

Радиохимические технологии с "естественной безопасностью" для переработки ОЯТ и фракционирования ВАО (РНФ № 20-63-46006)

Атомная энергетика является важнейшим альтернативным способом получения безуглеродной энергии. В мире сейчас работают АЭС с установленными мощностями 400 ГВт, что предотвращает выброс 2 млрд. тонн углекислого газа ежегодно (леса Земли ежегодно поглощают около 2,5 млрд. тонн CO₂). Развитие двухкомпонентной атомной энергетике с реакторами на тепловых и быстрых нейтронах позволит вовлечь в ядерный топливный цикл уран-238, запасов которого хватит на тысячи лет. Однако этот колоссальный потенциал атомной энергетике должен гарантировать экологическую защищенность за счет обеспечения естественной безопасности всех технологий, используемых в ядерном топливном цикле. В России уже строится реактор на быстрых нейтронах БРЕСТ со свинцовым теплоносителем, который обладает «естественной безопасностью». Этот термин означает, что в реакторе использованы такие материалы и такие технические решения, которые полностью исключают аварию с выходом радиоактивности за пределы АЭС. Напротив, переработка ОЯТ во всем мире по-прежнему базируется на потенциально опасном ПУРЭКС-процессе, основанном на экстракции урана и плутония трибутилфосфатом (ТБФ) из азотнокислых растворов ОЯТ. Контакт окислителя (азотная кислота) и горючего вещества (ТБФ в углеводородном растворителе) периодически приводит к тяжелым авариям. Последние примеры – взрывы на установках переработки ОЯТ на СХК (Томск-7) в 1993 году и в Хайдерабаде (Индия) в 2002 году. Кроме того, в результате ПУРЭКС-процесса накапливаются высокоактивные отходы (ВАО), которые сейчас подлежат прямому остекловыванию с последующим подземным захоронением. Такая технология переработки ОЯТ осложняет последующее фракционирование ВАО, в котором возможно извлечение ценных радионуклидов и отверждение ненужных фракций в высокоустойчивые матрицы. Гарантию безопасности, на наш взгляд, могут дать только такие радиохимические технологии переработки ОЯТ, в которых исключен контакт окислителя и горючего вещества, а образующиеся ВАО становятся перспективным источником получения целевых радионуклидов, необходимых в промышленности и науке. Целью настоящего проекта является создание научных основ альтернативных технологий переработки ОЯТ, включающих стадию фракционирования ВАО, обладающих «естественной безопасностью» за счет использования карбонатных сред, гарантирующих высокую эффективность и абсолютную взрыво-пожаробезопасность основных радиохимических операций. Принципиальная возможность создания радиохимических технологий, обладающих «естественной безопасностью», была показана нами в результате выполнения проектов РНФ 14-23-00188 «Разработка фундаментальных основ КАРБЭКС-процесса - нового способа переработки отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах» и 15-1320017 «Функционализированные каликсарены как экстрагенты для выделения долгоживущих радионуклидов из жидких щелочных высокоактивных отходов». В КАРБЭКС-процессе для растворения оксидов урана предложено использовать раствор карбоната натрия и пероксида водорода или перкарбоната натрия, избыток которых после растворения самопроизвольно разлагается, а для очистки урана от продуктов деления - экстракцию карбонатом метилтриоктиламмония с последующей твердофазной рекстракцией. Некоторые функционализированные гидроксикаликс[6,8]арены, как было установлено, способны эффективно извлекать из карбонатных сред цезий и америций. Однако ряд полученных ранее научных результатов носил фрагментарный характер, а некоторые предложенные подходы не были проверены на реальных объектах. Поэтому участниками настоящего проекта поставлена цель создать на основе полученных новых научных результатов создать эффективную и экологически

