

УДК 669.054.8:669.27/.29

Колобов Герман Александрович <sup>(1)</sup>, профессор, кандидат технических наукПечерица Александр Константинович <sup>(2)</sup>, директорБубинец Алексей Вадимович <sup>(1)</sup>, аспирантПрохорова Анастасия Дмитриевна <sup>(3)</sup>, магистрант

## РЕЦИКЛИНГ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

<sup>(1)</sup> Запорожская государственная инженерная академия<sup>(2)</sup> ООО «ПГС Энергия», г. Запорожье<sup>(3)</sup> Карагандинский государственный технический университет, Республика Казахстан

Дана краткая характеристика радиоактивных металлов и приведены основные виды вторичного сырья этих металлов. Рассмотрены технологии переработки отработанного ядерного топлива и некоторых видов отходов атомного производства, включая процессы получения из них радионуклида молибден-99.

Ключевые слова: радиоактивные металлы, вторичное сырье, переработка, отработанное ядерное топливо, радионуклид молибден-99

*Введение.* К радиоактивным металлам относятся химические элементы, все изотопы которых являются радиоактивными. В эту подгруппу редких металлов входят технеций, полоний, франций, радий, актиний, торий, протактиний, уран и так называемые заурановые элементы. Из всех радиоактивных металлов только франций, полоний, радий, торий и уран являются естественными (природными) радиоактивными элементами, а все остальные – искусственные, полученные в результате ядерных реакций.

В предыдущих публикациях [1,2] были рассмотрены технологии извлечения радиоактивных металлов из следующих видов вторичного сырья: стружка урана, уран-молибденовая композиция, топливовыделяющие элементы, покрытые сплавом «магний-бериллий», уранфторсодержащие отходы, растворы, содержащие америций. В настоящем сообщении сделан обзор новых (2016-2018 г.г.) публикаций, посвященных, в основном, переработке отработанного ядерного топлива и получению радионуклида молибден-99.

*Отработанное ядерное топливо (ОЯТ).* Методы переработки ОЯТ атомных электростанций можно классифицировать на водные и неводные [3,4]. В настоящее время в промышленном масштабе реализована только гидрометаллургическая технология переработки ОЯТ тепловых реакторов, так называемый PUREX-процесс, в основе которого лежит жидкостная экстракция с использованием трибутилфосфата (ТБФ). Плутоний, выделяемый при переработке, может быть использован в виде МОХ-топлива: смеси  $UO_2$ - $PuO_2$ . Такое топливо наиболее эффективно

использовать в реакторах на быстрых нейтронах, что способствует созданию замкнутого ядерного топливного цикла на базе реакторов на быстрых нейтронах.

PUREX-процесс, использующий 30 %-ый раствор ТБФ в парафине в качестве экстрагента, по данным авторов работы [5], обеспечивает извлечение в первом экстракционном цикле урана, плутония, нептуния и технеция и отделение нептуния и технеция от плутония с потоком урана и окончательной очисткой урана и плутония от примесей в аффинажных циклах. В энергетических реакторах типа PWR и BWR выгорание ОЯТ возрастает с 0,5 до 70 ГВт·сут./т ТМ, вследствие чего увеличивается содержание в нем трансурановых элементов и продуктов деления, часть которых экстрагируется ТБФ, а другие (молибден, цирконий, барий) склонны к осадкообразованию при растворении ОЯТ и упаривании.

Те же авторы сообщают о разработке технологической схемы первого экстракционного цикла переработки ОЯТ с использованием 50 %-го раствора ТБФ в изопарафиновом разбавителе, включающей в себя, как и в предыдущем случае, выделение в отдельную фракцию трансплутониевых (ТПЭ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов [6]. В качестве высаливателя при экстракции ТПЭ и РЗЭ применяли нитрат трехвалентного железа концентрации до 2 моль/л или нитрат аммония концентрации до 6 моль/л. При проверке технологии на реальном высокоактивном рафинате от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000 трансплутониевые элементы были извлечены за два контакта на 99,9 % и успешно реэкстрагированы.

