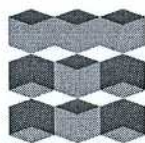


ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Аксютин Павел Викторович

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФРАГМЕНТИРОВАННОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов**

Томск – 2022

Работа выполнена в научно-производственном Международном центре инженерных компетенций федерального государственного унитарного предприятия «Горно-химический комбинат»

Научный руководитель:

Жерин Иван Игнатьевич

доктор химических наук, профессор ОЯТЦ
ИШЯТ НИ ТПУ

Официальные оппоненты:

Сачков Виктор Иванович

доктор химических наук, доцент, Национальный
исследовательский Томский государственный
университет, Сибирский физико-технический
институт имени академика В.Д. Кузнецова,
Инновационно-технологический центр,
заведующий лабораторией, г. Томск

Ананьев Алексей Владиленович

доктор химических наук, АО
«Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара»,
главный научный сотрудник, г. Москва

Защита состоится «17» марта 2023 года в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.21 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2, корпус 10, аудитория 332

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.21



Егоров Николай Борисович
к.х.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Количество ежегодно производимого отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) мировой атомной энергетикой оценивается в 10,5 тысяч тонн. К настоящему времени общий объем накопленного ОЯТ составляет более 310 тысяч тонн; из этого количества в Российской Федерации накоплено порядка 22,5 тысяч тонн. Ежегодно из десяти действующих российских АЭС (35 энергоблоков) суммарно выгружают примерно 650÷700 тонн ОЯТ.

Мощности заводов по радиохимической переработке ОЯТ в условиях развития атомной энергетике и ввода в эксплуатацию новых реакторов не обеспечивают потребности АЭС. Для ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 на ФГУП «ГХК» построено и введено в эксплуатацию централизованное хранилище «сухого» и «мокрого» типа.

В настоящее время на всех предприятиях по переработке ОЯТ используется водно-экстракционная технология (ПУРЕКС-процесс). Технология предусматривает кислотное растворение отработавшего топлива и последующее экстракционное извлечение ценных компонентов из полученного раствора. Технологию успешно применяют для переработки топлива с глубиной выгорания до 40 ГВт×сут/т, что в условиях развития ядерной энергетике и перехода к реакторам на быстрых нейтронах является существенным недостатком. При переработке топлива с большей глубиной выгорания возрастает радиолитическое воздействие на экстракционную систему, что, в свою очередь, приводит к ухудшению ее гидродинамических характеристик, а также значительно сокращает селективность и время эксплуатации за счет накопления продуктов деструкции (RNO_2 , RONO_2 , RCOOH , RCOR , RCOOR).

Для совершенствования и адаптации отработанного ПУРЕКС-процесса к переработке топлива реакторов типа БН и топлива с высоким выгоранием успешно опробованы так называемые «безводные» способы обработки ОЯТ.

Один из вариантов «безводных» способов – термохимическая обработка топлива на основе диоксида урана в атмосфере кислорода. В результате предварительной термохимической обработки UO_2 в окислительной среде происходит разрушение его керамической структуры с образованием порошка U_3O_8 в соответствии с уравнением (1):



что уже в самом начале процесса переработки ОЯТ позволяет количественно удалить из топлива летучие радиоактивные компоненты (^3H , ^{14}C , ^{129}I , инертные газы) в отдельный газовый поток и, тем самым упростить их дальнейшую локализацию.

Однако данный способ применим только для необолочечного топлива. Если же топливо находится в оболочке, то в результате воздействия высокой температуры (более 500 °С) происходит спекание и уплотнение образующегося порошкообразного продукта реакции (U_3O_8) в торцах фрагмента, что приводит к запираанию топлива в оболочке, и, как следствие, к неполной трансформации керамической структуры топливного материала. В этом случае не будет обеспечена полнота удаления летучих продуктов деления из топливной композиции и локализация их в отдельный технологический поток на начальном этапе переработки ОЯТ. После растворения полученного материала «проблемные» радионуклиды мигрируют по технологической схеме. В дополнение к этому происходит окисление циркониевой оболочки, что в дальнейшем приводит к образованию межфазных взвесей на этапе экстракционной переработки. Предварительная высокотемпературная термохимическая обработка топлива приводит к обогащению осадков по рециклируемым компонентам на операции растворения.

Совокупность этих факторов указывает на нецелесообразность проведения предварительной окислительной обработки топлива при высоких температурах.

Усовершенствовать способ термохимической обработки фрагментированного топлива можно использованием альтернативных окислительных сред, которые позволят предотвратить спекание образующегося продукта реакции в оболочке ТВЭЛ и создать условия для его беспрепятственного выхода из циркониевых фрагментов. Одновременно с трансформацией топлива в порошок должно происходить высвобождение и удаление летучих продуктов деления из топливной композиции в газовую фазу. Кроме этого, окисление должно происходить при более низких температурах. Выполнение этих условий позволит достигнуть практически полного отделения летучих продуктов деления от обрабатываемого топлива, получения непылящего легкоосаждаемого в азотной кислоте умеренной концентрации материала.

Достигнуть эти цели можно введением в окислительный поток дополнительного окислительного агента – диоксида азота. Это позволит снизить температуру процесса, предотвратить спекание и «запирание» топлива в оболочке и интенсифицировать процесс перевода топлива в мелкодисперсный порошок. Итоговый процесс можно описать уравнением (2):



В качестве резюме можно отметить, что большинство недостатков действующей гидрометаллургической технологии может быть устранено путем проведения предварительной термохимической обработки фрагментов топлива перед операцией кислотного растворения. Это позволит перерабатывать топливо с большей глубиной выгорания, а для действующих радиохимических производств – радикально решить проблему миграции трития по технологической схеме и сократить объем жидких радиоактивных отходов. Таким образом, комплексное исследование процесса термохимической обработки топливных фрагментов окислительной смесью, содержащей диоксид азота, является особенно **актуальной задачей**.

Степень разработанности. Способы окислительной обработки топлива на основе диоксида урана в значительной степени проработаны теоретически, но практическая реализация существующих подходов сопряжена с множеством проблем. Отработан и популяризирован подход высокотемпературной обработки с использованием в качестве окислителя воздушной смеси, при этом в газовый поток происходит частичное (не менее 50 % от исходного количества) удаление цезия и рутения с последующим их распределением по всей технологической схеме, спекание и запирание топлива в оболочке, образование интерметаллидов. Потребность в увеличении мощностей по переработке накопленного ОЯТ и перехода к реакторам типа БН в совокупности с возросшими требованиями в области экологической безопасности требуют предварительного удаления из топливной композиции летучих продуктов деления и их последующей локализации. Проработка низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного топлива проведена лишь отчасти теоретически и практической реализации не имела, но у данного способа есть неоспоримые преимущества по сравнению с традиционными способами.

В связи с этим задача теоретической проработки и практической реализации способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментов топлива, в результате которого происходит высвобождение топлива из оболочки в более реакционноспособном состоянии, количественное удаление и локализация летучих продуктов деления является уникальной.

Целью работы являлась разработка и апробация комплексного способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного топлива, включающего также подготовку окислительной смеси и очистку отработавшего газового потока от вредных химических и радиоактивных веществ.

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

1. Провести термодинамический анализ процессов окисления топлива на основе диоксида урана и получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$.
2. Изучить возможность использования диоксида азота для окислительной обработки топлива на основе диоксида урана.
3. Исследовать процесс получения окислительной смеси для обработки топлива, определить влияние технологических параметров процесса на состав смеси; установить качественный и количественный состав смеси.
4. Изучить кинетические закономерности процесса термохимического окисления топлива с использованием окислительной смеси на основе диоксида азота.
5. Провести комплексное исследование процесса низкотемпературного термохимического окисления с использованием фрагментов необлученного топлива на основе диоксида урана, определить влияние технологических параметров процесса на полноту окисления, а также скорость и полноту выхода топлива из оболочки.
6. Разработать и провести апробацию способа очистки отработавшего газового потока из установки термохимического окисления, определить степень очистки и оценить эффективность системы газоочистки.
7. Провести проверку разработанного комплексного способа, включающего операции подготовки окислительной смеси, низкотемпературного термохимического окисления и газоочистки отработавшего газового потока с использованием фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Изучен процесс термохимического окисления диоксида урана керамического качества кислородом и диоксидом азота; значения величин энергии активации составили 11,2 и 4,2 кДж/моль соответственно. Установлено, что скорости окисления диоксида урана кислородом и диоксидом азота сопоставимы, но в атмосфере диоксида азота окисление протекает при более низкой температуре (330–370 °С), при этом не происходит спекание поверхностного слоя и образуется тонкодисперсный реакционноспособный порошок U_3O_8 .
2. Впервые исследован процесс получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки фрагментированного ОЯТ.
3. Впервые исследованы кинетические закономерности процесса термохимического окисления фрагментированного топлива на основе диоксида урана смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$.
4. Изучено влияние различных факторов (температуры, длины фрагмента, механического воздействия на фрагменты, предварительной активации окислительной смеси) на процесс взаимодействия окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ и фрагментированного топлива на основе диоксида урана.
5. Исследован процесс ступенчатой очистки отработавшего газового потока, содержащего оксиды азота, аэрозольный унос (твердые частицы ОЯТ, Zr, Mo, Tc, Cs) и летучие радиоактивные компоненты (3H , ^{14}C , ^{129}I , ^{106}Ru и инертные газы).
6. Изучен процесс получения азотной кислоты в бестритиевой форме из азотнокислого тритийсодержащего раствора абсорбента.

