

1. Оландер Д. Теоретические основы тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Пер. с англ. Под ред. И.И. Федика, А.С. Гонтаря. М., ЦНИИАтоминформ, 1982.
2. Шамардин В.К., Крюков Ф.Н. Методы исследования и результаты экспериментов, моделирующих физико-химическое взаимодействие нержавеющей сталей с продуктами деления ядерного топлива. М., ЦНИИАтоминформ, 1989.

Поступила в Редакцию 12.09.05

УДК 621.039.59

РЕГЕНЕРАЦИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ОТРАБОТАВШИХ ТВЭЛОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Готовчиков В.Т., Макаров В.И., Орехов В.Т., Рыбаков А.Г., Середенко В.А. (ВНИИХТ)

В настоящей статье описан способ предварительной очистки расчехленного отработавшего топлива от основной массы продуктов деления путем его обработки щелочно-нитратным расплавом, растворения образовавшихся соединений и перевода урана и плутония в оксиды для изготовления вторичного ядерного топлива.

Предварительная очистка облученного топлива. Проблема переработки отработавшего топлива ТВЭлов связана не только с безопасным хранением, но и с необходимостью ускорить возврат делящихся материалов — ^{235}U и ^{239}Pu в ядерно-топливный цикл. В свою очередь, переработка высокоактивного топлива вызывает трудности технического характера, а именно обеспечение критической безопасности по массе изотопов ^{235}U и ^{239}Pu , выбор устойчивых к действию радиации реагентов и коррозионно-стойких материалов, удаление и хранение радиоактивных отходов.

Продукты деления находятся в ТВэле в разных агрегатных состояниях: газообразном виде и конденсированной фазе. В газовой фазе присутствуют тритий, криптон, ксенон и йод. Выход газообразных продуктов деления в свободное пространство ТВэла зависит от глубины выгорания топлива. Основная их масса находится в виде оксидов, образующихся в результате реакции изотопов с кислородом. Часть элементов (Ru, Mo, Tc, Rh, Pd) образует металлические включения. Как показал расчет, при выдержке облученного топлива в течение 1—3 мес основной вклад в его радиоактивность вносят $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$, $^{103,106}(\text{Ru} + \text{Rh})$, ^{89}Sr , ^{91}Y , $^{141,144}\text{Ce}$, ^{144}Pr .

Разрабатываемые неводные способы регенерации отработавшего топлива (фторидный, молибдатный, в расплавах металлов и хлоридов, электрохимический и др.) позволяют очищать топливо от продуктов деления. Однако необходимость использования высокотемпературных процессов и отсутствие дешевых технологичных конструкционных материалов для аппаратного оформления сдерживают их внедрение в настоящее время. В этой связи интерес вызывают схемы, в которых предложено применять пирохимические операции для отделения малоохлажденного топлива от оболочки и основной массы продуктов деления, окончательную очистку урана и плутония можно осуществлять отработанными методами жидкостной экстракции.

Сравнение известных способов предварительной очистки топлива от продуктов деления позволило заключить, что способы с использованием окислительно-щелочных и, в частности, нитратно-щелочных расплавов наиболее полно отвечают

требованиям, которые предъявляются к подготовительным операциям. В связи с этим проведены эксперименты в целях подбора оптимального состава солевого расплава и технологического режима, а также определения технико-экономических показателей процесса.

Модельные опыты по изучению поведения топлива в щелочно-нитратных расплавах выполнены с порошкообразным диоксидом урана, таблетками 20% PuO_2 — UO_2 , а также с таблетками из диоксида урана, содержащими имитаторы продуктов деления. Таблетки с имитаторами продуктов деления диаметром 13,2, высотой 14 мм, плотностью $\sim 8,4 \text{ г/см}^3$ готовили путем механического смешивания оксидов элементов с диоксидом урана с последующим прессованием и спеканием при 1600°C в потоке водорода. Массовая доля оксидов Ce, La, Nd, Sm, Y, Ba, Zr, Nb в таблетке диоксида урана составляла 5,25%, что примерно соответствовало составу облученного топлива активной зоны БН-350 при выгорании 10% и выдержке 6 мес. Кроме того, изучали поведение в расплавах индивидуальных веществ, а именно La_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_5 , BaO, ZrO_2 , Sb, Zn, Ru. Солевые расплавы, использованные в экспериментах, готовили сплавлением солей квалификации ч.д.а. и х.ч. в инертной атмосфере.