безопасную технологию переработки ОЯТ, включающую стадию фракционирования ВАО в карбонатных средах. Несомненными научными достижениями данного проекта станут: (1) созданные научные основы комплексной альтернативной технологии переработки ОЯТ и фракционирования ВАО в карбонатных средах; (2) экспериментальные данные о селективном выщелачивании урана из смешанных оксидов урана-плутония; (3) процесс осадительной безреагентной очистки урана в карбонатных средах (ОСКАР-процесс); (4) данные по экстракции основных компонентов карбонатных ВАО функционализированными каликс-аренами; (5) процессы экстракционного фракционирования карбонатного ВАО, включая разделение америция и кюрия; (6) экспериментальные данные о проверке радиохимических технологий с "естественной безопасностью" на образцах реальных ОЯТ и карбонатных ВАО. В результате выполнения проекта будет разработана и проверена на реальных продуктах альтернативная технология переработки ОЯТ и фракционирования ВАО, обладающая «естественной безопасностью» за счет использования карбонатных сред, гарантирующих высокую эффективность и абсолютную взрыво-пожаробезопасность основных радиохимических операций. В состав научного коллектива проекта входят ведущие и молодые ученые и специалисты - представители академической, вузовской и отраслевой науки из Санкт-Петербурга, Москвы, Озёрска и Владивостока, что перспективно в свете развития научной мобильности, формирования единой научной среды, обмена опытом и привития навыков внедрения научных разработок в сложном производстве.

1.5. Ожидаемые результаты и их значимость

До настоящего времени в мире не разработаны технологии, позволяющие безопасно и экономично перерабатывать ОЯТ. Из 300 тысяч тонн накопленных в мире ОЯТ ежегодно перерабатывается меньше 2 тыс. тонн, а единственная промышленная технология переработки ОЯТ базируется на опасном, сложном и дорогом ПУРЭКС-процессе, созданном для выделения высокочистого оружейного плутония. Разрабатываемые нами радиохимические технологии с "естественной безопасностью" будут обладать несомненными преимуществами: - абсолютная взрыво-пожаробезопасность и низкая коррозионная активность карбонатных сред, - невозможность выделения плутония в чистом виде, что полностью отвечает требованиям нераспространения, - возможность экономически обоснованной переработки ОЯТ РБМК и CANDU с выведением основной массы урана в форме низкоактивного продукта и сокращением объема высокоактивной фракции в десятки раз, - упрощение процесса фракционирования ВАО с выделением ценных радионуклидов и эффективным разделением америция и кюрия. В результате выполнения комплекса научно-исследовательских работ по данному проекту ожидается получение следующих новых результатов, перспективных для практического использования на радиохимических предприятиях: - экспериментально подтвержденные условия селективного выщелачивания урана и совместного извлечения всех актинидов из смесей их оксидов и из ОЯТ; - метод осадительной безреагентной очистки урана в карбонатных средах; - методы экстракционной очистки актинидов в карбонатных средах; - экспериментальные данные по экстракции основных компонентов карбонатных ВАО функционализированными каликс-аренами; - методы фракционирования карбонатных ВАО, включая выделение ценных радионуклидов и разделение америция и кюрия; - принципиальная технологическая схема процесса переработки ОЯТ и фракционирования ВАО в карбонатных средах; - экспериментальные данные о поведении целевых радионуклидов при переработке ОЯТ и фракционировании ВАО с использованием разработанных радиохимических технологий с "естественной безопасностью"; - все

разработанные научные новации будут апробированы на реальных объектах на ФГУП "ПО "Маяк" (ГК "Росатом") . Главными практическими результатами проекта станут апробированные на радиохимическом производстве экспериментальные данные, которые будут использованы в качестве научных основ при разработке альтернативных технологий переработки ОЯТ и фракционирования ВАО, обладающих «естественной безопасностью» за счет использования карбонатных сред, обеспечивающих абсолютную взрыво-пожаробезопасность технологических процессов.

