

УДК 621.039.59:541.133

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА ВОДНЫМИ МЕТОДАМИ

Марченко В.И., Полунин А.К., Захаркин Б.С., Рубисов В.Н.
(ГНЦ РФ — ВНИИНМ им. А.А. Бочвара),
Дзекун Е.Г., Стариков В.М., Уфимцев В.П. (ПО «Маяк»)

Электрохимические методы как альтернатива традиционным химическим разрабатываются во многих странах для снижения содержания солей в жидких радиоактивных отходах и уменьшения объема последних при переработке отработавшего топлива [1—5]. Разработка электрохимических методов в России направлена на решение задач, связанных с регулированием валентного состояния U, Pu, Np, извлечением благородных металлов из водных рафинатов, удалением экологически опасных веществ из отходов радиохимического производства и др. В статье приводятся основные результаты исследований по применению электролиза в процессах восстановительной рекстракции плутония на стадии его отделения от урана и стабилизации Pu(IV) на стадии аффинажа.

Электрохимическое поведение ионов плутония и нептуния в растворах азотной кислоты. Реакции



обратимы на платиновом электроде, и потенциалы пар Pu(IV)/Pu(III) и Np(VI)/Np(V) в среде 1 М HNO₃ равны 0,91 и 1,11 В соответственно (здесь и далее потенциалы приводятся относительно нормального водородного электрода). При контролируемом потенциале платинового электрода обе реакции протекают по кинетическому уравнению первого порядка. В присутствии гидразина продуктом реакции (1) является Pu(III), однако в отсутствие гидразина при кислотности раствора [HNO₃] > 1 М Pu(III) окисляется в процессе поляризации до Pu(IV) под действием азотистой кислоты (оксид азота), образующейся при электрохимическом восстановлении азотной кислоты.

В отличие от реакций (1), (2) Pu(VI) и Np(V) восстанавливаются более сложным образом. В присутствии стабилизатора (сульфаминовой кислоты) при потенциале платинового электрода 0,6 В Pu(VI) восстанавливается до Pu(V) в растворах с низкой кислотностью (0,1 М) по реакции $\text{PuO}_2^{2+} + e \rightarrow \text{PuO}_2^+$. При [HNO₃] > 1 М происходит дальнейший переход Pu(V) в Pu(III) по механизму автокатализа, включающему реакции на электроде и в объеме раствора: $2\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$; $\text{PuO}_2^+ + \text{Pu}^{3+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{PuO}_2^+ + \text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+}$. Восстановление Np(V) в азотной кислоте также является автокаталитическим процессом, и его механизм не отличается от установленного ранее в растворе хлорной кислоты [6]: $\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Np}^{4+} + e \rightarrow \text{Np}^{3+}$; $\text{Np}^{3+} + \text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$, где медленной является первая стадия. Однако в отличие от хлорно-кислых сред, где конечным продуктом является Np(III), в растворах азотной кислоты часть нептуния находится в четырехвалентном состоянии из-за окисления Np(III) нитрат-ионами.

Окисление Pu(III) до Pu(IV) и Np(V) до Np(VI) по обратным реакциям (1), (2) легко протекает в потенциостатических условиях на электроде из платины в отсутствие гидразина, однако в присутствии гидразина для этого требуется его предварительное разрушение. Окисление гидразина



на платиновом электроде в среде 1 М HNO₃ начинается при потенциале 0,3 В (в неперемешиваемом электролите) и происходит по механизму, включающему медленную стадию: $\text{N}_2\text{H}_5^+ - 2e \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + 3\text{H}^+$, за которой следует быстрая реакция $\text{N}_2\text{H}_2 + 2e \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}^+$.

Разрушение гидразина эффективно реализуется и в гальваностатическом режиме электролиза в ячейке без диафрагмы, где наблюдаемый выход по току для реакции (3) может существенно превышать 100%. Гальваностатическое окисление Pu(III) в растворах азотной кислоты, содержащих гидразин, приводит помимо Pu(IV) к образованию и Pu(VI). Это обусловлено тем, что почти полное разрушение гидразина (до концентрации 10⁻⁵—10⁻⁶ М), являющееся необходимым условием для окисления всего Pu(III), происходит лишь после того, как на аноде достигается потенциал, при котором возможно протекание реакции $\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$. Переход Pu(IV) в Pu(VI), сопровождающийся изменением структуры иона плутония, происходит медленно, и поэтому содержание Pu(VI) в растворах после электролиза невелико (несколько процентов). В присутствии ионов тех же электрохимическое окисление Pu(III) ускоряется за счет каталитического действия этих ионов на реакцию между гидразином и азотной кислотой в растворе [7, 8].