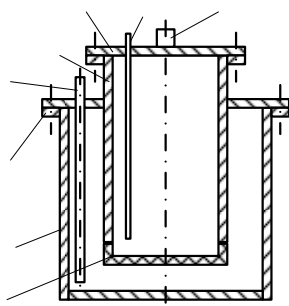
Опыты проводили в аппарате из стали марки 0X18H10T, основными частями которого являлись реактор с фильтрующим элементом из металлокерамики в донной части, приемник фильтрата и герметизирующая крышка (рис. 1).

Порядок проведения опытов был следующим. Исходный продукт и солевой плав загружали в реакционный сосуд. Аппарат герметизировали и нагревали в печи сопротивления. При достижении в реакционном сосуде 250°C в приемник фильтрата подавали воздух, который, проходя через металлокерамический фильтр, перемешивал расплав и способствовал инициированию реакции после выдержки. При

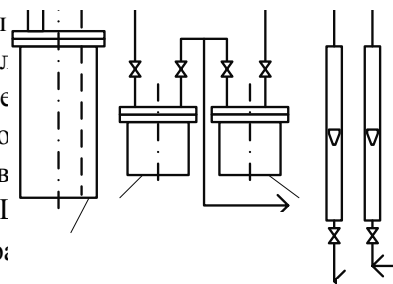
заданной температуре избыточный солевой плав откачивали в приемник (рис. 2). Для анализа его растворяли в дистиллированной воде, осадок на фильтре — в растворе 1—3 м/л азотной кислоты. После фильтрации азотно-кислого раствора нерастворившийся остаток выгружали из аппарата и обрабатывали «царской водкой».

Исходные солевые расплавы тектического состава и содержа Na_2CO_3 , (Li, Na, K)OH. Наиболее таты по очистке диоксида урана о деления получены при использов LiOH — NaOH . В системе (Na, I блюдаются три эвтектики темпер [1]. Взаимодействие таблетки дио

начиналось при 320°C , скорость возрастала с повышени- Р и с. 2. Аппаратурная схема: 1 — фильтр — реактор; 2, 3 — сборники фильтрата



Р и с. 1. Аппарат для работы с солевыми расплавами: 1 — фильтр; 2 — приемник фильтрата; 3, 6 — крышка; 4 — патрубок передачи продукта; 5 — реактор; 7 — чехол терпары; 8 — штуцер отбора газов



Р и с. 2. Аппаратурная схема: 1 — фильтр — реактор; 2, 3 — сборники фильтрата

370 °C — 20 мин, 400 °C — 10 мин, 450 °C — 5 мин, 500 °C — 2 мин. Как показал рентгенофазовый анализ, в результате взаимодействия диоксида урана с расплавом образуются полиуранаты с общей формулой $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{U}_2\text{O}_7$, которые легко растворялись в разбавленной азотной кислоте. Извлечение урана в азотно-кислый раствор составляло 99,95%. Основная масса имитаторов продуктов деления (90—92% исходного количества) после азотно-кислотного растворения оставалась на фильтре в виде осадка черного цвета, который может быть направлен на захоронение или выделение ценных изотопов. Коэффициент очистки от имитаторов продуктов деления таблетированного урана при температуре сплавления 450 °C в течение 30 мин в атмосфере воздуха в случае водной и кислотной обработки следующий: Ce 47, La 52, Nd 14,8, Sm 15,1, Ba 310, Zr 10,1, Nb 46, Y 9,3.

Как видно из табл. 1, при сплавлении имитаторов лишь некоторое количество бария переходило в солевой расплав, т.е. фильтрат избытка плава можно использовать повторно без обработки водой, что позволит сократить объем жидких сбросов и время переработки. Взаимодействие топлива с расплавом NaNO_3 (65% по массе) — LiOH (8% по массе) — NaOH (остальное) протекало с высокой скоростью при 350—400 °C. Расход солевого плава составлял 1,1—1,2 г на 1 г топлива.