Практическая значимость работы. Разработан способ получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ заданного состава для термохимической обработки фрагментированного ОЯТ. Несколько окислительных агентов (кислород, диоксид азота и сверхокисленные соединения азота) предназначены для трансформации топлива в мелкодисперсный порошок; карбонизирующий компонент (диоксид углерода) – для сохранения цезия в твердофазной форме в виде карбоната и предотвращения уноса цезия в газовую фазу; пары воды являются катализатором процесса окисления диоксида урана и повышают полноту удаления трития из топливной композиции.

Предложенный способ низкотемпературной термохимической обработки окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ проверен на фрагментах имитатора оболочечного топлива и фрагменте ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС в укрупненном лабораторном масштабе на территории ФГУП «ГХК». При проведении исследований достигнуты результаты:

- в качестве продукта получен практически не «пылящий» порошкообразный материал с брутто формулой U_3O_8 ;
- достигнуто полное извлечение отработавшего топлива из оболочки;
- снижена температура процесса термохимического окисления;
- сокращена длительность процесса термохимического окисления;
- обеспечено удаление летучих компонентов (3H , ^{129}I , ^{14}C , ^{106}Ru и инертные газы) из отработавшего топлива.

Разработан способ ступенчатой очистки отработавшего газового потока, содержащего оксиды азота, аэрозольный унос (твердые частицы ОЯТ, Zr, Mo, Tc, Cs) и летучие радиоактивные компоненты (3H , ^{14}C , ^{129}I , ^{106}Ru и инертные газы), с возможностью регенерации азотной кислоты в бестритиевой форме и локализации радиоактивных компонентов в отдельные технологические потоки.

Внедрение комплексного способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного ОЯТ окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ перед операцией растворения позволит сделать гидрометаллургическую технологию переработки ОЯТ АЭС более безопасной и экономически целесообразной, в том числе позволит адаптировать отработанный ПУРЕКС-процесс для переработки топлива реакторов БН и топлива с высоким выгоранием.

Методология и методы исследования. В основу методологии диссертационного исследования положена рабочая гипотеза о том, что температурная обработка диоксида урана в окислительной атмосфере позволяет изменить его кубическую кристаллическую структуру с образованием орторомбической структуры октаоксида триурана, а также создать благоприятные условия для удаления из материала летучих продуктов деления (тритий, иод, углерод, РБГ). Для трансформации диоксида урана керамического качества в порошкообразный октаоксид триурана и создания условий, при которых происходит удаление из материала летучих продуктов деления, в работе исследовались в комплексе процессы: получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ заданного состава; термохимической обработки фрагментов необлученного топлива на основе диоксида урана и фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$; ступенчатой фракционной очистки отработавшего газового потока и получения азотной кислоты в бестритиевой форме.

Методология работы включала следующие этапы:

- экспериментальное подтверждение принципиальной возможности использования диоксида азота в качестве окислителя для трансформации диоксида урана в октаоксид триурана;

– исследования влияния технологических параметров (температуры, скорости дозирования реагентов, материала каталитически активной насадки и т.д.) на процесс получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ заданного состава, пригодного для использования на операции термохимической обработки фрагментированного топлива;

– исследования влияния технологических параметров (температуры, длины фрагмента, состава окислительной системы, частоты вращения контейнера с фрагментами окисляемого топлива) на полноту высвобождения порошка окисленного топлива из оболочки в ходе процесса термохимической обработки необлученного топлива на основе диоксида урана, заключенного в оболочку;

– определение кинетических закономерностей процесса термохимической обработки фрагментированного необлученного топлива окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$;

– разработка способа фракционной очистки отработавшего газового потока с получением из азотсодержащего производного раствора бестритиевой азотной кислоты.

Для достижения сформулированной цели и решения поставленных задач в работе применяли физико-химические методы исследований, в частности, гравиметрический, титриметрический, потенциометрический и рентгенофазовый методы анализа, бета- и гамма-спектрометрию, газовую хроматографию, а также исследовали морфологию частиц различных материалов методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ термодинамики изучаемых процессов выполняли с помощью метода Улиха, экспериментальные данные по термохимическому окислению фрагментированного топлива обрабатывали в координатах уравнения плоского образца.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, применением взаимодополняющих физико-химических методов анализа, сопоставлением полученных результатов с результатами, представленными в научной литературе по рассматриваемой тематике. Аналитическое сопровождение исследований проведено на современном сертифицированном оборудовании с использованием аттестованных методик.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Способ получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки фрагментированного ОЯТ, основанный на взаимодействии азотной и щавелевой кислот на каталитически активной насадке с последующим каталитическим доокислением полученных газообразных продуктов.

2. Закономерности процесса термохимической обработки фрагментов ТВЭЛ топлива типа ВВЭР-1000 окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, обеспечивающего трансформацию топлива на основе UO_2 в мелкодисперсный порошок U_3O_8 .

3. Способ многоступенчатой очистки отработавшего газового потока после операции низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного ОЯТ от оксидов азота и радиоактивных веществ, позволяющий сконцентрировать и локализовать летучие продукты деления (тритий, йод) в индивидуальные технологические потоки, а также получить азотную кислоту в бестритиевой форме.

Личный вклад автора состоит в постановке целей и задач исследования, в планировании и выполнении экспериментов, анализе результатов и выявлении закономерностей, выпуске научно-технической документации и публикационного материала, подготовке заявок на изобретения. Экспериментальные данные, представленные в научно квалификационной работе, получены совместно с сотрудниками научно-производственного Международного центра инженерных компетенций ФГУП «ГХК».

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались на: XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «ХХТ-2017» – Томск, 2017; IX Международной научно-практической конференции «Физико-химические проблемы в науке, промышленности и медицине» – Томск, 2017; VIII Школе-конференции молодых атомщиков Сибири; IX Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2018» – Санкт-Петербург, 2018; V Международной научно-технической конференции «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики» – Москва, 2018; XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «ХХТ-2019» – Томск, 2019; Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» – Томск, 2020.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus, доклад и тезисы 9 докладов, 4 патента, 2 отчёта о НИР.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 128 источников. Материал работы изложен на 178 страницах, включая 62 рисунка и 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований и разработок, представлены выносимые на защиту положения, указан личный вклад автора.

В **первой главе** диссертационной работы кратко описана используемая водно-экстракционная технология переработки ОЯТ и отмечены ее основные недостатки. Обоснована необходимость предварительного извлечения топлива из оболочки при одновременном фракционировании ОЯТ (удаление летучих продуктов деления) перед гидрометаллургическими операциями. Представлен обзор данных научно-технической и патентной литературы российских и зарубежных исследований в области окислительной обработки топлива на основе диоксида урана. Подробно рассмотрены существующие способы термохимической обработки ОЯТ в различных окислительных средах, а также конструкции установок для окислительной обработки фрагментов отработавшего топлива.

Обзор существующих разработок свидетельствует о необходимости рассмотрения процесса термохимической обработки фрагментированного ОЯТ не в отдельности, а только в комплексе со способом подготовки газовой смеси и способом очистки отработавшего газового потока, а также изучения физико-химических закономерностей и определения наиболее подходящих условий протекания следующих процессов:

- термохимической обработки спеченных таблеток диоксида урана в среде кислорода и/или диоксида азота в статических условиях;
- каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот;
- низкотемпературной термохимической обработки фрагментов ТВЭЛ на основе диоксида урана (необлученного и отработавшего ядерного топлива) окислительной смесью, содержащей диоксид азота;
- очистки отработавшего газового потока после операции окислительной обработки фрагментированного топлива (необлученного и отработавшего ядерного топлива).

Во **второй главе** (методическая часть) диссертации перечислены основные материалы и реагенты, используемые для проведения экспериментов, кратко описаны методики, приборы и оборудование, применяемые для аналитического контроля технологических продуктов. Описаны методики подготовки каталитически активных насадок на основе платины (Pt/ZrO₂/АСКГ, Pt/Cr₂O₃/ZrO₂, Pt/ВП 1-АП), а также

серебросодержащего сорбента ($\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) для селективного улавливания молекулярного иода из газовых выбросов. Представлена методика подготовки фрагментов топлива и установка фрагментации.

Аналитический контроль технологических продуктов выполнен согласно действующим на ФГУП «ГХК» методикам гравиметрического, рентгенофазового, потенциометрического, бета- и гамма-спектрометрического и хроматографического анализа.

