N_2H_3)_2] \qquad (4.3)$$

где k_2 = (0,87±0,03) л/мин·моль при [HNO_3]=1 моль/л и 16 °C.

Изучение влияния концентрации HNO_3 в диапазоне ее концентраций от 0,5 до 2,0 моль/л, выполненное при двух значениях температуры - 16 и 10 °C, показало, что скорость реакции резко уменьшается при увеличении кислотности раствора (рисунок 4.4).

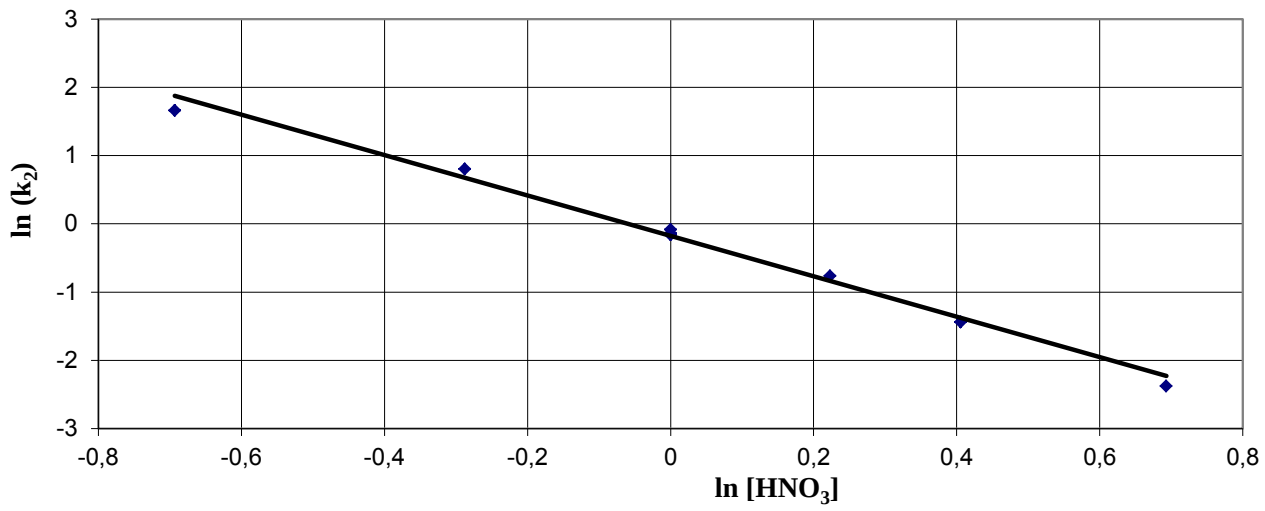


Рисунок 4.4 – Зависимость $\ln k_2$ от $\ln [HNO_3]$ при 16 °С

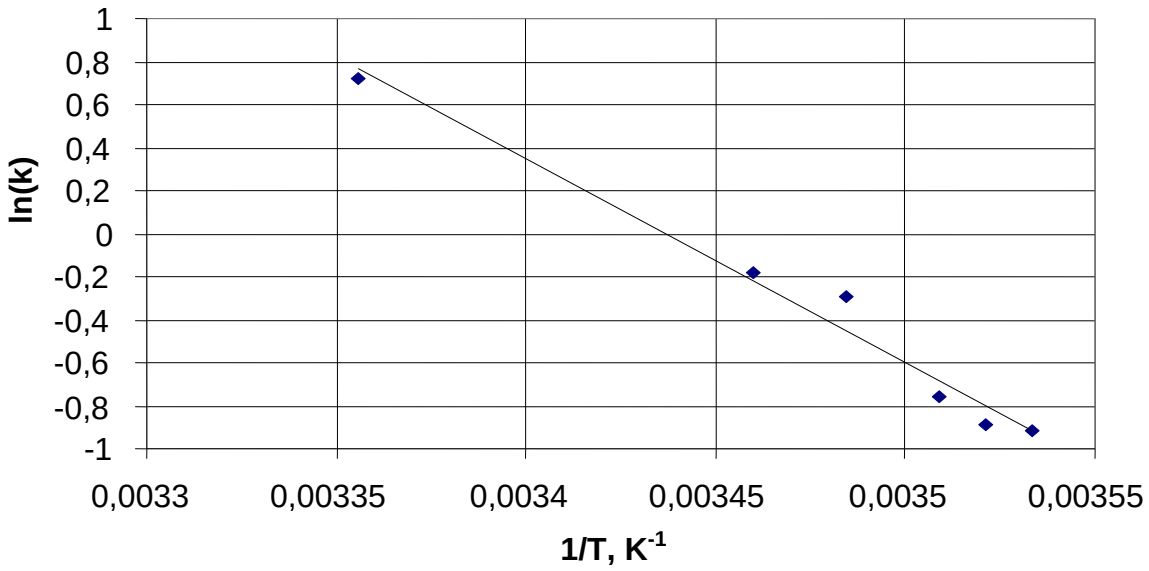


Рисунок 4.5 – Зависимость ln k от 1/T

Графическим методом (рисунок 4.4) определен порядок реакции по азотной кислоте, который оказался равным минус 3 при 16 °С (при 10 °С он также равен минус 3). Таким образом, окончательно кинетическое уравнение реакции восстановления Pu(IV) карбогидразидом принимает вид:

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = k\frac{[Pu(IV)][CO(N_2H_3)_2]}{[HNO_3]^3} \qquad (4.4)$$

где k = (0,84±0,09) и (0,41± 0,06) моль^2/л^2·мин при 16 и 10 °С соответственно.

Влияние температуры на скорость реакции изучали в диапазоне от 10 до 25 °С в 1 моль/л растворе HNO_3 при $[(NH_2NH)_2CO]$=0,05 моль/л. Полученные значения констант скорости **k** (таблица 4.1) использовали для графического определения величины энергии активации реакции (рисунок 4.5), которая оказалась равной (78,7±17) кДж/моль, что не сильно отличается от значения ~88 кДж/моль, оцененного в предварительных исследованиях.

Сравнивая полученные кинетические данные для реакции между Pu(IV) и карбогидразидом с аналогичными данными для реакций восстановления Pu(IV) другими замещенными гидразина (таблица 1.1), можно сделать следующие выводы:

- общая форма кинетических уравнений (уравнение 1.1) одинакова для сравниваемых восстановителей, однако в случае карбогидразида наблюдается более резкая обратная зависимость скорости от концентрации HNO_3 (максимальная величина порядка по HNO_3, установленная ранее для других замещенных гидразинов, не превышает -1,5, таблица 1.1).

- скорость восстановления Pu(IV) карбогидразидом при невысокой кислотности существенно выше, чем для незамещенного гидразина, а также для большинства замещенных гидразинов. При $[HNO_3]$=1 моль/л, 25 °С и $[(NH_2NH)_2CO]$=0,1 моль/л время восстановления Pu(IV) карбогидразидом на 99 % τ_{99} =17 мин, тогда как для наиболее кинетически эффективных гидразинов - 2-оксиэтилгидразина и этилового эфира гидразинуксусной кислоты оно составляет 65 мин и 130 мин соответственно. Единственным из изученных органических восстановителей, скорость реакции которого с Pu(IV) сопоставима со скоростью карбогидразида, является гидразинопропионитрил (τ_{99} =13,5 мин). С ростом кислотности эти различия становятся меньше вследствие более сильной кислотной зависимости скорости реакции Pu(IV) с карбогидразидом и, например, при $[HNO_3]$=2 моль/л скорость этой реакции сравнивается со скоростью реакции Pu(IV) с этиловым эфиром гидразинуксусной кислоты и в 2 раза меньше скорости реакции Pu(IV) с 2-оксиэтилгидразином.

Значения времени завершения реакции Pu(IV) с карбогидразидом при других условиях, рассчитанные по уравнению (4.4), приведены в таблице 4.2. Из представленных данных видно, что при достаточно низкой кислотности (до ~1,0 моль/л HNO_3), концентрации карбогидразида 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 1-2 мин. Эти величины позволяют предположить, что процесс восстановления Pu(IV) карбогидразидом можно осуществлять в экстракционных аппаратах как с длительным (смесители-отстойники), так и с коротким (центробежные экстракторы) временем пребывания в них растворов. Окончательный вывод о реализации такой возможности будет сделан после проведения опытов в двухфазных экстракционных системах с ТБФ, результаты которых изложены в разделе 4.4.1.

Таблица 4.2 – Время завершения восстановления Pu(IV) карбогидразидом (КГ) на 99 % в водных растворах HNO_3 при различных условиях

[HNO_3], моль/л	[КГ], моль/л	Т, °С	τ_{99}, мин
0,5	0,5	25	0,5
1,0	0,5	25	4,1
1,5	0,5	25	13,7
1.0	0,25	25	8,1
1,0	0,5	20	7,1
0,5	0,5	20	0,9
0,5	0,5	30	0,3
1,0	0,5	30	2,4
1,0	1,0	30	1,2
1,0	0,5	35	1,2

4.2 Восстановление Np(VI) и Np(V) в водном растворе

При невысокой кислотности ([HNO_3]<1 моль/л) и комнатной температуре карбогидразид восстанавливает с высокой скоростью Np(VI) до Np(V). В 0,3 моль/л растворе HNO_3 даже при низкой температуре (10-15 °С) Np(VI) полностью переходит в Np(V) за время смешивания реагентов. Скорость уменьшается с ростом концентрации HNO_3, и, например, в 1 моль/л

растворе HNO_3 при $[(NH_2NH)_2CO]$=0,05 моль/л и ~10 °С реакция завершается за время менее 8 мин. Предполагая, по аналогии с другими замещенными гидразинами (таблица 1.1), что реакция имеет первый порядок относительно карбогидразида, можно оценить нижний предел величины константы скорости в уравнении :

$$-d[Np(VI)]/dt=k^{/}[Np(VI)][(NH_2NH)_2CO] \quad (4.5)$$

равным 11,5 л/моль·мин при $[HNO_3]$=1 моль/л и 10 °С. Анализ данных в таблицы 1.1 показывает, что для большинства реакций замещенных гидразинов с Np(VI) величина энергии активации находится в области ~65 кДж/моль. Пересчет на температуру 25 °С приводит к значению $k^{/} \approx 50$ л/моль· мин в среде 1 моль/л HNO_3, близкому к тем, которые найдены для метилгидразина и 1,1-диметилгидразина, значительно больше, чем для *трет*-бутил-, этил-, ацетил- и изопропилгидразинов, но меньше, чем для наиболее кинетически активных реагентов этого класса – фенилгидразина, гидразинпропионитрила и оксиэтилгидразина,.

При увеличении кислотности и температуры раствора наблюдается дальнейшее восстановление Np(V) до Np(IV) (рисунок 4.6).

В опытах по восстановлению Np(V) карбогидразидом за образованием Np(IV) следили по увеличению оптической плотности раствора в области длины волны 710 нм (максимум светопоглощения ионов Np^{4+}). Обработку экспериментальных данных производили, предполагая, что реакция протекает по уравнению скорости 1-го порядка относительно нептуния:

$$-d[Np(V)]/dt = d[Np(IV)]/dt = k[Np(V)] \quad (4.6)$$

В этом случае в избытке восстановителя кинетические кривые должны трансформироваться в прямые линии в координатах «$\ln(D_{кон} - D)$ – время», где $D_{кон}$ и D – конечная и текущая оптическая плотность раствора.

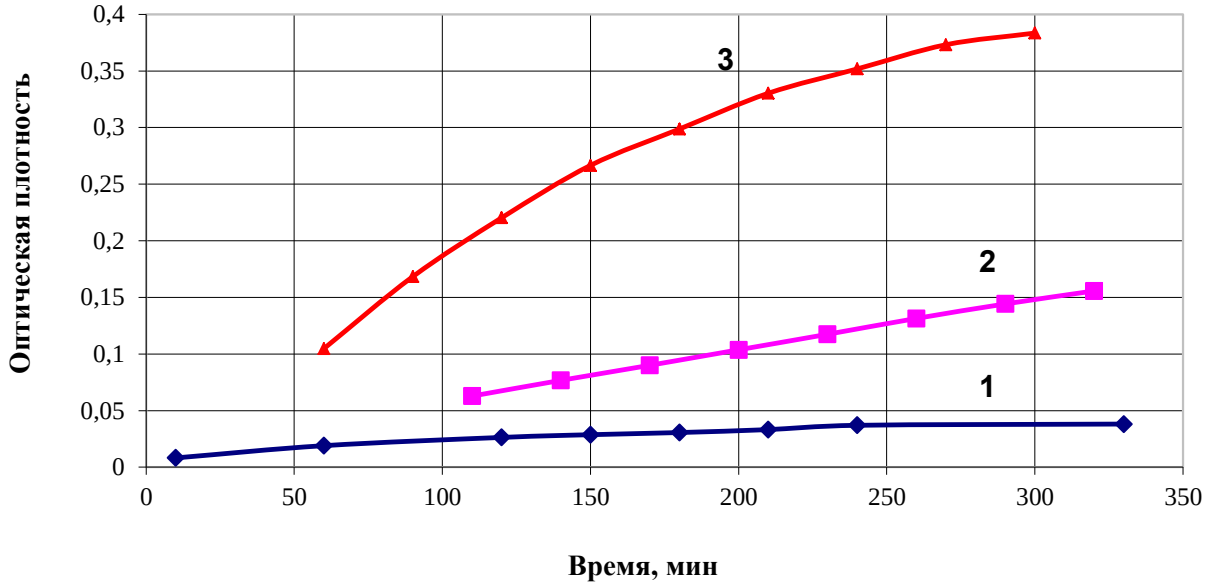


Рисунок 4.6– Кинетические кривые образования Np(IV) при восстановлении Np(VI) карбогидразидом. [Np(VI)]=8,4·10^{-3} моль/л, [$(NH_2NH)_2CO$]=0,2 моль/л, [HNO_3]=3 моль/л: без добавок (***1***); с добавлением 9·10^{-4} моль/л Fe(III) (***2***); с добавлением 1·10^{-3} моль/л Tc(VII) (***3***)

Действительно, как видно из рисунка 4.7, в указанных координатах получены линейные зависимости, из тангенса угла наклона которых рассчитаны значения константы скорости k, приведенные в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Константы скорости реакции восстановления Np(V) карбогидразидом

[$(NH_2NH)_2CO$]=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

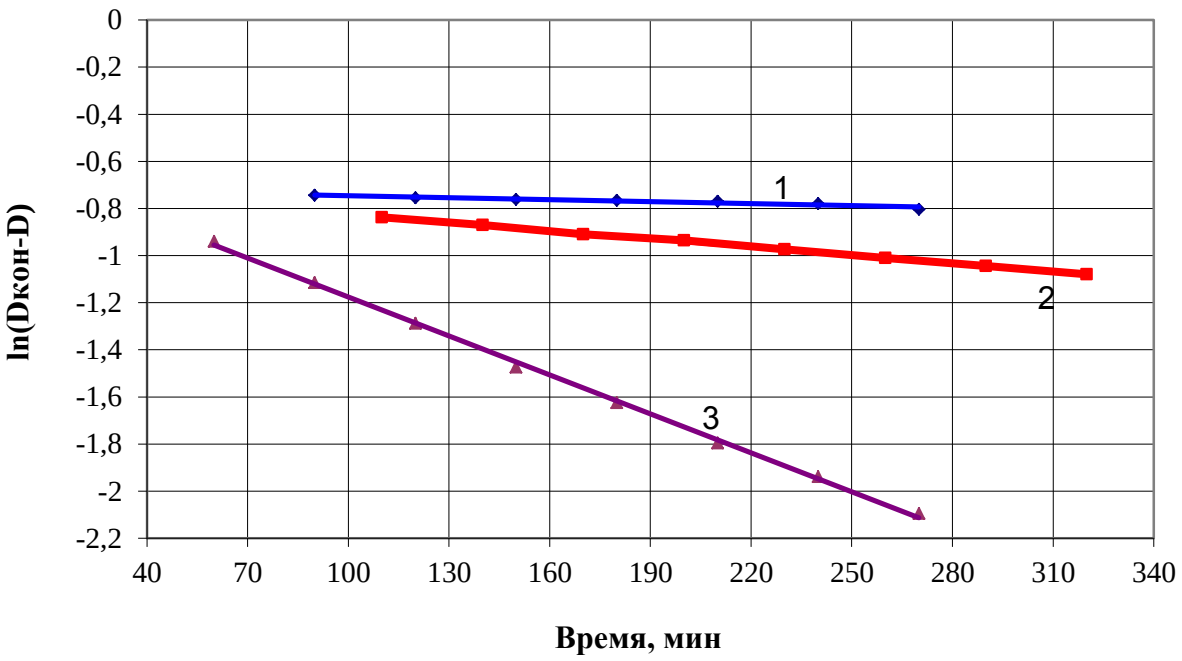


Рисунок 4.7– Зависимость $\ln(D_{кон}-D)$ от времени при восстановлении Np(V) карбогидразидом. [Np]=8,4·10^{-3} моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2 моль/л, $[HNO_3]$=3 моль/л: без добавок (***1***); с добавлением 9·10^{-4} моль/л Fe(III) (***2***) и 1·10^{-3} моль/л Tc(VII) (***3***)

Характерной особенностью каталитического процесса является индукционный период на кривой образования Np(IV), по окончании которого скорость реакции описывается уравнением 1-го порядка относительно нептуния. Из данных в таблицы 4.3 следует, что восстановление Np(V) ускоряется ионами железа и технеция, причем Tc(VII) примерно в 4 раза более эффективен, чем Fe(III). Каталитическое действие ионов железа можно объяснить протеканием реакций:

$$Fe(III) + (NH_2NH)_2CO \rightarrow Fe(II) + \text{продукты} \qquad (4.7)$$

$$Np(V) + Fe(II) \rightarrow Np(IV) + Fe(III) \qquad (4.8)$$

По-видимому, аналогичную схему можно предложить и для катализа ионами технеция.