Т а б л и ц а 1. Доля элементов в продуктах растворения солевого плава (сплавление при 420 °C, 4 ч)

Элемент	Распределение по продуктам, % исходного				
	Водный раствор	Обработка 1 м/л HNO_3		Обработка 3 м/л HNO_3	
		Раствор	Нерастворимый остаток	Раствор	Нерастворимый остаток
Ru	0,06	0,04	99,9	0,03	99,91
Zn	—	—	—	92,51	7,49
Sb	—	—	—	—	100
La	—	91,3	8,7	89,1	10,9
Y	—	81,1	18,9	81,31	18,69
Nd	—	59,5	40,5	53,63	46,37
Eu	—	18,8	81,2	89,84	10,16
Sm	—	45,4	54,6	96,04	3,96
Ce	—	—	100	—	100
Nb	<0,04	<0,04	>99,92	<0,03	>99,93
Zr	<0,02	<0,02	>99,96	<0,01	>99,97
Ba	18,7	38,8	42,5	59,42	21,88

Степень очистки урана от отдельных редкоземельных элементов и бария в опытах с таблетками составляла 10—100, при обработке индивидуальных соединений эти элементы преимущественно переходили в азотно-кислый раствор. Такое расхождение в поведении элементов можно объяснить образованием в

топливе при спекании и в период реакторной кампании сложных урансодержащих кислородных соединений, поведение которых в солевых расплавах отличается от поведения индивидуальных соединений.

Плутоний в солевых расплавах вел себя аналогично урану. При обработке соединений плутония солевым расплавом в атмосфере воздуха PuO_2 окислялся до PuO_3 , который реагировал с расплавом, образуя плутонаты щелочных металлов состава Na_2PuO_4 — Na_6PuO_6 . Осадок полностью растворялся в HNO_3 .

Полученные в модельных опытах результаты проверены на облученном топливе реактора БОР-60 (диоксиде урана 90%-ного обогащения с выгоранием 4,9% тяж. ат. и выдержкой 18 мес, а также с выгоранием 10% и выдержкой 9,5 мес). Облученное топливо в виде крупки и отходы дистилляции сплава Zn — Sb —сталь после растворения оболочки в виде порошка загружали в аппарат той же конструкции (см. рис. 1). Отношение массы исходного солевого плава к массе облученного продукта составляло 5:1. Эксперименты с отработавшим топливом проводили при 400 °С и выдержке в течение 30 мин с непрерывной подачей воздуха через керамический фильтр. Расход воды и раствора 3 м/л HNO_3 подбирали для поддержания Т:Ж = 1:10. В опыте № 1 получено 80 мл водного раствора от растворения избытка плава (солевого фильтрата), 84 мл азотно-кислого раствора от рас-

творения осадка на фильтре и промывки нерастворимого остатка, который составлял 8,7% массы исходного продукта.

В солевом фильтрате концентрация урана не превышала 0,04 мг/г, плутоний не обнаружен. В азотно-кислом растворе концентрация урана равна 16,9 г/л, плутония — 111 мг/л. Массовая доля урана в нерастворимом остатке 0,5% , что соответствует 0,06% исходного количества, массовая доля плутония ~0,004%, или ~0,08% исходного (табл. 2—4).

Т а б л и ц а 3. γ -, β -Активность продуктов опыта № 2
(выгорание 10% тяж. ат., выдержка 9,5 мес)

Продукт	γ -Активность		β -Активность	
	γ -квант/мин	% исходной	Ки	% исходной
Исходное топливо	$1,1 \cdot 10^{13}$		14,1	
Солевой фильтрат	$3,5 \cdot 10^9$	0,03	0,13	0,91
Азотно-кислый раствор	$2,7 \cdot 10^{11}$	2,45	2,1	14,9
Нерастворимый остаток	$1,06 \cdot 10^{13}$	96,36	11,3	80,3

