

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Горно-химический комбинат»

На правах рукописи

Аксютин Павел Викторович

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФРАГМЕНТИРОВАННОГО
ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор Жерин И.И.

Железногорск – 2022

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение | 5 |
| ГЛАВА 1. Литературный обзор | 16 |
| 1.1 Переработка ОЯТ | 16 |
| 1.2 Физико-химические свойства оксидов урана | 18 |
| 1.3 Процесс окислительной обработки диоксида урана кислородом..... | 19 |
| 1.4 Аппаратурное оформление процесса окислительной обработки | 24 |
| 1.5 Существующие способы термохимического окисления | 29 |
| 1.5.1 AIROX-процесс..... | 29 |
| 1.5.2 Парокарбонатная окислительная обработка..... | 30 |
| 1.5.3 Окислительная обработка топлива в атмосфере диоксида азота..... | 31 |
| 1.6 Предлагаемый способ термохимической обработки фрагментированного ОЯТ | 32 |
| 1.6.1 Физико-химические свойства и способы получения диоксида азота | 35 |
| 1.6.2 Способы очистки газовых выбросов радиохимических производств..... | 38 |
| 1.7 Выводы к главе 1 | 41 |
| ГЛАВА 2. Методическая часть | 44 |
| 2.1 Материалы и реагенты | 44 |
| 2.2. Аналитическое сопровождение экспериментов | 44 |
| 2.2.1 Методика подготовки материала к рентгенофазовому анализу | 45 |
| 2.2.2 Методика определения содержания оксидов азота в газовом потоке..... | 46 |
| 2.3 Получение катализатора | 48 |
| 2.3.1 Методика приготовления катализатора Pt/ВП 1-АП | 48 |
| 2.3.2 Методика приготовления катализатора Pt/ZrO ₂ /АСКГ | 48 |
| 2.3.3 Методика приготовления катализатора Pt/Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ | 49 |
| 2.4 Методика подготовки фрагментов оболочечного топлива | 50 |
| 2.5 Методика приготовления сорбента для улавливания молекулярного иода | 51 |
| 2.6 Выводы к главе 2 | 51 |
| ГЛАВА 3. Исследование процесса окисления таблеток UO ₂ кислородом и диоксидом азота | 52 |

| | |
|---|-----|
| 3.1 Термодинамический анализ процессов взаимодействия диоксида урана с кислородом и диоксидом азота..... | 52 |
| 3.2 Описание экспериментальной установки | 58 |
| 3.3 Методика проведения экспериментов..... | 60 |
| 3.4 Влияние температуры процесса на скорость окисления таблетки диоксида урана | 61 |
| 3.5 Кинетические закономерности процесса окисления таблеток диоксида урана NO_2 и O_2 | 66 |
| 3.6 Выводы к главе 3 | 74 |
| ГЛАВА 4. Исследование процесса получения окислительной смеси $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ | |
| 4.1 Термодинамический анализ процесса взаимодействия щавелевой и азотной кислот .. | 78 |
| 4.2 Описание аппаратурно-технологической схемы узла получения окислительной смеси $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ | 82 |
| 4.3 Влияние содержания азотной кислоты в исходном растворе на состав газовой фазы...85 | |
| 4.4 Влияние скорости дозирования питающего раствора и температуры процесса на полноту разложения кислот..... | 87 |
| 4.5 Влияние химического состава материала насадки на процесс каталитического разложения смеси кислот..... | 89 |
| 4.6 Влияние химического состава материала насадки на полноту каталитического окисления оксидов азота..... | 90 |
| 4.7 Влияние высоты слоя каталитически активной насадки на полноту окисления оксидов азота | 93 |
| 4.6 Выводы к главе 4 | 94 |
| 5.1 Описание установки термохимического окисления | 97 |
| 5.2 Методика проведения процесса термохимического окисления | 100 |
| 5.3 Влияние предварительной активации газового потока на длительность процесса окислительной обработки..... | 103 |
| 5.4 Влияние температуры процесса термохимического окисления на полноту отделения топлива от оболочек..... | 104 |
| 5.5 Изучение кинетических закономерностей процесса окислительной обработки топлива | 114 |
| 5.6 Влияние длины фрагмента твэл на скорость и полноту выхода топлива из оболочки | 121 |

| | |
|--|-----|
| 5.7 Влияние скорости вращения внутреннего контейнера на выход топлива из оболочки | 122 |
| 5.8 Выводы к главе 5 | 124 |
| ГЛАВА 6. Лабораторная апробация способа очистки отработанного газового потока..... | 127 |
| 6.1 Абсорбционное улавливание компонентов отработавшего газового потока..... | 129 |
| 6.2 Концентрирования иода в отдельный технологический поток | 135 |
| 6.3 Каталитическое восстановление азотной кислоты | 136 |
| 6.4 Получение раствора азотной кислоты из монооксида азота..... | 140 |
| 6.5 Выводы к главе 6 | 142 |
| ГЛАВА 7. Термохимическое окисление фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000..... | 144 |
| 7.1 Методика проведения эксперимента | 147 |
| 7.2 Обсуждение результатов | 150 |
| 7.3 Сравнение разработанного способа с подготовкой ОЯТ в технологии переработки поколения 3+ | 154 |
| 7.4 Выводы к главе 7 | 158 |
| ВЫВОДЫ | 160 |
| Обозначения и сокращения | 166 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 167 |

Введение

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 25 тысяч тонн. Ежегодно из десяти действующих российских АЭС (35 энергоблоков) суммарно выгружают примерно 650÷700 тонн ОЯТ, а также в российские хранилища дополнительно поступает ОЯТ от экспортированных зарубежных АЭС (строительство, ввод в эксплуатацию и последующее обращение с ОЯТ осуществляет «Росатом») [1,2]. В ближайшей перспективе количество выгружаемого ОЯТ будет расти в связи со строительством и вводом в эксплуатацию 8 новых энергоблоков.

Мощности заводов по радиохимической переработке ОЯТ в условиях развития атомной энергетики и ввода в эксплуатацию новых реакторов не обеспечивают потребности АЭС [3].

Правительством Российской Федерации принята стратегия развития атомной энергетики, включающая развитие технологий переработки и замыкание ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Основная цель замыкания ЯТЦ состоит в рецикле целевых компонентов (урана и плутония) и создании двухкомпонентной атомной энергетики, выделении элементов, пригодных для использования в различных отраслях народного хозяйства, а также в отсутствии сброса жидких радиоактивных отходов в окружающую среду [4,5].

В ОЯТ сосредоточено большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность. К этим продуктам относятся тритий, иод-129, углерод-14, рутений-106 и инертные газы.

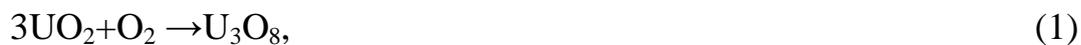
В настоящее время на всех предприятиях по переработке ОЯТ используется водно-экстракционная технология (ПУРЕКС-процесс). Технология предусматривает кислотное растворение отработавшего топлива и последующее экстракционное извлечение ценных компонентов из полученного раство-

ра [6]. Технологию успешно применяют для переработки топлива с глубиной выгорания до 50 ГВт×сут/т, что в условиях развития ядерной энергетики 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 , $RONO_2$, $RCOOH$, $RCOR$, $RCOOR$) [7,8]

В существующих технологических схемах радиохимического производства при проведении кислотного растворения керамического топлива тритий переходит в раствор и затем распределяется по всем продуктам технологической схемы, тем самым существенно затрудняя процесс его локализации.

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 [9-15].

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



что уже в самом начале процесса переработки ОЯТ позволяет количественно удалить из топлива летучие компоненты (3H , ^{14}C , ^{129}I , инертные газы) в отдельный газовый поток и, тем самым упростить их дальнейшую локализацию [16-21].

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 (октаоксида триурана) 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. Формирование интерметаллидных включений с платиноидами различного состава на этапе термохимической обработки приводит к обогащению осадков по рециклируемым компонентам при проведении операции растворения [22-26]. 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 керамического топлива в порошкообразный материал 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 легкоскрываемого в азотной кислоте умеренной концентрации материала, а также снижения продолжительности подготовки исходного раствора к экстракционной переработке.

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 керамического топлива в мелкодисперсный порошок [27-29]. Итоговый процесс можно описать уравнением (2):



В опубликованных источниках [30-33] показана только принципиальная возможность использования диоксида азота в качестве окислительного агента для обработки диоксида урана. Отсутствует комплексное изучение процесса термохимической обработки фрагментов твэл на основе диоксида урана окислительной системой, содержащей диоксид азота. Реализация процесса в промышленном масштабе сдерживается также отсутствием приемлемого способа получения окислительной смеси, содержащей диоксид азота. Кроме этого, совершенно неизученными являются вопросы обращения с отработавшим газовым потоком операции термохимической обработки топлива при использовании в качестве окислителя диоксид азота.

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 запираание 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.

Цель работы – разработка и апробация комплексного способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного топлива, включающего подготовку окислительной смеси, собственно термохимическую обработку и последующую 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. Установить кинетические закономерности процесса окислительной обработки таблетированного диоксида урана керамического качества в атмосфере кислорода и диоксида азота.

4. Исследовать процесс получения окислительной смеси для обработки топлива, определить влияние технологических параметров процесса на состав смеси; установить качественный и количественный состав смеси.

5. Изучить кинетические закономерности процесса термохимического окисления фрагментов необлученного топлива на основе диоксида урана с использованием окислительной смеси на основе диоксида азота.

6. 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.

7. Разработать и провести апробацию способа очистки отработавшего газового потока из установки термохимического окисления, определить степень очистки и оценить эффективность системы газоочистки.

8. 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:

- Изучен процесс термохимического окисления диоксида урана керамического качества диоксидом азота и кислородом, 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 ($330 \div 370$ °С), при этом не происходит спекание

поверхностного слоя и образуется тонкодисперсный реакционноспособный порошок U_3O_8 .

- Впервые исследован процесс получения окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки фрагментированного ОЯТ.
- Впервые исследованы кинетические закономерности процесса термохимического окисления фрагментированного топлива на основе диоксида урана смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$.
- 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 керамического диоксида урана.
- 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).
- 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 керамического топлива в мелкодисперсный порошок; карбонизирующий компонент (диоксид углерода) – для сохранения цезия в твердофазной форме в виде карбоната и предотвращении 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 фрагмен-

тах необлученного топлива производства ПАО «НЗХК» и фрагменте ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС в укрупненном лабораторном масштабе на территории ФГУП «ГХК» (Акт № 24-04-05/1896 от 19.08.2021). 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 бестригивной 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 (третий, 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 азотсодержащих производных 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.

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 керамического топлива на основе диоксида урана в мелкодисперсный порошок октаоксида триурана.
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, иод) в индивидуальные технологические потоки, а также получить азотную кислоту в бестритиевой форме.

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.

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, рецензируемых ВАК и входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus, доклад и тезисы 9 докладов, 4 патента, 1 отчёт о НИР.

Структура и объём диссертации. 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.

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».

ГЛАВА 1. Литературный обзор

Настоящий литературный обзор включает в себя сведения об анализе существующей информации о процессе переработки ОЯТ и результатах исследований окислительной обработки керамического диоксида урана. Описаны известные способы термохимического окисления топлива. Представлены данные о свойствах оксидов урана, как основного элемента топлива, о свойствах диоксида азота и способов его получения, а также взаимодействие оксидов урана с диоксидом азота. Рассмотрены катализаторы, пригодные для использования в настоящей работе и в радиохимической промышленности в целом.

1.1 Переработка ОЯТ

Одна из главных проблем ядерной энергетики – радиоактивные отходы и отработавшее топливо. Мощности существующих радиохимических заводов позволяют перерабатывать не более 15% отработавшего топлива, ежегодно выгружаемого из реакторов АЭС [2,34]. Ввод в эксплуатацию новых блоков в рамках развития атомного энергопромышленного комплекса приведет к дальнейшему усложнению ситуации.

Сегодня основными требованиями к радиохимическим технологиям стала экологическая безопасность и экономическая эффективность, которые требуют поиска новых путей в области переработки отработавшего ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами.

В настоящее время единственным промышленно освоенным методом переработки отработавшего топлива является водно-экстракционная (гидрометаллургическая) технология, предусматривающая предварительную фрагментацию твэл, обработку фрагментов раствором азотной кислоты при повышенной температуре и последующую экстракционную переработку полученного раствора с получением отдельных урановых и плутониевых потоков, очищенных от продуктов деления, и их последующим возвратом в ядерно-топливный цикл [35-39].

Гидрометаллургические методы переработки ОЯТ приводят к образованию больших объемов жидких радиоактивных отходов, что в связи с ужесточением радиоэкологических норм является существенным недостатком. К тому же в рафинате цикла выделения актиноидов гидрометаллургическими методами присутствует тритий, обращение с которым требует дополнительных существенных капитальных затрат. Другой немаловажный фактор – это невозможность переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах по гидрометаллургической технологии без предварительной долговременной выдержки. Поэтому в последнее время в области переработки отработавшего топлива существует тенденция отхода от водных схем и развитие комбинированных способов, включающих предварительное фракционирование летучих продуктов деления (третия, иода, углерода, радиоактивных благородных газов) перед операцией растворения. Процесс фракционирования основан на окислительной перекристаллизации топливной композиции, в результате которой происходит высвобождение топлива из оболочки в виде порошкообразного материала, а также удаление и локализация летучих продуктов деления в отдельный технологический поток.

В настоящее время основной вид топлива для АЭС российского и зарубежного дизайна – композиция на основе диоксида урана, который соответственно является базовым компонентом отработавшего топлива реакторов на тепловых нейтронах.

В рамках развития концепции комбинированной схемы переработки ОЯТ, предполагающей предварительную перекристаллизацию топливной композиции на основе диоксида урана с целью удаления летучих продуктов деления и получении более реакционноспособного порошка октаоксида триурана, необходимо рассмотреть и проанализировать:

- физико-химические свойства оксидных форм урана;
- результаты различных исследований по окислению диоксида урана кислородом;

- аппаратурное оформление и существующие способы окислительной обработки топлива на основе диоксида урана.

1.2 Физико-химические свойства оксидов урана

В процессе изучения системы уран-кислород доказано существование оксидных форм урана: UO , UO_2 , U_3O_7 , U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_8 и UO_3 , а также то, что все эти соединения не являются стехиометрическими соединениями, за исключением U_3O_8 ; в действительности существует многообразие нестехиометрических форм [40-43]. Процесс взаимных превращений оксидов урана можно представить схемой, приведенной на рисунке 1.1.

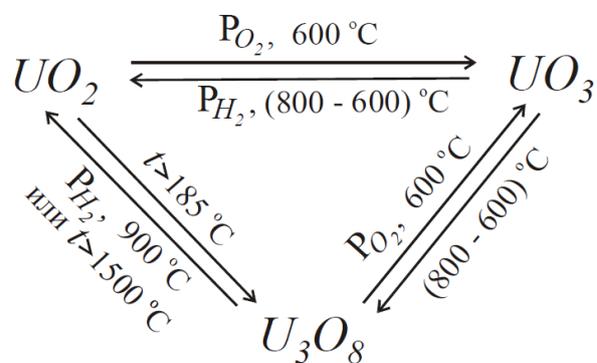


Рисунок 1.1 – Схема взаимных превращений оксидов урана [42]

Диоксид урана – это нестехиометрическое соединение, он может иметь состав от $UO_{1,6}$ до $UO_{2,25}$, причем дополнительные – сверх стехиометрии – атомы кислорода удерживаются в промежутках кристаллической решетки в результате внедрения атомов кислорода в решетку UO_2 . В присутствии кислорода диоксид урана способен растворять его в себе с сохранением своей кристаллической структуры, образуя фазу UO_{2+x} , где x зависит от температуры. Однако твердые растворы UO_{2+x} метастабильны и при отжиге происходит распад на UO_2 и U_4O_{9-y} . Диоксид урана не реагирует с водой и ее парами до $300\text{ }^\circ\text{C}$, растворим в азотной кислоте:



Оксиды U_3O_7 и U_4O_9 образуют самостоятельные фазы нестехиометрического состава. При низких температурах существуют метастабильные тет-

рагональные фазы, характерные для U_3O_7 , которые при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ распадаются с образованием UO_2 и U_4O_9 или U_4O_9 и $UO_{2,26}$. При температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ исчезают все метастабильные тетрагональные фазы и в равновесии находятся U_4O_9 и U_3O_8 .

Октаоксид триурана (U_3O_8) – стехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Октаоксид триурана U_3O_8 получают прокаливанием на воздухе при $650\div 900\text{ }^\circ\text{C}$ низших и высших оксидов или гидратов оксидов урана, а также большинства солей урана. Для урана весьма характерны превращения вида $UO_3 \rightarrow U_3O_8$ и $UO_2 \rightarrow U_3O_8$, поэтому многие урановые концентраты после прокалывания состоят главным образом из октаоксида триурана. При температуре выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ октаоксид начинает терять кислород, образуя U_3O_{8-y} . Результаты рентгеновского и магнитного анализа показывают, что все атомы урана в U_3O_8 структурно эквивалентны.

Октаоксид триурана широко используется при синтезе других соединений урана. Под воздействием кислорода, озона или диоксида азота октаоксид триурана превращается в UO_3 ($450\div 470\text{ }^\circ\text{C}$). При реакции U_3O_8 с фтором происходит образование UF_6 . Октаоксид триурана взаимодействует с азотной кислотой по реакции:



Триоксид урана – существует в одной аморфной и пяти кристаллических формах. Термодинамически устойчив на воздухе до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$, амфотерен. Известно несколько кристаллогидратов: $UO_3 \cdot H_2O$, $UO_3 \cdot 2H_2O$, $2UO_3 \cdot H_2O$ и $2UO_3 \cdot 3H_2O$.

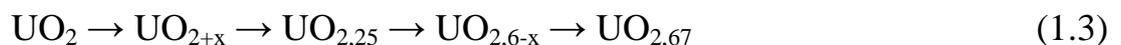
1.3 Процесс окислительной обработки диоксида урана кислородом

В настоящее время основным видом топлива для ядерных реакторов является таблетированный диоксид урана керамического качества. Диоксид урана обладает высокой коррозионной и радиационной устойчивостью. Кристаллическая структура диоксида урана представлена флюоритом кубиче-

ской структуры, который идеально подходит для использования его в ядерном топливе. Кроме того, совместимость диоксида урана с различными материалами оболочки и его высокая плотность ($10,96 \text{ г/см}^3$) также с положительной стороны характеризуют этот вид ядерного горючего.

Во время кампании в ядерном реакторе в топливе происходит накопление продуктов деления, в том числе летучих (третий, иод, углерод, РБГ и др.). Для высвобождения из топлива летучих компонентов перед гидрометаллургической переработкой в технологии переработки ОЯТ поколения 3+ запланировано проведение окислительной обработки, в результате которой происходит разрушение кристаллической структуры диоксида урана с образованием порошкообразного материала. Предварительная окислительная обработка позволяет на начальном этапе переработки отработавшего ядерного топлива сконцентрировать и утилизировать основное количество летучих и среднелетучих компонентов.

На сегодняшний день существует множество подходов в исследовании процесса окисления UO_2 [44-51]. Согласно литературным данным конечный продукт окисления диоксида урана в интервале температур $165 \div 260 \text{ }^\circ\text{C}$ – оксид $\text{UO}_{2,37}$, а в интервале температур $270 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$ – октаоксид триурана [43]. Процесс окисления диоксида урана в температурном диапазоне $400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$ может быть представлен схемой:



При изучении системы уран-кислород обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. В связи с этим переход одного соединения урана с кислородом в другое, вероятно, проходит через промежуточные стадии. Как показано на фазовой диаграмме [29,52,53] (рисунок 1.2), образование и количество различных фаз системы U – O зависит от температуры.

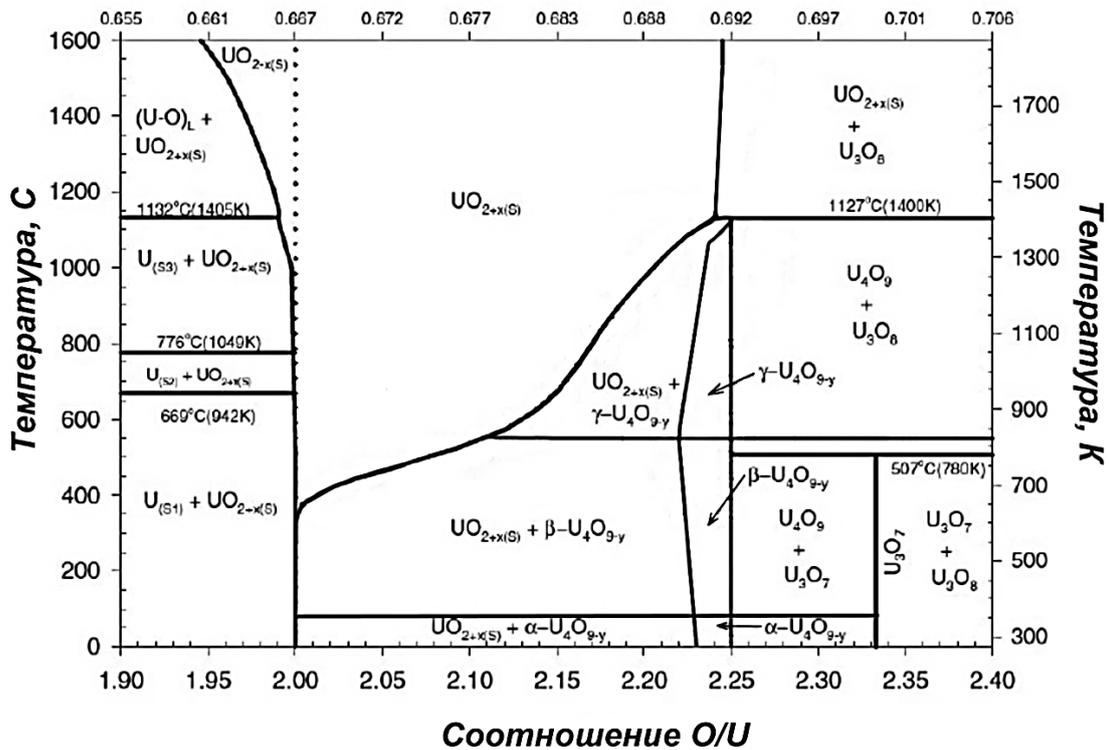


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы O/U

По мнению большинства исследователей, окисление диоксида урана в воздушной или кислородной среде протекает в несколько стадий. В начальный период времени процесс окисления происходит на поверхности UO₂ с образованием промежуточных оксидов U₄O₉ и U₃O₇, в результате чего происходит растрескивание таблетки и появляется доступ окислительного агента к «свежей» поверхности UO₂. Лимитирующая стадия процесса окисления – это диффузия окислителя, после чего происходит растрескивание материала с одновременным образованием U₃O₈.

По мере диффузии кислорода к центру зерна, происходит образование порошка U₃O₈, что ускоряет процесс растрескивания таблетки керамического UO₂. Согласно [49] такой механизм процесса окисления характерен для температуры выше 400 °С. При температуре ниже 400 °С образование U₃O₈ происходит через получение значительного количества промежуточных оксидов, а при температуре 600 °С и выше происходит спекание поверхностного слоя, что приводит к значительному снижению скорости диффузии кислорода и образования U₃O₈ [50]. Механизм процесса окисления схематично показан на рисунке 1.3.

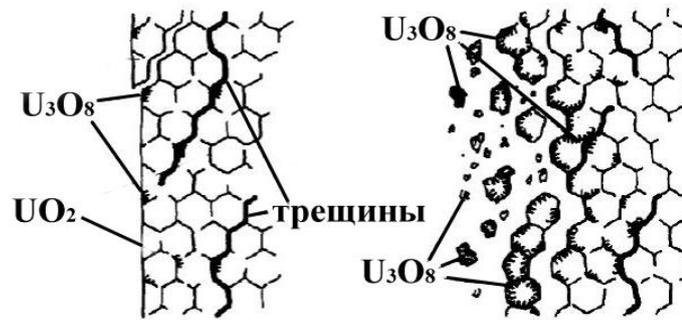


Рисунок 1.3 – Механизм процесса окисления

Согласно [51] установлено, что в начальный момент времени происходит трансформация UO_2 в U_4O_9 с последующим превращением в U_3O_7 , который в дальнейшем переходит в U_3O_8 . На рисунке 1.4 представлена дифрактограмма основных рефлексов октаоксида триурана.

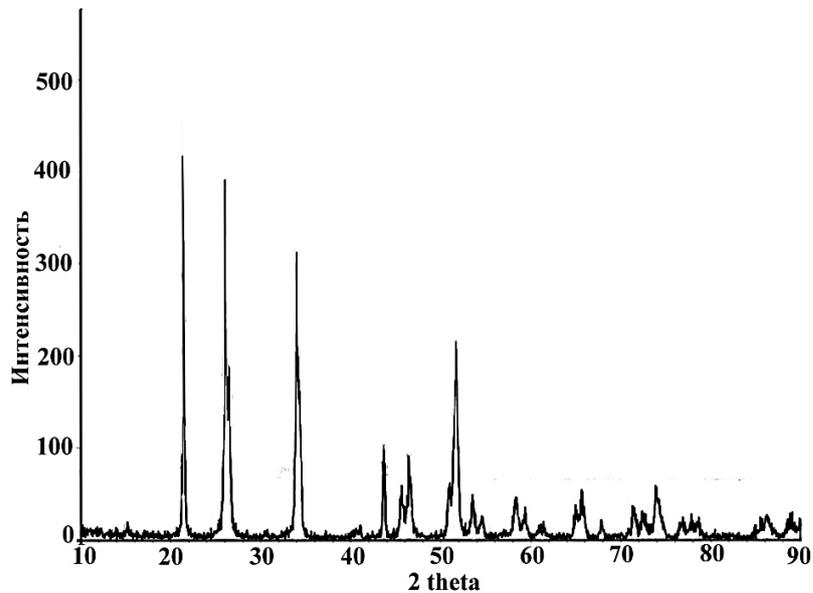


Рисунок 1.4 – Дифрактограмма октаоксида триурана [54,55]

В работе [56] при проведении окислительной обработки диоксида урана методом рентгенофазового анализа доказано существование промежуточных оксидных форм. Представленная дифрактограмма (рисунок 1.5) отражает основные рефлексы промежуточных оксидов урана (U_3O_7 и U_4O_9).

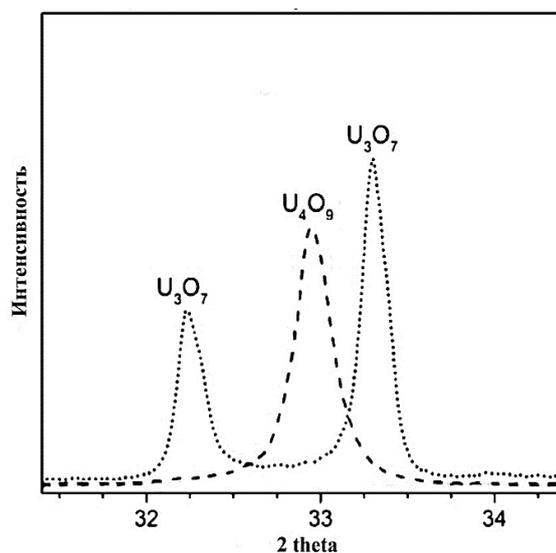


Рисунок 1.5 – Дифрактограмма рефлексов промежуточных оксидов урана

Из литературных данных [34, 42, 57] известно, что окисление диоксида урана в воздушной или кислородной среде количественно протекает в температурном диапазоне от 450 до 550 °С. Согласно дериватографическим исследованиям [58] процесса окисления керамической таблетки UO_2 в токе кислорода (рисунок 1.6) интенсивное окисление наступает при температуре от 445 до 495 °С и проходит с интенсивным выделением тепла.

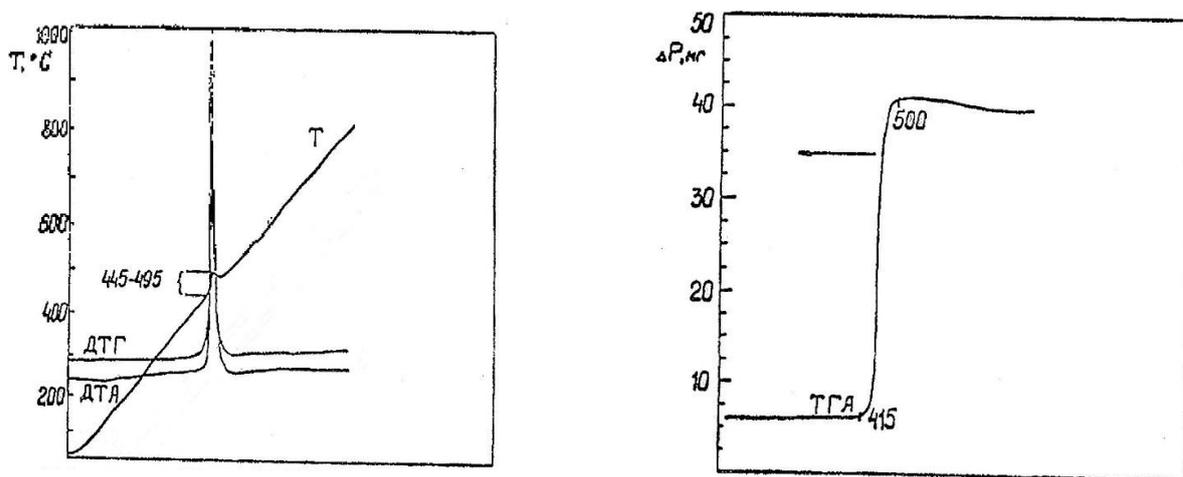


Рисунок 1.6 – Дериватограмма окисления керамической таблетки UO_2 в токе кислорода

Отечественными и зарубежными специалистами в работах [27-33] показана принципиальная возможность использования диоксида азота в каче-

стве окислителя для трансформирования керамического UO_2 в порошок при температуре $300\div 400$ °С.

В работе [47] определены основные факторы, влияющие на процесс окисления диоксида урана. Установлено, что скорость окисления диоксида урана зависит от температуры, влажности окислительного агента, наличия примесных элементов и времени выдержки топлива, присутствия в составе окислителя диоксида азота и вида твердого материала (порошок или спеченная таблетка). Наличие паров воды и диоксида азота в составе окислительного агента ускоряют процесс трансформации диоксида урана в октаоксид триурана. Механизм окисления диоксида урана до и после кампании в ядерном реакторе различен, кроме того скорость окисления облученного топлива зависит от глубины выгорания, мощности реактора и степени выхода газообразных продуктов деления на этапе разделки твэлов.

Опубликованные данные по величине энергии активации процесса окислительной обработки весьма противоречивы. Диапазон значений энергии активации очень широк и составляет от 46 до 194 кДж/моль. Такой разброс значений, вероятно, связан с различным видом исходного материала (порошок, спеченная таблетка, отработавшее топливо), используемого при проведении исследований, а также сложной температурной зависимостью кинетики процесса. Вследствие этого исследователи предполагают различные механизмы окислительной трансформации диоксида урана в октаоксид триурана.

1.4 Аппаратурное оформление процесса окислительной обработки

На сегодняшний день известно много конструкций аппаратов для проведения процесса термохимической обработки топлива.

В патенте [59] представлена конструкция закрытой горизонтальной печи ядернобезопасного исполнения для термохимического окисления топлива; схематичное изображение конструкции печи представлено на рисунке 1.7.

Внутри печи на горизонтальной оси расположена перфорированная пластина (9), имеющая угол наклона и соединенная с вибрационным устройством (12). Пластина прикреплена к корпусу печи с помощью подвесов (10). Вибрационное устройство расположено снаружи печи и предназначено для создания пульсаций, определенной амплитуды, на перфорированной пластине. Наружная стенка печи (11) покрыта теплоизоляционным слоем (3), в котором расположены нагревательные (1) и охлаждающие (2) элементы для регулирования температуры реакционного пространства печи. Загрузку фрагментов топлива рабочее пространство печи проводят через патрубок (4), подачу окислителя (кислорода) осуществляют через патрубок (5), отработанный газовый поток выводят через патрубок (6).

В результате механического и термохимического воздействия на фрагменты топлива происходит его окисление до порошка октаоксида триурана и высвобождение из оболочки. Полученный порошок через отверстия в пластине попадает в желоб (13) и через патрубок (7) выгружают из установки. Фрагменты оболочек выводят через патрубок (8).

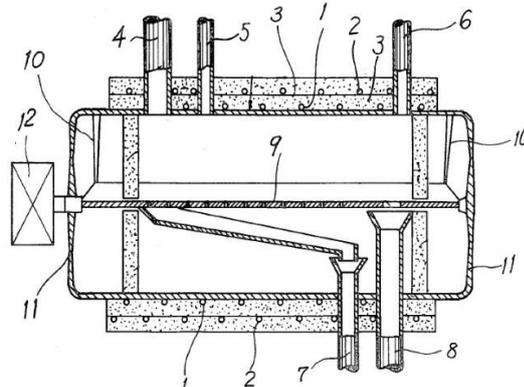


Рисунок 1.7 – Схема установки для проведения процесса термохимической обработки топлива [59]

В патенте [60] представлена конструкция аппарата ядернобезопасного исполнения, где нагрев рабочего пространства осуществляется с помощью микроволнового излучения. Аппарат состоит из внешнего неподвижного корпуса (4), установленного на опоры (7), и внутреннего вращающегося цилиндра

(5). Горизонтальная ось аппарата имеет наклон. Внутренний цилиндр установлен соосно корпусу аппарата. Между внутренним контейнером и корпусом есть кольцевой канал (14), в котором с помощью спиральной лопасти, образованной скребками (6), происходит передвижение материала по рабочему пространству установки. При вращении внутреннего контейнера топливо перемещается к выходному патрубку. В процессе перемещения топлива в рабочем пространстве аппарата происходит его окисление. Во внешнем контейнере расположены патрубки ввода (1) и вывода (2) топлива, а также волновод (3) для подвода микроволн. В месте подвода микроволнового излучения для предотвращения выхода радиоактивного материала предусмотрены уплотнения (10). Отвод газового потока происходит через патрубок (8). Схематичное изображение конструкции аппарата представлено на рисунке 1.8.

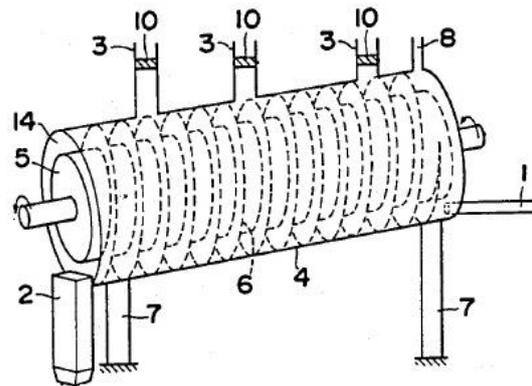


Рисунок 1.8 – Схема установки для проведения процесса термохимической обработки топлива [60]

Корейскими конструкторами разработана высокопроизводительная установка для окисления фрагментированного топлива [61, 62]. Установка представляет собой аппарат печного типа с горизонтальной осью вращения внутреннего двойного реактора. Конструкция двойного реактора представляет собой два соосно расположенных цилиндрических контейнера (1) и (2) на поверхности, которых расположены разнонаправленные спиральные лопасти (3). Спиральные лопасти предназначены для перемещения топлива. Фрагменты топлива загружают через загрузочное устройство (4) во внутренний

перфорированный контейнер (2). Контроль температуры в установке осуществляют с помощью термопары (5). Подачу окислителя (кислорода) в рабочее пространство установки осуществляют через патрубок (6), отработанный газовый поток удаляют через патрубок (7).

При вращении внутреннего контейнера (2) по часовой стрелке фрагменты перемещаются от одного конца к другому, при этом происходит окисление топлива с образованием порошкообразного материала. В результате окислительной обработки происходит разделение фрагментов и полученного порошкообразного материала путем ссыпания его во внешний контейнер (1), при этом фрагменты топливных оболочек остаются во внутреннем контейнере (2). После окончания процесса окислительной обработки реактор вращают против часовой стрелки, в результате чего происходит доокисление остатка топлива в оболочках и отдельная выгрузка порошка октаоксида триурана через патрубок (8) и фрагментов оболочек через патрубок (9). Схематичное изображение конструкции установки представлено на рисунке 1.9.

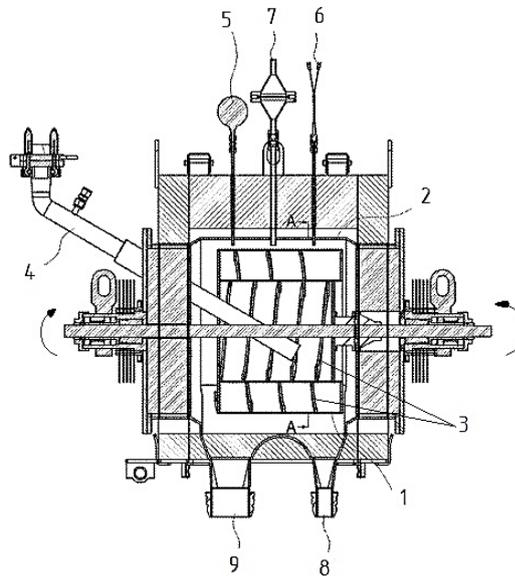


Рисунок 1.9 – Схема высокопроизводительной установки для окисления фрагментированного топлива [61,62]

Сотрудниками НПФ «Сосны» разработана конструкция аппарата-волоксидатора для окислительной обработки фрагментов твэл [63]. Схематичное изображение конструкции установки представлено на рисунке 1.10.