В заключение следует отметить сильную (примерно квадратичную) зависимость скорости от концентрации азотной кислоты – в присутствии

ионов железа величина k увеличивается в ~4.5 раза при переходе от 3 к 6 моль/л HNO_3.

4.3 Применение карбогидразида для подготовки валентных пар Pu и Np

Представляет практический интерес исследовать возможность применения карбогидразида для стабилизации валентных пар Pu и Np, в частности, пары Pu(III) - Np(V), пригодной в экстракционной технологии для отделения этих элементов от урана, и пары Pu(III) - Np(IV), которую можно использовать для взаимного разделения Pu и Np с помощью экстракции или ионного обмена.

Очевидно, что подготовку валентной пары Pu(III)-Np(V) следует проводить при невысокой кислотности ($[HNO_3] \leq 1$ моль/л), поскольку в этих условиях восстановление и Pu(IV), и Np(VI) карбогидразидом протекает с высокой скоростью, а образующиеся Pu(III) и Np(V) в присутствии карбогидразида должны быть устойчивыми в течение продолжительного интервала времени. Была предпринята попытка стабилизировать пару Pu(III)-Np(V) при 35 °C в растворе 1,1 моль/л HNO_3, содержащем 0,012 моль/л Pu(IV), $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Np(VI) и 0,2 моль/л $(NH_2NH)_2CO$. Как видно из рисунка 4.8, Pu(IV) очень быстро (менее чем за 1 мин) переходит в Pu(III), тогда как Np(VI) медленнее, чем ожидалось из результатов опытов в отсутствии плутония, восстанавливается до Np(V), но не остается в этом валентном состоянии, а постепенно переходит в Np(IV) (на ~30 % в течение 5,5 ч).

Наблюдаемое снижение скорости восстановления Np(VI) до Np(V) можно объяснить протеканием быстрой в слабокислых растворах реакции репропорционирования пятивалентного нептуния:

$$Np^{4+} + NpO_2^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow 2\ NpO_2^{+} + 4H^{+} \qquad (4.9),$$

а образование нептуния(IV) является, очевидно, результатом реакции:

$$NpO_2^{+} + Pu^{3+} + 4H^{+} \leftrightarrow Np^{4+} + Pu^{4+} + 2\ H_2O \qquad (4.10)$$

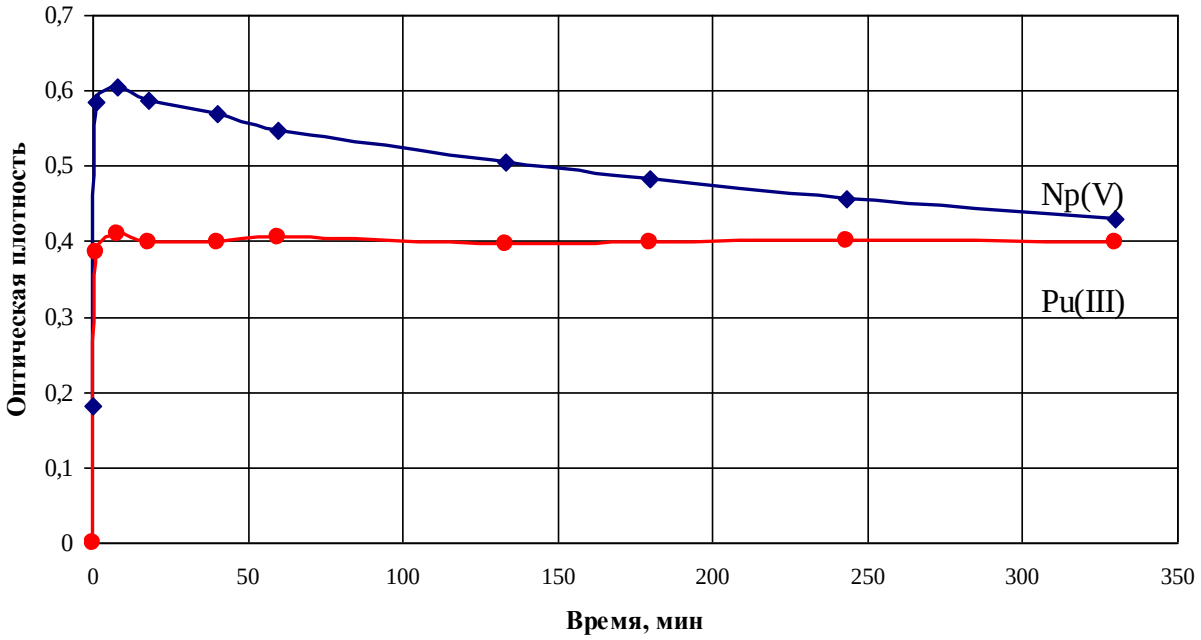


Рисунок 4.8 – Кинетические кривые Pu(III) и Np(V) при восстановлении Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом. $[HNO_3]$=1,1 моль/л, [Pu(IV)]=0,012 моль/л, [Np(VI)]= $2{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2 моль/л, 35 °C.

Экспериментально установленный факт образования Np(IV) позволяет сделать вывод, что в изученных условиях применение карбогидразида не позволяет подготовить валентную пару Pu(III)-Np(V). Возможно, что это удастся сделать при меньших значениях кислотности (0,5 моль/л) и температуры (20-25 °C), поскольку в этом случае скорость образования Np(IV) по реакции (4.10) существенно снизится (по данным работы [96] в ~14 раз при переходе к $[HNO_3]$=0,5 моль/л и 25 °C).

Подготовку другой валентной пары, Pu(III) - Np(IV), целесообразно осуществлять при высокой кислотности. В этом случае увеличивается скорость перехода Np(V) в Np(IV) под действием карбогидразида и, кроме того, возрастает вклад в восстановление Np(V) по реакции (4.10), скорость которой увеличивается с ростом концентрации HNO_3 [96]. Однако, повышение концентрации HNO_3 неизбежно приведет к снижению скорости и полноты восстановления Pu(IV) до Pu(III). Эту проблему можно решить, если одновременно с увеличением кислотности повысить температуру раствора.

Действительно, как показано выше, величина энергии активации прямой реакции [восстановления Pu(IV)] существенно больше аналогичной величины для обратной реакции [окисления Pu(III)], и, следовательно, с ростом температуры скорость первой из них будет расти значительно быстрее, чем второй, приводя к более полному переводу Pu(IV) в Pu(III).

Были выполнены два эксперимента по стабилизации пары Pu(III) - Np(IV) карбогидразидом в растворе 6 моль/л HNO_3 при двух значениях температуры - 35 и 50 °С. Концентрации Pu(IV) и Np(VI) в исходном растворе составляли 0,012 и $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно, концентрация карбогидразида – 0,2 моль/л. Спектрофотометрические измерения показали (рисунок 4.9), что в обоих опытах восстановление Pu(IV) протекает не до конца, хотя, как и ожидалось, более полно оно протекало при 50 °С (на 81 % против 63 % при 35 °С). При последующей выдержке в течение 18 ч при комнатной температуре часть Pu(III) (около 25 %) окислилась вновь до Pu(IV).

Образование Np(IV) протекало без индукционного периода со скоростью, примерно на 1,5-2 порядка более высокой, чем в растворе без плутония. В опыте при 35 °С нептуний не полностью переходил в Np(IV), поскольку в течение всего периода наблюдения (5 ч) регистрировали небольшой пик в области 980 нм, принадлежащий Np(V) и соответствующий его концентрации, равной $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (около 4 % от общей концентрации нептуния).

Выдержка раствора после опыта в течение 18 ч при комнатной температуре приводила к увеличению доли Np(V). В опыте при 50 °С нептуний полностью восстанавливался до Np(IV), однако после выдержки (18 ч при комнатной температуре) около 1,5 % Np(IV) перешло в пятивалентное состояние.

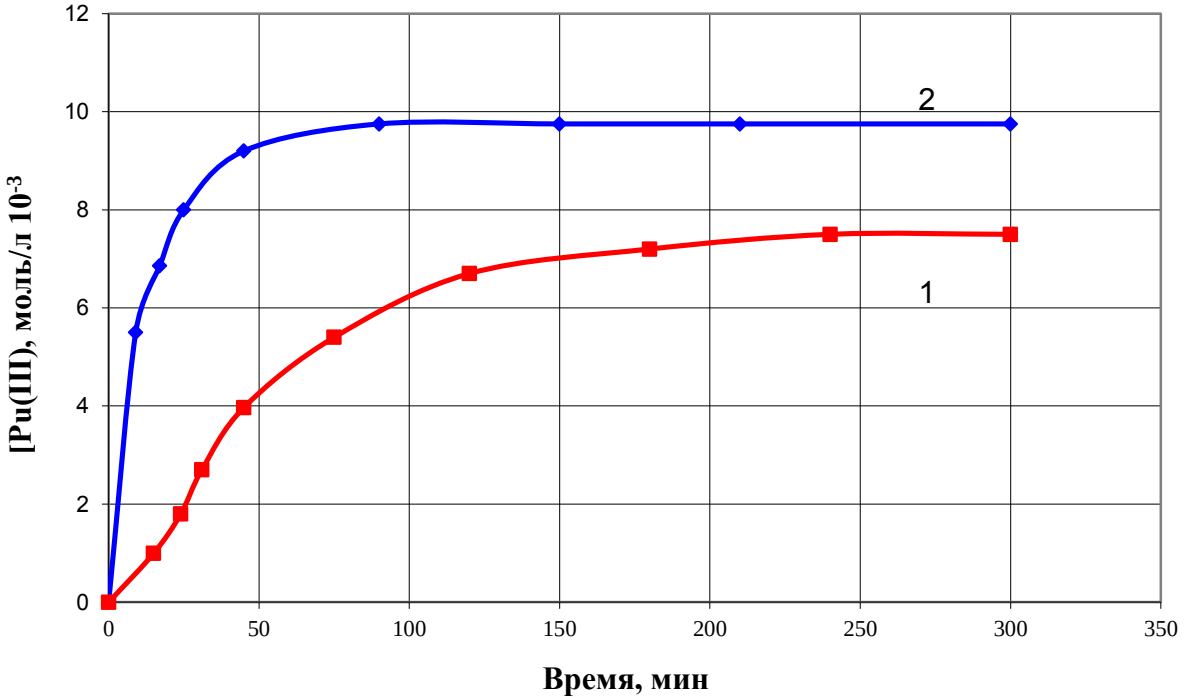


Рисунок 4.9 – Кинетические кривые образования Pu(III) при восстановлении Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом. $[HNO_3]$=6 моль/л, [Pu(IV)]=0,012 моль/л, [Np(VI)]= $2{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2 моль/л: ***1***- 35 °C; ***2***- 50 °C

Можно предполагать, что более существенное увеличение температуры (до ~70 °C) позволило бы более полно перевести Pu(IV) в Pu(III), однако неустойчивость к окислению плутония (III) и, хотя и в меньшей степени, также и нептуния (IV) в ходе выдержки раствора, по-видимому, исключает возможность стабилизации валентной пары Pu(III) - Np(IV) в условиях очень высокой кислотности (6-7 моль/л HNO_3).

Учитывая, что полнота восстановления Pu(IV) карбогидразидом и устойчивость образующегося Pu(III) возрастают при уменьшении концентрации HNO_3, представлялось целесообразным для стабилизации пары Pu(III) - Np(IV) снизить кислотность раствора, однако ее величина должна быть достаточной для того, чтобы обеспечить приемлемую скорость перехода Np(V) до Np(IV). Поэтому в следующем опыте концентрация HNO_3 была уменьшена до 3 моль/л, но температура раствора для ускорения восстановления Np(V) сохранялась равной 50 °C. Кроме того, в состав

исходного раствора было включено железо(III) ($9\cdot10^{-4}$ моль/л), которое присутствует в технологических растворах за счет коррозии аппаратуры и примесей в реагентах. Концентрации Pu(IV) и Np(VI) были такими же, как и в предыдущих опытах (0,012 и $2{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л соответственно).

Кинетические кривые накопления Pu(III) и убыли Np(V) представлены на рисунке 4.10.

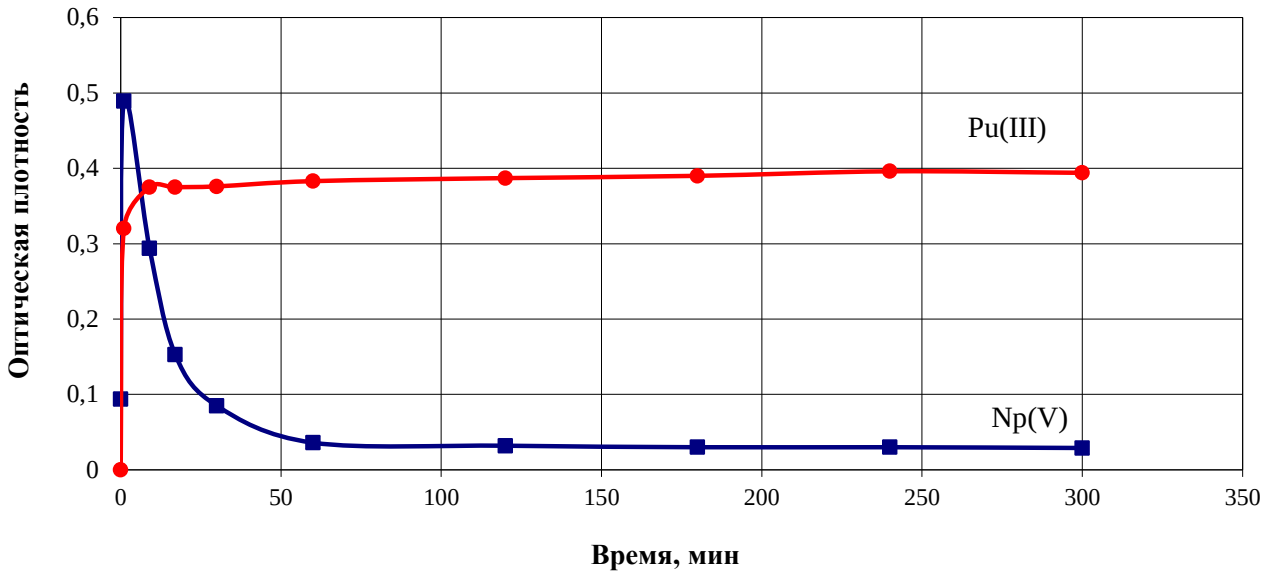


Рисунок 4.10 – Кинетические кривые Pu(III) и Np(V) при восстановлении Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом. [Pu(IV)]=0,012 моль/л, [Np(VI)]=$2{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2 моль/л, $[HNO_3]$=3 моль/л, [Fe(III)]=$9\cdot10^{-4}$ моль/л.

Видно, что в указанных условиях Pu(IV) и Np(V) восстанавливаются 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.

Глава 5 Восстановление Pu(IV) и Tc(VII) в двухфазных системах с ТБФ

Результаты, приведенные в разделах 4.2 и 4.3, показывают, что карбогидразид является эффективным восстановителем ионов Pu и Np в водном растворе при невысокой концентрации HNO_3. В настоящем разделе оценена его эффективность как восстановителя плутония в двухфазных экстракционных системах с ТБФ. Поскольку при переработке ОЯТ в экстракте, поступающем на операцию восстановительной реэкстракции плутония, содержится также технеций, необходимо изучить также и его распределение между органической и водной фазами при действии карбогидразида.

5.1 Реэкстракция плутония

Методика опытов состояла в следующем. В термостатируемую делительную воронку заливали водный азотнокислый раствора карбогидразида с известной концентрацией и добавляли к нему равный объем раствора 30 % об. ТБФ в *н*-додекане, содержащий от 0,9 до 1,1 г/л Pu(IV). Содержимое перемешивали механически в течение определенного времени, затем фазы разделяли отстаиванием и определяли концентрацию Pu в органической фазе радиометрическим, а в водной - спектрофотометрическим методом. В каждом опыте также определяли концентрацию H^+-ионов в водной фазе потенциометрическим титрованием. Коэффициент распределения плутония (D) и степень реэкстракции плутония (α) рассчитывали по формулам $D=[Pu]_{орг}/[Pu]_{водн}$ и $\alpha=(1-[Pu]_{орг}/[Pu]_{орг}^{исх})\cdot 100$ %, где $[Pu]_{орг}$ и $[Pu]_{водн}$ – концентрация Pu в органической и водной фазах после разделения фаз, и $[Pu]_{орг}^{исх}$ – концентрация Pu в исходном органическом растворе.

Из данных в таблице 5.1 следует, что степень реэкстракции Pu резко уменьшается с ростом кислотности и увеличивается с ростом концентрации карбогидразида и температуры. Также видно, что величина α возрастает при увеличении продолжительности 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, приведенными в разделе 4.2, где показано, что скорость восстановления Pu(IV) в водном растворе уменьшается с ростом [HNO_3] и увеличивается с ростом концентрации восстановителя и температуры.