Моделирование электрохимических процессов. Основное внимание при моделировании уделялось процессу восстановительной реэкстракции плутония на стадии его отделения от урана как ключевой операции экстракционной переработки отработавшего топлива. Нами разработана [9, 10] математическая модель процесса, в котором восстановитель (четырёхвалентный уран) электрохимически генерируется из U(VI) на ступенях экстракционного аппарата. В предлагаемой модели экстракционная ступень условно разбивается на три реакционных объема (смесительная камера, объемы водной и органической фаз в отстойной камере), каждый из которых моделируется как реактор идеального смешения. Модель учитывает взаимодействие в системе ТБФ в разбавителе/водный раствор $H_2O-HNO_3-HNO_2-N_2H_4-U(IV, VI)-Pu(III, IV)-Tc$ и количественно описывает электрохимическое восстановление U(VI) до U(IV) и разрушение гидразина в ячейке без диафрагмы, распределение компонентов экстракционной системы между органической и водной фазами уравнениями экстракционного равновесия, окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водной и органической фазах, а также в эмульсии этих фаз кинетическими уравнениями соответствующих реакций.

Модель позволяет рассчитывать стационарные режимы в аппаратах дискретного типа (смесителях-отстойниках, центробежных экстракторах) и использовалась для прогнозирования условий проведения электрохимической восстановительной реэкстракции плутония в производственных условиях.

Испытания электрохимических процессов на лабораторных и опытно-промышленных установках. Для проведения испытаний были разработаны следующие аппараты:

лабораторный электрохимический 16-ступенчатый смеситель-отстойник;

лабораторная электрохимическая пульсационная колонна;

проточный 3-секционный электролизер с пульсационным перемешиванием для водных растворов производительностью до 1 л/ч;

промышленный 6-ступенчатый электрохимический экстрактор.

Все перечисленные аппараты изготовлены из нержавеющей стали, не содержали диафрагм, электроды выполнены из титана (катод) и платинированного титана (анод).

Испытания на лабораторных установках, выполненные на модельных и реальных растворах отработавшего топлива, показали, что коэффициенты разделения урана и плутония при электрохимической восстановительной реэкстракции плутония составляют $\sim 10^4$ в случае смесителя-отстойника (при размещении электродов либо в смесительных, либо отстойных камерах) и $\sim 10^5$ — колонны. Размещение электродов в эмульсии водной и органической фаз по меньшей мере не ухудшает качества экстрагента (30%-ного ТБФ в н-парафине).

Испытания промышленного электрохимического экстрактора проводили на растворах урана для определения эффективности работы электродов и отработки систем управления и контроля за процессом электролиза. В ходе испытаний был также определен состав электролизных газов, % по объему: азот 50—60, кислород 30—40, водород 2—10 в зависимости от плотности тока.

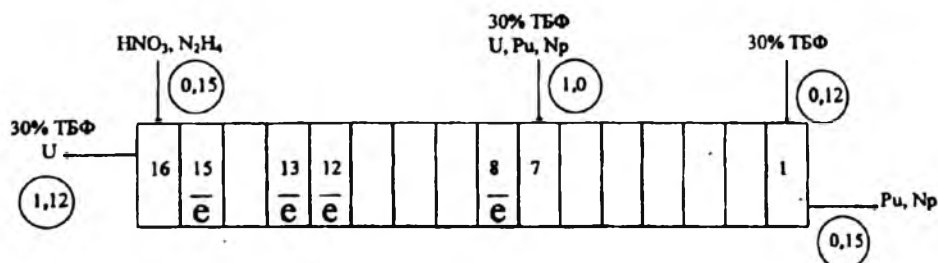
Окисление Pu(III) в проточном электролизере протекает почти полностью при кислотности водного раствора более 2 М HNO_3 и после экстракции на 12-ступенчатом смесителе-отстойнике раствором 30%-ного ТБФ содержание плутония в рафинате не превышает 0,5 мг/л. При кислотности 3—4 М HNO_3 и концентрации гидразина в исходном растворе $\sim 0,1$ М выделяющиеся при электролизе газы содержат азот и кислород, а также $\sim 20\%$ по объему закиси азота и $\sim 2\%$ по объему водорода. Следует отметить, что в отличие от модельных растворов, где часть плутония после электролиза находится в шестивалентном состоянии, электроокисление Pu(III) в реальных растворах от переработки топлива ВВЭР приводит к стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии.

Производственные испытания электрохимической восстановительной реэкстракции плутония. Их проводили на радиохимическом заводе ПО «Маяк» в условиях первого экстракционного цикла переработки топлива ВВЭР. Электроды были размещены в гидрозатворных камерах ступеней аппарата-реэкстрактора (рис. 1). На первом этапе испытаний (1984—1986 гг.) катоды были изготовлены из титана, аноды — из платинированного титана.