В третьей главе представлены результаты исследований процесса термохимического окисления необлученных таблеток UO_2 производства ПАО «НЗХК» в статических условиях с использованием в качестве окислителя кислорода или диоксида азота при различных температурах. Рассмотрена термодинамика процесса, описана методика проведения исследований, приведено описание и схема экспериментальной установки, определены кинетические закономерности процесса.

С помощью уравнения Улиха рассчитаны значения основных термодинамических функций (ΔG°_T и $\ln K_p$) процесса термохимического окисления таблетированного диоксида урана при различных температурах в атмосфере NO_2 и O_2 в температурных диапазонах от 300 до 400 °C и от 350 до 600 °C соответственно. Значения изменения энергий Гиббса и логарифмов констант равновесия указывают на термодинамическую вероятность протекания процессов окисления с образованием оксидов урана, при этом как при использовании диоксида азота, так и кислорода наиболее предпочтительно образование в качестве продукта реакции U_3O_8 .

На рисунке 1 представлены результаты исследований процесса термохимического окисления необлученных х таблеток UO_2 в атмосфере O_2 или NO_2 при различных температурах.

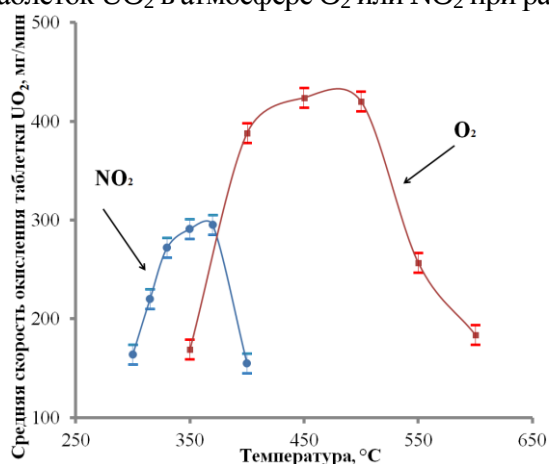


Рисунок 1 — Зависимость средних скоростей процессов окисления таблетированного диоксида урана кислородом и диоксидом азота от температуры

Скорость окисления UO_2 в атмосфере NO_2 достигает наибольшего значения при температурах 350÷370 °C, при этом происходит полное разрушение таблетки диоксида урана с образованием порошка U_3O_8 со скоростью около 290 мг/мин.

При снижении температуры от 350 до 300 °C скорость окисления падает примерно в два раза, при этом в продуктах реакции помимо U_3O_8 присутствуют U_3O_7 и U_4O_9 . В свою очередь, при увеличении температуры до 400 °C скорость окисления UO_2 падает, вероятно, вследствие недостатка окислителя (атомарного кислорода) в рассматриваемой системе из-за того, что с увеличением температуры скорость диссоциации NO_2 становится заметно больше скорости окисления UO_2 , и атомарный кислород уносится из зоны реакции, не успевая провзаимодействовать.

Скорость окисления UO_2 в атмосфере O_2 проходит через максимум при температурах 450÷500 °C, при этом происходит полное разрушение таблетки UO_2 с образованием порошка U_3O_8 со скоростью около 420 мг/мин. Повышение температуры выше 550 °C

приводит к снижению скорости окисления (около 200 мг/мин) по причине спекания поверхностного слоя таблетки. При температуре менее 350 °С скорость окисления снижается до 170 мг/мин, при этом продукт реакции, помимо U_3O_8 , содержит U_3O_7 и U_4O_9 .

Результаты гравиметрического и рентгенофазового анализа показали, что во всех случаях получен порошкообразный материал, основная фаза которого соответствует брутто формуле U_3O_8 .

При окислении UO_2 диоксидом азота в интервале температур 330÷370 °С значение величины энергии активации процесса составляет $E_a = 11,2$ кДж/моль, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

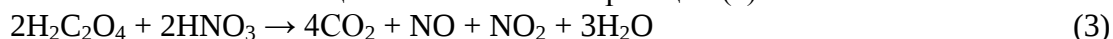
В свою очередь величина энергии активации процесса при использовании кислорода при температурах 400÷500 °С составляет 4,2 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

Зависимости степеней превращения UO_2 в U_3O_8 можно описать кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} -\alpha &= K \cdot 2,5 \cdot e^{-11200/R \cdot T} \cdot \tau \text{ (окислитель – диоксид азота);} \\ -\alpha &= K \cdot 0,8 \cdot e^{-4200/R \cdot T} \cdot \tau \text{ (окислитель – кислород).} \end{aligned}$$

В **четвертой главе** представлены результаты исследований процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, пригодной для термохимической обработки топлива на основе диоксида урана: рассмотрена термодинамика процесса, описана методика проведения исследований, приведено описание установки синтеза окислительной смеси, подобран технологический режим получения $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ заданного состава.

Процесс получения окислительной смеси основан на реакции каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот по реакции (3):



с последующим доокислением полученных газообразных продуктов (монооксида азота) на каталитически активной насадке по реакциям (4-6):



Рассмотрена вероятность образования в качестве одного из основных продуктов реакции каталитического разложения смеси кислот NO , либо NO_2 , а также возможность последующего доокисления образующегося монооксида азота. Расчетным путем с помощью уравнения Улиха установлены значения основных термодинамических функций (ΔG^0_T и $\ln K_p$).

При взаимодействии азотной и щавелевой кислоты в исследуемом температурном диапазоне равновероятно образование в качестве продукта реакции как монооксида азота, так и диоксида азота.

При доокислении монооксида азота в присутствии кислорода и паров воды в парогазовой фазе возможно одновременное присутствие диоксида азота и паров азотной кислоты, однако с увеличением температуры вероятность образования азотной кислоты падает.

Влияние содержания азотной кислоты в исходном растворе на состав газовой фазы

На рисунке 2 показаны экспериментальные данные влияния состава питающего потока кислот (содержания азотной кислоты) на состав получаемой окислительной смеси.

При пропускании через слой каталитической насадки раствора, содержащего азотной кислоты – 380 г/л, щавелевой кислоты – 80 г/л, происходит образование газового потока, содержащего 25 об. % NO_2 , 17 об. % NO , 44 об. % CO_2 , 10 об. % $H_2O_{(пар)}$, который после дополнительной активации пригоден для использования на операции термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана.

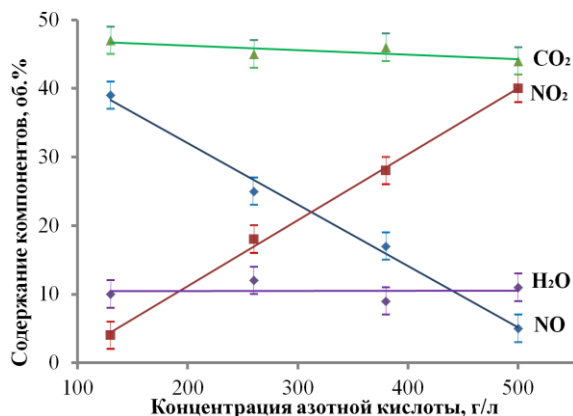


Рисунок 2 – Влияние концентрации азотной кислоты в питающем потоке на состав газового потока

Объемное соотношение между поступающим в каталитическую колонну раствором и образующейся газовой фазой – 1:(35÷45).

Влияние скорости дозирования питающего раствора и температуры процесса на полноту разложения кислот

На рисунке 3 представлены графические зависимости степени разложения компонентов питающего потока (азотной и щавелевой кислоты) от скорости дозирования раствора кислот при различной температуре.

С ростом температуры степень разложения компонентов смеси кислот (HNO₃ и H₂C₂O₄) увеличивается.

Для обеспечения полноты превращения и достижения наибольшей концентрации диоксида азота процесс каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот необходимо проводить при скорости дозирования исходного потока смеси кислот (HNO₃ – 380 г/л; H₂C₂O₄ – 80 г/л) равной 5 колон.об/ч. и температуре 90÷95 °С.

