

УДК 621.039.73.16, 621.039.77.16

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АКТИВИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА НА ОСНОВЕ ВАНАДИЙ-ХРОМ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА

*С.А. Бартенев, И.Б. Квасницкий, Е.Н. Ли, В.Н. Романовский, Н.Г. Фирсин (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия), Б.Н. Колбасов (ИЯС РНЦ «Курчатовский институт» Москва, Россия), П.В. Романов (Росатом, Москва, Россия)*

Наиболее перспективным конструкционным материалом для демонстрационных и энергетических термоядерных реакторов, охлаждаемых жидкими металлами, является ванадий-хром-титановый (ВХТ) сплав. Так как основой этих сплавов является дорогой и дефицитный ванадий, желательно после вывода термоядерной энергетической установки из эксплуатации вернуть компоненты этого сплава в производственный цикл термоядерной энергетики. Это возможно только после очистки сплава от продуктов активации. Мы разработали экстракционную технологию для переработки активированного ВХТ-сплава. После такой переработки можно проводить рефабрикацию сплава без защиты от ионизирующего излучения. В качестве экстрагента был выбран раствор ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в углеводородном разбавителе. Схема включает растворение ВХТ-сплава в азотной кислоте, экстракцию титана из азотнокислого раствора, экстракцию ванадия при  $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$  и экстракцию хрома при  $\text{pH} = 4,2\text{--}4,5$ . В предыдущих исследованиях условия экстракционного процесса отрабатывались в статическом варианте. При проведении первых экспериментов в динамическом режиме поддержание  $\text{pH}$  потребовало использования буферных систем (на основе формиата). Проведённое исследование показало, что может быть подобран режим, при котором ванадий и хром могут быть проэкстрагированы с требуемой очисткой от основных продуктов активации ( $^{60}\text{Co}$  и  $^{152}\text{Eu}$ ) при использовании только одного формиатного буфера.

**Ключевые слова:** Ванадий-хром-титановый сплав, рефабрикация, экстракционная переработка, продукты активации, формиатный буфер.

AN IMPROVED PROCEDURE FOR RADIOCHEMICAL PROCESSING OF ACTIVATED FISION-REACTOR-RELEVANT VANADIUM-CHROMIUM-TITANIUM ALLOY. S.A. BARTENEV, I.B. KVASNITSKIY, E.N. LI, V.N. ROMANOVSKIY, N.G. FIRSIN, B.N. KOLBASOV, P.V. ROMANOV. The most promising structural material for both demonstration and commercial fusion reactors with liquid metal coolants is vanadium-chromium-titanium (V—Cr—Ti) alloy. Since its base is expensive and scarce vanadium, it is desirable to return this material into fusion power engineering after the reactor decommissioning. This is feasible only after purification of the V—Cr—Ti alloy from activation products. We have developed extraction technology for reprocessing of the activated V—Cr—Ti alloy. Recycling of the alloy after such a reprocessing does not require shielding against ionizing radiation. The solution of di-2-ethyl-hexyl-phosphoric acid in a hydrocarbon thinner was chosen as an extraction solvent. The process flow sheet includes dissolution of the V—Cr—Ti alloy in a nitric acid, titanium extraction from a nitrate solution, vanadium extraction at  $\text{pH} = 2.0\text{--}2.5$  and chromium extraction at  $\text{pH}$  of  $4.2\text{--}4.5$ . In previous studies parameters of the extraction processes were studied at static conditions. The first experiments with extraction of vanadium and chromium performed in dynamic conditions have shown that maintenance of the necessary  $\text{pH}$  in a solution requires use of buffer systems (on basis of formate). Joint extraction of vanadium and chromium with required purification from the main activation products ( $^{60}\text{Co}$  and  $^{152}\text{Eu}$ ) appeared to be feasible using only one reagent.

**Keywords:** vanadium-chromium-titanium alloy, recycling, extraction processing, activation products, formate buffer system.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ванадий-хром-титановые (ВХТ) сплавы рассматриваются как наиболее перспективные кандидатные конструкционные материалы для демонстрационных и промышленных термоядерных энергетических установок (ТЭУ), охлаждаемых жидкими металлами, точнее, для их первой стенки, бланкета и дивертора [1]. Так как основой этих сплавов является ванадий, который дорог и дефицитен, желательно после вывода ТЭУ из эксплуатации вернуть компоненты этого сплава в производственный цикл термоядерной энергетики.

