Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

на правах рукописи

Рябкова Надежда Валентиновна

РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА И ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ NO_2 – H_2O

05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, с.н.с.,
Шадрин Андрей Юрьевич

Санкт-Петербург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ……. 4

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……. 11

1.1. Особенности переработки ОЯТ……... 11

1.2. Подготовка ОЯТ к переработке…….. 12

1.3. Известные методы растворения оксидного ОЯТ……... 13

1.3.1. Растворение ОЯТ в азотной кислоте…… 14

1.3.2. Аппараты для растворения ОЯТ……... 18

1.3.3. Маловодные методы растворения ОЯТ……... 24

1.3.4. Неводные методы растворения ОЯТ……..... 25

1.4. Физико-химические свойства оксидов урана, NO_2, растворение оксидов урана в различных растворителях, состав ОЯТ ВВЭР-1000…… 29

1.4.1. Оксиды урана. Общие сведения……..... 29

1.4.2. Свойства NO_2, химическое поведение в присутствии воды, азотной кислоты и кислорода……..... 30

1.4.3. Взаимодействие оксидов урана с NO_2 и реакционными смесями на основе HNO_3, NO_2, H_2O и кислорода……..... 32

1.4.4. Состав ОЯТ ВВЭР-1000……..... 35

1.5. Осадкообразование Mo, Zr……..... 36

Выводы по главе 1……..... 39

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ……..... 41

2.1. Методическая часть……...……...… 41

2.1.1. Используемые материалы……...……..… 41

2.2. Методики проведения экспериментов……..... 42

2.2.1. Определение плотности плавов нитрата уранила…….…… 42

2.2.2. Растворение образцов в гетерогенной системе NO_2 – H_2O……..….. 43

2.3. Растворение оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O……..… 44

2.4. Методики измерений……...……..… 48

2.5. Методика приготовления имитатора ОЯТ ВВЭР-1000……. 50

Глава 3. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O……..… 52

3.1. Определение состава системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O…….….. 52
Выводы по главе 3……...…….…….….. 54
4. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ NO_2 – H_2O..... 55
4.1. Зависимости растворения диоксида урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O от времени в диапазоне температур 25 – 80 °С…….…. 55
4.2. Зависимости растворения закиси-окиси урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O от времени в диапазоне температур 25 – 80 °С…….…. 57
4.3. Кинетика растворения диоксида урана и закиси-окиси урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O……..... 59
Выводы по главе 4.……... 63
Глава 5. РАСТВОРЕНИЕ ИМИТАТОРОВ ОЯТ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ NO_2 – H_2O…….. 65
5.1. Образование цирконий- молибденсодержащих осадков при растворении имитаторов ОЯТ в гетерогенной системе NO_2 – H_2O…….…….. 65
5.2. Осадкообразование при растворении имитаторов волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000…….……... 67
Выводы по главе 5.…….…….. 73
Глава 6. РАСТВОРЕНИЕ РЕАЛЬНОГО ОЯТ…… 75
6.1. Растворение образцов ОЯТ…….…….. 75
6.2. Растворение ОЯТ с получением раствора ОЯТ с различной конечной кислотностью…… 80
6.3. Технологическая схема растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в разомкнутом и замкнутом по газовой фазе контуру…… 82
6.4. Проверка технологической схемы растворения волоксидированного ОЯТ 84
Выводы по главе 6……... 85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……. 87
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ…… 89
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ…… 90
ПРИЛОЖЕНИЕ…….. 99

ВВЕДЕНИЕ

Для переработки оксидного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) используется традиционная гидрометаллургическая схема, так называемый PUREX-процесс (Plutonium – Uranium Recovery by EXtraction). Гидрометаллургическая переработка ОЯТ предусматривает растворение оксидного ОЯТ в азотной кислоте и последующее извлечение одного или нескольких целевых компонентов. В настоящее время радиохимические заводы на основе этого процесса построены во Франции, Великобритании, США, ФРГ, Японии, Бельгии, Индии и России.

Одним из отходов при гидрометаллургической переработке, требующий сложной инженерной и технологической системы по обращению с ним, является высокоактивный рафинат экстракционного процесса. Значительные количества образующихся растворов высокоактивного рафината приводят к существенным нагрузкам на выпарное оборудование и оборудование остекловывания высокоактивных отходов (ВАО), главным образом это связано с присутствием потенциально осадкообразующих элементов, что затрудняет теплообменные процессы, а также трития, распределяющегося по всем водным продуктам технологической схемы переработки ОЯТ в целом. Дополнительно проблема переработки ОЯТ усугубляется тем, что с ростом выгорания ядерного топлива в нем возрастает и содержание осадкообразующих продуктов деления, склонных к захвату целевых компонентов ОЯТ.

Наиболее эффективным путем снижения объема жидких ВАО, и косвенно тритийсодержащего дистиллата выпарки ВАО, может быть увеличение концентрации урана и снижение конечной концентрации азотной кислоты в растворе после вскрытия ОЯТ. Однако при растворении в концентрированной кислоте с получением растворов с высокой концентрацией урана велика вероятность образования осадков, как на экстракции, так и при дальнейшей переработке рафината.

Для совершенствования технологии переработки ОЯТ необходимо проводить оптимизацию головных операций, в частности вводя операцию волоксидации ОЯТ для удаления не менее 99 % трития и разрабатывать принципиально новые способы растворения ОЯТ, в том числе обеспечивающие отсутствие осадкообразования. Таким образом, разработка нового способа низкотемпературного растворения оксидного ОЯТ с получением высококонцентрированных урансодержащих растворов с низким содержанием азотной кислоты является актуальной.

К процессу растворения предъявляют определенные требования:

- высокая степень полноты растворения топливной композиции, чтобы не допустить потери делящихся материалов с нерастворимым остатком;
- полнота растворения не должна приводить к сильному разбавлению растворов и получению большого объема разбавленных растворов;
- получение максимально концентрированных растворов не должно создавать опасности возникновения ядерной цепной реакции, то есть условия проведения процесса должны обеспечивать ядерную безопасность;
- полученные растворы должны быть устойчивы во времени, то есть в них не должны происходить химические процессы (например, гидролиз), которые могли бы привести к выпадению в осадок ценных компонентов;
- материал аппаратуры должен быть коррозионностоек в отношении применяемых реагентов;
- используемые реагенты не должны отрицательно влиять на последующие стадии химической переработки.

Решение этих вопросов приведет к упрощению перевода оксидного ОЯТ в нитраты на стадии растворения, при этом количество водных радиоактивных отходов может быть сведено к минимуму.

Таким образом, большинство недостатков водной технологии может быть решено на головных операциях, в частности на растворении, что делает данную работу **актуальной**.

Степень разработанности. Способы растворения оксидного ОЯТ достаточно полно проработаны как теоретически, так и на производстве. Возникшая в настоящее время потребность в увеличении мощностей по переработке ОЯТ вместе с возросшими требованиями по снижению воздействия на окружающую среду, в частности по снижению объема получаемых жидких радиоактивных отходов, требуют перехода на получение более концентрированных растворов нитрата уранила. В связи с этим задача получения высококонцентрированных растворов нитрата уранила с низким содержанием азотной кислоты при растворении ОЯТ является уникальной.

Целью настоящей работы является разработка и испытание нового способа низкотемпературного растворения оксидного ОЯТ с использованием диоксида азота в качестве реагента.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить возможность растворения оксидов урана (UO_2, U_3O_8, UO_3) в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.
2. Изучить фазовое состояние системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3 – H_2O при температурах 55 и 80 °С.
3. Изучить кинетику растворения оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.
4. Исследовать особенности образование осадков на основе молибдата циркония при растворении имитаторов оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С в зависимости от химической формы имитатора.
5. Исследовать зависимость образования осадков от кислотности раствора при растворении волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С.
6. Разработать и провести проверку способа низкотемпературного растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O на модельных образцах и реальном ОЯТ.

Научная новизна. Настоящая работа развивает направление комплексных подходов к решению задач по сокращению получаемых объемов высокоактивного рафината на стадии растворения отработавшего ядерного топлива.

Наиболее существенные результаты исследований:

- Показана возможность получения растворов нитрата уранила растворением оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.
- Впервые исследованы физико-химические свойства системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O при температурах 55 и 80 °С. Определены граничные условия (максимальные концентрации нитрата уранила) для проведения процесса низкотемпературного растворения диоксида урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.
- Впервые изучена кинетика растворения оксидов урана (UO_2, U_3O_8) в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.

Теоретическая и практическая значимость. Предложенный способ растворения, проверенный на оксидах урана, имитаторах ОЯТ и реальном ОЯТ ВВЭР-1000 в пилотном масштабе на территории ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» входит в комплексные мероприятия по оптимизации PUREX-процесса. (Акт испытаний № 005 от 15.12.2010 г). Работа была выполнена в рамках государственного контракта № Н.4д.21.04.09.1016 от 24.02.2009 «Создание опытно-демонстрационного центра по переработке отработавшего ядерного топлива на основе инновационных технологий, включая проектно-изыскательские работы, ФГУП «ГХК» (г. Железногорск, Красноярский край)». Способ включен в проект базовой технологии Опытно-демонстрационного центра по переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ФЯО ФГУП «ГХК». Данный способ растворения позволит повысить экономические и экологические показатели эффективности гидрометаллургической технологии переработки ОЯТ АЭС. Наиболее важные результаты:

– Найдены условия проведения процесса растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O без образования молибден- и цирконий содержащих осадков.
– Определен состав осадков, образующихся при растворении имитаторов ОЯТ и реального ОЯТ.
– Разработан способ низкотемпературного растворения ОЯТ с использованием NO_2 в качестве реагента, с получением высококонцентрированных растворов нитрата уранила с низким содержанием азотной кислоты.
– Предложена принципиальная технологическая схема растворения ОЯТ ВВЭР-1000 с использованием NO_2 в качестве реагента. Процесс может проводиться в разомкнутом и замкнутом режимах по газовой фазе.

Методология и методы исследования. Для достижения сформулированной цели и решения, поставленных задач в работе применялись различные физико-химические методы исследования, в частности, использовали радиометрический, титриметрический и спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, для определения удельной площади поверхности использовали метод адсорбции азота по Брунауэру, Эммету и Теллеру (БЭТ). Экспериментальные данные по растворению порошков оксидов урана были обработаны по уравнению Ерофеева для гетерогенных процессов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия растворения оксидов урана (UO_2, U_3O_8, UO_3) в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.
2. Фазовая диаграмма состояния системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O в диапазоне температур 25 – 80 °С.
3. Зависимости изменения концентрации урана и азотной кислоты в растворе от времени при растворении оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температурах 25, 55, 80 °С.
4. Кинетические анаморфозы процесса растворения оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O.

5. Закономерности осадкообразования молибдата циркония при растворении имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С в зависимости от состава имитатора.
6. Зависимости распределения продуктов деления между раствором и осадком при растворении волоксидированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С от конечной концентрации кислоты в растворе.
7. Представление данных по растворению реального ОЯТ ВВЭР-1000 в рамках комплексной проверки технологической схемы процесса.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, применением взаимодополняющих методов физико-химического анализа, сопоставлением полученных результатов с результатами, представленными в научной литературе по рассматриваемой тематике.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: III Всероссийской конференции по научным основам химической технологии НОХТ’07. Симпозиум по химии и технологии экстракции, Москва, 2007; Международной конференции Global 2007, Бойсе, США; VII Российской конференции по Радиохимии «Радиохимия – 2012». Димитровград, 2012; VIII Всероссийской конференции по Радиохимии «Радиохимия – 2015». Железногорск, 2015.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе тезисы 5 докладов, 1 патент, 3 статьи в научных журналах, в том числе 2 статьи из перечня ВАК, а также в 8 заключительных отчетах о НИР, содержащих экспериментальные разделы по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5 экспериментальных глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, приложения и списка цитируемой литературы из 81 наименований. Диссертация изложена на 101 машинописной странице, содержит 17 таблиц и 23 рисунка.

Личный вклад автора в работы, включенные в диссертацию, состоит в постановке цели и задач исследований, в планировании и непосредственном выполнении экспериментальных лабораторных и пилотных исследований, обобщении и обработке, полученных экспериментальных результатов и участии при выпуске научной документации. Экспериментальные данные, представленные в диссертации, были получены совместно с сотрудниками АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», которые являются соавторами статей и отчетов, приведенных в цитируемой литературе.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Настоящий литературный обзор заключает в себе данные о различных имеющихся способах переработки ОЯТ, подготовки ОЯТ к переработке на головных операциях (вскрытие твэлов). Наибольшее внимание в обзоре уделено растворению оксидного ОЯТ в азотной кислоте с аппаратурным оформлением процесса. Представлены новые методы растворения ОЯТ, маловодные (газовая конверсия, сверхкритическая флюидная экстракция, сольватометрическое растворение), и неводные (пирохимическое растворение, основанное на электрохимическом растворении ОЯТ в расплавах солей). Представлены данные о составе ОЯТ, свойствах оксидов урана, как основного элемента топлива, о свойствах растворяющей системы, а именно оксидов азота в растворах азотной кислоты и воды, а также взаимодействие оксидов урана с азотной кислотой и оксидами азота, в частности с жидким тетраоксидом диазота. В последней подглаве обзора проводится анализ поведения молибдена и циркония в азотной кислоты, в том числе содержащих уранил-ион.

1.1. Особенности переработки ОЯТ

В радиохимической технологии наиболее распространены водные экстракционные и сорбционные процессы, которые и были широко внедрены в практику. Первым промышленным вариантом радиохимической технологии был осадительный висмутфосфатный процесс, который использовали на первом радиохимическом заводе США в Ханфорде. Испытания данной технологии показали, что в процессе последовательных осаждений теряется значительная часть плутония, в результате чего висмутфосфатная технология в целом оказалась неэффективной. Теперь сорбционные технологии рассматриваются только как вспомогательные, для очистки от отдельных радионуклидов и на аффинажных операциях.

В настоящее время на всех построенных и эксплуатируемых заводах принят один – экстракционный PUREX-процесс. Экстракционный PUREX-процесс предполагает использование в качестве экстрагента трибутилфосфат (ТБФ) в

углеводородном разбавителе. Различные варианты PUREX-процесса различаются концентрацией ТБФ в экстрагенте, применяемым разбавителем, выбором восстановителя для плутония, числом экстракционных циклов очистки, а также выбором оборудования.

Радиохимические заводы на основе PUREX-процесса построены во Франции, Великобритании, США, Германии, Японии, Бельгии, Индии и России [1].

В России радиохимическая переработка ОЯТ осуществляется на заводе РТ-1, расположенном на территории производственного объединения «Маяк» в Челябинской области. Технология переработки описана в [2]. Предприятие было введено в строй в 1976 г. для переработки топлива реакторов ВВЭР-440. Его проектная мощность составляет 400 т в год. Сейчас завод РТ-1 перерабатывает топливо ВВЭР-440, БН-600, исследовательских и транспортных реакторов.

В настоящее время мощности по радиохимической переработке топлива не обеспечивают потребности АЭС, и основная часть выгружаемого топлива хранится в пристанционных хранилищах. Для топлива ВВЭР-1000 построено и эксплуатируется централизованное хранилище на Красноярском горно-химическом комбинате (ГХК). В связи с этим появилась необходимость в замыкании топливного ядерного цикла (ЯТЦ) с рециклом плутония и урана, в связи с дальнейшей невозможностью хранения, не переработанного ОЯТ из-за угрозы загрязнения окружающей среды. Замыкание ЯТЦ основано на отсутствии сброса жидких радиоактивных веществ в окружающую среду.

1.2. Подготовка ОЯТ к переработке

Одним из важнейших этапов подготовки топлива к переработке является процесс растворения ОЯТ. В связи с ужесточением радиоэкологических норм необходимо разработать новые способы растворения ОЯТ, обеспечивающие получение высококонцентрированных растворов по урану с концентрацией азотной кислоты не более 2 моль/л. Такой подход к проблеме растворения ОЯТ должен обеспечить минимальное количество жидких радиоактивных отходов

(ЖРО) и, таким образом, упростит процесс выпаривания рафината, с одновременным упрощением обращения с тритием.

Для подготовки топлива к переработке необходимо провести вскрытие оболочек. Для современных типов энергетических реакторов наиболее типичны оболочки из коррозионностойких, труднорастворимых материалов. Наиболее типичны оболочки из циркония, сплавов циркония с оловом или ниобием, а также оболочки из нержавеющих сталей. Известно несколько способов отделения оболочек от топлива: механический, термический, газотермический и др. вскрытие топлива на заводе РТ-1 проводится механическим способом, а именно, сначала обрезают хвостовые части ТВС, а затем проводят рубку твэлов на куски длиной 40 мм. В таком виде куски твэлов поступают в аппарат растворитель. Разнообразные газотермические методы вскрытия предполагают обработку оболочек [3]. Снятие оболочки высокотемпературными методами представляется оплавлением оболочек из нержавеющей стали, с последующим отделением их от материалов сердечника. Такой метод разработан в СССР [4].

В ОЯТ накапливается большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность. К этим продуктам относятся тритий, иод и криптон. В процессе растворения они частично остаются в растворе, а затем распределяются по всей схеме переработки. Тритий, образующий тритированную воду, доставляет особые неприятности, поскольку тритированную воду трудно отделить от обычной воды. Для высвобождения радиоактивных газов из топлива на стадии подготовки к растворению предлагается использовать волоксидацию, в результате чего UO_2 окисляется до U_3O_8 с выделением газообразных и летучих продуктов деления, при этом в газовую фазу выделяется около 99,5 % трития [3, 5].

1.3. Известные методы растворения оксидного ОЯТ

Четыре страны в мире (Великобритания, Франция, ФРГ и Япония) проектируют и строят крупные заводы по переработке оксидного топлива. Эти же страны планируют использовать выделенный плутоний в ближайшем будущем в

реакторах на тепловых нейтронах, и в перспективе в реакторах на быстрых нейтронах. В рамках замкнутого ЯТЦ предполагают развивать или уже развивают ядерную энергетику Аргентина, Индия, КНР и другие страны. Именно программы этих стран формируют характер и масштабы задач по вопросам растворения в зависимости от типа топлива, накопленного опыта, производительности заводов.

В настоящее время для переработки ОЯТ в основном используются водно-экстракционные процессы. Для этого имеются следующие причины. Во-первых, существует ряд органических растворителей, обладающих очень большим сходством к ценным компонентам реактивного топлива (уран, плутоний или торий) по сравнению с нежелательными примесями (продукты деления и другие вещества). Во-вторых, оборудование для процессов экстракции должно быть стойким только к водному азотнокислому раствору и органическому растворителю при умеренных температурах и атмосферном давлении. В-третьих, экстракцию растворителем легко осуществить в виде непрерывного противоточного процесса, обеспечивающего высокий коэффициент очистки при простом оборудовании.

1.3.1. Растворение ОЯТ в азотной кислоте

По сравнению с процессами удаления оболочки растворение топлива в случае использования водных методов протекает довольно просто. Уран и большинство его соединений быстро растворяются в растворах азотной кислоты. Однако химический состав отработавшего ядерного топлива имеет большое значение при выборе метода растворения, который зависит также от времени выдержки, способа удаления оболочки и других факторов. Наиболее ответственными операциями при растворении топлива в производственных условиях являются контроль реакции и обращение с газами, выделяющимися при растворении [6].

Измельченное ОЯТ растворяется в азотной кислоте, а остающиеся обрезки оболочек выводятся из технологического потока. Безопасные, с точки зрения критичности, резервуары (например, малого диаметра, кольцевые или

прямоугольные резервуары), специально предназначенные для растворения отработавшего ядерного топлива, способны выдерживать горячую, высококоррозионную жидкость и могут дистанционно загружаться и технически обслуживаться.

Растворение UO_2 проводится в 6 – 8 моль/л HNO_3 при температуре 80 – 100 °С. Количество азотной кислоты, необходимой для окисления урана при растворении UO_2, зависит от концентрации компонентов в растворе (оно изменяется в пределах 1 – 2 моль на 1 моль UO_2), поэтому реакцию растворения можно представить уравнениями:

$$UO_2 + 4HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$UO_2 + 3HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + \tfrac{1}{2}NO + \tfrac{1}{2}NO_2 + \tfrac{3}{2}H_2O \quad (2)$$

Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления. При этом газообразные продукты деления попадают в систему сброса отходящих газов. Перед выбросом в атмосферу сбросные газы очищают.

Почти во всех процессах растворения отработавшего ядерного топлива выделяются оксиды азота: диоксид NO_2 и оксид NO. Для их окисления в систему добавляют кислород или чаще всего обычный воздух. В результате ряда окислительных реакций образуется азотная кислота:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (3)$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (4)$$

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O \quad (5)$$

При полном окислении оксидов азота и поглощении в виде HNO_3 в условиях их непрерывной циркуляции в аппарате для растворения и дефлегматоре уравнение реакции упрощается:

$$UO_2 + 2HNO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + \tfrac{3}{2}H_2O \quad (6)$$

Как правило, отработавшее оксидное топливо растворяют в периодическом или непрерывном режимах; и этот процесс уже достаточно хорошо изучен. Исследования по растворению оксидного ОЯТ в азотной кислоте сосредоточены на решении следующих задач:

- уточнение механизма растворения UO_2 [7];
- исследование влияния различных параметров на процесс растворения U_3O_8 [8];
- достижение равномерного газовыделения при растворении;
- моделирование процесса растворения [9];
- сравнение достоинств и недостатков периодического и непрерывного режимов растворения [9];
- ограничение вспенивания при растворении [10].

Скорость растворения ОЯТ в азотной кислоте повышается с увеличением концентрации кислоты. Она также зависит от температуры, условий облучения материала в реакторе. Изучение механизма растворения ОЯТ в азотной кислоте при изменении температуры от 30 до 95 °С и концентрации кислоты от 0,3 до 10 моль/л проведено в Японии. Было показано, что процесс растворения определяется реакцией межфазного переноса электрона между твердой фазой UO_2 и протоном в растворе кислоты [7] и реакция растворения может быть представлена следующим уравнением:

$$UO_2^{(4+)} + 2H^{(+)} + 2HNO_2 \rightarrow UO_2^{(6+)} + 2NO + 2H_2O \qquad (7)$$

Этими же специалистами в Японском институте атомной анергии изучался процесс растворения U_3O_8 с целью выбора оптимальных параметров растворения топлива после волоксидации. Было показано, что скорость растворения U_3O_8 растет с увеличением температуры процесса от 30 до 95 °С и с повышением кислотности азотнокислого раствора. На скорость растворения влияет также интенсивность перемешивания. При скорости перемешивания 500 об/мин процесс растворения протекает в 2 стадии: на первой стадии, контролирующим скорость процессом является диффузия реагентов или продуктов через поверхностный слой к частицам

U_3O_8, на второй стадии скорость-контролирующим процессом является химическая реакция на поверхности. Скорость реакции зависит от концентрации азотной кислоты в степени 0,8 – 1,7, а энергия активации, рассчитанная из экспериментальных данных, оказалась равной 13,9, 16,9 л 19,2 ккал/моль для концентрации азотной кислоты 4, 2 и 1 моль/л соответственно [8].

Изучение растворения UO_2 с продувкой раствора кислородом или воздухом, для создания условий «бездымного» растворения, проведенное в Японии, доказало, что при этом уменьшается количество NO_X в растворе, но и снижается скорость растворения. Поэтому японские специалисты считают, что условия «бездымного» растворения непригодны для непрерывного режима растворения, к тому же, введение кислорода в раствор усиливает коррозию оборудования и сокращает время эксплуатации аппарата растворителя [9].

Обеспечение безопасного и надежного проведения процесса растворения зависит от степени газовыделения, которое может быть достигнуто в результате проведения растворения в непрерывном режиме, или при равномерной подаче определенного количества топлива в кислоту или равномерное дозирование кислоты в корзину с топливом.

Надежность и безопасность процесса растворения, а также эффективность системы газоочистки узла растворения, зависит от равномерности газовыделения. Выравнивание потока газообразных отходов может быть достигнуто в условиях непрерывного режима растворения, а при растворении в периодически действующих аппаратах, за счет равномерной подачи кусков топлива в кислоту или, наоборот, благодаря дозированному равномерному поступлению кислоты в корзину с кусками ОЯТ.

В результате равномерного поступления топлива в кислоту могут возникать проблемы возможного воздействия окислов азота и паров кислоты на ножницах агрегата резки. Авторы патента ФРГ [11] предлагают проводить растворение следующим образом: порцию измельченного топлива помещают в воду или 3 моль/л HNO_3, затем воду или кислоту нагревают до кипения и начинают добавлять 10 – 14 моль/л HNO_3. Количество, добавляемой концентрированной кислоты, регулируют

путем измерения в газовом потоке радиоактивного изотопа, например, ^{85}Kr или окислов азота. Постоянный объем жидкости в аппарате поддерживается при помощи дистилляции воды. В конце процесса растворения данной порции топлива, через установленное программой время, начинается растворение новой порции топлива в другом аппарате.

Равномерное растворение топлива, в одном аппарате и последовательное подключение нового аппарата, обеспечивает равномерность потока газообразных отходов.

В КНР на основании, как холодных, так и горячих испытаний пришли к выводу, что избегать бурного газовыделения и вспенивания раствора можно, если проводить растворение ОЯТ; при температуре на несколько градусов ниже точки кипения раствора [10].