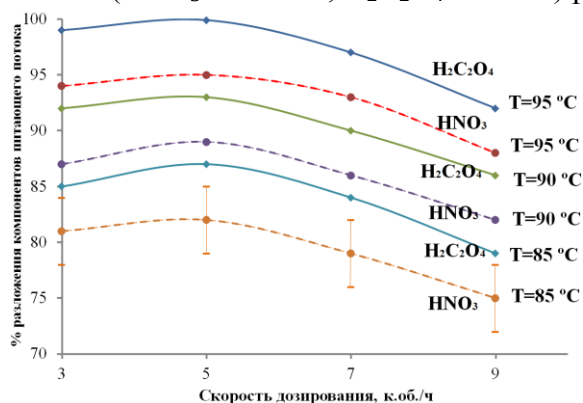


Рисунок 3 – Влияние скорости дозирования исходного раствора кислот на полноту их разложения при различных температурах

Влияние химического состава материала насадки на процесс каталитического разложения смеси кислот

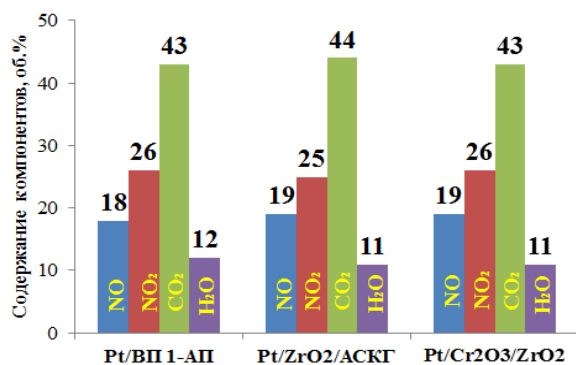
По результатам исследований построены гистограммы (рисунок 4), которые наглядно показывают, что материал каталитической насадки не влияет на состав выходящего газового потока. На операции получения газового потока для термохимической обработки фрагментированного топлива путем каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот предпочтительно использовать в качестве материала насадки – Pt/Cr₂O₃/ZrO₂.

Параметры процесса:

- содержание H₂C₂O₄ в питающем потоке – 80 г/л;
- расход питающего потока – 5 колон. об/час;
- T_{процесса разлож-я} = 95 °С;
- каталитическая насадка – Pt/Cr₂O₃/ZrO₂;
- отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Параметры процесса:

- состав смеси кислот: HNO₃ – 380 г/л; H₂C₂O₄ – 80 г/л;
- каталитическая насадка – Pt/Cr₂O₃/ZrO₂;
- отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1



Параметры процесса:

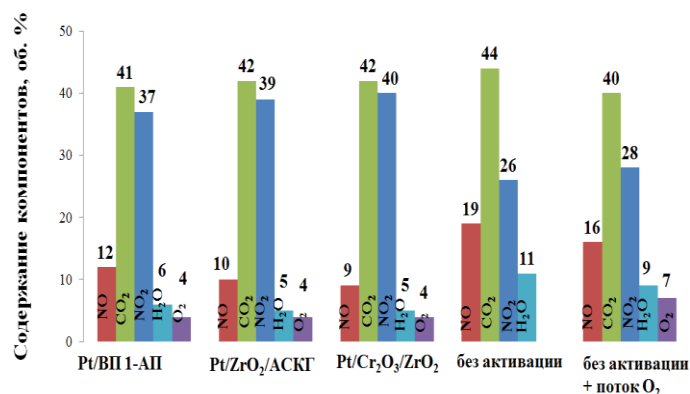
- состав смеси кислот – HNO₃ – 380 г/л;
H₂C₂O₄ – 80 г/л;
- скорость дозирования – 5 колон. об/час;
- T_{процесса разлож-я} = 95 °C;
- отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Рисунок 4 – Влияние материала насадки на состав газового потока

После пропускания не менее 1000 колонных объемов насадка Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ не теряет своих механических и каталитических свойств.

Влияние химического состава материала насадки на полноту каталитического окисления оксидов азота

По результатам проведенных исследований построены гистограммы (рисунок 5), которые наглядно показывают, что полнота окисления оксидов азота на насадке Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ несколько выше, чем на остальных. Вероятно, это связано с одновременным наличием в материале насадки нескольких металлов (платины и хрома), обладающих каталитическими свойствами.



Параметры процесса:

- состав газового потока (об. %):
NO₂ – 26; NO – 19; H₂O – 11;
CO₂ – 44;
- температура процесса – 140 °C;
- объемное соотношение газового потока и дополнительно вводимого кислорода – 10:0,5;
- соотношение высоты слоя насадки к диаметру колонны (6) – 5:1

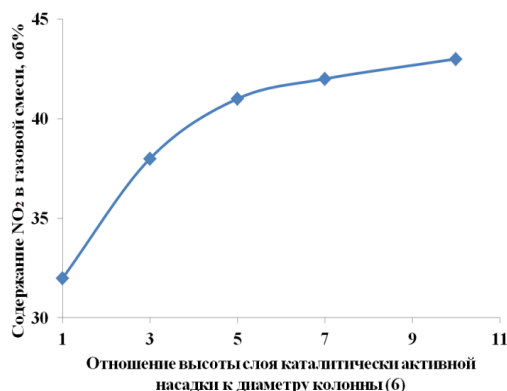
Рисунок 5 – Влияние материала насадки на состав газовой смеси

Влияние высоты слоя каталитически активной насадки на полноту окисления оксидов азота

Для определения влияния высоты слоя каталитически активной насадки на полноту окисления оксидов азота до NO₂ проведена серия экспериментов при различной высоте слоя каталитически активной насадки Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ (рисунок 6).

Преимущество окислительной смеси N_xO_y-O₂-CO₂-H₂O_(пар) состоит в том, что на процесс её синтеза не оказывают влияния внешние факторы (изменение температуры и/или давления).

Основной компонент смеси – диоксид углерода, формирующий упругость газового потока, а также подавляющий выход цезия в газовую фазу из топливной композиции. Помимо диоксида углерода в составе газовой смеси присутствуют несколько окислительных агентов (диоксид азота, кислород, сверхокисленные соединения азота), а также пары воды, катализирующие процесс трансформирования UO₂ в U₃O₈ и повышающие степень детритизации топлива.



Параметры процесса:

- состав газового потока на операцию доокисления (об.%): NO₂ – 26; NO – 19; H₂O – 11; CO₂ – 44;
- объемное соотношение газового потока и дополнительно вводимого кислорода – 10:0,5;
- температура процесса – 140 °С;
- каталитическая насадка – Pt/Cr₂O₃/ZrO₂;
- объемная скорость пропускания газового потока через насадочный слой – 650 колон.об/ч

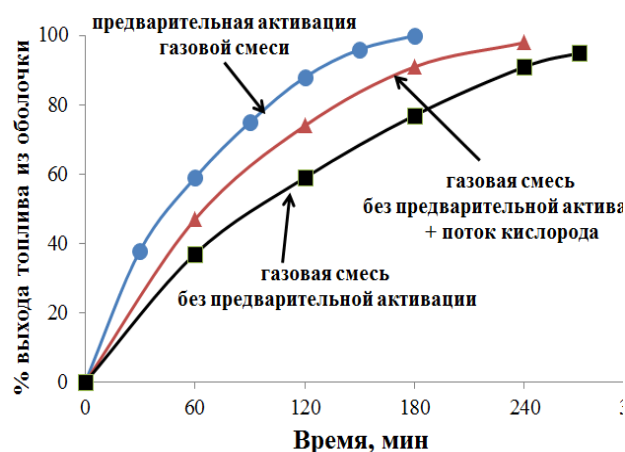
Рисунок 6 – Влияние высоты слоя каталитически активной насадки на содержание NO₂ в окислительной смеси

В пятой главе представлены результаты исследований процесса термохимической обработки фрагментов твэл со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000 окислительной смесью N_xO_y-O₂-CO₂-H₂O_(пар): приведено подробное описание установки, описана методика проведения исследований, изучены физико-химические и кинетические закономерности процесса низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного топлива.

Влияние предварительной активации газового потока на длительность процесса окислительной обработки

В ходе исследований рассмотрены три варианта организации процесса: 1 – без предварительной активации газового потока; 2 – с дополнительно введенным потоком кислорода; 3 – окислительная смесь после предварительной каталитической активации. Экспериментальные данные представлены на рисунке 7.

Предварительная активация окислительной смеси позволяет увеличить скорость образования U₃O₈ и высвобождения полученного материала из оболочки: в течение 120 минут выход топлива составил около 90 %. Продолжительность термохимической обработки фрагмента оболочечного топлива, обеспечивающая полное извлечение топлива, сокращается на 30 %.



Параметры процесса:

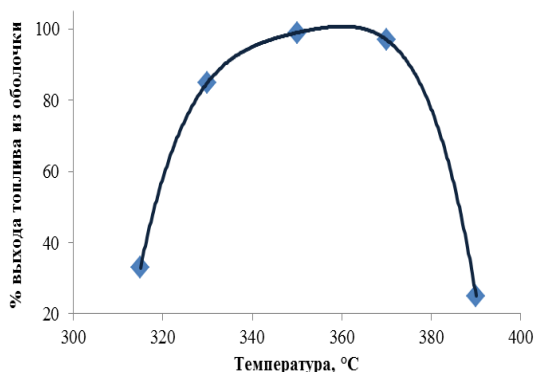
- температура термохимической обработки – 350 °С;
- расход газового потока – 6,5÷7 аппарат. об/час;
- частота вращения внутреннего контейнера печи – 2 об/мин;
- длина фрагмента – 45 мм;
- степень замятия сечения – менее 30 %.