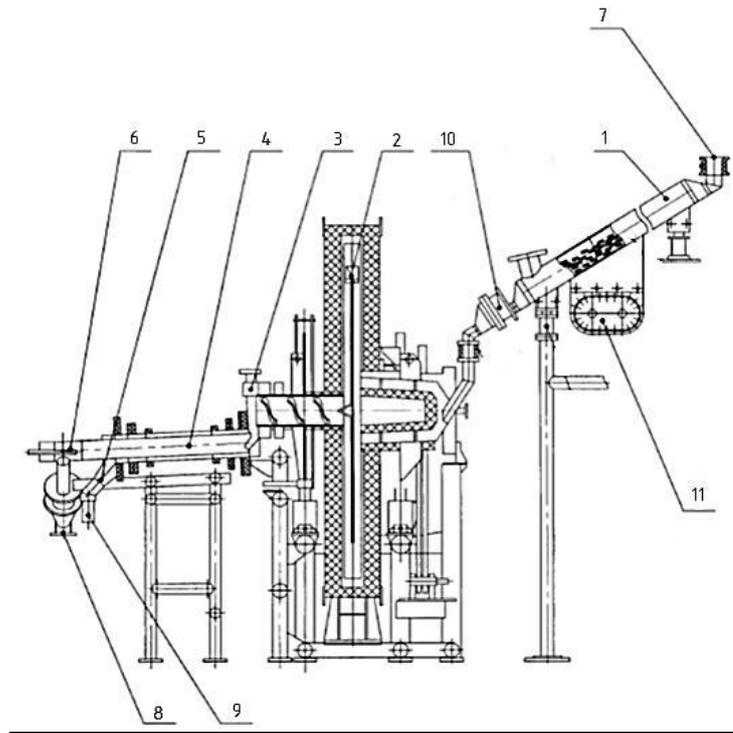


Рисунок 1.10 – Конструкция установки волоксидации [63]

Фрагменты ТВЭЛ загружают в бункер-накопитель (1) через загрузочный патрубок (7). Для выгрузки бункера (1) и поступления материала в барабан-волоксидатор (2) открывают шибер (10), включают вибратор (11) и привод прямого вращения барабана, при этом все фрагменты переходят в барабан-волоксидатор (2). Пространство барабана-волоксидатора (2) снабжено специальными лопастями, расположенными под углом 120° для транспортировки по рабочей зоне установки топливных фрагментов с одновременным механическим воздействием на них.

При «прямом» вращении барабана (2) лопатки захватывают и поднимают топливные фрагменты, которые по достижению некоторого угла поворота барабана падают вниз, обеспечивая при этом значительное динамическое усилие на фрагменты, что способствует высыпанию волоксидированного ОЯТ из оболочек фрагментов и открывает доступ окислительного агента к неволоксидированному топливу.

По окончании процесса для выгрузки смеси волоксидированного ОЯТ и конструкционных материалов барабан переключают на обратное вращение и включают вращение грохота (4), при этом происходит перемещение материала

из барабана-волоксидатора в промежуточный бункер (3), а после на грохот (4) для сепарации порошкообразного материала от конструкционных материалов.

Конструкционные материалы выдают через патрубок (8), а волоксидированный порошок ОЯТ через узел охлаждения (6), где осуществляют охлаждение до 80 °С циркулирующей во внешней рубашке водой и далее через патрубок (9) передают на операцию растворения.

1.5 Существующие способы термохимического окисления

В настоящее время, предложено и осуществлено множество различных вариаций стандартного процесса окислительной обработки топлива. Основная цель этих процессов – высвобождение летучих и среднелетучих компонентов (третий, иод, рутений, РБГ) из топлива в результате разрушения кристаллической структуры керамического топлива.

1.5.1 AIROX-процесс

Один из вариантов процесса окислительной обработки топлива – AIROX-процесс, который используется для переработки отработавшего ядерного топлива легко-водных реакторов [64,65]. Процесс включает фрагментацию ТВЭЛ, перфорацию оболочек фрагментов ТВЭЛ через 25 мм, циклическую термохимическую обработку фрагментов в среде кислорода при температуре 400 °С и водорода в присутствии аргона при температуре 600 °С. В результате происходит полное отделение образованного порошка от оболочек в течение 2 часов, количественное удаление газообразных продуктов деления, в том числе трития, при превращении диоксида урана в октаоксид триурана в результате окислительного процесса, а затем в диоксид урана в результате восстановительного процесса. Образование и отделение порошкообразного продукта происходит в результате разрыва оболочки на стадии окисления в атмосфере кислорода и аргоно-водородной смеси. Разрыв оболочки происходит за счет увеличения на 30 % объема твердофазного продукта внутри фрагмента, что дополнительно увеличивает площадь реакционной поверхности и ускоряет окислительный процесс.

Однако необходимость перфорации оболочек и многократное проведение окислительно-восстановительной обработки оболочки усложняют организацию и аппаратное оформление процесса. Другая большая проблема при реализации указанного процесса – использование водорода для обеспечения отделения твердофазного продукта из оболочки.

1.5.2 Парокарбонатная окислительная обработка

Сотрудниками Горно-химического комбината совместно со специалистами АО «ВНИИНМ» им. Бочвара разработан способ парокарбонатной окислительной обработки фрагментов топлива [66].

Сущность способа состоит в термохимической обработке фрагментов топлива в окислительной атмосфере в две стадии. Первую проводят при температуре $400\div 650$ °С в воздушной среде, дополнительно содержащей углекислый газ в количестве $1\div 4$ об.%, в течение 4 часов. При этом происходит окисление основной массы диоксида урана до октаоксида триурана и удаление преобладающего количества трития, при этом подавляется переход цезия в газовую фазу. Вторую стадию проводят при температуре $350\div 450$ °С в воздушной или обогащенной по кислороду среде, содержащей водяной пар в количестве точки росы парогазовой смеси при температуре $30\div 40$ °С в течение 6 часов, при этом происходит удаление остатков трития по реакциям изотопного обмена. Обе стадии проводят при постоянной или периодической активации реакционной массы путем вибрационного воздействия на фрагмент.

В ходе проведения апробирования технологии обнаружено, что при высокой температуре окислительного процесса происходит уплотнение и спекание полученного твердофазного продукта. Для количественного отделения полученного материала необходима высокая интенсивность механического воздействия на фрагменты, что приводит к истиранию окисленного слоя оболочек. В результате происходит образование тонкодисперсных порошков диоксида циркония, провоцирующих формирование межфазных взвесей на последующем экстракционном переделе радиохимической переработки ОЯТ.

К основным проблемам при реализации указанного способа относятся необходимость получения мелких фрагментов ТВЭЛ и снижение эффективности волоксидации (процесс предварительного окисления ОЯТ при повышенной температуре перед операцией растворения, сопровождающийся удалением в газовую фазу основной массы летучих продуктов деления: радиоактивных благородных газов, соединений иода и трития) при увеличении степени замятия торцов фрагментов ТВЭЛ. Известно, что использование рубки ОТВС устройствами гильотинного типа, как наиболее продуктивного способа фрагментации, неизбежно приводит к деформации сечения среза оболочек и увеличению степени замятия до 30 % и более, тем самым, приводит к запиранию фрагментов ТВЭЛ при волоксидации указанным способом. При этом происходит вздутие оболочки фрагмента в области торцов в результате уплотнения топлива и прекращение поступления реагентов к находящемуся внутри фрагмента материалу. В результате не происходит количественного извлечения твердофазного продукта из оболочки, окислительная трансформация ОЯТ не достигает требуемого уровня, что приводит к неполному высвобождению трития, иода, углерода и РБГ из ОЯТ.

1.5.3 Окислительная обработка топлива в атмосфере диоксида азота

Известен способ двухстадийной окислительной обработки [67], при котором в первой зоне аппарата таблетки на основе диоксида урана подвергают воздействию окислительной смеси, состоящей из кислорода и диоксида азота, при температуре 300÷450 °С. В результате окислительной обработки происходит образование триоксида урана по реакции:



Во второй зоне аппарата при температуре 0÷80 °С происходит регенерация диоксида азота по реакции:



Основной недостаток данного подхода состоит в предварительном извлечении топлива (таблетки диоксида урана) из оболочки механическими/химическими способами, что значительно усложняет процесс переработки. В противном случае протекание процесса в условиях ограничения (оболочкой ТВЭЛ) реакционного объема приводит к уплотнению твердофазного продукта и деформации фрагментов, в результате возникает вздутие оболочки и полное запираание твердофазным продуктом сечения фрагмента, что не позволяет количественно извлекать топливо из оболочки и высвободить летучие компоненты. Способ возможно практически реализовать при интенсивном механическом воздействии на фрагменты, необходимом для предотвращения локального уплотнения порошкообразного материала в оболочке. Однако при увеличении степени замятия торцов фрагментов до 30 % и более делает механическое воздействие неэффективным.

1.6 Предлагаемый способ термохимической обработки фрагментированного ОЯТ

Как указано выше, главными недостатками известных способов окислительной обработки топлива являются высокая температура обработки и сложность аппаратного оформления процесса. Снижение температуры процесса возможно при использовании в качестве окислителя топлива диоксида азота [27,28, 67-69]. В случае использования диоксида азота можно организовать одностадийный процесс термохимической обработки фрагментированного ОЯТ в герметичном аппарате печного типа горизонтального исполнения с периодической активацией реакционного объема путем механического или вибрационного воздействия.

Существующие способы окислительной обработки не предполагают никаких технологических решений по получению окислительной смеси и последующему обращению с отработавшим газовым потоком в части удаления и локализации летучих радиоактивных компонентов, которые высвобождаются в процессе трансформации керамического топлива в порошкообразный материал.

Для решения задачи предварительного извлечения топлива из оболочки и удаления летучих 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. Принципиальная блок-схема предлагаемого комплексного способа термохимической обработки фрагментированного ОЯТ приведена на рисунке 1.11.

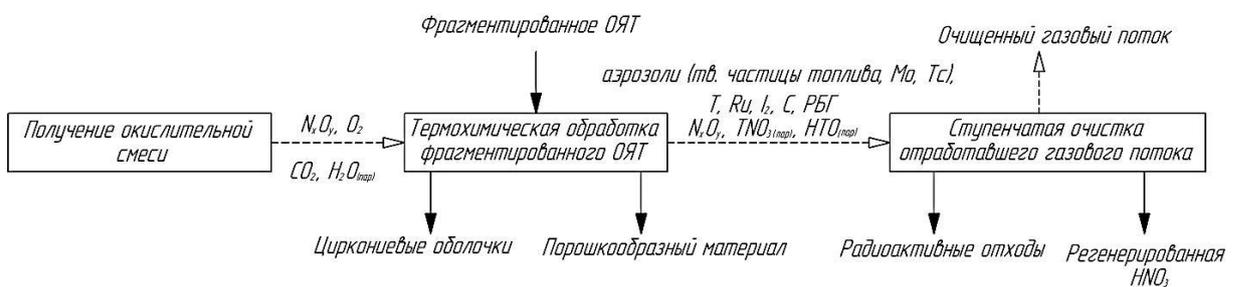


Рисунок 1.11 – Предлагаемый комплексный способ термохимической обработки фрагментированного ОЯТ

Сущность предлагаемого комплексного способа заключается в предварительном получении окислительной смеси, содержащей помимо кислорода, оксиды азота (преимущественно в форме диоксида азота), пригодной для термохимической обработки фрагментированного ОЯТ. Использование диоксида азота совместно с кислородом на операции термохимической обработки позволит увеличить окислительную способность реакционной системы и снизить температуру процесса (в сравнении с процессом окисления топливной композиции исключительно кислородом), что положительно скажется на высвобождении порошкообразного продукта реакции из циркониевой оболочки. Помимо окислительных агентов в состав реакционной системы представляется целесообразным включение диоксида углерода для предотвращения миграции цезия в газовую фазу, а также паров воды, катализирующих процесс трансформации диоксида урана в октаоксид триурана и повышающих степень детритизации топлива.

В процессе термохимической обработки топливных фрагментов окислительной смесью происходит изменение кристаллической структуры и превращение керамического топлива на основе диоксида урана в более реакционноспособный порошкообразный октаоксид триурана с одновременным высвобождением его из циркониевых оболочек непосредственно в ходе протекания процесса. В результате трансформации топливной композиции в порошок создаются благоприятные условия для высвобождения летучих продуктов деления (трития, иода, углерода, рутения, радиоактивных благородных газов). Полнота удаления летучих продуктов деления напрямую зависит от полноты перевода керамического топлива в порошкообразное состояние и отделения образующегося продукта окисления ОЯТ из циркониевых фрагментов.

Отработавший газовый поток с операции термохимической обработки содержит компоненты воздуха, аэрозоли, взвеси, пары тритиевой воды, тритиевую азотную кислоту, соединения изотопов рутения и иода, диоксид углерода и радиоактивные благородные газы. Для локализации радиоактивных компонентов и предотвращения их выделения с газовыми выбросами в окружающую среду необходимо провести многоступенчатую очистку газового потока с фракционированием отдельных компонентов в отдельные технологические потоки и их последующим переводом в безопасные для длительного хранения формы известными способами, например, включение в минералоподобные компаунды, цементирование или остекловывание. В свою очередь, нитрозные газы необходимо доокислить до свободной от трития азотной кислоты с последующим её возвратом в технологическую схему.

При разработке предлагаемого комплексного способа термохимической обработки фрагментов твэл необходимо изучить физико-химические закономерности и определить наиболее подходящих условий протекания следующих процессов:

- термохимической обработки спеченных таблеток диоксида урана в среде кислорода и/или диоксида азота в статических условиях;
- получения окислительной смеси, содержащей диоксид азота;

- низкотемпературной термохимической обработки фрагментов твэл на основе диоксида урана (необлученного и отработавшего ядерного топлива) окислительной смесью на основе диоксида азота;
- очистки отработавшего газового потока после операции окислительной обработки фрагментированного топлива (необлученного и отработавшего ядерного топлива).

Поскольку основным окислительным реагентом является диоксид азота, то необходимо отдельно рассмотреть его физико-химические свойства и методы получения, а также проанализировать известные способы очистки отработавших газовых потоков радиохимических производств.

1.6.1 Физико-химические свойства и способы получения диоксида азота

Диоксид азота – красно-бурый газ, вызывающий коррозию, имеет характерный раздражающий запах [70]. Молекулярный вес 46,01. Температура кипения +21 °С; температура плавления -9,3 °С. При нагревании выше 140 °С начинается заметное разложение диоксида азота на окись азота и кислород, при 620 °С диоксид азота полностью разлагается на элементы. Диоксид азота сильно ядовит. Предельная концентрация диоксида азота в воздухе (в пересчете на N₂O₅) 0,005 мг/л.

Обладает способностью к полимеризации. При атмосферном давлении и температуре 21,5 °С легко сжижается в жидкость красно-бурого цвета. Равновесие между N₂O₄ и NO₂ устанавливается практически мгновенно; прямая и обратная реакции протекают с очень высокими скоростями. В обычных условиях NO₂ существует в равновесии с N₂O₄ (ΔH° димеризации составляет – 57,3 кДж/моль) [71].



Диоксид азота хорошо растворим в концентрированной серной и азотной кислотах. Реагирует с хлоридами, образуя ClNO, с бромиды – BrNO. Щелочи поглощают NO₂ с образованием нитритов и нитратов [72].

Диоксид азота легко растворим в воде с образованием азотной и азотистой кислоты [73]:



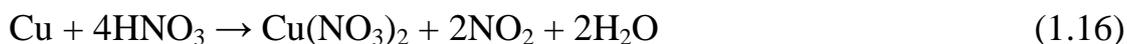
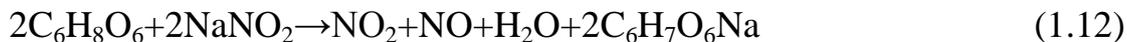
Получение концентрированной азотной кислоты с участием кислорода и воды протекает по следующей реакции:



Продуктами реакции $\text{Me} - \text{NO}_2$ являются нитраты, а также комплексы нитратов с NO_2 .

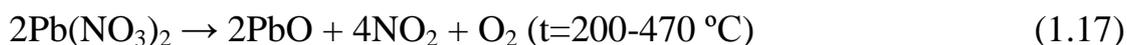


В настоящее время известно большое количество методов лабораторного синтеза диоксида азота [70,74,75]:

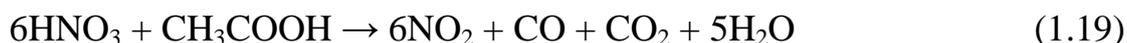


Однако в большинстве из них полученный диоксид азота содержит пары воды.

Получить безводный диоксид азота высокой чистоты можно путем термического разложения обезвоженных нитратов свинца или марганца по реакции [76]:



В работе [77] предложен способ получения диоксида азота, основанный на окислительно-восстановительной реакции взаимодействия азотной и уксусной кислоты:



Реакция протекает в растворе концентрированной серной кислоты, которая является дегидратирующим агентом, который препятствует попаданию воды в газовую фазу, в результате чего может быть получен безводный диоксид азота.

Альтернативным способом получения диоксида азота служит процесс каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот [78].



В качестве каталитически активного компонента твердофазного катализатора используют платину. Процесс проводят в динамическом режиме в насадочном аппарате колонного типа путем пропускания раствора смеси кислот через слой платиносодержащего катализатора при температуре $75 \div 85$ °С. Время контакта раствора кислот с катализатором $7 \div 12$ минут.

Способ достаточно прост и универсален для получения газового потока, содержащего одновременно окисляющий и карбонизирующий компонент. Также к достоинствам данного способа можно отнести простоту аппаратного оформления процесса и использование традиционных для радиохимических производств реагентов.

Использование платиносодержащего катализатора с высокой химической и механической устойчивостью в агрессивных средах позволит получать при разложении смеси азотной и щавелевой кислот окислительную смесь постоянного состава в непрерывном режиме. Платиносодержащие катализаторы, пригодные для использования в агрессивных средах, представляют собой, как правило, инертные носители (оксиды алюминия и кремния, термостойкие волокнистые материалы) с нанесенными на них в мелкодисперсном состоянии металлами платиновой группы.

Платина, в силу особенности своих физико-химических свойств, является наиболее востребованным каталитически активным компонентом в азотнокислых средах. Обращение с дорогостоящими компонентами катализатора – металлами платиновой группы, при отсутствии альтернативы пред-

полагает их рациональное использование с тенденцией к минимизации содержания, увеличению кроющей способности, дисперсности кристаллитов, прочности и долговечности получаемых покрытий.

В последнее время тенденции в производстве катализаторов направлены на производство биметаллических катализаторов, в которых содержание металла платиновой группы снижено до уровня менее 0,1 масс %. Для этих целей применяют металлизацию поверхности носителя двухкомпонентной системой, состоящей из неблагородного металла (цирконий или титан) и металла платиновой группы (платина, палладий). За счет вовлечения неблагородного металла (циркония, титана) в каталитический акт достигнуто увеличение каталитической активности поверхности, полученной бинарной кристаллической структуры [79].

В свою очередь в реакциях окисления в качестве катализаторов возможно использование оксидов переходных металлов, таких как Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 и другие. В работе [80] установлено, что биметаллический катализатор, содержащий оксид металла переменной валентности, обладает более высокой активностью, эффективностью и механической устойчивостью. Применение данного вида катализатора позволит интенсифицировать процесс разложения смеси азотной и щавелевой кислот, а также повысить полноту деградации компонентов, и тем самым выход диоксида азота.

Совокупность указанных признаков позволяет сделать вывод о возможности получения окислительной смеси, пригодной для использования на операции термохимической обработки топливных фрагментов путем разложения смеси азотной и щавелевой кислот на каталитически активной насадке.

1.6.2 Способы очистки газовых выбросов радиохимических производств

Существующая в настоящее время практика переработки ядерного топлива приводит к сбросу в окружающую среду, по существу, всего углерода-14, трития, части иода-129 и рутения-106, а также РБГ. По мере

расширения программ по ядерной энергетике количество этих долгоживущих изотопов в окружающей среде будет возрастать.

Пределы выброса газообразных радионуклидов установлены в большинстве стран в соответствии с рекомендациями Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ). Они отличаются между собой в зависимости от таких факторов, как состав газообразных отходов и характеристики окружающей среды, в которую производится выброс.

В настоящее время разработаны различные методы улавливания радиоактивного иода из газовых выбросов. Существует два основных метода для удержания газообразного радиоактивного иода: жидкостный процесс и улавливание иода на твердых сорбентах.

На некоторых действующих заводах по переработке ядерного топлива используется технология щелочных скрубберов с улавливанием иода в растворе. Обычно рекомендуется использовать абсорбционные колонны для создания достаточного времени контакта. Для улучшения качества удаления иода возможна добавка в раствор поглотителя восстановителя (например, тиосульфата натрия).

Данный подход не позволяет эффективно удалять органические иодистые соединения. Общий коэффициент очистки обычно менее ста. Другим отрицательным моментом является относительно большое количество отходов [81].

Для удаления радиоактивного иода из газообразных выбросов заводов по переработке топлива в некоторых странах применяются металлообменные цеолиты, а также аморфные вещества кремниевой кислоты, импрегнированные азотнокислым серебром [82]. Твердые сорбенты показали свою эффективность для удаления элементарного и органического иода в случаях пропускания через них газообразных выбросов при температуре до 150 °С.

Решение проблемы выделения и утилизации трития из газовых выбросов радиохимических производств представляет повышенный интерес. Специалистами РХТУ им. Менделеева разработан способ [83] глубокой очистки газовых выбросов от трития предприятий атомной отрасли. В основе

способа лежит многократное повторение в противоточной колонне, заполненной насадкой, процесса фазового изотопного обмена между жидкой водой и парами тритиевой воды. В результате чего тритий, первоначально содержащийся в паре, переходит в жидкую фазу, которую выводят из технологической схемы и утилизируют. Подход позволяет очистить газовые выбросы от трития, но в то же время создает дополнительные трудности в части обращения с тритийсодержащими жидкими потоками.

Сотрудниками Радиевого института им. В.Г. Хлопина разработан комплексный подход для очистки отработанного газового потока с операции растворения фрагментов топлива [84]. Способ включает улавливание газового потока, содержащего аэрозоль и пыль, нитрозные газы, радиоид и радиоактивные благородные газы (РБГ), в котором улавливание каждого компонента является подготовительной операцией для выделения последующего. Способ позволяет вместе с высокой очисткой газового потока регенерировать азотную кислоту путем окисления нитрозных газов. Наличие трития в регенерированной азотной кислоте позволяет использовать ее только на операции растворения топлива. Подход не в полной мере решает проблему миграция трития по технологической схеме, что создает дополнительные трудности при обращении с жидкими отходами.

В рамках проекта «Прорыв» разрабатывается многоступенчатая система очистки газового потока с операции волоксидации фрагментов топлива в воздушной атмосфере и предлагается следующая концептуальная схема: насадочный фильтр, металлотканевый фильтр, НЕРА-фильтр, узел улавливания рутения, адсорбер для улавливания иода, узел для доокисления и улавливания трития, узел улавливания $^{14}\text{CO}_2$. Заявляемая эффективность улавливания целевых компонентов на каждой операции не ниже 99 % [85].

При разработке системы газоочистки необходимо проверить и адаптировать уже отработанные отдельные технические решения на предмет их применимости для решения задач обращения с отработавшим газом потоком

операции термохимической обработки фрагментов топлива в атмосфере, содержащей оксиды азота.

1.7 Выводы к главе 1

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 области переработки ОЯТ показал, что используемая в настоящее время гидрометаллургическая технология переработки ОЯТ при всех ее достоинствах обладает рядом недостатков, среди которых – образование значительного количества жидких радиоактивных отходов и миграция трития по технологической схеме. Решение этой проблемы должно быть сведено к поиску альтернативных вариантов переработки отработавшего ядерного топлива, включающих комбинацию неводных способов подготовки топлива и последующей радиохимической переработки полученного продукта.

2. В качестве одного из предпочтительных вариантов подготовки фрагментированного топлива на основе диоксида урана к гидрометаллургической переработке различные исследователи рассматривают его предварительную обработку окислительными агентами. При окислительной обработке топлива на основе диоксида урана происходит трансформация керамической структуры с образованием порошкообразного материала с преобладающим содержанием октаоксида триурана. Скорость и полнота трансформации зависят от температуры, влажности окислительного агента, наличия примесных элементов и времени выдержки топлива, присутствия в составе газовой фазы дополнительного окислителя диоксида азота и вида твердого материала (порошок, спеченная таблетка, отработавшее топливо).

3. Проанализировав конструкционные особенности предлагаемых аппаратов для окислительной обработки фрагментов топлива можно заключить, что процесс подготовки топлива можно организовать в горизонтальном

аппарате печного типа, в котором должно быть обеспечено механическое воздействие на ТВЭЛ, способствующее высвобождению топлива из оболочки и формированию отдельных потоков порошкообразного материала и циркониевых оболочек.

4. Большинство известных неводных способов предварительного извлечения ОЯТ из оболочки, одновременно обеспечивающих полноту удаления из топлива летучих радиоактивных компонентов перед гидрометаллургическими стадиями процесса переработки, промышленно не освоены. Способы, основанные на высокотемпературной окислительной обработке топлива в кислородсодержащей среде, характеризуются сложностью аппаратного оформления, многостадийностью процесса и требуют обеспечения повышенных мер безопасности в случае использования водорода. В качестве одного из возможных вариантов предварительной подготовки оболочечного топлива на основе диоксида урана к радиохимической переработке может быть рассмотрен способ низкотемпературной термохимической обработки фрагментов ТВЭЛ с использованием дополнительного окислительного агента – диоксида азота.

5. В настоящее время известно большое количество методов лабораторного синтеза диоксида азота, однако применимость их в промышленном масштабе ограничена по ряду технических причин. В качестве наиболее предпочтительного способа получения газового потока, содержащего диоксид азота, может быть рассмотрен процесс разложения смеси азотной и щавелевой кислот на биметаллическом платиносодержащем катализаторе. Важная особенность данного процесса заключается в получении газового потока, одновременно состоящего из окислительного и карбонизирующего компонента.

6. Существующие способы очистки отработанного газового потока от радиоактивных компонентов с различных переделов радиохимических производств весьма трудоемки и не в полном объеме решают проблемы ми-

грации радиоактивных веществ в окружающую среду. Важно организовать систему газоочистки так, чтобы радиоактивные компоненты были полностью сконцентрированы и локализованы в отдельные технологические потоки, а азотсодержащие продукты использованы для получения азотной кислоты в бестритиевой форме.

7. Обзор существующих разработок свидетельствует о необходимости рассмотрения процесса низкотемпературной 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 $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$;
- очистки отработавшего газового потока после операции окислительной обработки фрагментированного топлива (необлученного и отработавшего ядерного топлива).

ГЛАВА 2. Методическая часть

В настоящей главе представлены используемые материалы и реагенты, приведены методики подготовки каталитически активных насадок и фрагментов топлива, а также методы аналитического контроля технологических продуктов.

2.1 Материалы и реагенты

Для проведения экспериментов использовали:

- фрагмент твэл (керамические таблетки) производства ПАО «НЗХК» со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000 с массовой долей урана-235 не более 0,72 мас.%;
- фрагмент ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС с выгоранием 51,86 ГВт·сут./т урана после 10-летней выдержки;
- тетраоксид азота ТУ 113-03-11-88;
- азотную кислоту марки «ос.ч.» по ГОСТ 11125-84;
- щавелевую кислоту марки «х.ч.» по ГОСТ 22180-76;
- силикагель марки АСКГ по ГОСТ 3956-76;
- γ -оксид алюминия, марки АОА-1 по ГОСТ 8136-85;
- сорбент ВП 1-АП ОСТ 955.291-86;
- тетрагидрохлорид циркония ТУ 6-09-5036-82;
- хлорокись циркония ТУ 6-09-3677-74.

2.2. Аналитическое сопровождение экспериментов

Аналитическое сопровождение осуществляли в соответствии с методиками, принятыми на ФГУП «ГХК» [86-93].

Анализ состава полученного порошка выполняли гравиметрическим методом [86]. Фазовый состав получаемых материалов определяли с помощью дифрактометра ДРОН 4-07.

Измерение концентрации урана и азотной кислоты выполняли кондуктометрическим титрованием [87,88].

Измерение концентрации щавелевой кислоты выполняли титрованием с перманганатом калия согласно [89].

Содержание углекислого газа в газовом потоке определяли с помощью хроматографа «Газохром - 2000» и газоанализатора «ВТИ-2» [90].

Определение содержания трития выполняли методом бета-спектрометрии с помощью жидкосцинтилляционного спектрометрического комплекса типа СКС [91].

Определение содержания Cs-137 и I-129 выполняли методом гамма-спектрометрии [92,93] с помощью спектрометрического комплекса СКС-07П-Г7 «Кондор».

2.2.1 Методика подготовки материала к рентгенофазовому анализу

Подготовку материала к определению фазового состава проводили двумя способами.

По первому способу – квартованию – высыпали полученный порошок «горкой» на плоскую горизонтальную поверхность и далее выравнивали слой порошка в форме круга или квадрата. Затем этот слой разделяли на четыре равные части (на четыре сектора или – диагоналями квадрата – на четыре треугольника), отбирали две противоположные части, смешивали их и при необходимости повторяли квартование. Деление и сокращение продолжали до получения требуемой массы вещества, необходимой для фазового анализа.

По второму способу пробу порошка отбирали следующим образом: небольшое количество исследуемого порошка (около 10 г) тщательно перемешивали шпателем на стекле, затем образовывали из него бороздку длиной 7÷8 см, которую разделяли в поперечном направлении на 7÷8 равных частей. Каждую четную часть удаляли, а остатки сокращали таким же способом до тех пор, пока не получали 1 г материала. Из полученной пробы отбирали минимальное количество порошка для исследования фазового состава.

2.2.2 Методика определения содержания оксидов азота в газовом потоке

Сущность метода состоит в потенциометрическом измерении содержания нитрат-ионов, образующихся в результате взаимодействия диоксида азота со щелочью, с помощью ионоселективного электрода [94,95]. Для определения содержания оксидов азота в газовом потоке был собран лабораторный стенд (рисунок 2.1). Стенд включает в себя два последовательно соединенных барботера (1), (2) и колонну (3), заполненную CrO_3 . В барботерах предусмотрены патрубки для вставки ионоселективных электродов (4) и (4') и электродов сравнения (5) и (5'). Установка оснащена датчиками (6) и (7) для контроля расхода газового потока.

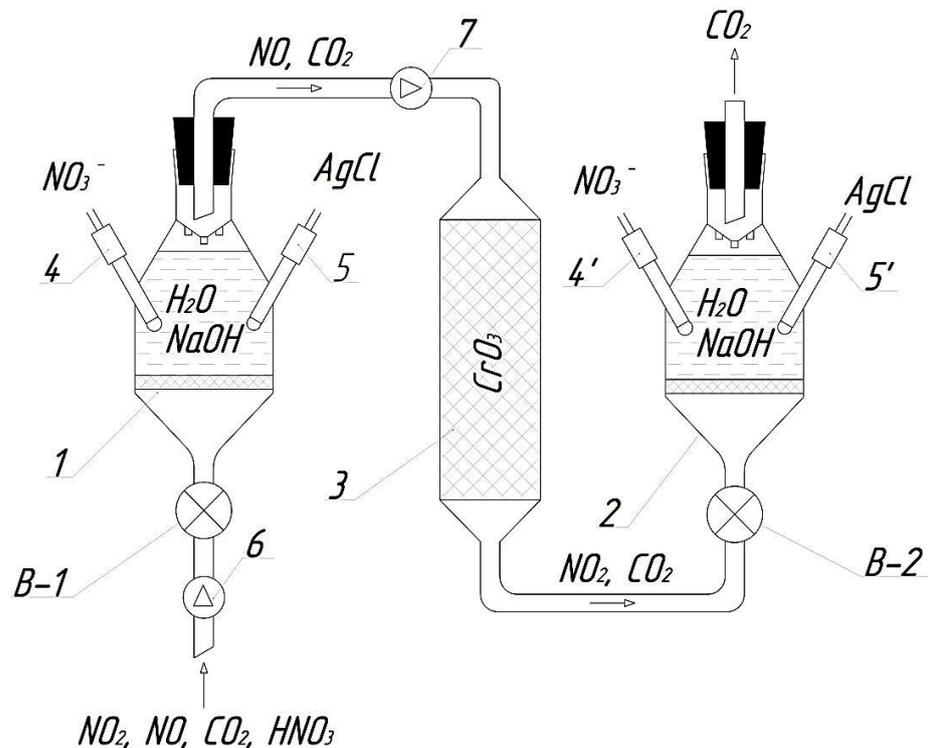


Рисунок 2.1 – Схема лабораторного стенда для определения содержания оксидов азота

1,2 – барботеры, заполненные раствором щелочи; 3 – насадочная колонна; 4,4' – ионоселективный электрод; 5,5' – электрод сравнения; 6,7 – поплавковые расходомеры; В-1, В-2 – запорные вентили

Предварительно проводили калибровку ионоселективного электрода с использованием калибровочных растворов в соответствии с паспортными

значениями. Заполняли барботеры (1) и (2) слабым раствором щелочи (0,04÷0,4 г/л). После проведения подготовительных мероприятий газовый поток, выходящий с узла газоподготовки, направляли на стенд для определения содержания оксидов азота в потоке.

По показаниям расходомера (6) определяли объем газового потока ($V_{\text{газ. потока}}$), поступающего в барботер (1), за промежуток времени t_i . Одновременно с этим фиксировали показания ионоселективного электрода (4). Используя градуировочный график электрода (4), определяли концентрацию нитрат-ионов в растворе барботера (1).

По формуле (2.1) находили количество нитрат-иона ($n_{\text{NO}_3^-}$) в растворе.

$$n_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{NO}_3^-} \times V_{\text{р-ра барботера}} \quad (2.1)$$

где $C_{\text{NO}_3^-}$ – содержание нитрат иона в растворе; моль/л, $V_{\text{р-ра барботера}}$ – объем барботера, л.

При условии, что $n_{\text{NO}_3^-} = n_{\text{NO}_2}$, находили объем диоксида азота (V_{NO_2}) в газовом потоке за промежуток t_i по формуле (2.2):

$$V_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2} \times V_m \quad (2.2)$$

где $V_m=22,4$ л/моль. Далее определяли объемную долю (v_{NO_2}) диоксида азота в газовом потоке по формуле (2.3):

$$v_{\text{NO}_2} = V_{\text{NO}_2} / V_{\text{газ. потока}} \quad (2.3)$$

где $V_{\text{газ. потока}}$ – объем газового потока по расходомеру (7) за промежуток времени t_i .

Параллельно по показаниям расходомера (7) определяли объем газового потока, поступающего в барботер (2) за промежуток времени t_i , и фиксировали показания ионоселективного электрода (4'). Используя градуировочный график электрода (4'), определяли концентрацию нитрат-ионов в растворе барботера (2) при условии, что $n_{\text{NO}} = n_{\text{NO}_3^-}$. Аналогично по уравнению 2.2 определяли объем монооксида азота, объемную долю монооксида азота (v_{NO}) в газовом потоке по формуле (2.4):

$$v_{\text{NO}} = V_{\text{NO}} / V_{\text{газ. потока}} \quad (2.4)$$

После этого находили объемную долю углекислого газа в газовом потоке по формуле (2.5):

$$V_{\text{CO}_2} = 1 - V_{\text{NO}_2} - V_{\text{NO}} \quad (2.5)$$

2.3 Получение катализатора

Использование катализатора необходимо для активации реакции восстановления азотной кислоты на стадии получения газового потока и очистки отработавшего газового потока, а также для увеличения окислительной активности газового потока, подаваемого на операцию термохимического окисления.

Использование платины в качестве активного компонента обусловлено её наибольшей каталитической активностью по сравнению с другими платиноидами.

2.3.1 Методика приготовления катализатора Pt/ВП 1-АП

Для равномерного распределения активного компонента на поверхности носителя нанесение платины провели путем ступенчатой пропитки предварительно просушенного сорбента ВП 1-АП (гранулометрического состава $0,5 \div 0,8$ мм) платиносодержащим раствором (концентрация платины 100 мг/л) при массовом соотношении Т:Ж=1,3:1, температуре 80 °С и при интенсивном перемешивании в несколько стадий. После каждой стадии пропитки проводили сушку катализатора при температуре $100 \div 110$ °С. Высушенный катализатор прокалили при температуре $180 \div 200$ °С в среде аргона [96].

2.3.2 Методика приготовления катализатора Pt/ZrO₂/АСКГ

Навеску тетрахлорида циркония растворили в этиловом спирте. Полученным раствором пропитали предварительно высушенный силикагель АСКГ (гранулометрического состава $0,3 \div 0,5$ мм) с последующей сушкой при температуре $100 \div 110$ °С. Для получения тонкодисперсного слоя металлического циркония пропитанный и высушенный силикагель смешали с избытком мелкодисперсного цинка (пылью), выполняющего роль металла-восстановителя. Полученную смесь загрузили в трубчатую печь для термохимического восстановления, прокалили при температуре 700 °С в течение

1,5 часов в токе аргона. Далее прокаленный силикагель с нанесенным слоем металлического циркония промыли последовательно раствором азотной кислоты (130 г/л) и дистиллятом, высушили.