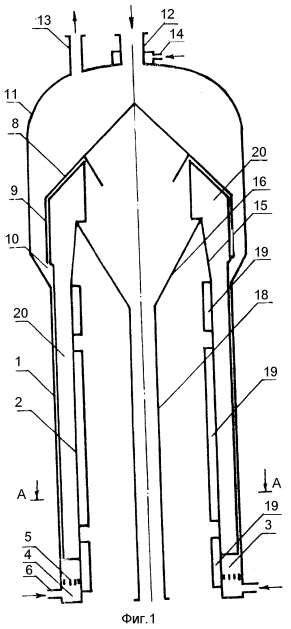
Большая часть негазообразных продуктов деления, растворяется в азотной кислоте с образованием нитратов соответствующих элементов. Однако при высокой степени выгорания топлива, когда количества, образующихся продуктов деления достигают килограммов на 1 т U, часть труднорастворимых осколочных элементов полностью в раствор не переходит и образует нерастворимые взвеси. К таким элементам относятся, прежде всего, рутений и молибден. Также в нерастворенном виде остается часть углерода и кремния, которые могут присутствовать как в материале сердечника, так и в смазочных материалах. Растворение и выщелачивание ядерного топлива осуществляют в периодическом, полунепрерывным и непрерывном режимах. Для каждого из этих режимов разработаны многочисленные конструкции аппаратов растворителей.

1.3.2. Аппараты для растворения ОЯТ

На действующих заводах и установках по переработке ОЯТ чаще применяются аппараты периодического действия. Нечувствительные к конструкции сборок топлива и к неодинаковым размерам кусков топлива простые по конструкции, надежные в работе корзиночные аппараты растворители. Так, на заводе Thorp в Великобритании установлены три таких аппарата, соединенных с

агрегатом резки распределяющим устройством. Также аппараты корзиночного типа установлены в Вэст-Вэлли, Барнуэлле, Карлсруэ. Куски твэлов, разрезанные вместе с оболочкой, загружают в перфорированные корзины из нержавеющей стали, которые погружают в растворитель.

В России используются аппараты растворители периодического действия с пневматическим выбросом оболочек. Однако для этих устройств существует предельная максимальная загрузка, превышение которой ведет к «закупориванию» как отдельной секции, так и всего аппарата. В России [12] запатентован такой аппарат растворитель кольцевого типа (рисунок 1).



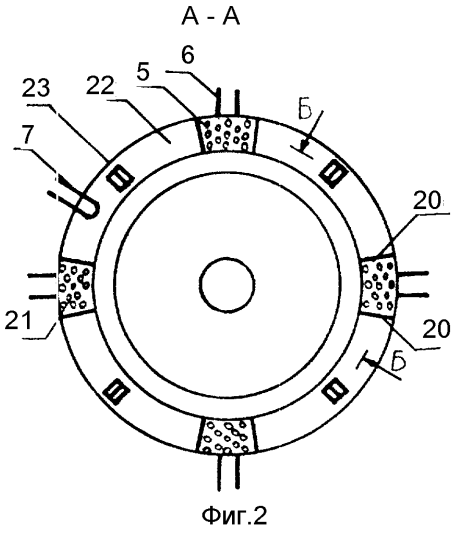


Рисунок 1 – Кольцевой аппарат растворитель периодического действия

Аппарат растворитель как периодического, так и непрерывного процессов растворения представляет собой вибрационный кольцевой двухъярусный аппарат (рисунок 2), внутри которого оболочки измельченных ТВС, пройдя один цикл (круг) в верхнем уровне, в зависимости от полноты извлечения ценных элементов, могут быть направлены снова по этому же циклу (до достижения необходимой полноты растворения), либо могут быть переведены на следующий уровень - уровень промывки. Для предлагаемого устройства характерен также высокий уровень радиационной и ядерной безопасности. Ядерная безопасность обеспечивается кольцевой схемой аппарата и определенной величиной кольцевого

зазора. А радиационная – герметичностью аппарата и тем, что он работает всегда под разрежением. Конструкция аппарата обеспечивает высокую надежность в процессе эксплуатации.

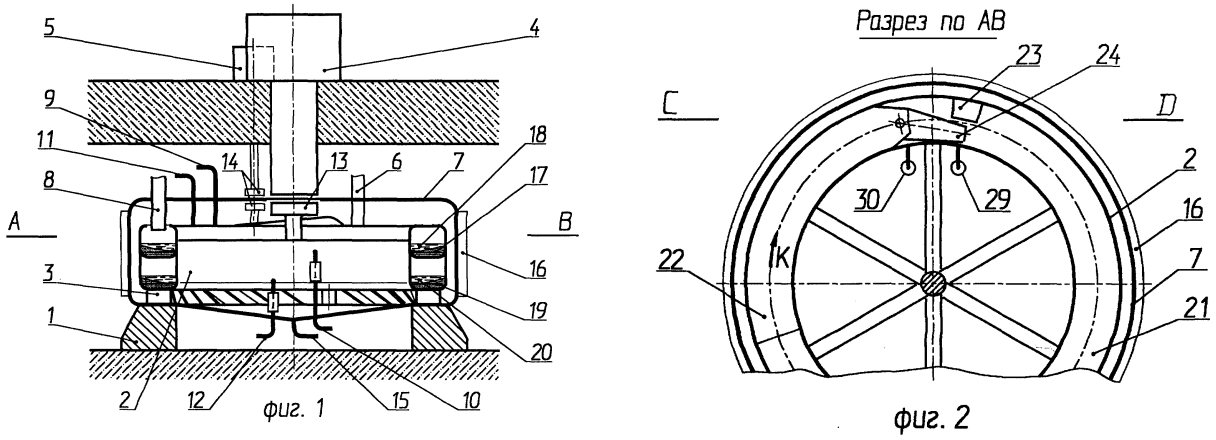


Рисунок 2 – Аппарат растворитель вибрационного кольцевого двухъярусного типа [13]

Однако эти аппараты имеют и ряд недостатков. Эффективность их использования невысока (50 %), так как после растворения порции топлива аппарат должен быть остановлен, охлажден, а корзина очищена от оболочек. Другим недостатком, периодически действующих аппаратов, является неравномерность газовыделения при растворении и необходимость создания систем газоочистки, рассчитанных на максимальную, а не на среднюю скорость газовыделения. В связи с этим эффективность использования газоочистной аппаратуры также невысока.

Для преодоления этих недостатков создаются непрерывно действующие аппараты растворители. Среди них вращающиеся аппараты барабанного типа или аппараты с различными внутренними устройствами типа шнеков, спиралей или движущихся ковшей, позволяющие организовать движение кусков топлива относительно раствора HNO_3 [9]. Например, на заводах UP-2, UP-3 используются непрерывно действующие аппараты растворители. Аппарат растворитель в форме колеса с 12 корзинами (рисунок 3), погруженными в циркониевый бак ядерно-безопасной геометрии предназначен для растворения оксидного топлива легководных реакторов.

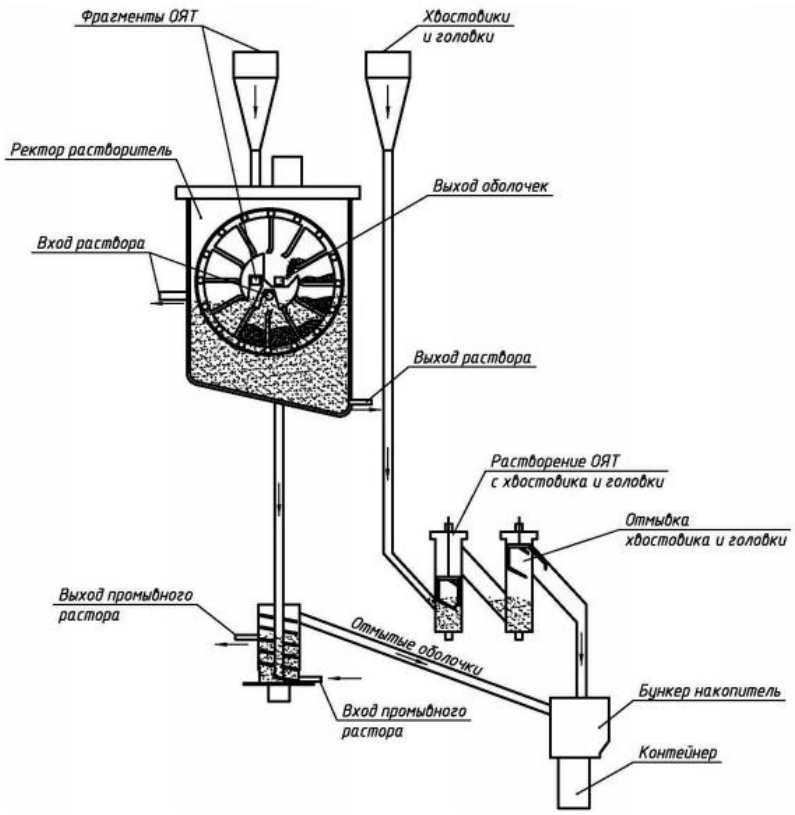


Рисунок 3 – Схема вращающегося аппарата растворителя непрерывного действия

В аппарате, изображенном на рисунке 3, вращающееся колесо с внутренним диаметром ~1 м, внешним диаметром ~2,7 – 4 м и шириной колеса ~16 – 19 см разделено на 12 камер, куски топлива последовательно загружаются в камеры, и при вращении колеса проходят зону загрузки, растворения, промывки и выгрузки. Испытания показали, что аппарат прост и надежен в работе.

Аппарат растворитель с вибрирующей спиралью (рисунок 4) установлен на полупромышленной установке TOR в Маркуле и предназначен для растворения ОЯТ РБН.

В Японии разрабатывается непрерывно действующий растворитель ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах (рисунок 5). В качестве перспективных материалов рассматриваются: сплав Ti+5 %Ta; сталь SU310Nb; Zr [14]. Акцент делается не только на коррозию, но и на абразивный износ.

Исследования по растворению проводились на топливе экспериментального быстрого реактора «JOYO-MOX топливо». Было установлено, что при резке твэлов на куски по 10 мм, таблетки топлива дробятся до размера ~2 мм и менее. Этим обеспечивается скорость растворения.

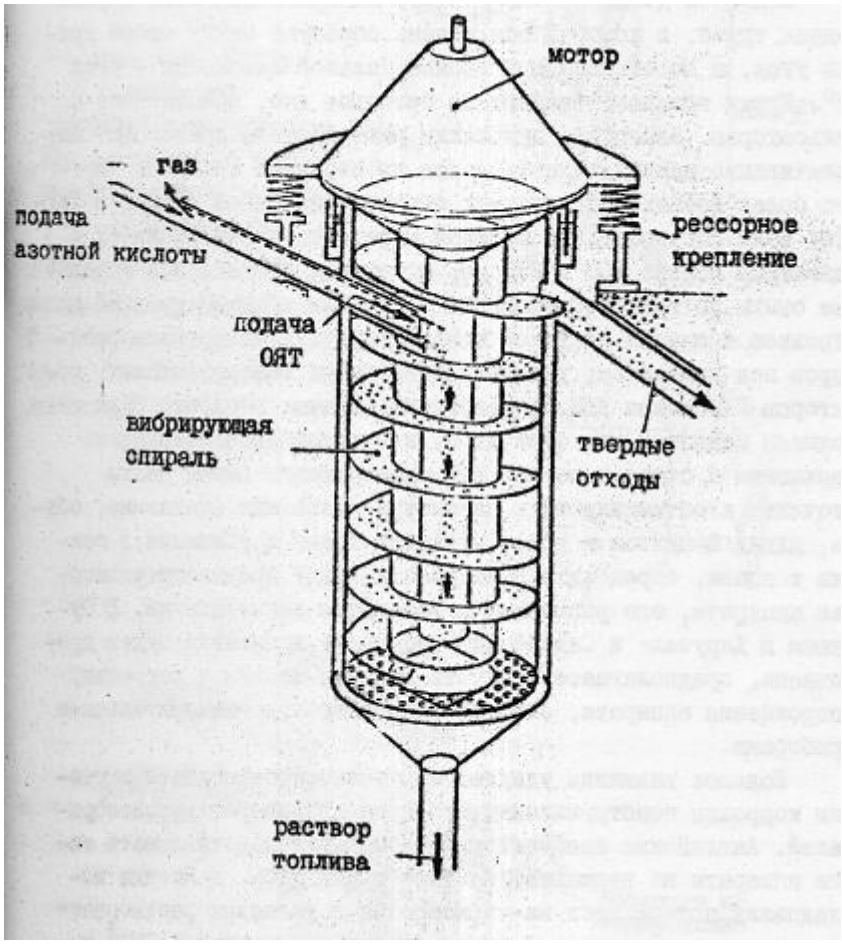


Рисунок 4 – Схема французского аппарата растворителя непрерывного действия с вибрирующей спиралью

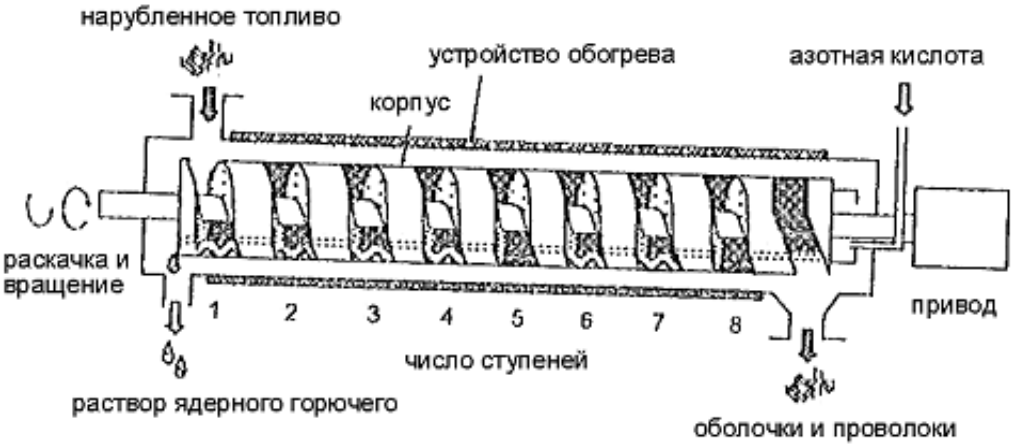
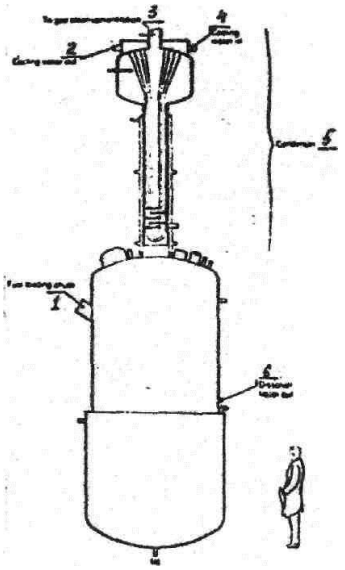


Рисунок 5 – Схема аппарата растворителя ОЯТ БН непрерывного действия, разработки Японии

Исследовалась зависимость осаждения молибдата циркония от концентрации азотной кислоты. Установлено, что осаждение молибдата [$ZrMo_2O_7(OH)_2$ $2H_2O$] усиливается с повышением концентрации азотной кислоты.

Производительность аппарата была определена с учетом параметров ядерной безопасности в 20 кг/час.

Аппарат непрерывного действия, отличительной особенностью, которого является отсутствие механических движущихся деталей, (рисунок 6) разработан в Великобритании и установлен в Селлафилде. Аппарат предназначен для растворения топлива газографитных реакторов. Также разрабатывается конструкция V-образного пульсационного аппарата, который может быть собран в секции (рисунок 7) [9].



1 – загрузка топлива; 2 – выход охлаждающей вода; 3 – выход газов; 4 – вход охлаждающей воды; 5 – конденсатор; 6 – выход конечного продукта

Рисунок 6 – Схема аппарата непрерывного действия для растворения топлива газографитовых реакторов в Селлафилде

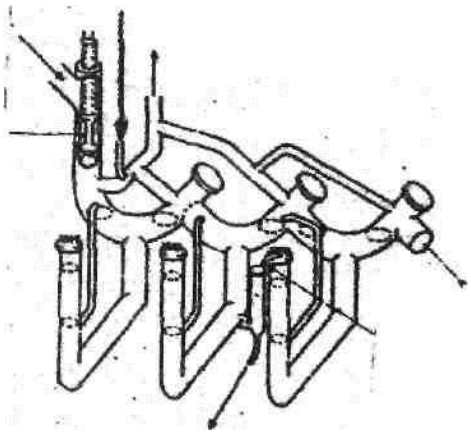


Рисунок 7 – V-образный пульсационный аппарат растворитель непрерывного действия

Основной деталью v-образного аппарата (рисунок 7) является двухколенная труба, в которой оба колена образуют между собой прямой угол, а по отношению к горизонтальной плоскости – угол 45°. Куски топлива попадают на сетчатое дно,

соединенное с 1 пульсатором. Благодаря пульсации растворителя происходит выщелачивание делящихся материалов из отрезков топлива, перенос более легких выщелоченных оболочек из одной секции в другую. Были построены, по крайней мере, два таких аппарата с диаметром колена 100 и 250 мм, в которых проводились модельные опыты по транспортированию с помощью воды 25 мм и 50 мм отрезков оболочек и кусков конструкционных материалов реакторов под давлением, усовершенствованных газографитовых реакторов и топлива РБН.

Большое внимание зарубежные специалисты уделяют изучению коррозии конструкционных материалов аппаратов растворителей. Английские специалисты рекомендуют изготавливать такие аппараты из нержавеющей стали марки 310L. В Японии исследовали потерю веса из-за коррозии в условиях растворения Ti и Zr; она оказалась в модельных опытах равной $5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ мм/год, соответственно. В этих экспериментах было обнаружено, что Ru адсорбируется на поверхности в виде RuO_2, и тем самым, способствует повышению химической стойкости Ti и Zr [15].

1.3.3. Маловодные методы растворения ОЯТ

В [16] описана конверсия оксидов урана в гидратированные нитраты путем непосредственной реакции оксида урана со смесью тетраоксид диазота – вода (в стехиометрическом количестве) в герметичной емкости при избыточном давлении 0,5 – 1,0 МПа и температуре 100 – 140 °С или жидкой смесью тетраоксид диазота – вода (в стехиометрическом количестве) – диоксид углерода при давлении 7,0 МПа и температуре 10 – 75 °С. Авторы установили, что после конверсии получается плав с содержанием урана 1000 – 1100 г/л и концентрацией азотной кислоты 4 – 5 моль/л.

Авторами [17] была исследована возможность конверсии UO_2 в нитрат уранила в среде жидкого N_2O_4 в присутствии воды. Показано, что полнота конверсии оксидов ОЯТ в нитраты зависит от температуры и соотношения реагентов. Установлено, что полная конверсия оксидов урана происходит при 70 – 120 °С и мольном соотношении $[UO_2]:[N_2O_4]:[H_2O]=1:(2\cdots4):(6\cdots8)$ в течение 2 – 6 ч. Проведена конверсия в нитраты образца облученного оксидного ядерного

топлива реактора РБМК с выгоранием 14 – 20 ГВт·сут/т в смеси жидких CO_2 и NO_2.

В подобных условиях проведения перевода оксидов урана в гидратированные нитраты существует ряд преимуществ, главным из которых является сокращение вторичных жидких отходов, в связи с тем, что процесс проводится с добавлением минимального необходимого количества воды.

Однако при переработке ОЯТ необходимость получения плава нитрата уранила отсутствует. При этом образуются осадки, наличие которых, осложняет последующую переработку раствора ОЯТ. Также существенным недостатком в технологии переработки ОЯТ является проведение процесса с использованием оборудования под давлением. Проведение процесса с использованием оборудования под давлением не только экономически не выгодно, но и опасно. Использование оборудования под давлением на стадии растворения может быть оправдано только в сочетании с проведением экстракции в аппаратах под давлением, то есть в сверхкритическом или жидком CO_2 или сжиженных фреонах.

1.3.4. Неводные методы растворения ОЯТ

Гидрометаллургические методы переработки ОЯТ приводят к довольно большим объемам технологических ВАО, к тому же в рафинате цикла выделения актинидов гидрометаллургическими методами присутствует тритий, обращение с которым также требует существенных затрат. Поэтому в последнее время в области способов переработки урансодержащих материалов наметилась тенденция отхода от водных схем. Все большее внимание исследователей привлекают новые методы переработки ОЯТ и других урансодержащих материалов, так называемые неводные технологии, где топливную композицию перерабатывают либо в расплавах солей, либо в газовой фазе, либо в расплавах металлов. Эти методы основаны на использовании в качестве среды для проведения реакции либо жидкого или сверхкритического CO_2 (флюидная экстракция), либо неводных органических растворителей (сольвометаллургия). Эти методы основаны на избирательном растворении компонентов сырья со

значительно меньшим, чем в традиционной гидрометаллургической технологии, количеством воды.

- Растворение ОЯТ в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода

Снижение объемов ВАО, и в первую очередь, снижение объема высокоактивного рафината цикла выделения актинидов является основной задачей процессов Super-DIREX (**Super**critical fluid **DIR**ect **Ex**traction, Mitsubishi, [18, 19, 20]) и РЕЛИКТ (**RELICT** – от английского **Re**processing by **Li**quid **C**arbon dioxide **T**reatment, ФГУП НПО «Радиевый институт» и ФГУП «ГХК» [21, 22, 23, 24]), независимо разрабатываемых в Японии и России. Оба процесса основаны на объединении операций растворения оксидного ОЯТ и экстракции актинидов растворами аддуктов ТБФ и азотной кислоты в среде диоксида углерода. Процесс Super-DIREX предусматривает использование сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2, 20 – 30 МПа, 60 – 70 °С), а РЕЛИКТ – использование субкритического (сжиженного) диоксида углерода (7 МПа, 25 – 30 °С). Необходимо отметить, что если использование сжиженного CO_2 позволяет снизить рабочее давление процесса до 7 МПа, то использование сжиженного безопасного для озонового слоя Земли фреона HFC-134a позволяет проводить процесс в диапазоне давлений 1,2 МПа (25 °С) – 3,8 МПа (80 °С).

Основными требованиями к радиохимическим технологиям стала экологическая безопасность и экономическая эффективность, которые требуют поиска новых путей в области переработки отработавшего ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами. Одним из таких подходов может решить сверхкритическая флюидная экстракция. В России, США, Японии и других странах проводятся исследования, направленные на создание технологий переработки ОЯТ, безопасного обращения с радиоактивными отходами, в том числе на дезактивацию загрязненных радионуклидами поверхностей. Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) может удовлетворять этим требованиям.

Одним из главных преимуществ этого метода является сокращение объема вторичных водных отходов и не требует использования органических

растворителей. В отличие от жидкостной экстракции, в СФЭ в качестве растворителя используются газы, которые легко очистить и использовать повторно. Сверхкритическая флюидная экстракция используется для извлечения различных металлов и дезактивации поверхностей и почв.

К основным недостаткам следует отнести высокое (от 7 до 30 МПа) давление при проведении процесса, невысокие (примерно 10^2 – 10^3) коэффициенты очистки урана и плутония от продуктов деления и сложность отделения имеющегося в ОЯТ радиоактивного ^{14}C от CO_2.

- Сольвометаллургическое растворение

Сольвометаллургия – метод переработки ОЯТ и других урансодержащих материалов, основанных на использовании в качестве среды для проведения реакции неводных органических растворителей.

В основе этого метода [25, 26, 27] лежат процессы избирательного растворения компонентов сырья без использования воды как самостоятельной фазы. Применительно к проблеме переработки урансодержащих оксидов, несомненно, перспективным выглядит направление с использованием оксидов азота в среде диполярного апротонного растворителя ТБФ и низкокипящего хлорсодержащего разбавителя (ХСР). Здесь оксиды азота используются в качестве окислителя, а так же в качестве комплексообразователя. Наличие органического растворителя и экстрагента позволяет совместить процесс растворения и избирательной экстракции в одну стадию. При этом процесс может быть осуществлен при низких температурах и обычном для PUREX-процесса давлении и оборудовании. Замена традиционного гидрометаллургического метода переработки ОЯТ с участием водных растворов азотной кислоты на сольвометаллургический с участием газообразных оксидов азота обещает значительную выгоду – ликвидацию или минимизацию водосброса, отделение ценных компонентов от долгоживущих изотопов сырья уже на стадии растворения, возможность реализации всего технологического процесса в замкнутом цикле по растворителю. Это предполагает использование таких новых

технологических приемов переработки как твердофазное реэкстрагирование, оптимизация процесса растворения для концентрирования конечных продуктов.

Такой метод вскрытия ОЯТ имеет своих ряд недостатков, основным из которых длительность контакта экстрагента – трибутилфосфата с высокоактивными продуктами. Это приводит к разрушению экстрагента, а также накоплению в технологическом процессе продуктов его распада, ухудшающих очистку урана и плутония.