Рисунок 7 – Влияние предварительной активации газового потока на длительность окислительной обработки

Влияние температуры процесса термохимического окисления на полноту отделения топлива от оболочек

По результатам экспериментальных данных построен график зависимости (рисунок 8) выхода топлива из оболочки от температуры окислительной обработки.

Вид порошкообразного материала и циркониевой оболочки после термохимической обработки при различных температурах представлен на рисунке 9.



Параметры процесса:

- расход газового потока – 6,5÷7 аппарат. об/час;
- состав газового потока (% об.): NO₂ – 40, NO – 9, CO₂ – 42, H₂O – 5, O₂ – 4;
- частота вращения внутреннего контейнера печи – 2 об/мин;
- длина фрагмента – 45 мм;
- степень замятия сечения – менее 30 %;
- продолжительность процесса – 3 ч.

Рисунок 8 – Влияние температуры процесса термохимической обработки на полноту выхода топлива из оболочки

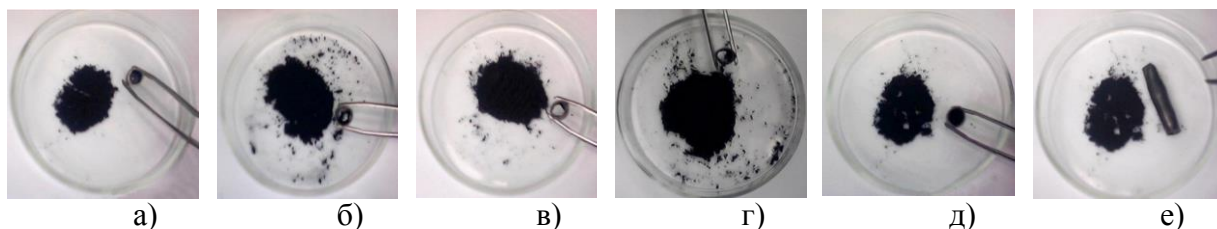


Рисунок 9 – Вид полученного порошкообразного материала и циркониевой оболочки после окисления при различных температурах: а) 315 °C; б) 330 °C; в) 350 °C; г) 370 °C; д, е) 390 °C

При температуре 315 °C (рисунок 9 а) процесс трансформации топлива в порошок проходил только на поверхности таблеток, расположенных у торцов фрагмента твэл. Повышение температуры процесса до 330 °C (рисунок 9 б) увеличивало скорость диффузии окислительной смеси, что приводило к увеличению полноты высвобождения продукта реакции из оболочки, но после 3 часов термохимической обработки в оболочке обнаружен непрореагировавший остаток. В диапазоне температур 350÷370 °C (рисунок 9 в, г) процесс трансформации топлива в порошок проходил равномерно и при механическом воздействии продукт реакции полностью высвобождался из фрагмента твэл. Стоит отметить, что при температуре 370 °C по завершении процесса некоторое количество топлива оставалось в оболочке в виде кольца ближе к краю фрагмента, что свидетельствовало о локальном перегреве и спекании топлива в процессе термохимической обработки. При температуре 390 °C (рисунок 9 д, е) начальная трансформация UO₂ в U₃O₈ идет с разогревом, что приводит к резкому увеличению объема топлива в фрагменте, его спеканию и, как следствие, – к деформации циркониевой оболочки твэла. После этого скорость трансформации резко падает, так как поступление окислительной смеси к «свежей» поверхности топлива затруднено.

Важно отметить, что в процессе взаимодействия UO₂ с окислительной смесью N_xO_y-O₂-CO₂-H₂O_(пар) происходит образование NO, обратная диффузия которого от фронта реакции в объем реактора дополнительно интенсифицирует процесс разрыхления топлива и открывает доступ для диффузии окислительной смеси в зону химической реакции.

Гравиметрический анализ (таблица 1) показал, что за исключением порошка, полученного при температуре 315 °С, все остальные мелкодисперсные порошки, полученные при температурах 330÷390 °С и отделившиеся от оболочек в процессе термохимической обработки, соответствовали брутто-формуле U_3O_8 .

Таблица 1 – Результаты гравиметрического анализа

Температура, °С	315	330	350	370	390
Соотношение О/У	2,63	2,66	2,67	2,67	2,68

** Примечание: теоретическое соотношение О/У в U_3O_8 составляет 2,67*

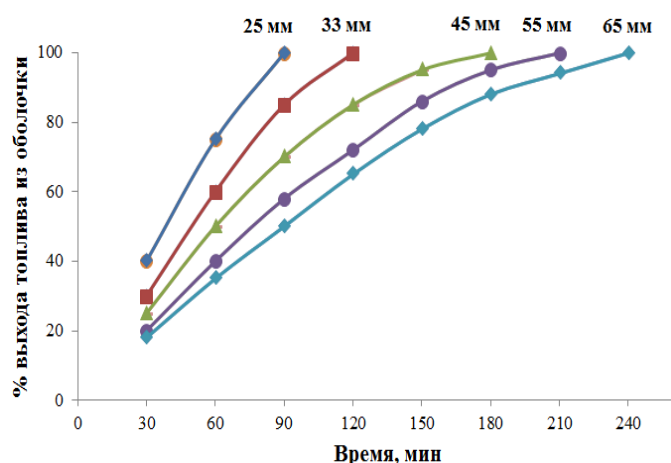
Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что порошкообразный материал, полученный в результате термохимической обработки фрагментированного топлива при температуре 330÷390 °С, представлял собой U_3O_8 . В порошкообразном материале, полученном при температуре 315 °С, присутствуют фазы промежуточных оксидов урана (U_4O_9 и U_3O_7), а также недоокисленная фаза диоксида урана.

Крупность частиц основной фракции получаемого порошка составляет от 2 до 6 мкм. При температуре 390 °С в полученном порошкообразном материале присутствуют агломераты (спеченные частицы) крупностью 10 мкм и более.

Влияние длины топливного фрагмента на скорость выхода топлива из оболочки

По результатам экспериментальных данных построены графические зависимости (рисунок 10) выхода (%) топлива из оболочки от длины фрагмента и длительности обработки.

Время выхода топлива из оболочки прямо пропорционально длине фрагмента ТВЭЛ. Целесообразным представляется использовать фрагменты ТВЭЛ длиной 40÷50 мм.



Параметры процесса:

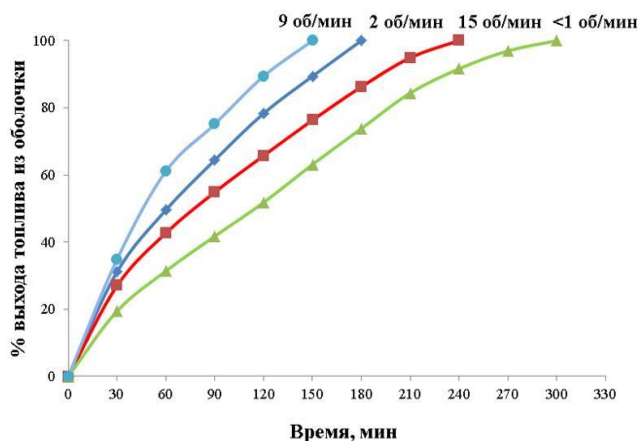
- расход газового потока – 6,5÷7 аппарат. об/час;
- состав газового потока (об. %):
 NO_2 – 40, NO – 9,
 CO_2 – 42, H_2O – 5, O_2 – 4;
- температура – 350 °С;
- частота вращения внутреннего контейнера – 2 об/мин;
- степень замятия сечения – менее 30 %

Рисунок 10 – Влияние длины фрагмента ТВЭЛ на продолжительность выхода топлива из оболочки

Влияние скорости вращения внутреннего контейнера на выход топлива из оболочки

По экспериментальным данным построены графики (рисунок 11) зависимости доли выхода (%) топлива из оболочки от скорости вращения внутреннего контейнера.

Частота вращения не оказывает существенного влияния на процесс окислительной обработки и высвобождения топлива из оболочки, но при отсутствии внешнего воздействия высвобождение топлива из оболочки не происходит. Для обеспечения минимального механического воздействия на фрагмент необходимо обеспечить вращение внутреннего контейнера со скоростью 2÷3 об/мин.



Параметры процесса:

- расход газового потока – 6,5÷7 аппарат. об/час;
- состав газового потока (об. %):
NO₂ – 40, NO – 9, CO₂ – 44,
H₂O – 5, O₂ – 4;
- температура – 350 °С;
- длина фрагмента ТВЭЛ – 45 мм;
- степень замятия сечения – менее 30 %

Рисунок 11 – Влияние частоты вращения внутреннего контейнера на скорость выхода топлива из оболочки

Изучение кинетических закономерностей процесса окислительной обработки топлива

На основании полученных экспериментальных данных построили зависимости степени превращения UO₂ в U₃O₈ от времени при 315, 330, 350, 370 и 390 °С (рисунок 12).