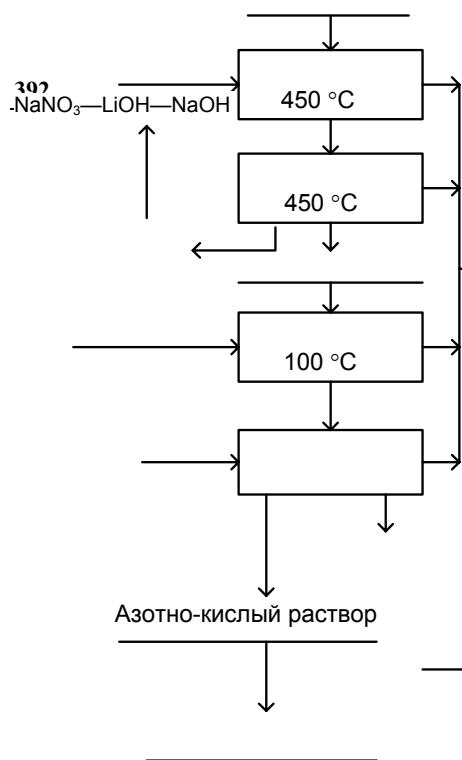
Т а б л и ц а 4. Содержание урана и плутония в продуктах опыта № 2

Продукт	Уран		Плутоний	
	мг	% исходного	мг	% исходного
Исходное топливо	1662		11,1	
Солевой фильтрат	0,225	0,014	—	—
Азотно-кислый раствор	1660	99,9	11,09	99,91
Нерастворимый остаток	0,83	0,05	0,009	0,008
Σ		99,964		99,99

Основная масса ниобия, циркония и церия осталась в виде нерастворимого в 3 м/л азотной кислоте осадка, и лишь рутений в значительной степени сопутствовал урану, переходя в азотно-кислый раствор. Цезий распределился преимущественно между солевым плавом и нерастворимым остатком.

Коэффициенты очистки реального облученного топлива от указанных элементов намного ниже полученных в опытах с имитаторами. Таким образом, поведение урана, плутония и продуктов деления, за исключением рутения, при обработке облученного топлива нитратно-щелочным расплавом сходно, в основном, с поведением стабильных изотопов в опытах с имитаторами.

Активность азотно-кислого раствора составила 7,8% активности исходного продукта, т.е. очистка топлива от радиоактивных продуктов деления в опыте № 1 достигла 92,2%. Во втором опыте (без отходов дистилляции) условия эксперимента те же, что и в опыте № 1. Полученные продукты анализировали на присутствие урана и плутония, а также измеряли их активность (см. табл. 2, 3). Коэффициент очистки топлива от γ -излучающих изотопов во втором опыте составил 40,8%. Активность продукта снизилась на 97,5% за счет того, что основная масса радиоак-



Р и с. 3. Технологическая схема очистки топлива с малой выдержкой

работки облученного ядерного топлива [2]. Изложенный в настоящей статье материал свидетельствует о том, что предварительная очистка облученного топлива ядерных реакторов с использованием нитратно-щелочных расплавов позволяет перерабатывать топливо с малой выдержкой.

Высокая скорость взаимодействия топлива с расплавом, относительно низкая температура процесса, возможность отделения основной массы продуктов деления от урана и плутония и сбора в небольшом объеме, пригодность конструктивных материалов (нержавеющей стали и никеля) для аппаратного оформления процесса — все это свидетельствует о перспективности данного способа регенерации ядерного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Справочник** по плавкости солевых систем. Под ред. Н.К. Воскресенского. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. **Адамов Е.О., Ганев И.Х., Лопаткин А.В. и др.** Моделирование крупномасштабной операции переработки облученного ядерного топлива с трансмутационным ЯТЦ и достижением радиационной эквивалентности высокоактивных отходов и природного урана. — Атомная энергия, 1997, т. 82, вып. 1, с. 3—9.

Поступила в Редакцию 8.06.05

На переработку

ЫП. 5, НОЯБРЬ 2005

тивных изотопов
осталась на фильтре в виде топлива
творимого в 3 м/л азотной кислоте
осадка. Незначительные расхожде-
ния в балансовых цифрах не пре-
вышают погрешности анализа.

Уран и плутоний при раство-
рении переходят в азотно-кислый
раствор, причем выход урана и
плутония на данной операции со-
ставляет 99,9%. Предлагаемая
принципиальная технологическая
схема облученного ядерного топ-
лива с малой выдержкой представ-
лена на рис. 3.

Расплав в условиях неизбежного со-
кращения добычи органического
топлива будет возрастать роль
ядерной энергетики, что предпола-
гает существенное развитие пере-

мл HNO_3 Растворение
100 °C

H_2O Фильтрация

Нераствор

Азотнокислый раствор