Для равномерного распределения активного компонента на поверхности носителя нанесение платины провели путем ступенчатой пропитки силикагеля АСКГ с ранее нанесенным слоем металлического циркония слабокислым платиносодержащим раствором (концентрация платины 100 мг/л) при массовом соотношении Т:Ж=1,3:1, температуре 80 °С и при интенсивном перемешивании в несколько стадий. После каждой стадии пропитки проводили сушку катализатора при температуре 100÷110 °С. Высушенный катализатор прокалили при температуре 450 °С в среде аргона [79].

2.3.3 Методика приготовления катализатора Pt/Cr₂O₃/ZrO₂

Для приготовления носителя – гидроксида циркония, использовали водный раствор ZrOCl₂•8H₂O, к которому приливали 2,5 % раствор NH₄OH до pH=9. Осадок фильтровали и промывали деионизированной водой до достижения pH промывных растворов не менее 7. Полученный осадок сушили при температуре 110 °С с получением Zr(OH)₄. Гидроксид циркония (IV) пропитывали водным раствором нитрата хрома (III) Cr(NO₃)₃•9H₂O. Полученный осадок прокаливали при 600 °С в течение 3 ч в атмосфере воздуха [80].

Для равномерного распределения активного компонента на поверхности носителя нанесение платины провели путем ступенчатой пропитки осадка с ранее нанесенным слоем металлического хрома слабокислым платиносодержащим раствором (концентрация платины 100 мг/л) при массовом соотношении Т:Ж=1,3:1, температуре 80 °С и интенсивном перемешивании в несколько стадий. После каждой стадии проводили сушку катализатора при температуре 100÷110 °С. Высушенный катализатор прокалили при температуре 450 °С в среде аргона.

В результате синтезирован материал с развитой каталитически активной поверхностью и крупностью частиц 0,8÷1,2 мм (рисунок 2.2). Массовое содер-

жание платины в катализаторе составило $0,3 \div 0,5$ %, содержание хрома – $8 \div 10$ %.

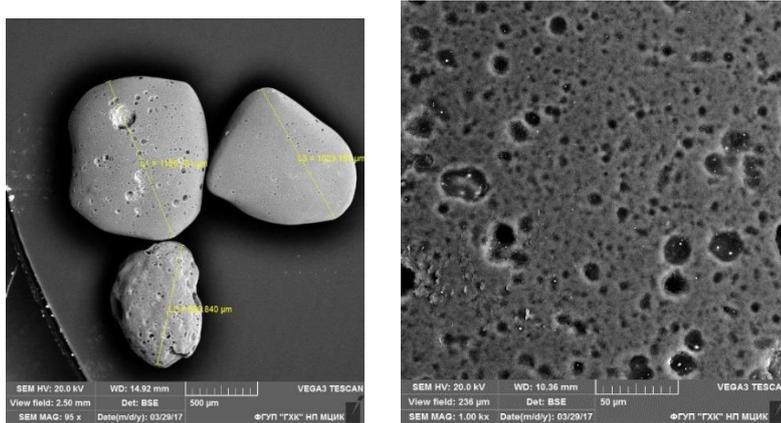


Рисунок 2.2 – Крупность и поверхность частиц каталитической насадки Pt/Cr₂O₃/ZrO₂

2.4 Методика подготовки фрагментов оболочечного топлива

Для проведения экспериментов по термохимическому окислению оболочечного топлива на основе диоксида урана подготовили партию фрагментов различной длины. Фрагментацию проводили путем рубки необлученного ТВЭЛ с помощью пневматических ножниц (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Ножницы пневматические

Рубку необлученных ТВЭЛ провели на фрагменты длиной 25 мм, 33мм, 55 мм и 65 мм с последующей сортировкой нарубленных фрагментов по сечению замятия.

В качестве критерия величины замятия фрагментов приняли величину овальности – отклонение от округлости, при котором реальный профиль (сечение) представляет собой овалообразную фигуру, наибольший и наимень-

ший диаметры которой находятся во взаимноперпендикулярных направлениях на границе реза (рисунок 2.4).

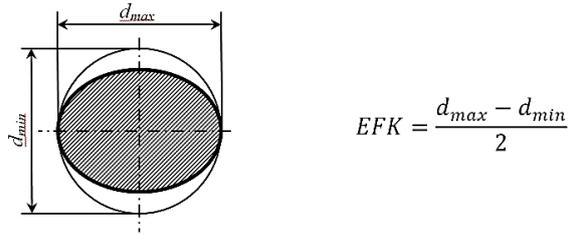


Рисунок 2.4– Определение овальности сечения фрагмента

2.5 Методика приготовления сорбента для улавливания молекулярного иода

При изготовлении сорбента для улавливания иода в качестве носителя использовали γ - Al_2O_3 , который пропитывали раствором азотнокислого серебра. Пропитку осуществили азотнокислым раствором серебра (серебро $30 \div 35$ г/л, азотная кислота $300 \div 320$ г/л) в несколько стадий, каждая из которых представляла собой процесс равномерного увлажнения носителя и последующую его сушку. Сушку сорбента провели ступенчато в диапазоне температур от 60 до 120 °С для обеспечения равномерного распределения активного агента на поверхности пор и удаления влаги. После насыщения носителя содержание активного агента (серебра) составило $45,7$ мг/г, удельная поверхность полученного сорбента – не менее 200 м²/г.

2.6 Выводы к главе 2

1. При проведении исследовательских работ в качестве исходных материалов использовали: имитатор твэла, керамические таблетки производства НЗХК и фрагмент ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС; в качестве каталитически активных насадок использовали Pt/ZrO₂/АСКГ, Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ и Pt/ВП 1-АП, в качестве сорбента для улавливания иода использовали Ag/ γ -Al₂O₃.

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

ГЛАВА 3. Исследование процесса окисления таблеток UO_2 кислородом и диоксидом азота

Настоящая глава посвящена изучению физико-химических закономерностей процесса термохимического окисления таблеток UO_2 с использованием в качестве окислителей кислорода и диоксида азота.

В основу процесса термохимического окисления заложена способность диоксида урана при температуре выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ переходить в октаоксид триурана. Окисление происходит с изменением кубической кристаллической решетки UO_2 сначала в гранецентрированную тетрагональную решетку U_3O_7 , а затем – в орторомбическую U_3O_8 [57].

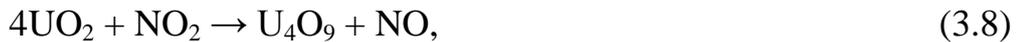


Перевод диоксида урана в октаоксид триурана позволяет получить более реакционноспособную форму урана, при этом в процессе окислительной обработки топлива происходит разрушение структуры таблетки с образованием мелкодисперсного порошка со значительно большей удельной поверхностью.

3.1 Термодинамический анализ процессов взаимодействия диоксида урана с кислородом и диоксидом азота

С целью выяснения возможности протекания реакции окисления диоксида урана с получением в качестве продукта реакции октаоксида триурана, промежуточных оксидов урана, оксида урана (VI) и нитрата уранила, нами проведен термодинамический расчет процессов получения указанных веществ при взаимодействии диоксида урана с кислородом и диоксидом азота и проведены исследования наиболее вероятных процессов.





Любая реакция или процесс сопровождаются изменением свободной энергии системы (энергии Гиббса), которая определяет способность системы к ее развитию при заданных условиях. Определение влияния температуры на изменение энергии Гиббса проводили по уравнению Улиха (3.11), вычисление константы равновесия по уравнению (3.12) [97].

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - \Delta C_{p,298} \cdot T_f(T) \quad (3.11)$$

$$\ln K_p = -\Delta G_T^\circ / RT \quad (3.12)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) в системе; $\Delta H_{f,298}^\circ$ – стандартный тепловой эффект реакции; ΔS_{298}° – изменение стандартных абсолютных энтропий участников реакции при температуре T; ΔC_p – изменение теплоемкости веществ; K_p – константа равновесия реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Расчет ΔG_T и K_p для реакций (3.2-3.5) проводили в температурном диапазоне 623÷873 К, по справочным значениям $\Delta H_{f,298}^\circ$, ΔS_{298}° и ΔC_p [98]. Выбор заявленного диапазона температур обусловлен тем, что согласно литературным данным полный переход диоксида урана в октаоксид триурана при окислении кислородом возможен только при температуре более 623 К, а при температуре выше 873 К процесс окисления проходит много медленнее и не представляет практической значимости [40-42]. Значения термодинамических параметров исходных и конечных веществ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Термодинамические параметры соединений для расчета процесса окисления диоксида урана

| Вещество | ΔH_{298}° , кДж/моль | S_{298}° , Дж/моль·К | C_p , Дж/моль·К |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| UO_2 (тв) | -1085,0 | 77,1 | 63,6 |
| O_2 (г) | 0 | 205 | 29,36 |
| NO_2 (г) | 33,5 | 240,2 | 37,5 |

| Вещество | ΔH°_{298} , кДж/моль | S°_{298} , Дж/моль·К | C_p , Дж/моль·К |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| U_3O_7 (тв) | -3429,6 | 250,7 | 215,5 |
| NO (г) | 90,3 | 210,6 | 29,9 |
| U_4O_9 (тв.) | -4518,7 | 334,7 | 293,8 |
| U_3O_8 (тв.) | -3577,3 | 282,7 | 238,1 |
| UO_3 (тв) | -1223,8 | 98,8 | 84,5 |
| $UO_2(NO_3)_2$ (тв.) | -1350,9 | 249,8 | 321,8 |

Значения энергии Гиббса для реакций 3.2-3.5, рассчитанные по уравнению Улиха (3.11), представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Энергия Гиббса для процессов взаимодействия UO_2 с O_2

| Реакция | ΔG , кДж/моль | | | | | |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 623 | 673 | 723 | 773 | 823 | 873 |
| $3UO_2$ (тв) + O_2 (г) \rightarrow U_3O_8 (тв) | -229,0 | -222,0 | -215,1 | -208,3 | -201,2 | -194,7 |
| $3UO_2$ (тв) + $1/2O_2$ (г) \rightarrow U_3O_7 (тв) | -124,2 | -120,4 | -116,7 | -113,0 | -109,3 | -105,7 |
| $4UO_2$ (тв) + $1/2O_2$ (г) \rightarrow U_4O_9 (тв) | -134,6 | -131,7 | -128,9 | -126,3 | -123,7 | -121,2 |
| UO_2 (тв) + $1/2O_2$ (г) \rightarrow UO_3 (тв) | -89,3 | -85,5 | -81,7 | -78,0 | -74,2 | -70,5 |

На рисунках 3.1 и 3.2 приведены результаты расчетов зависимости ΔG_T и $\ln K_p$ от температуры для процессов взаимодействия UO_2 с O_2 , протекающих с образованием в качестве основных продуктов реакции: U_3O_8 , U_3O_7 , U_4O_9 и UO_3 .

Расчет ΔG_T и K_p для реакций 3.6-3.10 проводили в температурном диапазоне 573÷673 К. Нижнее значение выбранного диапазона обусловлено тем, что при температуре менее 573 К возможно образование нитратных форм урана ($NO[UO_2(NO_3)_3]$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot NO_2$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), которые в дальнейшем при нагревании преимущественно образуют фазу триоксида урана [30,99,100].

Обоснование верхней границы температурного диапазона представлено в работах [29,67], в которых указано, что переход диоксида урана в октаоксид триурана при воздействии диоксида азота возможен при температуре от 573 К до 673 К.

Рисунок 3.1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для процессов взаимодействия UO_2 с O_2

Рисунок 3.2 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для процессов взаимодействия UO_2 с O_2

Расчет ΔG_T и K_p для реакций 3.6-3.10 проводили в температурном диапазоне 573÷673 К. Нижнее значение выбранного диапазона обусловлено тем, что

при температуре менее 573 К возможно образование нитратных форм урана ($\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NO}_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), которые в дальнейшем при нагревании преимущественно образуют фазу триоксида урана [30,99,100]. Обоснование верхней границы температурного диапазона представлено в работах [29,67], в которых указано, что переход диоксида урана в октаоксид триурана при воздействии диоксида азота возможен при температуре от 573 К до 673 К.

Значения энергии Гиббса для реакций 3.6-3.10, рассчитанные по уравнению Улиха (3.11), представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Энергия Гиббса при различных температурах для процессов взаимодействия UO_2 с NO_2

| Реакция | ΔG кДж/моль | | | | |
|--|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 573 | 603 | 623 | 643 | 673 |
| $3\text{UO}_2(\text{ТВ}) + 2\text{NO}_2(\text{Г}) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8(\text{ТВ}) + 2\text{NO}(\text{Г})$ | -207,4 | -207,8 | -208,2 | -208,5 | -209,0 |
| $3\text{UO}_2(\text{ТВ}) + \text{NO}_2(\text{Г}) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7(\text{ТВ}) + \text{NO}(\text{Г})$ | -113,7 | -113,7 | -113,7 | -113,8 | -113,9 |
| $4\text{UO}_2(\text{ТВ}) + \text{NO}_2(\text{Г}) \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9(\text{ТВ}) + \text{NO}(\text{Г})$ | -123,2 | -123,7 | -124,1 | -124,5 | -125,3 |
| $\text{UO}_2(\text{ТВ}) + \text{NO}_2(\text{Г}) \rightarrow \text{UO}_3(\text{ТВ}) + \text{NO}(\text{Г})$ | -78,8 | -78,8 | -78,9 | -78,97 | -79,0 |
| $\text{UO}_2(\text{ТВ}) + 4\text{NO}_2(\text{Г}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТВ}) + 2\text{NO}(\text{Г})$ | -25,8 | -18,2 | -13,3 | -8,5 | -1,5 |

Присутствие кислорода в системе позволяет регенерировать окислительный агент – диоксид азота по реакции (3.13):



Возможно протекание побочных реакций полимеризации (3.14) и (3.15) с образованием оксида азота (III) и тетраоксида азота, однако, при температурах выше 100 °С указанные оксиды количественно разлагаются до моно и диоксида азота.



На рисунках 3.3 и 3.4 приведены результаты расчетов зависимости ΔG_T и $\ln K_p$ от температуры для взаимодействия UO_2 с NO_2 , протекающих с

образованием в качестве основных продуктов реакции: U_3O_8 , U_3O_7 , U_4O_9 , UO_3 и $UO_2(NO_3)_2$.

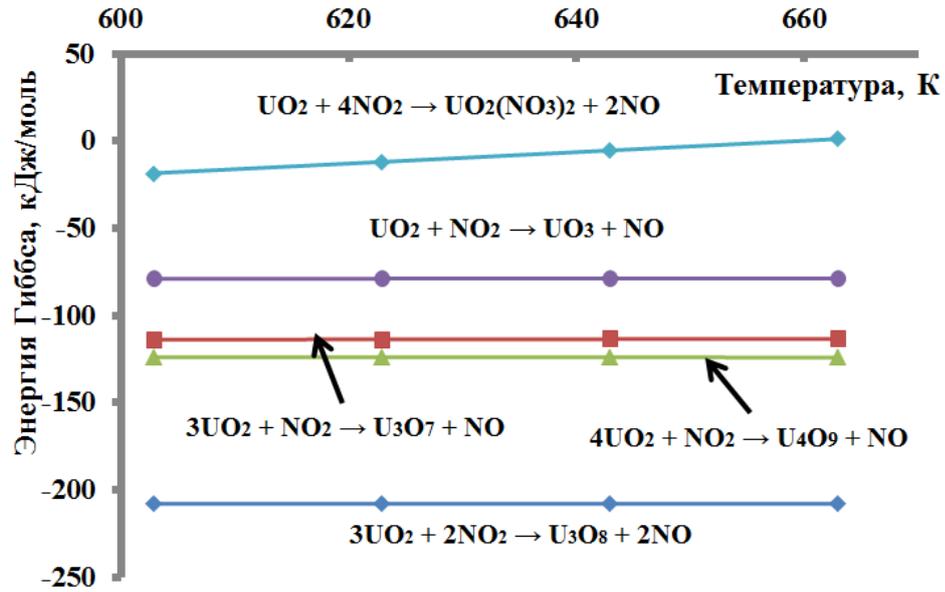


Рисунок 3.3 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для процессов взаимодействия UO_2 с NO_2

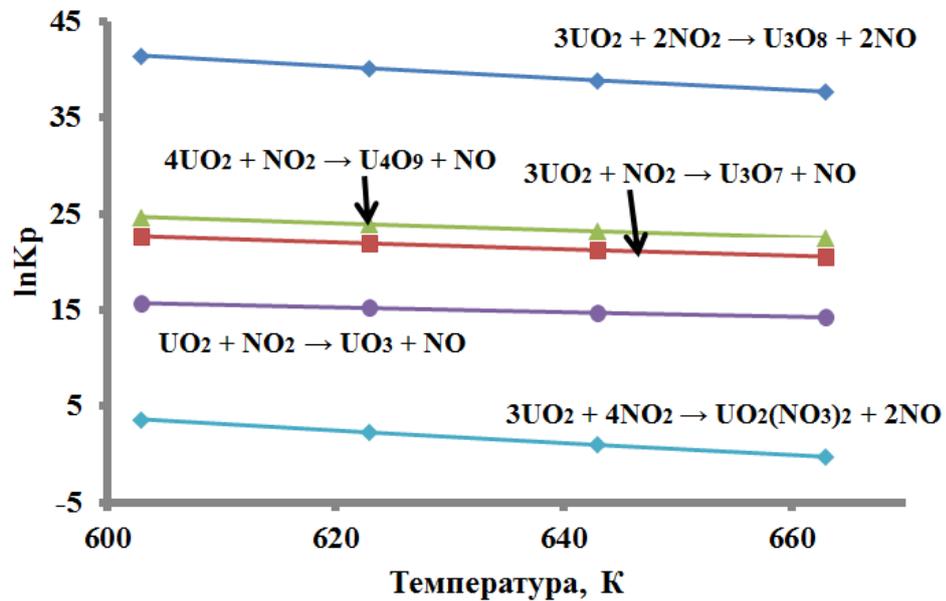


Рисунок 3.4 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для процессов взаимодействия UO_2 с NO_2

Все рассмотренные реакции образования оксидов урана (3.2-3.9) термодинамически весьма вероятны во всем исследуемом температурном диапазоне, о чем свидетельствуют значения $\Delta G_T \ll 0$. При этом в обоих случаях наиболее предпочтительно образование в качестве продукта реак-

ции октаоксида триурана ($\Delta G_{U_3O_8} < \Delta G_{U_4O_9} < \Delta G_{U_3O_7} < \Delta G_{UO_3} < \Delta G_{UO_2(NO_2)_2}$). Образование нитратной формы урана (VI) в рассматриваемом температурном диапазоне маловероятно, о чем свидетельствует ΔG_T близкое к положительному значению. Из зависимостей, приведенных на рисунках 3.1 и 3.3, видно, что повышение температуры не оказывает существенного влияния на процесс окисления диоксида урана кислородом или диоксидом азота.

3.2 Описание экспериментальной установки

Установка для исследования процесса термохимического окисления необлученных таблеток UO_2 состоит из печи омического нагрева (1), реактора (2), термопары (3), прокалочного тигля (4), баллона с кислородом (5), термостата (6), термостатируемой емкости для тетраоксида азота (7), расходомеров (8), аналитических весов (9). Технические характеристики используемого оборудования приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики оборудования

| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|---------------------------|---|
| Печь омического нагрева | Максимальная рабочая температура – 900 °С; Мощность – 1,5 кВт; Объем рабочей зоны – 0,5 л; Нагревательный элемент – нихромовая проволока |
| Прокалочный реактор | Рабочий объем – 0,5 л Конструкционный материал – кварц. |
| Термопара | Рабочий диапазон – -270÷1420 °С Материал – хромель алюмель |
| Прокалочный тигель | Рабочий объем – 0,01 л Конструкционный материал – кварц. |
| Баллон с кислородом | Объем – 40 л; ГОСТ 949-73 |
| Криотермостат | Диапазон рабочих температур – от -40 до 200 °С; Точность измерения ±0,01 °С. |
| Емкость | Рабочий объем – 2 л Материал – сталь 12Х18Н10Т |
| Расходомер | Диапазон – от 2 до 8000 мл/мин Тип – поплавковый |
| Аналитические весы | Дискретность отсчета – 0,001 г |

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 3.5.

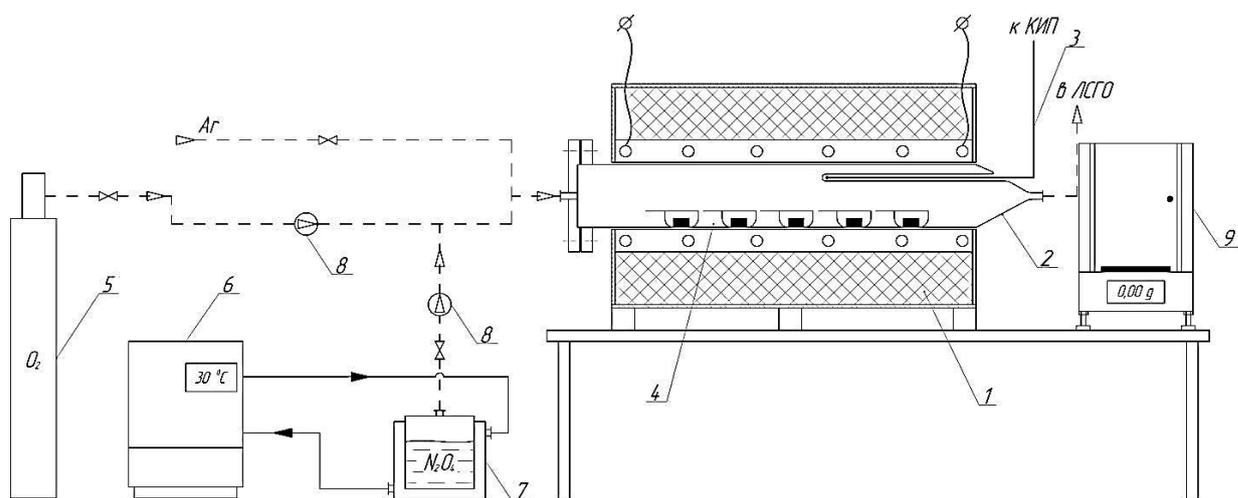


Рисунок 3.5 – Принципиальная схема установки для окисления таблеток UO_2

1 – печь омического нагрева; 2 – реактор; 3 – термопара; 4 – прокалочный тигель; 5 – баллон с кислородом; 6 – жидкостный криотермостат; 7 – термостатируемая емкость; 8 – расходомер; 9 – аналитические весы

Установка функционирует следующим образом. Предварительно взвешенные таблетки необлученного диоксида урана загружали в кварцевые тигли (4), помещали в кварцевый контейнер (2), установленный в рабочем пространстве печи омического нагрева (1), герметично закрывали и нагревали до заданной температуры. Контроль температуры проводили с помощью хромель-алюмелевой термопары (3) с выводом показаний на КИП. После создания в зоне контейнера (2) заданного температурного режима начинали подавать окислительную смесь. По первому варианту: во внешнюю рубашку термостатируемой емкости (7) начинали подавать теплоноситель с температурой $35\div 40$ °С. При данной температуре происходит диссоциация жидкого тетраоксида азота с образованием газообразного диоксида азота. Температуру теплоносителя поддерживали с помощью термостата (6). По второму варианту: при выходе на температурный режим в рабочее пространство контейнера (2) начинали подавать поток кислорода из баллона (5). Контроль скорости дозирования газовых потоков осуществляли с помощью газовых расходомеров (8). Отработанный газовый поток с установки направляли в локальную систему газоочистки.

3.3 Методика проведения экспериментов

С целью определения времени, необходимого для полной трансформации необлученной таблетки диоксида урана керамического качества в порошок октаоксида триурана, проведена серия экспериментов при различных температурах и составах окислительной среды.

Предварительно устанавливали тигли (4) с таблетками диоксида урана известной массы в рабочую зону прокалочного реактора (2). При проведении экспериментов использовали одинаковые таблетки диоксида урана массой $5 \pm 0,1$ г производства ПАО «НЗХК». Продували рабочее пространство реактора (2) десятикратным объемом аргона (во избежание неконтролируемого окисления при выходе на заданный температурный режим) и нагревали до заданной температуры. Далее подавали окислительные агенты с объемным расходом $0,5 \pm 0,1$ аппарат.об/мин: в первом случае – диоксид азота, во втором – кислород. Поочередно с интервалом в 5 минут извлекали по одному тиглю (4) с материалом из рабочей зоны реактора (2). Извлеченный тигель с таблеткой и порошкообразным материалом охлаждали в атмосфере аргона и взвешивали на аналитических весах (9). После вычитания массы тигля определяли массу продукта и по приросту его массы определяли процент превращения диоксида урана в октаоксид триурана.

Критерием полного перехода диоксида урана в октаоксид триурана является полное разрушение керамической таблетки до мелкодисперсного порошка, при этом прирост массы полученного материала от массы исходной таблетки должен составлять $3,8 \div 4$ %.

Время, необходимое для полной трансформации керамической таблетки в мелкодисперсный порошок, фиксировали. Из полученных данных (масса таблетки и время полной трансформации) определяли скорость окисления. Порошок, полученный в результате разрушения таблетки, и непрореагировавший остаток таблетки анализировали гравиметрическим методом [86]. Результаты гравиметрии подтверждали рентгенофазовым анализом.

При проведении экспериментов среднюю скорость окисления таблетки UO_2 определяли путем вычисления скорости окисления каждой стадии обработки (убыль массы таблетки за 5 минут) и последующего вычисления из полученных значений средней скорости окисления в данных условиях (температура и состав окислителя).

Скорость окисления таблетки за одну стадию определяли по формуле (3.16):

$$v_i = \frac{m_0 - m_i}{\tau} \quad (3.16)$$

где, v_i – скорость окисления таблетки за одну стадию;

m_0 – начальная масса таблетки;

m_i – масса остатка таблетки после обработки;

τ – время окислительной обработки (5 минут).

3.4 Влияние температуры процесса на скорость окисления таблетки диоксида урана

На основании экспериментальных данных, представленных в таблице 3.5, построен график зависимости средней скорости окисления таблетки UO_2 от температуры в различных окислительных средах (рисунок 3.7). При расчете средней скорости учитывали, что на последнем этапе обработки время, затраченное на окисление остатка таблетки диоксида урана, составляло менее пяти минут.

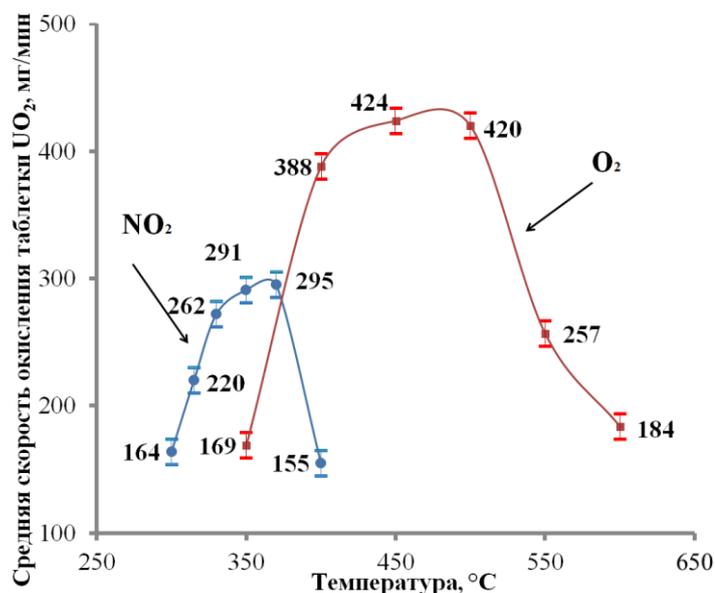


Рисунок 3.7 – Зависимость средних скоростей процессов окисления таблетированного диоксида урана кислородом и диоксидом азота от температуры

Таблица 3.5 – Экспериментальные данные, полученные в ходе проведения процесса окислительной обработки UO_2 диоксидом азота и кислородом при различной температуре

| Температура, °С | Масса таблетки в процессе окисления, г (Время окислительной обработки, мин) | | | | | | | Скорость окисления, мг/мин | | | | | |
|-------------------------------------|--|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | m_0 | m_1 (5) | m_2 (10) | m_3 (15) | m_4 (20) | m_5 (25) | m_6 (30) | v_1 | v_2 | v_3 | v_4 | v_5 | v_6 |
| Окислительный агент – NO_2 | | | | | | | | | | | | | |
| 300 | 4,986 | 4,186 | | | | | | 162 | | | | | |
| | 5,085 | | 3,445 | | | | | | 164 | | | | |
| | 5,015 | | | 2,550 | | | | | | 165 | | | |
| | 4,975 | | | | 1,685 | | | | | | 165 | | |
| | 4,962 | | | | | 0,857 | | | | | | 164 | |
| | 5,005 | | | | | | 0,100 | | | | | | 163 |
| | | | | | | | | Средняя скорость окисления – 164 мг/л | | | | | |
| 315 | 4,938 | 3,853 | | | | | | 217 | | | | | |
| | 5,048 | | 2,848 | | | | | | 220 | | | | |
| | 5,084 | | | 1,774 | | | | | | 220 | | | |
| | 4,935 | | | | 0,505 | | | | | | 222 | | |
| | 4,982 | | | | | 0,007* | | | | | | 221 | |
| | *время окислительной обработки 22,5 мин | | | | | | | Средняя скорость окисления – 220 мг/л | | | | | |
| 330 | 4,977 | 3,672 | | | | | | 261 | | | | | |
| | 5,074 | | 2,444 | | | | | | 263 | | | | |
| | 4,964 | | | 1,019 | | | | | | 263 | | | |
| | 4,944 | | | | 0,012* | | | | | | 260 | | |
| | *время окислительной обработки 19 мин | | | | | | | Средняя скорость окисления – 262 мг/л | | | | | |
| 350 | 5,026 | 3,576 | | | | | | 290 | | | | | |
| | 5,013 | | 2,098 | | | | | | 292 | | | | |
| | 4,955 | | | 0,585 | | | | | | 291 | | | |
| | 4,993 | | | | 0,046* | | | | | | 291 | | |
| | *время окислительной обработки 17 мин | | | | | | | Средняя скорость окисления – 291 мг/л | | | | | |

| Температура, °С | Масса таблетки в процессе окисления, г (Время окислительной обработки, мин) | | | | | | | Скорость окисления, мг/мин | | | | | |
|---|--|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | m ₀ | m ₁ (5) | m ₂ (10) | m ₃ (15) | m ₄ (20) | m ₅ (25) | m ₆ (30) | v ₁ | v ₂ | v ₃ | v ₄ | v ₅ | v ₆ |
| 370 | 5,037 | 3,572 | | | | | | 293 | | | | | |
| | 4,918 | | 1,968 | | | | | | 295 | | | | |
| | 5,024 | | | 0,594 | | | | | | 295 | | | |
| | 4,933 | | | | 0,049* | | | | | | 296 | | |
| *время окислительной обработки 16,5 мин | | | | | | | Скорость окисления – 295 мг/мин | | | | | | |
| 400 | 4,979 | 4,194 | | | | | | 157 | | | | | |
| | 5,071 | | 3,521 | | | | | | 155 | | | | |
| | 5,022 | | | 2,712 | | | | | | 154 | | | |
| | 4,897 | | | | 1,797 | | | | | | 155 | | |
| | 5,067 | | | | | 1,217 | | | | | | 154 | |
| | 4,938 | | | | | | 0,228 | | | | | | 157 |
| | | | | | | | Скорость окисления – 155 мг/мин | | | | | | |
| Окислительный агент – O ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| 350 | 5,078 | 4,238 | | | | | | 168 | | | | | |
| | 5,029 | | 3,354 | | | | | | 170 | | | | |
| | 4,972 | | | 2,477 | | | | | | 168 | | | |
| | 4,951 | | | | 1,581 | | | | | | 169 | | |
| | 5,042 | | | | | 0,817 | | | | | | 169 | |
| | 4,936 | | | | | | 0,035* | | | | | | 169 |
| *время окислительной обработки 29 мин | | | | | | | Скорость окисления – 169 мг/мин | | | | | | |
| 400 | 4,954 | 3,029 | | | | | | 385 | | | | | |
| | 5,102 | | 1,202 | | | | | | 390 | | | | |
| | 5,091 | | | 0,024* | | | | | | 390 | | | |
| *время окислительной обработки 13 мин | | | | | | | Скорость окисления – 388 мг/мин | | | | | | |
| 450 | 4,956 | 2,847 | | | | | | 422 | | | | | |
| | 4,948 | | 0,708 | | | | | | 424 | | | | |
| | 5,024 | | | 0,123* | | | | | | 426 | | | |
| *время окислительной обработки 11,5 мин | | | | | | | Скорость окисления – 424 мг/мин | | | | | | |

| Температура, °С | Масса таблетки в процессе окисления, г (Время окислительной обработки, мин) | | | | | | | Скорость окисления, мг/мин | | | | | |
|---------------------------------------|--|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | m ₀ | m ₁ (5) | m ₂ (10) | m ₃ (15) | m ₄ (20) | m ₅ (25) | m ₆ (30) | v ₁ | v ₂ | v ₃ | v ₄ | v ₅ | v ₆ |
| 500 | 5,046 | 2,951 | | | | | | 419 | | | | | |
| | 5,022 | | 0,822 | | | | | | 420 | | | | |
| | 4,963 | | | 0,124* | | | | | | 421 | | | |
| | *время окислительной обработки 11,5 мин | | | | | | | Средняя скорость окисления – 420 мг/л | | | | | |
| 550 | 5,034 | 3,759 | | | | | | 255 | | | | | |
| | 5,046 | | 2,476 | | | | | | 257 | | | | |
| | 4,988 | | | 1,128 | | | | | | 257 | | | |
| | 4,957 | | | | 0,086* | | | | | | 257 | | |
| *время окислительной обработки 19 мин | | | | | | | Средняя скорость окисления – 257 мг/л | | | | | | |
| 600 | 4,975 | 4,055 | | | | | | 184 | | | | | |
| | 4,935 | | 3,105 | | | | | | 183 | | | | |
| | 5,067 | | | 2,312 | | | | | | 184 | | | |
| | 5,097 | | | | 1,417 | | | | | | 184 | | |
| | 5,066 | | | | | 0,466 | | | | | | 184 | |
| | 4,943 | | | | | | 0,048 | | | | | | 182 |
| *время окислительной обработки 27 мин | | | | | | | Скорость окисления – 184 мг/мин | | | | | | |

При окислительной обработке необлученных таблеток диоксида урана керамического качества с использованием в качестве окислительного агента *диоксида азота* установлено, что в температурном диапазоне 350÷370 °С скорость окисления диоксида урана до октаоксида триурана составляет около 290 мг в минуту. Отмечено, что при снижении температуры от 350 до 300 °С скорость окисления падает примерно в два раза, при этом в продуктах реакции помимо октаоксида триурана присутствуют U_3O_7 и U_4O_9 . В свою очередь при увеличении температуры до 400 °С скорость окисления диоксида урана падает. Вероятно, это происходит вследствие недостатка окислителя (атомарного кислорода) в рассматриваемой системе из-за того, что с увеличением температуры скорость диссоциации диоксида азота становится заметно больше скорости окисления диоксида урана.

В ходе проведения окислительной обработки необлученных таблеток диоксида урана керамического качества при использовании в качестве окислительного агента *кислорода* установлено, что в диапазоне температур 450÷500 °С происходит полное разрушение керамической таблетки диоксида урана с образованием порошкообразного материала октаоксида триурана со скоростью около 420 мг/мин. Установлено, что при температуре 350 °С скорость окисления снижается примерно в 2,5 раза, при этом продукт реакции, помимо октаоксида триурана, содержит U_3O_7 и U_4O_9 .

Повышение температуры выше 550 °С приводит к снижению скорости окисления. Визуально отмечено, что при этих температурах (более 550 °С) происходит спекание поверхностного слоя таблетки, что приводит к замедлению или полному прекращению диффузии окислительного агента по межкристаллитным деформациям.

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

3.5 Кинетические закономерности процесса окисления таблеток диоксида урана NO_2 и O_2

По результатам аналитического контроля (гравиметрический и рентгенофазовый анализ) остатков таблеток, полученных в ходе проведения экспериментов по окислительной обработке, определено, что основная фаза материала представлена непрореагировавшим диоксидом урана. На основании этого принято допущение, что расчёт степени превращения (α) диоксида урана в октаоксид триурана можно проводить по уравнению (3.17).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (3.17)$$

где: m_0 – начальная масса таблетки UO_2 ;

m_t – масса таблетки UO_2 через время t после начала реакции.

На основании полученных экспериментальных данных (таблица 3.5) построили зависимости степени превращения диоксида урана в октаоксид триурана от времени (рисунок 3.8).

Характер поверхности раздела фаз играет основную роль при рассмотрении кинетики процесса. Экспериментально определено, что процесс окисления UO_2 до U_3O_8 в атмосфере диоксида азота и кислорода идет равномерно по всей поверхности таблетки примерно с одинаковой скоростью в течение всего процесса реагирования веществ (см. табл. 3.5).

Известно [110], что гетерогенные реакции между твердым веществом и газом протекают с постоянной скоростью при условии постоянства концентрации реагента и неизменности поверхности твердого вещества в течение процесса, и характерны для каталитических процессов.