Взаимодействие материала с окислительной смесью протекает на поверхности твердой фазы (диффузией окислительного агента в межпоровое пространство материала в единицу времени можно пренебречь), линеаризацию экспериментальных данных проводили в координатах для расчета плоского образца (7):

$$M_0 - M = k \cdot F \cdot C$$

(7)

Значение кажущейся энергии активации процесса термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана окислительной смесью N_xO_y-O₂-CO₂-H₂O_(пар) в температурном диапазоне от 315 до 370 °С составляет 55,9 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования.

Зависимость степени превращения таблетированного UO₂, заключенного в циркониевую оболочку, в порошок U₃O₈ в температурном диапазоне от 315 до 370 °С можно описать кинетическим уравнением (8):

$$\alpha = K \cdot 1033 \cdot e^{-55900/R \cdot T} \cdot \tau$$

(8)

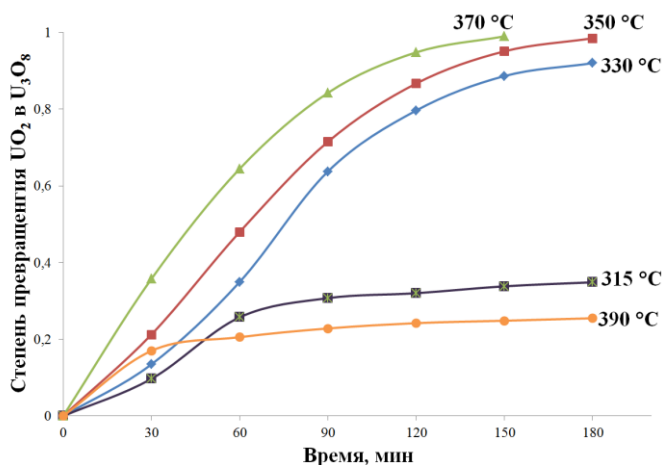


Рисунок 12 – Зависимость степени превращения UO₂ в U₃O₈ от времени при различных температурах

В шестой главе представлены результаты по разработке и экспериментальной апробации способа очистки отработавшего газового потока с операции термохимического окисления фрагментированного топлива, а также показана принципиальная возможность регенерации азотной кислоты из выбросов, содержащих оксиды азота. Определены технологические условия для очистки газовых выбросов от вредных химических и радиоактивных веществ до экологически приемлемых значений.

Предлагаемые для очистки отработавшего газового потока технические решения позволяют сконцентрировать и локализовать в отдельные технологические потоки летучие радиоактивные компоненты (^3H , ^{14}C , ^{129}I , ^{106}Ru , инертные газы, частично ^{137}Cs), получить азотную кислоту в бестритиевой форме, пригодную для дальнейшего использования в радиохимическом производстве и обеспечивают достижение требуемых норм радиационной и экологической безопасности.

Первый этап – улавливание компонентов газового потока (трития, иода, диоксида азота, паров азотной кислоты и тритиевой воды) раствором абсорбента. Прошедший абсорбционную очистку газовый поток направляют на операцию получения азотной кислоты путем доокисления монооксида азота с получением бестритиевой азотной кислоты. Далее газовый поток направляют в локальную систему очистки для улавливания диоксида углерода и радиоактивных благородных газов.

Второй этап – выделение иода и его концентрирование в отдельный поток путем отгонки иода из раствора абсорбата с последующим улавливанием на серебросодержащем сорбенте. Полученный после отгонки иода раствор корректируют и направляют на операцию каталитического восстановления азотной кислоты.

На третьем этапе в результате каталитического восстановления тритийсодержащей азотной кислоты происходит отделение в газовую фазу ее бестритиевой производной – монооксида азота, который после очистки от капельного уноса пригоден для получения бестритиевой азотной кислоты.

На заключительном этапе происходит доокисление компонентов газового потока (оксидов азота), с получением азотной кислоты в бестритиевой форме.

По результатам экспериментов определено минимально необходимое содержание азотной кислоты в растворе абсорбента для количественного улавливания NO_2 и I_2 (рисунок 13).

На операции абсорбции NO_2 и I_2 необходимо использовать раствор азотной кислоты с концентрацией 50 г/л.

По экспериментальным данным построена графическая зависимость скорости накопления азотной кислоты в растворе абсорбента от объема пропущенного отработавшего газового потока (рисунок 14).

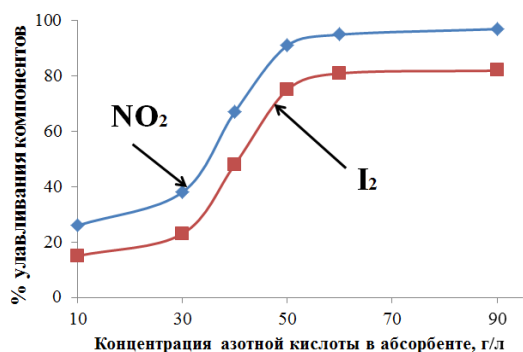


Рисунок 13 – Определение минимальной концентрации азотной кислоты в растворе абсорбента, необходимой для количественного улавливания NO_2 и I_2

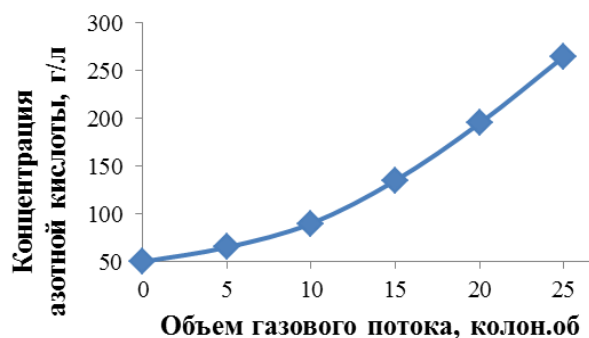


Рисунок 14 – Скорость накопления азотной кислоты в растворе абсорбента

Рост содержания азотной кислоты в растворе абсорбента в зависимости от объема пропущенного газового потока происходит по экспоненциальному закону. После пропускания 25 колоночных объемов газового потока через раствор абсорбента происходит накопление азотной кислоты до содержания $260 \div 270$ г/л. Именно такая концентрация раствора азотной кислоты предпочтительна для получения на операции

её каталитического восстановления в качестве продукта реакции преимущественно монооксида азота (бестритиевой производной азотной кислоты).

В рамках исследований проверены сорбционные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ импрегнированного серебром для улавливания молекулярного йода. В ходе проведения экспериментальных работ определили скорость накопления йода на сорбенте и установили момент начала проскока йода в общую систему газоочистки. Экспериментальные данные представлены на рисунке 15.

Из отработавшего газового потока регенерирована азотная кислота, содержание которой в растворе 500 г/л; коэффициент очистки от йода составил не менее 100, от оксидов азота не менее 1000.

Эффективность улавливания молекулярного йода на селективном сорбенте составила 93÷95 %. После пропускания не менее 120 колоночных объемов газового потока через насадочный слой происходит насыщение серебросодержащего сорбента и проскок йода в общую систему газоочистки, а после пропускания более 300 колоночных объемов достигнуто полное насыщение серебросодержащего сорбента йодом.

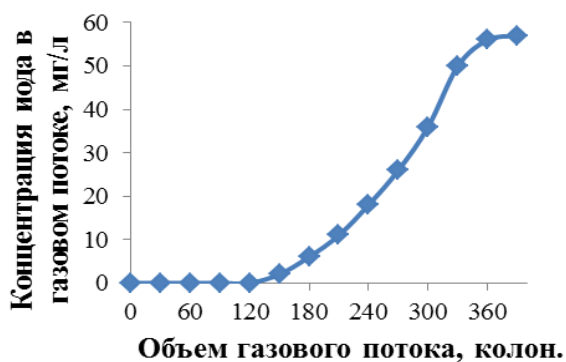


Рисунок 15 – Проскок йода в общую систему газоочистки

В **седьмой главе** представлены результаты проверки разработанного комплексного способа обработки фрагментированного топлива, включающего подготовку окислительной смеси, термохимическую обработку топлива и очистку отработавшего газового потока, с использованием фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС.

При проведении термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 получен порошкообразный материал черного цвета и фрагмент циркониевой оболочки с остатками топлива. Привес массы топлива составил около 3,88 %, что близко к теоретическому значению 3,97 %. Следов распухания оболочки не обнаружено, высыпавшееся топливо представляло собой порошок. Выход топлива из оболочки составил около 93 %. По результатам гравиметрического анализа основная фаза, полученного порошка, соответствовала брутто-формуле U_3O_8 .

Полнота удаления трития из топливной композиции составила более 99 %. Содержание цезия в системе после растворения полученного порошка составило $1,2 \cdot 10^{11}$ Бк/л или 99,9 % от исходного количества в топливной композиции.