Авторами двух предыдущих работ запатентована экстракционная смесь и способ извлече-

ния ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината переработки ОЯТ [7]. Экстракционная смесь содержит фосфорорганический экстрагент в полярном растворителе, а способ включает совместное извлечение ТПЭ и РЗЭ вышеуказанной смесью, промывку экстрагента от примесей и рекстракцию. Способ может сочетаться с дополнительным разделением ТПЭ и иттриевых РЗЭ путем использования в качестве экстрагента в отдельном цикле сильной фосфорорганической кислоты или ее циркониевой соли.

Процедура применения экстракционных процессов на Сибирском химическом комбинате описана в работе [8] и включает выбор экстрагента, расчет процесса экстракции и выбор оборудования. Указывается, что на стадиях аффинажа природного урана при переработке ОЯТ, обогащенного ядерного горючего и сбросных урансодержащих растворов наиболее применимы нейтральные экстрагенты.

Перспективы переработки ОЯТ на основе сплава «уран-торий» рассмотрены в работе [9]. Экстракцию  $Th^{4+}$ ,  $U^{6+}$  и ионов сопутствующих металлов из азотнокислых растворов выполняли дигексилоптанамином (ДГОА) и ТБФ, при этом использовали смоделированные отходы и коммерческие растворители *Solvesso 100* и *Shellsol D70*.

Для выделения из радиоактивных остатков тория и РЗМ был опробован экстрагент *Cyanex 572*, растворенный в керосине [10]. Емкость экстрагента составила для тория и РЗМ 0,3 и 1,0 моль/л соответственно. Наиболее полное разделение тория и РЗМ было достигнуто за десять стадий экстракции – рекстракции.

Способ переработки облученного ядерного горючего, предложенный в работе [11], включает автоклавное растворение ОЯТ в азотной или соляной кислоте при температуре 400-500 °С и давлении 30-40 МПа. При этом лантаноиды (*Ce*, *Pr*, *Tb*, *Nd*, *Sm*) не образуют оксидов и остаются в растворе, а твердые частицы оксидов урана  $U_3O_8$  и  $UO_3$  могут быть использованы для производства смешанного оксидного ядерного горючего.

Проблеме переработки ОЯТ электрохимическим методом с применением процесса *FFC Cambridge* посвящена работа [12]. В применении к ОЯТ данная технология выглядит как изготовление из отработавших оксидов радиоактивных металлов катодных брикетов и их электрохимическое восстановление до металлов, которые легче разделить по сравнению с применяемыми пирометаллургическими методами отделения урана от плутония и церия. Такие исследования

выполняли в расплаве  $CaCl_2$  при температуре 810 °С и расплаве  $LiCl-CaCl_2$  при температуре 600 °С.

При переработке ОЯТ цезий из него извлекают методами соосаждения с солями железа, никеля, цинка или аммония, а также сорбции и экстракции. Наиболее селективными экстрагентами для извлечения цезия являются растворы макроциклических полиэфиров (краун-эфиров) в органических растворителях. Для усовершенствования экстракционных процессов в работе [13] предложена новая активирующая добавка –  $(CF_3SO_2)_2NSi$ , которая позволяет извлекать цезий с достаточно высокими коэффициентами распределения из нейтральных растворов.

Для извлечения америция из отработанного ядерного топлива и его очистки от плутония и урана в патенте [14] предложено использовать электролиз в расплавленных хлористых солях с жидкими электродами из кадмия или висмута. Выход америция составил 99,5 %. После сепарации америция жидкий катод возвращали на электролиз.