4.4. Научная новизна исследований, обоснование достижимости решения поставленной задачи (задач) и возможности получения предполагаемых результатов

В проекте планируется получение новых научных результатов и технических решений, а именно: (1) научные основы комплексной технологии переработки ОЯТ и фракционирования ВАО в карбонатных средах; (2) экспериментальные данные о селективном выщелачивании урана из смешанных оксидов урана-плутония; (3) процесс осадительной безреагентной очистки урана в карбонатных средах; (4) данные по экстракции основных компонентов карбонатных ВАО функционализированными каликс-аренами; (5) процессы экстракционного фракционирования карбонатного ВАО, включая разделение америция и кюрия; (6) экспериментальные данные о проверке радиохимических технологий с "естественной безопасностью" на образцах реальных ОЯТ и карбонатных ВАО; (7) адаптация предложенных технологий на реальных объектах на ФГУП "ПО "Маяк". В результате выполнения проекта будет разработана и проверена на реальных продуктах альтернативная технология переработки ОЯТ и фракционирования ВАО, обладающая «естественной безопасностью» за счет использования карбонатных сред, гарантирующих абсолютную взрыво-пожаробезопасность основных радиохимических операций. Достижимость поставленных задач подтверждается многолетним опытом научного коллектива в области проведения научно-исследовательских работ, а также высоким уровнем знаний и квалификацией специалистов. До начала работ по проекту нами был выполнен цикл исследований, подтверждающих принципиальную возможность использования карбонатных сред для переработки ОЯТ и ВАО. Полученные результаты отражены в опубликованных статьях и в отчетах по проектам РНФ 14-23-00188 «Разработка фундаментальных основ КАРБЭКС-процесса - нового способа переработки отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах» и 15-13-20017 «Функционализированные каликсарены как экстрагенты для выделения долгоживущих радионуклидов из жидких щелочных высокоактивных отходов». В КАРБЭКС-процессе для растворения оксидов урана предложено использовать раствор карбоната натрия, а для очистки урана от продуктов деления - экстракцию карбонатом метилтриоктиламмония с последующей твердофазной рекстракцией. Некоторые функционализированные гидроксикаликс[6,8]арены, как было установлено, способны эффективно извлекать из карбонатных сред цезий и америций. Именно на основании проведенного анализа полученных результатов и были определены направления исследования и поставлены задачи настоящего проекта. Следует отметить достаточно высокую растворимость карбонатных, а особенно пероксидно-карбонатных комплексов уранила в растворах карбоната натрия (см. фото): Растворы урана (VI) в карбонате натрия (данные РХТУ).

В ПУРЕКС-процессе перерабатывается азотнокислый раствор, содержащий около 300 г/л урана, что сопоставимо с карбонатным раствором урана. При растворении оксидов актинидов (волоксидированного ОЯТ) в мягких окислительных условиях можно селективно растворить оксиды урана, не растворяя диоксид плутония. Эта особенность

карбонатных сред позволяет провести селективное выщелачивание основной части урана из ОЯТ, а остаток направить на полное растворение всех актинидов в жестких окислительных условиях с последующим фракционированием. Растворимость урана в карбонатных средах сильно зависит от концентрации карбонат-аниона и рН среды. Это открывает возможность для «безреагентного» осадительного выделения урана из карбонатных растворов: достаточно подать в раствор углекислый газ и сдвинуть равновесие в сторону бикарбоната - растворимость урана существенно понизится и он выпадет в осадок. При нагревании раствора бикарбоната натрия он превращается в карбонат и растворимость урана снова повышается. Повторяя операции осаждения-растворения можно добиться необходимой степени очистки урана без использования экстракционных методов. Данные наших предварительных исследований и литературные данные позволяют предложить для проработки вариант переработки ОЯТ в карбонатных средах, который мы назвали ОСКАР-процесс (ОСаждение в КАРбонатных средах): - Волоксияция уранового ОЯТ. - Предварительная очистка волоксиязированного ОЯТ от части хорошо растворимых ПД (Cs, Tc, Mo и Ru) в щелочных средах. - Селективное выщелачивание основной части урана карбонатными растворами с отделением нерастворимого остатка ОЯТ. - Осадительная безреагентная очистка урана от примесей ПД с получением карбоната урана. - Полное выделение актинидов из нерастворимого остатка ОЯТ в жестких окислительных условиях. - Осадительная безреагентная очистка актинидов от примесей ПД с получением карбоната урана-плутония-нептуния. - Фракционирование карбонатных ВАО с выделением ценных компонентов (радионуклиды, платиноиды). Возможная схема ОСКАР-процесса представлена на рисунке в приложенном файле.