Всё изложенное справедливо для процесса окисления диоксида урана диоксидом азота и кислорода, реализованного в рамках настоящего исследования:

1) скорость подачи окислительного агента в рабочую зону реактора постоянна (0,5 аппарат. об/мин), поэтому можно предположить, что и кон-

центрация реагента неизменна в течение перехода диоксида урана в октаоксид триурана.

2) взаимодействие окислителя с диоксидом урана происходит, как на внутренней, так и наружной поверхности таблетки, поэтому эффективная поверхность взаимодействия в течение всего времени постоянна (наружная поверхность в процессе окисления уменьшается, а внутренняя увеличивается).

3) диоксид урана можно рассматривать, как материал, обладающий каталитическими свойствами [126-128], на котором происходит разложение окислительных агентов с образованием атомарного кислорода, являющегося истинным окислителем для трансформации UO_2 в U_3O_8 .

Выполнение этих условий позволяет провести линеаризацию экспериментальных данных в координатах для плоского образца [110]:

$$M_0 - M = k \cdot F \cdot C \quad (3.18)$$

где M_0 – начальная масса фрагмента ТВЭЛ;

M – масса фрагмента ТВЭЛ в момент времени τ ;

F – площадь поверхности контакта топлива с окислительной смесью;

C – концентрация окислительного агента;

k – константа скорости.

В рассматриваемом случае величины F и C являются постоянными и согласно принятой модели зависимости должны быть линейными и исходящими из начала координат.

На основании полученных экспериментальных данных строили зависимости в координатах указанного уравнения и проводили линеаризацию при помощи программы MSExcel 2010 (рисунок 3.9 а, б).

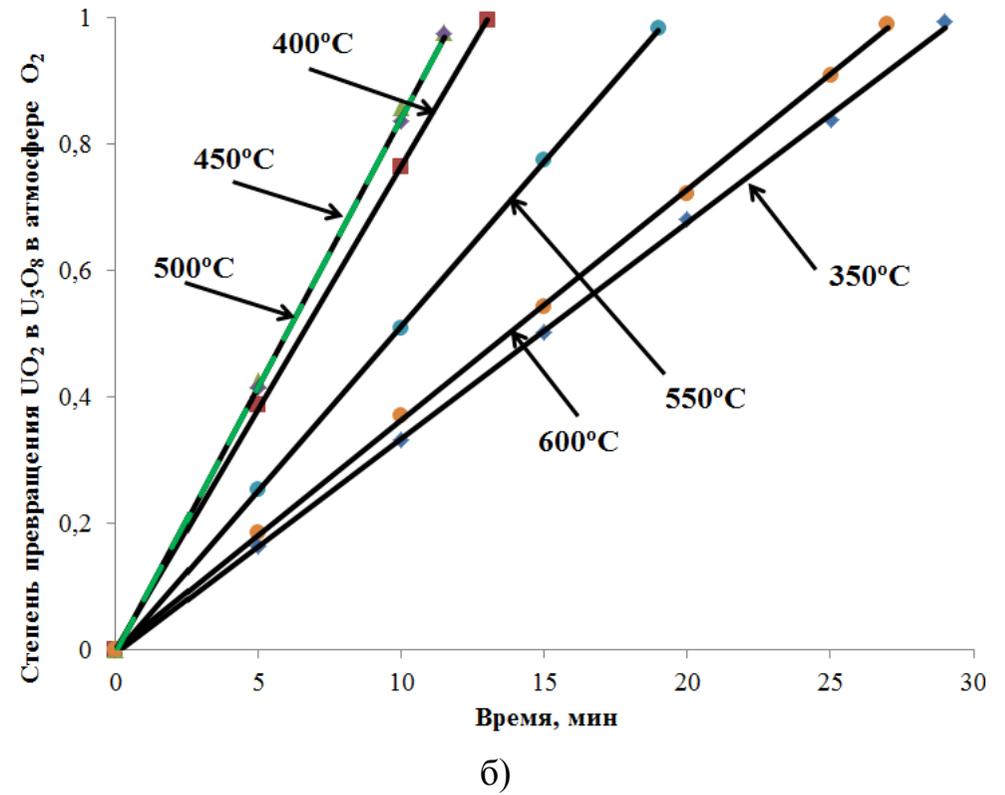
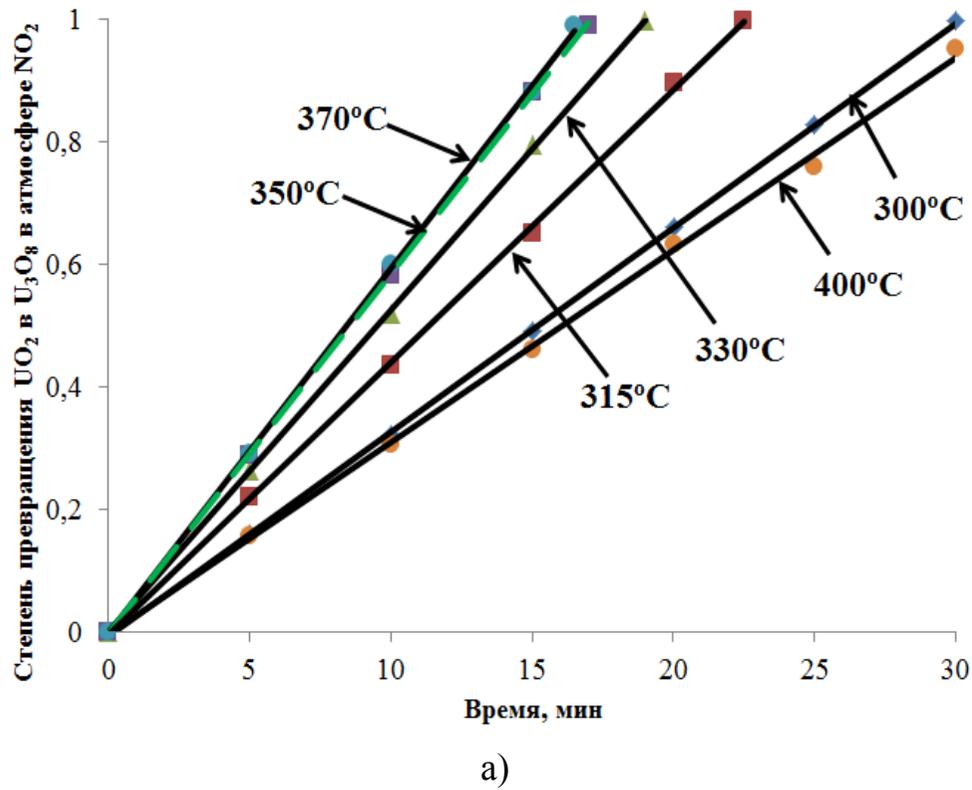


Рисунок 3.8 – Зависимость степени превращения диоксида урана в октаоксид триурана от времени при различных температурах в атмосфере: а) диоксида азота; б) кислорода

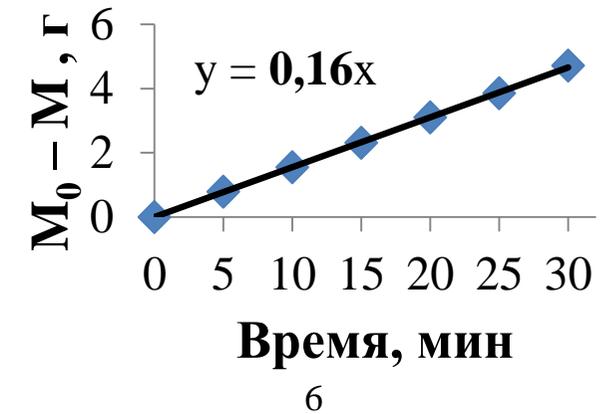
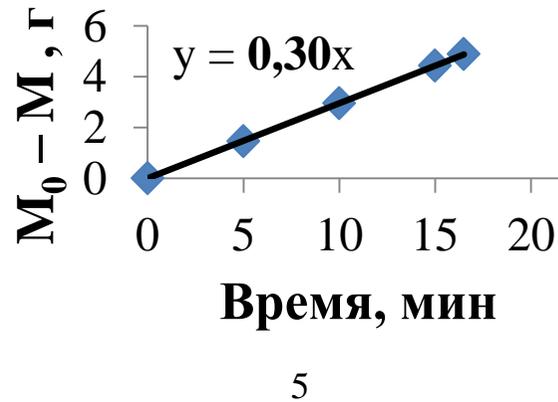
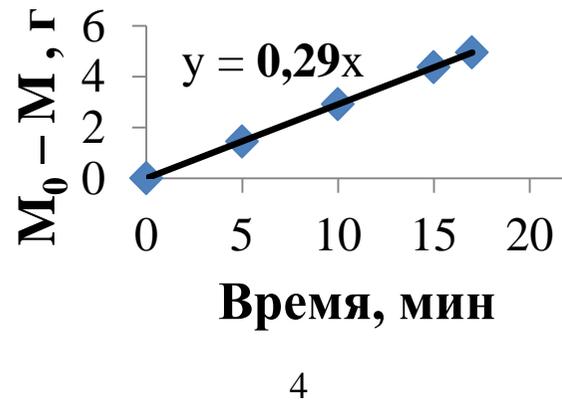
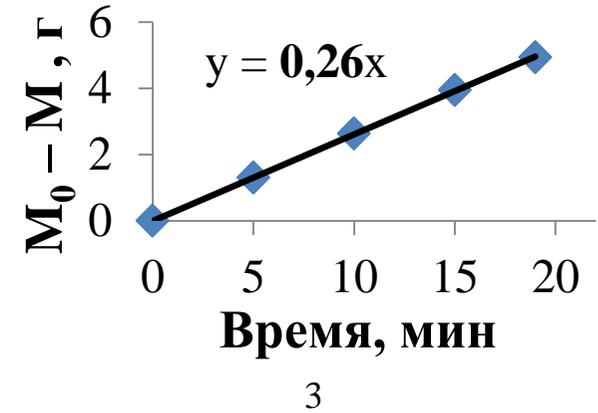
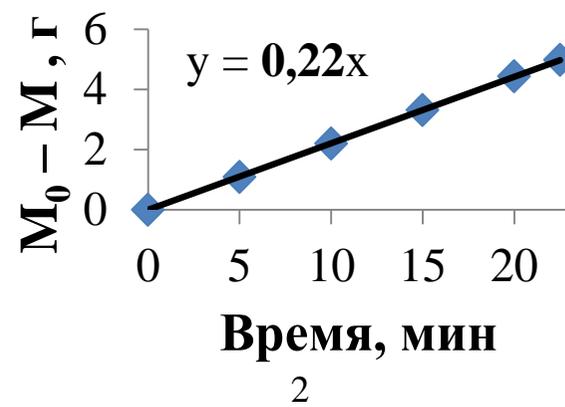
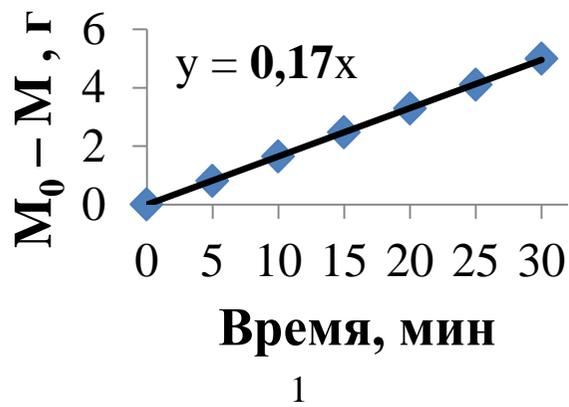
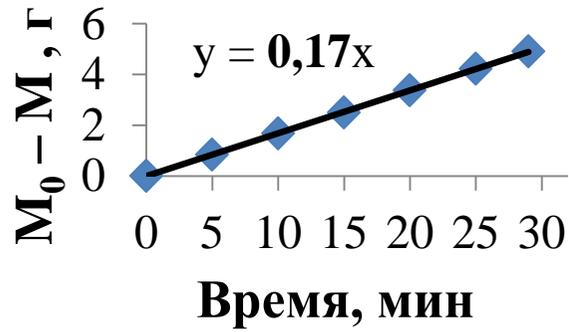
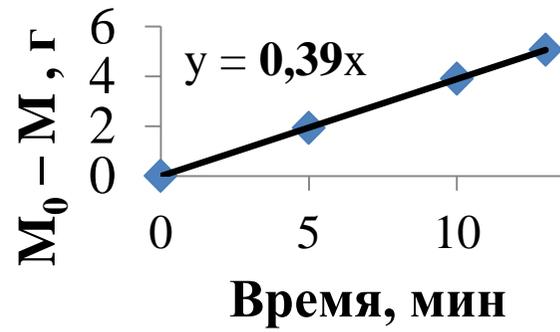


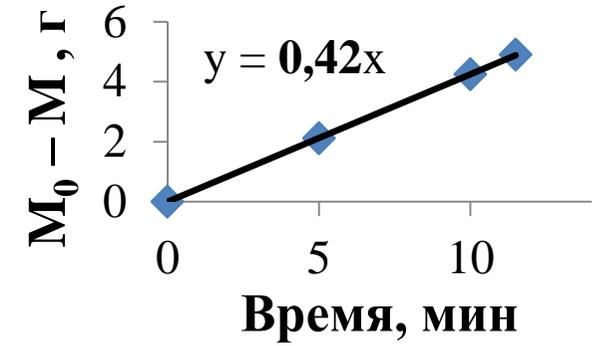
Рисунок 3.9а – Результаты линейризации экспериментальных данных в координатах уравнения плоского образца; окислитель – диоксид азота: 1 – 300 °С; 2 – 315 °С; 3 – 330 °С; 4 – 350 °С; 5 – 370 °С; 6 – 400 °С



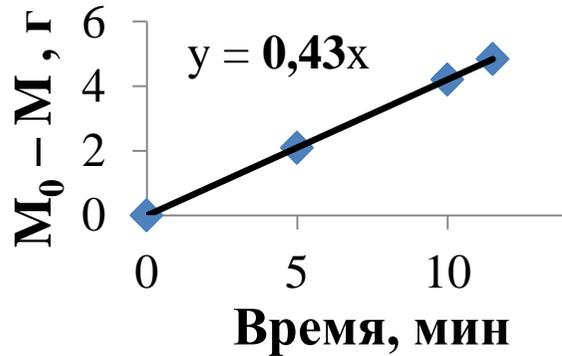
1



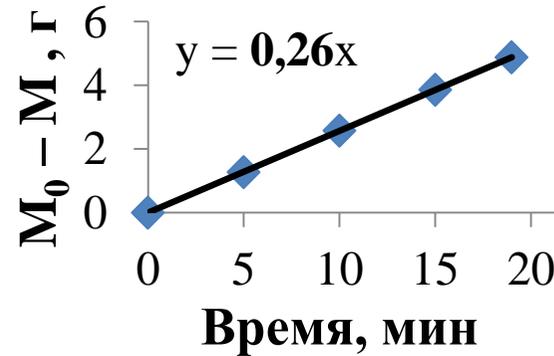
2



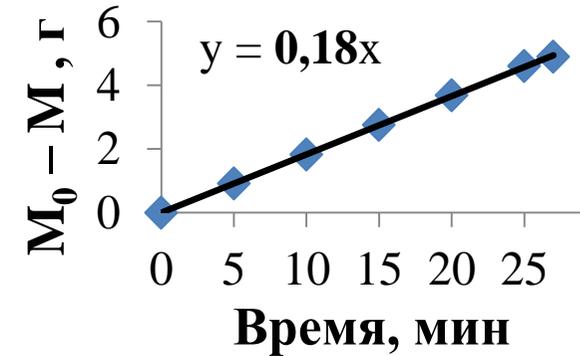
3



4



5



6

Рисунок 3.9б – Результаты линейризации экспериментальных данных в координатах уравнения плоского образца; окислитель – кислород: 1 – 350 °С; 2 – 400 °С; 3 – 450 °С; 4 – 500 °С; 5 – 550 °С; 6 – 600 °С

Приведённые на рисунках 3.9а и 3.9б зависимости имеют строго линейный вид, что указывает на справедливость применяемой кинетической модели.

В соответствии с уравнением Аррениуса

$$\ln k = \ln k_0 - E_A / R \cdot T \quad (3.19)$$

где k_T – температурная константа скорости,

k_0 – истинная константа скорости, E_A – кажущаяся энергия активации.

осуществляли построение зависимости в координатах $\ln k = f(1/T)$ и рассчитывали кажущуюся энергию активации процесса E_A по тангенсу угла наклона прямой линии, построенной в координатах $\ln k = f(1/T)$, и величину $\ln k_0$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Далее по значениям кинетических параметров выводили уравнение, наиболее адекватно описывающее кинетику процесса термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана окислительной смесью.

Данные для построения зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Данные в координатах уравнения Аррениуса

| Окислитель | Температура, °С/К | 1000/T, K ⁻¹ | lnK |
|-----------------|-------------------|-------------------------|-------|
| NO ₂ | 300 / 573 | 1,75 | -1,77 |
| | 315 / 588 | 1,70 | -1,51 |
| | 330 / 603 | 1,66 | -1,34 |
| | 350 / 623 | 1,61 | -1,26 |
| | 370 / 643 | 1,56 | -1,20 |
| | 400 / 673 | 1,51 | -1,86 |
| O ₂ | 350 / 623 | 1,61 | -1,77 |
| | 400 / 673 | 1,49 | -0,94 |
| | 450 / 723 | 1,38 | -0,87 |
| | 500 / 773 | 1,29 | -0,84 |
| | 550 / 823 | 1,22 | -1,35 |
| | 600 / 873 | 1,15 | -1,71 |

Отображение результатов экспериментов в аррениусовских координатах приведено на рисунке 3.10.

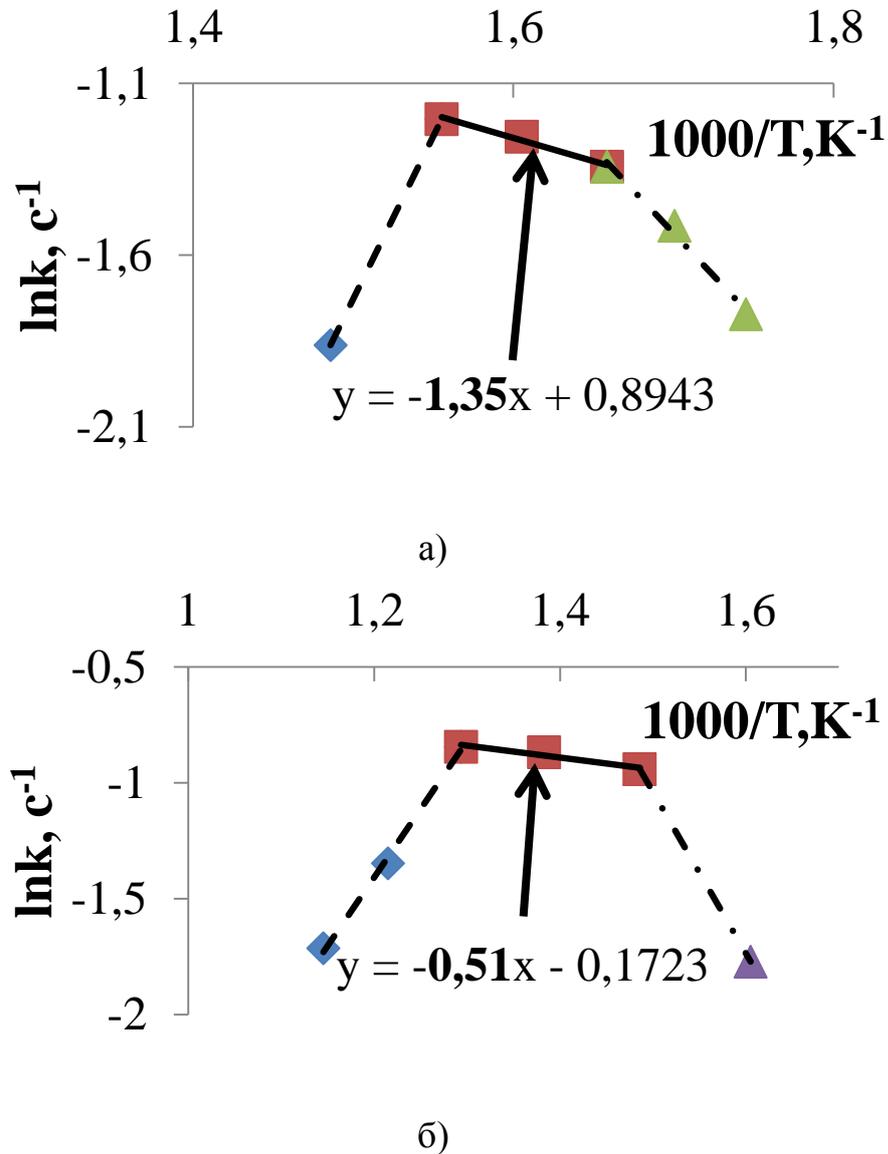


Рисунок 3.10 – Графическая зависимость в координатах уравнения Аррениуса
а) окислитель – NO_2 ; б) окислитель – O_2

Обе зависимости имеют сложный вид, и каждая из них характеризуется наличием двух изломов. Рассмотрим изменение констант скоростей по мере увеличения температуры.

Окислительная обработка UO_2 диоксидом азота.

При температуре ниже 330°C в основной фазе продукта (U_3O_8) присутствуют фазы промежуточных оксидов урана U_4O_9 и U_3O_7 , т. е. полного окисления не происходит вследствие недостаточно высокой температуры.

Величина энергии активации процесса в этом диапазоне температур составляет 41,2 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в переходной области [111].

В интервале температур 330÷370 °С происходит полное окисление диоксида урана до октаоксида триурана, при этом величина энергии активации процесса составляет $E_a = 11,2$ кДж/моль, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

При дальнейшем увеличении температуры температуре выше 370 °С происходит уменьшение значения величины константы скорости (и скорости процесса). Поэтому формально энергия активации при температуре выше 370 °С будет иметь отрицательное значение. Выше было сделано предположение, что при температуре более 370 °С скорость диссоциации диоксида азота постепенно превышает скорость окисления диоксида урана и окисляющий реагент (атомарный кислород) выносится потоком диоксида азота из зоны реакции, т. е. имеет место недостаток окислителя. В дополнение к этому, здесь необходимо вновь отметить, что диоксид урана катализирует процесс диссоциации оксидов азота [127]

Окислительная обработка UO_2 кислородом

При температуре ниже 400 °С в основной фазе продукта присутствуют фазы промежуточных оксидов урана U_4O_9 и U_3O_7 (подобно ситуации с диоксидом азота при температуре до 330 °С), т. е. полного окисления диоксида урана также не происходит вследствие недостаточно высокой температуры. Величина энергии активации процесса в этом диапазоне температур составляет 57,9 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в кинетической области [111].

В интервале температур 400÷500 °С происходит полное окисление диоксида урана до октаоксида триурана, при этом величина энергии активации процесса составляет $E_a = 4,2$ кДж/моль, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

Увеличение температуры выше 500 °С приводит к спеканию образующегося продукта реакции и препятствует доступу окислительного агента

внутри материала к «свежей» поверхности. Это в свою очередь приводит к уменьшению константы скорости с ростом температуры и формально значение энергии активации имеет отрицательное значение. Но, в отличие от случая с диоксидом азота, здесь уменьшение скорости процесса имеет чисто физическую причину (спекание продуктов реакции) и поэтому определение энергии активации лишено смысла.

Зависимости степеней превращения диоксида урана керамического качества в порошкообразный октаоксид триурана можно описать кинетическими уравнениями:

– для процесса окисления UO_2 диоксидом азота в температурном диапазоне от 330 до 370 °С:

$$\alpha = K \cdot 2,5 \cdot e^{-11200/R \cdot T} \cdot \tau \quad (3.20)$$

– для процесса окисления UO_2 кислородом в температурном диапазоне от 400 до 500 °С:

$$\alpha = K \cdot 0,8 \cdot e^{-4200/R \cdot T} \cdot \tau \quad (3.21)$$

где $K = M_0 / F \cdot C$

3.6 Выводы к главе 3

1. 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.

2. Определено, что скорость окисления диоксида урана в атмосфере диоксида азота достигает наибольшего значения при температурах 350÷370 °С, при этом происходит полное разрушение керамической таблетки диоксида урана с образованием порошкообразного октаоксида триурана со скоростью около 290 мг/мин. Отмечено, что при снижении температуры от 350 до 300 °С скорость окисления падает примерно в два раза, при этом в продуктах реакции помимо октаоксида триурана присутствуют U_3O_7 и U_4O_9 . В свою очередь при увеличении температуры до 400 °С скорость окисления диоксида урана падает, вероятно, вследствие недостатка окислителя (атомар-

ного кислорода) в рассматриваемой системе из-за того, что с увеличением температуры скорость диссоциации диоксида азота становится заметно больше скорости окисления диоксида урана.

3. Установлено, что скорость окисления диоксида урана в атмосфере кислорода проходит через максимум при температурах $450\div 500$ °С, при этом происходит полное разрушение керамической таблетки диоксида урана с образованием порошкообразного октаоксида триурана со скоростью около 420 мг/мин. Повышение температуры выше 550 °С 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 октаоксида триурана, содержит U_3O_7 и U_4O_9 .

4. При окислении таблетированного диоксида урана диоксидом азота в интервале температур $330\div 370$ °С величина 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 $400\div 500$ °С составляет 4,2 кДж/моль, что указывает на протекание процесса тоже в диффузионной области.

Зависимости степеней превращения диоксида урана в октаоксид триурана можно описать кинетическими уравнениями:

$$- \alpha = K \cdot 2,5 \cdot e^{-11200/R \cdot T} \cdot \tau \text{ (окислитель – диоксид азота);}$$

$$- \alpha = K \cdot 0,8 \cdot e^{-4200/R \cdot T} \cdot \tau \text{ (окислитель – кислород).}$$

5. Экспериментально определено, что окисление в атмосфере кислорода и диоксида азота протекает с сопоставимыми скоростями.

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

ГЛАВА 4. Исследование процесса получения окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$

Глава посвящена изучению физико-химических закономерностей процесса получения окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, представлены результаты термодинамического анализа и влияние различных факторов на процесс взаимодействия азотной и щавелевой кислот.

Применение газовой смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, полученной в результате каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот с последующим доокислением полученных газообразных продуктов, перспективно для окислительной обработки фрагментированного ОЯТ по причине одновременного решения нескольких задач, а именно: проведения окислительной обработки топлива за счет окислительных агентов (диоксида азота и его сверхокисленных соединений, кислорода), подавление выхода цезия в газовую фазу за счет карбонирующего агента (диоксид углерода), а также повышение скорости трансформирования диоксида урана керамического качества в порошкообразный октаоксид триурана за счет паров воды (катализатор процесса окисления). Другое немаловажное преимущество окислительной смеси, содержащей пары воды – повышение степени детритизации топлива в результате изотопного обмена трития с парами воды.

Процесс получения окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ основан на реакции каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот [78].



При различном соотношении кислот и в зависимости от концентрации азотной кислоты происходит образование продуктов, состоящих из оксидов азота, углекислого газа и паров воды в различном соотношении. Известно [78], что в диапазоне концентраций азотной кислоты 90÷260 г/л преобладает реакция с образованием монооксида азота, а в диапазоне 260÷515 г/л – диоксида азота. Ориентировочное соотношение между оксидами азота, образу-

щимися в результате реакции каталитического восстановления азотной кислоты, представлено на диаграмме (рисунок 4.1). Видно, что увеличение концентрации азотной кислоты приводит к увеличению выхода диоксида азота.

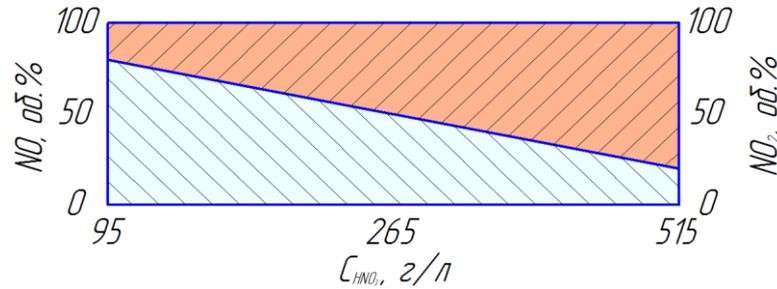
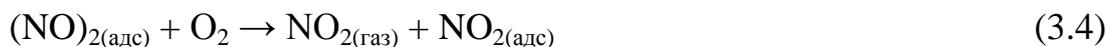
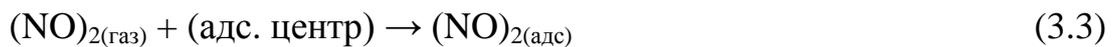


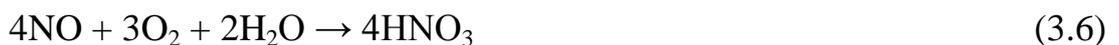
Рисунок 4.1 – Содержание оксидов азота в газовом потоке в зависимости от концентрации азотной кислоты

Предварительные поисковые исследования показали, что наиболее приемлемое соотношение оксидов азота ($NO_2 : NO$) в окислительной смеси для термохимической обработки фрагментов топлива составляет $(7 \div 6,5):1$, что может быть достигнуто путем окисления газообразных продуктов разложения смеси азотной и щавелевой кислот на каталитически активной насадке [101-103].

В работе [104] представлен механизм окисления монооксида азота на катализаторе:



Возможно также протекание реакций синтеза азотной кислоты в газовой фазе и на поверхности катализатора:

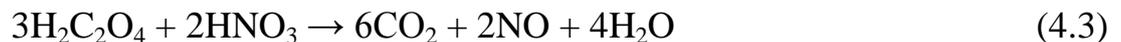
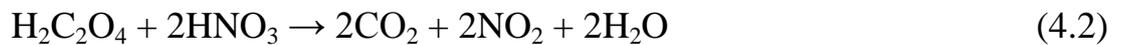


Скорость реакций (3.6) и (3.7) максимальна в интервале температур $130 \div 180$ °С и зависит от количества паров воды в исходном газе [104]. При температуре выше 180 °С в газовой фазе азотная кислота практически не об-

разуется. Максимальная степень окисления достигается при содержании паров воды 3÷4 об. % и температуре 110÷180 °С.

4.1 Термодинамический анализ процесса взаимодействия щавелевой и азотной кислот

Как описано выше, в зависимости от мольного соотношения азотной и щавелевой кислот, нитрозосодержащие продукты реакции каталитического взаимодействия различны. Предпочтительно получать газовый поток, в основном состоящий из диоксида азота (соотношение $\text{NO}_2 : \text{NO} : (7\div 6,5):1$), при воздействии которого на диоксид урана происходит трансформация топливной структуры с одновременным образованием порошка октаоксида триурана. При преимущественном содержании в газовом потоке диоксида азота вероятность образования свежроксиленных соединений азота (радикала типа NO_3^{\cdot} , оксидов типа NO_3 , N_2O_6) намного выше и только небольшая часть кислорода затрачивается на побочную реакцию окисления монооксида азота. Для проведения термодинамического анализа рассмотрены реакции образования в качестве продукта исключительно диоксида (4.2) или монооксида азота (4.3):



При пропускании газообразных продуктов разложения смеси азотной и щавелевой кислот через слой насадки в присутствии кислорода происходит окисление монооксида азота с образованием диоксида, а также синтез в парогазовой фазе азотной кислоты:



Расчет ΔG_T и K_p для возможных реакций (4.2) и (4.3) в анализируемой системе проводили в температурном диапазоне 353÷368 К по справочным значениям ΔH_f^0 , ΔS^0 и ΔC_p [98]. Нижний температурный предел обусловлен тем, что в работе [78] отмечено неполное разложение компонентов

раствора (смесь азотной и щавелевой кислот) при температуре менее 353 К. Повышение температуры выше 368 К нецелесообразно, по причине создания условий, провоцирующих кипение исследуемой системы и самопроизвольный капельный унос исходного раствора (смеси азотной и щавелевой кислот) в парогазовую фазу.

Вычисление значений ΔG_T и K_p для реакций (4.4)-(4.6) выполняли в температурном диапазоне 383÷453 К. В указанном температурном диапазоне, согласно экспериментальным данным работы [104], достигнута максимально возможная полнота окисления монооксида азота.

Для расчета указанных величин использовали справочные значения термодинамических параметров ($\Delta H_{f,298}^0$, ΔS_{298}^0 и ΔC_p) исходных и конечных веществ, которые представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Термодинамические параметры соединений для расчета процесса взаимодействия азотной и щавелевой кислот [98]

| Вещество | ΔH_{298}^0 , кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/моль·К | C_p , Дж/моль·К |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| HNO_3 (ж) | -174,6 | 155,9 | 109,9 |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ж) | -817,8 | 35,5 | 105,9 |
| NO_2 (г) | 33,5 | 240,2 | 37,5 |
| NO (г) | 90,3 | 210,6 | 29,9 |
| CO_2 (г) | -393,5 | 213,7 | 37,2 |
| H_2O (ж) | -285,8 | 70,2 | 75,3 |
| H_2O (пар) | -241,8 | 188,7 | 33,6 |
| O_2 (г) | 0 | 205,0 | 29,4 |

Значения энергии Гиббса для реакций (4.2)-(4.4), рассчитанные по уравнению Улиха (3.11), представлены в таблице 4.2. Вычисление константы равновесия проводили по уравнению (3.12).

На рисунках 4.2 и 4.3 приведены результаты расчетов зависимости ΔG_T и $\ln K_p$ от температуры процесса взаимодействия азотной и щавелевой кислот, протекающего с образованием в качестве основных продуктов реакции моно и диоксида азота.

Таблица 4.2 – Значения энергии Гиббса процесса взаимодействия азотной и щавелевой кислот при различных температурах

| Реакция | ΔG кДж/моль | | | |
|--|---------------------|---------|---------|---------|
| | 353 | 358 | 363 | 368 |
| $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ | -1075,1 | -1083,1 | -1091,0 | -1098,9 |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -371,3 | -374,7 | -378,2 | -381,6 |
| $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | -134,9 | -135,3 | -135,6 | -135,9 |

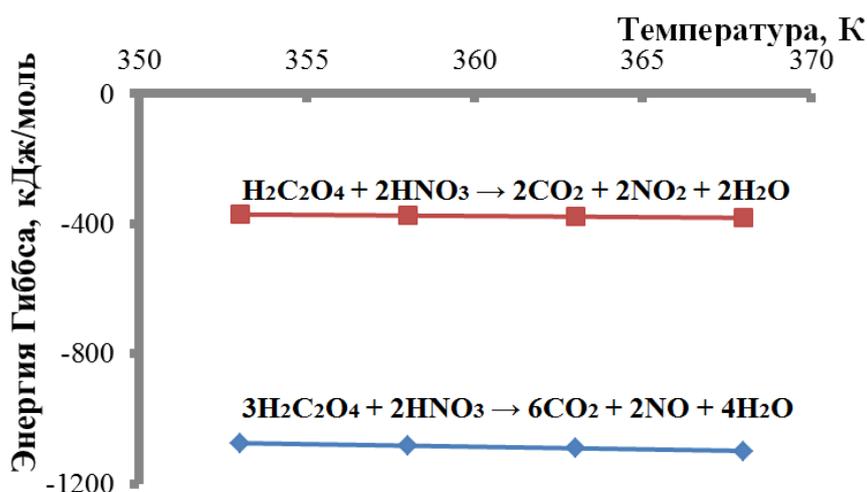


Рисунок 4.2 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для процесса взаимодействия азотной и щавелевой кислот

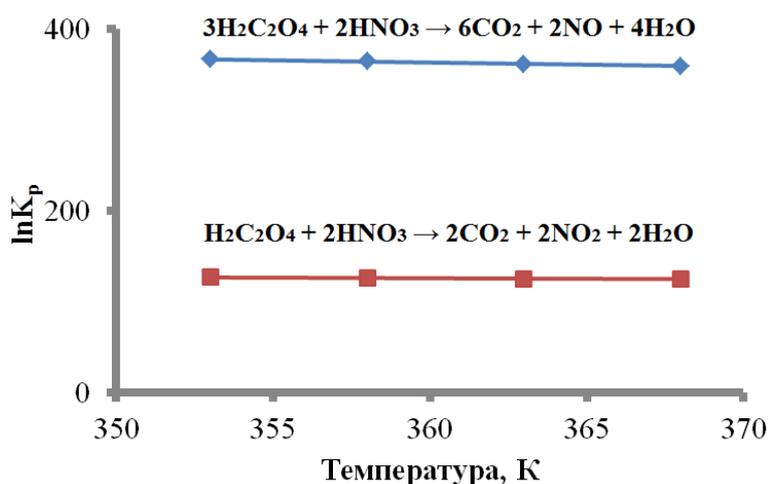


Рисунок 4.3 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для процесса взаимодействия азотной и щавелевой кислот

Исходя из данных (таблица 4.2 и рисунки 4.2, 4.3) следует отметить, что рассмотренные реакции (4.2) и (4.3), протекающие при каталитическом

разложении смеси кислот термодинамически возможны $\Delta G_T \ll 0$, поэтому в газовой фазе возможно наличие как диоксида азота, так и монооксида.

Из зависимостей, приведенных на рисунках 4.4 и 4.5, видно, что повышение температуры практически не оказывает влияния на химическое равновесие реакций каталитического восстановления азотной кислоты.

Значения энергии Гиббса для реакций (4.4), (4.5) и (4.6), рассчитанные по уравнению Улиха (3.13), представлены в таблице 4.3. Вычисление константы равновесия проводили по уравнению (3.14).