В процессе работы ТЭУ происходит активация конструкционных материалов. Некоторые продукты активации являются долгоживущими изотопами ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{93}\text{Mo}$ ,  $^{108m}\text{Ag}$  и другие). Повторное использование (рефабрикация) ВХТ-сплава возможно только после проведения его радиохимической очистки от продуктов активации [2, 3].

Нами была разработана экстракционная схема переработки активированного ВХТ-сплава [4—6]. После такой переработки можно проводить рефабрикацию сплава без защиты от ионизирующего излучения [7]. В качестве экстрагента был выбран раствор ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Ди-2ЭГФК) в углеводородном разбавителе [8].

Схема включает растворение ВХТ-сплава в азотной кислоте [9], экстракцию титана из азотнокислого раствора, экстракцию ванадия при  $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$  и экстракцию хрома при  $\text{pH} = 4,2\text{--}4,5$  [10, 11]. Условия экстракционного процесса ранее обрабатывались в статическом варианте. При постановке опытов по экстракции ванадия и хрома в статических условиях постоянство поддержания нужного  $\text{pH}$  достигалось регулировкой концентрации азотной кислоты в растворе.

При проведении экспериментов в динамическом режиме поддержание  $\text{pH}$  требует использования буферных систем. Первоначально для экстракции ванадия был использован формиатный буфер, а для выделения хрома — ацетатный. Однако проведённое исследование показало, что может быть подобран режим, при котором ванадий и хром могут быть проэкстрагированы при использовании только одного формиатного буфера. В дальнейшем мы и остановились на варианте с использованием одного буфера. Введение буфера в экстракционную систему потребовало изучения комплекса вопросов, определяющих поведение компонентов ВХТ-сплава и продуктов активации в новых условиях.

Прежде всего нужно было изучить устойчивость буферных систем во времени, влияние присутствия компонентов буфера на процессы экстракции и реэкстракции ванадия и хрома и, наконец, влияние формиата на процессы их очистки от продуктов активации.

### ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ

В табл. 1 приведены значения коэффициентов распределения ванадия между органической и водной фазами ( $K_d$ ) в процессе его экстракции из среды формиатного буфера. Эти коэффициенты определялись как отношение концентрации ванадия в органической фазе к его концентрации в водной фазе при равных объёмах обеих фаз.

Таблица 1. Экстракция ванадия из среды формиатного буфера

Равновесный $\text{pH}$ водной фазы	0,1	0,5	0,6	1,05	2,05	2,6
$K_d$	5	7	16	71	99	107

Из этих данных следует, что значения коэффициентов распределения во всей изученной области кислотности значительно превышают 1, что позволяет вести экстракцию в области  $\text{pH} \ll 2$  (экстракция ванадия в статических условиях, без формиатного буфера, велась при  $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$ ).

Введение буфера не оказало никакого влияния на процесс реэкстракции ванадия. Она проводилась, как это было принято ранее, раствором азотной кислоты в присутствии перекиси водорода. Влияние времени нахождения ванадия в формиатном растворе на его экстракцию не было обнаружено. Были получены данные об отсутствии влияния времени нахождения ванадия в органической фазе (во всяком случае в пределах двух недель) на процесс реэкстракции.

### ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ ХРОМА

Совсем другую картину мы получили, исследуя экстракционное поведение хрома в условиях формиатного буфера. Данные по экстракционному поведению хрома в формиатной среде свидетельствуют о том, что формиат-ион не только стабилизирует  $\text{pH}$  раствора, но и химически взаимодействует с хромом.

На рис. 1 представлена зависимость  $K_d$  трёхвалентного хрома от  $\text{pH}$  водного раствора формиата и изменение  $\text{pH}$  в процессе экстракции.

Время пребывания хрома в формиатной среде до начала экстракции существенным образом сказывается на величине его коэффициента распределения при экстракции.