При очистке отработавшего газового потока с операции термохимической обработки фрагмента ОЯТ Балаковской АЭС получены следующие результаты:

- на операции абсорбции получен раствор удельной активностью $5,7 \cdot 10^9$ Бк/л, содержащий 490 г/л азотной кислоты, содержание ^{137}Cs оказалось ниже предела обнаружения;
- содержание йода на серебросодержащем сорбенте составило 15 мкг/г сорбента, удельная активность сорбента – $2,5 \cdot 10^3$ Бк/г, процент улавливания йода на сорбенте составил 89 %, полнота удаления йода из топлива ~ 98 %;

– на операции каталитического окисления тритийсодержащей азотной кислоты удельная активность отработавшего водного потока составила $3,9 \cdot 10^8$ Бк/л;

– на операции доокисления монооксида азота, отделенного от паров тритиевой воды, получен раствор с содержанием азотной кислоты 400 г/л и удельной активностью $6,2 \cdot 10^3$ Бк/л.

В таблице 2 представлены основные технологические параметры процесса окислительной обработки по технологии подготовки ОЯТ поколения 3+ к операции растворения и разработанного способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментов топлива окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$.

Таблица 2 – Сравнение основных параметров технологий подготовки топлива к гидрометаллургической переработке

Параметр	Парокарбонатная технология	Термохимическое окисление
Температурный режим процесса, °C	1 стадия – 480÷520 2 стадия – 550÷580	350÷370
Окислительный компонент	«влажный» воздух	$N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$
Длина фрагмента, мм	40	45
Объемный расход окислительного компонента, аппарат. об/ч	10	7
Степень замятия сечения торца фрагмента, %	до 50	30
Скорость вращения контейнера, об/мин	8	2
Продолжительность процесса, ч	11,5	7

Совокупность различных факторов позволит снизить общую продолжительность подготовки топлива к гидрометаллургическим операциям (рубка, волоксидация) ориентировочно на 20÷30 %, тем самым сократить общую длительность переработки одной ОТВС ВВЭР-1000 примерно на 5÷10 %.

Полученные в ходе исследований экспериментальные данные свидетельствуют о возможности полного удаления из топливной композиции и последующей локализации летучих продуктов деления (третия, йода-129) на головных операциях (рубка, термохимическая обработка), что максимально предотвратит их попадание в водные технологические потоки гидрометаллургических операций и как следствие будут значительно сокращены объемы генерируемых жидких радиоактивных отходов. Миграция указанных радионуклидов в окружающую среду будет снижена практически до минимально допустимых значений. В результате могут быть созданы условия, при которых переработка ОЯТ коммерческих реакторов станет экологически более безопасной по сравнению с существующими технологиями.

Результаты научно-исследовательской работы могут быть использованы в рамках практической реализации концепции «Сбалансированного ядерно-топливного цикла» и развития двухкомпонентной атомной энергетики в Российской Федерации.

ВЫВОДЫ

1. Анализ научно-технической литературы показал, что в настоящее время и в обозримой перспективе одной из важнейших задач, стоящих перед атомной отраслью Российской Федерации, является замыкание ядерного топливного цикла и главным образом – развитие технологий переработки ОЯТ. Обзор работ в этой области показал, что используемая в настоящее время водно-экстракционная технология переработки

ОЯТ при всех ее достоинствах обладает рядом недостатков, среди которых – образование значительного количества жидких радиоактивных отходов и миграция трития, иода, углерода, рутения по технологической схеме. Другой существенный недостаток – невозможность переработки высоковыгоревшего топлива (более 40 ГВт×сут/т) по штатной схеме без предварительной долговременной выдержки. Большинство недостатков гидрометаллургической технологии могут быть ликвидированы путем проведения перед операцией кислотного растворения предварительной термохимической обработки фрагментов топлива с использованием кислорода и дополнительного окислительного агента – диоксида азота

Для решения задачи предварительного окисления керамического диоксида урана до реакционноспособного U_3O_8 и его извлечения из оболочки с одновременным удалением летучих радиоактивных компонентов из топлива перед гидрометаллургическими стадиями переработки ОЯТ необходим комплексный способ, который помимо термохимической обработки фрагментированного топлива должен включать подготовку окислительной смеси, а также предусматривать фракционную очистку отработавшего газового потока от летучих радиоактивных компонентов с последующей локализацией их в отдельные технологические потоки.

2. Термодинамические расчёты показали, что реакции взаимодействия диоксида урана с кислородом при температурах 350÷600 °С и с диоксидом азота при температурах 300÷400 °С весьма вероятны. В обоих случаях в качестве продукта реакций наиболее предпочтительно образование октаоксида триурана.

Показано, что полное окисление таблетированного диоксида урана керамического качества с образованием октаоксида триурана в среде диоксида азота при температуре 330÷370 °С и кислорода при температуре 450÷500 °С протекает с сопоставимыми скоростями (295 и 424 мг/мин соответственно).

При окислении таблетированного диоксида урана диоксидом азота в интервале температур 330÷370 °С значение величины энергии активации процесса составляет $E_a = 11,2$ кДж/моль, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

В свою очередь величина энергии активации процесса при использовании кислорода при температуре 400÷500 °С составляет 4,2 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

Использование дополнительного окислителя (NO_2) в системе ($UO_2 - O_2$) позволяет создать пористость в кристаллической структуре керамического материала (по-видимому, вследствие обратной диффузии монооксида азота) и снизить температуру процесса, тем самым предотвратить спекание топлива в оболочке, окисление циркониевой оболочки и т.д.

3. Изучен процесс получения окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки оболочечного топлива.

Термодинамический анализ показал, что при взаимодействии азотной и щавелевой кислоты в температурном диапазоне 80÷95 °С равновероятно образование в качестве продукта реакции как монооксида азота, так и диоксида азота.

В свою очередь термодинамический анализ процесса доокисления монооксида азота при температурах 110÷180 °С в присутствии кислорода и паров воды подтвердил, что в парогазовой фазе возможно одновременное присутствие диоксида азота и паров азотной кислоты, однако с увеличением температуры вероятность образования азотной кислоты падает.

Экспериментально установлено, что при каталитическом разложении смеси азотной и щавелевой кислот на $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ с ростом концентрации азотной кислоты

при постоянном содержании щавелевой кислоты в образующемся газовом потоке происходит увеличение содержания диоксида азота при одновременном взаимном уменьшении количества монооксида азота. Определено, что содержание диоксида углерода и паров воды в газовом потоке постоянно и не зависит от концентрации азотной кислоты в исходном растворе.

Показано, что в качестве исходного потока рационально использовать раствор, содержащий ~380 г/л азотной кислоты и ~80 г/л щавелевой кислоты.

Для обеспечения полноты разложения кислот принципиально пропускать исходный поток смеси кислот через слой каталитически активной насадки со скоростью 5 колон. об/ч при температуре не менее 95 °С. При этих условиях образуется газовая смесь N_xO_y - CO_2 - $H_2O_{(пар)}$ следующего состава: 26 об. % диоксида азота, 19 об. % монооксида азота, 44 об. % диоксида углерода, 11 об. % паров воды. Установлено, что при увеличении скорости дозирования исходного потока кислот полнота деструкции азотной и щавелевой кислот в рассматриваемом температурном диапазоне (80÷95 °С) снижается. В свою очередь, полнота разложения компонентов исходного раствора кислот прямо пропорциональна температуре. Отрабатанный водный поток содержит менее 1 г/л щавелевой кислоты и около 15 г/л азотной кислоты и после доукрепления до исходных кондиций может быть повторно использован для получения окислительной смеси.

4. С целью увеличения концентрации диоксида азота в окислительной смеси (и её одновременной каталитической активации) изучено каталитическое окисление монооксида азота, содержащегося в этой смеси. Процесс необходимо проводить при температуре 140 °С и соотношении высоты насадочного слоя катализатора к диаметру колонны (5:1) ÷ (7:1), объемная скорость пропускания газового потока через насадочный слой 650 колон.об/ч. В результате образуется окислительная смесь, содержащая 40 об. % диоксида азота, 9 об. % монооксида азота, 42 об. % диоксида углерода, 5 об. % паров воды, 4 об. % кислорода, т. е. происходит увеличение содержания диоксида азота, а также образование сверхокисленных форм и паров азотной кислоты в газовой смеси в совокупности примерно на 60 %, по сравнению с исходным потоком, поступающим на операцию доокисления и каталитической активации.

Основным компонентом смеси является диоксид углерода, формирующий упругость газового потока; он предназначен для связывания цезия-137 и предотвращения его выхода в газовую фазу из топливной композиции. Кроме диоксида углерода в этой газовой смеси присутствуют несколько окислительных агентов (диоксид азота, кислород, сверхокисленные соединения азота), а также пары воды, катализирующие процесс трансформирования диоксида урана в октаоксид триурана и повышающие степень детритизации топлива.

5. Поисковые исследования показали, что предварительная каталитическая активация окислительной смеси позволяет увеличить скорость образования октаоксида триурана и высвобождения полученного материала из оболочки, а также сократить продолжительность термохимической обработки фрагмента оболочечного топлива на 30 %.