*Другие виды отходов.* Отработанные уран-циркониевые ТВЭЛы содержат, наряду с ураном и цирконием, алюминий и кремний. Основными операциями технологии извлечения урана, предложенной в работе [15], являются: фрагментирование отходов до размера кусков 20-40 мм, окисление фрагментов на воздухе при температуре 1000-1250 °С в течение 8-10 ч и обработка окисленных фрагментов 3-6 N азотной кислотой при отношении Т:Ж = 1:(3-6), температуре 70-90 °С в течение 4-6 ч. Высокотемпературное окисление приводит к образованию оксидов  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  в кислотоустойчивой модификации, а уран при этом сохраняет способность растворяться в азотной кислоте. Нитратный урансодержащий раствор, ввиду малого содержания в нем циркония, алюминия и кремния, может быть переработан, минуя экстракцию, путем однократного пероксидного осаждения. Технология обеспечивает извлечение урана более чем 98 %, при этом нерастворенный остаток содержит менее 0,5 мас. % урана и может быть переведен в категорию низкоактивных радиоактивных отходов. Эта технология запатентована авторами как способ переработки уран-циркониевых отходов в виде ТВЭЛов [16].

Технология переработки цирконийсодержащего промпродукта уранового производства представлена в работе [17] и включает следующие переделы: отмывку циркониевого концентрата растворами соды и серной кислоты в режиме рН, поэтапное выщелачивание обогащен-

ного циркониевого концентрата серной кислотой, осаждение гидроксида циркония, сушку и прокалку осадка с получением диоксида циркония (более 90 %  $ZrO_2$ ), содержащего, %: 67,1 Zr и 0,001 U. Полученный технический диоксид циркония по содержанию основного вещества может быть использован для приготовления порошков марки ДЦ согласно ТУ 342-2000, которые применяют для плазменного напыления теплозащитных покрытий в авиационной и ракетно-космической технике.

Способ извлечения рения из урансодержащих растворов, по патенту [18], включает сорбцию рения слабоосновным наноструктурированным ионитом на стиролакрилатной матрице, содержащим функциональные группы циклогексилamina в количестве 1,9-3,0 мг-экв/г. Техническим результатом является повышение селективности извлечения рения по отношению к урану и сокращение количества стадий «сорбция-десорбция» при очистке элюированных растворов рения от урана.

Способ выделения америция из жидких радиоактивных отходов состоит из следующих переделов: совместная экстракция америция и РЗМ из азотнокислого радиоактивного раствора раствором нейтрального органического экстрагента в полярном фторорганическом растворителе, промывка насыщенной металлами органической фазы и селективная реэкстракция америция, позволяющая отделить его от всех редкоземельных металлов в одном экстракционном цикле [19]. В качестве экстрагента использовали тетраалкиламид дигликолевой кислоты, а в качестве реэкстрагента – раствор следующего состава, г/л: 5-20 комплексона, 5-60 азотсодержащей органической кислоты, 60-240 высаливателя.

*Получение радионуклида молибден-99.* Радионуклид молибден-99 относится к радиофармацевтическим препаратам и является материнским радионуклидом для зарядки генераторов технеция-99m. Его получают при облучении мишеней с высокообогащенным ураном (ВОУ). В работе [20] обсуждается проблема перевода действующего производства Мо-99 на низкообогащенный уран (НОУ). После рассмотрения щелочной и кислотной схем переработки облученных мишеней было выяснено, что рациональной альтернативой при переходе к НОУ-мишеням является растворение облученных мишеней в азотной кислоте с последующим прямым извлечением Мо-99 из раствора сорбцией на оксиде алюминия.

Изучение режимов сорбционного выделения Мо-99 из раствора на оксиде алюминия выполняли в работе [21]. Полученные результаты свидетельствуют о малой чувствительности системы к присутствию ионов  $Al^{3+}$ , но в то же время эффективность сорбции молибдена существенно зависит от кислотности раствора и скорости пропускания раствора через слой сорбента.