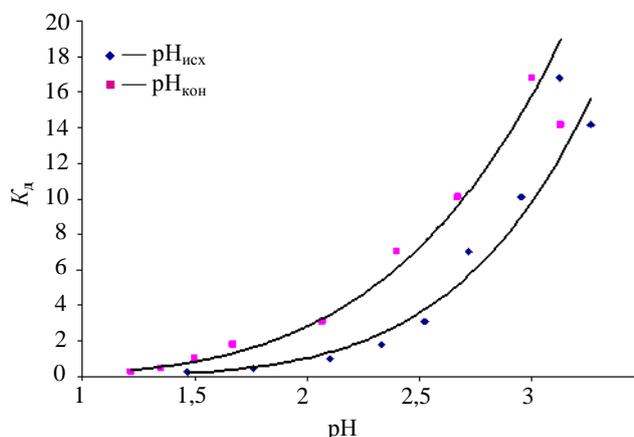


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения хрома от  $\text{pH}$  водной фазы с формиатом

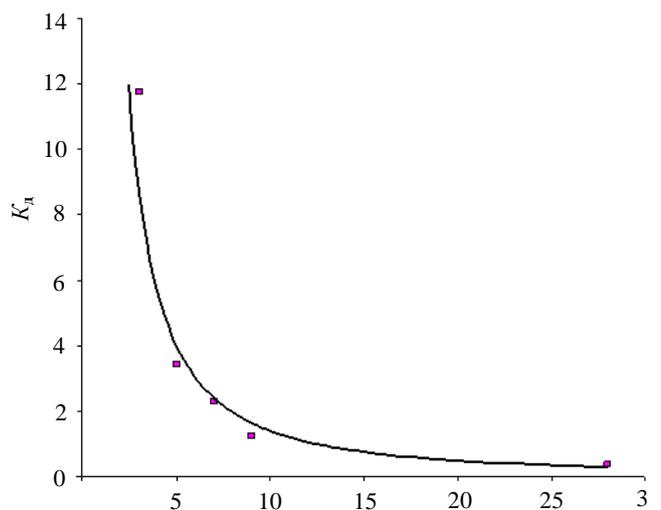


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения хрома от времени контакта с формиатным буфером

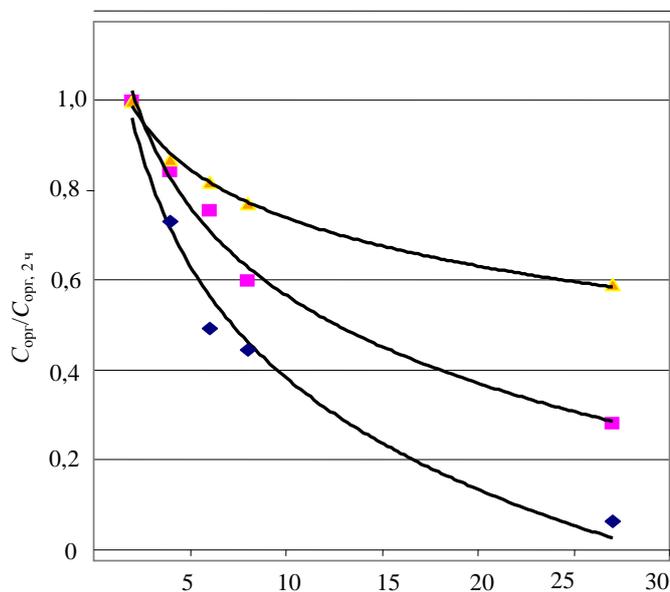


Рис. 3. Изменение концентрации хрома в зависимости от времени его контакта с формиатным буфером:  $\blacklozenge$  — pH = 3,30;  $\blacksquare$  — pH = 2,89;  $\blacktriangle$  — pH = 2,19

На рис. 2 приведен график зависимости  $K_d$  хрома при pH = 2,65 от времени контакта хрома с формиатным буфером до его экстракции.

Как следует из этих данных, уже при 11-часовом контакте хрома с формиатом в водном растворе величина коэффициента распределения снижается более чем на порядок и становится менее единицы, что означает прекращение экстракции. Эти результаты определяют временные границы (около 2 ч) допустимого нахождения хрома в водном растворе перед его контактом с органической фазой.

На рис. 3 представлены зависимости изменения относительной концентрации хрома в органической фазе от времени его нахождения в среде формиатного буфера с разными pH перед экстракцией. Как можно видеть, эта зависимость тем сильнее, чем выше pH.

Исследование влияния времени нахождения хрома в органической фазе на процесс реэкстракции показало, что оно тоже весьма существенно. Через 1,5 ч после окончания экстракции реэкстракция проходила быстро и полностью, через двое суток она шла медленно и не полностью, через 10 суток хром оставался в органической фазе и в водную фазу вообще не переходил.

В табл. 2 приведены данные по реэкстракции хрома (без ванадия) азотной кислотой различной концентрации спустя 1,5 ч после окончания экстракции.