- Пирохимические методы растворения

К практически полностью безводным методам переработки ОЯТ можно отнести пирохимические методы рефабрикации ядерного топлива [28, 29], в частности, активно развивающиеся сейчас методы электрохимического растворения ОЯТ и выделения целевых компонентов с использованием в качестве растворителя расплавов хлоридов щелочных металлов. Эти методы предлагаются для переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах и, по-видимому, мало применимы для ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах, в частности из-за существенно большего в последнем случае объема переработки. Кроме того, для пирохимических методов характерны невысокие коэффициенты очистки урана и плутония, нерешенный вопрос об обращении с радиоактивным ^{14}C и тритием, а также определенные трудности при организации комбинированной пиро-гидрометаллургической схемы, связанные с переходом от хлоридных сред к традиционным для гидрометаллургии нитратным растворам.

Рассмотренные процессы растворения ОЯТ сравнивать между собой крайне сложно. В свою очередь, предлагаемый способ растворения ОЯТ в данной работе наиболее близок к используемому на заводах в настоящее время. Существующее в гидрометаллургической технологии оборудование принципиально подходит для использования предлагаемого метода растворения. Значительное снижение объемов получаемого раствора ОЯТ приводит к существенному снижению количества жидких радиоактивных растворов на последующей переработке.

1.4. Физико-химические свойства оксидов урана, NO_2, растворение оксидов урана в различных растворителях, состав ОЯТ ВВЭР-1000

1.4.1. Оксиды урана. Общие сведения

Оксиды урана имеют весьма важное значение в технологии производства ядерного горючего. Оксиды урана хорошо изучены и представлены в ряде работ [6, 30, 31]. В некоторых типах гетерогенных ядерных реакторов основой тепловыделяющих элементов (твэлов) является диоксид урана, который обладает высокой коррозионной и радиационной устойчивостью. Его огнеупорность дает возможность получать в ядерных реакторах очень высокие температуры и увеличивать тем самым коэффициент полезного действия. Кроме того, совместимость диоксида урана с различными материалами оболочки и его высокая плотность (10,96 г/см^3) также с положительной стороны характеризуют этот вид ядерного горючего.

Из диоксида урана твэлы могут быть изготовлены в виде брусков, трубок, таблеток и т. д. обычными методами керамической технологии: холодным прессованием и выдавливанием с последующим спеканием изделий или горячим прессованием. В виде порошка диоксид урана диспергируется в металлических, графитовых или керамических матрицах.

Диоксид урана окисляется на воздухе даже при комнатной температуре. Нагревание ускоряет процесс окисления, в результате которого UO_2 переходит в U_3O_8. Диоксид урана не взаимодействует с водой до 300 °C, с трудом растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4, лучше в концентрированной серной кислоте при нагревании. На скорость растворения в серной кислоте существенно влияют окислители (HNO_3, Fe^{3+}, $KMnO_4$, $KClO_3$, MnO_2) и температура [32]. Диоксид урана растворяется в азотной кислоте и смесях кислот HNO_3-HCl, HNO_3-HF. Щелочи не взаимодействуют с UO_2.

Технологическое значение других оксидов – закиси-окиси и триокиси урана несколько меньше, чем UO_2. Эти соединения, неиспользуемые в качестве ядерного топлива, служат промежуточными продуктами в производстве диоксида,

тетрафторида, гексафторида и металлического урана. Кроме того, вследствие высокой стабильности при обычных условиях, их можно хранить.

Закись-окись урана U_3O_8 – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Закись-окись урана U_3O_8 получают прокаливанием на воздухе при 800 – 900 °С диураната аммония или различных солей урана.

Закись-окись урана – химически весьма активное соединение, что широко используется при синтезе других соединений урана. Под воздействием кислорода, озона или диоксида азота закись-окись урана превращается в UO_3 (450 – 470 °С). При реакции U_3O_8 с фтором образуется UF_6 [33]. Закись-окись урана взаимодействует с азотной кислотой по реакции:

$$2U_3O_8 + 14HNO_3 \rightarrow 6UO_2(NO_3)_2 + 7H_2O + NO + NO_2 \quad (8)$$

1.4.2. Свойства NO_2, химическое поведение в присутствии воды, азотной кислоты и кислорода

В обычных условиях NO_2 существует в равновесии с N_2O_4 (ΔH^o димеризации – 57,3 кДж/моль) [34].

При комнатной температуре равновесие между N_2O_4 и NO_2 устанавливается практически мгновенно, и, прямая и обратная реакции (9) протекают с очень высокими скоростями.

$$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2 \quad (9)$$

Диоксид азота – красно-бурый газ, вызывающий коррозию, имеет характерный раздражающий запах [35]. Молекулярный вес 46,01. Температура кипения +21 °С; температура плавления -9,3 °С. При нагревании выше 140 °С начинается заметное разложение диоксида азота на окись азота и кислород, при 620 °С диоксид азота полностью разлагается на элементы. Диоксид азота сильно ядовит. Предельная концентрация диоксида азота в воздухе (в пересчете на N_2O_5) 0,005 мг/л.

Диоксид азота хорошо растворяется в концентрированной серной и азотной кислотах. Реагирует с хлоридами, образуя ClNO, с бромидами – BrNO. Щелочи поглощают NO_2 с образованием нитритов и нитратов [36].

Взаимодействие NO_2 с водой описывается уравнением:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \qquad (10).$$

Получение концентрированной азотной кислоты с участием кислорода и воды протекает по следующей реакции:

$$2NO_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2HNO_3 \qquad (11).$$

Продуктами реакции Me – NO_2 являются нитраты, а также комплексы нитратов с NO_2.

$$Me + 2NO_2 \rightarrow MeNO_3 + NO \qquad (12).$$

Поскольку среда NO_2 является сильноагрессивной и вызывающей коррозию, то процессы с использованием аналогичных сред должны проводиться в герметичной аппаратуре [37]. Хромистые стали являются весьма коррозионно-стойкими в среде NO_2 в условиях повышенного давления [38].

Помимо коррозионной устойчивости различных видов сталей под действием NO_2 необходимо рассматривать химическое воздействие агрессивной среды на неметаллические материалы, использующиеся в виде уплотнений. Различные виды резиновых смесей типа ИРП являются стойкими к воздействию паров NO_2 [39]. Различные виды фторлонов, такие как, Фторлон-4, Фторлон-4М, Фторлон-40, ФУМ Ф в достаточной степени стойки к воздействию NO_2 и после длительной выдержки не теряют своих физико-механических свойств [40]. Материал 14Р-2, представитель резиновых силиконовых смесей является нестойким к парам NO_2.

1.4.3. Взаимодействие оксидов урана с NO_2 и реакционными смесями на основе HNO_3, NO_2, H_2O и кислорода

Обычно для растворения UO_2 используют растворы азотной кислоты. Причем, количество азотной кислоты, требуемое для окисления урана, зависит от концентрации компонентов в растворе (оно изменяется в пределах 1 – 2 моль/л HNO_3 на 1 моль UO_2), реакция растворения может быть представлена уравнениями:

$$UO_2 + 4HNO_3 \leftrightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \tag{13}$$

$$UO_2 + 3HNO_3 \leftrightarrow UO_2(NO_3)_2 + \tfrac{1}{2}NO + \tfrac{1}{2}NO_2 + \tfrac{3}{2}H_2O \tag{14}$$

В работе [41] приведены данные по растворению диоксида урана в азотной кислоте. Было показано, что формальный порядок реакции растворения диоксида урана по азотной кислоте в концентрационном интервале 6 – 10 моль/л HNO_3 равен приблизительно 3 – 4, тогда как для 12 моль/л HNO_3 составляет всего 1,0 – 1,2 при температурах 60 – 95 °С. Этот факт говорит о том, что при концентрации азотной кислоты 10 – 12 моль/л происходит изменение механизма реакции, выражающегося следующим суммарным уравнением:

$$UO_2 + mHNO_3 \leftrightarrow UO_2(NO_3)_2 + (2 - 0{,}5m)NO + (1{,}5m - 4)NO_2 + 0{,}5mH_2O \tag{15}$$

где m=2,66 – 4, при концентрациях HNO_3 от 7 до 12 моль/л.

Скорость растворения UO_2 в азотной кислоте повышается с ростом концентрации кислоты. Она также зависит от температуры и в значительной степени от условий облучения материала в реакторе [42].

Изменение механизма реакции может происходить вследствие изменения концентрации продуктов разложения и восстановления азотной кислоты с увеличением концентрации нитрит-иона, который является автокатализатором растворения [43, 44].

Реакция растворения таблеток диоксида урана в азотной кислоте в исследованных гидродинамических условиях протекает в диффузионно-

кинетическом режиме с преобладанием при достаточно больших степенях разрушения таблетки диффузионного процесса [41]. Рассчитанная кажущаяся энергия активации $E_{акт}$= -(13,6 ± 2,0) кДж/моль. Растворение таблеток диоксида урана наиболее эффективно проходит в азотной кислоте с концентрацией 8 – 12 моль/л при температуре 80 °С, то есть ниже температуры кипения кислоты.

В работе [45] изучали кинетику растворения UO_2 в азотной кислоте. Скорость растворения UO_2 сильно зависит от скорости перемешивания. Степень растворения выше там, где меньше перемешивание и уменьшается с увеличением скорости перемешивания до определенного значения константы. Это объясняется образованием HNO_2. Так как концентрация HNO_2 больше на поверхности порошков в зоне наименьшего перемешивания и уменьшается с увеличением скорости перемешивания. Также было показано, что скорость растворения зависит от площади поверхности порошков UO_2 и увеличивается с уменьшением размера частиц.

Изучая кинетику растворения таблеток UO_2 в 6 – 12 моль/л азотной кислоте [46], авторы установили, что снижение скорости растворения диоксида урана в азотной кислоте при кипении, по сравнению с температурой 95 °С, связано с образованием на поверхности раздела фаз мельчайших пузырьков пара при кипении азотной кислоты. Газовые пузырьки вносят чисто транспортные трудности как для подвода растворителя к поверхности растворения, так и для отвода растворенного вещества в жидкую фазу. Другой причиной снижения скорости растворения диоксида урана в кипящей HNO_3 может являться уменьшение равновесной концентрации азотистой кислоты, образующейся, главным образом, по реакции:

$$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_2 + NO_3^- + H^+ \qquad (16)$$

Так как чисто физическая растворимость газов, в данном случае NO_2, в жидкостях с ростом температуры уменьшается, то при кипении достаточно концентрированной азотной кислоты равновесная концентрация растворенного в ней NO_2, и, следовательно, азотистой кислоты будет значительно меньше, чем при

температурах 60 – 100 °С. Азотистая же кислота, согласно кинетическому механизму, предложенному в [43, 44], является одним из основных интермедиатов реакции окисления иона UOH_3^+ до UO^{2+}, который, в свою очередь, окисляется до иона уранила UO_2^{2+}.

В работе [47] изучали кинетику взаимодействия диоксида урана и диоксида урана с большой удельной площадью поверхности (Sуд.) с жидкой четырехокисью диазота при 25 – 150 °С. Опыты проводили в ампулах, содержащих 0,5 г диоксида урана и 5 мл жидкой четырехокиси азота. С увеличением удельной площади поверхности диоксида урана и с ростом температуры степень превращения оксида в нитрат уранила увеличивается. Рассчитаны кажущиеся энергии активации UO_2 и UO_2 «активная», которые составили 40404±2050 и 75740±620 Дж/моль.

Процесс взаимодействия U_3O_8 и UO_2 с жидким N_2O_4 может быть представлен следующими уравнениями:

$$U_3O_8 + 10N_2O_4 \rightarrow 3NO\left[UO_2\left(NO_3\right)_3\right] + 4N_2O_3 \quad (17)$$

$$UO_2 + 4N_2O_4 \rightarrow NO\left[UO_2\left(NO_3\right)_3\right] + 2N_2O_3 \quad (18)$$

Поскольку N_2O_4 содержит, как правило, примеси N_2O_3, в работе [48] исследовалось влияние добавок этого компонента на процессы взаимодействия. Введение 15 % N_2O_3 не оказывает существенного влияния на кинетику процесса в интервале 50 – 150 °С. Некоторые отличия наблюдаются при температурах ниже 50 °С, при которых скорость взаимодействия в смесях N_2O_4-N_2O_3 выше, чем в N_2O_4. Аналогичное поведение обнаруживает и металлический цинк [49]. Кажущиеся энергии активации взаимодействия U_3O_8 и UO_2 со смесями N_2O_4-N_2O_3 составили 76,48±17,6 и 52,8±1,63 кДж/моль, соответственно. Они близки к величинам, полученным для чистого N_2O_4.

В работе [50] изучена кинетика растворения оксидов урана в жидкой N_2O_4 при температуре 20 °С. Кинетические данные показывают, что за 10 минут степень превращения U_3O_8 составляет 20 %, за 20 суток 30 %, полное растворение завершается примерно через полгода. Диоксид урана (Sуд составляет 2,7 м^2/г)

взаимодействует медленнее, чем закись-окись урана и процесс превращения завершается через 7 – 8 месяцев. Скорость взаимодействия зависит от дисперсности образца, так с «активным» диоксидом урана (Sуд составляет 90 $м^2/г$) процесс превращения завершается через 18 часов.

Помимо скорости растворения оксидов урана в жидкой N_2O_4 в работе [50] изучено влияние добавок H_2O на кинетику растворения оксидов урана и состав продуктов реакции. Обнаружено, что введение воды значительно увеличивает степень превращения оксидов. Так, превращение U_3O_8 в присутствии 0,2 % H_2O завершается за 15 минут, а с увеличением содержания H_2O наблюдается ускорение процесса и характеризует прочное удержание воды в координационном окружении уранила. Несколько иначе ведет себя UO_2. При содержании воды на поверхности оксида менее 1,5 % реакционная способность его практически не изменяется, в то время как при больших количествах воды процесс заметно ускоряется, а при содержании 15 % воды он происходит практически мгновенно. Ускорение процесса в присутствии воды, вероятно, вызвано образованием азотной кислоты, которая активизирует поверхность, а так же увеличивает содержание ионов NO_3^-.

Использование в качестве растворителя диоксида азота и диоксида азота в смеси с водой в процессе растворения оксидов урана и оксидного ОЯТ должно привести к значительному снижению объемов жидкой фазы, получению более концентрированных растворов по урану с меньшей кислотностью. Такая оптимизация процесса растворения оксидного ОЯТ предоставит возможность снизить не только объемы получаемых рафинатов ВАО, но и позволит упаривать такие растворы, из-за низкого содержания азотной кислоты в них.

1.4.4. Состав ОЯТ ВВЭР-1000

ОЯТ имеет очень сложный нуклидный состав. В отработавшем топливе содержится примерно двести радиоактивных изотопов 36-ти элементов, а так же продукты их радиоактивного распада. Примерно 30 % этих радионуклидов относятся к долгоживущим трансурановым элементам (актинидам). После

выдержки ОЯТ в течение нескольких лет можно ограничиться всего двумя десятками изотопов.

В таблице 1 приводится содержание основных актинидных элементов и долгоживущих продуктов деления ОЯТ ВВЭР-1000 для выгорания 40 ГВт·сут/т.

Таблица 1 – Массовое содержание актинидных элементов и долгоживущих продуктов деления ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 40 ГВт·сут/т [51]

Элемент	кг/т ОЯТ
U	947,03
Pu	9,898
Zr	4,606
Mo	4,122
Cs	1,802
Ba	2,176
Sr	0,443
La	1,492
Ce	2,928
Pr	1,385
Eu	0,133
Nd	4,995
Sm	0,988
Gd	0,094

1.5. Осадкообразование Mo, Zr

Молибден и цирконий являются продуктами деления (ПД), и в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) с выгоранием 30 – 50 ГВт·сут/т их накопление составляет около 4 – 6 кг/т (U) каждого. В ходе растворения ОЯТ и его дальнейшей переработки концентрация молибдена и циркония в азотнокислом растворе может достигать 2 – 4 г/л, то есть в перерабатываемых высокоактивных растворах они являются макрокомпонентами. Исследователями уделяется большое внимание к данным элементам в связи с полимеризацией молибдена, сильной гидролизуемости циркония, а также к склонности к осадкообразованию этих элементов как совместно, так и с другими элементами.

В результате растворения ОЯТ в 6 моль/л азотной кислоте (Франция завод UP-3 La Hague) образуется раствор ОЯТ, содержащий 250 г/л урана и 2,0 – 3,0 моль/л азотной кислоты [52]. В технологии PUREX-процесса (Россия) в результате растворения ОЯТ ВВЭР в 8,0 моль/л азотной кислоте образуется раствор с концентрацией азотной кислоты 2,0 – 3,0 моль/л [53, 54]. В ходе растворения оксидного ОЯТ до 90 % молибдена и циркония переходят в раствор. В таком растворе содержание молибдена и циркония, в зависимости от конечного объема и требуемой концентрации урана для экстракционной переработки, может достигать 0,8 – 1,5 г/л. Концентрирование раствора ОЯТ по урану, а соответственно и по молибдену приводит к образованию малорастворимых осадков на основе молибдата циркония.

Авторами [55] была проведена работа по изучению осадкообразования при растворении ОЯТ ATR и PWR Токайского перерабатывающего завода. Было подтверждено рентгенофазовым анализом (XRD), что при растворении ОЯТ образуется молибдат циркония. Также исследовали зависимость формирования молибдата циркония от концентрации азотной кислоты, и растворение осадков молибдата циркония в NaOH, $C_2H_2O_4$-HNO_3, H_2O_2-HNO_3.

Соотношение Mo/Zr при анализе проб, взятых непосредственно из аппарата растворения на заводе UP 3 La Hague, колеблется в диапазоне 2 – 4 [56]. Увеличение соотношения Mo/Zr в растворе не приводит к увеличению соотношения Mo/Zr в осадке и остается близким к 2 [57].

Осадкообразование данных элементов зависит от множества факторов, таких как температура, время выдержки растворов ОЯТ, концентрация урана и азотной кислоты, а также собственные концентрации элементов в растворе. Причем все эти факторы в той или иной степени имеют взаимное влияние и в полной мере относятся к процессу растворения ОЯТ в азотной кислоте гидрометаллургической технологии. Степень образования осадков молибдата циркония прямо пропорционально зависит от глубины выгорания ОЯТ, причем такие осадки захватывают до 5 % плутония (IV) [58]. Таким образом, потери плутония могут составлять до 2 %, что делает осадки несбросными.

Результаты многочисленных исследований показывают, что осадки на основе молибдата циркония образуются не только на стадии растворения ОЯТ [59], при подготовке раствора ОЯТ к экстракционной переработке (вторичное осадкообразование) на стадии фильтрования, и даже при подготовке кислых растворов ВАО к стеклованию [60, 61].

Основными факторами, определяющими растворимость молибдата циркония, являются концентрация кислоты и температура раствора [62, 63]. Максимальная растворимость молибдена достигается в 3,0 – 4,0 моль/л азотной кислоте и составляет 3,0 – 5,0 г/л [52].

Концентрация кислоты и температура раствора также оказывают сильное влияние на образование вторичных осадков после растворения ОЯТ. Скорость и степень осаждения увеличивается с ростом температуры от 70 до 100 °С [60, 64, 65, 66] и уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты от 3 до 6 моль/л [64, 65, 66, 67]. В работе [68] было исследовано влияние времени выдержки, температуры термостатирования, концентрации урана и азотной кислоты на остаточное содержание Mo и Zr в растворе. Увеличение времени предварительной выдержки способствует более полному осаждению. Повышение концентрации урана до 800 г/л и/или температуры до 105 °С приводит к нарастающему образованию осадков молибденовой кислоты (в отсутствие Zr) или молибдата циркония, причем присутствие Zr усиливает, а рост кислотности сдерживает этот процесс.

В работе [69] изучалось влияние концентрации урана на скорость и выход процесса осаждения $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Было установлено, что при содержании урана до 200 г/л его присутствие не оказывает влияния ни на кинетику, ни на термодинамику осаждения. Однако в работе [70] говорится, что помимо возможного взаимодействия U(VI) с Mo(VI) и/или Zr(IV), добавка U(VI) в раствор до содержания 1,0 моль/л приводит к значительному увеличению ионной силы раствора. Авторами работы [61] было показано, что увеличение концентрации урана от 10 до 300 г/л приводит к уменьшению скорости осаждения молибдата циркония.

Вследствие повышения выгорания топлива увеличивается и количество нерастворимых остатков, для сокращения которых следует оптимизировать процессы, в частности – растворение ОЯТ, предшествующие переработке ОЯТ.

Предотвращения осадкообразования на стадии растворения ОЯТ известными принятыми в промышленности способами избежать не удается, в результате чего значительно усложняется процесс растворения, поскольку осадки могут откладываться на стенки аппарата, налипать на оболочки, а также могут захватывать целевые компоненты, такие как плутоний. Вследствие чего такие осадки относят к категории ВАО и требуют специальных мер по обращению с ними. При этом отсутствует простой способ растворения основы такого осадка с регенерацией плутония при выведении осадкообразующих элементов на отверждение ВАО.

Выводы по главе 1

Используемая в настоящее время водно-экстракционная или PUREX – технология переработки ОЯТ при всех ее несомненных достоинствах обладает рядом недостатков, среди которых образование значительного количества жидких радиоактивных отходов. Решение этой проблемы сводится к поиску новых способов подготовки топлива к переработке.

В качестве одного из возможных подходов может быть выбран способ низкотемпературного растворения ОЯТ с использованием диоксида азота в качестве реагента. В результате чего могут получаться высококонцентрированные растворы по урану с низким содержанием концентрации азотной кислоты, что в свою очередь может предотвратить или минимизировать выпадение осадка на основе молибдата циркония на стадии растворения. Это позволит уменьшить объемы рафината PUREX-процесса, а также упростит процесс выпаривания рафината из-за низкого содержания азотной кислоты в нем.

Предлагаемый способ низкотемпературного растворения с получением высококонцентрированного раствора по урану позволит снизить концентрацию азотной кислоты в растворе. Вследствие чего следует решить такие задачи как

поведение осадкообразующих элементов, таких как молибден и цирконий на стадии растворения, а также предотвращение или минимизация выпадения осадков на стадии растворения. Для решения поставленных задач необходимо:

Исследовать кинетику процесса растворения оксидов урана в системе NO_2 – H_2O с целью получения раствора ОЯТ с высоким содержанием урана в растворе и низким содержанием азотной кислоты.

Выбрать оптимальный режим растворения оксидного ОЯТ для предотвращения или минимизации выпадения осадков в процессе растворения.

Отработать выбранный режим растворения на имитаторах ОЯТ, на реальном ОЯТ.

Разработать технологическую схему растворения ОЯТ с целью снижения объемов рафината PUREX-процесса, а низкое содержание азотной кислоты в нем упростит процесс выпаривания высокоактивного рафината.

Ввиду предполагаемых преимуществ, рассмотренный в данной работе способ низкотемпературного растворения ОЯТ с использованием диоксида азота в качестве реагента представляется актуальным.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методическая часть

2.1.1. Используемые материалы

Для проведения экспериментов по изучению фазового состава системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O использовали:

- реактивный нитрат уранила марки «ЧДА»;
- безводная азотная кислота с концентрацией 22 – 23 моль/л (93 – 97 %), полученная по стандартной методике [71].

Для проведения экспериментов по изучению процесса растворения оксидов урана использовали:

- реактивный диоксид урана марки «ЧДА»;
- закись-окись урана (U_3O_8), полученная прокаливанием диоксида урана в токе воздуха при температуре 400 °С;
- жидкий тетраоксид диазота (N_2O_4), полученный по стандартной методике [35] разложением нитрата свинца (II) при нагревании по уравнению:

$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2 \qquad (19)$$

Для проведения экспериментов по изучению осадкообразования в процессе растворения использовали:

- твердый раствор UO_2(Zr, Mo);
- механические смеси U_3O_8 с добавлением Na_2MoO_4 марки «Ч», MoO_3 марки «Ч», $Zr(NO_3)_4$ марки «Ч»;
- волоксидированный имитатор U_3O_8(Zr, Mo), полученный из твердого раствора UO_2(Zr, Mo) с добавлением соответствующих соединений стабильных изотопов Sr, Cs, Pr, меченных ^{137}Cs, ^{85}Sr, ^{152}Eu; в случае плутония совместно с меткой ^{239}Pu вводился Th;
- полномасштабный волоксидированный имитатор ОЯТ ВВЭР-1000, состав которого представлен в таблице 1.

2.2. Методики проведения экспериментов

2.2.1. Определение плотности плавов нитрата уранила

Для определения плотности плавов нитрата уранила с различным содержанием азотной кислоты в плаве использовали упрощенную методику. Термостатирование плавов проводили с точностью ±1 °С. Схема установки по определению плотности плава нитрата уранила изображена на рисунке 8.