Результаты, полученные в двухфазной системе (таблица 5.1), свидетельствуют о том, что скорость восстановления Pu(IV) карбогидразидом достаточно велика, чтобы реализовать процесс восстановительной реэкстракции плутония не только в смесителях-отстойниках, но и в аппаратах с коротким временем пребывания в них растворов, в частности в центробежных экстракторах. При невысокой кислотности (0,25- 0,5 моль/л) для этого достаточно, чтобы концентрация восстановителя была 0,2-0,4 моль/л при температуре раствора от 20 до 35 °С; при большей кислотности ([HNO_3]=1 моль/л) целесообразно увеличить концентрацию карбогидразида до 0,5-1 моль/л и осуществлять процесс при повышенной температуре (35-50 °С) [4].

Оценка по данным таблицы 5.1 скорости реэкстракции Pu в двухфазной системе с 30 % ТБФ приводит к величинам константы скорости первого порядка, равной 0,125 мин$^{-1}$ при [HNO_3=1 моль/л, [$(NH_2NH)_2CO$]=0,4 моль/л и 20 °С и 0,066 мин$^{-1}$ при [HNO_3=1 моль/л, [$(NH_2NH)_2CO$]=0,2 моль/л и 20 °С. В водном растворе при указанных условиях эти константы равны соответственно 0,53 и 0,26 мин$^{-1}$, т.е скорость восстановления Pu(IV) в эмульсии в ~4 раза меньше, чем в водном азотнокислом растворе.

Таблица 5.1 – Коэффициент распределения (D) и степень реэкстракции (α) плутония при восстановлении Pu(IV) карбогидразидом (КГ) в двухфазной системе: органический раствор 30 % об. ТБФ в *н*-додекане /водный раствор HNO_3. τ – продолжительность контакта водной и органической фаз

$[HNO_3]_в$ моль/л	[КГ], моль/л	T, °C	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

* [U(VI)]=80 г/л в органической фазе

** [U(VI)]=74 г/л в органической фазе

Как следует из приведенных данных, для достаточно полной реэкстракции плутония необходимо использовать либо относительно высокую концентрацию восстановителя (более 0,5 моль/л) либо низкую концентрацию азотной кислоты (менее 0,5 моль/л). Первый подход может оказаться невыгоден по экономическим соображениям, а второй подход нельзя реализовать в процессе реэкстракции плутония с одновременным глубоким концентрированием плутония (в ~20 – 30 раз). Оказалось, что повысить верхний предел рабочей концентрации HNO_3 и одновременно снизить концентрацию карбогидразида можно, если в реэкстрагирующий раствор ввести глицин (аминоуксусную кислоту, NH_2CH_2COOH). Глицин

содержит аминную группу, благодаря чему связывает часть ионов водорода, уменьшая их свободную концентрацию, например, в 1 моль/л растворе HNO_3 при добавлении глицина в диапазоне концентрации от 0,1 до 0,4 моль/л значения pH возрастают от 0,4 до 0,9. Это в свою очередь увеличивает скорость восстановления Pu(IV) до Pu(III) карбогидразидом, так как скорость этой реакции обратно пропорциональна третьей степени концентрации HNO_3 (уравнение 4.4). Глицин является доступным и дешевым реагентом, хорошо растворим в азотной кислоте и устойчив длительное время в ней при хранении при комнатной температуре, сам не восстанавливает Pu(IV) в водном растворе и в системе с ТБФ. Результаты реэкстракции Pu из растворов 30 % ТБФ в н-додекане смесью карбогидразида и глицина, приведенные в таблице 5.2, показывают, что увеличение содержания 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 %).

Таблица 5.2 – Зависимость коэффициента распределения (D) и степени реэкстракции (α) плутония от концентрации глицина в растворе восстановителя.

[HNO_3**]=**0,5 моль/л, [$(NH_2NH)_2CO$]=0,2 моль/л, 20±1 °С, продолжительность контакта фаз – 5 мин, отношение объемов фаз О:В=1:1

Концентрация глицина, моль/л	Равновесные концентрации Pu, мг/л		D	α, %
	Орг. фаза	Водн. фаза		
0	52,5	1448	0,036	96,5
0,1	46,5	1453,5	0,031	96,9
0,2	40,5	1459,5	0,027	97,3
0,3	31,5	1468,5	0,021	97,9
0,4	15	1485	0,01	99,0

5.2 Реэкстракция технеция

Эксперименты по реэкстракции технеция карбогидразидом проводили при отношении объемов органической и водной фаз О:В=30. С целью сравнения наряду с карбогидразидом в качестве реэкстрагента использовали также гидразин. Время смешивания и расслаивания фаз составляло 5 и 10 мин соответственно, контакты фаз совершались последовательно, без замены какой либо из фаз. В ходе экспериментов из органической фазы после каждого контакта отбирали пробы для определения в них концентрации U, Tc и HNO_3. Содержание этих компонентов определяли также и в водной фазе после последнего контакта. Условия и результаты опытов приведены в таблице 5.3 и на рисунке 5.1.

Таблица 5.3 – Условия опытов по реэкстракции технеция карбогидразидом (КГ) и гидразином из растворов 30 % ТБФ в isopar-M. Отношение объемов фаз О:В=30:1

Номер опыта	Состав экстракта			Состав реэкстрагирующего раствора			T, °C
	$[HNO_3]$, моль/л	[U], г/л	[Tc], мг/л	$[HNO_3]$, моль/л	[КГ], моль/л	$[N_2H_4]$, моль/л	
1	0,03	96,4	49,1	0,5	0,5	-	35
2	0,02	99,5	101	0,5	-	0,5	30
3	-	101,6	109	0,5	0,5	-	30

Как видно из представленных данных, наиболее полная реэкстракция технеция происходит при использовании карбогидразида, причем при 35° С степень реэкстракции (α) близка к 100 %. В случае гидразина после начального роста полнота реэкстракции технеция уменьшается, причем переходу Tc в водную фазу, сопровождающемуся окрашиванием ее в коричневый цвет, предшествует индукционный период. Такой же индукционный период на кинетических кривых «[Tc(IV)] – время»

наблюдался в работе [11] в водных растворах, содержащих Tc(VII), N_2H_4 и HNO_3.

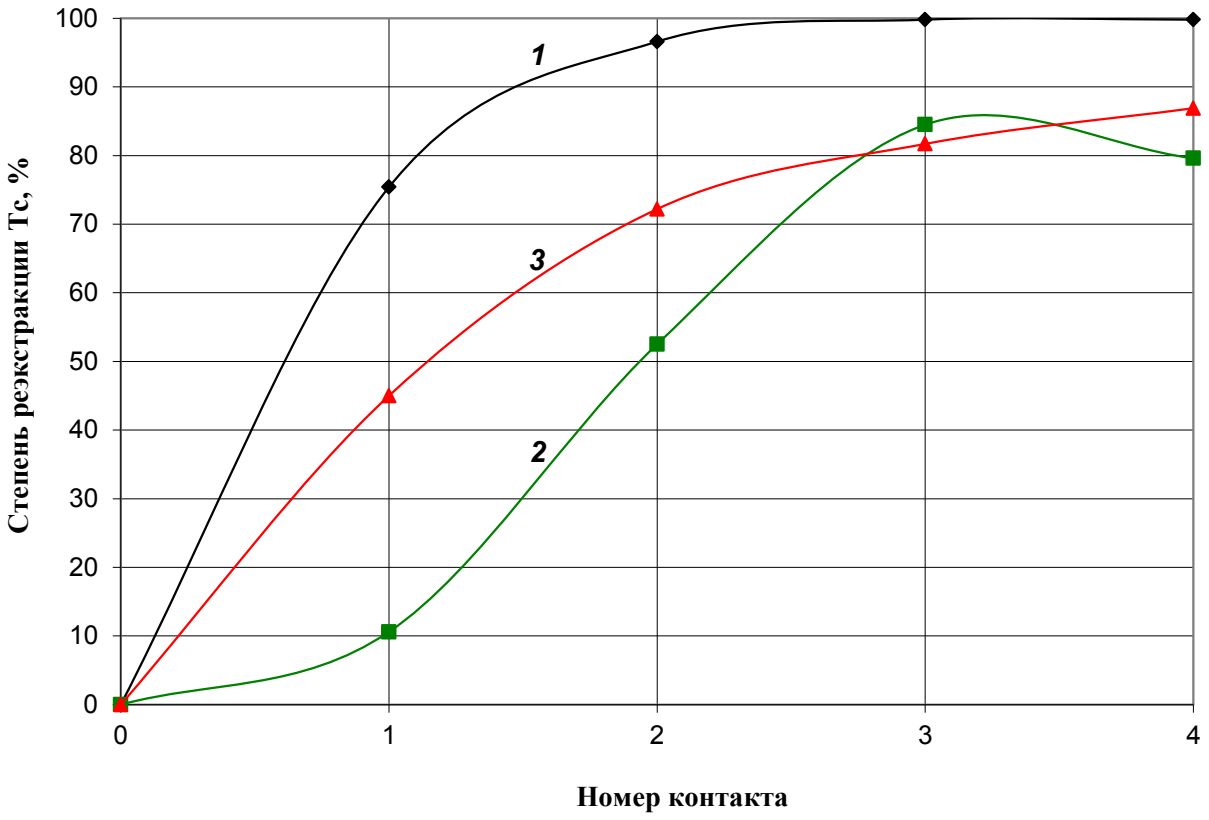


Рисунок 5.1 – Реэкстракция Tc из 30 % ТБФ в isopar-M растворами карбогидразида и гидразина.

Цифры на кривых относятся к номерам опытов в таблице 5.3.

Экстремальный вид кривой образования Tc(IV) в этих растворах объясняется протеканием двух противоположных процессов – восстановления Tc(VII) гидразином:

$$Tc(VII) + N_2H_4 \rightarrow Tc(IV) + \text{продукты} \qquad (4.11)$$

и окисления Tc(IV) азотной кислотой:

$$Tc(IV) + HNO_3 \rightarrow Tc(VII) + \text{продукты}, \qquad (4.12)$$

По-видимому, такой же механизм действует и в двухфазной системе с ТБФ, а именно – сначала гидразин переводит Tc(VII) в неэкстрагируемое четырехвалентное состояние, а затем Tc(IV) окисляется в водной фазе вновь до Tc(VII), который извлекается в органическую фазу.

Основной вывод из полученных результатов сводится к тому, что карбогидразид является реагентом, позволяющим при невысокой кислотности (менее 1 моль/л HNO_3) и температуре 30-35 °С реэкстрагировать более 80 % технеция из растворов 30 % ТБФ даже при высоком отношении объемов фаз.

Также как и в случае с реэкстракцией плутония, введение глицина в раствор карбогидразида, способствуют более полному удалению технеция из раствора ТБФ (начальная концентрация Тс в органической фазе была 62 мг/л). Как видно из данных таблицы 5.4, добавка глицина в концентрации от 0,1 до 0,5 моль/л приводит к снижению коэффициента распределения технеция в 1,5 – 6 раз.

Таблица 5.4 – Зависимость коэффициента распределения технеция от концентрации глицина при реэкстракции Тс из раствора 30 % ТБФ раствором карбогидразида. $[HNO_3]$=0,5 моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2 моль/л, 22±1 ºС, О:В=1, продолжительность контакта фаз – 5 мин

Концентрация глицина, моль/л	Равновесная концентрация Тс в органической фазе, мг/л	Равновесная концентрация Тс в водной фазе, мг/л	Коэффициент распределения Тс
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

Влияние глицина на полноту реэкстракции технеция в присутствии урана проводили при различной длительности контакта фаз (5, 10 и 15 минут) из раствора 30 % ТБФ в разбавителе РЭД-1, содержащего 74,2 г/л U(VI), 70,2 мг/л Тс(VII) и 0,08 моль/л HNO_3. Как видно из таблицы 5.5, применение смеси карбогидразида и глицина в оптимальных условиях позволяет за одно и то же время контакта перевести большее количество

технеция из органического раствора ТБФ в водную фазу. Так, при продолжительности контакта фаз 10 мин в присутствии глицина технеций реэкстрагируется более чем на 99,8 %, а в его отсутствие - только на 81%.

Таблица 5.5 – Влияние глицина на коэффициент распределения технеция при его реэкстракции раствором карбогидразида (КГ) в присутствии урана

Время контакта фаз, мин	Равновесная концентрация металлов в фазах				Коэффициент распределения технеция
	[U], г/л		[Tc], мг/л		
	Водная фаза	Органическая фаза	Водная фаза	Органическая фаза	
Реэкстрагент: 0,5 моль/л HNO_3 + 0,2 моль/л КГ					
5	30,2	47	40,5	28,3	0,70
10	30,1	46,6	56	13,2	0,24
15	31,1	46	68,4	0,32	0,0047
Реэкстрагент: 0,5 моль/л HNO_3 + 0,2 моль/л КГ + 0,5 моль/л глицина					
5	35,1	42,4	64,1	7,3	0,11
10	35,2	42	72,5	0,143	0,0020
15	36,5	41,5	71,6	0,108	0,0015

Глава 6 Экспериментальная проверка восстановительной реэкстракции плутония с применением карбогидразида

При проведении экспериментальной проверки восстановительной реэкстракции плутония в процессе экстракционной переработки ОЯТ ВВЭР-1000 исходили из того обстоятельства, в настоящее время прорабатываются две технологические схемы такой переработки.

Первая, так называемая базовая схема [107], является вариантом классической схемы «линейного» построения, неизменно переходящей от завода РТ-1 и последующих перерабатывающих комплексов [1] к последним версиям экстракционной переработки [108]. Все варианты предусматривают единую линию движения органического потока: экстракция- промывка (промывки)-восстановительная реэкстракция плутония (плутоний +нептуний)- контрольная промывка (вариантно) экстракта урана- реэкстракция урана- регенерация экстрагента. При этом промывные потоки либо становятся самостоятельными рафинатами цикла, либо перерабатываются на головной операции извлечения целевых компонентов из потока питания. Разделение урана и плутония производят в одну стадию на блоке восстановительной реэкстракции с полным или частичным (принцип нераспространения) удалением урана из плутониевого потока.

Другой принцип построения экстракционного цикла представлен в [109]. Основные отличия от рассмотренного выше следующие:

- устраняются внутренние противоречия некоторых ключевых операций цикла, когда каждая из операций должна решать две взаимоисключающих задачи:

-- на головном экстракционном блоке следует получать предельно насыщенный экстракт, что обеспечивает минимальную экстрагируемость примесей и минимальную загрузку экстрагента в процесс, но это

противоречит требованиям устойчивости работы блока и полноты извлечения;

-- на операции разделения урана и плутония требование концентрирования плутония (достаточно очевидное, как обеспечивающее минимизацию ЖРО в плутониевой ветви процесса переработки), т.е. снижения потока реэкстрагента плутония противоречит требованию полноты удаления плутония из уранового потока.

Возможность разделения этих операций на относительно независимые стадии, каждая из которых решает свою подзадачу, а также способы реализации такого разделения изложены в [110, 111].

Первая из операций, согласно [110], реализуется путем проведения ее первой стадии в запредельном (по насыщению) режиме. Промежуточный рафинат перерабатывают на второй стадии в допредельном (по насыщению) режиме. На каждой из указанных стадий водный поток обрабатывают собственным потоком оборотного экстрагента, после чего полученные экстракты объединяют и объединенный поток направляют на дальнейшую переработку.

Вторая из операций, согласно [111], реализуется также в две стадии. Первую-концентрирующую реэкстракцию плутония выполняют с применением специального массообменного аппарата- сепаратора, позволяющего осуществить безэмульсионный массообмен при соотношении потоков фаз, О:В, недоступном для других контакторов, т.е. получать концентрированный плутониевый продукт с минимальным объемом ЖРО от его дальнейшей переработки.

На второй стадии производят доочистку уранового экстракта от остаточных количеств плутония и этот поток после окислительной обработки рефлаксируется в экстракционной цикл.

Перечисленные обстоятельства, а также определенные ограничения выполнения работ в условиях защитных камер, обусловили объем и порядок выполнения работ с реальным ОЯТ ВВЭР-1000. Вначале были выполнены

операции, общие для любого варианта переработки- волоксидация ОЯТ и растворение волоксидированного топлива. Далее были проведены следующие эксперименты:

- получение насыщенного экстракта (первая стадия процесса по [110]);
-очистка экстракта с использованием процесса и оборудования жидкостной хроматографии [112];
- одностадийное разделение урана и плутония (базовая схема);
- концентрирующая реэкстракция плутония (первая стадия разделения согласно [111];
- доочистка уранового экстракта (вторая стадия разделения согласно [111]).

Последние три экспериментальные работы выполняли, в соответствии с [113], с использованием карбогидразида в качестве восстановителя.

6.1 Восстановительная реэкстракция плутония

Восстановительную реэкстракцию Pu при отделении его от U в условиях 1-го цикла экстракции проверяли в экспериментах, выполненных на экстракционных установках с использованием в качестве исходного материала облученного топлива ВВЭР-1000 Балаковской АЭС с выгоранием 53 ГВт·сут/т U после 16-летней выдержки. Перед растворением фрагменты твэлов 20-30 мм подвергали термической обработке в токе воздуха (волоксидации) при температуре (450±30) ºС в течение 15 часов в реакционной камере с электрическим нагревом (рисунок 6.1). Степень волоксидации составляла не менее 99 %.