Таблица 4.3 – Значения энергии Гиббса процесса окисления монооксида азота при различных температурах

| Реакция | ΔG кДж/моль | | | |
|---|---------------------|--------|--------|--------|
| | 383 | 403 | 423 | 453 |
| $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | -136,9 | -138,3 | -139,6 | -141,5 |
| $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$ | -119,2 | -96,5 | -73,6 | -39,3 |
| $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$ | -321,6 | -321,5 | -321,3 | -320,8 |

На рисунках 4.4 и 4.5 приведены результаты расчетов зависимости ΔG_T и $\ln K_p$ от температуры процесса каталитической активации газообразных продуктов, полученных в результате каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот.

Исходя из данных (таблица 4.3) следует отметить, что рассмотренные реакции (4.4), (4.5) и (4.6) термодинамически возможны ($\Delta G_T \ll 0$), поэтому в парогазовой фазе после доокисления монооксида азота возможно наличие как диоксида азота, так и паров азотной кислоты.

Из зависимостей, приведенных на рисунках 4.4 и 4.5, видно, что повышение температуры практически не оказывает влияния на равновесие процесса образования диоксида азота, при этом вероятность образования в парогазовой фазе азотной кислоты снижается, что соответствует литературным данным [103].

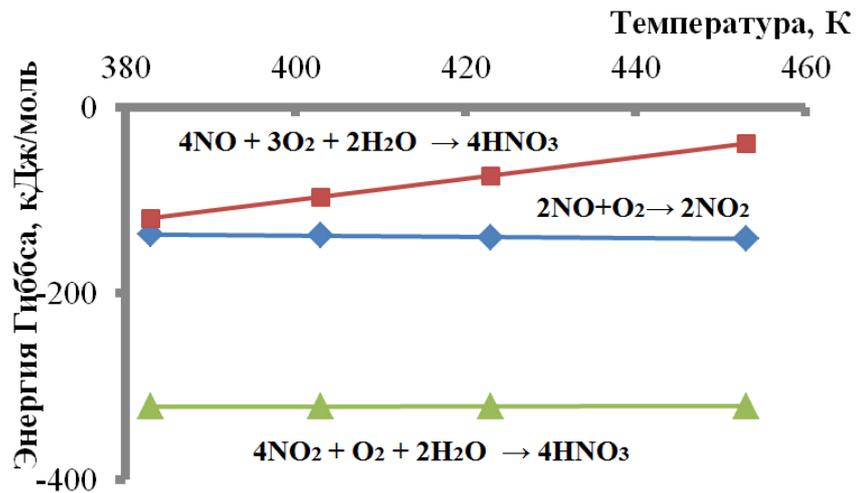


Рисунок 4.4 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для процесса окисления монооксида азота

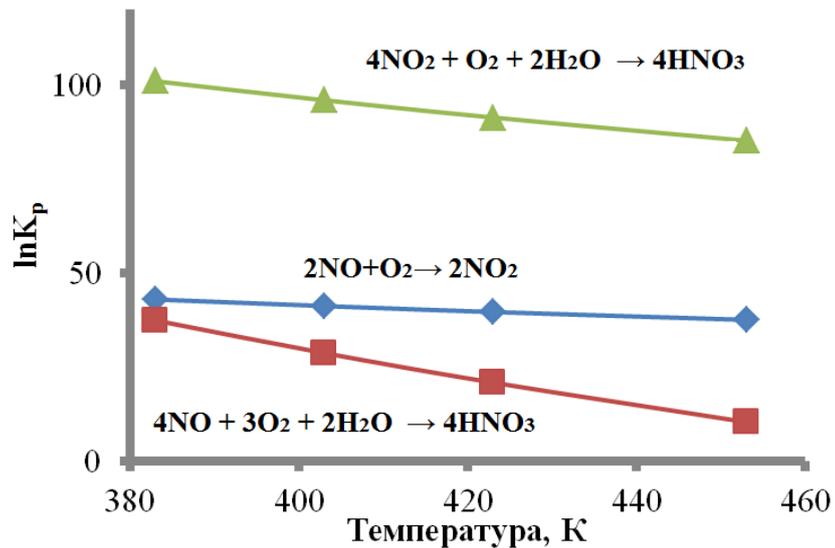


Рисунок 4.5 – Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для процесса окисления монооксида азота

4.2 Описание аппаратно-технологической схемы узла получения окислительной смеси $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$

Узел получения окислительной газовой смеси (рисунок 4.6) включает в себя реактор-смеситель (1), насадочную колонну (2), мерник азотной кислоты (3), перистальтический насос (4), термостат (5) и электрообогреваемую насадочную колонну (6). Технические характеристики используемого технологического оборудования приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Характеристики технологического оборудования

| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|--|--|
| Реактор-смеситель | Рабочий объем аппарата – 5 л; Температура процесса – 70÷85 °С; Температура теплоносителя (греющая вода) – 90 ±5 °С; Рабочее давление – налив; Предусмотрен барботаж раствора сжатым воздухом; Конструкционный материал – кварц. |
| Насадочная колонна | Рабочий объем – 0,5 л Температура процесса – до 90 °С; Температура теплоносителя (греющая вода) – 90 ±5 °С; Соотношение высоты насадки к диаметру – (7,3÷10):1; Материал насадки –Pt/Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ ; Конструкционный материал – кварц. |
| Электрообогреваемая насадочная колонна | Рабочий объем – 0,15 л Температура процесса – 120÷150 °С; Нагревательный элемент – нихромовая проволока; Соотношение высоты насадки к диаметру – (7,3÷10):1; Материал насадки –Pt/Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ ; Конструкционный материал – кварц. |
| Мерник | Рабочий объем – 0,5 л; Рабочее давление – налив; Материал кварц. |
| Насос перистальтический | Производительность – не менее 2 л/ч; Давление – не менее 1 бар. |
| Термостат | Диапазон рабочих температур – от -40 до 200 °С; Точность измерения ±0,01 °С. |

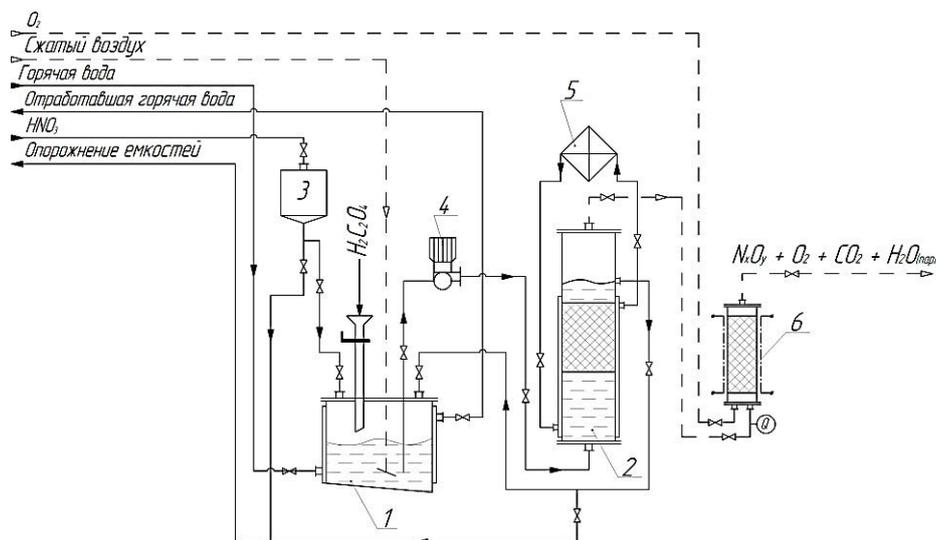


Рисунок 4.6 – Блок-схема экспериментальной установки получения окислительной смеси

1 – реактор-смеситель; 2 – насадочная колонна; 3 – мерник HNO_3 ; 4 – перистальтический насос; 5 – жидкостный термостат Julabo; 6 – насадочная колонна.

Установка функционирует следующим образом. В реактор-смеситель (1), оборудованный внешней греющей рубашкой, дозировали расчетное количество воды. Из мерника (3) самотеком в реактор-смеситель (1) подавали раствор азотной кислоты ($750 \div 900$ г/л) до получения необходимой концентрации. Усреднение раствора проводили путем перемешивания содержимого реактора-смесителя (1) барботажным воздухом в течение 15 минут. Перед внесением щавелевой кислоты раствор азотной кислоты нагревали до температуры $55 \div 60$ °С, после чего через загрузочное отверстие вносили щавелевую кислоту в виде сухого реагента непосредственно в реактор-смеситель (1) до получения раствора требуемых кондиций по содержанию азотной и щавелевой кислот. Полученный раствор кислот перемешивали барботажным воздухом в течение 20 минут до полного усреднения раствора. Перемешивание проводили при температуре $55 \div 60$ °С. Питающий поток смеси кислот с помощью перистальтического насоса (4) дозировали в предварительно подготовленную насадочную колонну (2).

Насадочная колонна (2) представляет собой вертикальный термостабируемый аппарат с нижней подачей раствора, имеющий зону ламинарного

движения потока, зону катализа, зону газоотделения. Зона катализа отсечена сетчатыми перегородками. Приготовленный катализатор (раздел 2.3) засыпали через верхний загрузочный люк и уплотняли верхней сетчатой перегородкой. Из предварительных экспериментов [102,103] установлено, что соотношение высоты к диаметру зернистого слоя насадки $(7,3 \div 1) - (10 \div 1)$ обеспечивает максимальную производительность насадочной колонны (2) и эффективность расхода реагентов. Полученные данные совпадают с габаритными размерами аппарата колонного типа, используемого для каталитического разложения азотнокислых растворов, представленными в работах [105, 106]. Размер зерна насадки составляет $0,8 \div 1,2$ мм (рисунок 2.2). Температурный режим в колонне (2) поддерживали с помощью термостата (5). Раствор после каталитической колонны анализировали и направляли в накопительную емкость. В процессе каталитического восстановления происходило практически полное разложение компонентов питающего потока (не менее 99 % щавелевой кислоты и около 95 % азотной кислоты).

С целью увеличения концентрации NO_2 и каталитической активации получаемый газовый поток пропускали через слой каталитически активной насадки ($\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$), засыпанной в колонну (6), при температуре $130 \div 150$ °С. Для этого в колонну дополнительно вводили поток кислорода в количестве $5 \div 10$ об. % от основного газового потока, образующегося в колонне (2) в результате каталитического разложения раствора смеси кислот. На выходе из колонны получали окислительную смесь $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, которую использовали для термохимической обработки фрагментов имитатора ОЯТ на основе диоксида урана.

4.3 Влияние содержания азотной кислоты в исходном растворе на состав газовой фазы

Для определения влияния содержания азотной кислоты на состав газовой смеси провели серию экспериментов при различном составе питающего потока кислот, поступающего на операцию каталитического разложения.

При приготовлении питающего потока кислот установлено, что растворимость щавелевой кислоты в растворе азотной кислоты в температурном диапазоне от 70÷95 °С составляет около 8 г/100 мл азотной кислоты (независимо от концентрации азотной кислоты), при этом она слабо зависит от температуры.

Состав газового потока и содержание компонентов в потоке, полученном в результате каталитического разложения смеси кислот в насадочной колонне (2), в зависимости от концентрации азотной кислоты в питающем потоке кислот, представлен на рисунке 4.7.

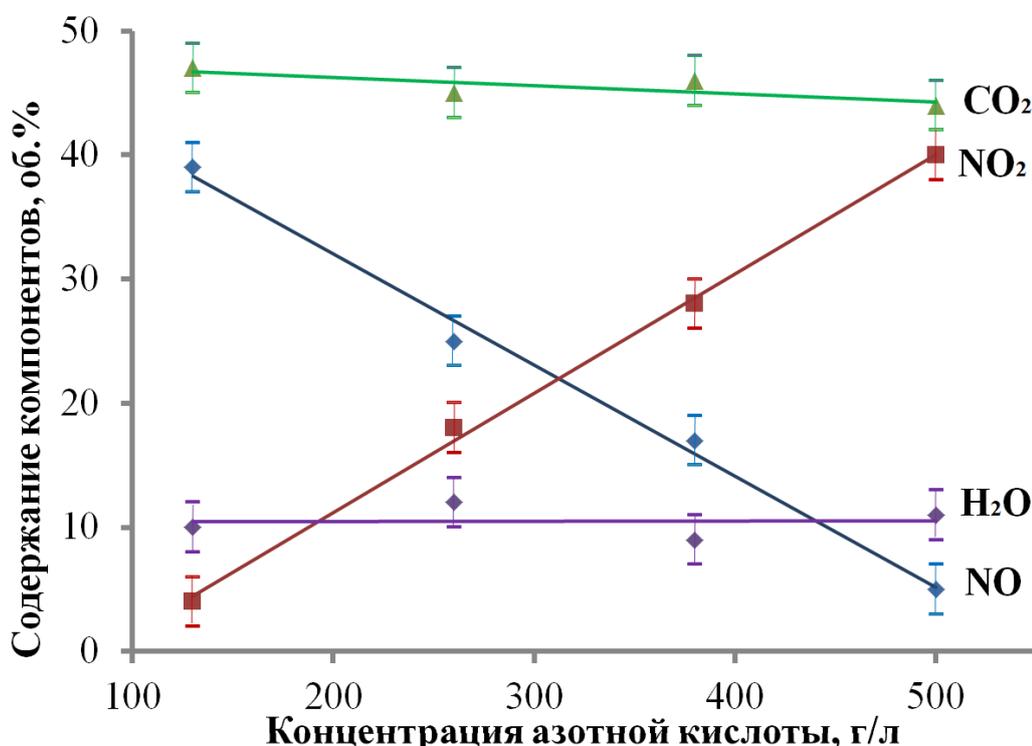


Рисунок 4.7 – Влияние концентрации азотной кислоты в питающем потоке на состав газового потока

Параметры процесса: содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в питающем потоке – 80 г/л; расход питающего потока – 5 колон. об/час; $T_{\text{процесса разлож-я}} = 95\text{ }^\circ\text{C}$; каталитическая насадка – Pt/Cr₂O₃/ZrO₂; отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Анализируя полученные экспериментальные данные (рисунок 4.7) можно заключить, что с ростом концентрации азотной кислоты при постоянном содержании щавелевой кислоты происходит увеличение содержания диоксида азота при одновременном взаимном уменьшении количества моноок-

сида азота в образующемся газовом потоке. Важно отметить, что содержание диоксида углерода и паров воды в газовом потоке практически постоянно и не зависит от концентрации азотной кислоты в исходном растворе.

Видно, что, например, 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. % диоксида азота, 17 об. % монооксида азота, 44 об. % диоксида углерода, 10 об. % паров воды. В данном случае при умеренном содержании азотной кислоты получен газовый поток с приемлемым соотношением между оксидами азота, который после дополнительной активации пригоден для использования на операции термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана. Объемное соотношение между поступающим в каталитическую колонну раствором и образующейся газовой фазой составляет 1:(35÷45).

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

Для проведения исследований в реакторе-смесителе (1) подготовили 5 л питающего раствора смеси кислот, после чего провели серию экспериментов по определению влияния скорости дозирования питающего потока и температуры процесса на полноту разложения кислот исходного раствора.

По экспериментальным данным построены графические зависимости степени разложения компонентов питающего потока от скорости дозирования исходного раствора кислот при различных температурах каталитического разложения смеси кислот, которые представлены на рисунке 4.8.

При рассмотрении экспериментальных данных (рисунок 4.8) можно сделать вывод, что при увеличении скорости дозирования исходного потока кислот полнота разложения компонентов сначала увеличивается, а затем снижается при всех изученных температурах. В свою очередь полнота разложения компонентов исходного раствора кислот прямо пропорциональна температуре.

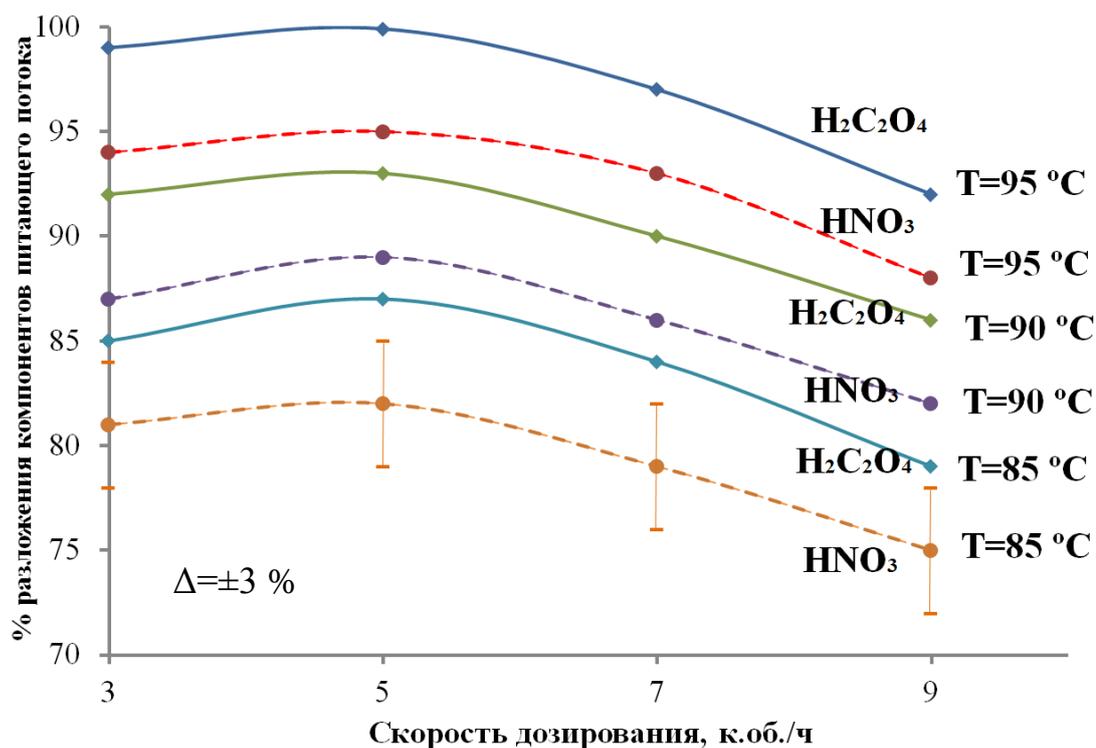


Рисунок 4.8 – Влияние скорости дозирования исходного раствора кислот на полноту их разложения при различных температурах

Параметры процесса: состав смеси кислот – HNO_3 – 380 г/л; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 80 г/л; каталитическая насадка – $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$; отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Видно, что все зависимости проходят через максимум при дозировании питающего потока кислот со скоростью 5 колон. об./ч при выбранной высоте активной насадки и при температуре 95 °C происходит практически полное разложение кислот. Отработавший водный поток содержал около 15 г/л азотной кислоты (~4 % от исходного содержания в смеси) и менее 1 г/л щавелевой кислоты (~1 % от исходного содержания в смеси). Потенциально этот раствор после доукрепления до исходных кондиций можно повторно использовать для получения окислительной смеси.

В свою очередь, при дозировании питающего потока кислот со скоростью 7 и 9 колон. об./ч не происходит полного разложения кислот, вероятно, по причине малого времени контакта раствора с каталитической насадкой (менее 7 минут). Это снижает эффективность процесса получения газового потока (объемное соотношение между поступающим в каталитическую колонну раствором и образующейся газовой фазой уменьшается) и приводит к образованию

некондиционных отработанных растворов. Снижение скорости дозирования менее 5 колон. об./ч нецелесообразно из-за возможности образования и конденсации в насадочной части каталитической колонны (2) азотной кислоты.

Из полученных экспериментальных данных (рисунок 4.8) можно сделать вывод, что с ростом температуры степень разложения компонентов смеси кислот (HNO_3 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) увеличивается.

Таким образом, 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 (HNO_3 – 380 г/л; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 80 г/л) равной 5 колон.об/ч. и температуре $90\div 95$ °С.

4.5 Влияние химического состава материала насадки на процесс каталитического разложения смеси кислот

Авторы работы [78] указывают, что процесс прямого взаимодействия азотной и щавелевой кислот протекает очень медленно. Для интенсификации процесса необходимо проводить разложение кислот на твердофазных нерастворимых в HNO_3 катализаторах, поэтому для проведения исследований были подготовлены (раздел 2.3) три варианта каталитически активных насадок: Pt/ВП 1-АП, Pt/ ZrO_2 /АСКГ, Pt/ Cr_2O_3 / ZrO_2 .

По результатам проведенных исследований построены гистограммы (рисунок 4.9), которые наглядно показывают, что материал насадки колонны (2) не влияет на состав выходящего газового потока.

В таблице 4.5 приведены данные, показывающие влияние материала каталитической насадки на полноту разложения азотной и щавелевой кислот.

Таблица 4.5 – Разложение компонентов питающего потока кислот

| Материал насадки | % разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | % разложения HNO_3 |
|--|---|-----------------------------|
| Pt/ВП 1-АП | 91 | 86 |
| Pt/ ZrO_2 /АСКГ | 94 | 89 |
| Pt/ Cr_2O_3 / ZrO_2 | 99,9 | 94 |

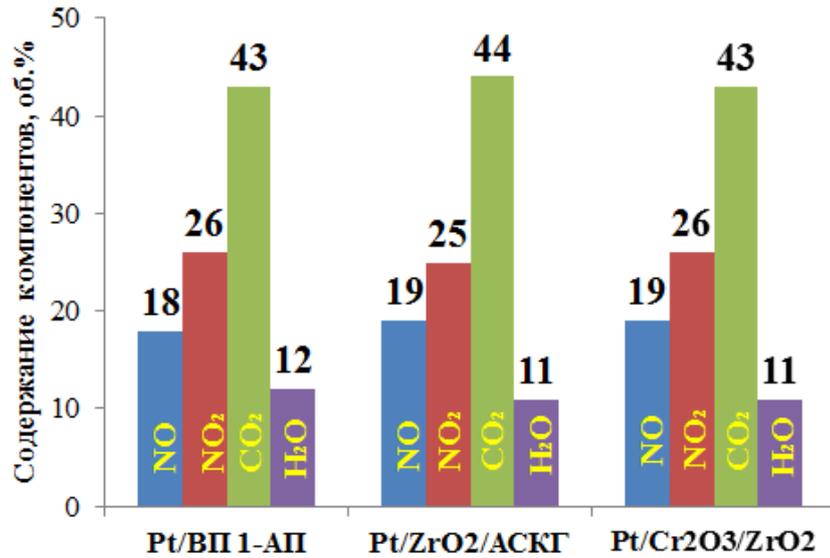


Рисунок 4.9 – Влияние материала насадки на состав газового потока

Параметры процесса: состав смеси кислот – HNO_3 – 380 г/л; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 80 г/л; скорость дозирования – 5 колон. об/час; $T_{\text{процесса разлож-я}} = 95^\circ\text{C}$; отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Из данных, приведенных в таблице 4.5, можно сделать вывод, что материал насадки влияет на полноту разложения компонентов питающего потока кислот.

Результаты исследований (рисунок 4.9, таблица 4.5) свидетельствуют, что на операции получения газового потока для термохимической обработки фрагментированного топлива путем каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот предпочтительно использовать в качестве материала насадки $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Было установлено, что после пропускания не менее 1000 колоночных объемов насадка $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ не теряет своих механических и каталитических свойств.

4.6 Влияние химического состава материала насадки на полноту каталитического окисления оксидов азота

Одними из основных компонентов газового потока, образованного в результате разложения смеси кислот на каталитически активной насадке, являются диоксид азота (около 26 об. %) и монооксид азота (до 20 об.%). Для снижения доли монооксида азота до требуемого соотношения между оксида-

ми азота ($\text{NO}_2 : \text{NO} = (7,5 \div 6) : 1$), а также одновременного увеличения содержания диоксида азота и его сверхокисленных форм необходимо дополнительно пропустить полученный газовый поток через слой каталитически активной насадки.

Наряду с окислением монооксида азота в процессе прохождения газового потока, состоящего из оксидов азота, диоксида углерода и паров воды, через слой каталитической насадки возможно самопроизвольное образование промежуточных соединений: радикала типа NO_3^\cdot , оксидов типа NO_3 , N_2O_6 и паров HNO_3 . Можно предположить, что образование сверхокисленных форм происходит по реакциям (4.7-4.9) [107-109]:



Для проведения исследований по каталитической активации газообразных продуктов, полученных в результате каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот, были использованы три варианта заранее подготовленных каталитически активных насадок: Pt/ВП 1-АП, Pt/ZrO₂/АСКГ, Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ (раздел 2.3). Дополнительно в нижнюю часть колонны (6) подавали поток кислорода.

По результатам проведенных исследований построены гистограммы (рисунок 4.10), 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.

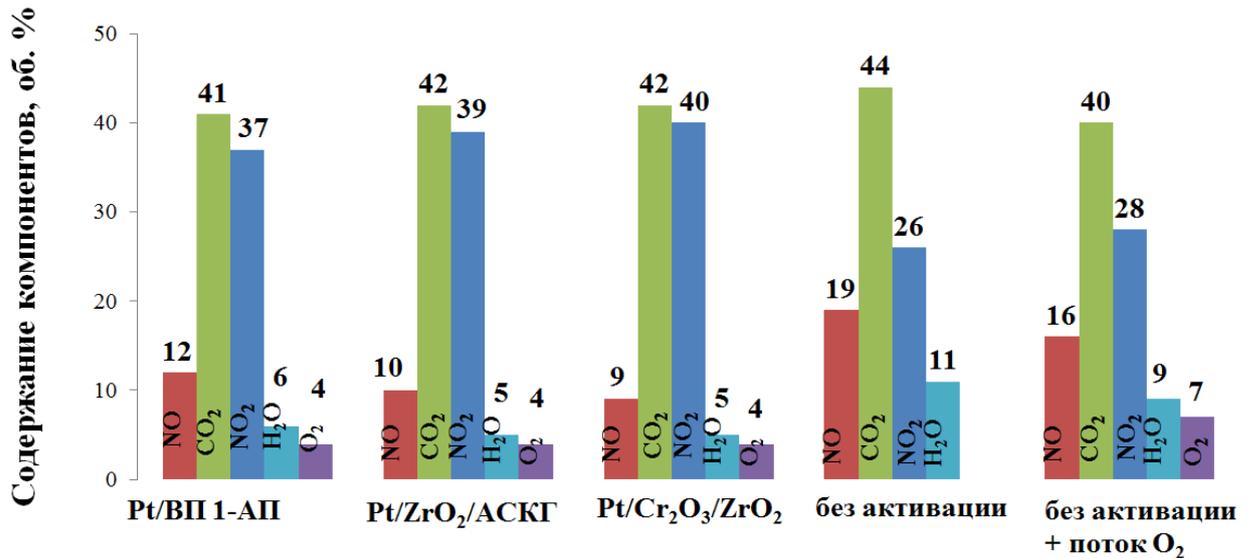


Рисунок 4.10 – Влияние материала насадки на состав газовой смеси

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

Анализируя результаты проведенных исследований (рисунок 4.10), очевидно, что при предварительной активации происходит заметное снижение содержания монооксида азота в газовой смеси при одновременном увеличении количества окислительных агентов. Можно отметить, что эффективность катализатора Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ несколько выше рассмотренных аналогов и его рационально использовать в качестве насадки колонны (6) при подготовке окислительной смеси N_xO_y - O₂ - CO₂ - H₂O_(пар) для термохимической обработки топливных фрагментов.

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. В составе газовой смеси помимо диоксида углерода, 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.

4.7 Влияние высоты слоя каталитически активной насадки на полноту окисления оксидов азота

С целью определения влияния высоты слоя каталитически активной насадки на полноту окисления оксидов азота до NO_2 в колонне (6) была проведена серия экспериментов при различной высоте слоя каталитически активной насадки $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.11.

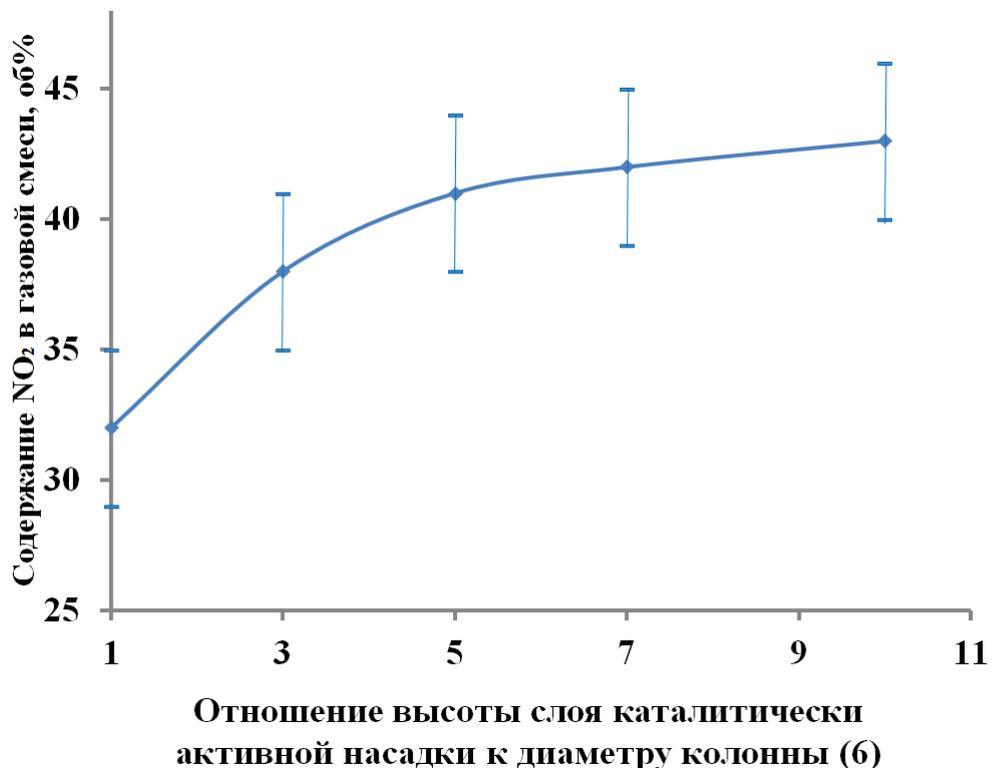


Рисунок 4.11 – Влияние высоты слоя каталитически активной насадки на содержание NO_2 в окислительной смеси

Параметры процесса: состав газового потока на операцию доокисления (об.%): NO_2 – 26; NO – 19; H_2O – 11; CO_2 – 44; объемное соотношение газового потока и дополнительно вводимого кислорода – 10:0,5; температура процесса – 140 °С; каталитическая насадка – $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$; объемная скорость пропускания газового потока через насадочный слой – 650 колон.об/ч

Из графической зависимости, представленной на рисунке 4.11, видно, что на начальном этапе с увеличением высоты слоя каталитически активной

насадки растет доля диоксида азота в выходящем газовом потоке. Однако, после достижения определенного значения концентрация диоксида азота в выходящем газовом потоке практически не зависит от высоты насадочной части колонны (6).

Результаты экспериментов (рисунок 4.11) свидетельствуют о том, что процесс окисления NO и каталитической активации газообразных продуктов, полученных в результате разложения раствора смеси кислот, наиболее целесообразно проводить при соотношении высоты слоя каталитически активной насадки к диаметру колонны (5:1) ÷ (7:1). В этом случае происходит увеличение содержания диоксида азота (в том числе образование сверхокисленных форм и паров азотной кислоты) в газовой смеси примерно на 60 %. Дальнейшее увеличение высоты слоя приводит к незначительному увеличению доли диоксида азота в окислительной смеси. Содержание монооксида азота в окислительной смеси в данных условиях составляет не более 8÷10 %.

Окислительную смесь $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, полученную при каталитическом взаимодействии азотной и щавелевой кислот с последующем окислением газообразных продуктов реакции на каталитически активной насадке, использовали на операции термохимической обработки образцов ТВЭЛ со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000.

4.6 Выводы к главе 4

1. 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.

2. Изучен процесс получения окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки оболочечного топлива. 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 ($80 \div 95$ °С) снижается. В свою очередь, полнота разложения компонентов исходного раствора кислот прямо пропорциональна температуре. Отработавший 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.

3. 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 ($5:1$) \div ($7:1$), 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 смеси в совокупности примерно на 60 %, по сравнению с исходным потоком (газовая смесь после колонны (2)), поступающим на операцию доокисления и каталитической активации. Основным компонентом смеси является диоксид углерода, формирующий упругость газового потока; он предназначен для подавления выхода цезия 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.

4. В качестве каталитически активной насадки на стадии синтеза газовой смеси $N_xO_y - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ 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.

5. Простота аппаратного оформления процесса, а также использование традиционных реагентов для радиохимического производства позволяют сделать вывод, что создание опытно-промышленного узла газоподготовки окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, пригодной для применения на операции термохимической обработки фрагментов топлива, не требует дополнительных вложений и капитальных затрат, и может быть реализовано на действующем оборудовании.

ГЛАВА 5. Исследование процесса термохимического окисления фрагментов имитатора ОЯТ

Глава посвящена изучению физико-химических и кинетических закономерностей процесса низкотемпературной термохимической обработки фрагментов ТВЭЛ со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000 окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$.

В результате термохимического окисления фрагментов топлива происходит разрушение керамических таблеток до мелкодисперсного состояния ($1 \div 10$ мкм), полное отделение и высвобождение топлива из оболочки, что создает благоприятные условия для выхода из топлива летучих и газообразных продуктов деления (тритий, иод, углерод, частично рутений, инертные газы). Это позволяет уменьшить радиационное воздействие на экстракционную смесь при последующей гидрометаллургической переработке, а ЛПД сконцентрировать и перевести в форму, пригодную для окончательной изоляции.

5.1 Описание установки термохимического окисления

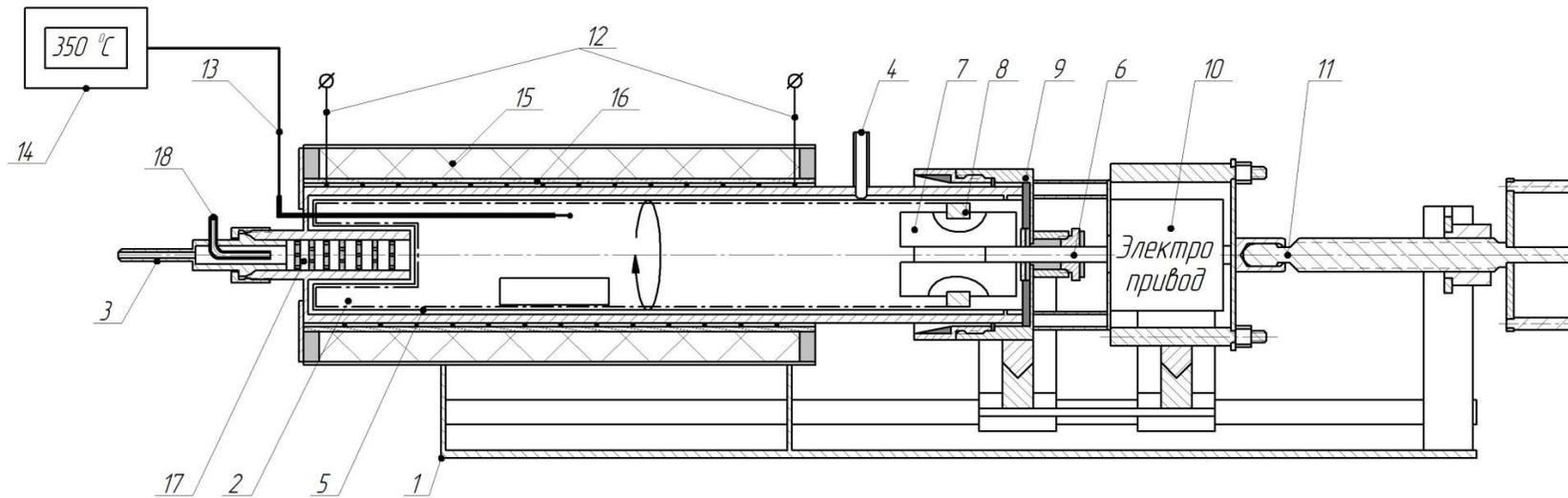
Для проведения экспериментов использовали аппарат-реактор печного типа горизонтального исполнения. Основные технические характеристики аппарата-реактора представлены в таблице 5.1, схематичное изображение конструкции – на рисунке 5.1.

