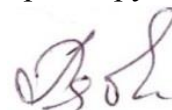


на правах рукописи



РЯБКОВА НАДЕЖДА ВАЛЕНТИНОВНА

**РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА И
ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В
ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в лаборатории технологий обращения с ОЯТ отделения прикладной радиохимии АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, старший научный сотрудник

Шадрин Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор,
советник ректора

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

Чекмарев Александр Михайлович

доктор технических наук, профессор,
проректор по научной работе и инновациям
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Дьяченко Александр Николаевич

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)

Защита состоится «___» _____ 2016 года в _____ часов 00 мин. на заседании объединенного диссертационного совета ДМ 418.002.01 при Акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Федеральном государственном унитарном предприятии «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «Радон») и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук» («ИФХЭ РАН») по адресу 123098, г. Москва, ул. Живописная, д.44, зд.12, МСП АО «ВНИИНМ», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте www.bochvar.ru

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Шмидт Ольга Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для переработки оксидного облученного ядерного топлива (ОЯТ) используется традиционная гидрометаллургическая технология – PUREX-процесс. Гидрометаллургическая переработка ОЯТ предусматривает растворение оксидного ОЯТ в азотной кислоте и последующее извлечение одного или нескольких целевых компонентов. В результате такой переработки возникают высокоактивные отходы (ВАО), и в первую очередь, рафинат экстракционного процесса и технологические растворы, образующиеся на других стадиях переработки. В настоящее время радиохимические заводы на основе PUREX-процесса действуют во Франции, Великобритании, США, ФРГ, Японии, Бельгии, Индии и России.

Одним из отходов при гидрометаллургической переработке, требующий сложной инженерной и технологической системы обращения с ним, является высокоактивный рафинат экстракционного процесса. Значительные объемы образующихся растворов высокоактивного рафината приводят к существенным нагрузкам на выпарное оборудование или оборудование остекловывания ВАО. Главным образом это связано с присутствием потенциально осадкообразующих элементов, что затрудняет теплообменные процессы. Эта проблема переработки ОЯТ дополнительно усугубляется тем, что с ростом выгорания ядерного топлива в нем возрастает и содержание осадкообразующих продуктов деления, что может приводить к образованию осадков, склонных к захвату целевых компонентов ОЯТ, вплоть до выпарных процессов.

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 азотной кислоте с получением растворов с высокой концентрацией урана возрастает вероятность образования осадков, как на экстракции, так и при дальнейшей переработке рафината.

Кроме того, присутствующий в ОЯТ тритий, распределяется по всем водным продуктам технологической схемы переработки ОЯТ в целом и требуется очистка этих потоков от трития для предотвращения попадания его в окружающую среду.

Для упрощения обращения с тритийсодержащими ВАО на головных операциях вводят волоксидацию (окисление) ОЯТ для удаления более 99 % трития. Основу по-

лученного после волоксации ОЯТ составляет закись-окись урана, что позволяет разработать принципиально новые способы растворения ОЯТ, в том числе обеспечивающие предотвращение осадкообразования, в частности, за счет снижения конечной кислотности раствора и повышения конечной концентрации урана в нем. Одним из вариантов повышения концентрации урана в растворе может быть использование на операции растворения диоксида азота в качестве реагента вместо традиционно используемой азотной кислоты. Получение высококонцентрированных растворов нитрата уранила с низким содержанием азотной кислоты при растворении ОЯТ позволит повысить экономические и экологические показатели процесса переработки ОЯТ за счет снижения образующихся объемов жидких высокоактивных отходов. Таким образом, разработка нового способа низкотемпературного растворения оксидов урана и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ является **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.

Цель работы: разработка и испытание нового способа низкотемпературного растворения оксидного ОЯТ с использованием диоксида азота в качестве реагента.

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

- Изучить возможность растворения оксидов урана (UO_2 , U_3O_8 , UO_3) в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.
- Изучить фазовое состояние системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 55 и 80 °С.
- Изучить кинетику растворения оксидов урана в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.
- Исследовать особенности образование осадков на основе молибдата циркония при растворении имитаторов оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной

системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от химической формы имитатора.

- Исследовать зависимость образования осадков от кислотности раствора при растворении волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- Разработать и провести проверку способа низкотемпературного растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ на модельных образцах и реальном ОЯТ.