Способ экстракционного выделения Мо-99 из облученного высокообогащенного уран-алюминиевого композита, по патенту [22], включает его растворение в азотной кислоте в присутствии ртути. Затем осуществляют осаждение йодида ртути в присутствии восстановителя, восстановление в протоке железа (III) до железа (II). Далее выполняют совместную экстракцию молибдена и урана в непрерывном режиме с использованием синергетной (эквимольной) смеси ТБФ и Д2ЭГФК, промывку экстракта концентрированной азотной кислотой, разделение молибдена и урана сильноокислым раствором пероксида водорода с замывкой реэкстракта от урана обратным экстрагентом и реэкстракцию урана раствором смеси ДТПА и метиламинкарбоната. Процесс выполняют в центробежных экстракторах в циклическом режиме с возвратом реэкстракта молибдена в зону экстракции и его расщипкой по окончании партии исходного раствора. Техническим результатом является превышение коэффициента извлечения молибдена величины 90 %, а коэффициент очистки молибдена от радионуклидов составляет более  $10^5$ .

В процессе производства Мо-99 образуются твердые отходы, содержащие уран. Для извлечения урана в работе [23] отходы растворяли в азотной кислоте, затем образовавшийся  $UO_2^{2+}$  экстрагировали ТБФ, причем в водную фазу добавляли ацетогидроксамовую кислоту для предотвращения экстракции плутония и продуктов деления. Из органической фазы реэкстрагировали ~99 %  $UO_2^{2+}$  0,5 М водным раствором карбоната аммония. При низких концентрациях  $UO_2^{2+}$  в растворе достаточно одной стадии экстракции, тогда как при высоких концентрациях  $UO_2^{2+}$  требуется две и более стадий.

*Заключение.* Из отработанных изделий и отходов атомной промышленности (материалов и растворов) могут быть получены радиоактивные и другие металлы. При переработке отработанного ядерного топлива и других видов отходов для извлечения из них урана, тория, плутония, технеция, америция, редкоземельных элементов, цезия, циркония и рения используются гидрометаллургические технологии, в основном, жидко-

стная экстракция, а также кислотное растворение, химическое осаждение, сорбция на ионообменных смолах и электролиз в расплавленных солях. Для получения радионуклида молибден-

99 из урансодержащих азотнокислых растворов применяют сорбцию на оксиде алюминия и экстракцию (совместно с ураном).