В качестве каталитически активной насадки на стадии синтеза окислительной смеси N_xO_y - O_2 - CO_2 - $H_2O_{(пар)}$ и на стадии последующего окисления монооксида азота с одновременной каталитической активацией газовой смеси в качестве каталитически активной насадки предпочтительно использовать $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$. Установлено, что после пропускания на операции каталитического разложения не менее 1000 колоночных объемов исходного потока смеси кислот насадка $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ не теряет своих механических и каталитических свойств.

6. Изучены кинетические закономерности процесса термохимической обработки имитатора фрагментированного топлива активированной окислительной смесью N_xO_y - O_2 - CO_2 - $H_2O_{(пар)}$ (NO_2 – 40 об.%, NO – 9 об.%, CO_2 – 42 об.%, H_2O – об.%, O_2 – 4 об.%) кажущаяся энергия активации процесса равна 55,9 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в кинетической области реагирования. Зависимость степени превращения диоксида урана в октаоксид от времени для данного процесса описывается уравнением $\alpha = K \cdot 1033 \cdot e^{(-55900/R \cdot T \cdot \tau)}$.

7. В ходе исследований процесса низкотемпературного термохимического окисления фрагментированного топлива с использованием активированной окислительной смеси состава NO_2 – 40 об.%, NO – 9 об.%, CO_2 – 42 об.%, $H_2O_{(пар)}$ – 5 об.%, O_2 – 4 об.% установлено, что в температурном диапазоне 350÷370 °С в течение 3 часов происходит практически полное (не менее 99 %) извлечение топлива из оболочки с образованием «не пылящего» порошка октаоксида триурана. Деформации и окисления циркониевых оболочек в данном диапазоне температур не отмечено.

Показано, что скорость выхода топлива из оболочки обратно пропорциональна длине фрагмента, но по совокупности ряда факторов целесообразно использовать фрагменты длиной 40÷50 мм. Отмечено, что для количественного высвобождения топлива из оболочки необходимо механически воздействовать на фрагмент путем вращения контейнера с частотой от 2 до 9 об/мин.

Необходимо отметить, что данный способ позволяет сократить длительность окислительной обработки топлива не менее чем в 2 раза по сравнению с другими известными способами.

8. Разработана технология очистки отработавшего газового потока с установки термохимического окисления, позволяющая регенерировать азотную кислоту и локализовать радиоактивные компоненты (третий, иод) в отдельный технологический поток. При апробации технологии с использованием имитатора отработанного газового потока получен 500 г/л раствор азотной кислоты, коэффициент очистки от оксидов азота составил не менее 1000, от иода – не менее 100.

9. Установлено, что в результате низкотемпературной термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС окислительной смесью N_xO_y - O_2 - CO_2 - $H_2O_{(пар)}$ происходит высвобождение топлива не менее чем на 90 % с получением в качестве продукта порошка октаоксида триурана, практически полное удаление из топлива летучих продуктов деления (третия – более 99 %, иода – 98 %) с одновременным подавлением уноса цезия в газовую фазу (менее 0,1 %). Из отработавшего газового потока регенерирована азотная кислота пригодная для дальнейшего использования в радиохимическом производстве. Третий сконцентрирован и локализован в отдельный поток.

10. Удовлетворительные результаты, полученные при лабораторной апробации комплексного способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного ОЯТ ВВЭР-1000 окислительной смесью N_xO_y – O_2 – CO_2 – $H_2O_{(пар)}$, позволяют сделать вывод о целесообразности проведения испытаний в опытно-промышленном масштабе.

Внедрение разработанного комплексного способа в технологию переработки ОЯТ поколения 3+ обеспечит полноту высвобождения топливной композиции из оболочки при одновременном удалении и локализации летучих радиоактивных компонентов в отдельные технологические потоки. Реализация предлагаемого способа позволит снизить общую продолжительность подготовки топлива к гидрометаллургическим операциям ориентировочно на 20÷30 %, тем самым сократить

общую длительность переработки одной ОТВС ВВЭР-1000 примерно на $5 \div 10$ % и увеличить годовую производительность исходных компонентов необходимых для производства смешанного уран-плутониевого оксидного топлива.

В дальнейшем после адаптации предлагаемого способа под задачи ОЯТ ВВЭР-1000 весьма перспективным представляется его применение для переработки отработавшего топлива с большей глубиной выгорания и других типов энергетических реакторов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Публикации в журнале, индексируемых в международных базах данных Scopus или Web of Science

1. **Aksyutin P.V.**, Dyachenko A.S., Zhabin A. Yu., Zherin I.I. Thermochemical treatment of a cladding fuel simulator based on UO_2 with an oxidizing mixture $\text{N}_x\text{O}_y + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{steam})}$ // Tsvetnye Metally. 2021. № 8. P. 39–44.

2. **Aksyutin P.V.**, Dyachenko A.S., Zhabin A. Yu., Zherin I.I. Production of $\text{N}_x\text{O}_y\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(\text{steam})}$ for thermochemical treatment of irradiated UO_2 fuel // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2021. V. 332. № 8. P. 18–27.

Патенты

3. Пат. 2 619 583 РФ, МПК G21C 19/42. Способ окислительной обработки (волоксидации) облученного ядерного топлива / И.А. Меркулов, Д.В. Тихомиров, А.Ю. Жабин, Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, **П.В. Аксютин**, А.С. Дьяченко, В.А. Малышева; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2016135601; заявл. 01.09.2016; опубл. 17.05.2017, Бюл. № 14 – 12 с.

4. Пат. 2 626 763 РФ, МПК G21F 9/28. Способ растворения облученного ядерного топлива / А.Ю. Жабин, Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, **П.В. Аксютин**, А.С. Дьяченко, В.А. Малышева; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2016135602; заявл. 01.09.2016, опубл. 01.08.2017, Бюл. № 22 – 13 с.

5. Пат. 2 654 536 РФ, МПК G21C 19/42. Способ окислительной обработки (волоксидации) облученного ядерного топлива / П.М. Гаврилов, И.А. Меркулов, Д.В. Друзь, В.В. Бондин, Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, А.Ю. Жабин, **П.В. Аксютин**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2017129207; заявл. 15.08.2017, опубл. 21.05.2018, Бюл. № 15 – 17 с.

6. Пат. 2 664 127 РФ, МПК G21F 9/02, B01D53/00. Способ регенерации азотной кислоты из тритийсодержащего газового потока / И.А. Меркулов, Д.В. Тихомиров, А.Ю. Жабин, Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, А.С. Дьяченко, **П.В. Аксютин**; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2017130076А; заявл. 24.08.2017; опубл. 15.08.2018, Бюл. № 23. – 14 с.

Материалы в сборниках научных конференций

7. **Аксютин П.В.** Разработка маловодной технологии переработки фрагментов ОЯТ с использованием системы газообразных окислителей // V Международная научно-техническая конференция «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики» / Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники, – Москва: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2018. – с. 635 – 641.

8. **Аксютин П.В.** Термохимическая обработка керамического топлива в нитрующей атмосфере // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых имени профессора Л.П. Кулева, – Томск, 2017. – С. 25.

9. **Аксютин П.В.** Безводный способ обработки топлива с использованием системы окислителей // IX Международная научно-практическая конференция «Физико-химические проблемы в науке, промышленности и медицине»: Тезисы докладов, – Томск, 2017. – С. 49.

10. **Аксютин П.В.** Разработка способа получения газового потока для окислительной обработки топлива // VIII Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: Тезисы докладов, – Томск, 2017. – С. 20.

11. **Аксютин П.В.**, Сеелев И.Н., Жабин А.Ю., Дьяченко А.С. Способ регенерации азотной кислоты из отходящего газового потока на головных операциях переработки ОЯТ // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2018»: Тезисы докладов, – г. Санкт-Петербург, 2018. – С. 152.

12. **Аксютин П.В.**, Сеелев И.Н., Жабин А.Ю. Термохимическая обработка фрагментированного ОЯТ окислительной системой на основе диоксида азота // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2018»: Тезисы докладов, – г. Санкт-Петербург, 2018. – С. 326.

13. **Аксютин П.В.**, Жерин И.И. Получение газового потока для окислительной обработки фрагментированного топлива // Материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», – Томск, 2019. – С. 407.

14. **Аксютин П.В.**, Жерин И.И. Очистка газовых выбросов отдельных переделов радиохимического производства // Материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», – Томск, 2019. – С. 408.

15. **Аксютин П.В.**, Дьяченко А.С., Жабин А.Ю. Подготовка фрагментов оболочечного топлива к гидрометаллургической переработке // X Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров»: Тезисы докладов, – Томск, 2020 – С. 102.

Отчёт о НИР

16. Низкотемпературная окислительная обработка фрагментированного топлива на основе диоксида урана: отчет о НИР / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат»; рук. Жабин А.Ю.; исполн. **Аксютин П.В.**, Дьяченко А.С., Поляков И.Е. – Железногорск, 2019. – 122 с. – Библиогр.: с. 118-122. – Инв. № 24/2127.