Исходный водный раствор готовили растворением волоксидированного топлива в две последовательные стадии: сначала в 3 моль/л HNO_3 при Т: Ж=2 в течение 0,5 ч, а затем – в 12 моль/л HNO_3 на «холоду» в течение 1,5-2,0 ч с последующим прогревом раствора при 80-90 ºС до прекращения выделения оксидов азота. В качестве экстрагента использовали раствор 30 % об. ТБФ в разбавителе isopar-M.

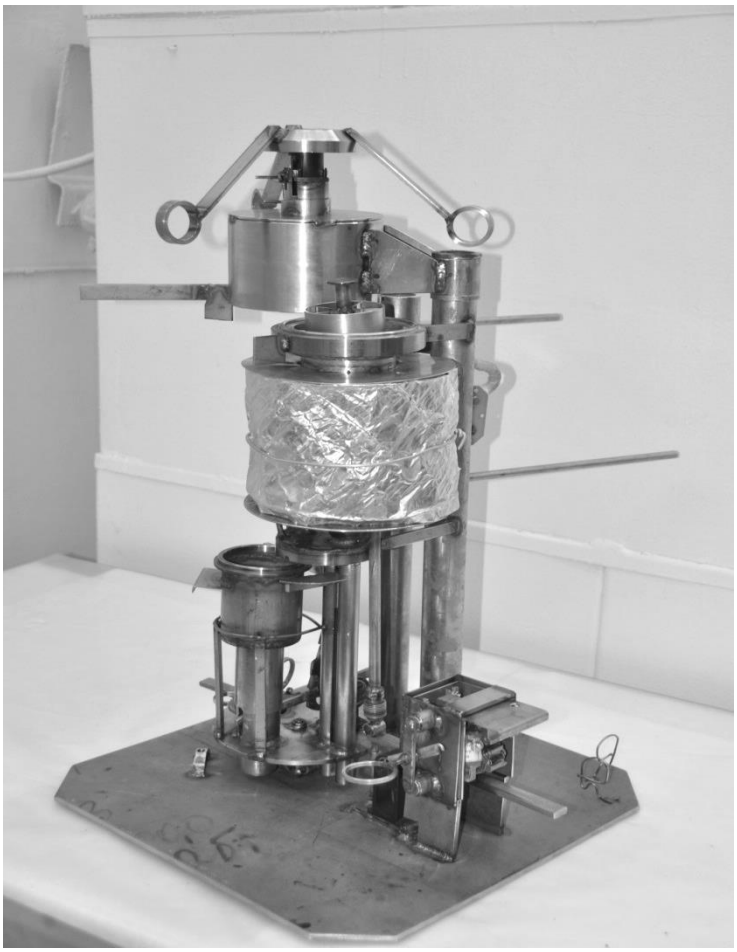
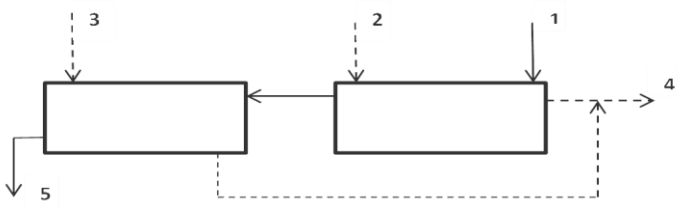


Рисунок 6.1 – Установка для термической обработки ОЯТ в токе воздуха (волоксидации)

Органические экстракты, полученные при переработке этого топлива, были приготовлены в соответствии со схемой (рисунок 6.2) двухстадийного извлечения урана и плутония, обеспечивающей максимальное насыщение органической фазы.



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

Рисунок 6.2 – Схема двухстадийного процесса извлечения урана и плутония

Эксперимент № 1 проводили по технологической схеме (рисунок 6.3), включающей последовательные операции совместной одноступенчатой экстракции U, Pu, Np и Tc, очистки экстракта от продуктов деления на колонне жидкостной хроматографии, восстановительной реэкстракции Pu, Np и Tc раствором карбогидразида, слабокислотной реэкстракции урана и содово-щелочной регенерации экстрагента.

Операцию экстракции проводили в аппарате с механическим перемешиванием. Экстрагент заливали в аппарат, включали электродвигатель механической мешалки, затем вносили порцию неосветленного исходного раствора ОЯТ, нагретого до 60 ºС, и содержимое перемешивали в течение 10 мин. Начальное отношение объемов органической и водной фаз (***n***) при экстракции составляло 6,3, конечное -10 за счет перехода большей части урана в фазу ТБФ. После отключения мешалки эмульсию отстаивали в течение 15-20 мин и затем разделяли фазы. Как показали специальные опыты, оформление операции головной экстракции в таком режиме позволяет повысить очистку от радионуклидов и уменьшить объем рафината по сравнению с экстракцией в обычном противоточном режиме.

Исходный водный раствор на операции первой стадии экстракции содержал 760 г/л U, 8,2 г/л Pu, 0,6 г/л Np, 0,5 г/л Am, 1,4 моль/л HNO_3 и продукты деления, в том числе Tc (мощность экспозиционной дозы МЭД составила $6{,}5 \cdot 10^3$ мкР/с·л). После проведения этой операции экстракт имел состав: U - 105 г/л; Pu – 0,95 г/л; HNO_3 - 5 г/л; МЭД - 0,63 мкР/с·л и по расчету содержал около 95 мг/л Tc. Степень извлечения U и Pu из водного раствора составила 91,1 и 76,5 %, соответственно, коэффициент очистки U от продуктов деления $K_{пд}$ =1430.

После экстракции обе фазы фильтровали через полипропиленовый нетканый материал и бумажный фильтр «синяя лента» или через металлокерамический фильтр с диаметром пор 20 мкм .

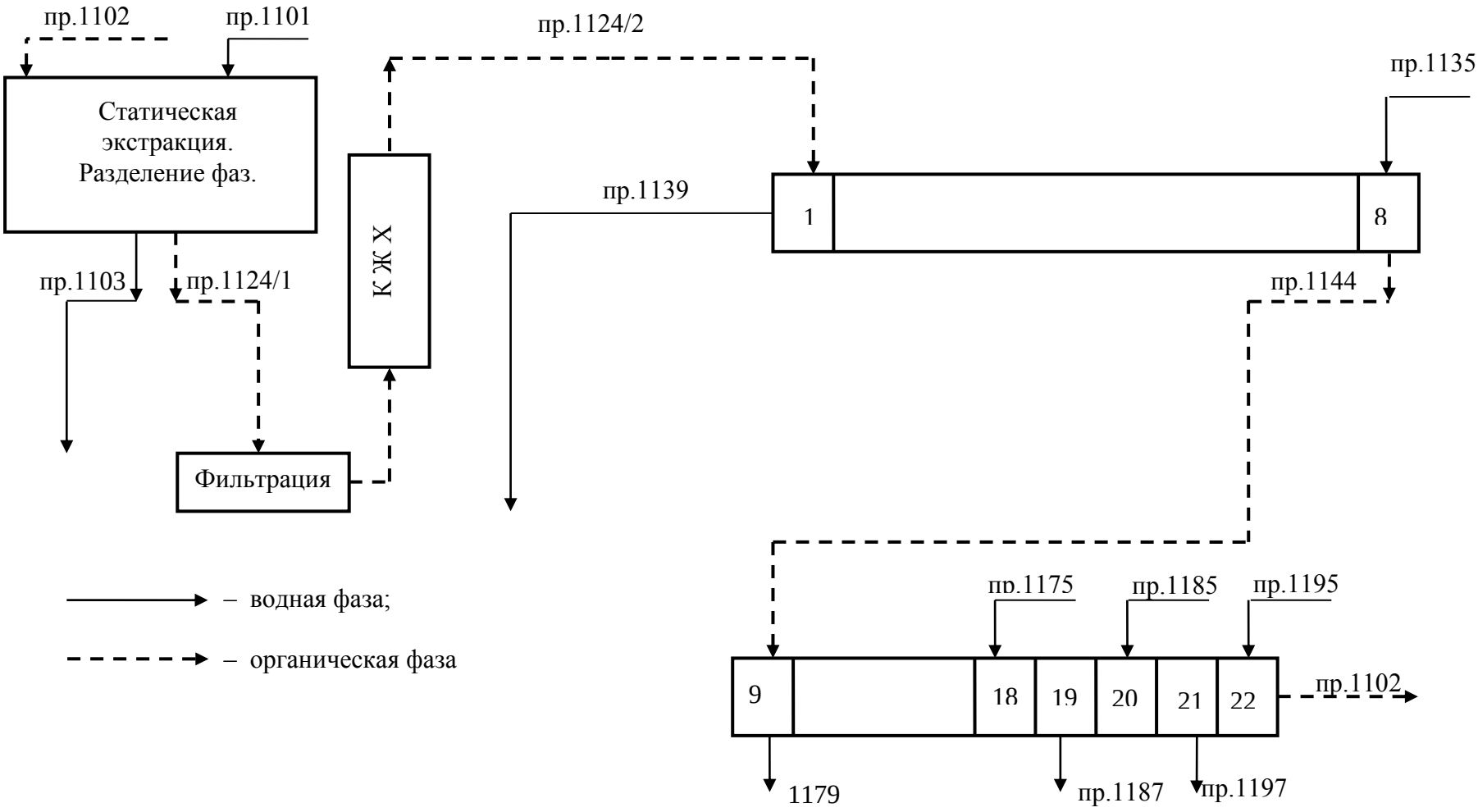


Рисунок 6.3 – Технологическая схема в эксперименте №1

Органическую фазу после извлечения U, Pu и Np раствором ТБФ (прод. 124/1) направляли очистку от продуктов деления в массообменном аппарате- колонне жидкостной хроматографии (КЖХ), представляющей собой колонку, выполненную из нержавеющей стали и заполненную силикагелем марки АСКГ зернением 0,2 – 0,3 мм (рисунки 6.4 и 6.5). Полный объем колонки – 550 мл; объемом насадочной части - 500 мл. Отношение высоты слоя насадки к диаметру в колонке составляло 14:1.

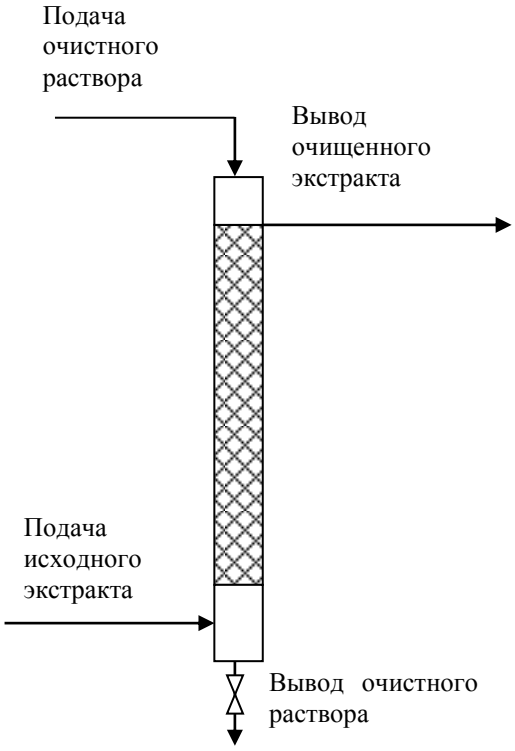


Рисунок 6.4 – Принципиальная схема работы КЖХ

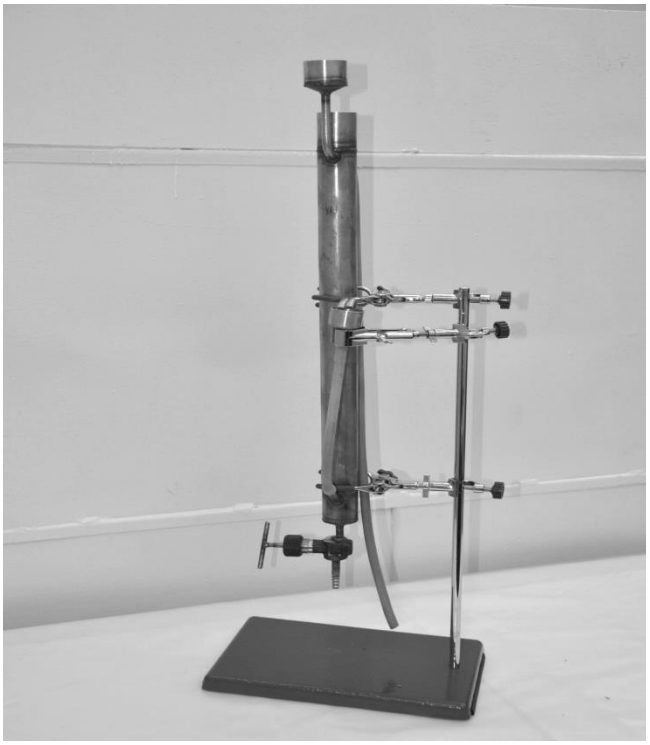


Рисунок 6.5 – Внешний вид КЖХ

Операцию восстановительной реэкстракции Pu проводили на 8 ступенях блока центробежных экстракторов ЭЦ-33, внешний вид которого представлен на рисунке 6.6. Экстракторы имели следующие технические характеристики:

Производительность, л/ч	до 10;
Рабочий объем камеры смешения, мл	6 мл;
Рабочий объем камеры разделения, мл	24;

Частота вращения ротора, об/мин 2700

В рабочем режиме температура растворов в блоке центробежных экстракторах составляла 30-35° С.

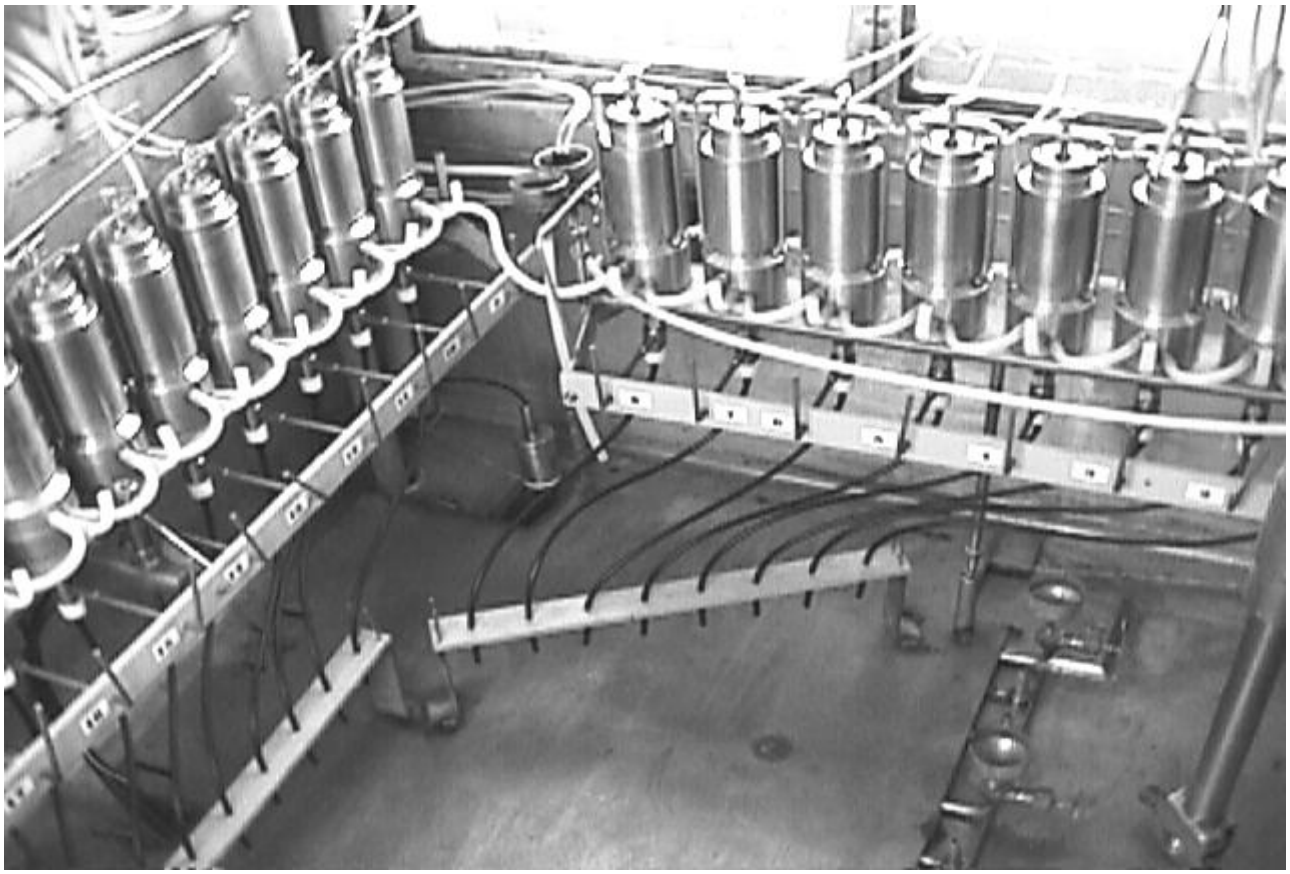


Рисунок 6.6 – Каскад центробежных экстракторов для восстановительной реэкстракции плутония

Реэкстрагирующий раствор содержал 0,28 моль/л карбогидразида, 0,2 моль/л HNO_3 и 1 г/л диэтилентриаминпентауксусной кислоты, ДТПА (предполагалось, что, как и в случае реакции гидразина с HNO_3 [99 – 101], ДТПА будет снижать скорость катализируемого ионами технеция окисления карбогидразида азотной кислотой). Скорость подачи экстракта и реэкстрагента составляла 800 и 78 мл/ч, соответственно ($n \approx 10$).