Научная новизна работы. 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 $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.
- Впервые исследованы физико-химические свойства системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 55 и $80\text{ }^\circ\text{C}$. Определены граничные условия (максимальные концентрации нитрата уранила) для проведения процесса низкотемпературного растворения оксидов урана в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.
- Впервые изучена кинетика растворения оксидов урана (UO_2 , U_3O_8) в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

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 Опытного-демонстрационного центра по переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ФЯО ФГУП «ГХК». Данный способ растворения позволит повысить экономические и экологиче-

ские показатели эффективности гидрометаллургической технологии переработки ОЯТ АЭС. Наиболее важные результаты:

- Найдены условия проведения процесса растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.
2. Фазовая диаграмма состояния системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 25, 55, 80 °С.
4. Кинетические анаморфозы процесса растворения оксидов урана в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

5. Закономерности осадкообразования молибдата циркония при растворении имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 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 до-

кументации. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы (глава 1) рассматриваются и анализируются различные имеющиеся способы переработки ОЯТ, а также способы 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, а именно маловодные (газовая конверсия, сверхкритическая флюидная экстракция, сольвометаллургическое растворение), и неводные методы (пирохимическое растворение, основанное на электрохимическом растворении ОЯТ в расплавах солей). В обзоре литературы также рассматриваются состав и свойства оксидов урана и твердых растворов целевых компонентов на основе оксидов урана и реального ОЯТ, а также данные по взаимодействию оксидов урана с азотной кислотой и оксидами азота, в частности с жидким тетраоксидом диазота. Проводится анализ особенностей поведения молибдена и циркония в растворах азотной кислоты, в том числе содержащих катион уранила.

Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В главе описывается методика определения плотности растворов и фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$, методика проведения процесса растворения образцов, возможность растворения оксидного ОЯТ в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$, методика приготовления имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 и методики определения содержания элементов в растворах.

Для определения возможности растворения оксидного ОЯТ в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ проведены эксперименты по пропусканию NO_2 под слой воды, а также эксперименты по растворению оксидов урана (UO_2 , UO_3 и U_3O_8) в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$. При пропускании NO_2 под слой воды образуется азотная кислота. При растворении UO_3 происходит образование плотной корки, мешающей доступу реагента к образцу, дальнейшие исследования по растворению UO_3 не проводили.

В результате взаимодействия оксидов урана (UO_2 и U_3O_8) с растворяющей системой получают 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 диоксида урана, так и закиси-окиси урана проходит безопасно, без бурного пенообразования, сильного саморазогрева, в отличие от используемого растворения в азотной кислоте с концентрацией 8 моль/л.

Экспериментально определенный состав реактивного нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 5,20 - 5,33H_2O \cdot 0,22 - 0,25HNO_3$ учитывался при определении фазового равновесия системы $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ при температурах 55 и 80 °С.

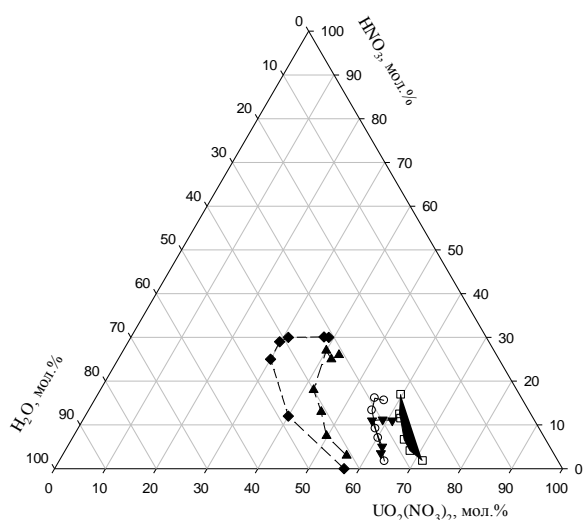
Определение плотности растворов проводили по упрощенной методике с помощью градуированных пробирок, откалиброванных по дистиллированной воде. Расхождение полученных результатов с известными литературными данными составляет менее 1 %.

Глава 3 ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$. Глава посвящена определению фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ и измерению плотности растворов при температурах 55 и 80 °С.

3.1 Определение состава системы $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$. По полученным и литературным данным построена диаграмма фазового состояния системы $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ (рисунок 1).

С повышением температуры термостатирования наблюдается увеличение максимальной концентрации урана в растворе, тогда как максимальная концентрация азотной кислоты в растворе в диапазоне температур 25 – 80 °С уменьшается с 5,6 до 3,2 моль/л.

Глава 4 КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ $NO_2 - H_2O$. Глава посвящена определению кинетики растворения диоксида урана ($S_{уд} \sim 2,7 \text{ м}^2/\text{г}$) и закиси-окиси урана ($S_{уд} \sim 2,3 \text{ м}^2/\text{г}$) в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ в диапазоне температур 25 – 80 °С.