### Библиографический список

1. **Колобов, Г. А.** Извлечение редкоземельных и радиоактивных металлов из вторичного сырья [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, Ю. В. Мосейко // Теория и практика металлургии. – 2013. – № 5-6. – С. 110-115.
2. **Колобов, Г. А.** Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные) [Текст] / Г. А. Колобов. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2016. – 244 с.
3. **Балихин, А. В.** О переработке отработавшего ядерного топлива [Текст] / А. В. Балихин, О. Э. Барковская / Деп. в ВИНТИ РАН 09.10.2017. – № 123-В2017. – 12 с.
4. **Балихин, А. В.** О состоянии и перспективах развития методов переработки отработавшего ядерного топлива. Обзор [Текст] / А. В. Балихин // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 1. – С. 71-87.
5. **Галецкий, Н. Д.** Варианты разделения технеция и нептуния в первом цикле экстракционной переработки ОЯТ АЭС с высоким выгоранием [Текст] / Н. Д. Галецкий, Б. Я. Зильберман, Ю. С. Федоров и др. / 5-я междунар. конференция-школа по химической технологии (ХТ16). Волгоград, 16.05-20.05.2016. – С. 454-457.
6. **Камаева, Е. А.** Экстракция редкоземельных и трансплутониевых элементов растворами трибутилфосфата для фракционирования долгоживущих радионуклидов [Текст] / Е. А. Камаева, Н. Д. Галецкий, А. А. Наумов, Б. Я. Зильберман / 7-я научно.-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли : тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2017. – С. 171-174.
7. **Пат. 2623943 Российская Федерация, МПК С 22 В 60/02 (2006.01), С 22 В 59/00 (2006.01), С 22 В 3/38 (2006.01).** Экстракционная смесь для извлечения ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината переработки ОЯТ АЭС и способ ее применения [Текст] / Патентообладатель НПО «Радиевый ин-т», Н. Д. Галецкий, Б. Я. Зильберман и др. – № 2016103546. – Заявл. 03.02.2016, опубл. 29.06.2017.
8. **Алимпиева, Е. А.** Экстракционные процессы в производстве атомного комплекса [Текст] / Е. А. Алимпиева, В. П. Пишулин / Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий : материалы конференции. – Северск, 10.04-14.04.2017. – С. 54.
9. **Prabhu, D. R.** Role of diluents in the comparative extraction of Th(IV), U(VI) and other relevant metal ions by DHOA and TBP from nitric acid media and simulated wastes: Reprocessing of U-Th based fuel in perspective [Text] / D. R. Prabhu, A. Sengupta, M. S. Murali, P. N. Pathak // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 158. – P. 132-138.
10. **Wang, Y.** Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex 572 a new extractant [Text] / Y. Wang, C. Huang, F. Li etc. // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 158-164.
11. **Hwang, D.** Studies on supercritical hydrothermal syntheses of uranium and lanthanide oxide particles and their reaction mechanisms [Text] / D. Hwang, T. Tsukahara, K. Tanaka etc. // J. Nucl. Mater. – 2015. – Vol. 466. – P. 134-141.
12. **Stevenson, A. J.** Development of a Novel Electrochemical Pyroprocessing Methodology for Spent Nuclear Fuels [Text] / A. J. Stevenson // Nottingham: Univ. – 2016. – 338 p.
13. **Стрельникова, А. М.** Экстракционное извлечение цезия краун-эфирами в присутствии активирующих добавок [Текст] / А. М. Стрельникова // Конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли : тезисы докладов. – Москва, 26.05-27.05.2015. – С. 31-32.
14. **Пат. 1122325 ЕПВ, МПК7 С22 В60/02, G 21 С 19/48, Euratom 2920 Luxembourg.** Electrefining of americium [Текст] / C. Pernel, L. Koch, T. Koyama. – № 00101954.6. – Заявл. 01.02.2000, опубл. 08.08.2001.
15. **Алхимов, Н. Б.** Извлечение урана из ядерных материалов в виде невостребованных уран-циркониевых твэлов [Текст] / Н. Б. Алхимов, В. П. Исаков, Д. В. Стефановский, А. С. Черкасов / 5-я междунар. конференция-школа по химической технологии (ХТ16). – Волгоград, 16.05-20.05.2016. – С. 365-366.
16. **Пат. 2613352 Рос. Федерация, МПК G21 С19/44 (2006. 01), G 11 F 9/14 (2006.01).** Способ переработки уран-циркониевых отходов [Текст] / Патентообладатель НИИ НПО «ЛУЧ», Н. Б. Алхимов, В. П. Исаков и др. – № 2016113719. – Заявл. 11.04.2016, опубл. 16.03.2017.
17. **Юлусов, С. Б.** О переработке цирконийсодержащих отходов уранового производства [Текст] / С. Б. Юлусов, Т. Ю. Суркова, А. П. Дуленин / Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья : материалы конференции. – Екатеринбург, 17.12-19.12.2017. – С. 127-131.
18. **Пат. 2627838 Рос. Федерация, МПК С22 В61/00 (2006. 01), С 22 В 3/24 (2006. 01), С 22 В 60/02 (2006. 01).** Способ извлечения урана из урановых растворов [Текст] / Патентообладатель РХТУ, И. Д. Трошкина, Н. В. Балановский, И. А. Ванин и др. – № 2016110588. – Заявл. 23.03.2016, опубл. 11.08.2017.