Гарантией достижимости поставленных задач и возможности получения запланированных результатов является наличие у нашего научного коллектива современного приборного парка и возможности проведения исследований с использованием радиоактивных изотопов. На основании изложенного можно утверждать, что в результате выполнения проекта будут, безусловно, решены поставленные задачи и получены надежные и достоверные запланированные результаты.

4.5. Современное состояние исследований по данной проблеме, основные направления исследований в мировой науке и научные конкуренты

Исследованиями в области переработки ОЯТ в карбонатных средах активно занимаются в Японии, США, Южной Кореи и России: 1. Япония, Tokyo Institute of Technology, Research Laboratory for Nuclear Reactors (ТИТ-процесс). Один из первых процессов переработки уранового оксидного ОЯТ в карбонатных растворах. Эксперимент подтверждает возможность осадительного аффинажа урана, отделения продуктов деления как на стадии растворения топливной композиции, так и на осадительных операциях, а также получения достаточно чистого концентрата урана для его дальнейшей обработки [Asanuma N., Harada M., Ikeda Y., Tomiyasu H. New approach to the nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions // Journal of Nuclear Science and Technology, October 2001. Vol. 38, №10. P. 866-871]. 2. США, Chemistry and Nuclear Materials Technology Division, Los Alamos National Laboratory (LANL-процесс). Отличительная особенность процесса - использование пероксида водорода в качестве окислителя U(IV) вместо электроокисления, а также большая глубина переработки растворенного ОЯТ, в том числе выделение фракции актиноидов [Goff G. S., Brodnax L. F., Cisneros M. R., W. H. Runde. Redox Chemistry of Actinides in Peroxide-Carbonate Media: Applications to Developing a Novel Process for Spent Nuclear Fuel Reprocessing / Los Alamos National Lab. AIChE Annual

Meeting, 2007, 11-06-07]. Soderquist Ch.Z. и сотрудники провели проверку окислительного растворения облученного уранового ядерного топлива в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии H_2O_2 . В качестве образца растворяемого топлива было взято ОЯТ на основе UO_2 коммерческого реактора PWR АТМ-106 с выгоранием 45 Гвт.сут./тU и выдержкой после реактора в течение 23 лет. На основе проведенных испытаний была разработана предварительная схема переработки уранового ОЯТ в карбонатных средах [Soderquist Ch., Hanson B. Dissolution of spent nuclear fuel in carbonate-peroxide solution // J. Nucl. Materials. 2010. Vol. 396, №2-3. P.159-162. 2.Soderquist Ch., Jonsen C.Z., McNamara A.M., Hanson B.K., Chenault B.D. at al. Dissolution of irradiated commercial UO_2 fuels in ammonium carbonate and hydrogen peroxide // Industrial End. Chem. Reserch. 2011. Vol 50. P.1813-1818.]

3. Южная Корея, Korea Atomic Energy Research Institute - разработан COL-процесс, первой стадией которого является окислительное растворение топливной композиции в сильнощелочном карбонатном растворе при pH ~11-12 в присутствии пероксида водорода. Такой вариант растворения обеспечивает переход в карбонатный раствор всего урана в виде хорошо растворимого пероксо-карбонатного комплекса, цезия, молибдена, технеция и теллура, а большая часть редкоземельных (РЗЭ), трансурановых (ТУЭ) и переходных элементов осаждается в виде нерастворимых осадков или гидролизированных соединений [Kim Kwang-Wook, Lee Jae-Won, Chung Dong-Yong, Lee Eil-Hee, at al. Preparation of uranium oxide powder for nuclear fuel pellet fabrication with uranium peroxide recovered from uranium oxide scraps by using a carbonate-hydrogen peroxide solution // J. Radioanal. Nucl. Chem.. 2012. Vol. 292. P.909-916].