литературные

◆ 25 °С; ▲ 30,2 °С; ▼ 49,1 °С

экспериментальные

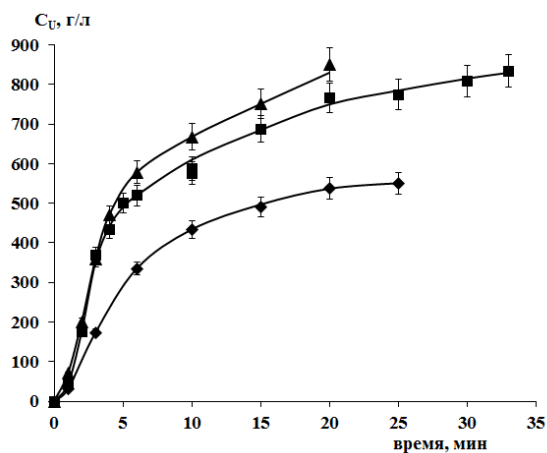
○ 55 °С; □ 80 °С

Рисунок 1 – Диаграмма фазового

состояния системы

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

4.1 Зависимости растворения диоксида урана в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ от времени в диапазоне температур 25 – 80 °С. Построены зависимости изменения концентрации урана (рисунок 2) и азотной кислоты в растворе (рисунок 3) от времени при растворении диоксида урана в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 25 – 80 °С.



◆ 25 °С; ■ 55 °С; ▲ 80 °С

Рисунок 2 – Зависимости изменения концентрации урана от времени при растворении UO_2

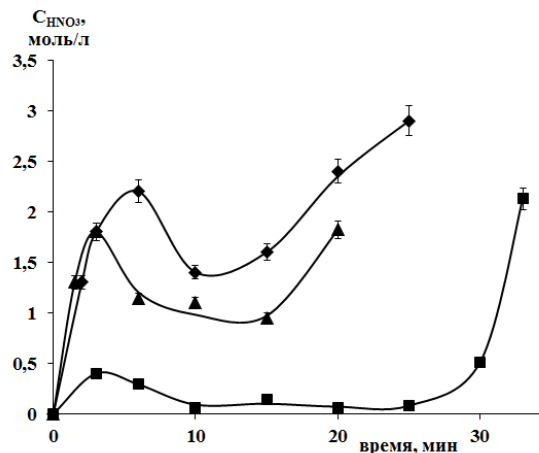


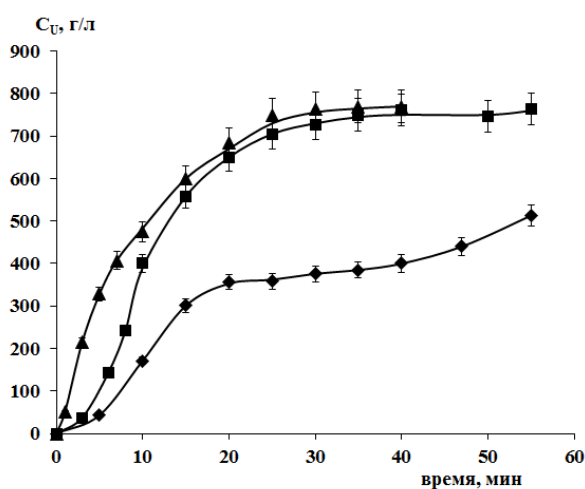
Рисунок 3 – Зависимости изменения концентрации азотной кислоты от времени при растворении UO_2

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 реакции при растворении диоксида урана указывает на сложный химический или физико-химический характер явлений в ходе реакции. Несмотря на сход-

ное поведение концентрационных кривых накопления азотной кислоты на начальном этапе растворения UO_2 , максимальные концентрации HNO_3 составили 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.

4.2 Зависимости растворения закиси-оксида урана в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ от времени в диапазоне температур 25 – 80 °С. Построены зависимости изменения концентрации урана (рисунок 4) и азотной кислоты в растворе (рисунок 5) от времени при растворении закиси-оксида урана в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ в диапазоне температур 25 – 80 °С.



◆ 25 °С; ■ 55 °С; ▲ 80 °С

Рисунок 4 – Зависимости изменения концентрации урана от времени при растворении U_3O_8

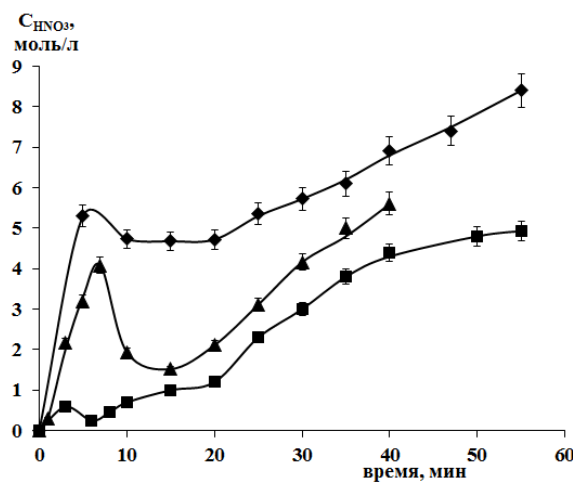


Рисунок 5 – Зависимости изменения концентрации азотной кислоты от времени при растворении U_3O_8