Результаты в таблице 6.1 свидетельствуют о достаточно 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 [1]. Коэффициент очистки U от радионуклидов на операции восстановительной реэкстракции составил 125.

Таблица 6.1 – Составы водного и органических потоков на операции восстановительной реэкстракции плутония

Раствор	[U], г/л	[Pu], г/л	[Np], г/л	$[HNO]_3$, моль/л	МЭД, мкР/с·л
Экстракт	105	0,95	-	0,079	0,01*
Реэкстракт Pu	75	9,8	0,45	1,0	0,11
Выходящая органическая фаза	90	$1{,}1\cdot10^{-5}$	-	0,032	$8{,}0\cdot10^{-5**}$

* - Радионуклидный состав, Бк/л: Cs^{137} - $7{,}3\cdot10^{5}$; Eu^{155}<$5\cdot10^{5}$; Np^{239} - $2{,}2\cdot10^{7}$; Pu^{241} - $2{,}0\cdot10^{10}$; Am^{241} - $7{,}0\cdot10^{6}$.

** - Радионуклидный состав, Бк/л: Cs^{137} - $2{,}6\cdot10^{2}$; Eu^{155} - $1{,}8\cdot10^{3}$; Np^{239} -$4{,}9\cdot10^{3}$; Pu^{241} -$1{,}5\cdot10^{5}$; Am^{241} -$4{,}3\cdot10^{3}$

К сожалению, получено лишь ограниченное количество данных о содержании нептуния в продуктах схемы. Очевидно, что Np в экстракте, поступающем на операцию восстановительной реэкстракции, находится преимущественно в виде Np(VI). Выше (раздел 4.2) показано, что реакция между Np(VI) и карбогидразидом при $[HNO_3]$<1 моль/л протекает быстро даже при невысокой (комнатной) температуре и небольшой концентрации карбогидразида (0,05 моль/л), причем ее продуктом является неэкстрагируемый Np(V). Можно с уверенностью утверждать, что в условиях нашего эксперимента Np на операции восстановительной реэкстракции полностью переходит в водную фазу вместе с плутонием. Расчет показывает, что разница между количеством нептуния в исходном водном растворе и в реэкстракте плутония составляет ~25 %. Наиболее вероятно, она обусловлена

в основном неполным извлечением Np на стадии приготовления экстракта из-за присутствия в исходном растворе части Np в пятивалентном состоянии.

После завершения эксперимента были отобраны пробы водной и органической фаз на блоке восстановительной реэкстракции с целью определить распределение компонентов по ступеням. Результаты измерений приведены в таблице 6.2 и на рисунке 6.7.

Таблица 6.2 – Распределение U, Pu и HNO_3 по ступеням блока восстановительной реэкстракции

Номер ступени	[U], г/л		[Pu], мг/л	[HNO_3], моль/л
	Водн.	Орг.	Водн.	Водн.
1	73	90	9800	0,95
2	115	95	680	0,44
3	140	95	41,2	0,35
4	150	95	5,2	0,24
5	155	95	1,3	0,19
6	155	95	0,51	0,19
7	150	95	0,21	0,19
8	160	93	0,11	0,19

Обращает на себя внимание быстрое снижение концентрации Pu в органическом потоке – уже на первых трех ступенях в водный реэкстракт перешло 99,5 % плутония. Такая высокая скорость реэкстракции объясняется прежде всего низкой кислотностью на ступенях, что, как установлено в разделе 4.1, приводит к резкому увеличению скорости восстановления Pu(IV) карбогидразидом. Ускорению реакции между Pu(IV) и карбогидразидом способствует также повышенная температура раствора на блоке (~35 °C). Как видно из рисунка 6.7, формально скорость перехода основной части плутония (более 99 %) в водный раствор описывается уравнением 1-го

порядка. С учетом времени пребывания растворов на ступени (2 мин), рассчитанного по формуле, используемой в работе [102]:

$$\tau = (V_{см} + V_{рассл}) / (G_{орг} + G_{водн}) \quad (5.1)$$

где $V_{см}$, $V_{рассл}$ – объемы камер смешивания и расслаивания, мл, и $G_{орг}$, $G_{водн}$ – потоки органической и водной фаз, мл/ч, константа скорости процесса реэкстракции оценена равной 0,6 мин$^{-1}$, что в ~ 4 раза меньше ее значения, рассчитанного по уравнению (4.4) для реакции между Pu(IV) и карбогидразидом в гомогенном водном растворе при $[HNO_3]$=1 моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,28 моль/л и 35 °С. Эта разница в скоростях примерно та же по величине, что и была оценена из опытов по реэкстракции Pu карбогидразидом в статических опытах (раздел 5.1).

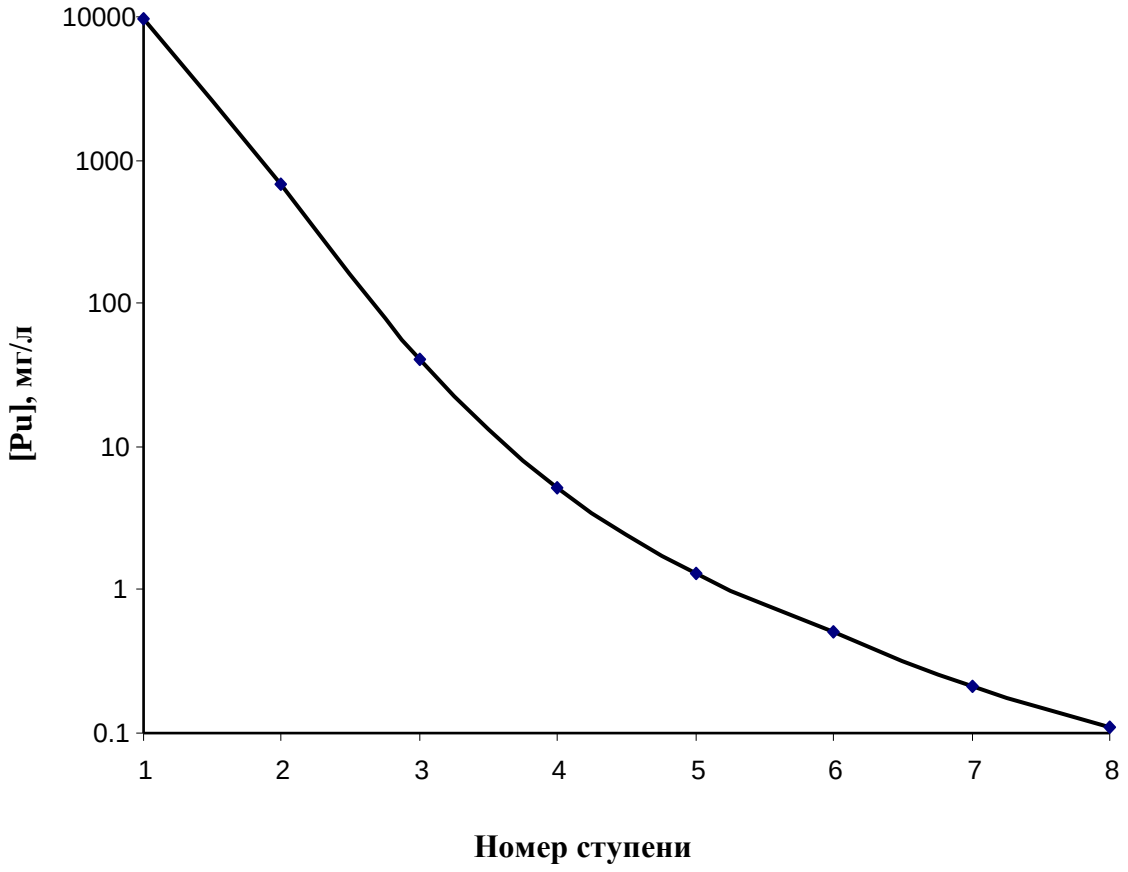


Рисунок 6.7 – Распределение плутония в водной фазе по ступеням блока восстановительной реэкстракции

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 $(NH_2NH)_2CO$ 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 6.3 – 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	$3,5\cdot10^{-6}$	-	-	-
Реэкстракт U	81	$2,8\cdot10^{-6}$	-	0,64	-

Из данных в таблицы 6.3 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 $2,7\cdot10^5$. 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.

В соответствии с разработанным способом разделения урана и плутония [111] процесс разделения состоит из двух стадий: первую из которых производят при высоком отношении потоков O:B≥20 с полной

двухстадийной схеме извлечения. На первой стадии операцию экстракции ценных компонентов из этого раствора проводили при использовании 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 (одностадийного) разделения урана и плутония, так и для реализации второй фазы двухстадийного процесса.

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

В эксперименте №3 произвели корректировку технологической схемы (рисунок 6.8), основной целью которой было изучение возможности повышения степени концентрирования плутония на операции восстановительной реэкстракции карбогидразидом. В связи с этим реэкстракцию основной части Pu проводили в сепараторе после доизвлечения U и Pu из промежуточного рафината (прод. 105), а 8-ступенчатый блок центробежных экстракторов использовали для дополнительной очистки U от Pu. Все остальные операции (получение экстракта U, Pu и Np, его фильтрование, очистка экстракта от продуктов деления на колонне жидкостной хроматографии, реэкстракция урана и регенерация экстрагента) выполняли так же, как и в эксперименте №1.

Исходный водный раствор ОЯТ в эксперименте №3 (прод. 101) имел состав: U – 560 г/л; Pu – 6,0 г/л; HNO_3 - 140 г/л; МЭД – 4700 мкР/с·л. Гамма -

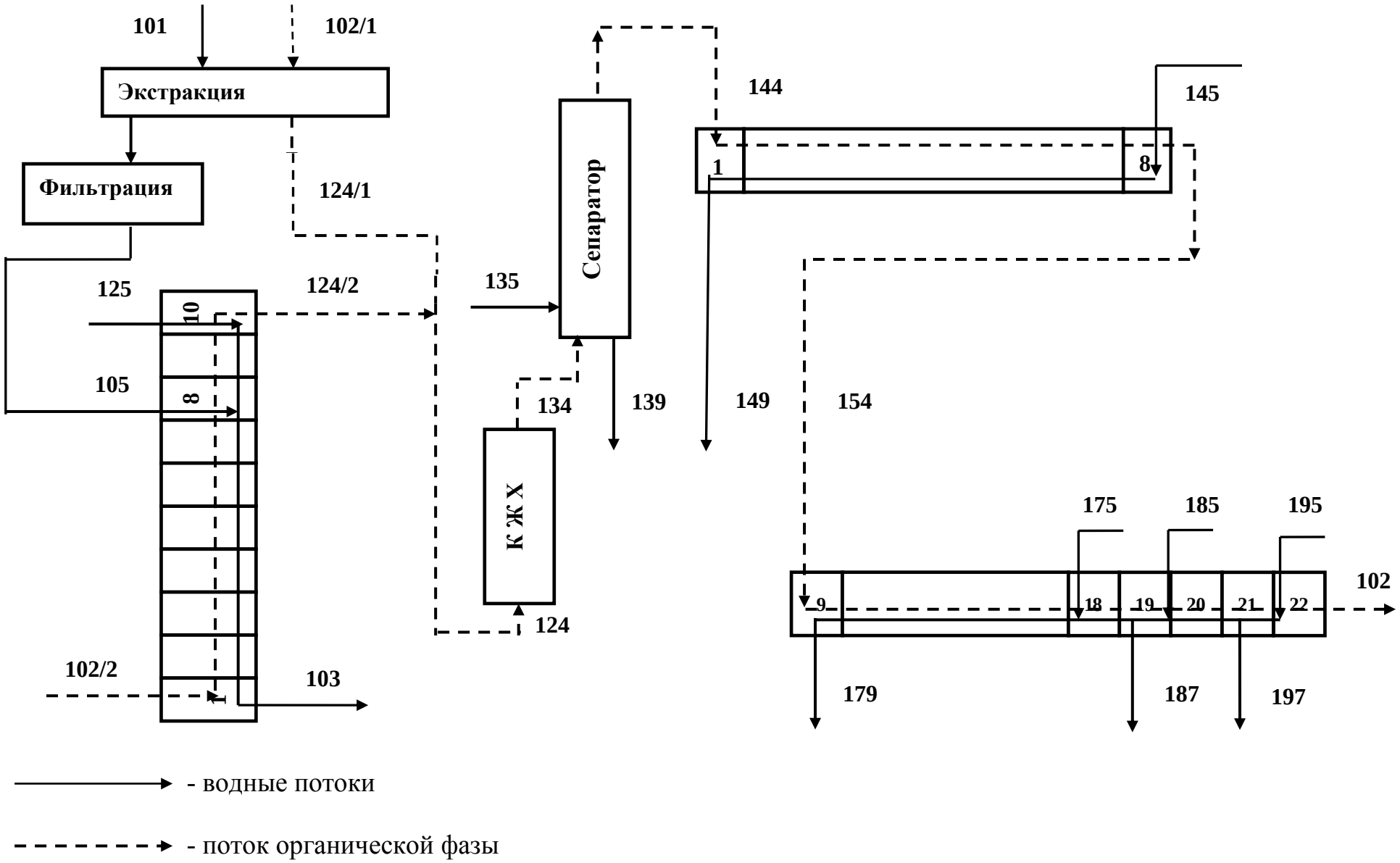


Рисунок 6.8 – Технологическая схема установки в эксперименте №3

спектрометрический состав (Бк/л): цезий - 137 – $2,5\cdot10^{12}$; европий-155– $1,2\cdot10^{10}$; америций-241 – $4,7\cdot10^{10}$. Уран-плутониевый экстракт был получен при отношении объемов органической и водной фаз равном 3. Результаты анализа продуктов на операции экстракции представлены в таблице 6.4.

Водная фаза от операции первой стадии экстракции (прод. 105) после фильтрования перерабатывалась с целью доизвлечения ценных компонентов раствором 30 % ТБФ в режиме противотока на 8 ступенях блока пульсационных экстракторов при соотношении потоков органической и водной фаз n=2 (еще 2 ступени использовали для промывки экстракта раствором 40 г/л HNO_3 при *n*= 10). Степень извлечения U, Pu и Np за обе операции составила >99,9, >99,9 и 86,4 % соответственно.

Таблица 6.4 – Распределение компонентов по продуктам на операции экстракции

Шифр продукта	U, г/л	Pu, г/л	Np мг/л	HNO_3, г/л	МЭД, мкР/с·л
101	560	6,0	440	140	4700
105	190	1,7	290	145	3500
124	115	1,2	-	4	0,18

Операцию концентрирующей реэкстракции Pu из экстракта (прод. 134), полученного после очистки на КЖХ, проводили в сепараторе, внешний вид и конструкция которого приведены на рисунках 6.9 и 6.10. В качестве сепарирующей насадки, помещенной в рабочую камеру сепаратора, использовали металлосферический порошок из нержавеющей стали с диаметром зерен 0,4-0,5 мм [97, 98].

Технические характеристики сепаратора:

свободный объем сепаратора – 182 $см^3$;

площадь внутреннего сечения рабочей камеры – 4,9 $см^2$;

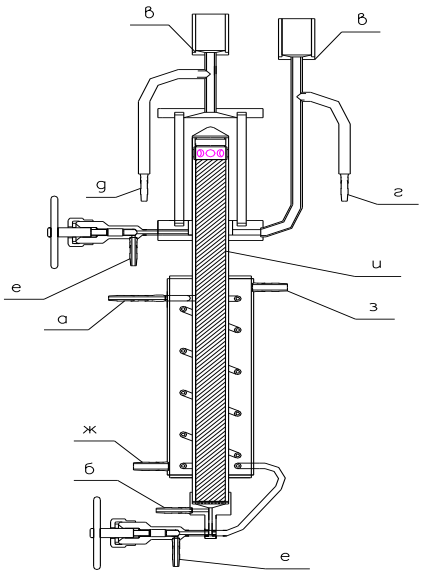
высота слоя насадки в рабочей камере – 400 мм;

объем порового пространства насадки – 72 $см^3$;

свободный объем камеры разделения фаз – 110 см^3.

В качестве реэкстрагирующего использовали раствор (прод. 135), содержащий 0,2 моль/л HNO_3, 35 г/л карбогидразида и 30 г/л аминоуксусной кислоты, которая, как показано выше (разделы 5.1 и 5.2), позволяет более полно перевести Pu и Tc в водную фазу. Объемные скорости дозирования экстракта и реэкстрагента в сепаратор составляли 30 и 600 мл/ч, что соответствует величине *n*=20, вдвое большей, чем в эксперименте № 1. Результаты анализа технологических продуктов на операции концентрирующей реэкстракции Pu приведены в таблице 6.5.

Степень (полнота) реэкстракции плутония на операции концентрирующей реэкстракции составила 95,3 %.