4. В России работы по карбонатно-щелочным методам переработки ОЯТ проводятся в РХТУ и ИФХЭ РАН (КАРБЭКС-процесс и КАРБОФТОРЭКС-процесс). Концепция КАРБЭКС-процесса сформулирована и опубликована в 2008г. [Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады академии наук. 2008. Т. 423, № 1. С. 69-71]. КАРБЭКС процесс включает две ключевые стадии переработки ОЯТ в карбонатных средах - окислительное растворение урана и плутония в карбонатных растворах в присутствии подходящего окислителя и экстракционную переработку карбонатных растворов с использованием в качестве экстрагента солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), в том числе карбоната метилтриоктиламмония (МТОА). В результате твердофазной реэкстракции карбонатных комплексов U(VI) и Pu(VI) из насыщенных экстрактов и последующего термолиза этих карбонатных осадков в восстановительной атмосфере получают порошки диоксидов урана и плутония, пригодные для фабрикации новых партий ядерного топлива. В дальнейшем были проведены систематические работы по экспериментальной проверке всех предлагаемых стадий КАРБЭКС процесса. Полученные положительные результаты проверки применимости КАРБЭКС процесса для переработки уранового и уран-плутониевого ОЯТ публиковались в открытой печати и докладывались на Международных и Российских конференциях [Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., Myasoedov B.F., Nazarov E.O., Safiulina A.M., Tananaev I.G., Hen Vin So, Chekmarev A.M., Civadze A.Yu. CARBEX Process, A New Technology of Reprocessing of Spent Nuclear Fuel // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. No. 9. pp. 1949–1959; Степанов С.И., Чекмарев А.М., Бояринцев А.В., Цивадзе А.Ю. Последние достижения в разработке карбонатно-щелочных методов переработки ОЯТ / Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск. 2015. С. 220; Chekmarev A.M., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Tsivadze A.Yu. Physicochemical Principles of Preparation of U(VI) Carbonate Solutions for Extraction Reprocessing in the Carbex Process // Radiochemistry, 2017, Vol. 59, No. 4, pp. 345–350; С.И. Степанов, А.М. Чекмарев, А.В. Бояринцев, А.Ю. Цивадзе. Семейство концепций

переработки различных видов ОЯТ на основе Карбэкс процесса / IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»: Сборник тезисов г. Санкт-Петербург, 17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург, 2018, с.335]. В настоящее время российские исследователи являются лидерами в разработке новых технологий переработки ОЯТ в карбонатно-щелочных средах, т.к. предлагаемые технологические решения обладают несомненными преимуществами по получению ядерночистых материалов - урана и плутония при переработке ОЯТ в карбонатных средах за счет использования процессов селективной жидкостной экстракции из карбонатно-щелочных сред. Основным научным конкурентом является KAERI (Южная Корея).