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-оксида урана в гетерогенной системе $NO_2 - H_2O$ наблюдается накопление азотной кислоты в растворе, при этом растворение закиси-оксида про-

но-кинетическом (рисунок 7). Проведена оценка кажущейся энергии активации (E_a) процесса растворения закиси-оксида урана в диапазоне 25 – 80 °С для диффузионно-кинетического режима, которая составила 22 ± 3 кДж/моль.

Проведение процесса растворения с использованием в качестве окислителя диоксида азота позволяет получать более концентрированные растворы нитрата уранила с низким содержанием азотной кислоты. Вследствие чего, можно сократить объемы получаемых растворов, что в технологии переработки ОЯТ позволит снизить количество образующихся ЖРО.

Глава 5 РАСТВОРЕНИЕ ИМИТАТОРОВ ОЯТ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Глава посвящена изучению растворения имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 55 °С.

5.1 Образование цирконий- молибденсодержащих осадков при растворении имитаторов ОЯТ в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для определения возможных форм нахождения молибдена и циркония в осадке после растворения использовали механические смеси U_3O_8 с добавлением Na_2MoO_4 , MoO_3 , $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ с мольным отношением $[\text{U}]:[\text{Mo}]:[\text{Zr}]=1:0,0112:0,0144$, что соответствует их мольному соотношению в ОЯТ ВВЭР-1000. Растворение исследуемых имитаторов проводили в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 55 °С с барботажем воздухом. Данные по осадкообразованию при растворении исследуемых образцов в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 55 °С представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание элементов в растворе после растворения механических смесей и твердых растворов волоксидированного имитатора ОЯТ

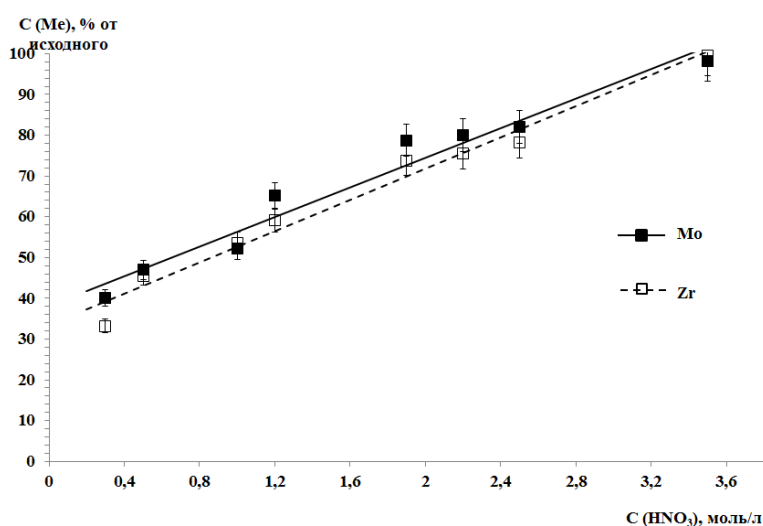
Образец	Концентрация в растворе					
	U, г/л	HNO_3 , моль/л	Zr		Mo	
			г/л	% от исх.	г/л	% от исх.
$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{MoO}_3$	773	3,1	-	-	0,61	18
$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$	773	2,7	-	-	1,40	41
$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	770	3,0	4,29	99,9	-	-
$\text{U}_3\text{O}_8(\text{Zr}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4$	769	3,3	3,34	76,0	1,74	50
$\text{U}_3\text{O}_8(\text{Zr, Mo})$	733	3,0	3,03	75,0	1,30	39

В результате растворения механической смеси U_3O_8 и $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ цирконий практически количественно растворяется, образования осадков не наблюдается, содержа-

ние циркония в растворе составило 99,9 %. Оксид молибдена (VI) в смеси с U_3O_8 растворяется незначительно, и его содержание в конечном плаве не превышает 18 %.

В результате растворения механической смеси $U_3O_8(Zr)$ и Na_2MoO_4 после полного растворения наблюдается выпадение осадка молибдата циркония с мольным отношением Mo / Zr в осадке близким к 2. При растворении волоксицированного имитатора ОЯТ $U_3O_8(Zr, Mo)$ также наблюдается выпадение осадка молибдата циркония с мольным отношением Mo / Zr в осадке близким к 2.