Таблица 5.1 – Характеристика технологического оборудования

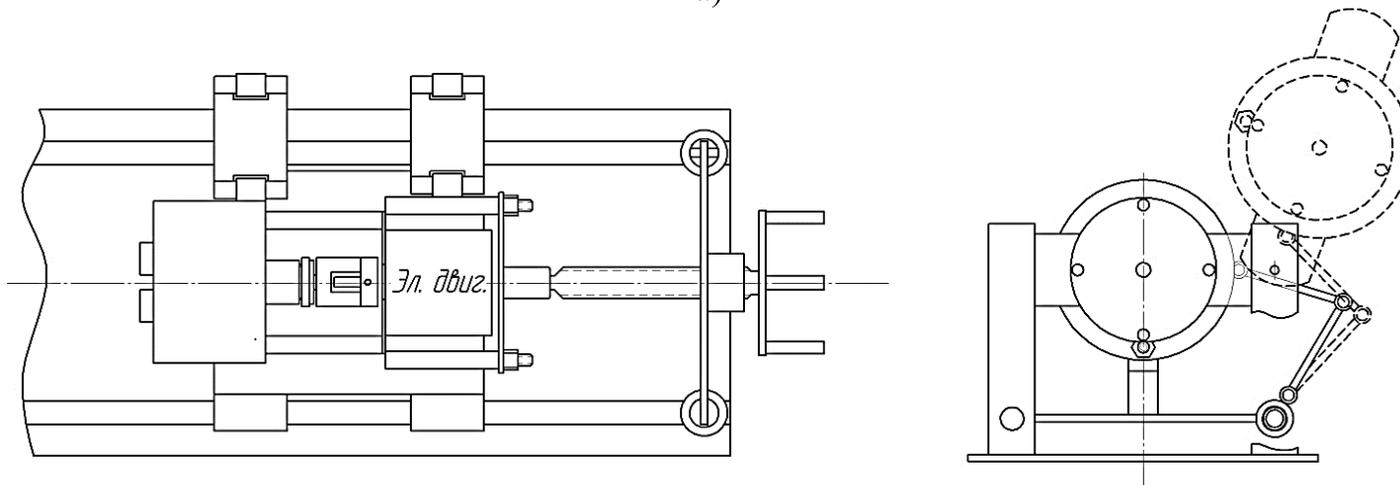
| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|--------------------------------------|--|
| Установка термохимического окисления | Температура нагрева – не более 400 °С; Скорость нагрева – ~5 °С /мин; Ось вращения внутреннего контейнера – горизонтальная; Скорость вращения – 1-12 об./мин; Максимальная масса загружаемого топлива – не более 0,5 кг; Режим работы – периодический; Конструкционный материал – коррозионно-стойкая сталь 12Х18Н10Т и жаростойкая сталь 20Х23Н18 |

Аппарат установлен на станину (1) и имеет горизонтальную ось вращения внутреннего перфорированного контейнера (2); по торцам расположены штуцеры для ввода (3) и вывода (4) газовой фазы. Фрагменты имитатора топлива загружают во внутренний перфорированный контейнер (2), внутри которого предусмотрены продольные направляющие для захвата фрагментов во время вращения контейнера (2). Контейнер (5) неподвижен и предназначен для сбора порошкообразного материала, образующегося в процессе термохимического окисления и просыпающегося через отверстия перфорации. Для перемещения фрагментов топлива по рабочей зоне установки в процессе термохимической обработки, угол наклона аппарата-реактора к горизонтальной оси составлял не более 1° . Вращение внутреннего контейнера осуществляли путем передачи вращательного момента от вала электродвигателя (6) путем сцепления пазов вала (7) с ответной частью (8) внутреннего контейнера (2) и их закрепления с помощью соединительной муфты (9).

Для загрузки и выгрузки материала из аппарата-реактора конструкцией аппарата предусмотрена возможность отсоединения электропривода (10) от рабочей части аппарата и его перемещения вдоль оси с помощью червячного механизма (11) с последующим удалением с оси аппарата (рисунок 5.1 б). Далее поочередно извлекают из рабочей зоны аппарата перфорированный контейнер (2) с отделенными оболочками, которые должны быть направлены на операцию отмывки от остатков топлива, и контейнер (5) с окисленным топливом. Полученный в результате термохимической обработки продукт выгружают из контейнера (5) и перерабатывают по стандартной гидromеталлургической схеме: растворение материала, осветление полученной системы, экстракционная переработка осветленного раствора, получение готовой продукции. Для удаления остатков материала контейнер (5) обрабатывают 400 г/л раствором азотной кислоты, после чего ополаскивают дистиллированной водой, и затем устанавливают обратно в рабочую зону аппарата.



а)



б)

Рисунок 5.1 – а) Схематичное изображение конструкции аппарата-реактора;
б) принцип отсоединения и удаления электродвигателя с оси аппарата

Обозначения на рисунке 5.1:

1 – станина; 2 – внутренний перфорированный контейнер; 3 – патрубок ввода окислительной смеси; 4 – патрубок ввода окислительной смеси; 5 – внешний контейнер; 6 – вал электродвигателя; 7 – пазы вала; 8 – пазы контейнера; 9 – соединительная муфта; 10 – электропривод; 11 – червячный механизм; 12 – нагревающий элемент; 13 – термопара; 14 – прибор ЭЛЕМЕР ИРТ 5320; 15 – теплоизолятор; 16 – кварцевая труба; 17 – зона предварительного нагрева; 18 – патрубок ввода дополнительного потока кислорода

Нагрев рабочего пространства аппарата-реактора осуществляли путем передачи тепловой энергии от нагревающего элемента (12) через внешнюю стенку аппарата-реактора. Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары (13) с выводом показаний на прибор ЭЛЕМЕР ИРТ 5320 (14). Термоизоляция (15) аппарата-реактора выполнена с помощью термостойкого материала – каолиновой ваты. Для обеспечения пожарной безопасности между нагревающим элементом (12) и слоем термоизоляции (15) установлена кварцевая труба (16).

Конструкцией аппарата предусмотрена зона предварительного нагрева (17) окислительной смеси и патрубок (18) для ввода в рабочую зону при необходимости дополнительного окислительного агента (кислорода).

5.2 Методика проведения процесса термохимического окисления

Фрагменты имитатора топлива, полученные на этапе рубки (раздел 2.3), после проведения весовых операций загружали во внутренний перфорированный контейнер (поз. 2, рисунок 5.1). Загруженный материал нагревали со скоростью ~ 5 °С/мин. После выхода аппарата-реактора (7), рисунок 5.2, на рабочий температурный режим, начинали дозирование заранее подготовленного исходного раствора кислот из реактора-смесителя (1) с помощью перистальтического насоса (4) в насадочную колонну (2) со скоростью 5 колон. об/час. Образующиеся газообразные продукты каталитического разложения смеси кислот поступали в нижнюю часть электрообогреваемой колонны (6) на каталитическую активацию при температуре 140 °С од-

новременно с подачей в рабочую зону кислорода в количестве 5 об. % от основного потока.

Одновременно с началом подачи окислительной смеси в рабочее пространство аппарата-реактора (7) приводили во вращение внутренний контейнер (поз.2 рисунок 5.1), что обеспечивало падение внутри контейнера фрагментов с высоты 35÷45 мм. Отработавший газовый поток с установки термохимического окисления направляли в систему газоочистки (глава 6). Аппаратурно-технологическая схема процесса термохимической обработки фрагмента твэл необлученного топлива представлена на рисунке 5.2.

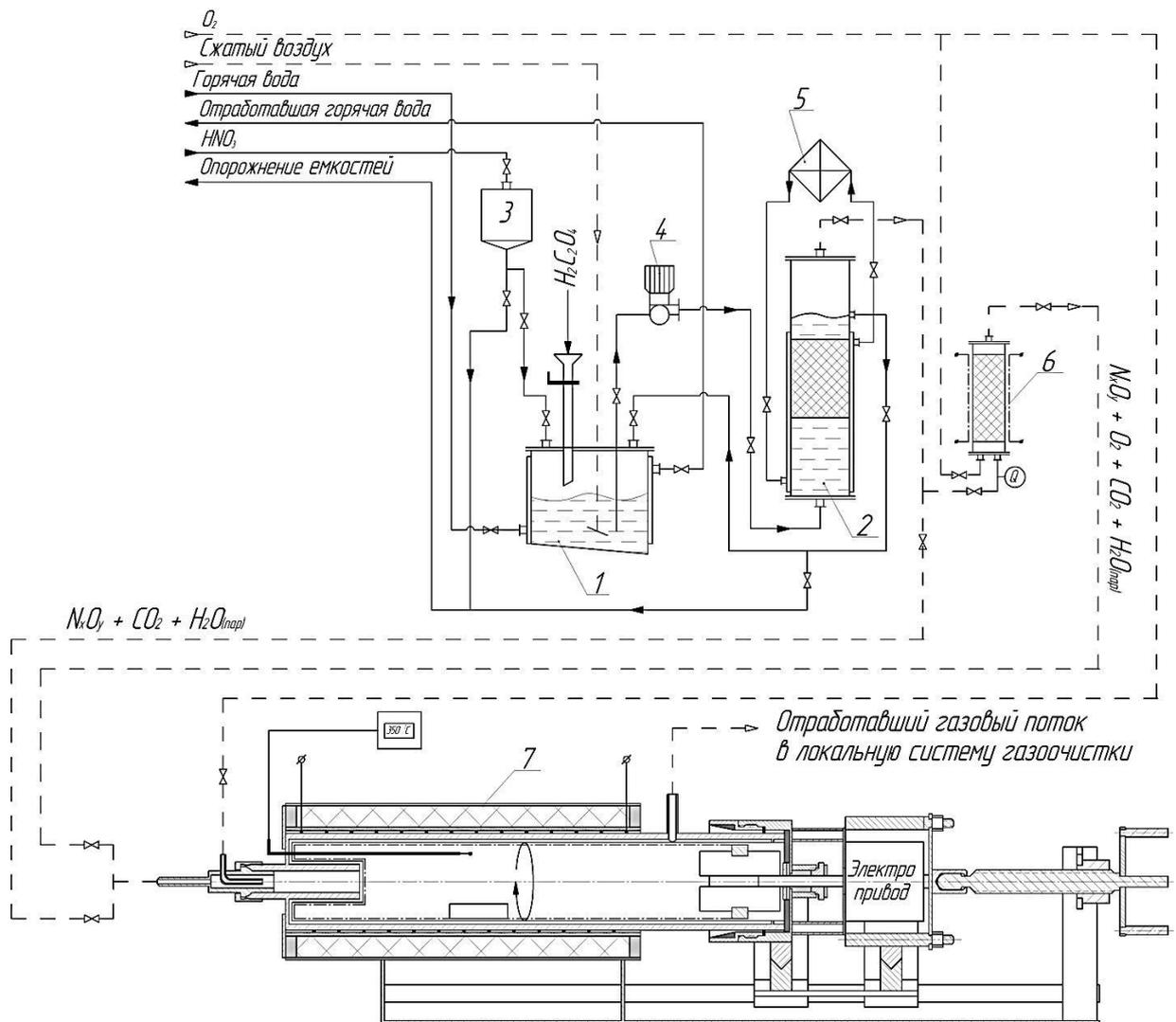


Рисунок 5.2 – Технологическая блок-схема процесса термохимической обработки фрагмента имитатора топлива

1 – реактор-смеситель; 2 – насадочная колонна; 3 – мерник; 4 – насос; 5 – термостат; 6 – насадочная колонна; 7 – аппарат-реактор

После проведения термохимического окисления проводили разгрузку аппарата-реактора (7). В результате термохимической обработки получали мелкодисперсные порошки и фрагменты циркониевых оболочек с остатками непрореагировавшего материала. После проведения весовых операций фрагмент с остатками топлива обрабатывали раствором азотной кислоты (630 г/л) и в полученном растворе определяли содержание урана кондуктометрическим титрованием. Далее циркониевый фрагмент промывали водой и сушили, после чего определяли его массу.

Массу непрореагировавшего UO_2 после термохимической обработки, рассчитывали по формуле (5.1):

$$m_{UO_2}^t = C_u \cdot V_{\text{раствора}} \quad (5.1)$$

где, C_u – содержание урана в растворе после обработки фрагмента с остатками непрореагировавшего материала в растворе азотной кислоты;

$V_{\text{раствора}}$ – объем полученного раствора.

Степень превращения диоксида урана в октаоксид триурана определяли по формуле (5.2):

$$\gamma = \frac{m_k - m_n}{m_n \cdot k} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

где m_k – масса порошка, полученного после окислительной обработки;

m_n – масса диоксида урана до окислительной обработки;

k – массовый коэффициент превращения UO_2 в U_3O_8 , который рассчитывают по формуле (5.3):

$$k = \frac{1/3 \times M(U_3O_8) - M(UO_2)}{M(UO_2)} = 0,0395 \quad (5.3)$$

Критериями эффективности процесса термохимической обработки являются высокая скорость окисления топлива и полнота извлечения образующегося порошкообразного материала (U_3O_8) из оболочки.

5.3 Влияние предварительной активации газового потока на длительность процесса окислительной обработки

С целью уточнения влияния, которое оказывает на процесс термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана керамического качества предварительная каталитическая активация газообразных продуктов, полученных в результате разложения смеси азотной и щавелевой кислот, была проведена серия экспериментов. В первом случае с использованием газовой смеси без предварительной активации в рабочую зону аппарата-реактора (7) подавали газообразные продукты после каталитического разложения кислот (направляли на установку сразу после колонны (2) рисунок 5.2); во втором – совместно с газообразными продуктами дополнительно через патрубок (17) вводили поток кислорода. На заключительном этапе для проведения термохимической обработки топливного фрагмента использовали окислительную смесь, прошедшую предварительную каталитическую активацию в колонне (6). Экспериментальные данные представлены на рисунке 5.3.

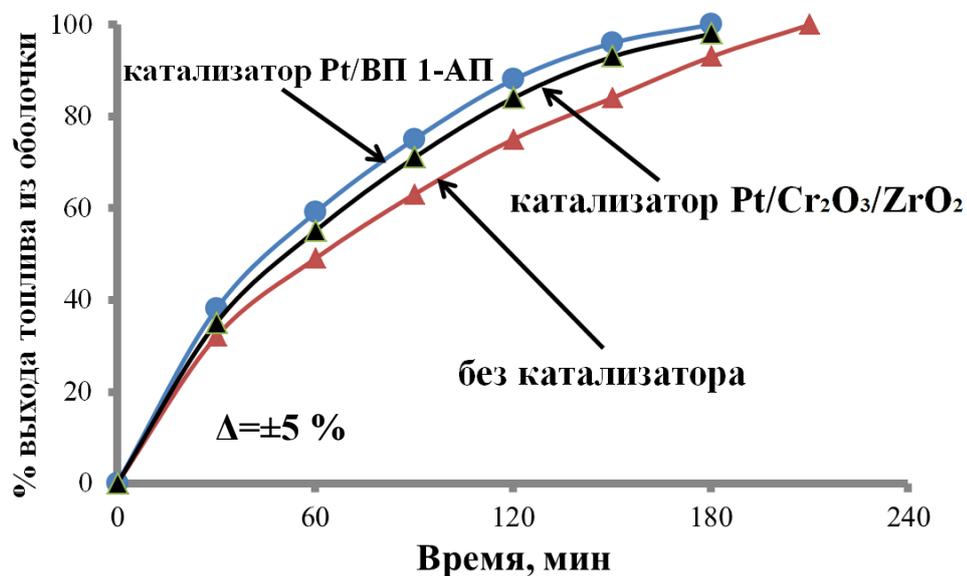


Рисунок 5.3 – Влияние предварительной активации газового потока на длительность окислительной обработки

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 %.

Исходя из анализа экспериментальных данных (рисунок 5.3), введение дополнительного потока кислорода в не активированную окислительную смесь (газовый поток после колонны (2)) приводит к увеличению скорости высвобождения топлива из оболочки в сравнении с неактивированной смесью (газовый поток после колонны (2)). Например, при окислительной обработке газовой смесью без предварительной активации в течение 120 минут выход топлива из оболочки составил ~60 %, а при обработке такой же смесью, но с дополнительным введением кислорода – ~75 %, %.

Предварительная активация окислительной смеси позволяет ещё более увеличить скорость образования октаоксида триурана и высвобождения полученного материала из оболочки: в течение тех же 120 минут выход топлива составил около 90 %. В целом продолжительность термохимической обработки фрагмента оболочечного топлива, обеспечивающей полное извлечения топлива, сокращается на 30 %.

Вероятно, это связано с каталитическим эффектом насадки, в результате которого происходит активация компонентов газового потока, что позволяет увеличить количество окислительно-активных компонентов смеси, обладающих максимальной реакционной способностью, а также повысить долю сверхокисленных кислородных соединений азота (уравнения 4.7-4.9). В газовом потоке на основе оксидов азота возможно самопроизвольное образование промежуточных соединений: радикала типа NO_3^\cdot и оксидов типа NO_3 , N_2O_6 , что позволяет дополнительно интенсифицировать процесс термохимической деструкции керамической структуры диоксида урана.

5.4 Влияние температуры процесса термохимического окисления на полноту отделения топлива от оболочек

Повышенная температура (более 500 °C) может оказывать негативное воздействие на протекание процесса трансформации керамического топлива в порошок и скорость выхода топлива из оболочки из-за возможного спекания топливной композиции в оболочке. Для определения влияния температуры процесса термохимической обработки фрагмента ТВЭЛ необлученного

топлива в атмосфере $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ на скорость трансформации керамического топлива в мелкодисперсный порошок и полноту высвобождения из оболочки, провели серию экспериментов при различной температуре в диапазоне от 315 до 390 °С в соответствии с данными раздела 3.4.

По результатам экспериментальных данных построен график зависимости (рисунок 5.4) выхода топлива из оболочки от температуры окислительной обработки.

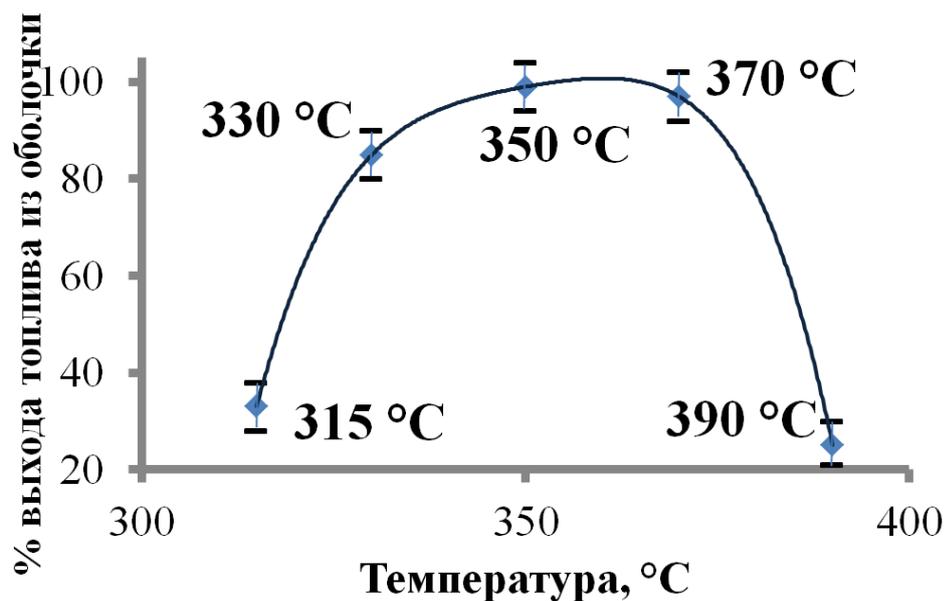


Рисунок 5.4 – Влияние температуры процесса термохимической обработки на полноту выхода топлива из оболочки

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; частота вращения внутреннего контейнера печи – 2 об/мин; длина фрагмента – 45 мм; степень замятия сечения – менее 30 %; продолжительность процесса – 3 ч.

Из этих данных можно сделать вывод, что в течение 3 часов полное высвобождение топлива из оболочки происходит при температурах от 350 до 370 °С.

При температуре ниже 330 °С полного извлечения топлива из оболочки за три часа не происходит; вероятно, это связано с низкой скоростью процессов диффузии газа-окислителя внутрь топлива и монооксида азота из зоны реакции.

При повышенных температурах (390 °С и выше) происходит спекание топлива и деформация циркониевой оболочки, что препятствует образованию порошкообразного октаоксида триурана и его высвобождению, а также может происходить напрессовка порошка образующегося октаоксида триурана (образование статичных зон уплотнения), которая снижает эффективность термохимической обработки и затрудняет отделение топлива от оболочки.

Вид порошкообразного материала и циркониевой оболочки после термохимической обработки при различных температурах представлен на рисунке 5.5.

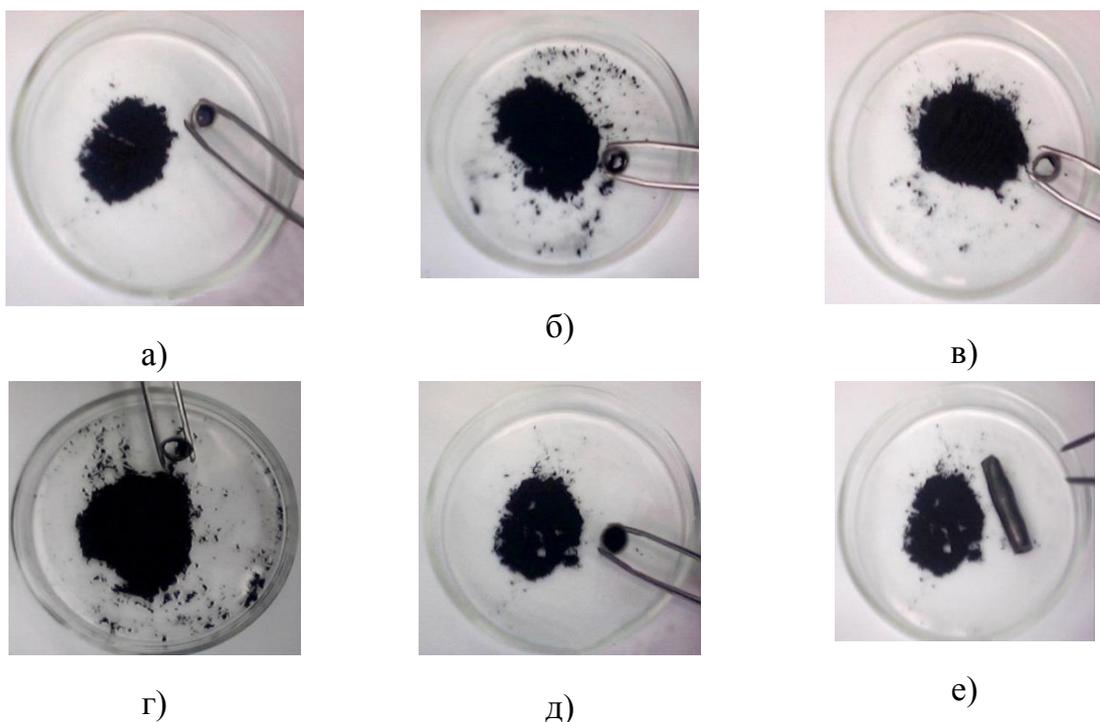


Рисунок 5.5 – Вид полученного порошкообразного материала и циркониевой оболочки при различных температурах: а) 315 °С; б) 330 °С; в) 350 °С; г) 370 °С; д, е) 390 °С

Установлено, что при температуре 315 °С (рисунок 5.5а) процесс трансформации керамического топлива в порошок проходил только на поверхности таблеток, расположенных у торцов фрагмента твэл. Повышение температуры процесса до 330 °С (рисунок 5.5б) увеличивало скорость диффузии окислительной смеси, что приводило к увеличению полноты высвобождения продукта реакции из оболочки, но после трёх часов термохимической обработки в оболочке обнаружен непрореагировавший остаток.

В диапазоне температур 350÷370 °С (рисунок 5.5в, г) процесс трансформации керамического топлива в порошок проходил равномерно и при механическом воздействии продукт реакции полностью высвобождался из фрагмента твэл. Стоит отметить, что при температуре 370 °С 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 °С (рисунок 5.5 д, е) начальная трансформация диоксида урана в октаоксид триурана идет с перегревом, 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 керамического топлива затруднено.

Важно отметить, что в процессе взаимодействия диоксида урана с окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ происходит образование газообразного монооксида азота, обратная диффузия которого от фронта реакции в объем реактора дополнительно интенсифицирует процесс разрыхления керамического топлива и открывает доступ для диффузии окислительной смеси в зону химической реакции.

Результаты аналитического определения содержания урана в растворах после обработки фрагментов оболочек с остатками непрореагировавших материалов азотной кислотой позволили определить массы непрореагировавших остатков (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Количества непрореагировавших урансодержащих остатков после термохимической обработки фрагментов имитаторов твэл при различных температурах (масса исходного диоксида урана в фрагменте – 21,7±0,2 г)

| Температура процесса термохимической обработки | 315 °С | 330 °С | 350 °С | 370 °С | 390 °С |
|--|--------------|-------------|------------|------------|--------------|
| Масса непрореагировавшего остатка в пересчете на UO_2 , г / % от исходного | 14,5 / 66,82 | 3,2 / 14,74 | 0,2 / 0,92 | 0,7 / 3,22 | 16,0 / 73,73 |

При термохимической обработке фрагментов твэл необлученного топлива установлено следующее:

1. При температуре 315 °С (рисунок 5.5а, таблица 5.2) не происходит полного выхода топлива из оболочки (не более 35 % от исходного количества), деформация циркониевой оболочки отсутствует. Отмечено, что в оболочке остались целиком не окисленные керамические таблетки UO_2 .

2. При температуре 330 °С (рисунок 5.5б, таблица 5.2) топливо высвобождается из оболочки практически нацело (не менее 90 % от начального количества) в виде порошкообразного материала, деформации циркониевой оболочки визуально не отмечено.

3. При температуре 350 °С (рисунок 5.5в, таблица 5.2) топливо высвобождается из оболочки не менее 99 % от начального количества; деформации циркониевой оболочки визуально не отмечено.

4. При температуре 370 °С (рисунок 5.5г, таблица 5.2) топливо высвобождается из оболочки не менее 99 % от начального количества, при этом отмечена незначительная деформация торцов циркониевой оболочки.

5. При температуре 390 °С (рисунки 5.5д, е, таблица 5.2) не происходит полного выхода топлива из оболочки (выход составил не более 30 % от исходного количества). Отмечено, что при температуре 390 °С произошло деформирование циркониевой оболочки (в результате локального увеличения объема, вызванного спеканием и уплотнением твердофазного продукта).

Схематичное изображение фрагмента с остатками непрореагировавшего материала после термохимической обработки при 315 и 390 °С представлено на рисунке 5.6.

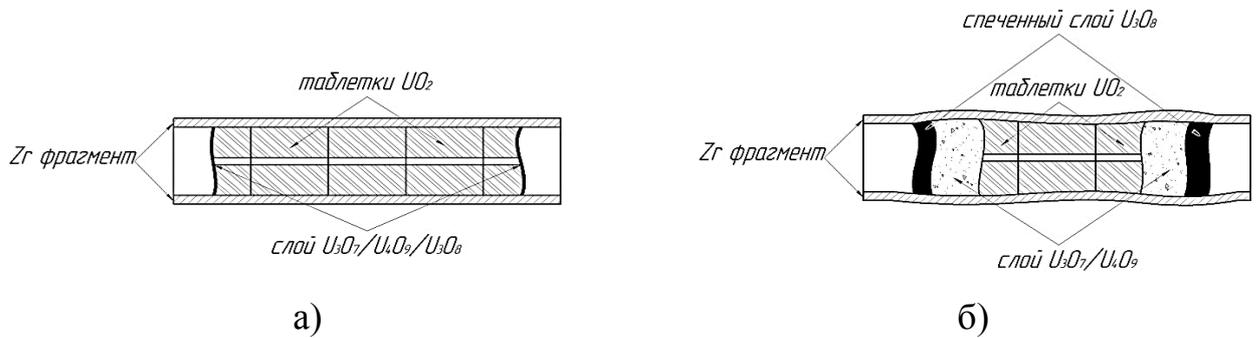


Рисунок 5.6 – Схематичное изображение фрагмента с остатками непрореагировавшего материала после термохимической обработки: а) при 315 °С, б) при 390 °С

Гравиметрический анализ (таблица 5.3) 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 . Гравиметрический анализ проводили согласно ОСТ 95 175-2009.

Таблица 5.3 – 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 октаоксиде триурана составляет 2,67

Определение фазового состава порошков, полученных после операции термохимической обработки с использованием окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, проводили с помощью дифрактометра ДРОН 4-07 при излучении $Cu-K_{\beta}$. Для этого методом квартования (раздел 2.3.1) отбирали представительную навеску порошкообразного материала, затем на подложке из кварцевого стекла равномерно распределяли порошкообразный материал и проводили измерение.

Морфологические исследования структуры полученного материала проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega 3LMU.

Исходя из снимков, можно сделать вывод, что в полученных порошкообразных материалах преобладает (95 % от массы выгруженного порошка) фракция с размером частиц от 2 до 6 мкм. Исключением является порошок, полученный при температуре 390 °С, в котором преобладает фракция с размером частиц от 5 до 10 мкм (80 % от массы выгруженного порошка), а также присутствуют и более крупные частицы размером более 10 мкм. Вероятно, увеличение крупности частиц полученного при температуре 390 °С порошкообразного материала связана со спеканием отдельных частиц в более крупные агломераты.

Дифрактограммы и фотографии структуры порошков, полученных в диапазоне температур от 315 до 390 °С, представлены на рисунках 5.7-5.11.

Сопоставление дифрактограммы порошка, полученного при 315 °С (рисунок 5.7), с базой рентгеновских данных PDF-2 и результатами рентгенофазового анализа, представленными в работах [48, 54-56, 112-117], показало, что в полученном порошкообразном материале присутствуют фазы U_3O_8 (характерные рефлексы в области 2θ : 21,5; 26; 34; 44; 46; 47; 52), U_4O_9 (характерный рефлекс в области 2θ – 33), U_3O_7 (характерные рефлексы в области 2θ : 32;33) и UO_2 (характерные рефлексы в области 2θ : 28;47;56; 76;78). Наличие фазы промежуточных оксидов и недоокисленной фазы диоксида урана, вероятно, связано с проведением процесса при более низкой температуре, в результате чего происходит снижение скорости диффузии газообразных реагентов-окислителей внутрь керамического материала. В этих условиях окислительная способность компонентов газовой смеси (N_xO_y и O_2) не обеспечивает полноту трансформации диоксида урана в октаоксид триурана.

В условиях дефицита окислительного агента происходит в основном образование U_4O_9 , а образование U_3O_8 (через образование фазы U_3O_7) замедляется. Переход $U_4O_9 \rightarrow U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$, кроме внедрения кислорода в кристаллическую решетку, сопровождается еще и перестройкой самой структуры, а переход $UO_2 \rightarrow U_4O_9$ обусловлен только внедрением атома кислорода в решетку с сохранением прежней кубической структуры.

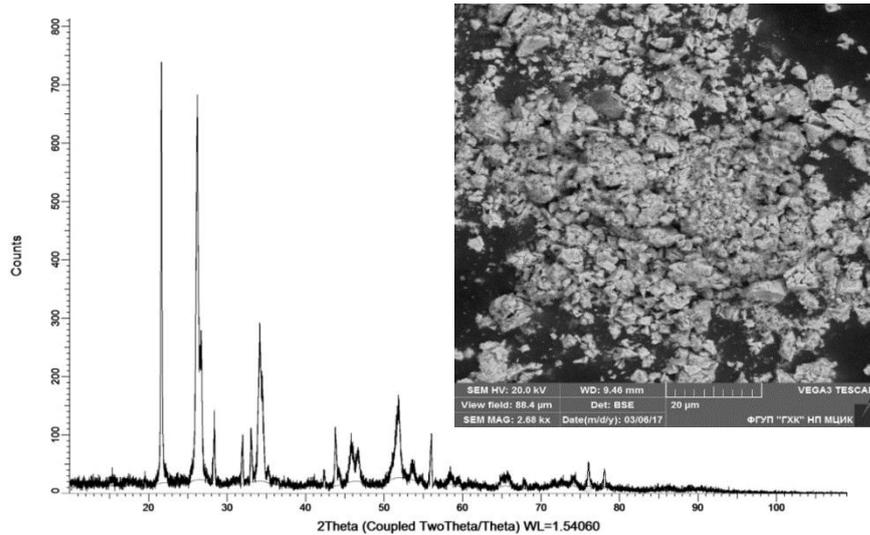


Рисунок 5.7 – Дифрактограмма и фотография (увеличение в 2450 раз) структуры порошка, полученного после термохимической обработки фрагмента ТВЭЛ необлученного топлива при 315 °С в течение 180 минут

Сопоставление дифрактограммы порошка, полученного при 330 °С (рисунок 5.8), с базой рентгеновских данных PDF-2 и результатами рентгенофазового анализа, представленными в работах [55, 56, 114-116], показало их идентичность (характерные рефлексы в области 2θ : 21,5; 26; 34; 44; 47; 52 совпадают), что свидетельствовало о получении материала с брутто формулой U_3O_8 .

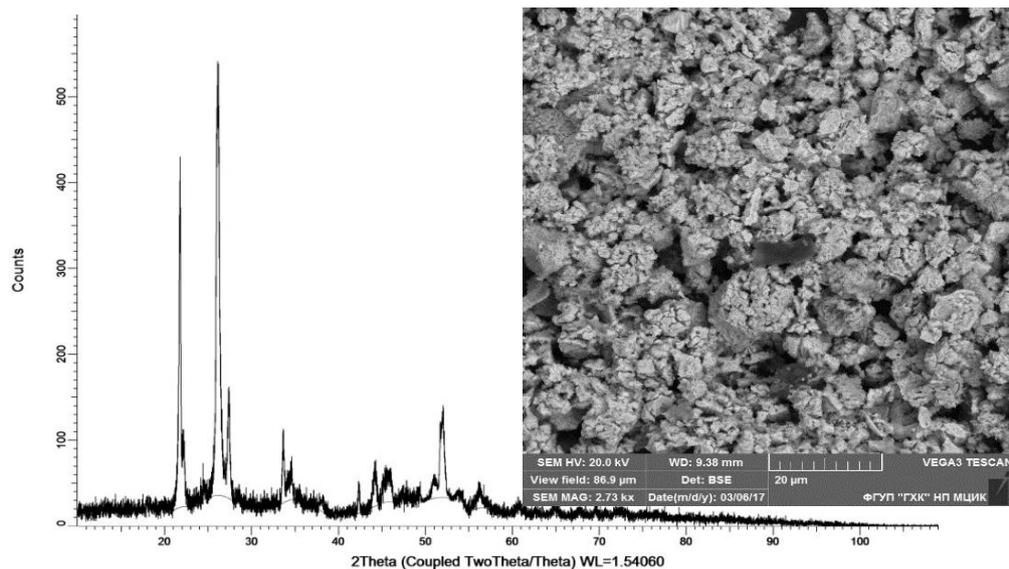


Рисунок 5.8 – Дифрактограмма и фотография (увеличение в 2450 раз) структуры порошка, полученного после термохимической обработки фрагмента имитатора топлива при 330 °С в течение 180 минут

Сравнение дифрактограммы порошка, полученного при 350 °С (рисунок 5.9) с базой рентгеновских данных PDF-2 и результатами рентгенофазового анализа, представленными в работах [55, 56, 114-116], показало их идентичность (характерные рефлексии в области 2θ: 21,5;26;34;44;47;52 совпадают), что свидетельствовало о получении материала с брутто формулой U_3O_8 .

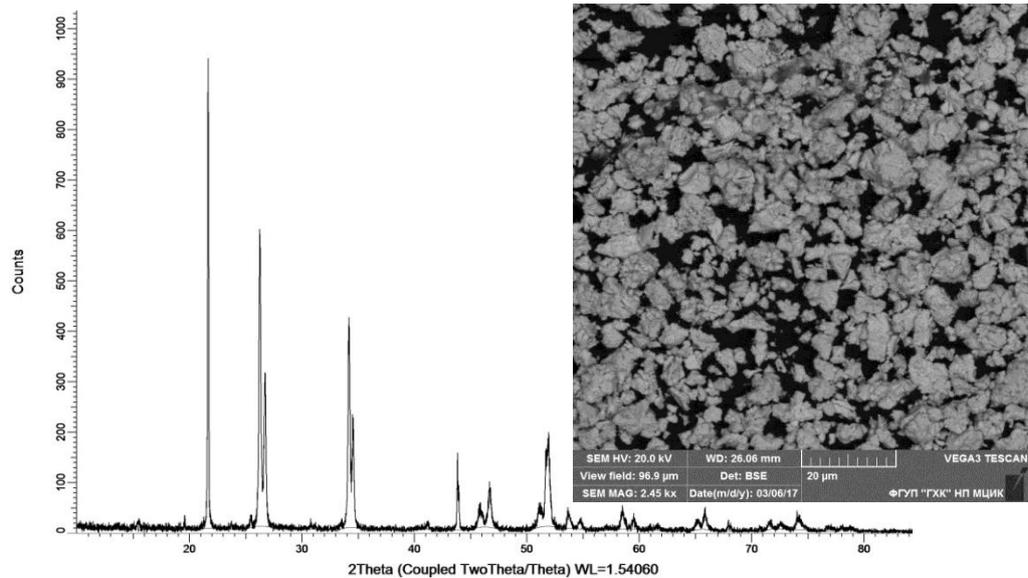


Рисунок 5.9 – Дифрактограмма и фотография (увеличение в 2450 раз) структуры порошка, полученного после термохимической обработки фрагмента имитатора топлива при 350 °С в течение 180 минут

Соотнесение дифрактограммы порошка, полученного при 370 °С (рисунок 5.10), с базой рентгеновских данных PDF-2 и результатами рентгенофазового анализа, представленными в работах [55, 56, 114-116], показало их идентичность (характерные рефлексии в области 2θ: 21,5;26;34;44;47;52 совпадают), что свидетельствовало о получении материала с брутто формулой U_3O_8 .