Фракционирование ВАО, как известно, позволяет: - выделить ценные компоненты, пригодные для использования (радионуклиды, платиноиды, и т.д.); - снизить затраты на захоронение ВАО за счёт выделения актинидов, требующих трансмутации или глубокого геологического захоронения, в отдельную компактную фракцию; - использовать для отверждения различных по химическому поведению радионуклидов разные методы и составы, что позволяет существенно повысить прочность фиксации радионуклидов; - сократить объём отверждаемых ВАО за счёт выведения больших количеств солей нерадиоактивных элементов (таких как натрий, железо, хром, никель и др.) в виде низкорadioактивных отходов. Подавляющее большинство работ по фракционированию посвящено экстракционному выделению актинидов из азотнокислых ВАО [Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А., Выделение минорных актинидов из высокоактивных отходов - современные тенденции, Успехи химии, 2016, Т. 85. № 9. С. 943-961]. Большим успехом в области фракционирования ВАО стало появление функционализированных каликсаренов, показавших уникальную способность экстрагировать радионуклиды из кислых, щелочных и засоленных сред. В опубликованных обзорах [Антипин И.С., Казакова Э.Х., Хабихер В.Д., Коновалов А.И., Фосфор-содержащие каликсарены // Успехи химии -1998.- Т.67. №11. С.995; "Calixarenes for separation", Edited by Lumetta G.J., Rogers R.D. and Gopalan A.S. // ACS Symposium Series 757. Washington. DC. 2000. 366 P.; Salorinne K., Nissinen M. Calixcrowns: synthesis and properties // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. - 2008.-Vol. 61. -P. 11; Mokhtari B., Pourabdollah K., Dallali N. A review of calixarene applications in nuclear industries // J. Radioanal. Nucl. Chem. -2011.-Vol. 287. -P. 921] существуют примеры использования каликсаренов для экстракции радионуклидов из кислых и щелочных сред. Уникальные экстракционные свойства проявляют каликсарены с краунэфирными группами, способные отделить цезий от натрия с коэффициентами разделения в несколько десятков тысяч. Эта уникальная селективность позволила разработать экстракционную систему на основе каликс-краун эфира, фторорганического солюбилизатора и аминного модификатора для извлечения цезия из щелочных ВАО [Moyer B.A., Sachleben R.A., Bonnesen P.V., Presley D.J. Calixarene Crown Ether Solvent Composition and Use Thereof for Extraction of Cesium from Alkaline Waste Solutions. U.S. Patent 6174503 Jan. 16, 2001]. На данный момент это единственный пример экстракционной технологии переработки щелочных ВАО. Щелочные и карбонатные среды оказались удобными для выделения и разделения трансплутониевых элементов. Простейшие экстрагенты аминофенольного типа обеспечивают в карбонатных средах коэффициенты разделения америция и кюрия выше 5, что недостижимо для азотнокислых растворов. Наши исследования показали, что все гидроксикаликс[*n*]арены экстрагируют из щелочных сред америций. Совместное извлечение цезия, америция и стронция из щелочных сред возможно с использованием экстракционных композиций на основе функционализированных гидроксикаликс[8 и 6]аренов. Экстрагенты на основе тиакаликс[4]ареновой платформы эффективно извлекают америций и разделяют его с

европием ($SF > 40$) в щелочнокарбонатных средах [Смирнов И.В., Караван М.Д., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Экстракция радионуклидов из щелочно-карбонатных сред, Радиохимия, 2018. Т. 60. № 5. С. 404-419]. В России вопросами экстракционной переработки щелочных ВАО занимается только наша группа, что видно из нашего вышеупомянутого обзора. В США процессы селективного экстракционного выделения цезия из щелочных сред активно изучает группа Брюса Мойера [Roach B.D., Neil W.J., Duncan N.C., Laetitia H., Lee D.L., Birdwell J.F., Moyer B.A. Radiolytic Treatment of the Next-Generation Caustic-Side Solvent Extraction (NGS) Solvent and its Effect on the NGS Process // Solv. Extr. & Ion Exch. -2014.-Vol.33. № 2. -P. 134; Kim S.K., Vargas-Zuniga G.I., Hay B.P., Young N.J., Delmau L.H., Masselin Ch., Lee Ch.-H., Kim J.S., Lynch V.M., Moyer B.A. Controlling Cesium Cation Recognition via Cation Metathesis within an Ion Pair Receptor // J. Amer. Chem.Soc.-2012.- Vol. 134. № 3. -P. 1782; Duncan N.C., Roach B.D., Williams N.J., Bonnesen P.V., Rajbanshi A., Moyer B.A. N,N'-Dicyclohexyl-N"-isotridecylguanidine as Suppressor for the Next Generation Caustic Side Solvent Extraction (NG-CSSX) Process // Separ. Science &Tech. -2012.- Vol.47. № 14-15. -P.2074]. В результате многолетних исследований была разработана высокоселективная экстракционная система на основе каликскраунэфира и была запущена промышленная установка экстракционного выделения цезия из щелочных ВАО в СаваннаРивер [Leonard R.A., Conner C., Liberatore M.W., Sedlet J., Aase S.B., Vandegrift G.F., Delmau L.H., Bonnesen P.V., Moyer B.A. Development of a solvent extraction process for cesium removal from SRS tank waste // Separ. Science & Tech. -2001.-Vol. 36. № 5-6. -P. 743]. Но следует отметить, что эта технология позволяет извлечь из щелочных ВАО только цезий и не обеспечивает выделение актинидов присутствующих в щелочных ВАО. Таким образом, основным научным конкурентом в области фракционирования карбонатных ВАО является научная группа Брюса Мойера в США.