Из этих данных следует, что хром переходит из органической фазы в водную во всей изученной области концентраций азотной кислоты.

В опытах с ВХТ-сплавом реэкстракция хрома азотной кислотой подтвердилась. Более того, почти 100%-ная реэкстракция хрома за один цикл в этих условиях достигается даже децимолярной азотной кислотой.

Т а б л и ц а 2. Реэкстракция хрома

Концентрация азотной кислоты, моль/л	Концентрация хрома в реэкстракте, г/л	Доля хрома в реэкстракте
0,5	0,635	0,98
1	0,642	0,99
2	0,683	1,0

## УДАЛЕНИЕ ЕВРОПИЯ

Наибольшие сложности от введения в экстракционную систему формиата мы ожидали при очистке ванадия и хрома от продуктов активации. Так оно и оказалось. В процессе экстракции ванадия и хрома европий почти целиком (на 95—98%) также переходит в органическую фазу. Однако в процессе пероксидной реэкстракции ванадия мы можем получить необходимую очистку его от европия.

На рис. 4 представлена зависимость величины коэффициента очистки ванадия от концентрации азотной кислоты в реэкстрагенте. Из этих данных видно, что очистка возрастает с уменьшением концентрации кислоты и достигает величины  $\sim 215$  в сантимольярной кислоте. Очистка органической фазы от европия легко достигается промывкой её 1,5—3,0 моль/л азотной кислотой.

### УДАЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

Сложнее дело обстоит с кобальтом. В процессе экстракции ванадия и хрома вместе с ними в органическую фазу переходит около 10% кобальта. Добиться последующей очистки компонентов сплава от кобальта можно путём проведения последовательных промывок органической фазы либо буферным раствором, либо слабой азотной кислотой. К сожалению, вместе с кобальтом в заметных количествах в промывной раствор уходит и хром. И на сегодняшний день этих потерь нам не удалось избежать.

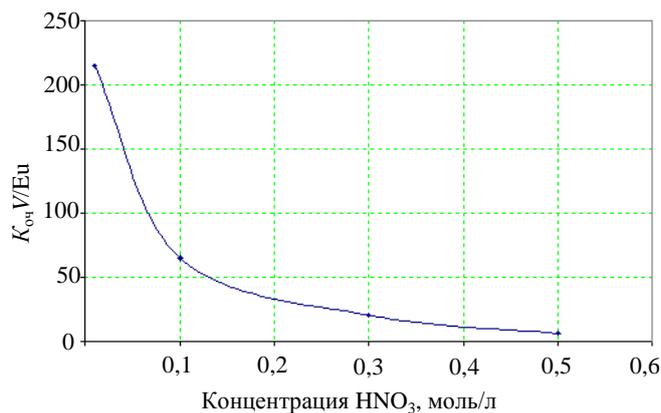


Рис. 4. Изменение степени очистки ( $K_{оч}$ ) ванадия от европия в зависимости от концентрации азотной кислоты в реэкстрагенте

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сегодняшний день схема переработки ВХТ-сплава представлена следующей последовательностью:

- растворение сплава в азотной кислоте;
- экстракция титана из раствора;
- реэкстракция титана щелочным раствором с осаждением гидроксида титана и сбросом Nb и Mo в раствор над осадком;
- химическая денитрация кислоты в рафинате до  $\sim 0,3$  моль/л;
- введение формиатного буфера в раствор (рафинат);
- совместная экстракция ванадия, хрома, европия и частично кобальта;
- отмывка экстракта от кобальта с частичной потерей хрома;
- совместная реэкстракция (пероксидная) ванадия и хрома;
- реэкстракция европия;
- объединение реэкстракта европия и кобальта со щелочным раствором от осаждения Ti (на захоронение).

Исследования показали, что длительность пребывания хрома в формиатной среде до начала экстракции не должно превышать 2 ч.

Окончательные выводы о структуре схемы могут быть сделаны после завершения проверки схемы в динамических условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Росатома (госконтракт № Н.4а.41.03.08.050 от 12 февраля 2008 г.).

### REFERENCES

1. **Shikov A.K., Beliakov V.A.** Overview of recent Russian materials and technologies R&D activities related to ITER and DEMO constructions. — J. Nucl. Mater., 2007, vol. 367—370 pp. 1298—1304.
2. **Kolbasov B.N., Kurbatov D.K., Romanov P.V., Bartenev S.A., П'енко E.I., Romanovskiy V.N.** Problems of radiochemical processing of thermonuclear reactor structural materials: requirements for radiochemical cleaning of activated structural materials based on vanadium. — Radiokhimiya (Radiochemistry), 1999, vol. 41 № 4, pp. 350—353 (in Russian).