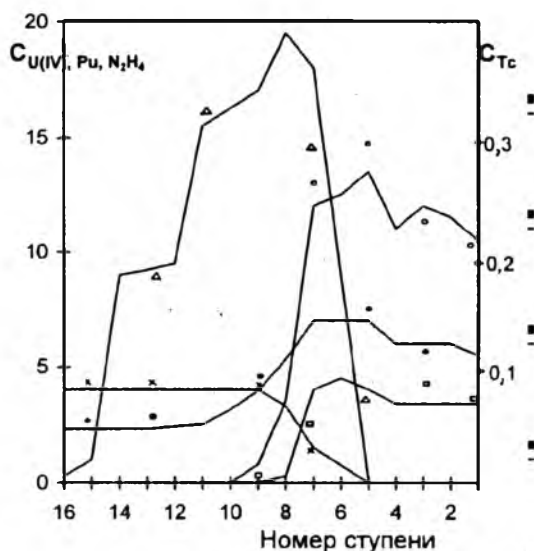
Длительная промышленная эксплуатация процесса показала его надежность и легкость в управлении, достигаемую путем изменения силы тока и/или числа электродов. Не возникало трудностей при переработке топлива выгоранием до 25 тыс. МВт·сут/т. При большем выгорании (> 30 тыс. МВт·сут/т) из-за высокого содержания технеция в топливе происходило значительное разрушение гидразина на ступенях 1—6, приводившее к повышенному накоплению плутония в этой части аппарата. Типичное распределение компонентов по ступеням промышленного электрохимического экстрактора показано на рис. 2, там же приведены профили концентрации, рассчитанные по разработанной нами модели.

Анализ водорода в газовой фазе в различных точках экстрактора, каньоне и коммуникациях показал, что разбавление электролизных газов компрессорным воздухом устойчиво обеспечивало безопасное содержание водорода, которое не превышало 0,4% по объему.

Скорость коррозии платинированных анодов, определенная весовым методом, составила 0,01—0,015 мм/год, катода и корпуса экстрактора из нержавеющей стали — 0,015 и 0,001—0,003 мм/год соответственно.



Р и с. 1. Схема потоков и размещение электродов в электрохимическом смесителе-отстойнике (e — электрохимические ступени; цифры в кружках — поток раствора в относительных единицах)



Р и с. 2. Расчетный (—) и экспериментальный профиль концентрации U(IV), г/л (Δ), Pu, г/л (□), HNO₃, М (●), Te, г/л (○), гидразина, М (×) по ступеням аппарата

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко В.И. Состояние и перспективы разработок электрохимических методов в технологии регенерации отработавшего топлива. — Атомная техника за рубежом, 1987, № 2, с. 3—11.
2. Schmieder H., Goldacker H. Technical scale electroredox equipment for the separation of plutonium. — In: Proc. ISEC'86, Munchen, FRG, 1986, v. 1, p. 117—129.
3. Ozawa M., Nemoto S., Ueda Y e.a. Salt-free purex process development. — In: Proc. RECOD'91, Sendai, Japan, 1991, v. 2, p. 729—731.
4. He Jianyu, Zhang Qingxuan, Luo Longjun, Tian Baosheng. Application of electro-reduction and oxidation technique in reprocessing of nuclear fuels in China. — Ibid., p. 698—703.
5. Kim K., Kim J. Aoyagi H., Yoshida Z. Kinetics of reduction of uranium(VI) to uranium(IV) at titanium electrode in nitric acid and hydrazine media. — J. Nucl. Sci. Technol., 1994, v. 31, № 4, p. 329—334.
6. Хайндмен Дж., Козн Д., Салливан Дж. — В сб.: Материалы Межд. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955 г. М.: Госхимиздат, 1958, т. 7, с. 427.
7. Колтунов В.С., Марченко В.И., Никифоров А.С. и др. Роль технеция в окислительно-восстановительных процессах технологии облученного топлива. — Атомная энергия, 1986, т. 6, вып. 1, с. 35—41.
8. Garraway J., Wilson P. The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid. — J. Less-Common Metals, 1989, № 2, p. 191—203.
9. Марченко В.И., Рубисов В.Н., Ревякин В.В., Шмидт В.С. Математическое моделирование процесса восстановительной рекстракции плутония четырехвалентным ураном в аппаратах дискретного типа. — Атомная энергия, 1987, т. 62, вып. 2, с. 88—90.
10. Марченко В.И., Рубисов В.Н., Колтунов В.С., Гомонова Т.В. Математическое моделирование восстановительной рекстракции плутония электрохимически генерируемым ураном (IV). — Там же, 1992, т. 67, вып. 5, с. 459—462.