Плотности определяли с помощью градуированных пробирок, откалиброванных по дистиллированной воде в диапазоне температур 60 – 90 °С. Диапазон температур был выбран выше температуры кристаллизации нитрата уранила, которая составляет 58 °С. Диапазон концентраций азотной кислоты в плаве составлял 0,5 – 5,0 моль/л. В откалиброванные пробирки помещали навеску нитрата уранила (точность измерения 0,1 мг), туда же добавляли расчетное количество безводной азотной кислоты. Выдерживали при заданной температуре в течение 20 минут. По истечении времени измеряли объем, после чего рассчитывали плотность по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 \qquad (20)$$

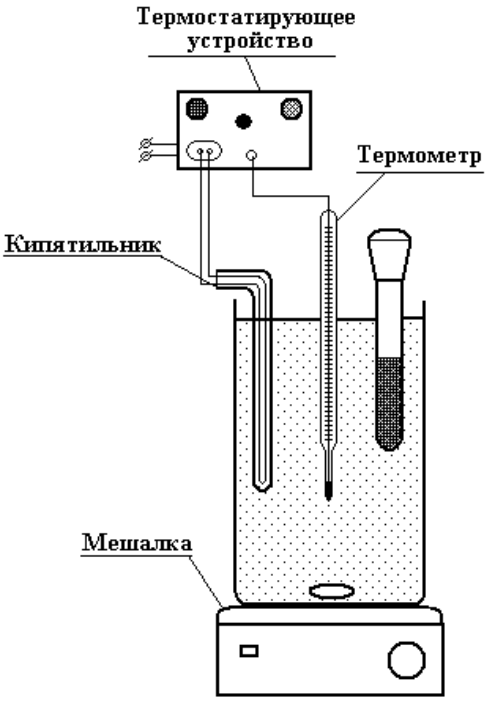
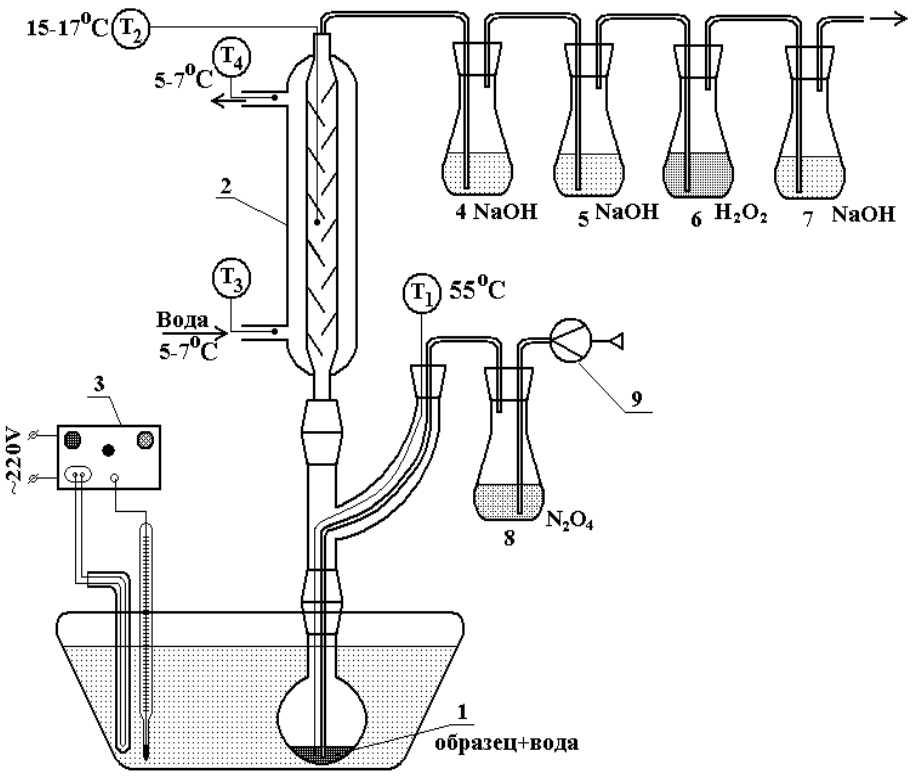


Рисунок 8 – Установка термостатирования плава нитрата уранила

2.2.2. Растворение образцов в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

Растворение исследуемых образцов проводили на лабораторной установке, представленной на рисунке 9. В реакционный сосуд *1* помещали образец и расчетное количество воды. Полученную смесь выдерживали до достижения заданной температуре, после чего под слой жидкости с использованием воздушного насоса *9* из барботера *8,* содержащий жидкий N_2O_4 подавали газообразный NO_2. Для конденсации парогазовой фазы, образующейся в процессе растворения образцов, установка оснащена обратным холодильником *2*. Прошедшая обратный холодильник *2* газовая фаза поступала в систему газоулавливания, состоящая из последовательно соединенных двух щелочных барботеров *4, 5* для улавливания NO_2, перекисного барботера *6* для улавливания NO и контрольного щелочного барботера *7* для улавливания NO_2.



1 – реакционный сосуд; 2 – холодильник; 3 – термореле; 4, 5, 7 – барботеры поглощения NO_2 (2 моль/л NaOH); 6 – барботер для поглощения NO (30 % H_2O_2); 8 – барботер с N_2O_4; 9 – воздушный насос; T_1 – T_4 – термопары

Рисунок 9 – Схема установки растворения оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

Для поддержания заданной температуры эксперимента реакционный сосуд *1* помещали в термостатируемую водяную баню. Температуру процесса поддерживали с помощью термореле *3* с точностью ± 0,1 °С. Перемешивание в процессе растворения осуществляли за счет барботажа газовоздушной смеси. По окончании экспериментов проводили отбор проб из раствора, на определение содержания металлов, из барботеров, на определение не прореагировавшего количества NO_2 в реакции, а также образовавшегося в ходе реакции растворения NO.

2.3. Растворение оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

Для определения возможности использования NO_2 в качестве реагента при растворении оксидного ОЯТ были проведены эксперименты по пропусканию NO_2 под слой воды при температуре 55 °С на установке, представленной на рисунке 9.

В результате взаимодействия NO_2 с водой при 55 °С образуется азотная кислота. Полученные данные по растворению NO_2 в воде приведены в таблице 2.

Растворение диоксида азота в воде проходит соответственно реакции:

$$2NO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2HNO_3 \qquad (21)$$

Для определения участия в реакции кислорода проводили аналогичные эксперименты с использованием обратного холодильника без охлаждения и барботированием NO_2 с помощью инертного газа (аргона). Результаты экспериментов с образованием азотной кислоты вследствие пропускания NO_2 под слой воды по реакции (21) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Растворение NO_2 в воде при температуре 55 °С

№ опыта	Скорость барботирования, моль/мин	Концентрация HNO_3 в растворе, моль/л	Количество отходящих окислов азота, моль	
			NO_2	NO
1	0,0025	6,4	0,05	0,004
2	0,0025	6,8	0,06	0,004
3	0,0025	6,5	0,04	0,003
4	0,0025	6,3	0,03	0,005
5*	0,0025	6,0	0,05	0,006
6**	0,0030	5,4	0,10	0,019

* – растворение с воздушным холодильником;
** – барботаж проводили аргоном.

В результате барботирования воздухом NO_2 под слой воды получали раствор азотной кислоты с концентрацией 6,0 – 6,8 моль/л. Использование в экспериментах обратного холодильника без охлаждения, не приводят к существенным изменениям в процессе растворения NO_2 в воде. При барботировании NO_2 инертным газом (аргон) концентрация азотной кислоты в растворе ниже и составила 5,4 моль/л (при других одинаковых условиях проведения процесса).

Предварительные эксперименты по растворению оксидов урана в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С проводили на образцах UO_2 в виде таблетки без оболочки, таблетки в оболочке, предварительно охрупченной, а также фрагменты необлученных твэлов содержащих таблетки UO_2. С целью увеличения площади контакта таблетки с рабочей средой, фрагменты твэлов предварительно охрупчивали методом азотирования чистым азотом, а также с добавлением 10 % O_2 в печи при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Растворение UO_2 в форме таблетки, необлученных твэлов содержащих UO_2 в системе NO_2 – H_2O при 55 °С

Форма образца	Условия обработки оболочки	Параметры	Масса UO_2, г	Концентрация в растворе		Время опыта, ч
				U, г/л	HNO_3, моль/л	
UO_2	без оболочки		1,9788	694	2,9	1,83
UO_2	азотирование в N_2 1000 °С, 1 час		2,7033	755	4,5	3,30
UO_2	азотирование в N_2 с10 % O_2 1000 °С, 1 час		4,7908	684	3,9	3,00
UO_2	без оболочки	3 шт. по 25 мм	37,9300	830	3,0	общее 14,50
						с барботажем 7,70

Скорость растворения исследуемого образца зависит от площади контакта с растворяющей средой (таблица 5), так при растворении таблеток UO_2 в оболочке, за счет недостаточной площади контакта, даже несмотря на подготовительные меры по охрупчиванию оболочки, время растворения увеличивается практически вдвое. При этом видно, что по этим же причинам NO_2 по большей части расходуется на образование азотной кислоты, в связи, с чем полученная конечная кислотность раствора, при растворении UO_2 в оболочке достигает 4,5 моль/л.

Для увеличения площади контакта реагента с образцом были проведены эксперименты по растворению порошков UO_2, UO_3 и U_3O_8, удельные площади поверхности исследуемых порошков составили 2,7, 2,1 и 2,3 $м^2/г$, соответственно. Растворение так же проводили в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при 55 °С. Для оценки влияния кислорода воздуха на процесс растворения в эксперименте с диоксидом урана (опыт № 2) барботаж проводили аргоном.

Растворение оксидов урана в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ можно представить следующими уравнениями реакций:

$$UO_2 + 2NO_2 + O_2 \rightarrow UO_2\left(NO_3\right)_2 \qquad (22)$$

$$U_3O_8 + 6NO_2 + 2O_2 \rightarrow 3UO_2(NO_3)_2 \quad (23)$$

$$UO_3 + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 \quad (24)$$

При растворении UO_3 происходит образование плотной корки, мешающей доступу растворяющего реагента к образцу, поэтому дальнейшие исследования по растворению UO_3 не проводили. В таблице 4 приведены результаты растворения порошков диоксида урана и закиси-окиси урана.

Таблица 4 – Растворение оксидов урана в системе H_2O – NO_2 при 55 °С

№ опыта	Форма образца	Масса образца, г	Количество введенного NO_2, моль	Концентрация в растворе		Количество отходящих N_XO_Y, моль		Время опыта, мин.
				U, г/л	HNO_3, моль/л	NO_2	NO	
1	UO_2	10,0070	0,093	757	2,3	0,07	0,010	50
2*	UO_2	10,0070	0,165	726	1,4	0,06	0,044	90
3	U_3O_8	9,9996	0,202	713	2,7	0,09	0,009	60

* - барботаж проводили аргоном.

Время растворения порошков UO_2 и U_3O_8 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при 55 °С (таблица 6) сопоставимо и составило ~ 1 час. Концентрация урана в растворе составила 710 – 760 г/л с концентрацией азотной кислоты в растворе 2,3 – 2,7 моль/л.

Проведение барботирования аргоном вместо воздуха (таблица 6 опыт № 2) привело к увеличению времени растворения в 1,5 раза и снижению конечной концентрации азотной кислоты в растворе до 1,4 моль/л. Это связано с отсутствием кислорода в системе для доокисления оксида азота (II) до диоксида азота, образующегося в процессе растворения, с последующим его участием в реакции растворения.

При растворении UO_2 и U_3O_8 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при 55 °С получаются высококонцентрированные растворы нитрата уранила. При этом использование в качестве реагента NO_2 позволяет получать растворы с низким

содержанием азотной кислоты. Причем из-за плавного накопления азотной кислоты в растворе процесс растворения, как UO_2, так и U_3O_8 проходит безопасно, без бурного пенообразования, сильного саморазогрева, в отличие от используемого растворения в азотной кислоте с концентрацией 8 моль/л. Растворение UO_2 в виде таблетки проходит значительно медленнее из-за меньшей площади контакта реагента с образцом, вследствие чего и концентрация кислоты в конечном растворе выше.

Таким образом, с целью сокращения длительности процесса растворения в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ и получения раствора с низким содержанием азотной кислоты, необходимо проводить высвобождение таблеток из оболочек, а также их измельчение.

2.4. Методики измерений

Для экспериментов по определению плотностей и фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O определили его брутто формулу реактивного нитрата уранила (28). Используемый реактивный нитрат уранила содержит свободную азотную кислоту, которую необходимо учитывать при проведении экспериментов.

$$UO_2\left(NO_3\right)_2 \cdot 5{,}20 - 5{,}33H_2O \cdot 0{,}22 - 0{,}25HNO_3 \qquad (25)$$

Анализ фазового состава используемых порошков UO_2, U_3O_8, имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 UO_2(Zr, Mo) и U_3O_8(Zr, Mo) проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН–УМ1 с использованием СИК$_\alpha$–излучения.

Для порошков оксидов урана были определены удельные площади поверхности методом адсорбции азота по Брунауэру, Эммету и Теллеру [72].

Концентрацию урана в растворе определяли титрованием ванадатом аммония, предварительно восстановив до U(IV) с помощью Fe(II) [73]. Погрешность измерения составила 5 %.

Концентрацию азотной кислоты в засоленных системах определяли прямым титрованием 0,1 моль/л раствором NaOH с погрешностью 3 – 5 % в среде 10 г/л NaF. Погрешность измерения составила 5 %.

В экспериментах по растворению образцов в гетерогенной системе NO_2 – H_2O (рисунок 2), прошедшие систему оксиды азота улаливали в щелочных барботерах (NO_2) в перекисном барботере (NO). Количество прошедшего диоксида азота, рассчитывали по разности оставшегося количества гидроксида натрия в растворе обратным титрованием 0,1 моль/л HNO_3. Количество NO, образовавшегося в процессе растворения рассчитывали из концентрации получаемой азотной кислоты в растворе, которую определяли титрованием 0,1 моль/л NaOH.

В экспериментах по определению кинетики растворения оксидов урана через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора на содержание урана и концентрации азотной кислоты. В начальный период времени (индукционный период ~ 5 минут) отбор проб проводили каждую минуту.

В экспериментах по осадкообразованию определяли содержание соответствующих элементов в растворе и в осадке. После растворения имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000, осадок отделяли фильтрованием, после чего его промывали ацетоном. В растворе определяли концентрацию азотной кислоты и концентрации соответственных элементов. В осадке определяли содержание соответствующего радиоактивного изотопа.

Концентрацию молибдена в растворе определяли фотометрически с использованием роданида аммония на спектрофотометре UNICO 1201 по методике, описанной в [74]. Погрешность измерения составила 10 %.

Концентрацию циркония в растворе определяли фотометрически с использованием ализаринового красного S на спектрофотометре UNICO 1201 по методике, описанной в [75]. Погрешность измерения составила 10 %.

Относительное содержание ^{137}Cs, ^{85}Sr, ^{152}Eu, ^{239}Pu определяли на сцинтилляционном спектрометре-радиометре МКГБ-01 «РАДЭК». Погрешность измерения составила 10 %.

Концентрации Sr, Ba, Pr, Cs в растворе определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Varian 725-ES (ИСП ОЭС Varian 725-ES). Погрешность измерения составила 10 %.

2.5. Методика приготовления имитатора ОЯТ ВВЭР-1000

В таблице 1 приведен состав ОЯТ ВВЭР-1000, соответственно которому готовили имитаторы ОЯТ различного элементного состава для экспериментов по осадкообразованию, захвата осадком продуктов деления, а также влияния кислотности на осадкообразование при растворении имитаторов ОЯТ по методике, описанной ниже.

В стакан на 1л загружали нитраты урана, тория, оксид или нитрат празеодима (в пересчете на сумму лантанидов), воду и азотную кислоту из расчета получения раствора с концентрацией урана не более 300 г/л. После полного растворения при нагревании в раствор вливали азотнокислые растворы циркония и молибдена, раствор доводили до кипения, в стакан добавляли 15 – 20 мл октилового или гептилового спирта для предотвращения пенообразования и проводили осаждение гидроокисей раствором гидразин гидрата до достижения pH 11 – 12 (по универсальному индикатору). Гидразин гидрат добавляли постепенно, при непрерывном перемешивании. Выпавший осадок выдерживали в кипящем растворе в течение 20 – 30 минут до приобретения им интенсивного черного цвета, после чего горячую суспензию фильтровали под вакуумом через двойной бумажный фильтр белая лента или через обычную фильтровальную бумагу. Осадок на фильтре промывали тремя порциями воды по 100 мл, затем тремя порциями ацетона по 50 мл и просушивали на фильтре в течение часа.

Подсушенный осадок переносили в большую фарфоровую ступку, к нему добавляли нитраты цезия, стронция, бария и 30 – 40 мл ацетона, полученную смесь перетирали пестиком до полного испарения ацетона. Ступку с осадком просушивали при 60 °С в течение 6 – 10 часов, осадок перетирали еще раз в сухом виде, переносили в тигель (лучше из черной стали) и прокаливали в токе водорода при температуре 1000 °С в течение 3 – 4 часов. Препарат охлаждали до комнатной

температуры в токе водорода. В результате получали имитатор ОЯТ ВВЭР-1000 в виде твердого раствора на основе UO_2. Для получения волоксидированного имитатора на основе U_3O_8, твердый раствор на основе UO_2 окисляли на воздухе при температуре 800 °С в течение 2 – 4 часов.

Глава 3. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O

3.1. Определение состава системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O

Для исследования фазового состояния нитрата уранила использовали упрощенную методику определения плотности плавов нитрата уранила. Полученные результаты по определению плотности системы $UO_2(NO_3)_2$ – H_2O были сопоставлены с литературными данными [76] и представлены в таблице 5, погрешность полученных результатов в сравнении с литературными составила менее 1 %.

Таблица 5 – Зависимость плотности плава нитрата уранила от температуры

Температура, °С	Плотность, г/см^3	
	Пикнометрическая методика	Упрощенная методика
65	2,400	2,405
75	2,387	2,380
85	2,373	2,355
95	2,360	2,342

Для исследования фазового состояния нитрата уранила были определены плотности плавов нитрата уранила в зависимости от содержания азотной кислоты (0,5 – 5,0 моль/л) в расплаве в температурном диапазоне 60 – 90 °С (то есть выше температуры кристаллизации). Полученные результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимости плотности плавов нитрата уранила от концентрации содержащейся в нем в диапазоне температур 60 – 90 °С

HNO_3, моль/л	Температура, °С				
	60	75	80	85	90
0,5	2,547	2,528	2,521	2,510	2,503
1,0	2,540	2,533	2,518	2,500	2,466
2,0	*	*	$2{,}470_{\pm 0{,}008}$	$2{,}451_{\pm 0{,}007}$	$2{,}436_{\pm 0{,}008}$
3,0	$2{,}404_{\pm 0{,}004}$	$2{,}398_{\pm 0{,}004}$	$2{,}390_{\pm 0{,}003}$	$2{,}381_{\pm 0{,}005}$	$2{,}375_{\pm 0{,}003}$
5,0	*	*	*	2,326	2,324

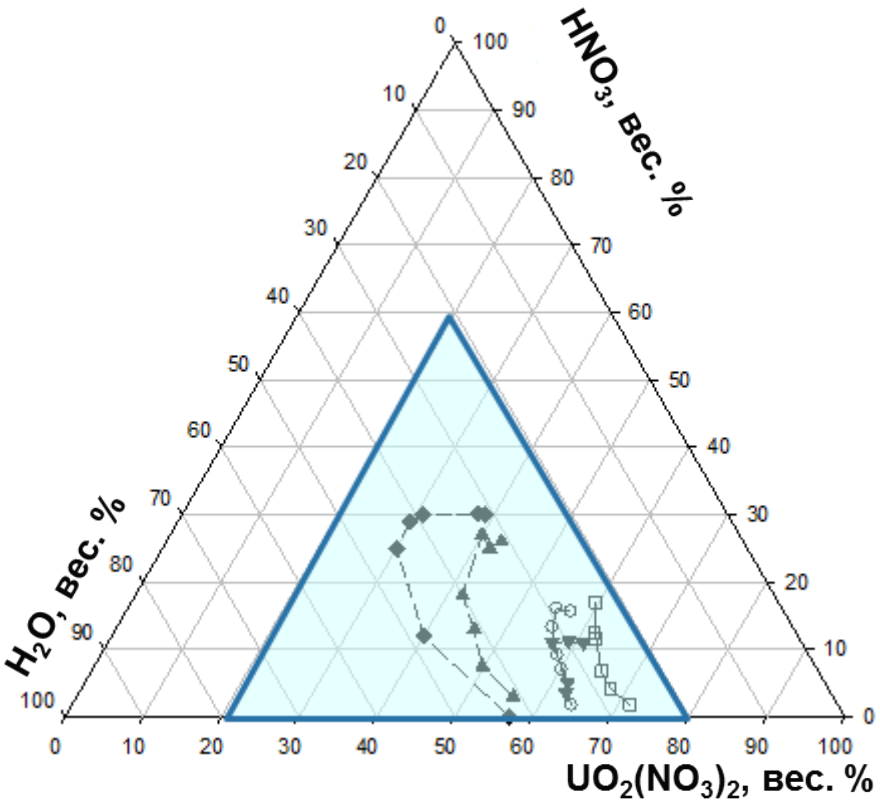
*- происходит кристаллизация.

С увеличением содержания азотной кислоты в плаве нитрата уранила плотность плава уменьшается. В диапазоне кислоты 0,5 – 5,0 моль/л при заданной температуре плотность плава нитрата уранила уменьшается менее чем на 10 %.

Фазовые равновесия в системе $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O представлены в [77] при температурах (25 – 49 °С) ниже температуры кристаллизации плава (58 °С). Литературные данные о фазовом состоянии исследуемой системы при повышенных температурах отсутствуют. В данной работе было изучено фазовое состояние системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O при температурах 55 °С и 80 °С.

Были определены состав и плотность жидкой фазы системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O при температурах 55 °С и 80 °С на установке, представленной на рисунке 8. Из полученных и литературных данных была построена диаграмма фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O, представленная на рисунке 10.

Кривые изотерм показывают границу между жидким и твердым состояниями системы. В результате экспериментов по определению фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O при температурах 55 °С, 80 °С определили, что содержание азотной кислоты в однофазной области изученной системы не превышает 18 % (3,2 моль/л). Максимальная концентрация урана при 55 °С составила 830 г/л, при 80 °С – 1040 г/л. Было отмечено, что с повышением температуры термостатирования наблюдается увеличение концентрации урана в растворе, тогда как максимальная концентрация азотной кислоты в растворе в диапазоне температур 25 – 80 °С падает с 5,6 до 3,2 моль/л.



литературные [77] Экспериментальные

25 °C; ◆ 30,2 °C; ▲ 49,1 °C ▼ 55 °C; ○ 80 °C □

Рисунок 10 – Диаграмма изотерм системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O

Выводы по главе 3

Литературные данные по фазовому состоянию системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O дополнены экспериментальными при температурах 55 °C, 80 °C. По диаграммам фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O определены области устойчивости при температурах 55 °C и 80 °C.

Показано, что содержание азотной кислоты в однофазной области изученной системы не превышает 18 % (3,2 моль/л). Установлено, что максимальная концентрация урана при 55 °C составляет 830 г/л, при 80 °C – 1040 г/л. Максимальная концентрация азотной кислоты в растворе в диапазоне температур 25 – 80 °C уменьшается с 5,6 до 3,2 моль/л.

Глава 4. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ NO_2 – H_2O

4.1. Зависимости растворения диоксида урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O от времени в диапазоне температур 25 – 80 °С

С целью определения кинетики растворения диоксида урана было изучено растворение диоксида урана (Sуд ~ 2,7 $м^2$/г) в системе NO_2 – H_2O в диапазоне температур 25 – 80 °С. На основании полученных данных были построены зависимости изменения концентрации урана (рисунок 11) и азотной кислоты (рисунок 12) в растворе от времени при 25, 55 и 80 °С. Растворимость нитрата уранила зависит от температуры, поэтому для изучения кинетики процесса растворения диоксида урана при температуре 25 °С исходили из расчета концентрации урана в растворе 550 г/л, а при температурах 55 °С и 80 °С – 800 г/л.