а– ввод органической фазы;
б– ввод водной фазы;
в– сдувка;
г– вывод водной фазы;
д– вывод органической фазы;
е– опорожнение;
ж– подвод теплоносителя;
з– отвод теплоносителя;
и– сепарирующий слой.

Рисунок 6.9 – Принципиальная конструкция сепаратора

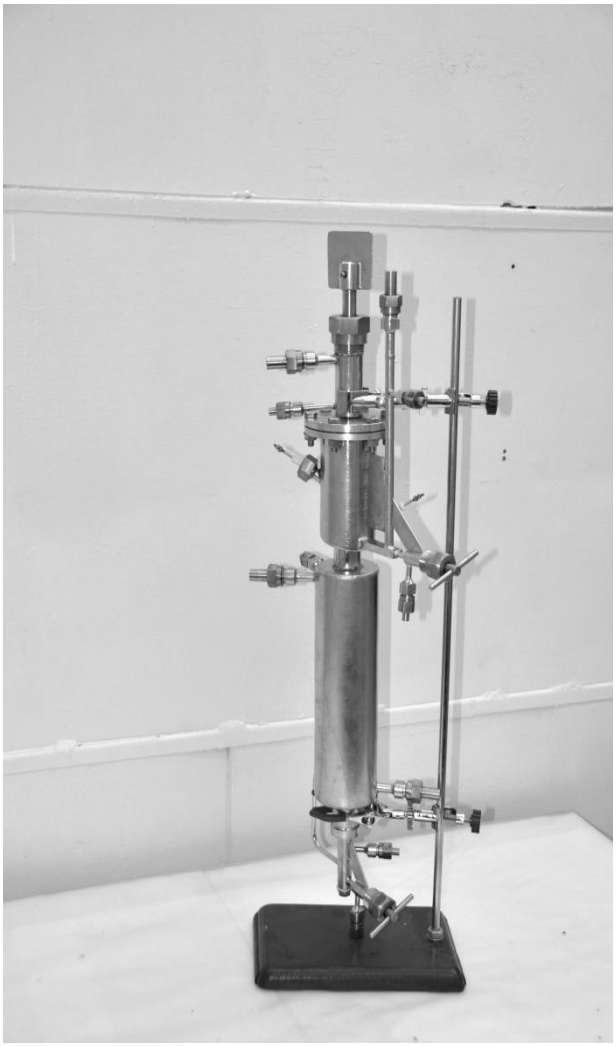


Рисунок 6.10 – Внешний вид сепаратора с насыпным сепарирующим слоем

Таблица 6.5 – Распределение компонентов по технологическим продуктам

Шифр продукта	U, г/л	Pu, г/л	Np мг/л	HNO_3, г/л	МЭД, мкР/с·л	Cs^{137}	Eu^{155}	Am^{241}
						Активность, Бк/л		
134	115	1,2	-	4	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$5{,}9\cdot10^{5}$	$8{,}2\cdot10^{5}$	$3{,}6\cdot10^{6}$
144	103	0,056	-	3	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{3}$	$< 2{,}0\cdot10^{3}$	$< 6{,}0\cdot10^{3}$
139	150	23,5	1,7	40	$2{,}2\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{7}$	$1{,}6\cdot10^{7}$	$7{,}9\cdot10^{7}$

Реэкстракт плутония (прод.139) содержал 1,5 г/л Tc, 0,3 г/л Ru и 1,2 г/л Mo. При длительной выдержке этого раствора не наблюдалось изменения окраски раствора, которое могло бы свидетельствовать об окислении Pu(III), и не было зафиксировано образования осадка.

После реэкстракции основной части плутония органическая фаза на выходе из сепаратора (прод. 144) содержала 56 мг/л плутония. Удаление остаточных количеств плутония из нее осуществляли на операции дополнительной очистки на 8-ступенчатом блоке центробежных экстракторов. Состав и расход технологических продуктов приведен в таблице 6.6, а распределение компонентов по продуктам технологической схемы представлено в таблице 6.7.

Таблица 6.6 – Состав и расход технологических продуктов на операции дополнительной очистки, реэкстракции урана и регенерации экстрагента

Продукт	Состав раствора	Расход,
144	Экстракт урана, плутония*	600
145	0,2 моль/л HNO_3; 25 г/л КГ, 30 г/л АУК; 1 г/л ДТПА	60
175	0,1 моль/л HNO_3	800
185	50 г/л Na_2CO_3	60
195	20 г/л NaOH	60
Примечание: * – состав раствора приведен в таблице 6.5		

Таблица 6.7 – Распределение компонентов по технологическим продуктам

Шифр продукта	U, г/л	Pu, мг/л	HNO_3, г/л	МЭД; мкР/с·л
144	103	56	3	$2{,}1\cdot10^{-4}$
149	150	520	30	$2{,}3\cdot10^{-3}$
179	73	0,003	6	$3{,}2\cdot10^{-5}$
187	<0,1	-	-	<0,01
197	-	-	-	<0,01
102	-	-	-	<0,001

Примечание: концентрация нептуния в прод. 149 – 0,17 г/л.

Коэффициент очистки U от радионуклидов в целом за все операции цикла (прод. 101 → прод. 179) он составил $1{,}9\cdot10^{7}$. Реэкстракт урана содержал 73 г/л U; 41 мкг Pu/кг U; 8,5 мг Tc/кг U; МЭД –$4{,}4\cdot10^{-5}$мкР/с·кг U.

Гамма - спектрометрический состав (Бк/кг урана):Cs^{137} – $2{,}1\cdot10^{2}$; Eu^{155} – $2{,}1\cdot10^{2}$; Eu^{154} – < $1\cdot10^{3}$; U^{235}–$6{,}5\cdot10^{4}$; U^{237} – $3{,}4\cdot10^{6}$; Pu^{239} – < $2{,}0\cdot10^{4}$; Pu^{241} – < $1\cdot10^{7}$; Am^{241} – < $2\cdot10^{3}$; Np^{239} – $1{,}4\cdot10^{4}$; Pa^{233} – $4{,}2\cdot10^{3}$; Pa^{234m} – $3{,}2\cdot10^{5}$.
Содержание стабильных примесей в реэкстракте урана определяли по ОСТ 95 10117. По этому критерию полученный урановый продукт удовлетворяет требованиям к плаву гексагидрата нитрата уранила марки "Н".

6.2 Очистка урана от технеция на операции аффинажа

Еще одним возможным объектом применения карбогидразида является очистка U от Tc путем восстановления Tc(VII) до неэкстрагируемого Tc(IV) на заключительной стадии экстракционной переработки ОЯТ. 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 карбогидразида в качестве реэкстрагента технеция проводили на модельных растворах. Экстракт U и Tc готовили в отдельном

аппарате при механическом перемешивании раствора 30 % ТБФ в *н*-додекане с водным раствором 1 моль/л HNO_3, содержащим пертехнетат аммония и нитрат уранила. Операцию реэкстракции проводили на блоке центробежных экстракторов ЭЦ-33. Схема потоков растворов приведена на рисунке 6.11, а в таблице 6.8 приведены их составы и скорости подачи.

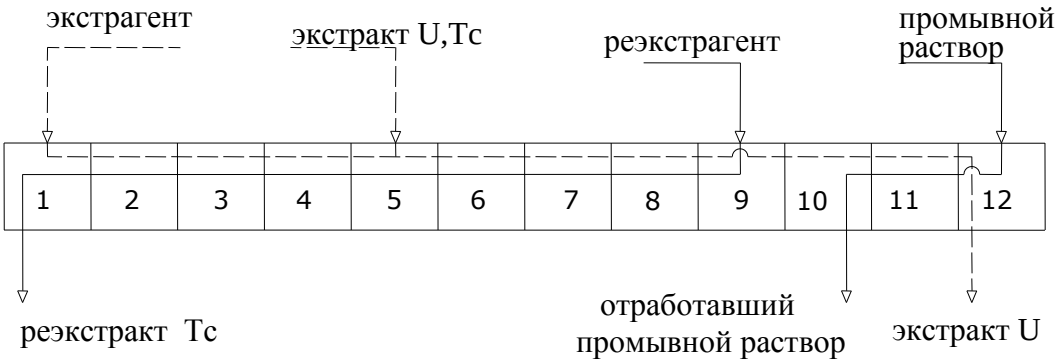


Рисунок 6.11 – Схема потоков на блоке экстракционного аффинажа урана

Таблица 6.8 − Составы и скорость потоков растворов на операции экстракционного аффинажа урана

Раствор	Состав раствора	Скорость потока, мл/ч
Экстрагент	30% ТБФ в н-додекане	50
Экстракт	30% ТБФ; 85 г/л U(VI); 30 мг/л Tc(VII); 0,08 моль/л HNO3	500
Реэкстрагент	0,2 моль/л $(NH_2NH)_2CO$; 0,25 моль/л HNO_3	33
Промывной раствор	0,2 моль/л $(NH_2NH)_2CO$; 10 г/л U(IV); 0,05 моль/л HNO_3	20

Результаты поступенчатого анализа содержания U и Tc в водной и органической фазах и концентрации HNO_3 в водной фазе приведены в таблице 6.9. Полученные данные показывают, что карбогидразид быстро переводит Tc в водную фазу, так что уже на одной ступени концентрация Tc в органической фазе уменьшается почти в 10 раз. Полнота реэкстракции технеция,

достигаемая на ступенях от 1 до 9, где действует карбогидразид, достаточно велика - остаточная концентрация Тс в органической фазе на 9-й ступени составляет 0,5 мг/л. После дополнительной промывки фазы ТБФ раствором U(IV) в смеси с карбогидразидом на ступенях 10-12 концентрация технеция еще более уменьшается и находится на пределе чувствительности его определения - менее 0,5 мг/л, т.е. менее 7 мг/кг U.

Как следует из таблицы 6.9, максимальная концентрация Тс в органической фазе регистрируется на ступени ввода экстракта и она постепенно снижается от ступени к ступени по мере его контактирования с раствором карбогидразида. Интересно, что положение максимума концентрации Тс совпадает с положением максимума концентрации HNO_3 и близко к положению максимума [U(VI)]. Это может указывать на то, что накопление Тс на блоке обусловлено соэкстракцией Тс(VII) с U(VI) [103].

Таблица 6.9– Распределение компонентов в водном растворе по ступеням (КГ – карбогидразид)

Номер ступени	[КГ], моль/л	[U], г/л		[Тс], мг/л		[HNO_3], моль/л
		Водн.	Орг.	Водн.	Орг.	
1	0,03	—	—	365	1,4	0,45
2	0,07	—	—	381	2,9	0,63
3	0,087	—	—	427	3,4	1,0
4	0,084	<10	25	466	5,4	1,14
5	0,095	48,5	84	594	29,6	1,2
6	0,15	102	87,5	288	3,2	0,71
7	0,18	122	91	64	1,0	0,34
8	0,18	132	87,5	13	0,7	0,12
9	0,18	99	72	1,6	0,5	0,19
10	0,087	83	78	3,5	-	0,36
11	0,087	70	76	0,7	-	0,52
12	0,087	53	69	<0,5	<0,5	0,60

Судя по величине коэффициента распределения технеция на 1-й ступени (0,0038), в водном растворе на выходе из экстракционного блока он полностью находится в практически неэкстрагируемой форме, вероятно Tc(IV), поскольку для Tc(VII) коэффициент распределения в системе с 30 % ТБФ при кислотности 0,5 - 1 моль/л HNO_3 в >100 раз выше (~0,5 при 30-35 °C) [104].

Следует отметить существенное уменьшение концентрации карбогидразида (на ~70 %) на ступенях с 5 по 1. Поскольку именно на этих ступенях сосредоточена основная масса технеция, то можно предположить, что это снижение связано с его каталитическим действием на окисление карбогидразида азотной кислотой, как и в случае гидразина [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных в диссертации исследований позволяют сделать вывод, что карбогидразид может рассматриваться как один из потенциальных кандидатов в качестве восстановителя ионов Pu и Np в водной технологии переработки ОЯТ.

Полученные кинетические данные указывают на то, что карбогидразид, в отличие от большинства других замещенных гидразинов, при умеренной кислотности (до ~2 моль/л HNO_3) быстро восстанавливает не только Np(VI) до Np(V), но и Pu(IV) до Pu(III), в том числе в двухфазных экстракционных системах с ТБФ Это позволяет применять карбогидразид для реэкстракции Pu и Np из растворов ТБФ в экстракционных аппаратах с коротким временем контакта фаз (центробежных экстракторах, ЦБЭ), что имеет существенное значение, учитывая общую тенденцию к повышению выгорания ядерного топлива. В статических экспериментах показано, что в оптимальных условиях ([HNO]≤1 моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2-1 моль/л) степень реэкстракции Pu карбогидразидом из растворов 30 % ТБФ в разбавителе isopar-M превышает 99 %. Полнота реэкстракции Pu возрастает при добавлении к раствору карбогидразида аминоуксусной кислоты (глицина).

Следует отметить, что карбогидразид эффективен также и для реэкстракции Tc из растворов ТБФ благодаря восстановлению Tc(VII) до неэкстрагируемой формы Tc(IV). Степень реэкстракции Tc карбогидразидом из растворов 30 % ТБФ в разбавителе isopar-M достигает 80 % даже при высоком отношении объемов органической и водной фаз (n = 30). Как и в случае с Pu, введение глицина в состав реэкстрагирующего раствора приводит к повышению полноты реэкстракции Tc (коэффициент распределения Tc уменьшается в 1,5-6 раз при концентрации глицина 0,1-0,5 моль/л). Следует подчеркнуть, что все приведенные выше результаты получены с использованием растворов карбогидразида, не содержащих солеобразующих антинитритов (гидразина), предохраняющих восстановленные формы Pu и Np

от окисления азотистой кислотой, т.е. карбогидразид выполняет одновременно с функцией восстановителя также и функцию стабилизатора.

При повышении кислотности (>3 моль/л HNO_3) и температуры (>35 °С) карбогидразид восстанавливает Np(V) до Np(IV), причем скорость этого процесса ускоряется с ростом кислотности и в присутствии ионов технеция и железа. В этих условиях становится возможным применение карбогидразида для стабилизации валентной пары Pu(III)-Np(IV), которую можно использовать для экстракционного разделения Pu и Np. Экспериментально показано, что при [HNO_3]=3 моль/л и 50 °С в присутствии коррозионных количеств ионов железа (50 мг/л) Pu(IV) и Np(VI) восстанавливаются на 97-98 % соответственно до Pu(III) и Np(IV), которые не меняют своей валентности при последующей выдержке в течение не менее 70 ч при комнатной температуре.

Карбогидразид устойчив в растворах азотной кислоты, в том числе при высокой ее концентрации (не менее 7 моль/л) и высокой температуре (до 90 °С). Скорость окисления карбогидразида увеличивается в присутствии ионов технеция, однако он более устойчив к окислению азотной кислотой в этих условиях, чем традиционный стабилизатор - гидразин, по крайней мере в области кислотности (менее 3 моль/л HNO_3), используемой на операции восстановительной реэкстракции Pu и Np. Среди продуктов реакции карбогидразида в рабочей области температуры (до ~ 40 °С) не обнаружено азотистоводородной кислоты.

Возможность применения карбогидразида для реэкстракции Pu и Np при отделении его от U из растворов ТБФ продемонстрирована в экспериментах, выполненных на лабораторной экстракционной установке с использованием реальных растворов от переработки ОЯТ ВВЭР-1000. Операции восстановительной реэкстракции проводились как в центробежных экстракторах, так и в новом типе аппарата - массообменном аппарате (сепараторе) с насадкой из металлосферического порошка из нержавеющей

стали, ранее успешно примененном для очистки U от Pu [98]. В опыте на ЦБЭ отношение потоков фаз было *n*=10, при этом водный реэкстракт содержал ~ 10 г/л Pu, а коэффициент очистки U от Pu составил $7{,}4 \cdot 10^4$, который сопоставим по величине с тем, который достигается при использовании в качестве реэкстрагента растворов урана(IV), содержащим гидразин как стабилизатор. В опыте с сепаратором использовали карбогидразид в смеси с аминоуксусной кислотой, которая по данным статических экспериментов позволяет более полно перевести Pu и Tc в водную фазу. В этом варианте на операции восстановительной реэкстракции величина *n* поддерживалась равной 20, что позволило подучить реэкстракт, содержащий 23,5 г/л плутония.

На блоке ЦБЭ в эксперименте на модельных растворах карбогидразид испытан для очистки U от Tc в условиях цикла аффинажной очистки урана. При этом получен реэкстракт урана, содержащий 0,5 мг/л технеция (7 мг/кг U).

Полученные результаты использованы при разработке исходных данных для новых производств, создаваемых на ФГУП «ГХК» [107, 114].

ВЫВОДЫ

1 Исследованы свойства карбогидразида $(NH_2NH)_2CO$ и возможность его применения в процессах водной переработки ОЯТ как восстановителя ионов Pu, Np и Tc в водных азотнокислых растворах и в двухфазных экстракционных системах с трибутилфосфатом (ТБФ).