3. **Zucchetti M., Bartenev S.A. et al.** A zero-waste option: recycling and clearance of activated vanadium alloys. — *Nuclear Fusion*, 2007, vol. 47 (7), pp. S477—S479.
4. **Bartenev S.A., Kvasnitskij I.B., Kolbasov B.N. et al.** Radiochemical reprocessing of V—Cr—Ti alloy and its feasibility study. — *J. Nucl. Mater.*, 2004, vol. 329—333 pp. 406—410.
5. **Bartenev S.A., Kvasnitskij I.B., Kolbasov B.N., Romanov P.V., Romanovskij V.N.** Radiochemical reprocessing of activated V—Cr—Ti alloy as structural material for fusion reactor. — In: *Advances in Nuclear- and Radiochemistry, Extended Abstracts of Papers Presented at the 6th Intern. Conf. on Nuclear- and Radiochemistry (NRC-6)*. Ed. by S.M. Qaim, H.H. Coenen. Aachen, Germany, 29 August to 3 September 2004, Schriften des Forschungszentrum Juelich, Reihe Allgemeines und Interdisziplinäres, Band 3, S. 362—363. <http://www.iop.org/EJ/toc/0029-5515/47/7>.
6. **Bartenev S.A., Kolbasov B.N., Romanov P.V., Romanovskiy V.N., Firsin N.G.** Method of vanadium reextraction from the organic solution, containing its salts with di-2-ethylhexylphosphorus acid. Russian Federation patent for invention № 2304628. Invention priority of 4 October 2005. Registered in the Russian Federation State register of inventions at 20 August 2007 (in Russian).
7. **Bartenev S.A., Kolbasov B.N., Romanov P.V., Romanovskij V.N., Firsin N.G.** Radiochemical processing of activated specimens of vanadium-chromium-titanium alloy. — *Plasma Dev. Oper.*, 2006, vol. 14, № 4, pp. 261—266.
8. **Bartenev S.A., Ciampichetti A., Firsin N.G. et al.** Recycling of vanadium alloys in fusion reactors. — *J. Nucl. Mater.*, 2007, vol. 367—370, pp. 892—896.
9. **Bartenev S.A., Klemina A.M., Kolbasov B.N., Romanov P.V., Romanovskiy V.N.** Way of dissolution of thermonuclear reactor structural material on the basis of vanadium-chromium-titanium alloy. Russian Federation patent for invention № 2197545. Priority of 9 January 2001. Registered in the Russian Federation State register of inventions at 27 January 2003 (in Russian).
10. **Bartenev S.A., Kolbasov B.N., Markova G.S., Romanov P.V., Romanovskiy V.N., Ryzhkova I.V., Firsin N.G.** The possibility of extraction cleaning of thermonuclear reactor structural materials from activation products. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2001, issue 3, pp. 37—41 (in Russian).
11. **Bartenev S.A., Kolbasov B.N., Romanov P.V., Kvasnitskij I.B., Markov G.S., Romanovskij V.N., Firsin N.G.** Radiochemical reprocessing of vanadium-chromium-titanium alloys after fusion reactor DEMO decommissioning. — *Plasma Dev. Oper.*, 2003, vol. 11, № 4, pp. 251—255.

#### AUTHORS

**Bartenev S.A.** V.G. Khlopin Radium Institute, 2-d Murinskiy pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia; bartenev@khlopin.ru

**Kvasnitskij I.B.** V.G. Khlopin Radium Institute, 2-d Murinskiy pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia

**Li E.N.** V.G. Khlopin Radium Institute, 2-d Murinskiy pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia

**Romanovskij V.N.** V.G. Khlopin Radium Institute, 2-d Murinskiy pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia

**Firsin N.G.** V.G. Khlopin Radium Institute, 2-d Murinskiy pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia

**Kolbasov B.N.** NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Kolbasov\_BN@nrcki.ru

**Romanov P.V.** State corporation «Rosatom», 24 Bolshaya Ordynka St., 119017, Moscow, Russia; proman@uant.faae.ru

Received 14 April 2009  
Problems of Atomic Science and Technology  
Ser. Thermonuclear Fusion, 2009, issue 2, pp. 62—66.