5.2 Осадкообразование при растворении имитаторов волоксицированного ОЯТ ВВЭР-1000. Результаты экспериментов по влиянию кислотности раствора на осадкообразование при растворении волоксицированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 в системе $NO_2 - H_2O$ при температуре $55\text{ }^\circ C$, показали, что концентрация азотной кислоты в растворе существенно влияет на осадкообразующие продукты деления, такие как молибден и цирконий. На основании полученных данных построены зависимости остаточного содержания молибдена, циркония и бария, стронция, цезия и празеодима от концентрации азотной кислоты в растворе, которые представлены на рисунке 8 и 9, соответственно.

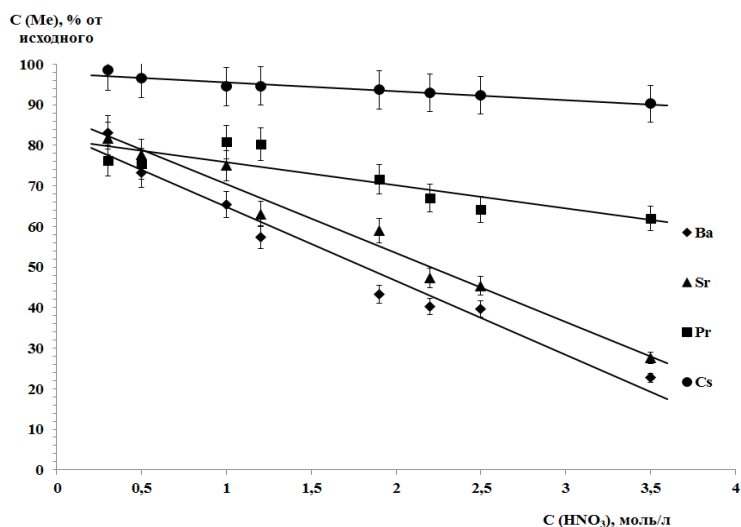


C_U в растворе 750 г/л

Рисунок 8 – Содержание Mo и Zr в растворе в зависимости от концентрации HNO_3 в растворе

Образующийся, при растворении волоксицированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000, осадок состоял из нитратов бария и стронция, а также молибден- и цирконий содержащий осадок с различным отношением Mo/Zr . С ростом концентрации азотной кислоты в диапазоне 0,3 – 3,5 моль/л концентрация молибдена и циркония в полученном растворе увеличивается от 1,5 до 5,0 г/л. При этом с ростом концентрации азот-

ной кислоты в диапазоне 0,3 – 3,5 моль/л, содержание молибдена в осадке снижается с 60 до 2 %, циркония с 67 до 0,4 %.



C_U в растворе 750 г/л

Рисунок 9 – Содержание Ba, Sr, Pr, Cs в растворе в зависимости от концентрации HNO₃ в растворе

Что касается других продуктов деления, то содержание празеодима в растворе снижается незначительно с увеличением концентрации азотной кислоты, в то время как содержание бария и стронция уменьшается примерно в 2 – 2,5 раза. Как и следовало ожидать, содержание цезия в растворе практически не зависит от режима растворения (то есть от концентрации азотной кислоты в растворе). Следует отметить, что при растворении волоксирированного имитатора оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 до 5% цезия оказывается включенным в состав осадка, который образуется другими ПД, входящими в состав ОЯТ. Применительно к технологии PUREX-процесса для исключения или минимизации образования молибден- и цирконий содержащих осадков на стадии растворения следует получать растворы с концентрацией азотной кислоты не менее 3 – 4 моль/л, так как получение растворов такого состава соответствует оптимальному для снижения количества образующихся осадков на основе молибдена и циркония.

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 2).

Содержание урана в полученных растворах составило 690 – 710 г/л, а концентрация азотной кислоты изменяется от 3,1 до 3,7 моль/л.

Таблица 2 – Содержание элементов в растворе и осадке после растворения волоксирированного имитатора ОЯТ ВВЭР-1000 с добавлением индикаторных количеств ПД и плутония

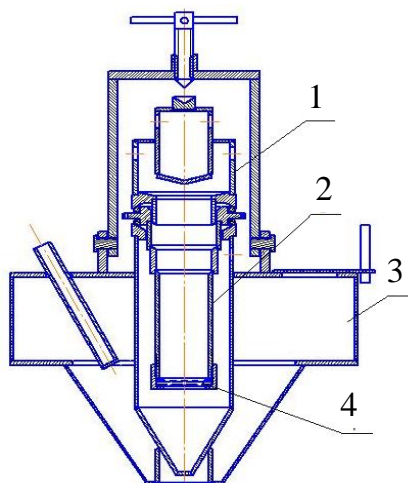
ПД в виде метки	Содержание в растворе		Содержание активности в осадке, % от исходного количества
	U, г/л	HNO ₃ , моль/л	
¹⁵² Eu	694	3,5	0,130
¹³³ Cs	694	3,4	4,500
⁸⁵ Sr	711	3,1	0,046
²³⁹ Pu	708	3,7	~ 0,100