4.6. Предлагаемые методы и подходы, общий план работы на весь срок выполнения проекта и ожидаемые результаты

Имеющийся у научного коллектива опыт исследования поведения радионуклидов в карбонатных средах и разработки радиохимических технологий позволяют четко определить методы и подходы к решению поставленных задач. Переработка ОЯТ: Для селективного перевода урана, плутония и минорных актинидов в карбонатные растворы будут оптимизированы процессы окислительного растворения соответствующих компонентов, как по условиям растворения, так и по подбору окислителя, позволяющего селективно окислять U(IV) до U(VI), Pu(IV) до Pu(VI), Am(III) до Am(VI). Очерчен круг окислителей пероксидного ряда для селективного перевода урана в карбонатные растворы, а также окислителей другого химического состава для окисления Pu(IV) и Am(III). Сформулированы теоретические основы гидролитической полимеризации соединений U(VI) в карбонатных системах, позволяющие проводить безреагентное выделение урана из растворов выщелачивания. Разработаны основы экстракционной химии актинидов в карбонатных средах с использованием солей четвертичных аммониевых оснований в качестве основных экстрагентов. Разработана методология изучения состава экстрагируемых соединений на основе производной электронной спектроскопии, базирующийся на новом подходе к идентификации полос поглощения анионной части комплексных соединений U(VI), Pu(IV) и Pu(VI), и карбонатных комплексов Am(III), позволяющий изучать химию экстракционных равновесий актинидов в карбонатных водных и органических растворах. Имеется опыт разработки процессов разделения близких по свойствам металлов в многоступенчатых противоточных каскадах

экстракторов с различной организацией подачи и распределения потоков исходного и промывных растворов, органической фазы. Фракционирование ВАО: В качестве экстрагентов для фракционирования ВАО предполагается использовать гидроки-каликс[6,8]арены с липофильными заместителями в верхнем ободе и функционализированные тиа-каликс[4]арены, синтез которых освоен в лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова под руководством чл.-кор. РАН И.С. Антипина (см. рис. в приложенном файле): п-изононил-каликс[6]арен; п-бром-тиакаликс[4]арен. Для изучения механизмов взаимодействия компонентов экстракционных смесей планируется использовать ВЭЖХ в комбинации с электроспрей масс-спектрометром высокого разрешения и микрокалориметрию в изотермическом режиме. При изучении экстракционных, физико-химических и эксплуатационных свойств экстракционных смесей на основе каликсаренов будут использоваться общепринятые в радиохимии экспериментальные и аналитические методы. Для проведения испытаний разрабатываемых методик и технологий на реальных продуктах будут использованы возможности ПО «Маяк» и АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина. Перечисленный выше комплекс технических подходов и методов позволит успешно достичь целей проекта.