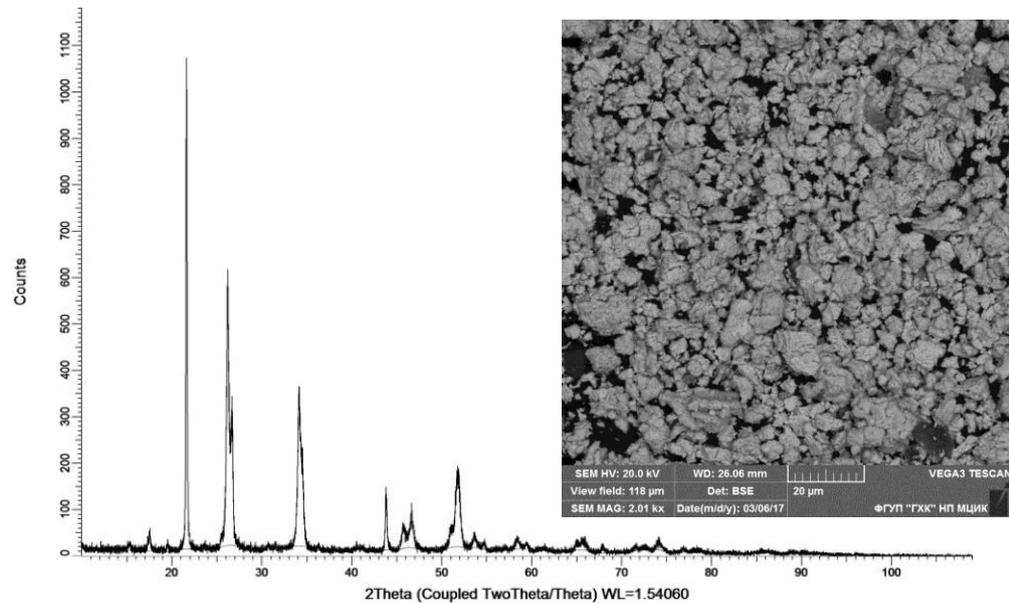


Рисунок 5.10 – Дифрактограмма и фотография (увеличение в 2450 раз) структуры порошка, полученного после термохимической обработки фрагмента имитатора топлива при 370 °С в течение 180 минут

Сопоставление дифрактограммы порошка, полученного при 390 °С (рисунок 5.11), с базой рентгеновских данных PDF-2 и данными представленными в работах [55, 56, 114-116], показало их идентичность (характерные рефлексы в области 2θ : 21,5;26;34;44;47;52 совпадают), что свидетельствовало о получении материала с брутто формулой U_3O_8 .

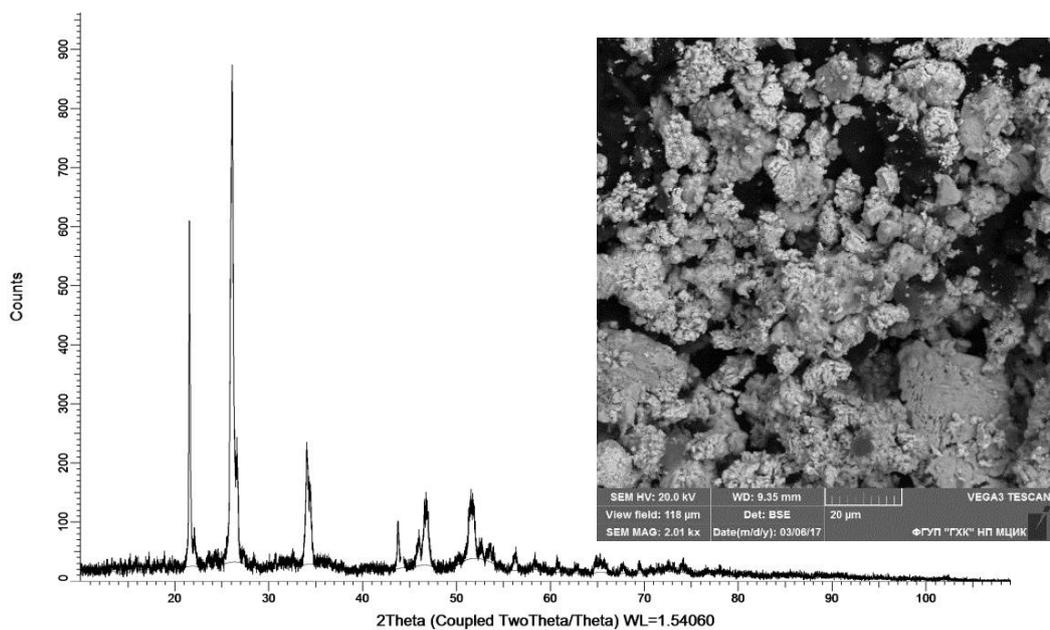


Рисунок 5.11 – Дифрактограмма и фотография (увеличение в 2450 раз) структуры порошка, полученного после термохимической обработки фрагмента имитатора топлива при 390 °С в течение 180 минут

Обобщая сказанное выше, можно отметить, что окисление фрагментированного топлива на основе диоксида урана керамического качества в течение трёх часов количественно протекает в интервале температур от 330 до 370 °С. При температуре ниже 330 °С полного извлечения топлива из оболочки не происходит по причине низкой скорости диффузии окислительных реагентов по межкристаллическим трещинам внутрь керамического материала. При температуре выше 390 °С происходит спекание топлива в оболочке, что препятствует образованию порошкообразного октаоксида триурана и высвобождению топлива.

По результатам морфологического анализа порошкообразного материала установлено, что крупность частиц основной фракции получаемого порошка от 2 до 6 мкм (рисунок 5.7÷5.11). Стоит отметить, что при температуре 390 °С в полученном порошкообразном материале присутствуют агломераты (спеченные частицы) крупностью 10 мкм и более.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что порошкообразный материал, полученный в результате термохимической обработки фрагментированного топлива при температуре 330÷390 °С, представлял собой октаоксид триурана. Определено, что 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.

5.5 Изучение кинетических закономерностей процесса окислительной обработки топлива

С целью определения кинетических закономерностей процесса окислительной обработки было изучено окисление фрагментов ТВЭЛ со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000 с использованием активированной окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ в диапазоне температур 315÷390 °С.



В рассматриваемом диапазоне температур (315÷390 °С) окисление диоксида урана преимущественно протекает по реакции 5.4 (рисунок 3.7).

Для удобства математической обработки экспериментальных данных в качестве критерия протекания реакции окисления использовали степень превращения (α) диоксида урана в октаоксид триурана, принимая во внимание тот факт, что вышедший из оболочки материал представляет собой порошок октаоксида триурана:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (5.6)$$

где: m_0 – начальная масса фрагмента твэл (циркониевая оболочка + таблетированный UO_2);

m_t – масса фрагмента через время t после начала реакции (циркониевая оболочка + остатки таблетированного UO_2).

На основании полученных экспериментальных данных (таблица 5.4) построили зависимости степени превращения диоксида урана в октаоксид триурана от времени при 315, 330, 350, 370 и 390 °С (рисунок 5.12).

Таблица 5.4 – Экспериментальные данные процесса окислительной обработки топливного фрагмента при различных температурах

| Температура, °С | Масса фрагмента в течение окислительной обработки, г | | | | | | |
|-----------------|--|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | m_0 | m_{30} | m_{60} | m_{90} | m_{120} | m_{150} | m_{180} |
| 315 | 20,61 | 19,10 | 16,60 | 15,82 | 15,62 | 15,34 | 15,18 |
| 330 | 18,75 | 16,98 | 13,89 | 9,88 | 7,67 | 6,42 | 5,95 |
| 350 | 19,79 | 16,63 | 12,65 | 9,15 | 6,89 | 5,64 | 5,13 |
| 370 | 19,98 | 14,61 | 10,30 | 7,32 | 5,73 | 5,10 | - |
| 390 | 19,92 | 17,61 | 17,06 | 16,71 | 16,49 | 16,39 | 16,21 |

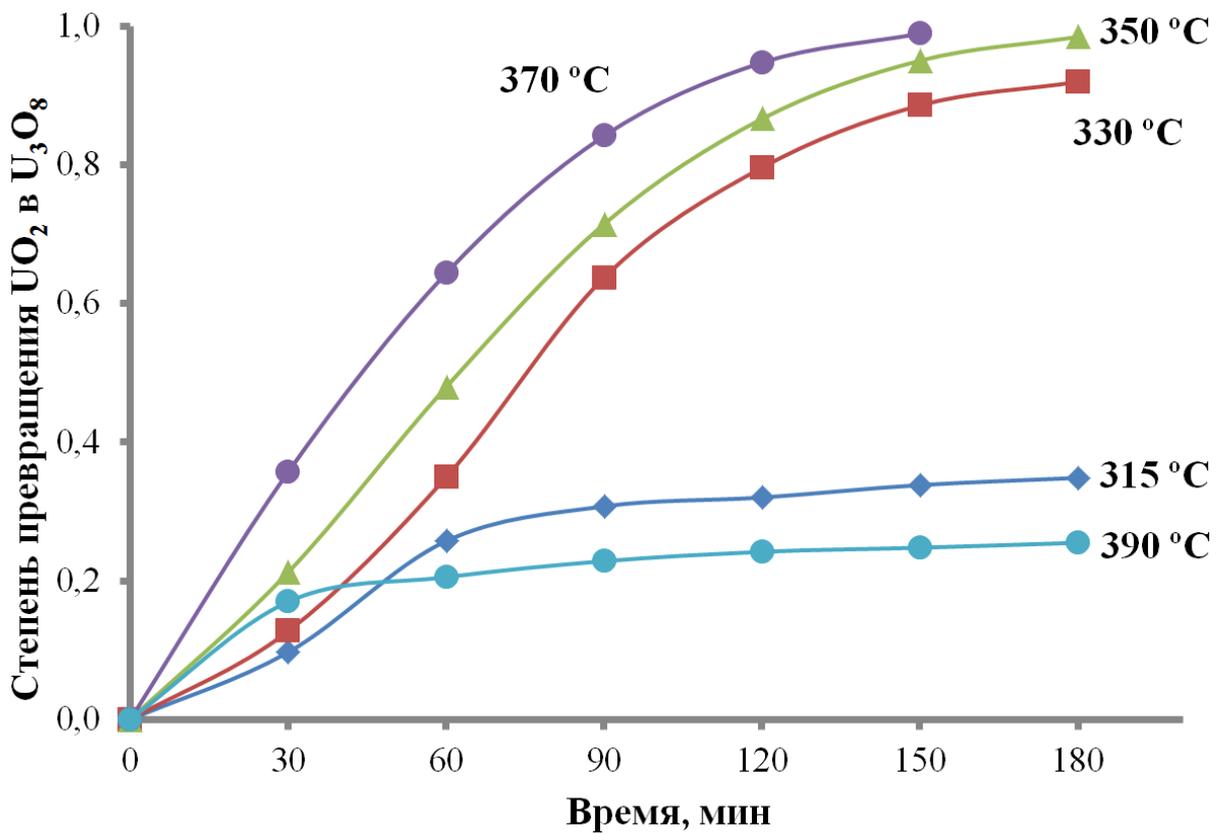


Рисунок 5.12 – Зависимость степени превращения диоксида урана в октаоксид триурана от времени при различных температурах

Для обработки экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$ могут быть использованы различные формы кинетических уравнений, разработанные для топохимических процессов и наиболее точно описывающие механизм изучаемого процесса, обусловленный природой взаимодействующих веществ и условиями протекания химической реакции. В большинстве случаев вся кинетическая кривая не может быть удовлетворительно описана одним кинетическим уравнением, что связано с изменением механизма исследуемого взаимодействия в зависимости от глубины протекания процесса.

С учетом того, что реакции (5.4) и (5.5) протекают 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 (5.7):

$$M_0 - M = k \cdot F \cdot C \quad (5.7)$$

где M_0 – начальная масса фрагмента ТВЭЛ;

M – масса фрагмента ТВЭЛ в момент времени τ ;

F – площадь поверхности контакта топлива с окислительной смесью;

C – концентрация окислительного агента;

k – константа скорости.

На основании полученных экспериментальных данных строили кривую в координатах указанного уравнения и проводили линеаризацию при помощи программы MSExcel 2010 (рисунок 5.13). Истинные кинетические закономерности взаимодействия диоксида урана керамического качества, заключенного в циркониевую оболочку, с окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ могут быть определены на начальном этапе, когда влияние различных факторов на протекание процесса минимально.

Изотерма при 315 °С выходит на плато с очень медленным дальнейшим ростом при низкой степени превращения. По-видимому, в этих условиях происходит превращение UO_2 только до промежуточных форм U_3O_7 и/или U_4O_9 , что подтверждено результатами рентгенофазового анализа (раздел 5.4). Скорость процесса дальнейшего окисления промежуточных оксидов до октаоксида триурана при такой температуре мала.

При температуре 390 °С резкое замедление обусловлено «запиранием» зоны реакции слоем спечённого продукта реакции, что приводит к сильному диффузионному затруднению по доставке окислительного агента к фронту реакции. Это, в свою очередь, препятствует трансформации диоксида урана в октаоксид триурана, и как следствие не происходит полного высвобождения топливной композиции из оболочки (топливо заблокировано во фрагменте спечённым слоем продукта).

По тангенсам углов наклона линий, аппроксимирующих экспериментальные зависимости при различных температурах определены значения наблюдаемых констант скоростей реакции взаимодействия топливной композиции на основе диоксида уран и окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$.

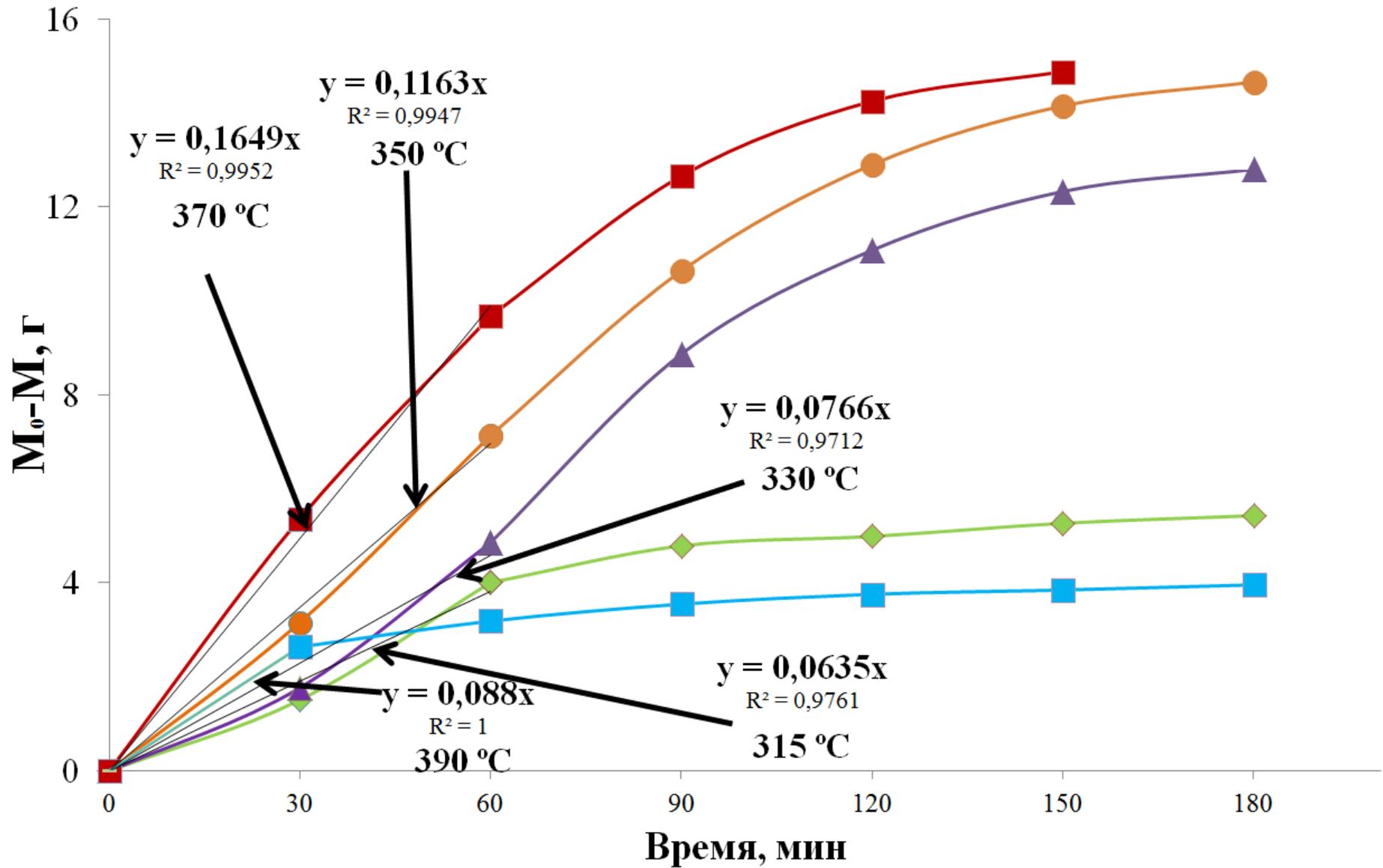


Рисунок 5.13 – Результаты линеаризации экспериментальных данных в координатах уравнения плоского образца

В соответствии с уравнением Аррениуса (5.8)

$$\ln k = \ln k_0 - E_A / R \cdot T \quad (5.8)$$

где k_T – температурная константа скорости,

k_0 – истинная константа скорости, E_A – кажущаяся энергия активации.

осуществляли построение зависимости в координатах $\ln k = f(1/T)$ и рассчитывали кажущуюся энергию активации процесса E_A по тангенсу угла наклона прямой линии, построенной в координатах $\ln k = f(1/T)$, и величину $\ln k_0$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Далее по значениям кинетических параметров выводили уравнение, наиболее адекватно описывающее кинетику процесса термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана окислительной смесью.

Данные для построения зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Данные в координатах уравнения Аррениуса

| Температура, К | 1000/T, К ⁻¹ | lnK |
|----------------|-------------------------|-------|
| 588 | 1,70 | -2,76 |
| 603 | 1,66 | -2,57 |
| 623 | 1,61 | -2,15 |
| 643 | 1,56 | -1,80 |
| 663 | 1,51 | -2,43 |

Отображение результатов экспериментов в аррениусовских координатах приведено на рисунке 5.14.

По углу наклона прямой определено значение кажущейся энергии активации ($E_A = 55,9$ кДж/моль) процесса термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ в температурном диапазоне от 315 до 370 °С.

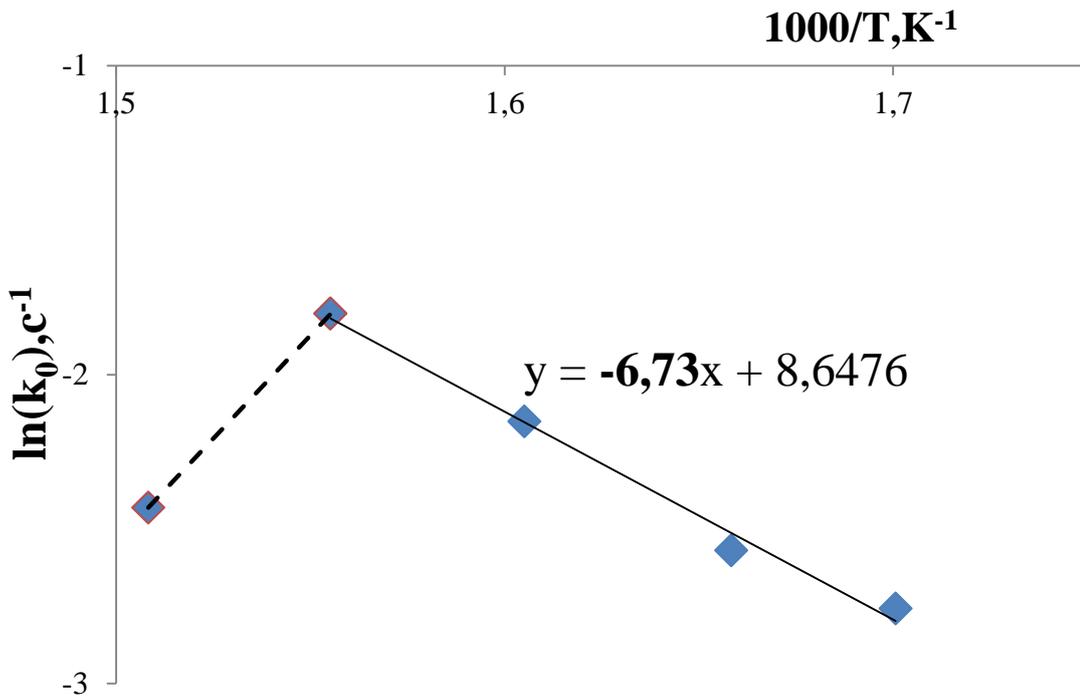


Рисунок 5.14 – Графическая зависимость в координатах уравнения Аррениуса

Процесс протекает в кинетической области реагирования [110], скорость протекания реакций (5.4) и (5.5) в исследуемом диапазоне температур зависит от скорости химической реакции. Поэтому при осуществлении процесса термохимической обработки фрагментированного топлива в промышленных условиях для увеличения скорости реакции необходимо интенсифицировать массообмен между твердой и газообразными фазами (механическое воздействие на фрагмент топлива для удаления продукта реакции с реакционной поверхности) и повысить температуру. Однако, как было показано выше, увеличение температуры выше 500 °С приводит к спеканию поверхностного слоя и препятствует доступу окислительных реагентов внутрь материала. В процессе взаимодействия окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ с топливной композицией возникают внешние затруднения, которые оказывают заметное влияние на трансформацию диоксида урана в октаоксид триурана (переход керамического топлива в порошок и его высвобождение из оболочки практически прекращается).

Зависимость степени превращения диоксида урана керамического качества, заключенного в циркониевую оболочку, в порошкообразный октаок-

сид триурана в температурном диапазоне от 315 до 370 °С можно описать кинетическим уравнением (5.9):

$$\alpha = K \cdot 1033 \cdot e^{-55900/R \cdot T} \cdot \tau \quad (5.9)$$

где $K = M_0 / F \cdot C$

5.6 Влияние длины фрагмента твэл на скорость и полноту выхода топлива из оболочки

В настоящее время операцию разделки и фрагментации ОТВС осуществляют на установке гильотинного типа. Принцип работы такого устройства предполагает быстрый износ и выход из строя рабочего элемента – режущего ножа. Для снижения износа и продления эксплуатационного ресурса установки рубки (увеличения периода между планово-предупредительными и капитальными ремонтами) необходимо направлять на операцию термохимической обработки фрагменты твэл максимальной возможной длины, учитывая при этом производительность самой операции.

Для проведения экспериментов были подготовлены образцы фрагментов различной длины (раздел 2.4). Фрагменты поочередно загружали в рабочее пространство аппарата и при температуре 350 °С проводили окислительную обработку смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ в течение трёх часов.

По результатам экспериментальных данных были построены графические зависимости (рисунок 5.15) выхода (%) топлива из оболочки от длины фрагмента и длительности обработки.

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 5.15, следует, что время выхода топлива из оболочки прямо пропорционально длине фрагмента твэл. Использование фрагментов меньшей длины (25÷33 мм) не рационально в связи с большим износом установки фрагментирования (почти в 2 раза). В свою очередь, использование фрагментов большей длины (60 мм и более) уменьшит износ установки фрагментирования, но в то же время снизит производительность процесса термохимической обработки. По этим причинам целесообразным представляется использовать фрагменты твэл длиной

40÷50 мм. Выбор фрагментов указанной длины также обусловлен достаточной скоростью диффузии окислительных агентов внутрь керамического материала по межкристаллитным трещинам и полнотой выхода из оболочки порошкообразного материала, образующегося в процессе конверсии в течение трёх часов.

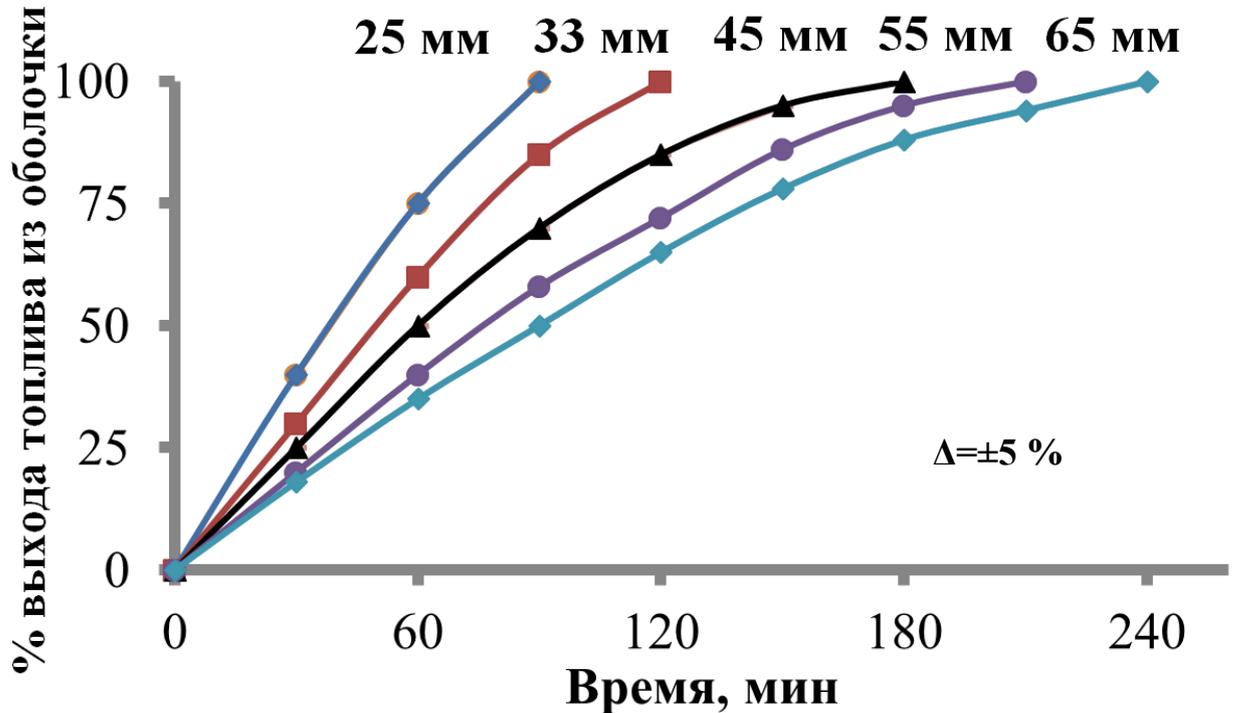


Рисунок 5.15 – Влияние длины фрагмента ТВЭЛ на продолжительность выхода топлива из оболочки

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; температура – 350 °С; частота вращения внутреннего контейнера (поз.2 рисунок 5.4) – 2 об/мин; степень замятия сечения – менее 30 %

5.7 Влияние скорости вращения внутреннего контейнера на выход топлива из оболочки

При окислительной трансформации керамического топлива на основе диоксида урана происходит накопление продукта (порошка октаоксида триурана) на реакционной поверхности, что затрудняет доступ окислительной смеси к реакционной поверхности диоксида. Возникающее локальное диффузионное затруднение создает избыточное давление в зоне реакции и приводит к уплотнению твердофазного продукта и деформации фрагментов, что

выражается во вздутии оболочки и полном запираии сечения фрагмента продуктом реакции.

Для извлечения образующегося продукта (порошка октаоксида триурана) из оболочки необходимо внешнее механическое воздействие на фрагмент, направленное на снижение механического напряжения в реакционном фронте и препятствующее образованию статичных зон уплотнения. Это приведет к росту скорости извлечения твердофазного продукта из оболочки фрагмента.

С целью определения минимально необходимого механического воздействия на фрагмент были проведены эксперименты по определению частоты вращения внутреннего контейнера, при которой происходит беспрепятственное вытеснение порошка октаоксида триурана из оболочки.

По экспериментальным данным построены графики (рисунок 5.16) зависимости доли выхода (%) топлива из оболочки от скорости вращения внутреннего контейнера.

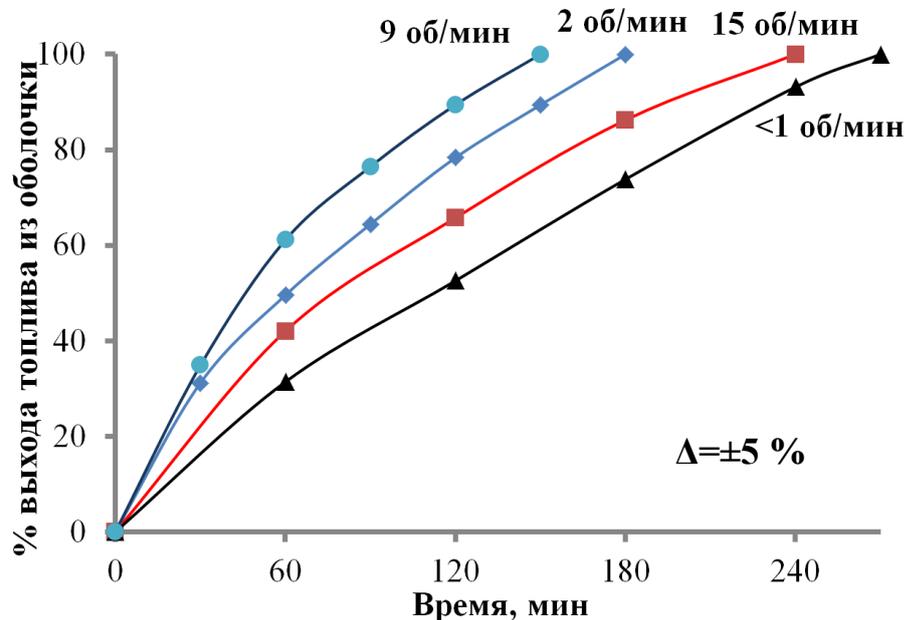


Рисунок 5.16 – Влияние частоты вращения внутреннего контейнера на скорость выхода топлива из оболочки

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 %

Установлено, что частота вращения не оказывает существенного влияния на процесс окислительной обработки и высвобождения топлива из оболочки. При скорости вращения внутреннего контейнера 9 об/мин длительность процесса может быть сокращена на 15÷20 % по сравнению с экспериментом, в котором вращение контейнера происходит со скоростью 2 об/мин. Минимизация интенсивности механического воздействия позволит сократить (либо полностью исключить) поступление в образующийся продукт тонкодисперсной фракции окисленного материала оболочек. Однако при отсутствии вращения внутреннего контейнера высвобождение топлива из оболочки не происходит. В свою очередь, при частоте вращения внутреннего контейнера 15 об/мин длительность выхода топлива из оболочки увеличивается. Вероятно, это связано с увеличением центробежной силы, действующей на фрагмент, что приводит к прижиманию его к поверхности внутреннего контейнера, тем самым затрудняя падение фрагмента и уменьшая механическое воздействие. Для обеспечения минимального механического воздействия на фрагмент необходимо обеспечить вращение внутреннего контейнера со скоростью 2÷3 об/мин.

5.8 Выводы к главе 5

1. Установлено, что предварительная каталитическая активация газовой смеси N_xO_y - CO_2 - $H_2O_{(пар)}$ (NO_2 – 26 об. %, NO – 19 об. %, CO_2 – 44 об. %, $H_2O_{(пар)}$ – 5 об. %) позволяет увеличить скорость окисления таблетированного диоксида урана с образованием окстаоксида триурана и высвобождения полученного материала из оболочки, а также сократить время термохимической обработки фрагмента оболочечного топлива на 30 %.

2. В диапазоне температур 350÷370 °С процесс трансформации керамического топлива в порошок смесью N_xO_y - O_2 - CO_2 - $H_2O_{(пар)}$ при одновременном механическом воздействии происходит в течение трёх часов; продукт реакции (U_3O_8) полностью высвобождается из фрагмента твэл. При температуре ниже 330 °С полного извлечения топлива из фрагмента оболочки за

три часа не происходит: выход топлива при температуре 330 °С составил 90 %. В свою очередь, при температуре выше 390 °С происходит спекания топлива в оболочке, что препятствует образованию порошкообразного октаоксида триурана и высвобождению топлива. По этой причине процесс термохимического окисления целесообразно проводить при температуре 350÷370 °С.

3. 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 – 5 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 $\alpha = K \cdot 1033 \cdot e^{-55900/R \cdot T} \cdot \tau$.

4. Экспериментально определено, что время выхода топлива из оболочки прямо пропорционально длине фрагмента твэл. Технологически оправданно использовать топливные фрагменты длиной 40÷50 мм, так как использование фрагментов меньшей длины приводит к повышенному износу установки фрагментирования, а большей – снизит производительность процесса термохимической обработки.

5. Установлено, что вращение внутреннего перфорированного контейнера с оболочечными фрагментами окисляемого топлива способствует протеканию процесса окислительной обработки и высвобождению топлива из оболочки. Для достижения эффекта от механического воздействия на фрагмент необходимо обеспечить вращение внутреннего перфорированного контейнера со скоростью 2÷3 об/мин.

При снижении скорости вращения контейнера механическое воздействие, оказываемое на фрагмент, не препятствует образованию статичных зон уплотнения порошкообразного продукта реакции, в результате за три часа полного высвобождения топлива из оболочки не происходит. Повышение

скорости вращения контейнера сокращает длительность процесса термохимической обработки топливных фрагментов, но в тоже время провоцирует образование тонкодисперсной фракции окисленного материала оболочек, а также повышает износ узлов установки.

6. Для практической реализации предлагаемого способа термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана рекомендуются следующие условия: длина фрагмента – 45 мм; замятие сечения торцов фрагмента – менее 30 %; окислительная смесь состава: NO_2 – 40 об.%, NO – 9 об.%, CO_2 – 42 об.%, H_2O – 5 об.%, O_2 – 4 об.%; скорость подачи смеси в рабочую зону аппарата – 6,5÷7 аппарат.об/час; температура обработки – 350 °С; постоянное механическое воздействие на фрагмент, обеспечиваемое вращением внутреннего перфорированного контейнера со скоростью 2 об/мин.

Результаты гравиметрического и рентгенофазового анализа порошка, полученного в результате термохимической обработки необлученного фрагмента ТВЭЛ на основе диоксида урана в рекомендуемом технологическом режиме указывают на получение материала, соответствующего брутто-формуле U_3O_8 .

7. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о перспективности и целесообразности апробации предлагаемого способа низкотемпературной термохимической обработки с использованием фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000.

ГЛАВА 6. Лабораторная апробация способа очистки отработанного газового потока

В главе представлено описание разработанной технологии ступенчатой очистки отработавшего газового потока после операции термохимической обработки фрагментированного топлива.

Потенциально при термохимической обработке фрагмента ОЯТ окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ отработавший газовый поток будет содержать компоненты воздуха, аэрозольный унос (частицы топлива), пары воды, азотной кислоты, оксиды азота, тритий, иод, соединения рутения, радиоуглерод, радиоактивные благородные газы. С целью локализации радиоактивных компонентов и предотвращения их выделения с газовыми сбросами в окружающую среду необходимо организовать многоступенчатую очистку газового потока с фракционированием отдельных компонентов. Из нитрозных газов, выделяющиеся в процессе переработки ОЯТ, представляется целесообразным получить азотную кислоту с последующим ее возвратом в технологическую схему.

В связи с вышеизложенным весьма актуальным являются вопросы исследования отдельных операций многоступенчатой системы очистки отработавшего газового потока с операции термохимического окисления фрагментов ТВЭЛ необлученного топлива на основе диоксида урана в атмосфере $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ с одновременным получением раствора азотной кислоты.

В рамках предложенной концепции комплексного способа термохимической обработки фрагментированного топлива разработан способ очистки отработавшего газового потока с операции термохимического окисления фрагментов топлива в азотнокислой атмосфере [118]. Предлагаемые в способе технические решения позволяют сконцентрировать и локализовать в отдельные технологические потоки летучие радиоактивные компоненты (тритий, иод-129, углерод-14, рутений-106, инертные газы, частично цезий-137),

получить азотную кислоту в бестритиевой форме, пригодной для дальнейшего использования в радиохимическом производстве, и обеспечивают достижение требуемых норм радиационной и экологической безопасности. Технологическая блок-схема предлагаемого способа очистки отработавшего газового потока операции термохимической обработки фрагментированного ОЯТ с получением азотной кислоты представлена на рисунке 6.1.