19. Пат. 2603405 Рос. Федерация, МПК C22 B60/02 (2006.01), C22 B59/00 (2006.01), C22 B3/26 (2006.01). Способ выделения америция из жидких радиоактивных отходов и отделения его от редкоземельных элементов [Текст] / Патентообладатель Росатом, ВНИИИМ, М. Ю. Аляпышев, В. А. Бабаин, Е. В. Кенф и др. – № 2015117911/02. – Заявл. 13.05.2015, опубл. 27.11.2016.
20. Черноокая, Е. В. Проблемы конверсии производства радионуклида молибден-99 на низкообогащенный уран [Текст] / Е. В. Черноокая, Р. А. Кузнецов // Научные исследования и технологические разработки в обеспечении развития ядерных технологий нового поколения : тезисы докладов. – Димитровград, 2016. – С. 107.
21. Комарова, А. В. Сорбционное извлечение радионуклида молибден-99 из раствора [Текст] / А. В. Комарова, В. Г. Бондарева, Е. В. Черноокая и др. // Научные исследования и технологические разработки в обеспечении развития ядерных технологий нового поколения : тезисы докладов. – Димитровград, 2016. – С. 109.
22. Пат. 2545953 Рос. Федерация, МПК C22 B34/34 (2006.01), C 22 B 3/40 (2006.01). Способ извлечения молибдена-99 из раствора облученных урановых мишеней [Текст] / Патентообладатель ПО «Маяк», НПО «Радиевый ин-т», С. В. Баранов, Г. Ш. Баторшин, К. В. Бугров и др. – № 2013130120/02. – Заявл. 01.07.2013, опубл. 10.04.2015.
23. Fourie, M. M. Uranium recovery from simulated molybdenum-99 production residue using non-dispersive membrane based solvent extraction [Text] / M. M. Fourie, W. C. M. Hunter, D. J. van der Westhuizen, H. M. Krieg // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 330-333.

**Колобов Герман Александрович**, кандидат технічних наук, професор кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Україна, Запоріжжя). E-mail: kolobovgerman@rumbler.ru

**Печериця Олександр Костянтинович**, директор ВАТ «ПГС-Енергія» (Україна, Запоріжжя). E-mail: 15pak93@mail.ru

**Бубінець Олексій Вадимович**, аспірант кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Україна, Запоріжжя). E-mail: admin@zgia.zp.ua

**Прохорова Настасія Дмитрівна**, магістрант кафедри нанотехнологій і металургії, Карагандинський державний технічний університет (Казахстан, Караганда). E-mail: kargtu@kstu.kz

### РЕЦИКЛІНГ РАДІОАКТИВНИХ МЕТАЛІВ З ВТОРИНОЇ СИРОВИНИ

Дано коротку характеристику радіоактивних металів і наведено головні види вторинної сировини таких металів. Розглянуто технології переробки відпрацьованого ядерного палива та деяких видів відходів атомного виробництва, які включають процеси отримання з них радіонуклідів молибден-99.

Ключові слова: радіоактивні метали, вторинна сировина, переробка. відпрацьоване ядерне паливо, радіонуклід молибден-99.

**Kolobov German**, candidate of technical sciences, Professor-Consultant of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy, (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: kolobovgerman@rumbler.ru

**Pecheritsa Alexander**, Director, LTD «PGS-Energy» (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: 15pak93@mail.ru

**Bubnets' Aleksey**, Aspirant of Metallurgical Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy, (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: admin@zgia.zp.ua

**Prokhorova Nastasia**, Postgraduate of Department of Nanotechnologies and Metallurgy. Karaganda State Technical University (Kazakhstan, Karaganda). kargtu@kstu.kz

### RECYCLING OF RADIOACTIVE METALS FROM SECONDARY RAW MATERIALS

A brief characteristic of radioactive metals is given and the main types of secondary raw materials of these metals are given. The technologies for reprocessing spent nuclear fuel and some types of nuclear waste, including the processes for obtaining molybdenum-99 radionuclide from them were considered.

Keywords: radioactive metals, secondary raw materials, reprocessing, waste nuclear fuel, molybdenum-99 radionuclide

Стаття надійшла до редакції 24.01.2019 р.  
Рецензент, проф. С.А. Воденніков

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>