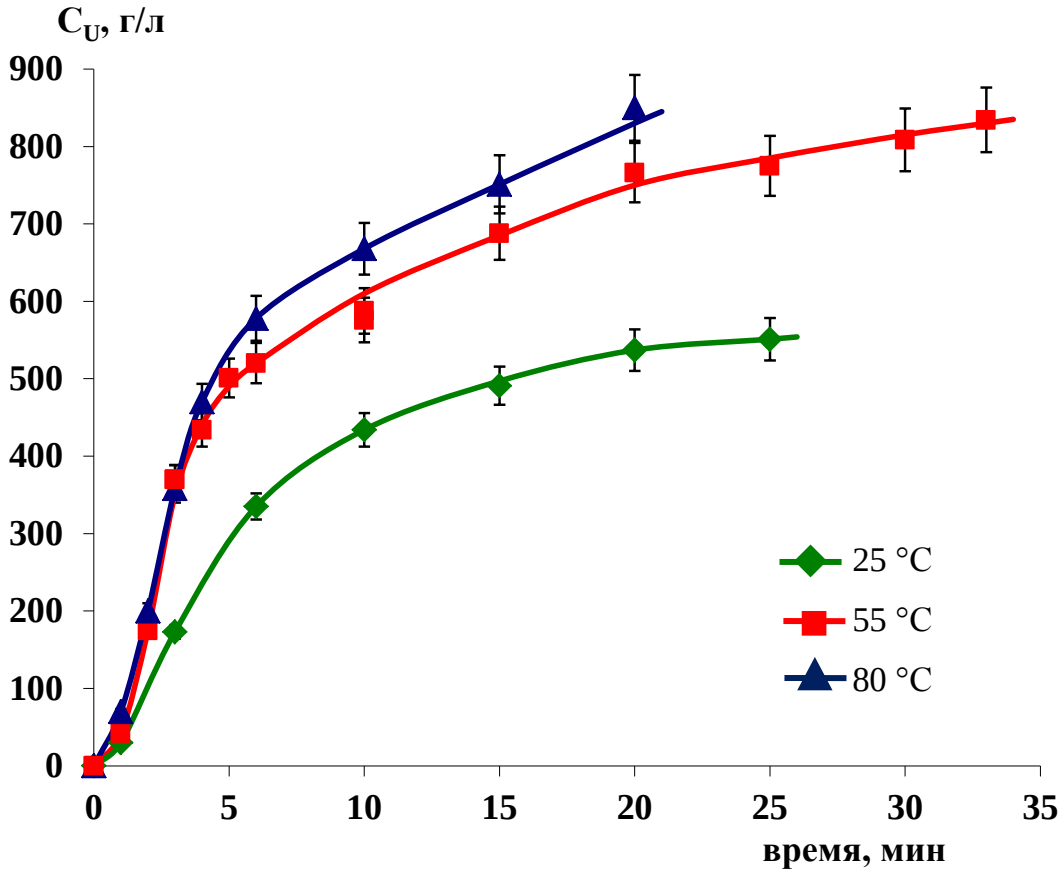


Рисунок 11 – Зависимости изменения концентрации урана от времени при растворении UO_2 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

Как видно (рисунок 11), полученные экспериментальные зависимости, характеризующие изменение концентраций урана в растворе в исследованном температурном интервале достаточно схожи и различаются концентрациями урана после полного растворения образца, что обусловлено растворимостью урана при заданной температуре.

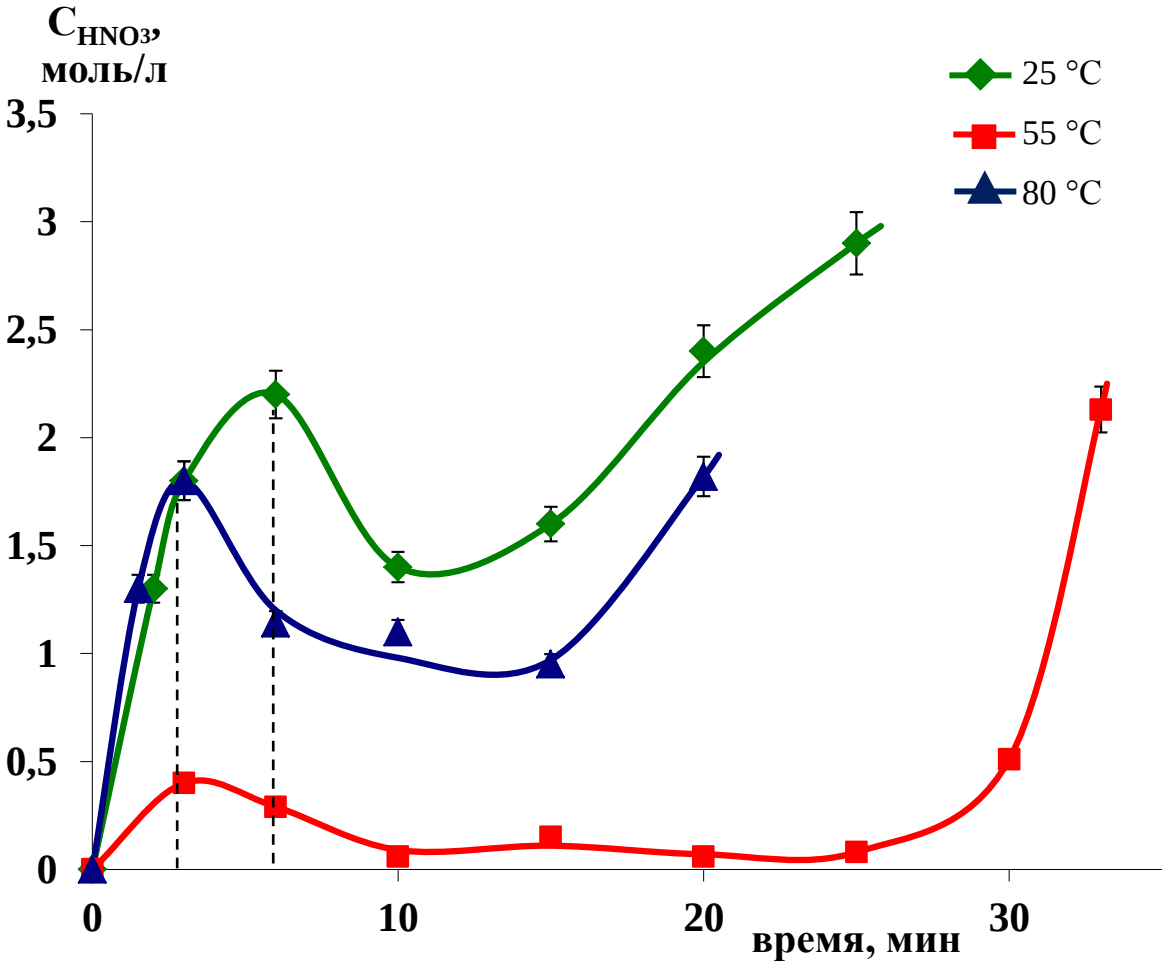


Рисунок 12 – Зависимости изменения концентрации азотной кислоты от времени при растворении UO_2 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

Начало процесса растворения UO_2 характеризуется индукционным периодом (3 – 7 мин) в зависимости от температуры, в течение, которого наблюдается накопление азотной кислоты с одновременным растворением диоксида урана. Наличие периода индукции указывает на сложный химический или физико-химический характер явлений в ходе реакции. Несмотря на сходное

поведение концентрационных кривых накопления азотной кислоты на начальном этапе растворения UO_2, максимальные концентрации HNO_3 составляют 2,3, 0,3 и 1,8 моль/л при 25, 55 и 80 °С, соответственно. После достижения максимума концентрация азотной кислоты в растворе начинает снижаться при продолжающемся растворении UO_2. Время достижения максимальной концентрации азотной кислоты в растворе на начальном этапе растворения уменьшается с 7 до 5 и затем до ~ 3 мин при 25, 55 и 80 °С, соответственно. После растворения ~ 80 – 90 % UO_2 скорость растворения диоксида урана уменьшается одновременно с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе. В зависимости от температуры эксперимента полное растворение 5 г UO_2 составило 25, 33 и 20 мин при 25, 55 и 80 °С, соответственно.

4.2. Зависимости растворения закиси-окиси урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O от времени в диапазоне температур 25 – 80 °С

Изучено растворение закиси-окиси урана (Sуд ~ 2,3 $м^2$/г) в гетерогенной системе $NO_2 – H_2O$ в диапазоне температур 25 – 80 °С с целью определения кинетики растворения закиси-окиси урана. На основании полученных данных были построены концентрационные зависимости урана (рисунок 13) и азотной кислоты (рисунок 14) в растворе от времени при 25, 55 и 80 °С.

Как видно (рисунок 13), полученные экспериментальные зависимости, характеризующие изменение концентраций урана в растворе в исследованном температурном интервале достаточно схожи и различаются концентрациями образовавшегося нитрата уранила, вследствие различной растворимости урана при определенной температуре.

Начало процесса растворения U_3O_8, так же, как и при растворении UO_2 характеризуется начальной стадией (3 – 7 мин) в зависимости от температуры. На начальной стадии растворения закиси-окиси урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O наблюдается накопление азотной кислоты в растворе, при этом растворение закиси-окиси проходит хуже, чем диоксида урана (рисунок 11, 13).

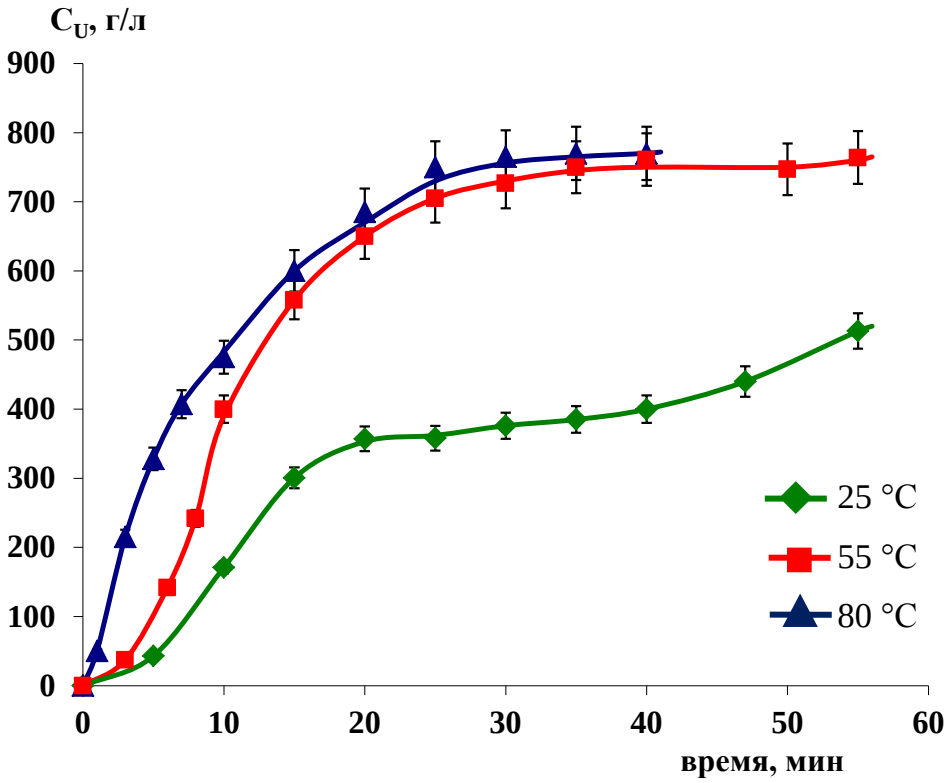


Рисунок 13 – Зависимости изменения концентрации урана от времени при растворении U_3O_8 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

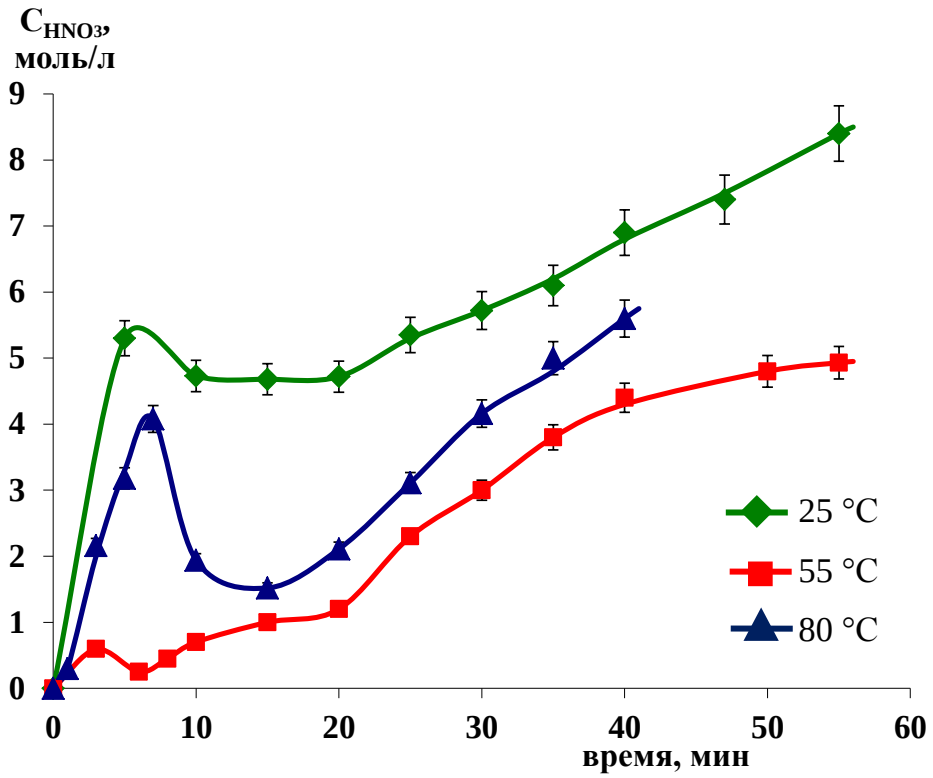


Рисунок 14 – Зависимости изменения концентрации азотной кислоты от времени при растворении U_3O_8 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

На начальном этапе растворения U_3O_8 (рисунок 14) наблюдаются максимумы на концентрационных кривых азотной кислоты 5,3, 0,5 и 4,0 моль/л при 25, 55 и 80 °С, соответственно.

После накопления азотной кислоты в растворе начинается быстрое растворение U_3O_8. Время достижения максимальной концентрации азотной кислоты в растворе на начальном этапе растворения соответствует 3 – 7 мин. После растворения ~ 80 – 90 % U_3O_8 скорость растворения закиси-окиси уменьшается одновременно с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе. В зависимости от температуры эксперимента полное растворение 5 г U_3O_8 составило 55, 52 и 40 мин при 25, 55 и 80 °С, соответственно.

4.3. Кинетика растворения диоксида урана и закиси-окиси урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

Степень превращения α оксидов урана (UO_2, U_3O_8) рассчитана из полученных данных (раздел 4.1, 4.2) как отношение количества урана, перешедшего в раствор, к общему количеству урана для определения кинетики растворения оксидов урана при 25, 55 и 80 °С. Результаты были обработаны по уравнению Ерофеева для гетерогенных процессов [78] (в статье [47] его называют уравнением Казеева-Колмогорова-Ерофеева со ссылкой на [79]):

$$\alpha = 1 - e^{\left(-kt^n\right)}, \tag{26}$$

где t – время;

k – константа скорости,

n указывает на область протекания гетерогенных реакций:

при n < 0,5 процесс растворения осуществляется в диффузионном режиме;

при 1 > n > 0,5 - в диффузионно-кинетическом;

при n >1 - в кинетическом [47].

Это уравнение в логарифмической форме имеет вид [78]:

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \lg(kt) \qquad (27)$$

где α – степень превращения.

По полученным данным строили анаморфозы y = lg[-ln(1- α)], x = lg t, после чего определяли величину n, которая соответствует величине тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс. Соответствующие анаморфозы представлены на рисунке 15, 16.

Результаты анализа рассматривали с точки зрения определения лимитирующей стадии процесса на различных этапах растворения и при разных температурах. Из наклона прямых к оси абсцисс можно судить о характере протекания процессов взаимодействия.

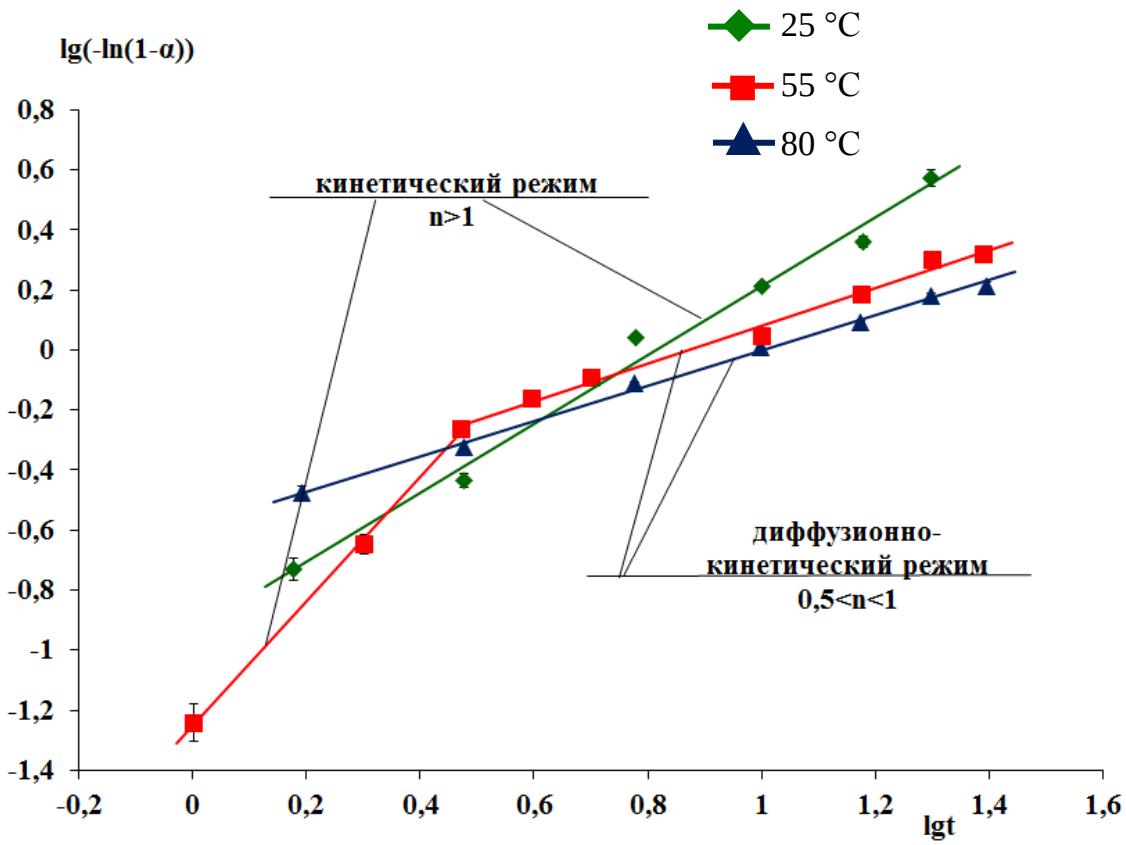


Рисунок 15 – Зависимости lg[-ln(1-α)] от lg t для растворения UO_2 при различных температурах

При 25 °C n = 1±0,03, что соответствует кинетическому режиму протекания реакции. В этом случае процессы диффузионного переноса достаточно быстры по сравнению со скоростями химических стадий, и скоростьопределяющей

(медленной) стадией процесса является собственно химическое взаимодействие HNO_3 с UO_2, а скорость переноса не влияет на общую скорость реакции.

При 55 °С процесс растворения UO_2 протекает сначала в кинетическом режиме (n = 2,05± 0,06); в этом случае скоростьопределяющей стадией процесса является химическое взаимодействие на поверхности диоксида урана, при этом скорость этого взаимодействия выше, чем при 25 °С; расход кислоты при этом увеличивается и концентрация азотной кислоты в растворе невелика (рисунок 12). Этот начальный период составляет ~ 3 мин, излом на соответствующей анаморфозе (рисунок 15) свидетельствует об изменении режима протекания реакции, при этом процесс растворения на поверхности ускоряется, и скорость растворения оксида определяется как скоростью реакции на поверхности, так и скоростью диффузии, то есть после индукционного периода процесс растворения осуществляется в диффузионно-кинетическом режиме (n=0,63± 0,03).

При температуре 80 °С процесс на поверхности еще более ускоряется (рисунок 15). При этом скорость диффузии с ростом температуры, по-видимому, возрастает медленнее, и вклад диффузии, как более медленного процесса, в суммарную скорость растворения становится более заметным. При 80 °С растворение происходит только в диффузионно-кинетическом режиме (n = 0,71±0,06) в течение всего времени растворения.

Оценка энергии активации процесса из данных полученных при 25 °С и начальной секции зависимости при 55 °С (то есть, для кинетического режима) с учетом уравнений, приведенных в [47] дает величину E_a равную 38,7 кДж/моль, что хорошо коррелирует с литературными данными для диоксида урана при его растворении в жидком тетраоксиде азота (40,4 кДж/моль) [47].

При 25 °С процесс растворения U_3O_8 (рисунок 16) протекает сначала в кинетическом режиме (n = 2,12± 0,06); в этом случае скоростьопределяющей стадией процесса является химическое взаимодействие на поверхности закиси-окиси урана, что соответствует кинетической области протекания реакции. В этом случае процессы диффузионного переноса достаточно быстры по сравнению со скоростями химических стадий, и скоростьопределяющей (медленной) стадией

процесса является собственно химическое взаимодействие HNO_3 с U_3O_8, а скорость переноса не влияет на общую скорость реакции.

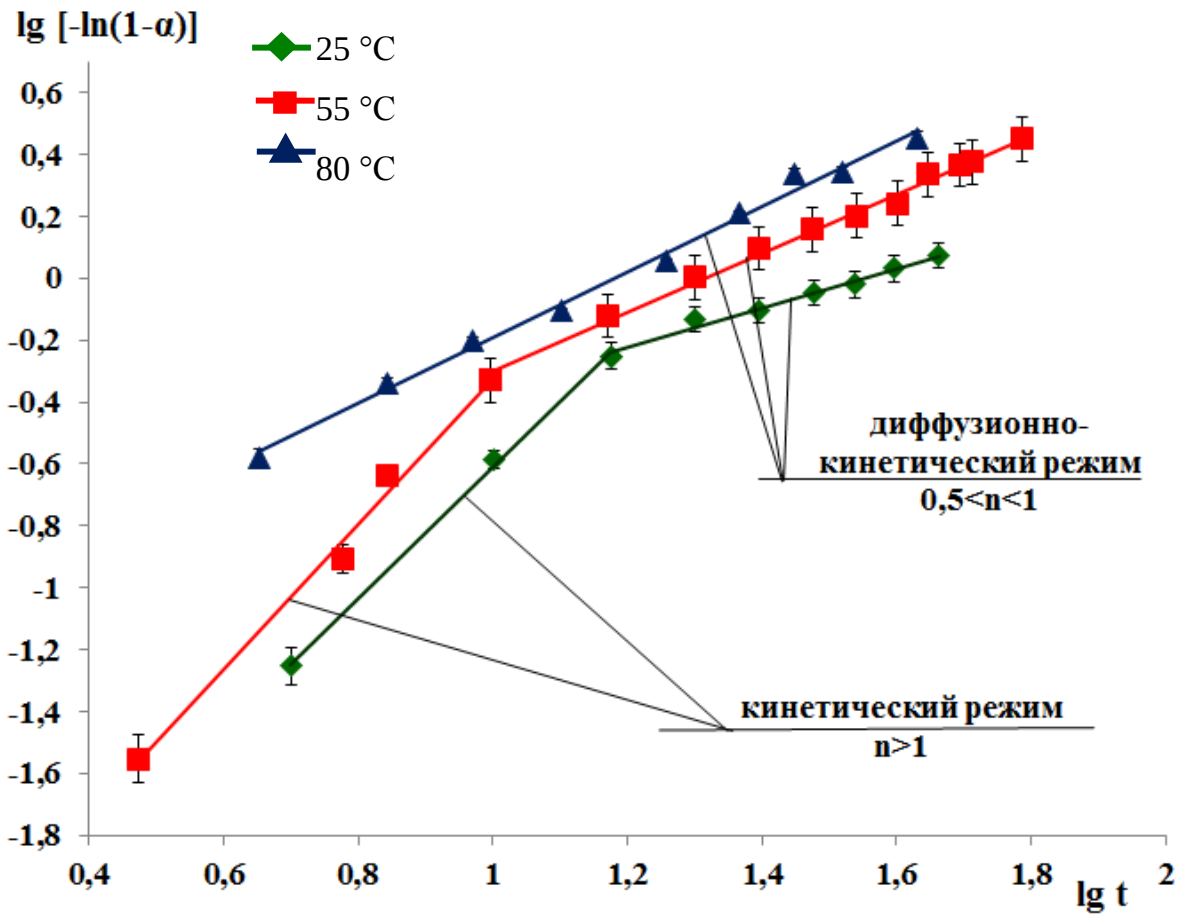


Рисунок – 16 Зависимости lg[-ln(1-α)] от lg t для растворения U_3O_8 при различных температурах

Этот начальный период составляет ~ 7 мин (излом на соответствующей анаморфозе). По окончании этого начального периода реакция на поверхности ускоряется, и скорость растворения оксида определяется как скоростью реакции на поверхности, так и скоростью диффузии, то есть после индукционного периода процесс растворения осуществляется в диффузионно-кинетическом режиме (n=0,63± 0,03).

При 55 °C процесс растворения U_3O_8 протекает также, как и при 25 °C. Сначала растворение проходит в кинетическом режиме (n = 2,36± 0,06); в этом случае скоростьопределяющей стадией процесса является химическое взаимодействие на поверхности диоксида урана, этот начальный период

составляет ~ 3 мин (излом на соответствующей анаморфозе). По окончании этого начального периода реакция на поверхности ускоряется, и скорость растворения оксида определяется как скоростью реакции на поверхности, так и скоростью диффузии, то есть после индукционного периода процесс растворения осуществляется в диффузионно-кинетическом режиме (n=0,95± 0,03).

При температуре 80 °С процесс на поверхности еще более ускоряется. При этом скорость диффузии с ростом температуры, по-видимому, возрастает медленнее, и вклад диффузии, как более медленного процесса, в суммарную скорость растворения становится более заметным. При 80 °С растворение происходит только в диффузионно-кинетическом режиме (n = 0,94±0,06) в течение всего времени растворения.

Оценка кажущейся энергии активации (E_a) процесса растворения закиси-окиси урана в диапазоне 25 – 80 °С была проведена для диффузионно-кинетического режима, которая составила 22 ± 3 кДж/моль.