Стронций, присутствующий в осадке после горячего фильтрования в виде нитрата стронция, удаляется при промывке осадка азотной кислотой без заметной сорбции, остающимся осадком молибдата циркония (рисунок 9). После промывки осадка азотной кислотой той же концентрации, что и в растворе после растворения в осадке обнаружено ~ 0,1 % и меньше ¹⁵²Eu, ⁸⁵Sr. В промытом осадке остается сорбированный цезий в количестве до 5 % от исходного количества и около 0,1 % ²³⁹Pu.

Глава 6 РАСТВОРЕНИЕ РЕАЛЬНОГО ОЯТ. Глава посвящена отработке способа растворения реального ОЯТ в системе NO₂ – H₂O при температуре 55 °С. Для определения полноты растворения образцов реального ОЯТ ВВЭР-1000 проводили с тщательной отмывкой аппарата растворителя с последующим контрольным растворением. А также проводили эксперименты по определению захвата плутония осадком молибдата циркония, образующимся в результате растворения реального ОЯТ в зависимости от конечной кислотности раствора.

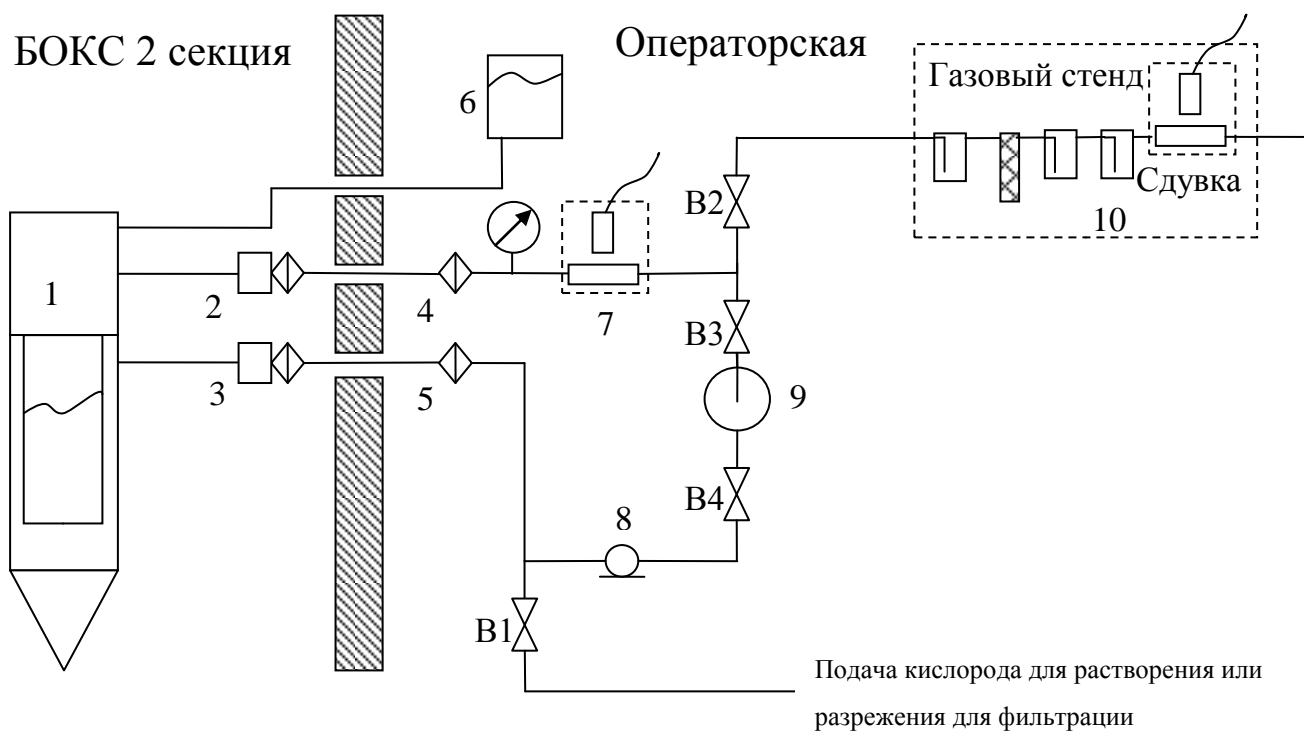
6.1 Растворение образцов ОЯТ. Для отработки процесса растворения был разработан экспериментальный аппарат растворитель с дистанционным обслуживанием. Вид аппарата растворителя представлен на рисунке 10, а схема установки растворения, включающая систему газоочистки и управления, представлена на рисунке 11.