План работы по проекту включает следующие основные этапы:

2020 г: 1. Исследование процессов селективного выщелачивания урана из смесей оксидов и из имитаторов ОЯТ в карбонатные растворы. Изучение поведения основных продуктов деления в процессе селективного выщелачивания урана. 2. Выбор окислителей для полного растворения оксидов урана и плутония в карбонатных средах. Оптимизация условий процесса растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах. 3. Изучение экстракции целевых радионуклидов (^{137}Cs , ^{241}Am , ^{99}Tc) каликс- и тиакаликсареновыми экстрагентами и гидроксидами или карбонатами четвертичного аммония из модельных щелочных сред и карбонатных ВАО. 4. Изучение экстракции основных стабильных компонентов ВАО (Al, Na, Cr(VI), Mo) каликс- и тиакаликсареновыми экстрагентами и солями ЧАО из модельных щелочных сред и карбонатных ВАО. В результате будут получены следующие основные научные результаты: • условия селективного выщелачивания урана из смесей оксидов и из имитаторов ОЯТ в карбонатные растворы, • экспериментальные данные о поведении основных продуктов деления в процессе селективного выщелачивания урана, • экспериментальные данные о растворении оксидов урана и плутония в карбонатных средах в присутствии различных окислителей, • экспериментальные данные об экстракции целевых радионуклидов и основных стабильных компонентов ВАО каликс- и тиакаликсареновыми экстрагентами и гидроксидами и карбонатами четвертичного аммония из модельных щелочных сред и карбонатных ВАО

2021 г.:

1. Отработка режимов полного окислительного растворения актиноидов на имитаторах различных видов ОЯТ. Исследование поведения целевых ПД при растворении ОЯТ. 2. Изучение фазовых равновесий в системе уранил-карбонат-бикарбонат натрия. Выбор условий безреагентного осаждения урана из карбонатных растворов в процессе карбонизации. 3. Изучение химической и радиационной устойчивости экстракционных смесей на основе каликс- и тиакаликсаренов. Анализ продуктов радиолиза экстрагентов. 4. Разработка методов выделения америция и кюрия из карбонатного ВАО и их последующего разделения. В результате будут получены следующие основные научные

результаты: • условия полного окислительного растворения актинидов в карбонатных средах на имитаторах ОЯТ, • экспериментальные данные о поведении урана и основных продуктов деления в системе уранил-карбонатбикарбонат натрия, • условия безреагентного осаждения урана из карбонатных растворов при карбонизации, • экспериментальные данные о химической и радиационной устойчивости каликс- и тиакаликсареновых экстрагентов, • методы выделения америция и кюрия из карбонатного ВАО и их последующего разделения с результатами экспериментальной проверки.

2022 г.:

1. Разработка методов выделения актиноидов из карбонатных растворов в процессе безреагентного осаждения. Изучение поведения основных ПД в процессе осадительного выделения урана. 2. Разработка и проверка вариантов аффинажа актинидов с получением товарных продуктов. 3. Разработка процессов фракционирования карбонатных ВАО с выделением целевых радионуклидов. 4. Разработка принципиальной технологической схемы ОСКАР-процесса переработки ОЯТ в карбонатных средах с последующим фракционированием ВАО. Проверка основных радиохимических операций на образцах модельного и реального ОЯТ.

В результате будут получены следующие основные научные результаты: • методы выделения актинидов из карбонатных растворов в процессе безреагентного осаждения и данные о поведении основных ПД в процессе осаждения урана, • экспериментальные данные о проверке процессов аффинажа актинидов с получением товарных продуктов, • экспериментальные данные о проверке процессов фракционирования карбонатных ВАО с выделением целевых радионуклидов, • принципиальная технологическая схема ОСКАР-процесса переработки ОЯТ в карбонатных средах с последующим фракционированием ВАО, • результаты экспериментальной проверки основных радиохимических операций на образцах модельного и реального ОЯТ.