Выводы по главе 4

Построенные зависимости изменения концентрации урана в растворе от времени в процессе растворения при температурах 25, 55, 80 ° имеют схожий характер, как для диоксида урана, так и для закиси-окиси урана.

Показано, что на начальном этапе растворения оксидов урана наблюдается накопление азотной кислоты в растворе до максимума.

Установлено, что после начальной стадии растворения оксидов урана образовавшаяся азотная кислота расходуется на растворение оксидов урана. После растворения ~ 80 – 90 % оксидов урана скорость растворения оксидов уменьшается одновременно с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе.

Для определения кинетики растворения оксидов урана в исследованном диапазоне температур, полученные результаты обработаны по уравнению Ерофеева для гетерогенных процессов. Построены соответствующие анаморфозы.

Показано, что процесс растворения оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при разных температурах протекает в разных режимах.

Растворение диоксида урана при 25 °С протекает в кинетическом режиме, при 55 °С сначала в кинетическом, а затем в диффузионно-кинетическом, а при 80 °С только в диффузионно-кинетическом.

Растворение закиси-окиси урана при 25 и 55 °С протекает сначала в кинетическом режиме, а затем в диффузионно-кинетическом, а при 80 °С только в диффузионно-кинетическом.

Для кинетического режима растворения диоксида урана определена энергия активации (E_a) процесса, которая составила 38,7 кДж/моль, что хорошо коррелирует с литературными данными для диоксида урана при его растворении в жидком тетраоксиде азота (40,4 кДж/моль) [47].

Проведена оценка кажущейся энергии активации (E_a) процесса растворения закиси-окиси урана в диапазоне 25 – 80 °С для диффузионно-кинетического режима, которая составила 22 ± 3 кДж/моль.

Наиболее эффективное использование NO_2 при растворении UO_2 и U_3O_8 происходит при температуре процесса 55 °С.

Таким образом, экспериментально показано, что проведение растворения при температуре 55 °С решает задачу получения высококонцентрированных растворов нитрата уранила (750 – 800 г/л по урану) с низким содержанием азотной кислоты в растворе (не более 2,5 моль/л) и подтверждено полученными кинетическими данными. Процесс растворения при этом протекает в диффузионно-кинетическом режиме.

Для получения высококонцентрированных растворов по урану с низким содержанием азотной кислоты процесс растворения следует проводить с использованием NO_2 в качестве реагента при температуре 55 °С, что в технологии переработки оксидного ОЯТ позволит снизить количество образующихся ЖРО.

Глава 5. РАСТВОРЕНИЕ ИМИТАТОРОВ ОЯТ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ NO_2 – H_2O

5.1. Образование цирконий- молибденсодержащих осадков при растворении имитаторов ОЯТ в гетерогенной системе NO_2 – H_2O

При приготовлении всех образцов соблюдали постоянное мольное соотношение [U]:[Mo]:[Zr] равное 1:0,0112:0,0144 соответствующее составу ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 40 ГВт·сут/т (таблица 1). Результаты рентгенофазового анализа показали, что приготовленный имитатор на основе UO_2 является твердым раствором.

Первоначально были проведены опыты по растворению неволоксидированного имитатора ОЯТ UO_2(Zr, Mo). Количественное содержание компонентов в образце и после растворения имитатора приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Содержание компонентов в имитаторе и в полученном растворе

Образец	Количество в образце			Концентрация в растворе					
	U, г	мг		HNO_3, моль/л	г/л			% от исх.	
		Zr	Mo		U	Zr	Mo	Zr	Mo
UO_2(Zr, Mo)	7,96	52,4	44,4	2,35	756	4,98	4,22	99,8	99,8

В результате растворения неволоксидированного имитатора ОЯТ UO_2(Zr, Mo) осадкообразования не наблюдается (таблица 7), однако при стоянии раствора более 3 суток при комнатной температуре на дне появляется небольшое количество осадка (менее 5 %).

Дальнейшие исследования осадкообразования при растворении образцов в системе H_2O – NO_2 при температуре 55 °С были проведены на образцах механических смесей U_3O_8 с добавлением молибдена и циркония и на образцах U_3O_8(Zr, Mo). Содержание компонентов в исследуемых образцах представлено в таблице 8. Растворение исследуемых образцов проводили в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С с барботажем воздухом, результаты которых представлены в таблице 9.

Таблица 8 – Количественный состав образцов

Образец	Масса образца, г	Содержание металлов в образце		
		U, г	Zr, мг	Mo, мг
$U_3O_8 + MoO_3$	5,0004 0,029	4,2397	-	19,3
$U_3O_8 + Na_2MoO_4$	5,0026 0,041	4,2416	-	19,1
$U_3O_8 + Zr(NO_3)_4$	5,0014 0,087	4,2406	23,4	-
$U_3O_8(Zr) + Na_2MoO_4$	5,0008 0,041	4,2350	23,3	19,1
$U_3O_8(Zr, Mo)$	5,0077	4,0340	22,2	18,5

Таблица 9 – Содержание элементов в растворе после растворения механических смесей и твердых растворов волоксидированного имитатора ОЯТ

Образец	Концентрация в растворе					
	U, г/л	HNO_3, моль/л	Zr		Mo	
			г/л	% от исх.	г/л	% от исх.
$U_3O_8 + MoO_3$	773	3,1	-	-	0,61	18
$U_3O_8 + Na_2MoO_4$	773	2,7	-	-	1,4	41
$U_3O_8 + Zr(NO_3)_4$	770	3,0	4,29	99,9	-	-
$U_3O_8(Zr) + Na_2MoO_4$	769	3,3	3,34	76	1,74	50
$U_3O_8(Zr, Mo)$	733	3,0	3,03	75	1,30	39

Следует отметить, что при растворении механической смеси закиси-окиси урана и MoO_3 оксид молибдена (VI) растворяется незначительно, и его содержание в растворе не превысило 18 %. При растворении механической смеси закиси-окиси урана и Na_2MoO_4 сначала наблюдается полное растворение имитатора, а затем выпадает осадок предположительно молибденовой кислоты. В результате растворения механической смеси закись-окись урана и $Zr(NO_3)_4$ цирконий практически количественно растворяется, содержание циркония в растворе составило 99,9 %, при этом образование осадков не наблюдается.

После полного растворения механической смеси волоксидированного имитатора $U_3O_8(Zr)$ и Na_2MoO_4 наблюдается выпадение осадка, возможно

молибдата циркония, поскольку мольное отношение Mo и Zr в осадке оказывается близким к 2:1.

5.2. Осадкообразование при растворении имитаторов волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000

Изучение осадкообразования в процессе растворения волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С в зависимости от конечной кислотности раствора проводили на образце волоксидированного полномасштабного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000, состав которого представлен в таблице 1. Растворение образцов проводили в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С.

В процессе растворения подавали расчетное количество NO_2 требуемое для получения конечной концентрации азотной кислоты в растворе. Следует отметить, что в данных экспериментах сначала происходило полное растворение имитатора, с дальнейшим первичным осадкообразованием. По окончании экспериментов проводили отделение осадков горячим фильтрованием. В результате проведенных экспериментов по растворению имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 были получены данные о распределении продуктов деления между раствором и осадком в зависимости от конечной кислотности раствора, содержание элементов в растворе приведено в таблице 10, в осадке в таблице 11. Зависимости содержания молибдена и циркония в растворе от конечной кислотности в растворе в графическом виде представлены на рисунке 17, зависимости содержания в растворе Sr, Ba, Pr, Cs от конечной кислотности в растворе в графическом виде представлены на рисунке 18.

Изменение остаточного содержания молибдена и циркония в растворе от концентрации азотной кислоты в растворе имеют восходящие линейные зависимости (рисунок 17), увеличение концентрации азотной кислоты в полученном растворе приводит к удержанию молибдена и циркония в растворе. При этом процентное остаточное содержание молибдена и циркония в растворе при низкокислотном растворении составило 30 % и 40 %, соответственно, тогда

как при повышенной кислотности (H^+ – 3,5 моль/л) в растворе удерживается 98 % и 99 %, соответственно.

Остаточное содержание цезия в растворе остается практически неизменным (рисунок 18), то есть не зависит от конечной кислотности раствора и составило 95 – 99 %. Зависимости остаточного содержания бария и стронция от конечной кислотности раствора имеют схожий нисходящий характер (рисунок 18), так остаточное содержание бария и стронция в растворе при низкокислотном растворении составило порядка 80 % от исходного, тогда как при повышенной кислотности (H^+ – 3,5 моль/л) в растворе удерживается 23 % и 28 %, соответственно. Зависимость остаточного содержания празеодима в растворе от конечной кислотности раствора также имеет нисходящий характер (рисунок 18), но с меньшим углом наклона прямой. Остаточное содержание празеодима в растворе при низкокислотном растворении составило 76 % от исходного, тогда как при повышенной кислотности (H^+ – 3,5 моль/л) в растворе удерживается 62 %. Опираясь на результаты экспериментов по влиянию кислотности на распределение продуктов деления между осадком и раствором на стадии растворения, эксперименты по растворению имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 с добавлением индикаторных количеств ПД и плутония проводили таким образом, чтобы концентрация азотной кислоты в растворе была не менее 3,0 моль/л (таблица 13).

В экспериментах использовали волоксидированный имитатор U_3O_8(Zr, Mo) с добавлением соответствующих нитратов стабильных изотопов Sr, Cs, Pr, Th и индикаторных количеств ^{85}Sr, ^{137}Cs, ^{152}Eu; плутоний имитировали торием совместно с меткой ^{239}Pu. Количества вводимых ПД в имитатор ОЯТ ВВЭР-1000 рассчитывали исходя из состава реального ОЯТ (таблица 1). В таблице 12 представлены вводимые продукты деления индикаторными количествами и количество вводимых стабильных ПД. После растворения полученный раствор отделяли фильтрованием, а полученный осадок промывали ацетоном. Полученные экспериментальные данные по распределению ПД и ТПЭ между раствором и осадком приведены в таблице 13.

Таблица 10 – Содержание ПД в растворе в зависимости от концентрации HNO_3 в растворе, % от исходного

Концентрация в растворе		Содержание ПД в растворе в зависимости от концентрации HNO_3 в растворе, % от исходного количества					
HNO_3, моль/л	U, г/л	Mo	Zr	Sr	Ba	Pr	Cs
0,3	899	40,0	33,2	81,7	83,2	76,3	98,5
0,5	855	47,0	45,5	77,7	73,2	75,5	96,5
1	728	52,2	53,6	75,0	65,4	80,8	94,5
1,2	718,5	65,1	59,2	63,1	57,4	80,3	94,6
1,9	654	78,7	73,8	59,0	43,3	71,6	93,7
2,2	751,5	80,0	75,6	47,3	40,3	67,0	93,0
2,5	713,2	82,0	78,2	45,4	39,7	64,3	92,4
3,5	708,5	98,1	99,6	27,6	22,7	62,0	90,3

Таблица 11 – Содержание ПД в осадке в зависимости от концентрации HNO_3 в растворе, % от исходного

Концентрация в растворе		Содержание ПД в осадке в зависимости от концентрации HNO_3 в растворе, % от исходного					
HNO_3, моль/л	U, г/л	Mo	Zr	Sr	Ba	Pr	Cs
0,3	899	60,0	66,8	16,8	18,3	23,7	1,4
0,5	855	53,0	54,5	28,8	26,3	24,5	3,4
1	728	47,8	46,4	25,0	34,6	19,2	5,2
1,2	718,5	34,9	40,1	36,9	42,6	19,7	5,2
1,9	654	21,3	26,3	41,0	56,7	28,4	6,1
2,2	751,5	20,0	24,4	52,7	59,7	43,0	6,6
2,5	713,2	18,0	21,8	54,6	60,3	35,7	7,3
3,5	708,5	1,9	0,4	72,4	77,3	38,0	8,5

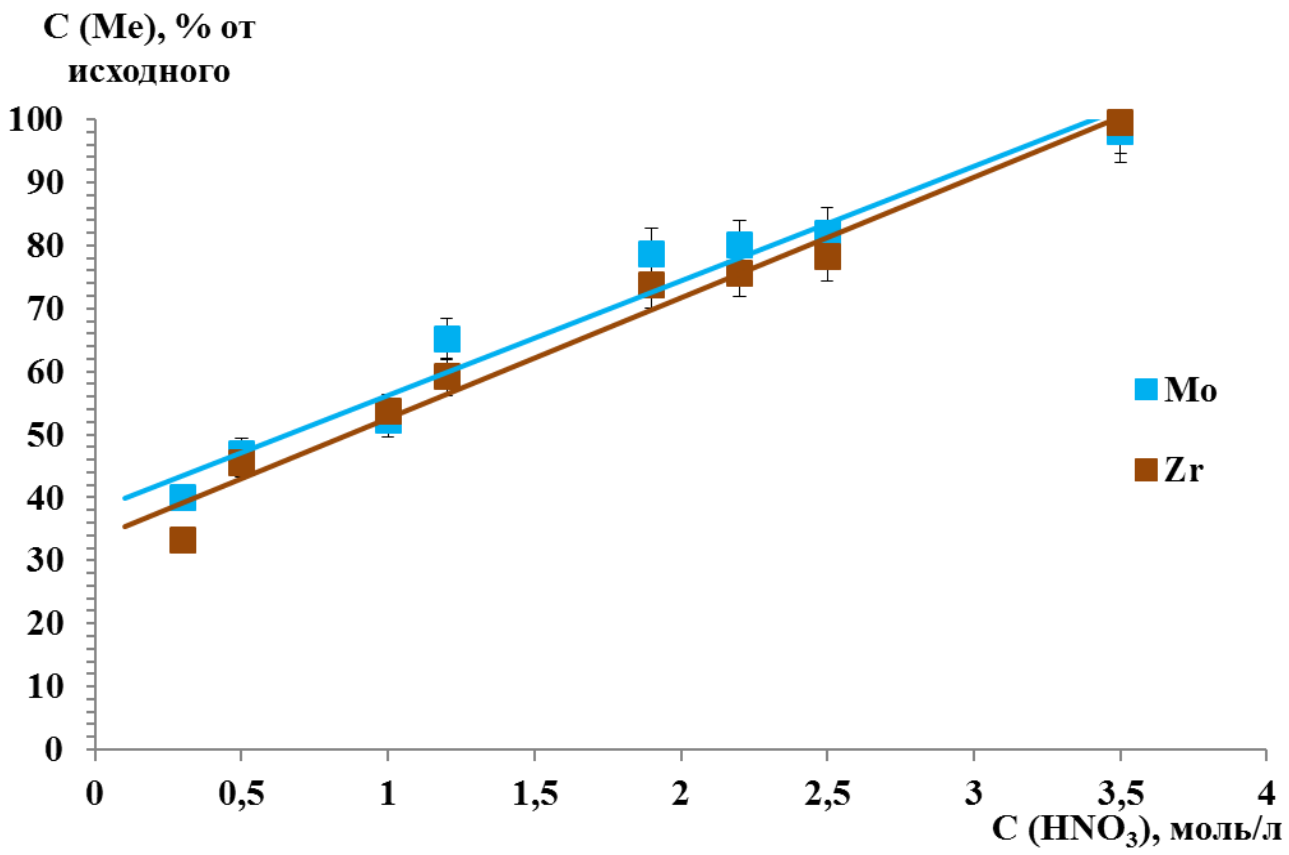


Рисунок 17 – Зависимости остаточного содержания молибдена и циркония в растворе от концентрации азотной кислоты в растворе после растворения волоксидированного полномасштабного имитатора при температуре 55 – 60 °C

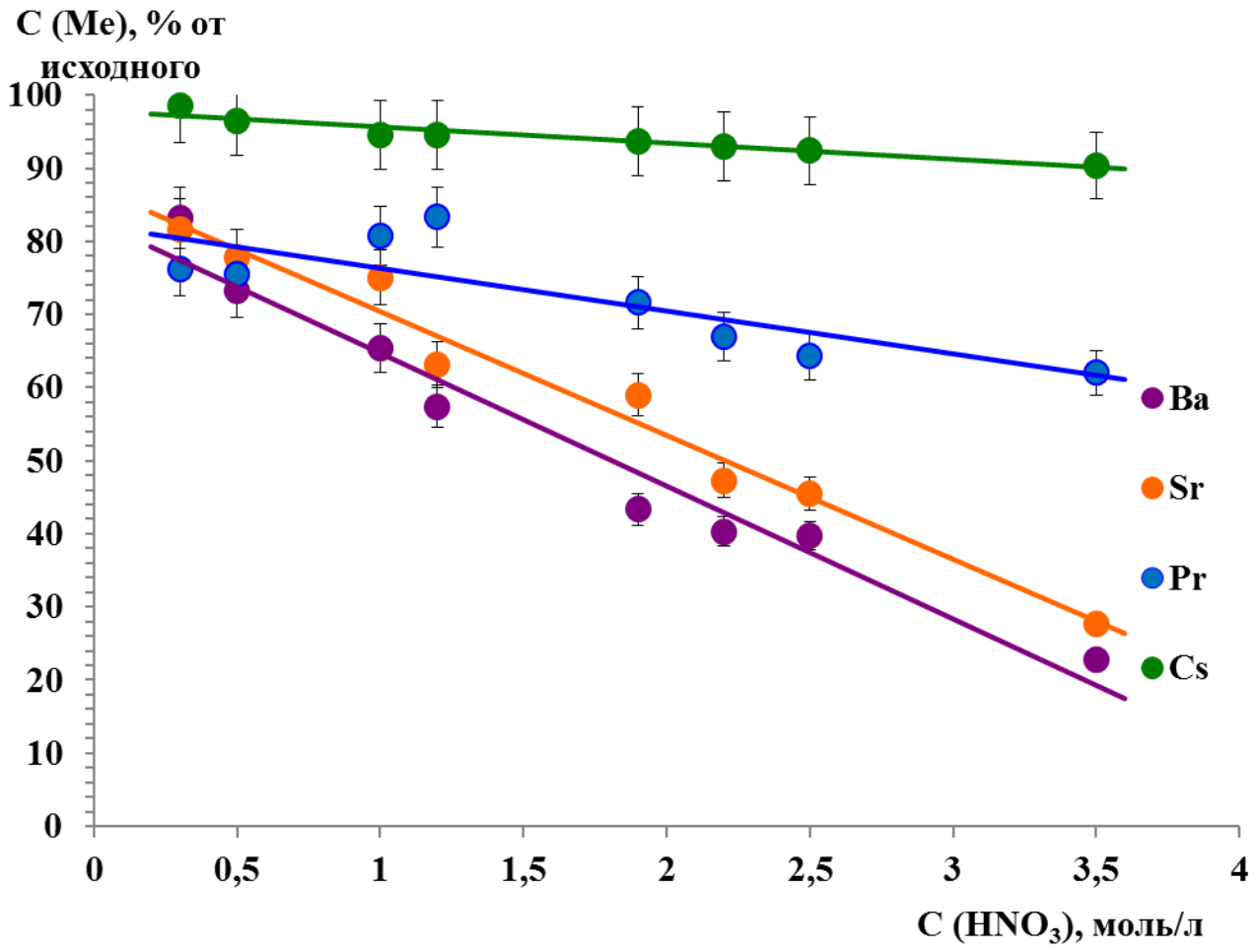


Рисунок 18 – Зависимости остаточного содержания продуктов деления в растворе от концентрации азотной кислоты в растворе после растворения волоксидированного полномасштабного имитатора при температуре 55 – 60 °C

Таблица 12 – Состав волоксидированных имитаторов ОЯТ с добавлением ПД и ТПЭ. Образец U_3O_8(Zr, Mo). Масса образца 5 г

Стабильные ПД, ТПЭ	Me, г	Метка ПД, ТПЭ	Масса U_3O_8(Zr, Mo), г
Pr_6O_{11}	0,0483	Eu^{152}	5,0012
$CsNO_3$	0,023	Cs^{133}	5,0026
$Sr(NO_3)_2$	0,0061	Sr^{85}	5,0026
$Th(NO_3)_4$	0,0594	Pu^{239}	5,0006

Таблица 13 – Содержание элементов в растворе и осадке после растворения волоксидированного имитатора U_3O_8(Zr, Mo)

ПД в виде метки	Содержание в растворе		Содержание активности в осадке, % от исходного количества
	U, г/л	HNO_3, моль/л	
^{152}Eu	694	3,5	0,1300
^{133}Cs	694	3,4	4,500
^{85}Sr	711	3,1	0,046
^{239}Pu	708	3,7	~ 0,100

Содержание урана в полученных растворах составляет ~ 690 – 710 г/л, а концентрация азотной кислоты изменяется от 3,1 – 4,5 моль/л. Остаточное содержание циркония и молибдена в растворе после растворения волоксидированного имитатора U_3O_8(Zr, Mo) остается практически неизменным и составляет ~ 76 – 86 и 35 – 39 %, соответственно. Следует отметить, что некоторый разброс экспериментальных данных по содержанию молибдена и циркония в растворе может быть связан с тем, что плав после эксперимента приходится дополнительно подогревать для отделения осадка центрифугированием; при этом может происходить дополнительное осаждение молибдена и циркония.

Таким образом, при растворении волоксидированного имитатора U_3O_8(Zr, Mo) допированного продуктами деления получаются высококонцентрированные растворы нитрата уранила (700 – 750 г/л по урану) с

содержанием азотной кислоты 3 моль/л, при котором большая часть молибдена (60 – 65 %) выпадает в осадок, с захватом 20 % циркония, но без значительного захвата плутония. Необходимо отметить, что данный осадок захватывает ~ 0,1 % и меньше ^{85}Sr, ^{152}Eu, ^{239}Pu, до ~ 5 % цезия и должен быть отнесен к категории ВАО.

Выводы по главе 5

В результате всех экспериментов по растворению механических смесей закиси-окиси урана и твердых растворов образуются высококонцентрированные растворы по урану (700 – 750 г/л по урану) с содержанием азотной кислоты 3 моль/л.

При растворении механических смесей закиси-окиси урана с внесением молибдена и циркония, и волоксидированного имитатора ОЯТ U_3O_8(Zr, Mo) показали, что при растворении механической смеси без введения молибдена цирконий растворяется количественно без образования осадков. При растворении механической смеси закиси-окиси урана с добавлением Mo в виде Na_2MoO_4 сначала наблюдается полное растворение имитатора, а затем выпадает осадок предположительно молибденовой кислоты, содержание Mo в растворе составило 41 %. При растворении механической смеси U_3O_8(Zr) и Na_2MoO_4 выпадает осадок с мольным отношением Mo и Zr близким к 2:1, вследствие чего, можно предположить, что при растворении механической смеси U_3O_8(Zr) и Na_2MoO_4 образуется осадок молибдата циркония.

Установлено, что при растворении твердого раствора UO_2(Zr, Mo) осадки не выпадают, но при стоянии раствора более 3 суток на дне появляется небольшое количество осадка.

При растворении волоксидированного имитатора ОЯТ U_3O_8(Zr, Mo) наблюдается выпадение осадка, возможно молибдата циркония, поскольку мольное отношение Mo и Zr в осадке оказывается близким к 2:1.

Установлено, что при растворении полномасштабного волоксидированного имитатора увеличение концентрации азотной кислоты в полученном растворе приводит к увеличению остаточной концентрации молибдена и циркония в

растворе. При низкокислотном растворении содержание молибдена и циркония составило 30 % и 40 %, соответственно, тогда как при повышенной кислотности (H^+ – 3,5 моль/л) в растворе удерживается 98 % и 99 %, соответственно.

Остаточное содержание цезия в растворе остается практически неизменным, то есть не зависит от конечной кислотности раствора и составило 95 – 99 %. Зависимости остаточного содержания бария и стронция от конечной кислотности раствора имеют схожий нисходящий характер. Остаточное содержание бария и стронция в растворе при низкокислотном растворении составило порядка 80 % от исходного, тогда как при повышенной кислотности (H^+ – 3,5 моль/л) в растворе удерживается 23 % и 28 %, соответственно. Остаточное содержание празеодима в растворе при низкокислотном растворении составило 76 % от исходного, тогда как при повышенной кислотности (H^+ – 3,5 моль/л) в растворе удерживается 62 %.

При растворении волоксидированного имитатора ОЯТ U_3O_8(Zr, Mo) с добавлением некоторых продуктов деления и трансплутониевых элементов содержание молибдена в осадке составило 60 – 65 % от исходного, Zr – 15 – 20 % от исходного. При этом данный осадок захватывает ~ 0,1 % и меньше ^{85}Sr, ^{152}Eu, ^{239}Pu, до ~ 5 % цезия и должен быть отнесен к категории ВАО.

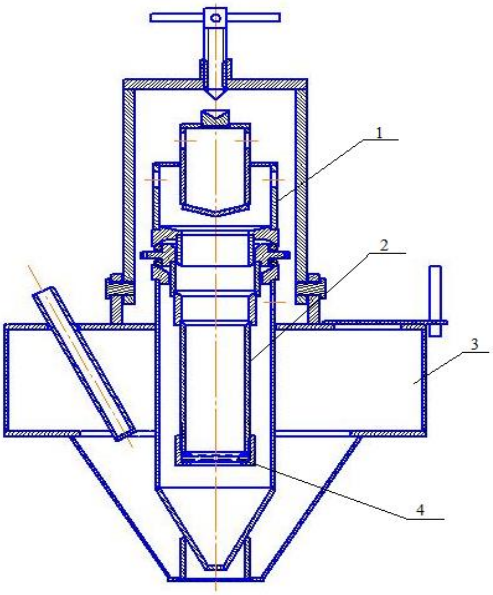
Показано, что для предотвращения осадкообразования на стадии растворения при температуре 55 °С необходимо получать растворы с конечной кислотностью не менее 3,5 моль/л.