Растворение волоксирированного ОЯТ в системе NO₂ – H₂O при температуре 55 °С проводили на образцах ОЯТ с выгоранием 70 ГВт·сут/т с временем выдержки более 10 лет. Растворение проводили в замкнутом режиме по газовой фазе. Количество нерастворенного ОЯТ определяли с помощью контрольного растворения после фильтрации полученного раствора и отмывки аппарата растворителя от урана.



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

Рисунок 10 – Конструкция аппарата растворителя



- 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); V1 – V4 – вентили

Рисунок 11 – Схема установки растворения ОЯТ ВВЭР-1000

В результате растворения волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 получили высококонцентрированный раствор нитрата уранила (700 – 710 г/л по урану) с концентрацией азотной кислоты 2,1 – 2,5 моль/л. Содержание урана в растворе после контрольного растворения остатков не превысило 2,5 г/л, что составило 0,2 % от исход-

ного количества, вследствие чего можно сделать вывод, что растворение ОЯТ в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ проходит полностью и последующего контрольного растворения не требуется.

6.2 Растворение ОЯТ с получением раствора ОЯТ с различной конечной кислотностью. Для определения захвата плутония осадком молибдата циркония проведены эксперименты по растворению волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$. Эксперименты проводили на образце волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 53 ГВт·сутки/т и выдержкой 13 лет. В результате 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 3.

Таблица 3 – Захват плутония осадком молибдата циркония при растворении волоксидированного ОЯТ в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе

№	Концентрация в растворе		Количество осадка, % от исходного	Содержание в осадке, % от исходного количества		
	HNO_3 , моль/л	U, г/л		Pu	Zr	Mo
1	6,0	754	0,5	<0,10	<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	16,90	57,0	60,0

Количество, образующихся осадков при растворения волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ 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 8, таблица 3), количество осадка

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

6.3 Технологическая схема растворения ОЯТ ВВЭР-1000 в разомкнутом и замкнутом по газовой фазе контуру. Предложена принципиальная технологическая схема растворения ОЯТ ВВЭР-1000, причем растворение может проводиться как в разомкнутом, так и замкнутом по газовой фазе контуру с доокислением образующегося при растворении NO. При проведении процесса растворения ОЯТ в замкнутом режиме через аппарат-растворитель осуществляется циркуляция собственной газовой фазы с подпиткой NO₂ и кислородом (рисунок 12).

Волокнизированное ОЯТ необходимо принимать на "водную подушку", в качестве которой может быть использована обратная азотная кислота. Конечная кислотность раствора компенсируется необходимым количеством NO₂.

Использование NO₂ в качестве реагента позволяет получать более концентрированные растворы нитрата уранила с низким содержанием азотной кислоты, с целью сокращения объемов растворов поступающих на дальнейшую переработку ОЯТ.

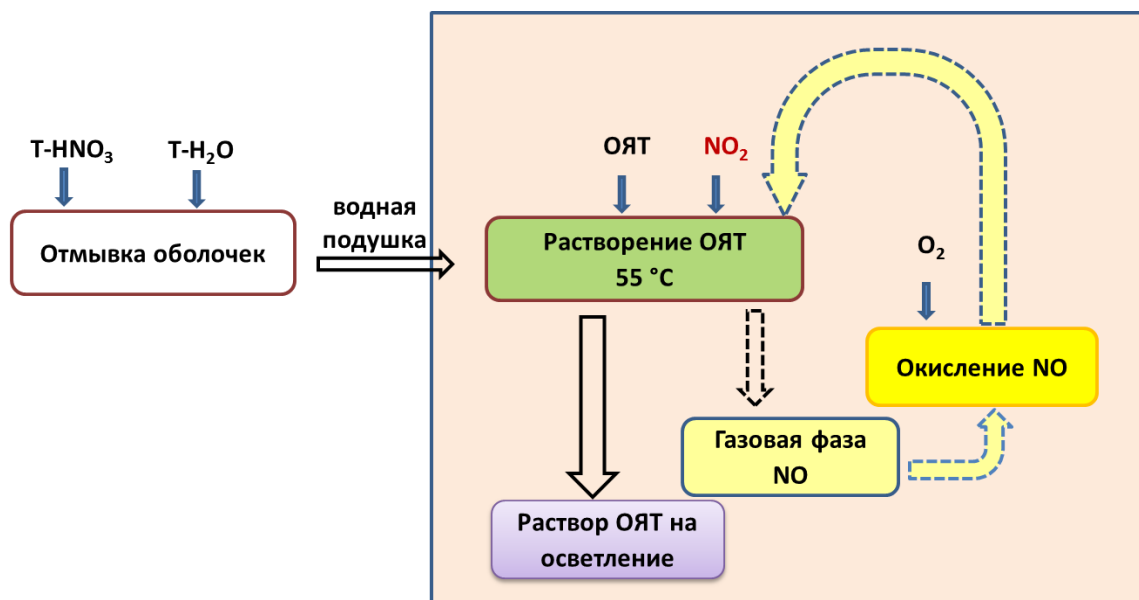


Рисунок 12 – Технологическая схема растворения ОЯТ в замкнутом по газовой фазе контуру