2 Впервые изучена кинетика окисления карбогидразида с азотной кислотой. Найдено, что в интервале $[HNO_3]$=3-7 моль/л кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$-d[(NH_2NH)_2CO]/dt=k_1[(NH_2NH)_2CO]\cdot[HNO_3]^{3,6}$$

при 70 °C и

$$-d[(NH_2NH)_2CO]/dt=k_2[(NH_2NH)_2CO]\cdot[HNO_3]^{2,9}$$

при 90 °C. Средние значения констант скорости при указанных температурах составляют $k_1=(1,34\pm0,06)\cdot10^{-5}$ $л^{3,6}/моль^{3,6}\cdot ч$ и $k_2=(6,65\pm0,23)\cdot10^{-4}$ $л^{2,9}/моль^{2,9}\cdot ч$. Из зависимости скорости от температуры в интервале 70-95 °C в 7 моль/л растворе HNO_3 определена величина энергии активации реакции, равной (124±16) кДж/моль. Показано, что ионы Fe(III) и особенно Tc(VII) при их концентрации 0,001моль/л ускоряют реакцию между $(NH_2NH)_2CO$ и HNO_3.

3 Оценена сравнительная устойчивость карбогидразида и нитрата гидразина в растворах HNO_3. Расчет по кинетическим уравнениям для реакций этих соединений с азотной кислотой с показывает, что в среде 7 моль/л HNO_3 при 90 °C карбогидразид окисляется в ~7 раз медленнее, чем гидразин. Экспериментально установлено, что в присутствии ионов технеция ($1,6\cdot10^{-3}$ моль/л) карбогидразид существенно устойчивее гидразина при $[HNO_3]\leq$ 3 моль/л, примерно так же устойчив, как и гидразин, в области $[HNO_3]$=3-5 моль/л и менее устойчив при $[HNO_3]>\sim5$ моль/л (при температуре 35 °C). Сделан вывод, что при кислотности вплоть до ~5 моль/л HNO_3 карбогидразид не требует введения антинитрита-стабилизатора (гидразина) в азотнокислых растворах, содержащих ионы технеция.

4 Впервые изучена кинетика восстановления Pu(IV) карбогидразидом в водном азотнокислом растворе. Показано, что в интервале $[HNO_3]$=0,5-2 моль/л и $[(NH_2NH)_2CO]$=0,05-0,2 моль/л скорость реакции описывается уравнением

$$-d[Pu(IV)]/dt=k[Pu(IV)][(NH_2NH)_2CO]/[HNO_3]^3$$

где k=(0,84±0,09) моль^2/л^2 · мин при 16 °С. Из зависимости k от температуры в интервале от 10 до 25 °С определена энергия активации реакции, равная (79±17) кДж/моль. На основании сравнения полученных кинетических результатов с аналогичными данными для других замещенных гидразинов сделан вывод, что карбогидразид является одним из наиболее кинетически эффективных восстановителей Pu(IV) среди соединений этого класса.

5 Впервые изучено восстановление Np(VI) в водном растворе. Установлено, что при невысокой кислотности ($[HNO_3]$ ~ 1 моль/л) и температуре (~ 25 °С) конечной формой нептуния является Np(V), причем переход Np(VI) в Np(V) происходит с высокой скоростью. Оценена величина константы скорости реакции между Np(VI) и карбогидразидом, равная ~ 50 л/моль·мин при 25 °С и $[HNO_3]$=1 моль/л. С ростом концентрации HNO_3 и температуры происходит дальнейшее восстановление Np(V) до Np(IV), которое ускоряется ионами Fe и Tc(VII) и протекающее по кинетическому уравнению 1-го порядка относительно Np(V) с константой скорости, равной $1,8\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$ при $[HNO_3]$=3 моль/л, $[(NH_2NH)_2CO]$=0,2 моль/л и 35 °С.

6 Исследована возможность использования карбогидразида для подготовки валентных пар Pu и Np. Экспериментально показано, что при $[HNO_3]$=3 моль/л и температуре 50 °С в присутствии небольших количеств ионов Fe (~50 мг/л) карбогидразид стабилизирует валентную пару Pu(III) - Np(IV), устойчивую при длительной выдержке при комнатной температуре.

7 Исследована реэкстракция плутония и технеция из растворов 30% ТБФ в разбавителе isopar-M водными растворами карбогидразида. Установлено, что степень реэкстракции Pu резко уменьшается с ростом

кислотности и увеличивается с ростом концентрации карбогидразида и температуры, а также в присутствии урана(VI). При невысокой кислотности (0,25 - 0,5 моль/л HNO_3) для полной реэкстракции плутония достаточно, чтобы концентрация восстановителя была 0,2-0,4 моль/л при температуре раствора от 20 до 35 °С; при большей кислотности ([HNO_3]=1 моль/л) целесообразно увеличить концентрацию карбогидразида до 0,5-1 моль/л и осуществлять процесс при повышенной температуре (35-50°С). Максимальная полнота реэкстракции плутония, превышающая 99 %, достигается при [HNO_3]<1 моль/л, [$(NH_2NH)_2CO$] до 1 моль/л и температуре от 20 до 50 °С. Введение в реэкстрагирующий раствор аминоуксусной кислоты (глицина), NH_2CH_2COOH, увеличивает полноту реэкстракции плутония.

Найдено, что применение карбогидразида позволяет при невысокой кислотности (менее 1 моль/л HNO_3) и температуре 30-35 °С реэкстрагировать более 80 % технеция из растворов 30% ТБФ при высоком отношении объемов фаз (О:В=30). В присутствии глицина (0,1-0,5 моль/л) полнота реэкстракции технеция увеличивается в 1,5- 6 раз и в оптимальных условиях составляет 99,8 % (при О:В=1).

8 На противоточной лабораторной установке центробежных экстракторов с использованием модельных растворов выполнены эксперименты по экстракционной очистке U от Tc на операции аффинажа урана с применением карбогидразида как реэкстрагента технеция. Продемонстрирована эффективность очистки U от Tc на этой операции с получением конечного продукта урана с содержанием Tc менее 7 мг/кг U.

9 На противоточной лабораторной установке центробежных экстракторов на растворах от переработки облученного топлива ВВЭР-1000 в показана возможность применения карбогидразида для реэкстракции Pu и Np из растворов 30 % ТБФ в разбавителе isopar-M применительно к операциям отделения U от Pu и Np в условиях 1-го экстракционного цикла. Получены реэкстракты плутония с его содержанием до 10 г/л при степени

концентрирования, равной 10, и коэффициенте очистки U от Pu на этой операции, равном $7{,}4 \cdot 10^4$.

10 На противоточной лабораторной установке центробежных экстракторов на растворах от переработки облученного топлива ВВЭР-1000 выполнены эксперименты по реэкстракции Pu и Np из растворов 30 % ТБФ в разбавителе isopar-M с использованием реэкстрагента, содержащего карбогидразид с добавкой аминоуксусной кислоты (глицина) на операции концентрирующей реэкстракции плутония (при отношении потоков органической и водной фаз, равном 20) в массообменном сепараторе с насадкой из металлосферического порошка из нержавеющей стали на операции отделения U от Pu и Np в 1-м цикле экстракции. Показана возможность получения реэкстрактов с содержанием Pu более 20 г/л (степень концентрирования 20) и коэффициенте очистки U от Pu на этой операции, равном $2{,}5 \cdot 10^5$.

11 Результаты работы, в том числе полученные в ходе испытаний процессов восстановительной реэкстракции Pu и Np на реальном (облученном) топливе, использованы при разработке новых инновационных технологий переработки ОЯТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копырин, А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива [Текст] / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. – 576 с.

2. Машкин, А.Н. Распределение технеция по технологическим потокам схемы Пурекс завода РТ-1 [Текст] / А.Н. Машкин, К.К. Корченкин, Н.А. Светлакова // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 1. – С.34-40.

3. Зильберман, Б.Я. Развитие Пурекс-процесса для переработки высоковыгоревшего топлива АЭС в замкнутом ЯТЦ с точки зрения локализации долгоживущих радионуклидов [Текст] / Б.Я. Зильберман // Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – № 1. – С.3-15.

4. Проблемы обращения с отработанным ядерным топливом в России и перспективы их решения [Текст] / Ю.С. Федоров, Б.Я. Зильберман, А.С. Алой и др. // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – №3. – С.12-24.

5. Development of uranium crystallization system in NEXT reprocessing process [Текст] / K. Ohyama, K. Nomura, T. Washiya, [etc.] / Proc. «GLOBAL’2007». – Boise, Idaho (USA), Sept. 9-13, 2007. – P.1461-1466.

6. Development of hybrid reprocessing technology based on solvent extraction and pyrochemical electrolysis [Текст] / K. Mizuguchi, K. Fuse, Sh. Kanamura, [etc.] / Proc. «GLOBAL’2009». – Paris, France, Sept. 6-11, 2009. – Paper № 9173.

7. Combined (pyro + hydro) technology of FNR SNF reprocessing [Текст] / V. Volk, A. Shadrin, S. Veselov, [etc.] / Proc. «GLOBAL’20011». – Makuhari, Japan. Dec. 11-16, 2011. – Paper № 386756.

8. Марченко, В.И. Химико-технологические аспекты применения редокс-реагентов для стабилизации валентных форм Pu и Np в процессах водной переработки ОЯТ [Текст] / В.И. Марченко, К.Н. Двоеглазов, В.И. Волк // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С.289-302.

9. Косяков, В.Н., Применение электрохимических методов для решения отдельных задач водной переработки ОЯТ [Текст] / В.Н. Косяков, В.И. Марченко // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С.289-300.

10. Промышленная проверка разрушения азотистоводородной кислоты на заводе РТ-1 [Текст] / Е.Г. Дзекун, А.Н. Машкин, В.П. Потапов, Б.Я.

Зильберман / Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб., 28 ноября-1 декабря 2000 г. – С.172.

11. Garraway, J. The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid [Текст] / J. Garraway, P. Wilson // J. Less-Common Met. – 1984. – V. 97. – № 2. – P.191-203.

12. Машкин, А.Н. Исследование нестабильностей операции восстановительного разделения урана и плутония в Пурекс-процессе при переработке ОЯТ ВВЭР-440 на заводе РТ-1 [Текст] / А.Н. Машкин, Е.М. Беляев / Пятая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2006»: Тез. докл. Дубна, 23-27октября 2006 г. Озерск: ФГУП ПО «Маяк», 2006. – С.198-199.

13. Марченко, В.И. Кинетика взаимодействия ионов плутония с четырехвалентным ураном в азотнокислом растворе. I. Восстановление Pu(IV) [Текст] / В.И. Марченко, В.С. Колтунов // Радиохимия. – 1974. – Т. 16. – № 4. – С.486-492.

14. The kinetics and mechanism of the reduction of neptunium(VI) ions by uranium(IV) ions in nitric acid [Текст] / V.S. Koltunov, R.J. Taylor, V.I. Marchenko, [etc.] // Radiochim. Acta. – 2002. – V. 90. – № 5. – P.259-265.

15. Двоеглазов, К.Н. Кинетика и механизм окисления урана(IV) азотной и азотистой кислотами в растворах 30 % -ного трибутилфосфата [Текст] / К.Н. Двоеглазов, В.И. Марченко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – М., 2002. – вып. 2 (60). – С.158-159.

16. Роль ионов технеция в окислительно-восстановительных процессах технологии облученного топлива [Текст] / В.С. Колтунов, В.И. Марченко, А.С. Никифоров и др. // Атомная энергия. – 1986. – Т.60. – № 1. – С.35-41.

17. Колтунов, В.С. Кинетика восстановления актиноидов гидроксиламином III. Восстановление плутония(Ш) в азотнокислом растворе [Текст] / В.С. Колтунов, Г.И. Журавлева // Радиохимия. – 1978. – Т. 20. – № 1. – С.94-101.

18. Baron, P. The development of a purification plutonium cycle in centrifugal contactors [Текст] / P. Baron, B. Dinh, B. Mauborge / Proc. «ATALANTE’2000». – Avignon, France, Oct. 9-13, 2000. – Paper № 01.04.

19. Ананьев, А.В. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии технологии ядерного топливного цикла [Текст] / А.В. Ананьев, И.Г. Тананаев, В.П. Шилов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С.1132-1155.

20. Ананьев, А.В. Реакции ионов актинидов в присутствии биметаллических катализаторов [Текст] /А.В. Ананьев, М.С. Тюменцев, Б.Г. Ершов / Седьмая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012». Тез. докл. г. Димитровград, 15-19 окт. 2012 г. – Димитровград, ООО «ВДВ «ПАК», 2012. – С.6.

21. Марченко, В.И. Состояние и перспективы разработок электрохимических методов в технологии регенерации отработавшего ядерного топлива [Текст] / В.И. Марченко // Атомная техника за рубежом. – 1987. – Т. 62. – № 2. – С.88-90.

22. Sasaki, S. A new partitioning method of actinide elements with a photochemical technique [Текст] / S. Sasaki, Y. Wada, H. Tomiyashi / Proc. «GLOBAL'97». – Yokohama, Japan. V.2. – P.1484-1489.

23. Application of power ultrasound in radichemistry [Текст] / Ph. Moisy, L. Venault, S. Nikitenko, [etc.] / Proc. «RECOD'98». – Nice, France, Oct. 25-28, 1998. V. 2. – P.822-826.

24. Sze, Y.K. Oxidation of Pu(III) by nitric acid in tri-n-butylphoshpate solutions. Part II. Chemical methods for the suppression of oxidation to improve plutonium separation in contactor operation [Текст] / Y.K. Sze, J.A. Gosselin // Nuclear Technology. – 1983. – V. 63. – № 3. – P.431-441.

25. Колтунов, В.С. Кинетика восстановления нептуния гидразином II. Восстановление Np(VI) до Np(V) в азотнокислой среде [Текст] /В.С. Колтунов, М.Ф. Тихонов // Радиохимия. – 1973. – Т.15. – № 2. – С.194-199.

26. Колтунов, В.С. Кинетика восстановления плутония гидразином II. Восстановление Pu(IV) [Текст] / В.С. Колтунов, Г.И. Журавлева // Радиохимия. – 1974. – Т.16. – № 1. – С.84-88.

27. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. Реакция между Np(VI) и метилгидразином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1987. – Т.29. – № 2. – С.155-160.

28. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. III. Восстановление Pu(IV) метилгидразином и катализ реакции ионами Mo(VI) [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Г.И. Журавлева // Радиохимия. – 1989. – Т.31. – № 1. – С.50-55.

29. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. IV. Восстановление Np(VI) диметилгидразином [Текст] / В.С.

Колтунов, С.М. Баранов, М.Ф. Тихонов // Радиохимия. – 1989. – Т.31. – № 2. – С.28-34.

30. Koltunov, V.S. Kinetics and mechanism of redox reactions of Np and Pu ions with several organic reductions // Nuclear science and technology. – supply. 3. – 2002, November. – P.347-350.

31. Kinetic and Solvent Extraction Studies of the Selective Reduction of Np(VI) by New Salt-Free Reducing Agents [Текст] / R.J. Taylor, I. May, V.S. Koltunov, [etc.] // Radiochim. Acta. – 1998. – V. 81. – № 3. – P.149-146.

32. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. II. Реакции Np(VI) с этильными производными [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, М.Ф. Тихонов // Радиохимия. – 1989. – Т.31. – № 1. – С.45-50.

33. Баранов, С.М. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. VII. 2-оксиэтилгидразин [Текст] / С.М. Баринов, В.С. Колтунов // Радиохимия. – 1991. – Т. 33. – № 4. – С.58-66.

34. Баранов, С.М. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. VI. Этиловые эфиры гидразинмуравьиной и гидразинуксусной кислот [Текст] / С.М. Баринов, В.С. Колтунов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1991. – Т. 33. – № 2. – С.51-58.

35. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. XIV. Гидразинопропионитрил [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Э.А. Межов, В.Г. Пастущак // Радиохимия. – 2000. – Т.42. – № 2. – С.117-120.

36. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. XI. Восстановление Np(VI) трет-бутилгидразином [Текст] / В.С. колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1993. – Т.35. – № 3. – С.25-30.

37. Колтунов, В.С. Кинетика восстановления Pu(IV) трет-бутилгидразином [Текст] / В.С. Колтунов, В.Г. Пастущак, Г.В. Колтунов // Радиохимия. – 2006. – Т.48. – № 4. – С.311-314.

38. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. V. Восстановление Np(VI) аллил-, формил- и ацетилгидразином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, М.Ф. Тихонов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1989. – Т. 31. – № 2. – С.34-40.

39. Баранов, С.М. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. X. Восстановление Np(VI) изопропилгидразином [Текст] / С.М.

Баринов, В.С. Колтунов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С.20-24.

40. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. XII. Реакция между Np(VI) и фенидгидразином [Текст] /В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С.31-38.

41 Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. VIII. Реакция Np(VI) с ароматическими производными [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов // Радиохимия. – 1991. – Т.33. – № 5. – С.91-99.

42. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ [Текст] / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – Изд. Московского Университета. – 1961. – 551 с.

43. Колтунов, В.С. Органические производные гидразина и гидроксиламина в будущей технологии переработки облученного ядерного топлива [Текст] /В.С. Колтунов, С.М. Баранов // Радиохимия. – 1993. –Т. 35. – № 6. – С.11-21.

44. Koltunov, V.S. Stabilization of Pu and Np valences in Purex process: problems and outlook [Текст] / V.S. Koltunov, V.I. Marchenko / Proc. «RECOD’98». – Nice, France, Oct. 25-28, 1998. – V. 1. – P.425-431.

45. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидразина. XVIII. Реакция между Np(V) и оксиэтилгидразином [Текст] /В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Г.В. Колтунов // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С.150-153.