Таким образом, создание необходимых условий для проведения процесса растворения, таких как температура 55 °С, соблюдение исходных количеств реагентов, в частности NO_2 и воды, для получения необходимой кислотности раствора приводит к оптимизации процесса растворения ОЯТ.

Глава 6. Растворение реального ОЯТ

6.1. Растворение образцов ОЯТ

Растворение образцов реального ОЯТ в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С проводили в ПСБ научно-экспериментального комплекса ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Для отработки процесса растворения разработали экспериментальный аппарат растворитель с дистанционным обслуживанием. Вид аппарата растворителя представлен на рисунке 19, а схема установки растворения, включающая систему газоочистки и управления, представлена на рисунке 20.



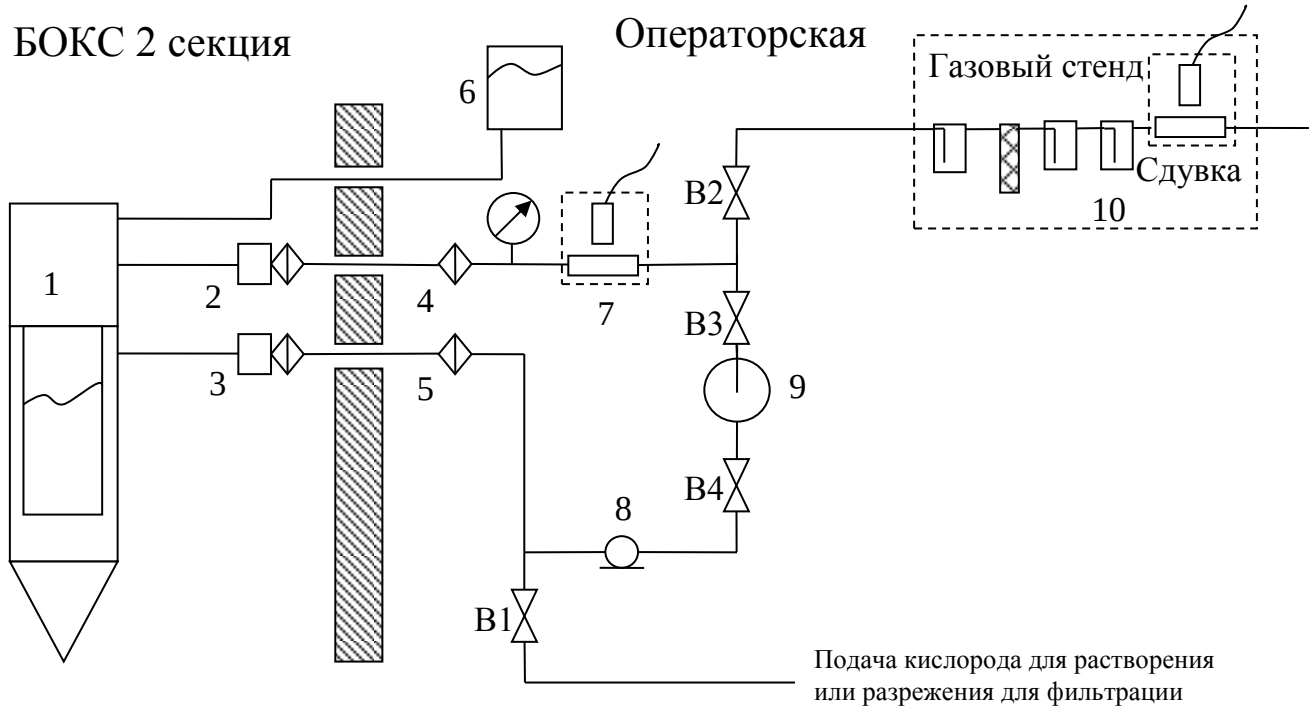
1 – крышка с обратным холодильником; 2 – внутренняя вставка; 3 – термостат; 4 – фильтрующая перегородка типа «сэндвич»

Рисунок 19 – Конструкция аппарата растворителя

Обогрев аппарата осуществляли с помощью водяного термостата. Фильтрацию полученного раствора ОЯТ проводили с помощью фильтрующей перегородки типа «сэндвич», конструкция которой представлена на рисунке 21.

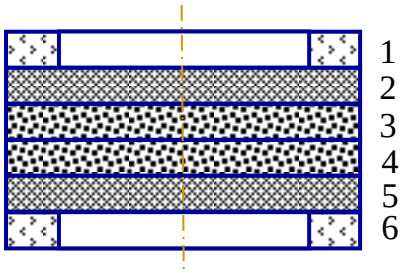
Растворение волоксидированного ОЯТ в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С проводили на образцах ОЯТ с выгоранием 70 ГВт·сут/т с временем выдержки более 10 лет, характеристика которых представлена в таблице 14. Количество нерастворенного ОЯТ определяли с помощью

контрольного растворения после фильтрации полученного раствора и отмывки аппарата растворителя от урана. Контрольное растворение проводили в 8 моль/л азотной кислоте.



1 – аппарат растворитель; 2, 3 – контрольные емкости с аэрозольными фильтрами; 4, 5 – аэрозольные фильтры; 6 – емкость для подачи исходной кислоты в аппарат растворитель; 7 – измерительная проточная камера; 8 – насос побудитель; 9 – емкость с NO_2; 10 – газовый стенд (три барботера, дожигатель трития и проточная измерительная камера); B1 – B4 – вентили

Рисунок 20 – Схема установки растворения ОЯТ ВВЭР-1000



1, 6 – кольцо из фторопласта в качестве уплотнения; 2, 5 – сетка из нержавеющей стали с ячейкой 0,014 мм; 3, 4 – бумажный фильтр «синяя лента»

Рисунок 21 – Конструкция фильтрующей перегородки «сэндвич»

Таблица 14 – Характеристика образцов

№ образца	Состав	Масса образца, г	Масса урана, г
1	волоксидированное ОЯТ	12,30	10,43
2	волоксидированное ОЯТ	9,55	8,10

В аппарат растворитель загружали предварительно взвешенное ОЯТ, аппарат растворитель герметизировали, подсоединяли аппарат к системе сдувки. В аппарате растворителе создавали разрежение. По линии подачи кислорода подавали газ, с расходом необходимым для предотвращения протекания жидкости во внешний стакан растворитель. Из емкости 6 подавали расчетное количество азотной кислоты с заданной концентрацией на образец ОЯТ. Объем вводимой азотной кислоты определяли исходя из расчета, чтобы концентрация урана в конечном растворе составляла 700 г/л. После внесения азотной кислоты включали циркулирующий насос и нагрев термостата. В емкость 9 помещали расчетное количество NO_2 необходимое, чтобы конечная концентрация кислоты в растворе была 2 моль/л. Затем в аппарат растворитель начинали подавать NO_2. Растворение проводили в замкнутом режиме по газовой фазе. Растворение проводили в течение 2 часов до ожидаемого полного растворения, при температуре 55 $\pm$ 5 °С. После завершения растворения газовый поток, содержащий ПД и NO_X, сдували через стенд газоочистки в сдувку с измерением ^{85}Kr.

Полученный раствор фильтровали в аппарате растворителе через фильтр «сэндвич» (рисунок 21) во внутренней вставке. Фильтрацию проводили под разрежением для чего верхнюю часть растворителя соединяли с атмосферой и под фильтром создавали разрежение сдувки открытием вентиля В1. Фильтрат собирали в нижнем стакане.

По окончании фильтрации аппарат растворитель промывали раствором азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л. Промывку аппарата осуществляли до тех пор, пока промывной раствор не становился бесцветным. Такая тщательная промывка аппарата необходима для того, чтобы на контрольном растворении не

оставалось следов полученного раствора ОЯТ. Процесс отмывки вставки аппарата-растворителя от урана схематично представлен на рисунке 22.

Полученный осадок подвергали контрольному растворению в 8 моль/л азотной кислоте при температуре 55 °С в течение 2 часов аналогично процессу растворения, за исключением подачи NO_2. Аппарат растворитель собирали, герметизировали, после чего создавали разрежение с использованием вентиля В2. По линии подачи кислорода подавали газ с расходом необходимым для предотвращения протекания жидкости во внешний стакан растворитель, а затем из емкости 6 подавали расчетное количество азотной кислоты с концентрацией 8 моль/л. Фильтрацию после контрольного растворения проводили аналогично фильтрации после растворения.

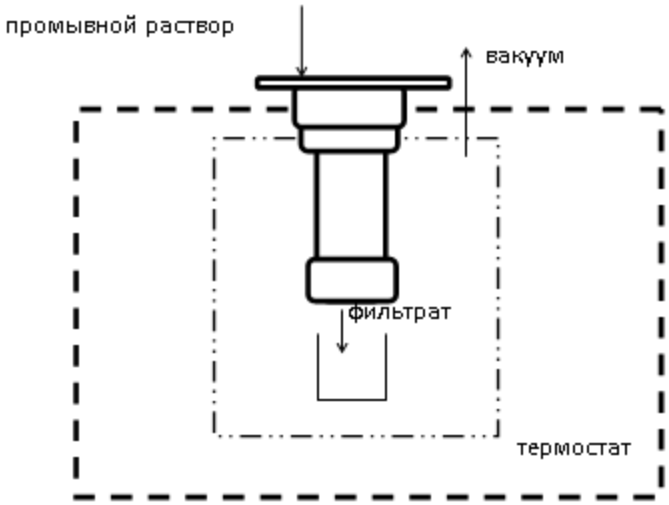


Рисунок 22 – Схема отмывки вставки в аппарат-растворитель от урана

Полноту растворения ОЯТ определяли по содержанию урана в растворе. Полученные результаты растворения, промывок и контрольного растворения по целевым компонентам представлены в таблице 15, а по содержанию α-излучающих элементов в таблице 16.

В результате растворения образцов волоксидированного ОЯТ в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С получили высококонцентрированные растворы по урану (700 – 710 г/л) с концентрацией азотной кислоты 2 – 2,5 моль/л.

Таблица 15 – Содержание целевых продуктов после растворения, промывки и контрольного растворения образцов волоксидированного ОЯТ

Образец	Наименование операции		Исходная концентрация HNO_3, моль/л	Содержание компонентов в растворе			
				HNO_3, моль/л	U, г/л	U, %	Pu, мг/л
1	Растворение		3,7	2,5	706	95,0	7752
	Промывка вставки растворения	Объединенные	0,5	0,5	23,3	4,02	204
		Промывка 3	0,5	0,5	1,6	0,15	27,13
		Промывка 4	0,5	0,5	1,5	0,13	16,86
	Промывка вставки фильтрования	Объединенные	0,5	0,5	13,5	0,5	132,6
		Промывка 3	0,5	0,5	<0,5	-	20,1
	Контрольное растворение		8	8	2,0	0,2	54,35
2	Растворение		3,7	2,1	709	95,4	6066
	Промывка вставки растворения	Объединенные	0,5	0,5	3,5	3,5	159,8
		Промывка 5	0,5	0,5	<0,5	-	11,49
	Промывка вставки фильтрования	Объединенные	0,5	0,5	0,9	0,95	77,7
		Промывка 3	0,5	0,5	0,03	0,07	20,22
	Контрольное растворение		8	8	2,4	0,17	57,5

Результаты проведенных экспериментов по контрольному растворению остатков показали, что концентрация урана в растворах после контрольного растворения не превысила 2,5 г/л, что составило 0,2 % от исходного количества. Растворение волоксидированного ОЯТ в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С проходит полностью и последующего контрольного растворения не требуется.

Таблица 16 – Содержание α-излучающих элементов в растворах после растворения, промывки и контрольного растворения образцов волоксидированного ОЯТ

Образец	Наименование операции		∑α, Бк/л	α - спектр		
				Pu^{239} Pu^{240}, %	Pu^{238} Am^{241}, %	Cm^{244}, %
1	Растворение		$5{,}8\cdot10^{11}$	4,2	42,0	54,8
	Промывка вставки растворения	Объединенные	$1{,}7\cdot10^{10}$	3,9	40,1	55,4
		Промывка 3	$2{,}0\cdot10^{9}$	4,4	42,9	52,7
		Промывка 4	$1{,}3\cdot10^{9}$	4,3	43,7	52,1
	Промывка вставки фильтрования	Объединенные	$1{,}1\cdot10^{10}$	3,8	39,5	55,9
		Промывка 3	$1{,}3\cdot10^{9}$	4,96	34,7	60,3
	Контрольное растворение		$2{,}5\cdot10^{9}$	6,9	61,2	31,9
2	Растворение		$5{,}4\cdot10^{11}$	3,6	35,8	60,6
	Промывка вставки растворения	Объединенные	$1{,}25\cdot10^{10}$	4,1	67,1	59,8
		Промывка 5	$5{,}5\cdot10^{8}$	6,6	33,4	60,0
	Промывка вставки фильтрования	Объединенные	$7{,}3\cdot10^{9}$	3,4	36,4	60,2
		Промывка 3	$1{,}3\cdot10^{9}$	4,98	34,7	60,3
	Контрольное растворение		$3{,}0\cdot10^{9}$	5,8	57,3	36,5

6.2. Растворение ОЯТ с получением раствора ОЯТ с различной конечной кислотностью

Для определения захвата плутония и цезия осадком молибдата циркония, образующимся при растворении реального ОЯТ в зависимости от конечной кислотности раствора, были проведены эксперименты по растворению волоксидированного ОЯТ в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С. Эксперименты проводили на образце волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 53 ГВт·сутки/т и выдержкой 13 лет. Для получения необходимой концентрации азотной кислоты в растворе брали расчетное количество NO_2. В

результате экспериментов получили раствор нитрата уранила (730 – 810 г/л по урану) с концентрацией азотной кислоты 0,1; 3,0; 6,0 моль/л. Данные по захвату осадком молибдата циркония плутония при растворении волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в зависимости от концентрации азотной кислоты в полученном растворе приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Захват плутония осадком молибдата циркония после растворения волоксидированного ОЯТ в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе

№	Концентрация в растворе		Количество осадка, % от исходного	Содержание в осадке, % от исходного количеств		
	HNO_3, моль/л	U, г/л		Pu	Zr	Mo
1	6,0	754	0,5	<0,1	<1.0	<1,0
2	3,0	812	1,5 – 3,0	0,27	12,2	9,0
3	0,1	733	1,5 – 3,0	16,9	57,0	60,0

Содержание урана в полученных растворах ОЯТ составило 733, 754 и 812 г/л, с концентрацией кислоты в растворе 0,1, 3,3 и 6,1 моль/л, соответственно. Количество, образующихся осадков, при растворении волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С зависит от концентрации азотной кислоты в растворе, так в полученных растворах ОЯТ с концентрацией азотной кислоты 0,1 моль/л и 3,3 моль/л количество осадка составило 20 – 40 мг или 1,5 – 3 % от исходной массы, соответственно, а в полученном растворе ОЯТ с концентрацией азотной кислоты 6,6 моль/л количество осадка составило 5 мг или 0,5 % от исходной массы, при этом отсутствуют осадки молибдата циркония.

Эксперименты по растворению волоксидированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 и волоксидированного реального ОЯТ ВВЭР-1000 в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе показали, что с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе концентрации молибдена и циркония в растворе увеличиваются (рисунок 17,

таблица 17), количество осадка уменьшается (таблица 17), также снижается и содержание плутония в осадке (таблица 17). Следует отметить, что большое количество плутония 16,9 % от исходного количества, содержащегося в осадке, полученном при растворении в опыте № 3 (таблица 17), вероятнее всего, объясняется захватом осадка гидролизных форм плутония.

6.3. Технологическая схема растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в разомкнутом и замкнутом по газовой фазе контуру

Главным отличием предлагаемого способа растворения ОЯТ является получение высококонцентрированного раствора по урану с низким содержанием азотной кислоты, что достигается за счет использования в качестве реагента диоксида азота и минимального количества воды, при этом температуру процесса растворения можно снизить до 55 °С. Растворение может проводиться как в разомкнутом, так и замкнутом по газовой фазе контуру с доокислением образующегося при растворении NO (рисунок 23). При проведении процесса растворения ОЯТ в замкнутом режиме через аппарат-растворитель осуществляется циркуляция собственной газовой фазы с подпиткой NO_2 и кислородом.

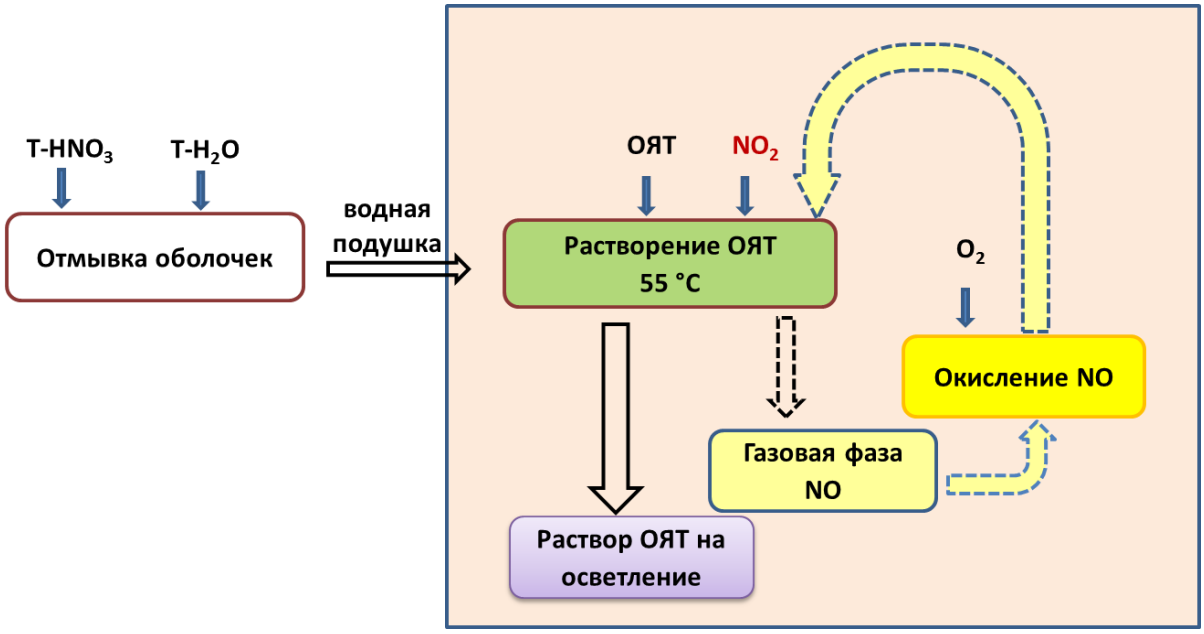


Рисунок 23 – Технологическая схема растворения ОЯТ в замкнутом по газовой фазе контуру

При растворении оксидного ОЯТ в азотной кислоте с получением высококонцентрированного раствора по урану (800 г/л) исходная концентрация азотной кислоты должна быть не менее 23 – 24 моль/л, при этом полученный раствор будет высококислотным. Использование NO_2 в качестве реагента позволяет получать более концентрированные растворы по урану (800 г/л) с низким содержанием азотной кислоты, в результате чего получаемые объемы растворов, поступающих на дальнейшую переработку ОЯТ, сокращаются. При этом в качестве воды, участвующей в реакции, можно использовать оборотную воду или оборотную азотную кислоту, а конечную кислотность раствора компенсировать необходимым количеством NO_2.

В основе расчета состава исходного раствора лежит расчет количества воды необходимого для получения конечного раствора с заданной концентрацией урана и азотной кислоты. Первоначально задается конечная концентрация урана и азотной кислоты в образующемся растворе ОЯТ. Плотность получаемого раствора ОЯТ рассчитывается по формуле [80]:

$$\rho = 0{,}998 + 0{,}0326 \cdot C_{HNO_3} + 0{,}318 \cdot \frac{C_U}{M_U}, \text{ г/см}^3 \qquad (28)$$

Исходя из заданной концентрации урана в конечном продукте, рассчитывается объем получаемого раствора ОЯТ. Рассчитывается количество оборотной воды, которое может быть введено с тиртийсодержащим дистиллатом.

Количество NO_2 рассчитывается по следующей формуле:

$$\left(\left(\frac{C_U \cdot V \cdot 2}{M_U} + \frac{C_{Pu} \cdot V \cdot 3}{M_{Pu}} + \frac{C_{Ln} \cdot V \cdot 2{,}2}{M_{Ln}} + C_{HNO_3} \cdot V\right) - \left(\frac{C_U \cdot V_1 \cdot 2}{M_U} + \frac{C_{Pu} \cdot V_1 \cdot 3}{M_{Pu}} + \frac{C_{Ln} \cdot V_1 \cdot 2{,}2}{M_{Ln}} + C_{HNO_3} \cdot V_1\right)\right) \cdot 46, \qquad (29)$$

где

V – объем конечного раствора ОЯТ;

V1 –объем подготовленного раствора

Молекулярная масса лантанидов принята средней и составляет 140.

6.4. Проверка технологической схемы растворения волоксидированного ОЯТ

В рамках комплексной проверки технологической схемы процесса растворения волоксидированного ОЯТ в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С было переработано ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 50 и 60 ГВт·сут/т урана с временем выдержки более 10 лет (с массовым соотношением 2/1) с суммарным содержанием изотопов урана около 4717 г. Предварительно провели волоксидацию фрагментов твэлов ОЯТ ВВЭР-1000, в результате чего оболочки с захваченным топливом и порошок закиси-окиси урана были раздельно загружены в сетчатые корзины. Растворение волоксидированного ОЯТ проводили в ГК-4 научно-экспериментального комплекса ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» на установке растворения волоксидированного ОЯТ в режиме поддува диоксида азота, включая стенд газоочистки и узел осветления.

На установке растворения был задействован аппарат растворитель с конденсатором. В аппарате растворителе проводили растворение ОЯТ захваченное охрупченными оболочками при отделении их от топлива, а затем растворение волоксидированного ОЯТ.

Все операции (отбор проб, корректировка, обработка флокулянтом, фильтрование, хранение, передача по линиям, транспортировка в монжюсах) при обращении с высококонцентрированными по урану растворами ОЯТ, во избежание кристаллизации урана, проводились при температурах не ниже 55 °С. Фильтры, емкости для хранения высококонцентрированных растворов расположены в термостате. Линии передачи высококонцентрированного по урану раствора имели обогрев.

Очистка газового потока от оксидов азота, ^{129}I и ^{14}C, образующегося при растворении ОЯТ, проводилась на газовом стенде, расположенном в помещении 139. Контроль растворения ОЯТ осуществляли по выходу ^{85}Kr.

Растворение ОЯТ на оболочках проводили следующим образом. В аппарат растворитель залили 3,0 л 6,8 моль/л раствор азотной кислоты. После чего загрузили корзины фрагментами оболочек с захваченными остатками ОЯТ. Загрузку корзин проводили при барботаже воздухом под сдувкой с расходом

30 л/час. Растворение волоксидированного ОЯТ проводили при температуре 55 – 60 °С с пропусканием через раствор расчетного количества NO_2. Время растворения ОЯТ определяли по прекращению выделения ^{85}Kr. Таким образом, получили два азотнокислых раствора: 2,9 л с концентрацией урана 800 г/л и азотной кислоты 2,6 моль/л и 3 л раствора с концентрацией урана 784 г/л и с концентрацией кислоты 0,3 моль/л. После осветления оба раствора объединили, провели корректировку. Концентрация урана в осветленном растворе, поступившем на экстракционную переработку, составила 543 г/л, а концентрация азотной кислоты 1,45 моль/л.

Выводы по главе 6

Показано, что растворение волоксидированного ОЯТ в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С проходит полностью и последующего контрольного растворения не требуется. При этом концентрация урана в растворах после контрольного растворения не превысила 2,5 г/л, что составило 0,2 % от исходного количества.

Количество, образующихся осадков при растворении волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С зависит от концентрации азотной кислоты в растворе и уменьшается с увеличением кислотности раствора, также с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе концентрации молибдена и циркония в растворе увеличиваются, снижается и содержание плутония в осадке. Следует отметить, что при растворении с получением раствора с низкой кислотностью в осадке содержится большое количество плутония (16,9 % от исходного количества), вероятнее всего, это можно объяснить захватом осадка гидролизных форм плутония.

Предложенный способ растворения с использованием в качестве реагента NO_2 проверен на оксидах урана, имитаторах ОЯТ и отработан на реальном ОЯТ ВВЭР-1000 в пилотном масштабе в рамках комплексной переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на территории ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Данный способ растворения ОЯТ входит в комплексные мероприятия по

оптимизации PUREX-процесса. (Акт испытаний № 005 от 15.12.2010 г). Работа была выполнена в рамках государственного контракта № Н.4д.21.04.09.1016 от 24.02.2009 «Создание опытно-демонстрационного центра по переработке отработавшего ядерного топлива на основе инновационных технологий, включая проектно-изыскательские работы, ФГУП «ГХК» (г. Железногорск, Красноярский край)». Способ включен в проект базовой технологии Опытно-демонстрационного центра по переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ФГУП «ГХК». Данный способ растворения позволит повысить экономические и экологические показатели эффективности гидрометаллургической технологии переработки ОЯТ АЭС.