6.4 Проверка технологической схемы растворения волоксирированного ОЯТ.

В рамках комплексной проверки технологической схемы переработки ОЯТ ВВЭР-1000 проводили растворение 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. Растворение проводили с использованием NO_2 в качестве реагента с получением высококонцентрированного раствора нитрата уранила (800 г/л). Предварительно была проведена волоксиризация фрагментов твэлов ОЯТ ВВЭР-1000.

В результате растворения ОЯТ получили 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.

Растворение волоксирированного ОЯТ ВВЭР-1000 в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 55 °С с получением высококонцентрированных растворов нитрата уранила с концентрацией урана 600 – 800 г/л и концентрацией азотной кислоты не менее 3,5 моль/л проходит без образования молибден- и цирконий содержащих осадков. Раствор такого состава может быть передан на осветление для дальнейшей подготовки раствора ОЯТ АЭС к экстракции. После соответствующей подготовки раствора ОЯТ к экстракционной переработке содержание урана в растворе составит 400 – 500 г/л, а концентрация азотной кислоты 2,0 моль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Растворение оксидов урана в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ проходит с получением растворов нитрата уранила. При растворении UO_3 в гетерогенной системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 кинетического режима $E_A = 38,7$ 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 $E_A = 22 \pm 3$ 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 составлять 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Растворение UO_2 в системе $N_2O_4-H_2O$ [Текст] / Н.В. Рябкова, А.А. Лумпов, В.А. Михалев и др. // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С.339-341.

2. Растворение волоксидированного имитатора ОЯТ в системе $N_2O_4 - H_2O$ [Текст] / Н.В. Рябкова, Р.В. Исмаилов, М.М. Металиди и др. // Труды Свердловского научно-исследовательского института машиностроения. – 2010. – Вып. 17(81). – С.116-130.

3. Осадкообразование при растворении модельного и реального оксидного ОЯТ ВВЭР-1000 в системе $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [Текст] / Н.В. Рябкова, А.А. Мурзин, А.Ю. Шадрин и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 3. – С.23-29.

4. Пат. 2446493 Российская Федерация: МПК: G21F9/28, C01G43/00. Способ получения нитратов актинидов [Текст] / Безносюк В.И., Бондин В.В., Бычков С.И., Гаврилов П.М., Лумпов А.А., Мурзин А.А., Ревенко Ю.А., Рябкова Н.В., Федоров Ю.С., Хаперская А.В., Шадрин А.Ю.; заявители и патентообладатели Российская Федерация в лице Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-Химический Комбинат» – № 2009132814; заявл. 31.08.2009; опубл. 27.03.2012, Бюл. № 9. 7 с.

5. Рябкова, Н.В. Изотермическая диаграмма системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 55°C [Текст] / Н.В. Рябкова, А.А. Мурзин, А.Ю. Шадрин // Международная конференция по химической технологии ХТ'07, Москва, 2007, – Т. 1. – С.239-240.

6. Растворение оксидов актиноидов и лантаноидов в среде тетраоксида азота в присутствии малых количеств воды [Текст] / Н.В. Рябкова, А.Ю. Шадрин, С.И. Бычков и др. // Международная конференция по химической технологии ХТ'07, Москва, 2007, – Т. 1. – С.217-218.

7. Conversion of Actinide and RE Oxides into Nitrates and Their Recovery into Fluids [Text] / V.V. Bondin, S.I. Bichkov, N.V. Ryabkova et al. // Proceedings of international conference on «Global 2007», Boise, 2007, – P.1523-1529.

8. Локализация молибдена на головных операциях в схеме ОДЦ [Текст] / Н.В. Рябкова, А.А. Мурзин, Н.Д. Голецкий и др. // VII Российская конференция по Радиохимии «Радиохимия – 2012», Димитровград, 2012, – С.176.

9. Растворение оксидов урана в смеси $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [Текст] / Н.В. Рябкова, А.А. Мурзин, А.Ю. Шадрин, А.А. Лумпов // VIII Российская конференция по Радиохимии «Радиохимия – 2015», Железногорск, 2015, – С.211.