46. Ban, Y. Morita Reduction kinetics of Pu(IV) and Np(VI) by N,N-dimethylhydrazine, and its potential application in nuclear fuel reprocessing [Текст] / Y Ban, T. Asakura // Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 2 009. – V. 279. – № 2. – P.423-429.

47. Naggar, H.A., A kinetic investigation of non-catalysed reduction of NpO2+ by hydrazine [Текст] / H.A. Naggar, D. Gourisse, M.S. Masoud // Radiochimica Acta. – 1982. – V. 31. – №1-2. – P.51-55.

48. Влияние некоторых восстановительных и комплексообразующих реагентов на экстракционное поведение технеция в системе ТБФ-HNO3 [Текст] / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, О.В. Тугарина и др. // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – №3. – С.219-224.

49 Пат. 2307794 Российская Федерация, МПК C01 G 56/00, C 22B 60/04. Способ очистки плутония от урана [Текст] / Рамазанов Л.М., Ровный С.И.,

Глаголенко Ю.В., Суслов А.П., Баторшин Г.Ш., Рябов Б.И., Елсуков С.Н., Перминов А.Н., Антаков Г.М., Брыкалов В.М., Абрамов А.А., Балакин И.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк» (RU); – № 2005131676/15; заявл. 12.10.2005; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. – 6 с.: ил.

50. Колтунов, В.С. Кинетика восстановления актиноидов гидроксиламином I. Восстановление нептуния(VI) в азотнокислом растворе [Текст] /В.С. Колтунов, М.Ф. Тихонов // Радиохимия. – 1977. – Т. 19. – № 5. – С.611-619.

51. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина V. Восстановление Np(VI) N-метилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова, М.П. Шаповалов // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С.71-78.

52. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина III. Реакция между Pu(IV) и N-метилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С.54-62.

53. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина II. Реакция Np(VI) с N,N-диметилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова, Е.В. Абрамина // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С.49-53.

54. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина IV. Реакция Np(VI) с Реакция между Pu(IV) и N,N-диметилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, М.П. Шаповалов // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С.63-70.

55. The kinetics of the reduction reaction of plutonium(IV) by N,N-dimethylhydrazine [Текст] / Y. Chen, H. Tang, J. Liu, H. He // Radioanalitical and Nuclear Chemistry – 2001. – V. 289. – № 1. – P.41-47.

56. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина VI. Реакция между Np(VI) и N,N-диэтилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова, Е.В. Абрамина // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С.79-84.

57. Zhang, A. Hydroxylamine derivatives in PUREX process. III. The kinetics of oxidation-reduction reaction between N,N-diethylhydroxylamine and

neptunium(VI) [Текст] / A. Zhang, Y. Liu // Radioanalitical and Nuclear Chemistry/ – 2000. – V. 245. – № 2. – P.357-361.

58. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина I. Реакция между Pu(IV) и N,N-диэтилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, М.П. Шаповалов // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С.85-92.

59. Hydroxylamine derivative in PUREX process. Part IV. A study on the kinetics of the oxidation-reduction reaction between N,N-diethylhydroxylamine and plutonium(IV) [Текст] / A. Zhang, J. Hu, X. Zhang, [etc.] // Radioanalitical and Nuclear Chemistry – 2002. – V. 252. – № 3. –P.565-571.

60 Pat. US 6444 182 B1 United States, Int.CI. B 01D 11/00. Nuclear fuel reprocessing with hydrophilic substituted hydroxylamines [Текст] / S.M. Baranov, V.S. Koltunov, R.J. Taylor, I. May; № 09/613660; publication date 11.07.2000; date of patent 03.09.2002.

61. Колтунов, В.С. Кинетика реакций ионов Np и Pu с производными гидроксиламина I. Реакция Np(VI) с изопропилгидроксиламином [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, Т.П. Жарова // Радиохимия. – 1993. – Т.35. – № 4. – С.42-48.

62. Qualitative and quantitative analysis of the light hydrocarbons produced by radiation degradation of N,N-diethylhydroxylamine [Текст] / J. Wang, B. Bao, M. Wu, [etc.] // Radioanalitical and Nuclear Chemistry – 2004. – V. 262. – № 2. – P.4351-4353.

63 Gowland, R. Kinetic and product studies on the decomposition of hydroxylamine in nitric acid [Текст] / R Gowland, G. Stedman // Inorganic Nuclear Chemistry – 1981. –V. 43. – № 11. – P.2859-2862.

64. Стабилизация плутония в четырехвалентном состоянии гидроксиламином в азотнокислых растворах [Текст] / В.И. Марченко, Г.И. Журавлева, К.Н. Двоеглазов, О.А. Савилова // Химическая технология – 2007. – Т.8. – № 7. – С.318-323.

65. The application of N,N-diethylhydroxylamine as reductant for the separation of plutonium from uranium [Текст] / J. Liu, H. He, H. Tang, Y. Chen // Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 2011. – V. 288. – № 2. – P.351-356.

66. Hui, W. The distribution of technetium in partition step of advanced Purex process based on organic reagents [Текст] / W. Yan, L. Fang / Int. Conf

«ATALANTE-2012». – Le Corum Montpellier, France, Sept. 2-7, 2012. Book of Abstracts, – P.278.

67. Zhang H. Adjustment of valence state of Pu and Np in nitric solution containing N,N-hydroxylamine and monomethylhydrazine by electrolysis [Текст]/ H. Zhang, G. Ye, H. Cong, [etc.]/ Proc. «GLOBAL'2011». – Makuhari, Japan. – Paper № 465979.

68. Hydroxylamine derivative in PUREX process. I. Study on the kinetics of redox reaction between N,N-diethylhydroxylamine and nitrous acid [Текст] / A. Zhang, J. Hu, X. Zhang, F. Wang // Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 1998. – V. 230. – № 1-2. – P.235-239.

69. Li, G. Study on mechanism for oxidation of N,N-dimethylhydroxylamine by nitrous acid [Текст] / G. Li, H. He // Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 2011. – V.287. – № 3. – P.673-678.

70. Hydroxylamine derivative in PUREX process. Part V. Single - stage reduction extraction and back extraction of neptunium with N,N-diethylhydroxylamine [Текст] / A. Zhang, J. Hu, X. Zhang, F. Wang // Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 1998. – V. 253. – № 1. – P.107-113.

71. Шилов, В.П. Кинетика восстановления Np(VI) ацетоксимом в хлорнокислом растворе [Текст] / В.П. Шилов, Н.Н. Крот, Е.С. Степанова // Радиохимия. – 1976. – Т.18. – № 2. – С.355-359.

72. Acetaldoxime – a promising reducing agent for Pu and Np ions in the Purex process [Текст] / V.S. Koltunov, RJ. Taylor, S.M. Baranov, [etc.] / Proc. «ATALANTE-2000». – Avignon, France, 24-26 Oct. 2000. – Paper 01-06.

73. Колтунов, В.С. Кинетика восстановления Np(VI) бутанальоксимом [Текст] /В.С. Колтунов, С.М. Баранов, В.Г. Пастущак // Радиохимия. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С.301-304.

74 Колтунов, В.С. Кинетика восстановления Pu(IV) бутанальоксимом [Текст] / В.С. Колтунов, С.М. Баранов, В.Г. Пастущак // Радиохимия. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С.305-307.

75. Synthesis of dihydroxyurea and its application to the U/Pu split in the PUREX process [Текст] / T. Yan, W. Zheng, G. Ye, [etc.] / Proc. «GLOBAL'2009». – Paris, France, Sept. 6-11, 2009. – Paper № 9523.

76. The reduction of Np(VI) and Np(V) by dihydroxyurea and its application to the U/Np separation in the PUREX process [Текст] / T.H. Yan, W.F. Zheng, C. Zuo, [etc.] // Radiochimica Acta. – 2010. – V. 98. – №1. – P.35-38.

77. The Route of Np in the U/Pu Separation Using Dihydroxyurea as Reductant [Текст] / T. Yan, W. Zheng, G. Ye, [etc.] / Proc. «GLOBAL’2011». – Makuhari, Japan, Dec. 11-16, 2001. – Paper № 391241.

78. Предварительное исследование возможности использования дигидроксимочевины в цикле очистки плутония [Текст] / Сянь Лян, Янь Тайхон, Чжен Вейфан и др. // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С.320-322.

79. Pat. US 4659551 United States, Int.CI. C01G 56/00. Process for separation of neptunium from an organic phase in the recovery of irradiated fuel and/or fertile materials [Текст] / Kolarik, Z., Schuler R.; № 649009; publication date 10.09.1984; date of patent 21.04.1987.

80. Экстракционное поведение технеция и нептуния при переработке ядерного топлива [Текст] / Г. Учияма, Т. Асакура, С. Хотоку и др. // Радиохимия. – 2000. – Т.42. – № 6. – С.488-492.

81. Advanced technologies for long-lived nuclides separation in reprocessing [Текст] / G. Uchiyama, H. Mineo, H. Asakura, S. Hotoku / Proc. «GLOBAL’2001». – Paris, France. Sept. 9-13, 2001. – Paper 012.

82. An advanced aqueous reprocessing process for the next generations nuclear fuel cycle [Текст] / H. Mineo, H. Asakura, S. Hotoku, [etc.] / Proc. «GLOBAL’2003». – USA, New Orleans. Nov. 11-20, 2003. – P.1250-1255.

83. Пат. 2012075 Российская Федерация, МПК G21F 9/06. Способ переработки облученного топлива АЭС [Текст] / Зильберман Б.Я., Машкин А.Н., Нардова А.К., Сытник Л.В., Федоров Ю.С., Дзекун Е.Г., Родченко П.Ю., Стариков В.М.; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение «Радиевый институт» им.В.Г.Хлопина (RU) – № 5042613/25; заявл.14.05.1992; опубл. 30.04.1994, Бюл. №4. – 9 с.: ил.

84. Chung, D.Y. The reduction of Np(VI) by acetohydroxamic acid in nitric acid solution [Текст] / D.Y. Chung, E.H. Lee / Proc. «Actinide’2005». – Manchester, UK, July 4-8, 2005. Final Program and Abstracts. – Paper № 5P 26.

85. Влияние ацетогидроксамовой кислоты на поведение четырехвалентных актинидов при экстракции ТБФ [Текст] / Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров, Л.В. Сытник и др. // Химическая технология. – 2000. – № 6. – С.16-21.

86. Paulenova , A. Speciation of plutonium and other metals under UREX process conditions [Текст] / A. Paulenova, P.Tcac / Proc. «GLOBAL’2007». – Boise, Idaho, USA. Sept. 9-13, 2007. – P.723-727.

87. Controlling neptunium and plutonium within single cycle solvent extraction flowsheet for advanced fuel cycle [Текст] / J. Birkett, M. Carrot, O. Fox, [etc.] // Nucl. Sci. and Techn. – 2007. – V. 44. – № 3. P.337-343.

88. Kurzer, F. Chemistry of carbohydrazide and thiocarbohydrazide [Текст] / F. Kurzer, M. Wilkinson // Chemical Review. – 1970. – №1. – P.111-149.

89. Калиниченко, И.И. Комплексные соединения хлоридов РЗЭ с карбогидразидом [Текст] / И.И. Калиниченко, М.Г. Иванов, Н.М. Титов // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т.29. – №4. – С.926-928.

90. Иванов, Н.М. Электронные спектры и параметры химической связи карбогидразидных комплексов никеля (II) [Текст] / Н.М. Иванов, И.И. Калиниченко // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т.26. – № 2. – С.411-413.

91. Иванов, Н.М. Синтез и изучение координационных соединений платины (II) и палладия (II) [Текст] / Н.М. Иванов, И.И. Калиниченко // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т.29. – № 5. – С.1237-1240.

92. Иванов, Н.М. Комплексные соединения Mn, Fe, Co и Zn [Текст] / Н.М. Иванов, И.И. Калиниченко // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29. – № 8. – С.2010-2014.

93. Колтунов, В.С. Кинетика реакций актиноидов [Текст] /В.С. Колтунов. – М., Атомиздат, 1974. – 312 с.

94. Колтунов, В.С. Кинетика окисления гидразина азотистой кислотой [Текст] / В.С. Колтунов, В.И. Марченко // Журнал неорганической химии. – 1966. – Т. 7. – № 2. – С.224-229.

95. Колтунов, В.С. Кинетика окисления гидразина азотной кислотой в водном растворе [Текст] / В.С. Колтунов, В.А. Никольский, Ю.П. Агуреев // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3. – № 6. – С.877-881.

96. Колтунов, В.С. Кинетика реакций актиноидов с аскорбиновой кислотой VI Восстановления Np(V), катализируемое ионами плутония. Реакция между Np(V) и Pu(III) в азотнокислом растворе [Текст] / В.С. Колтунов, М.Ф. Тихонов, К.М. Фролов // Радиохимия. – 1981. – Т.23. – № 4. – С.559-566.

97. Особенности движения двухфазного потока в зернистом слое сепаратора [Текст] / В.И. Волк, С.Н. Веселов, А.А. Жеребцов, Д.В. Зверев // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 5. – С.425-427.

98. Особенности массообмена при движении двухфазного потока в зернистом слое сепаратора [Текст] / В.И. Волк, С.Н. Веселов, А.А. Жеребцов, В.Н. Рубисов // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 5. – С.428-432.

99. Машкин, А.Н. Изучение влияния добавки комплексообразователя на восстановительных операциях Пурекс-процесса [Текст] / А.Н. Машкин, О.В. Тугарина // Научная сессия МИФИ-2004, Москва, 2004: Сб. науч. трудов. Изд. МИФИ. – Т.9. – 2004. – С.158-159.

100. Поведение плутония и нептуния в азотнокислых растворах, содержащих гидразин и ионы технеция [Текст] / В.И. Марченко, Г.И. Журавлева, К.Н. Двоеглазов, О.А. Савилова // Хим. технология. – 2008. – Т.9. – № 2. – С.61-67.

101 Влияние комплексообразующих реагентов (ДТПА и щавелевой кислоты) на экстракционное поведение технеция в системе ТБФ - $N_2H_5NO_3$ - HNO_3 [Текст] / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, О.В. Тугарина и др. // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 2. – С.150-154.

102. Nakahara, M. Extraction and stripping of actinide elements with changes in supply flow rate and nitric acid concentration using centrifugal contactors in single cycle solvent extraction system [Текст] / M. Nakahara, K. Nomura // Chemical Engineering Science. – 2011. – V. 66. – P.740-746.

103. Coextraction of uranium and technetium in TBP-systems [Текст] / T. Jassim, J. Lilijenza, R. Lundqvist, G. Persson // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1984. – V. 2. – № 3. – P.405-419.

104. Pruett, D.J. The solvent extraction behavior of technetium. Part 1. The nitric acid tri-n-butylphosphate system // Radiochimica Acta. – 1981. – V.28. – № 3. – P.153-157.

105. Окисление карбогидразида азотной кислотой [Текст] / В.Н. Алексеенко, В.И. Волк, В.И. Марченко и др. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 2. – С.139-142.

106. Восстановление Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом в азотнокислом растворе [Текст] / В.И. Волк, В.И. Марченко, К.Н. Двоеглазов и др. // Радиохимия. – 2012. – Т.54. – № 2. – С.133-138.

107. Исходные данные для разработки аппаратурно-технологической схемы базовой технологии переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на ОДЦ (ФГУП «ГХК»), инв. ФГУП «НПО РИ» №3547-ИКТ, 2011.

108. Пат. 2431896 Российская Федерация, МПК G21C 19/46. Способ регенерации отработанного ядерного топлива и получения смешанного U-Pu оксида [Текст]/ Барон П., Динх Б., Масон М., Дрэн Ф., Эмен Ж.-Л.; заявитель и патентообладатель КОММИССАРИАТ А Л`ЭНЕРЖИ АТОМИК (FR),

АРЕВА НС (FR) – № 2008151145/07; заявл.23.05.2007; опубл. 20.10.2011, Бюл. №29.

109. Оптимизационные решения в экстракционной переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ОДЦ ФГУП «ГХК» [Текст] / В.И. Волк В.И., К.Н. Двоеглазов, С.Н. Веселов и др. / Научно-техническая конференция «Обращение с отработавшим ядерным топливом в России»: Сборник докладов. Железногорск, ФГУП «ГХК», 24-25 окт.2012 г. – Красноярск: Поликор, 2012. – С.124-133.

110. 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., Волк В.И., Веселов С.Н., Двоеглазов К.Н.; заявитель – ФГУП «ГХК».

111. 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., Двоеглазов К.Н., Жеребцов А.А., Зверев Д.В., Кривицкий Ю.Г., Алексеенко В.Н., Третьяков А.А.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (RU) – № 2010126924/07; заявл.01.07.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. №1.

112. 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., Двоеглазов 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 Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (RU) –
№ 2010151278/05; заявл.15.12.2010; опубл. 27.06.2012, Бюл. №18. – 8 с.: ил.

113. Пат. 2410774 Российская Федерация, МПК G21C 19/46. Способ реэкстракции плутония из органического раствора трибутилфосфата [Текст] /

Волк В.И., Двоеглазов 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 Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»; патентообладатели Российская Федерация, Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (RU) – № 2009114114/07; заявл.13.04.2009; опубл. 27.01.2011, Бюл. №29.

114. Исходные данные на проектирование участка переочистки плутония, инв. ОАО «ВНИИНМ» №200/1847 ДСП от 05.09.2013. – 41с.