При растворении ОЯТ ВВЭР-1000 получены два азотнокислых раствора: 2,9 л с концентрацией урана 800 г/л и концентрацией азотной кислоты 2,6 моль/л и 3 л раствора с концентрацией урана 784 г/л и концентрацией кислоты 0,3 моль/л. Раствор такого состава может быть передан на осветление для дальнейшей подготовки раствора ОЯТ АЭС к экстракции [81]. После соответствующей подготовки раствора ОЯТ к экстракционной переработке содержание урана в растворе составит 500 – 600 г/л, а концентрация азотной кислоты 2,0 моль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы и результаты работы заключаются в следующем:

1. Растворение оксидов урана в гетерогенной системе NO_2 – H_2O проходит с получением растворов нитрата уранила. При растворении UO_3 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O происходит образование плотной корки, мешающей доступу растворяющего реагента к образцу, дальнейшие исследования по растворению проводили на образцах UO_2 и U_3O_8.

2. По диаграммам фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O определены области устойчивости при температурах 55 °С и 80 °С. Содержание азотной кислоты в однофазной области изученной системы не превышает 18 % (3,2 моль/л). Максимальная концентрация урана при 55 °С составляет 830 г/л, при 80 °С – 1040 г/л. Максимальная концентрация азотной кислоты в растворе в диапазоне температур 25 – 80 °С уменьшается с 5,6 до 3,2 моль/л.

3. Растворение UO_2 при 25 °С проходит только в кинетическом режиме, при 55 °С на начальном этапе процесс растворения проходит в кинетическом режиме, а после накопления азотной кислоты в растворе в диффузионно-кинетическом, при 80 °С проходит только в диффузионно-кинетическом режиме. Для кинетической области E_A – 38,7 кДж/моль.

Растворение U_3O_8 при 25 и 55 °С на начальном этапе проходит в кинетическом режиме, а после накопления азотной кислоты в растворе в диффузионно-кинетическом, при 80 °С только в диффузионно-кинетическом режиме (оценка кажущейся E_A - 22 ± 3 кДж/моль).

4. Растворение неволоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С проходит без образования молибден- и цирконий содержащих осадков.

5. Определены условия растворения волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 без образования молибден- и цирконий содержащих осадков. Концентрация азотной кислоты в таком растворе должна быть не менее 3,5 моль/л.

6. Разработан способ растворения ОЯТ в гетерогенной системе NO_2 – H_2O при температуре 55 °С и проверен на модельных образцах и реальном ОЯТ ВВЭР-

1000. Показана тождественность состава осадков, получаемых при растворении имитаторов и реального ОЯТ.

7. Предложена технологическая схема процесса растворения ОЯТ ВВЭР-1000 с использованием NO_2 в качестве реагента.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

PUREX	– пурекс-процесс
АЭС	– атомная электростанция
ГХК	– Горно-химический комбинат
ВАО	– высокоактивные отходы
ОДЦ	– опытно – демонстрационный центр
ОЯТ	– отработавшее ядерное топливо
ЯТЦ	– ядерный топливный цикл
ВВЭР	– водо-водяной энергетический реактор
БН-600	– энергетический реактор на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем
ТБФ	– трибутилфосфат
ТВС	– тепловыделяющая сборка
ЖРО	– жидкие радиоактивные отходы
РБМК	– реактор большой мощности канальный
СФЭ	– сверхкритическая флюидная экстракция
ХСР	– хлорсодержащего разбавителя
Sуд	– удельная площадь поверхности
$E_{акт}$	– кажущаяся энергия активации
ПД	– продукты деления

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев, В.М. Ядерный топливный цикл: Технологии, безопасность, экономика / В.М. Лебедев. – М.: Энергоатомиздат, 2005.–316 с.

2. Дубровский, В.М. Опыт обращения с отработавшим топливом АЭС в СССР, включая хранение и транспортирование [Текст] / В.М. Дубровский // Атомная энергия. – 1983. – Т. 54. – № 4. – С.293-297.

3. Комбинированная схема переработки ОЯТ ВВЭР-1000. 1. Исследование процессов термохимического вскрытия оболочек твэлов и волоксидации топлива [Текст] / В.И. Безносюк, Б.Я. Галкин, А.Б. Колядин и др. // Радиохимия. – 2007. – Т. 49. – № 4. – С.334-338.

4. Термическое вскрытие окисленных твэлов с отделением стали от ядерного горючего фильтрацией [Текст] / Г.А. Новоселов, А.Т. Агеенков, В.Ф. Савельев и др. // Атомная энергия. – 1974. – Т. 36. – № 1.– С.70-72.

5. Pat. US 4447353 USA: МПК G21F9/02, B01J20/18, B01D53/04. Method for treating a nuclear process off-gas stream [Text] / Dallas T. Pence, Chun-Chao Chou; applicant and patentee The United States of America as represented by the United Shtates Department of Energy – № 186303; declared 11.09.1980; publ. 08.05.1984, 9 p.

6. Громов, Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива / Б.В. Громов. – М.: Энергоатомиздат, 1983.–352 с.

7. Akihiko, I. Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution [Text] / I. Akihido // Journal of Nuclear Materials. – 1986. – Vol. 138. – № 1. – P. 152-154.

8. Akihiko, I. Dissolution rates of uranium oxide (U_3O_8) powders in nitric acid [Text] / I. Akihiko, T. Takeshi // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1984. – Vol. 23. – № 1. – P. 122-125.

9. Ильенко, Е.И. Современное состояние технологии переработки отработавшего топлива АЭС. I. Подготовка отработавшего ядерного топлива к экстракционной очистке: обзор / Е.И. Ильенко, Н.А. Степанова, Л.Г. Царицына – М.: ЦНИИ информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике, 1988. – № 1 (18). – 81 с.

10. Wang, D. Some Aspects of the Back End of Nuclear Fuel Cycle in China [Text] / D.X. Wang // International Symposium on the Back-end of the Nuclear Fuel Cycle, IAEA, Vienna (Austria), 1987, – P.59-67.

11. Pat. DE3336390 FRG: МПК G21C19/38, G21C19/46. Process for dissolving burnt-up nuclear fuels [Text] / Horst V.; applicant and patentee Federal Republic of Germany as represented by the Nukem Gmbh – № DE19833336390; declared 06.10.1983; published 25.04.1985, 6 p.

12. Пат. 2105361 Российская Федерация: МПК G21C19/38, G21C19/42, G21C19/44, G21C19/46. Устройство для растворения ядерного топлива измельченных тепловыделяющих сборок атомных реакторов [Текст] / Истомин В.Л., Рыжаков В.А., Самохотов С.А., Федосов Ю.Г.; заявитель и патентообладатель Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. – № 96103198/25; заявл. 20.02.1996; опубл. 20.02.1998.

13. Пат. 2128376 Российская Федерация, МПК G21C19/42, G21C19/46. Устройство для растворения измельченного ядерного топлива [Текст] / Дзекун Е.Г., Колупаев Д.Н.; заявитель и патентообладатель Производственное объединение «Маяк». – № 96107927/25; заявл. 19.04.1996; опубл. 27.03.1999.

14. Development of highly effective dissolution tehcnology for FBR MOX fuels [Text] / K. Katsuarai, K. Ohyama, Y. Kondo, et al. // Proceedings of international conference on «Global 2009», Paris (France), 2009, P.9219.

15. Corrosion Behavior of Ti and Zr in Dissolution Process for Spent Nuclear Fuel Reprocessing [Text] / M. Ozawa, Sh. Yasu, O. Yamamura et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. 1985. – Vol. 22. – № 7. – P.584-586.

16. Пат. 2295789 Рос. Федерация: МПК G21F9/28, C01G43/00, C01B21/48. Способ получения нитратов актинидов [Текст] / Ревенко Ю.А., Романовский В.Н., Кудрявцев Е.Г. и др.; заявители и патентообладатели Российская Федерация в лице Федерального агентства по атомной энергии, Государственное унитарное предприятие Научно-производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Федеральное государственное унитарное предприятие Горно-

химический комбинат – № 2005131461/06; заявл. 10.10.2005; опубл. 20.03.2007, Бюл. № 8. 5 с.

17. Конверсия диоксида урана и реального облученного ядерного топлива в нитраты [Текст] / В.В. Бондин, С.И. Бычков, Ю.А. Ревенко и др. // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. № 3. – С.218-220.

18. Enokida, Y. Ultrasound-Enhanced Dissolution of UO_2 in Supercritical CO_2 Containing a CO_2-Philic Complexant of Tri-n-butylphosphate and Nitric Acid [Text] / Y. Enokida // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41. – № 9. – P.2282-2286.

19. Enokida, Y. Vapor – liquid equilibrium of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ and supercritical carbon dioxide mixture [Text] / Y. Enokida, I. Yamamoto // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2002. – Supplement 3. – P.270-273.

20. A study on the technique of spent fuel reprocessing with supercritical fluid direct extraction method (Super-DIREX method) [Text] / T. Shimada, S. Ogumo, N. Ishihara, et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. –2002. – Supplement 3.– P.757-760.

21. Supercritical Fluid Extraction of Actinide Complexes: I. SCE of Adduct of Uranyl Trifluoroacetylacetonate with Pyridine [Text] / A. Murzin, A. Shadrin, V. Babain et al. // Radiochemistry. 2001. – Vol. 43. – № 02. – P. 177-182.

22. Extraction of Actinide Salts and Oxides By β-Diketones in Supercritical or Liquid Carbon Dioxide as Applied to Decjntamination [Text] / V. Babain, V. Romanovskii, V. Starchenko et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2002. – Supplement 3. – P.267-269.

23. Dissolution of mixed actinide oxides in solutions of complexones in carbon dioxide [Электронный ресурс] / A. Shadrin, A. Murzin, V. Babain et. al. // 7th Italian Conference and 9th Meeting on Supercritical Fluids, Trieste (Itally), 2004, – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

24. Dissolution of Irradiated Nuclear Fuel in Carbon Dioxide Medium [Text] / A. Shadrin, A. Murzin, V.Romanovsky et al. // Proceedings of international conference on « Global 2005», Tsukuba (Japan), 2005, – P.128.

25. Чекмарев, А.М. Сольвометаллургия – практическое направление металлургии редких и цветных металлов / А.М. Чекмарев. – М.: Атомэнергоиздат. 2004. – с. 190.

26. Соловьева, В.В. Сольвометаллургический способ переработки материалов на основе диоксида урана [Текст]: дис. … канд. хим. наук: 05.17.02 защищена 14.11.07 / Соловьева Виктория Викторовна. – М., 2007. – 132 с.

27. Неводное низкотемпературное нитрование оксидов урана в среде ТБФ [Текст] / А.Ю. Кузнецов, Е.П. Бучихин, В.В. Соловьева и др. // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. №. 5. – С.403-405.

28. Development of the pyro-electrochemical process for demonstration fuel cycle of an actinide burner reactor [Text] / A.V. Bychkov, O.V. Shiba, P.T. Porodnov et al. // Proceedings of international conference on «Global 1995», Versailles (France), 1995, – P.516-523.

29. Study of Americium Bechavior in chloride melts in presence of oxygen [Text] / A.G. Ossipenko, A.V. Bychkov, A.L. Bovet et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2002. – Supplement 3. – P.592-594.

30. Несмеянов, А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1978. – 560 с.

31. Шевченко, В.Б. Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М.: Госатомиздат, 1961. – 352 с.

32. Спицын, В.И. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики растворения окислов урана в кислой среде [Текст] / В.И. Спицын, Г.М. Несмеянова, Е.А. Каневский // Журнал неорганической химии. – 1960. – Т. 5. № 9.– С.1938-1942.

33. Iwasaki, M. Kinetic studies of the fluorination of uranium oxides by fluorine—I: The fluorination of U_3O_8 and UO_3 [Text] / M. Iwasaki // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1964. – Vol. 26. – № 11. – P.1853-1861.

34. Химическая энциклопедия в 5 т. / гл. ред. И.Л. Кнунянц – М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.

35. Рапопорт, Ф.М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф.М Рапопорт, А.А. Ильинская. – М.: Госхимиздат, 1963. – 197 с.

36. Руководство по неорганическому синтезу / Ф. Губер, М. Шмайсер, П.В. Шенк и др.– М.: Мир, 1985. Т. 2. – 511 с.

37. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 816 с.

38. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты / В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоварова и др. – Справочник в двух книгах. Книга 1. Газы и фреоны 2-е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 344 с.

39. Сухотин, А.М. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости / А.М. Сухотин. – Справочное руководство. Л.: Химия, 1979. – 360 с.

40. Конструкционные материалы АЭС на диссоциирующем теплоносителе N_2O_4. В.П. Гольцев, А.Я. Каменев А.И. Рытвинский и др. – Минск: Наука и техника, 1976. – 133 с.

41. Агеенков, А.Т. Подготовка ядерного горючего к переработке / А.Т. Агеенков, Э.А. Ненарокомов, В.Ф. Савельев и др. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 124 с.

42. Переработка топлива энергетических реакторов / сборник статей, перев. с англ. под ред. В.Б. Шевченко. – М.: Атомиздат, 1972. – 264 с.

43. Shabbir, M. Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid I [Text] / M. Shabbir, R.G. Robbins // Journal of Applied Chemistry. – 1968. – Vol. 18 (5). – P.129-134.

44. Shabbir, M. Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid II [Text] / M. Shabbir, R.G. Robbins // Journal of Applied Chemistry. – 1969. – Vol. 19 (2).– P.52-56.

45. Kinetic study on dissolution of powders in nitric acid [Text] / Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura et al. // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – Vol. 224. – № 3. – P.266-272.

46. Кондратьев, А.В. Исследование процесса конверсии оксидов ОЯТ в нитраты с использованием имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 [Текст] / А.В. Кондратьев, И.Г. Ефремов, Е.Н. Парецков // В мире научных открытий. Естественные и технические науки – 2014. – № 4(52). – С.332-343.

47. Кобец Л.В. Поведение двуокиси урана в жидкой четырехокиси азота [Текст] / Л.В. Кобец, Г.Н. Клавсуть, В.М. Долгов // Радиохимия. 1983. – Т. 25. – № 5.– С.661-664.

48. Взаимодействие оксидов урана с тетраоксидом диазота [Текст] / Л.В. Кобец, Г.Н. Клавсуть // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. – № 8.– С.1251-1266.

49. Addison, C.C. The Liquid dinitrogen tetroxide solvent system. Part IX. Products, rates, and possible mechanisms of the reaction of zinc with liquid dinitrogen trioxide – tetroxide mixtures [Text] / C.C. Addison, J. Lewis, R. Thompson // Journal of Chemical Society. – 1951. – P.2838-2843.

50. Изучение взаимодействия оксидов урана с жидкой четырехокисью азота [Текст] / Л.В. Кобец, Г.Н. Клавсуть, В.М. Долгов, Д.С. Умрейко // Радиохимия. – 1983. – Т. 25, № 1. – С.48-51.

51. Радиационные характеристики облученного ядерного топлива / В.М. Колобашкин, П.М. Рубцов, П.А. Ружанский и др. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 384 с.

52. Schmid, M. Analyse des residus de dissolution primaires et secondaires decombusribles uses [Text] / M. Schmid // These de l’Universite Technique de Munich. 1986. – P.235.

53. Изучение условий накопления плутония в головном экстракторе при переработке ОЯТ АЭС [Текст] / Е.Г. Дзекун, В.Д. Мельников, В.М. Стариков и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2000. – № 1.– С.3-10.

54. Машкин, А.Н. Распределение технеция по технологическим потокам схемы Пурекс завода РТ-1 [Текст] / А.Н. Машкин, К.К. Корченкин, Н.А. Светлакова // Радиохимия. – 2002. – Т. 44, № 1. – С.34-41.

55. Analysis of sludge in the dissolver and survey of the behavior of zirconium molybdate [Text] / Y. Kondo, N. Uchida, H. Terunuma et al. // Proceedings of international conference on «Global 2009», Paris (France), 2009. – P.9215.

56. Esbelin, E. Etude de complexation et de precipitation du molybdene (VI) par Zr(IV) en milieu tres acide. Application a la dissolution du combustible nucleaire irradie [Text] / E. Esbelin // Rapport CEA-R-5872. – 1999. – P.101-236.

57. Characterization of the solids formed from simulated nuclear fuel reprocessing solutions [Text] / B.S.M. Rao, E. Gantner, J. Reinhardt et al. // Journal of Nuclear Materials. –1990. –Vol. 170. № 1. – P.39-49.

58. Penneman, R.A. Polymolybdates as plutonium (IV) hosts [Text] / R.A. Penneman, R.G. Haire, M.N. Lloyd // Actinide separ. Symp. ACS/CSJ Chem., Washington, D.C., 1980. – P.571-581.

59. Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues [Text] / T. Adachi, M. Ohnuki, N. Yoshida et al. // Journal of Nuclear Materials. – 1990. – Vol. 174. – № 1.– P.60-71.

60. Dissolution residues in highly burnt-up nuclear fuel [Text] / J. Lausch, R. Berg, L. Koch et al. // Journal of Nuclear Materials. – 1994. – Vol. 208. – № 1 – 2.– P.73-80.

61. Методы выделения молибдена из высокоактивного рафината от экстракционной переработки ОЯТ АЭС [Текст] / А.А. Ахматов, Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров и др. // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С.523-531.

62. Бабко, А.К. Изучение состояния молибдатов в растворе [Текст] / А.К. Бабко, Б.И. Набиванец // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2.– С.2085-2101.

63. Новоселов, Г.П. Молибдат циркония и его свойства [Текст] / Г.П. Новоселов, О.А. Устинов // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. – № 6. – С.1634-1635.

64. Lloyd, M.H. Instabilities and solid formation in LWR reprocessing solutions [Text] / M.H. Lloyd // Transactions of the American Nuclear Society. – 1974.–Vol. 24. – P.233.

65. Polymolybdate asplutonium (IV) hosts [Text] / B.S.M. Rao, E. Gantner, R.A. Penneman, et al. // American Chemical Society. – 1980. – P.571–581.

66. Precipitates formation behavior in simulated high level liquid waste of fuel reprocessing [Text] / L. Cansheng, W. Xiaoying, Z. Ghonghai et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1990. – Vol. 27.–№ 3.– P.267-274.

67. Пат. SU 1739784 Российская Федерация: МПК G21F9/08. Способ обработки высокоактивных азотнокислых рафинатов [Текст] / Зильберман Б.Я., Труханова С.Я., Дзекун Е.Г., Новиков Г.С., Ахматов А.А. и др.; заявители Государственное унитарное предприятие Научно-производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Производственное объединение «Маяк» – № 4856543/25; заявл. 01.08.1990; опубл. 15.01.1994.

68. Образование осадков молибдена и циркония в среде концентрированных растворов нитрата уранила [Текст] / И.В. Хонина, А.А. Лумпов, А.Ю. Шадрин и др. // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С.151-154.

69. Cansheng, L. Study of precipitation behavior of Mo and Zr precipitation form nitric acid solutions [Text] / L. Cansheng, W. Xiaoying, Z. Ghonghai // Journal of Nuclear Radiochemistry. – 1992. –Vol. 14. – № 1.– P. 24-30.

70. Formation from Synthetic Fuel Reprocessing Solutions: Characterization of Zirconium Molybdate by ICP, XRF, and Raman Microprobe Spectroscopy [Text] /

B.S.M. Rao, E. Gantner, H.G. Müller et al. // Applied Spectroscopy. – 1986. – Vol. 40. – № 3. – P.330-336.

71. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

72. Самойлов, В.М. Экспресс метод определения поверхности твердых веществ [Текст] / В.М. Самойлов, А.Н. Рябов // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 13, – № 1.– С.250-252.

73. Виноградов, А.П. Аналитическая химия урана / А.П. Виноградов. – М.: АН СССР, 1962. – 433 с.

74. Упор, Э. Фотометрические способы определения следов неорганических соединений / Э. Упор, М. Мохаи, Д. Новак. – М.: Мир, 1985. – 231 с.

75. Елинсон, С.В. Цирконий - химические и физические методы анализа / С.В. Елинсон, К.И. Петров. – М.: Атомиздат, 1960. – 213 с.

76. Сытник, Л.В. Определение свойств растворов в процессе получения плава уранилнитрата из реэкстракта: отчет о НИР / Л.В. Сытник, О.Н. Шувалов – Ленинград: Радиевый институт им В.Г. Хлопина, 1974. – 26 с.

77. Проценко, П.И. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем / П.И. Проценко, О.Н. Разумовская, Н.А. Брыкова. – М.: Химия, 1971. – 272 с.

78. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 276 с.

79. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики / Е.Н. Еремин. – М., Высшая школа, 1976. – 375 с.

80. Воронецкая, Е.В. Экстракция. Вып. 2. / Е.В. Воронецкая, А.М. Розен М.: Госатомиздат, 1962. – 199 с.

81. Peculiarities of highly burned-up NPP SNF reprocessing and new approach to simulation of solvent extraction processes [Text] / Fedorov Yu.S., Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D.et al. // Proceedings of international conference on «Global 2013», Salt Lake City (USA) – 2013, – P. 69-78.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Радиевый институт
имени В. Г. Хлопина

ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Федеральное
государственное
унитарное
предприятие
"Научно-производственное объединение
"Радиевый институт имени В. Г. Хлопина"
194021, Санкт-Петербург,
2-ой Муринский проспект, 28.

Утверждаю

Заместитель генерального
директора

Ю.С. Федоров

АКТ №005

о выполненных работах по испытаниям процесса растворения волоксидированного ОЯТ по базовой технологии ОДЦ

Комиссия в составе:

Председатель:	Зам. нач. НЭК	Сапрыкин В.Ф.
Члены комиссии:	Нач. лаборатории 91	Родионов С.А.
	Нач. лаборатории 93	Петров Ю.Ю.
	Нач. лаборатории 94	Безносюк В.И.
	Нач. сектора 902	Мурзин А.А.
	Научн. сотр. сектора 902	Рябкова Н.В.
	Нач. группы РБ	Гонин Б.А.

Комиссия ознакомилась:

- с Технологическим регламентом на работу комплексной установки по сквозной проверке базового варианта технологии переработки ОЯТ ВВЭР-1000 (Рег. № 178-02/910-162 от 16.06.2010);

- с процессом растворения волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в соответствии с Технологическим регламентом.

Комиссия отмечает:

- установка растворения изготовлена и смонтирована в соответствии с согласованной технологической схемой, представленной в Технологическом регламенте;

- проверена работоспособность системы автоматизированного контроля и управления процессом растворения ОЯТ. Программное обеспечение позволяет проводить регламентный технологический процесс в заданном режиме.

После проведения головных операций волоксидированное ОЯТ было отделено от обломков оболочек и мелкой «чешуи» с размещением полученных фракций раздельно в специально изготовленные стаканы для последующей операции растворения.

Растворение волоксидированного ОЯТ проводилось в режиме с поддувом оксидов азота двумя партиями. При этом первоначально растворяли стаканы с остатками ОЯТ на оболочках (в азотной кислоте), а далее в режиме поддува оксидов азота. При растворении первой партии топлива было получено 2,9 л раствора с концентрацией урана 800 г/л и с концентрацией кислоты 2,6 моль/л. При растворении второй партии топлива было получено 3 л раствора с концентрацией урана 784 г/л и с концентрацией кислоты 0,3 моль/л.

После осветления оба раствора объединили, провели корректировку; концентрацию урана довели до 543 г/л, а кислоты 1,45 моль/л. Состав растворов приведен в Табл. 3.

Таблица 3 - Состав партий растворов

№ пробы	C_{HNO3}, моль/л	C_U, г/л	C_{Pu}, г/л	$\sum\alpha$ Бк/л	$\sum\gamma$ Бк/л	Vр-ра, л	Примечание
1405	2,6	800				2,9	Первая порция раствора (после растворения ОЯТ из корзин из Б2, Б7 и Б6)
1407	0,3	742				3,2	Вторая порция раствора + 0,5 л H_2O (после растворения ОЯТ из корзин Б5, Б1,Б3, Б4)

Далее в соответствии с утверждённым Регламентом были проведены операции осветления партий полученных растворов и уточнён состав образовавшихся осадков перед дальнейшей переработкой.

Заключение: По результатам проверки комиссией установлено, что во время экспериментов было растворено две партии топлива, в результате чего было получено было получено 2,9 л раствора с концентрацией урана 800 г/л и с концентрацией кислоты 2,6 моль/л и 3 л раствора с концентрацией урана 784 г/л и с концентрацией кислоты 0,3 моль/л. После осветления оба раствора объединили, провели корректировку; концентрацию урана довели до 543 г/л, а концентрацию азотной кислоты до 1,45 моль/л.

Председатель:	Зам. нач. НЭК	Сапрыкин В.Ф.
Члены комиссии:	Нач. лаборатории 91	Родионов С.А.
	Нач. лаборатории 93	Петров Ю.Ю.
	Нач. лаборатории 94	Безносюк В.И.
	Нач. сектора 902	Мурзин А.А.
	Научн. сотр. сектора 902	Рябкова Н.В.
	Нач. группы РБ	Гонин Б.А.