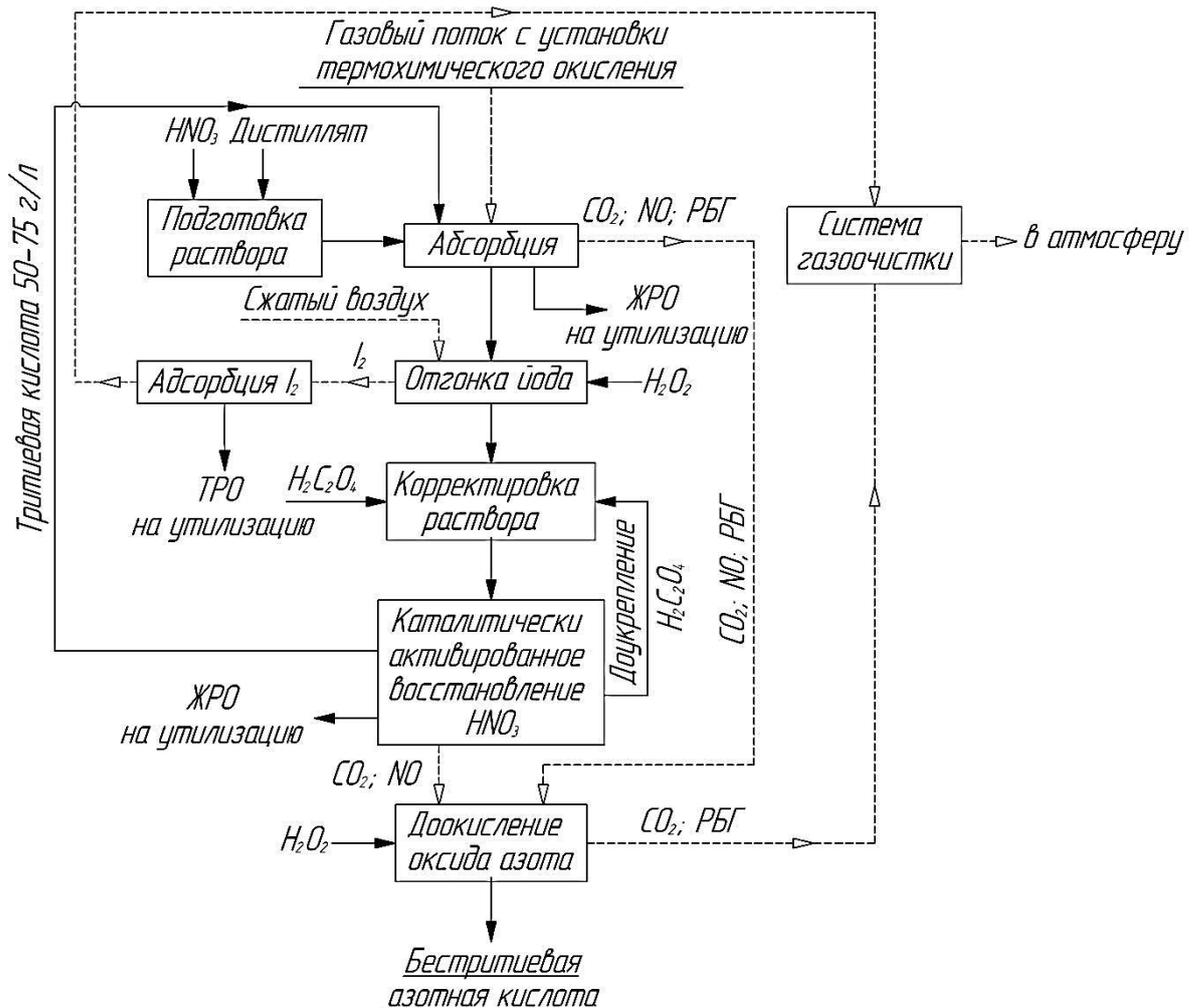


Рисунок 6.1 – Технологическая блок-схема процесса очистки газового потока

На первом этапе происходит 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.

На втором этапе происходит 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. Известно [78], что на операции каталитического восстановления азотной кислоты для отделения в газовую фазу преимущественно монооксида азота необходимо использовать раствор, содержащий не более 300 г/л HNO_3 .

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

В результате получают раствор азотной кислоты пригодный для повторного использования в технологическом процессе; твердую матрицу (сорбент), содержащий основное количество иода, а также тритиевый концентрат, который можно повторно использовать в качестве абсорбента. После накопления в рециклируемом растворе значительного количества трития (более 10^{12} Бк/л) его выводят из системы и направляют на дальнейшую переработку.

6.1 Абсорбционное улавливание компонентов отработавшего газового потока

Для проведения экспериментов по абсорбционному улавливанию компонентов отработавшего газового потока после операции термохимической обработки необлученного фрагмента твэл, содержащего пары воды,

азотной кислоты, оксиды азота, иод и углекислый газ, использовали лабораторную установку, аппаратурно-технологическая схема которой приведена на рисунке 6.2. Установка включает абсорбционную колонну (1) с внешней рубашкой, термостат (2), дефлегматор (3), ловушку для улавливания молекулярного иода (4). Основные технические характеристики оборудования представлены в таблице 6.1.

С целью имитации поведения иода при очистке отработавшего газового потока в рабочую зону установки термохимического окисления, конструкция которой рассмотрена в разделе 5.1 на рисунке 5.1, совместно с фрагментами имитатора топлива загружали навеску кристаллического иода.

Таблица 6.1 – Характеристики используемого оборудования

| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|------------------------------|---|
| Абсорбционная колонна | Температура газовой смеси на входе – не более 400 °С; Температура газовой смеси на выходе – не более 50 °С; Температура охлаждающей жидкости – 10 °С; Насадка – спирально призматическая размером 3×3 мм из нихромовой проволоки d=0,2 мм; Соотношение высоты к диаметру – 10:1; Конструкционный материал – кварц. |
| Дефлегматор | Поверхность теплообмена – 0,1 м ² Температура входящей парогазовой фазы – 50 °С Температура охлаждающей воды – 10÷15 °С. Конструкционный материал – кварц. |
| Ловушка для улавливания иода | Температура газовой смеси на входе – не более 50 °С; Материал насадки – γ -Al ₂ O ₃ , пропитанный Ag; Соотношение высоты к диаметру – 7:1; Конструкционный материал – кварц. |
| Термостат | Диапазон рабочих температур – от 0 до 200 °С; Точность измерения ±0,01 °С. |

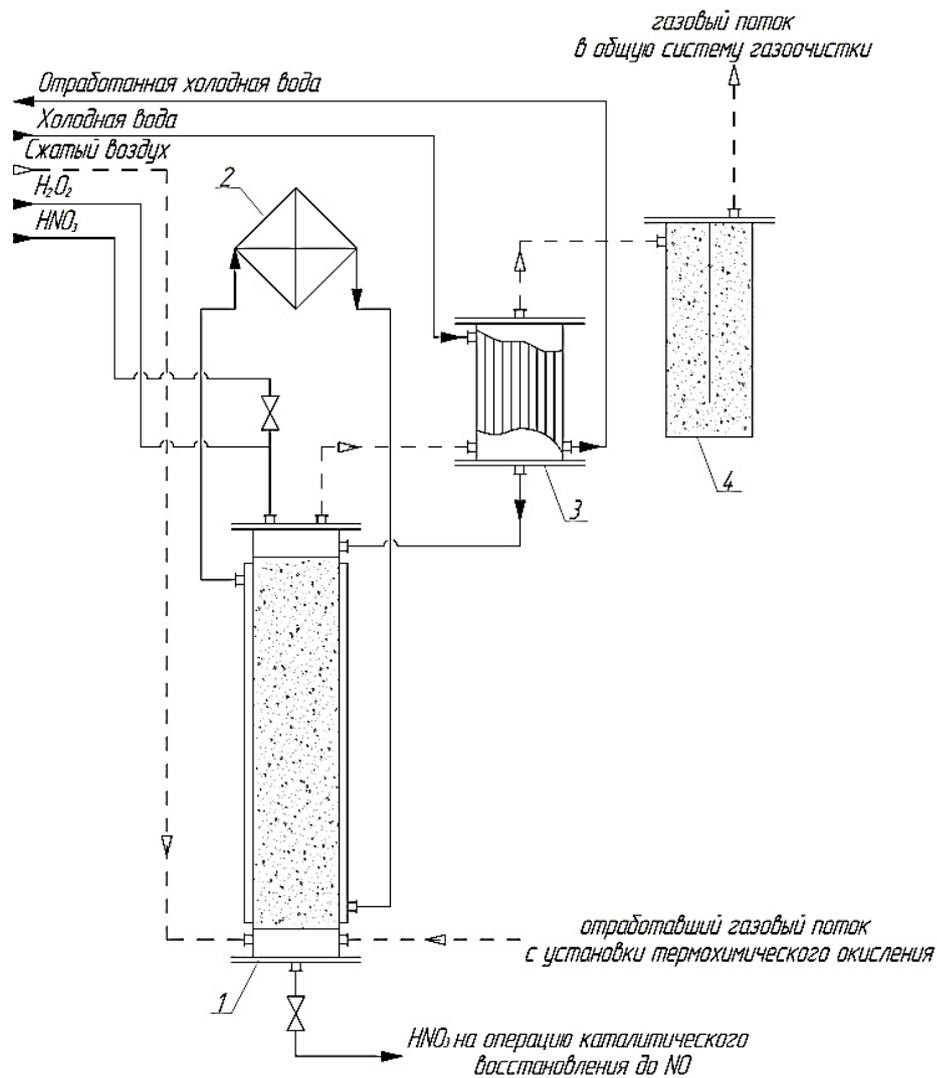


Рисунок 6.2 – Принципиальная технологическая схема процесса абсорбции I_2 , NO_2 , $H_2O_{(пар)}$ и $HNO_3_{(пар)}$ из отработавшегоого газового потока
1 – абсорбционная колонна; 2 – термостат; 3 – дефлегматор; 4 – ловушка для иода

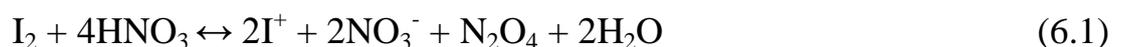
Установка функционирует следующим образом. Отработавший газовый поток с установки термохимического окисления, имеющий температуру более $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, поступал в абсорбционную колонну (1) со скоростью около 5 колон. об/час. В качестве абсорбента использовали раствор азотной кислоты. Для увеличения поверхности контакта абсорбента с компонентами газового потока рабочее пространство колонны (1) заполняли насадкой. В качестве наполнителя использовали спиральнопризматическую насадку размером $3\times 3\text{ мм}$ из нихромовой проволоки ($d_{\text{проволоки}}=0,2\text{ мм}$). Внешний вид насадки представлен на рисунке 6.3.



Рисунок 6.3 – Вид спиральнопризматической насадки из нихрома

Соотношение между водным и газовым потоками, скорость подачи и температуру теплоносителя в систему охлаждения колонны выбирали таким образом, чтобы температура раствора в колонне (1) не превышала $50 \div 55$ °С. Температуру в рубашке поддерживали с помощью термостата (2). Парогазовую фазу направляли на конденсацию в дефлегматор (3), образующийся конденсат возвращали обратно в верхнюю часть колонны (1). Газовую фазу, прошедшую через иодную ловушку (4), содержащую преимущественно монооксид азота и диоксид углерода, направляли на операцию получения азотной кислоты (раздел 6.4).

В процессе абсорбции компонентов газового потока в растворе, локализованном в слое насадки, происходит абсорбция молекулярного иода и диоксида азота с образованием и накоплением азотной и иодноватой кислот, при этом улавливание монооксида азота и диоксида углерода не происходит. В растворе абсорбента происходит окисление молекулярного иода с образованием иодноватой кислоты по следующему механизму [82]:



С целью определения состава абсорбента, необходимого для полного улавливания компонентов газового потока, в насадочную часть абсорбционной колонны (1) поочередно заливали растворы азотной кислоты различного состава (абсорбент) и пропускали через сформированный слой отработавший газовый поток с операции термохимической обработки топливных фрагментов окислительной смесью $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$.

По экспериментальным данным построены графические зависимости степени улавливания компонентов газового потока (NO_2 , I_2) от состава раствора абсорбента (рисунок 6.4).

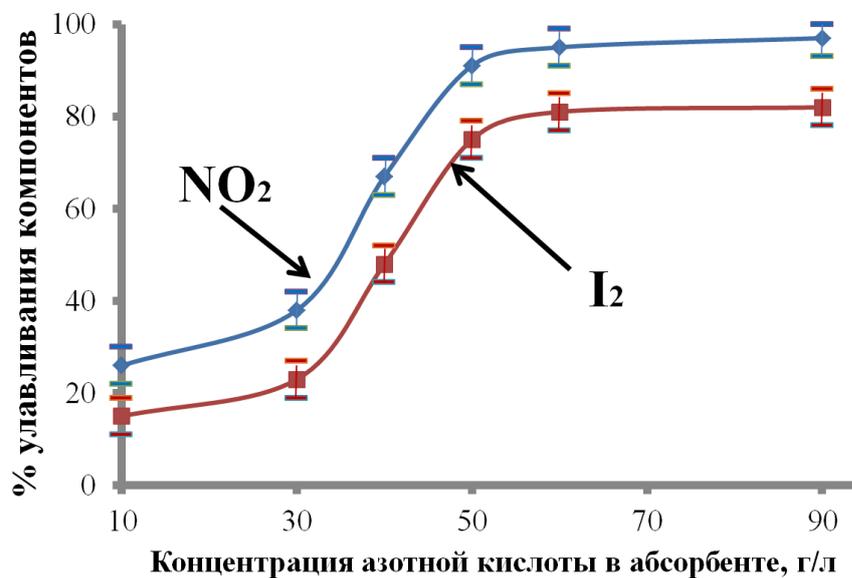


Рисунок 6.4 – Определение минимальной концентрации азотной кислоты в растворе абсорбента необходимой для полного улавливания NO_2 и I_2

Анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 6.4 позволяет заключить, что с повышением концентрации азотной кислоты в растворе абсорбента растет степень улавливания диоксида азота и молекулярного иода. Однако, увеличение содержания азотной кислоты в растворе абсорбента выше 50 г/л практически не приводит к дальнейшему увеличению полноты улавливания компонентов газового потока (NO_2 и I_2). Таким образом, на операции абсорбции указанных компонентов газового потока необходимо использовать раствор азотной кислоты с концентрацией 50 г/л.

Для определения скорости накопления азотной кислоты в растворе абсорбента (50 г/л раствор азотной кислоты) провели серию экспериментов. По экспериментальным данным построена графическая зависимость скорости накопления азотной кислоты в растворе абсорбента от объема пропущенного отработавшего газового потока (рисунок 6.5).

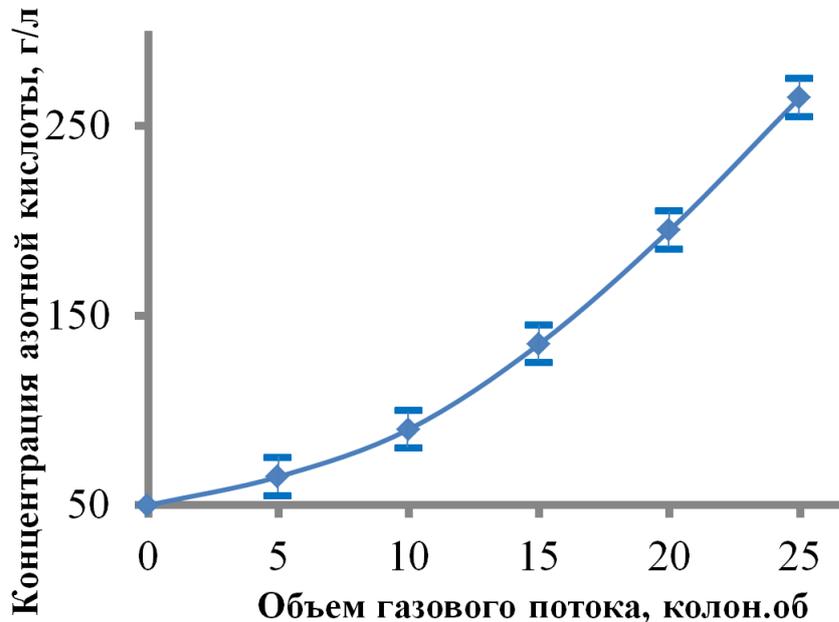


Рисунок 6.5 – Скорость накопления азотной кислоты в растворе абсорбента

Видно, что 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÷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). После достижения такого содержания азотной кислоты (≤ 300 г/л) отработавший газовый поток необходимо направлять в дублирующий узел абсорбционного улавливания компонентов газового потока, функционирующий аналогичным образом.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что в качестве абсорбента целесообразно использовать 50 г/л раствор азотной кислоты, который после

пропускания около 25 колоночных объемов газового потока необходимо выводить из рабочей системы.

Полученный на данном этапе раствор абсорбента можно использовать для проведения операций по выделению иода в отдельный поток и последующего каталитического восстановления азотной кислоты

6.2 Концентрирования иода в отдельный технологический поток

В перспективе при очистке отработавшего газового потока после операции термохимической обработки фрагментированного ОЯТ необходимо сконцентрировать и локализовать иод в отдельный технологический поток. Для этих целей после насыщения абсорбента (при достижении содержания HNO_3 в растворе абсорбента ~ 280 г/л) проводили восстановление иода, его последующую отгонку из раствора и улавливание на твердом сорбенте. Аппаратурное оформление процесса представлено на рисунке 6.2 (раздел 6.1).

В рабочую зону колонны (1) вводили раствор пероксида водорода до достижения концентрации $40\div 50$ г/л (количество, необходимое для восстановления иода). Далее нагревали абсорбционную колонну (1) с использованием термостата (2) до температуры $70\div 80$ °С и подавали в донную часть колонны (1) поток барботажного воздуха с расходом около 30 колон. об/час. Процесс образования молекулярного иода протекает по реакции (6.4):



Улавливание молекулярного иода проводили в ловушке (4). В качестве сорбента для улавливания молекулярного иода использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный азотнокислым раствором серебра (раздел 2.4).

В ходе проведения экспериментальных работ определили скорость накопления иода на сорбенте и установили момент начала проскока иода в общую систему газоочистки. Экспериментальные данные представлены на рисунке 6.6.

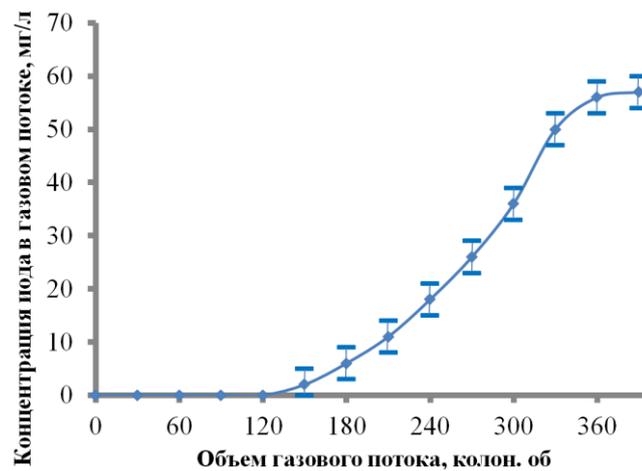


Рисунок 6.6 – Проскок иода в общую систему газоочистки

Эффективность улавливания молекулярного иода на селективном сорбенте составила $93 \div 95$ %. Установлено, что после пропускания не менее 120 колоночных объемов газового потока через ловушку (4) происходит насыщение серебросодержащего сорбента и проскок иода в общую систему газоочистки. Важно заметить, что после пропускания более 300 колоночных объемов достигнуто полное насыщение серебросодержащего сорбента иодом. По результатам аналитического контроля содержание иода в растворе после операции отгонки было ниже предела обнаружения. Коэффициент очистки от иода газового потока составил не менее 100.

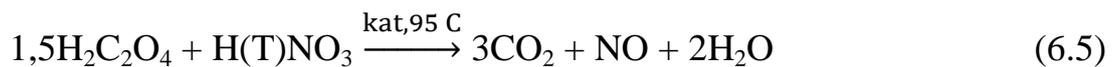
Очищенный от иода газовый поток направляли в общую систему газоочистки.

6.3 Каталитическое восстановление азотной кислоты

В перспективе при очистке отработавшего газового потока после термохимической обработки фрагмента ОЯТ в рабочем пространстве абсорбционной колонны (1) будет происходить накопление тритийсодержащей азотной кислоты. В настоящее время проблемы дальнейшего обращения с тритийсодержащей азотной кислотой при радиохимической переработке топлива не нашли эффективного решения. Желательно регенерировать азотную кислоту из отработавшего газового потока в бестритиевой форме, которая была бы пригодной для дальнейшего использования в радиохимическом производстве. Проведение

операции каталитического восстановления азотной кислоты дает возможность получить газовый поток кислотообразующих оксидов азота, очищенных от три- и тетрайотных соединений, и затем – азотную кислоту в бестриотной форме. При этом триотий будет сконцентрирован и локализован в отдельный водный поток.

В процессе каталитического восстановления азотной кислоты (содержание в растворе не более 300 г/л) происходит выделение из раствора в газовую фазу оксидов азота преимущественно в форме монооксида по реакции [78]:



Аппаратурное оформление и технологические параметры процесса каталитического восстановления азотной кислоты до монооксида азота аналогичны процессу получения окислительной смеси $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ (раздел 4) за исключением состава питающего потока кислот.

Узел каталитического восстановления азотной кислоты (рисунок 6.7) состоит из реактора-смесителя с внешней греющей рубашкой (5), перильстатического насоса (6), насадочной колонны (7), термостата (8), дефлегматора (9) и приемной емкости (10).

Технические характеристики технологического оборудования приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Характеристики используемого оборудования

| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|---------------------------|---|
| Насадочная колонна | Рабочий объем – 0,25 л Температура процесса – до 90 °С; Температура теплоносителя (греющая вода) – 90 ±5 °С; Соотношение высоты насадки к диаметру – (7,3-10):1; Материал насадки –Pt/Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ ; Конструкционный материал – кварц. |
| Реактор-смеситель | Рабочий объем аппарата – 5 л; Температура процесса – 70-85 °С; Температура теплоносителя (греющая вода) – 90 ±5 °С; Рабочее давление – налив; Предусмотрен барботаж раствора сжатым воздухом; Конструкционный материал – кварц. |

| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|---------------------------|---|
| Дефлегматор | Поверхность теплообмена – 0,1 м ² Температура входящей парогазовой фазы – 80-90 °С Температура охлаждающей воды – 10-15 °С. Конструкционный материал – кварц. |
| Приемная емкость | Рабочий объем аппарата – 5 л; Рабочее давление – налив; Конструкционный материал – кварц. |
| Насос перистальтический | Производительность – не менее 2 л/ч; Давление – не менее 1 бар. |
| Термостат | Диапазон рабочих температур – от -40 до 200 °С; Точность измерения ±0,01 °С. |

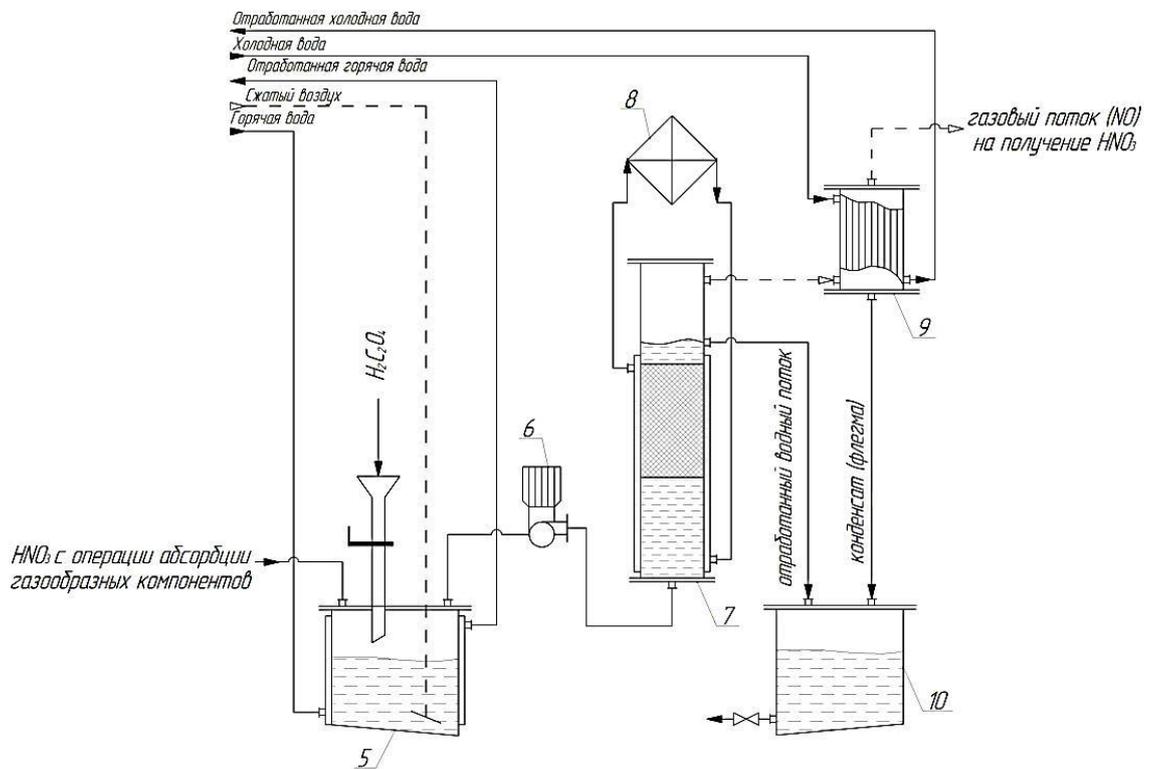


Рисунок 6.7 – Принципиальная схема узла каталитического восстановления азотной кислоты

5 – реактор-смеситель; 6 – перистальтический насос; 7 – насадочная колонна; 8 – термостат; 9 – дефлегматор; 10 – приемная емкость

Технологическая схема функционирует следующим образом. Очищенный от иода раствор азотной кислоты с операции абсорбции, заливали в реактор-смеситель (5), снабжённый внешней рубашкой обогрева. Раствор

нагревали до температуры $75\div 80$ °С. В нагретый раствор через загрузочное устройство вносили щавелевую кислоту в виде сухого реагента до достижения концентрации 80 г/л при непрерывном перемешивании раствора посредством барботажа сжатым воздухом.

Для проведения процесса каталитического восстановления азотной кислоты полученный раствор кислот (220 г/л HNO_3 , 80 г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с помощью перистальтического насоса (6) дозировали со скоростью 5 колон. об/час в насадочную колонну (7), оборудованную внешней греющей рубашкой. В качестве насадки колонны использовали катализатор $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (раздел 2.2) с крупностью основной фракции $0,8\div 1$ мм. Процесс проводили при температуре 95 °С. Температурный режим поддерживали с помощью термостата (8). Образующийся газовый поток направляли в дефлегматор (9) для конденсации паров воды с последующей передачей на операцию получения раствора азотной кислоты (раздел 6.4). Отработанный поток кислот, содержащий остаточное количество азотной кислоты (около $5\div 10$ мас. % от исходного количества) и менее 0,1 % щавелевой кислоты (от исходного количества) совместно с конденсатом (флегмой) из дефлегматора (9) самотеком поступает в приемную емкость (10). Раствор из емкости (10) возможно, после корректировки состава и разрушения остатка оксалат-иона повторно использовать на операции абсорбции компонентов отработавшего газового потока.

При переработке ОЯТ проведение операции каталитического восстановления тритийсодержащей азотной кислоты позволит получить поток кислотообразующих оксидов азота преимущественно в форме монооксида, который возможно отделить от паров тритиевой воды. В результате можно провести концентрирование и локализацию трития в отдельный технологический поток, а отделенный от паров тритиевой воды газовый поток монооксида азота – использовать для получения раствора бестритиевой азотной кислоты.

6.4 Получение раствора азотной кислоты из монооксида азота

Очищенный от трития поток кислотообразующего монооксида азота, полученный на предыдущем переделе, является исходным продуктом для получения бестритиевой азотной кислоты.

Процесс получения концентрированной азотной кислоты из оксидов азота широко описан в литературе и протекает по следующему механизму [119]:



Узел получения раствора азотной кислоты состоит из абсорбционной колонны с внешней рубашкой охлаждения (11), мерника раствора пероксида водорода (12), термостата (13), емкости для приема раствора азотной кислоты (14). Технические характеристики технологического оборудования приведены в таблице 6.3, аппаратурно-технологическая схема узла представлена на рисунке 6.8.

Таблица 6.3 – Характеристики используемого оборудования

| Наименование оборудования | Основные характеристики |
|---------------------------|---|
| Насадочная колонна | Температура газовой смеси на входе – не более 90 °С; Рабочая температура колонны – 10-15 °С; Насадка – спирально призматическая размером 3×3 мм из нихромовой проволоки d=0,2 мм; Соотношение высоты к диаметру – 10:1; Конструкционный материал – кварц. |
| Приемная емкость | Рабочий объем аппарата – 5 л; Рабочее давление – налив; Конструкционный материал – кварц. |
| Мерник | Рабочий объем аппарата – 10 л; Рабочее давление – налив; Конструкционный материал – темное стекло. |
| Криотермостат | Диапазон рабочих температур: от –40 до 200 °С; Точность измерения ±0,01 °С. |

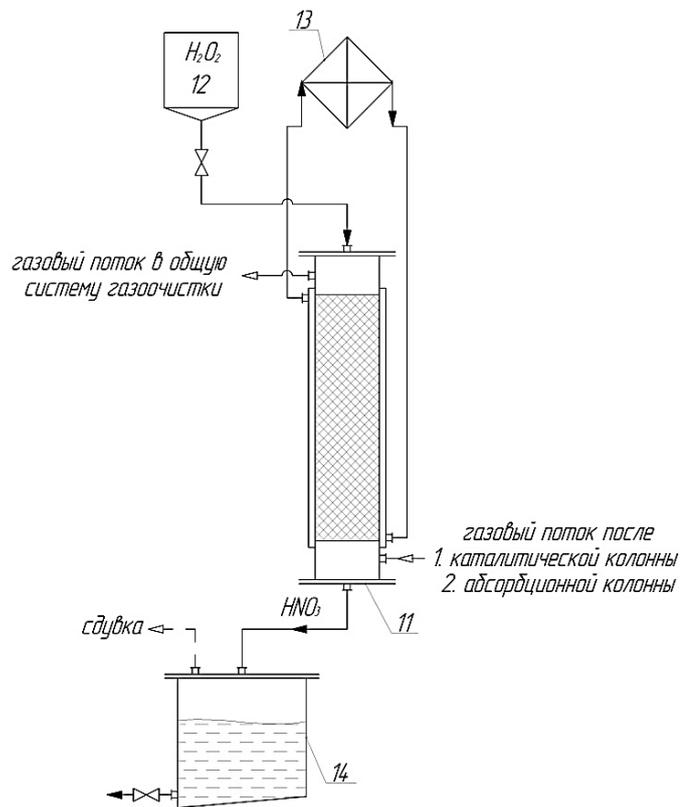


Рисунок 6.8 – Аппаратурно-технологическая схема процесса получения азотной кислоты

11 – абсорбционная колонна; 12 – мерник H_2O_2 ; 13 – криотермостат; 14 – приемная емкость

Технологическая схема функционирует следующим образом. Газовый поток, содержащий оксиды азота (преимущественно монооксид азота), с узлов абсорбции (раздел 6.2) и каталитического восстановления азотной кислоты (раздел 6.3) поступал в насадочную колонну (11) со скоростью около 9 колон. об/час. Одновременно с поступлением газового потока в колонну (11) проводили орошение насадки раствором пероксида водорода с концентрацией $40 \div 50$ г/л. Раствор пероксида водорода поступал в колонну (11) из мерника (12) самотеком. Процесс получения азотной кислоты проводили при температуре $10 \div 15$ °С. Температурный режим в колонне поддерживали с помощью криотермостата (13). Сбор азотной кислоты проводили в емкость (14). Газовый поток, прошедший через колонну (11), направляли в общую систему газоочистки.

В результате из газового потока регенерирована азотная кислота, содержание которой в полученном растворе составило 500 г/л. Коэффициент очистки газового потока от оксидов азота составил около 1000.

6.5 Выводы к главе 6

1. Разработан способ поэтапной очистки отработавшего газового потока с установки термохимического окисления и определены технологические режимы основных этапов. На первом этапе происходит улавливание компонентов газового потока (трития, иода, диоксида азота, паров азотной кислоты и тритиевой воды) раствором абсорбента – 50 г/л HNO_3 . На втором этапе происходит отгонка иода из раствора абсорбента и его концентрирование в отдельный поток с последующим улавливанием на серебросодержащем сорбенте. 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 азотной кислоты. На заключительном этапе происходит доокисление компонентов газового потока (оксидов азота), с получением азотной кислоты в бестритиевой форме.

2. Установлено, что с повышением концентрации азотной кислоты в растворе абсорбента растет степень улавливания диоксида азота и молекулярного иода. Целесообразно использовать в качестве абсорбента 50 г/л раствор азотной кислоты, обеспечивающий полноту улавливания компонентов отработавшего газового потока с операции термохимической обработки топливных фрагментов окислительной смесью $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$. Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты в растворе абсорбента не оказывает заметного влияния на степень улавливания компонентов.

Определено, что после пропускания 25 колоночных объемов отработавшего газового потока через слой абсорбента в растворе происходит накопление азотной кислоты до 250÷260 г/л. Кондиции полученного раствора приемлемы для получения на операции каталитического восстановления кислотообразующего потока оксидов азота преимущественно в форме монооксида азота, который возможно отделить от паров тритиевой воды для получения азотной кислоты в бестритиевой форме.

3. Изучен процесс отгонки поглощенного иода из раствора абсорбента ($250 \div 260$ г/л HNO_3) и его улавливание на селективном сорбенте. В качестве сорбента использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный азотнокислым раствором серебра. Показано, что из раствора абсорбента происходит практически полное удаление иода.

Установлено, что после пропускания не менее 120 колоночных объемов газового потока через слой серебросодержащего сорбента происходит насыщение ионообменного материала и проскок иода в общую систему газоочистки. Важно заметить, что после пропускания более 300 колоночных объемов достигнуто полное насыщение серебросодержащего сорбента иодом. Эффективность улавливания молекулярного иода на селективном сорбенте составила $93 \div 95$ %; коэффициент очистки от иода составил примерно 100.

4. Из отработавшего газового потока с операции термохимической обработки топливных фрагментов окислительной смесью $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ регенерирована азотная кислота концентрацией 500 г/л. Коэффициент очистки газового потока от оксидов азота составил около 1000.

5. Реализация разработанного способа очистки газового потока позволит проводить фракционное улавливание газообразных продуктов после операции термохимического окисления (волоксидации) фрагментов ОЯТ ВВЭР-1000, содержащих аэрозольный унос (твердые частицы топлива, Zr, Mo, Cs, Tc), тритий и его соединения, оксиды азота, изотопы иода, соединения рутения, радиоактивные благородные газы и регенерировать азотную кислоту в бестритиевой форме.

6. В перспективе ступенчатая система очистки отработавшего газового потока позволит на первом этапе сконцентрировать тритийсодержащие соединения, аэрозольный унос и соединения рутения в отдельный водный поток, на втором этапе – провести селективное улавливание и концентрирование изотопов иода, на третьем – отделить в газовую фазу от паров тритиевой воды оксиды азота преимущественно в форме монооксида и на заключительном – получить азотную кислоту в бестритиевой форме.

ГЛАВА 7. Термохимическое окисление фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000

В главе представлены результаты эксперимента по низкотемпературной обработке фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ с последующей поэтапной очисткой отработавшего газового потока.

Полученные результаты исследований процесса термохимического окисления фрагмента имитатора топлива (раздел 5) в совокупности со способом подготовки окислительной смеси (раздел 4) и способом очистки отработавшего газового потока (раздел 6), позволили сделать вывод о целесообразности апробации разработанного комплексного способа с использованием фрагмента твэл ОЯТ ВВЭР-1000 с целью подтверждения его применимости для подготовки топлива к гидрометаллургической переработке.

Для проведения экспериментов использовали фрагмент ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС с выгоранием 51,86 ГВт×сут./т урана после 10-летней выдержки. Ориентировочный состав топлива приведен в таблице 7.1[120].

Таблица 7.1 – Ориентировочный состав ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС

| Элемент | Содержание элемента мг на г отработавшего топлива |
|----------|---|
| уран | 824,6 |
| плутоний | 10,5 |
| нептуний | 0,63 |
| америций | 0,65 |
| ксенон | 7,1 |
| цезий | 4,12 |
| рутений | 2,97 |
| криптон | 0,46 |
| иод | 0,23 |
| тритий | 32×10^{-6} |

В дистанционно обслуживаемой зоне смонтировали экспериментальный стенд, состоящий из установки для термохимической обработки фрагмента ОЯТ и узла газоочистки. Узел получения окислительной смеси для

термохимической обработки фрагмента топлива смонтировали в операторском помещении. Обвязку экспериментального стенда провели согласно аппаратурно-технологической схеме, приведенной на рисунке 7.1.

Технологические параметры основных этапов, установленные в ходе проведения работ с использованием фрагментов ТВЭЛ необлученного топлива, представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Технологические параметры процесса термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000

| Этап | Технологический параметр | Значение |
|---------------------------------------|---|---|
| Подготовка окислительной смеси | Состав питающего потока кислот: С _Н NO ₃ , г/л С _Н 2С2O ₄ , г/л | 380÷400 80÷85 |
| | Объемный расход, колон.об/ч | 5 |
| | Температура каталитического слоя при разложении смеси кислот, °С | 95÷99 |
| | Материал насадки | Pt/Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ |
| Термохимическая обработка фрагмента | Температура рабочей зоны, °С | 350÷370 |
| | Длина фрагмента, мм | 45 |
| | Длительность процесса, ч | 3 |
| | Скорость вращения контейнера, об/мин | 2 |
| | Расход окислительной смеси, аппарат. об/час | 7 |
| Очистка отработавшего газового потока | Температура рабочей зоны абсорбера, °С | 50÷55 |
| | Раствор абсорбента: С _Н NO ₃ , г/л С _Н 2O ₂ , г/л | 50 20 |
| | Материал насадки абсорбционных колонн | нихромовая проволока |
| | Материал адсорбента для улавливания иода | Ag /γ-Al ₂ O ₃ |
| | Температура рабочей зоны дефлегматора, °С | 10÷15 |
| | Раствор поглотителя: С _Н 2O ₂ , г/л | 40÷50 |

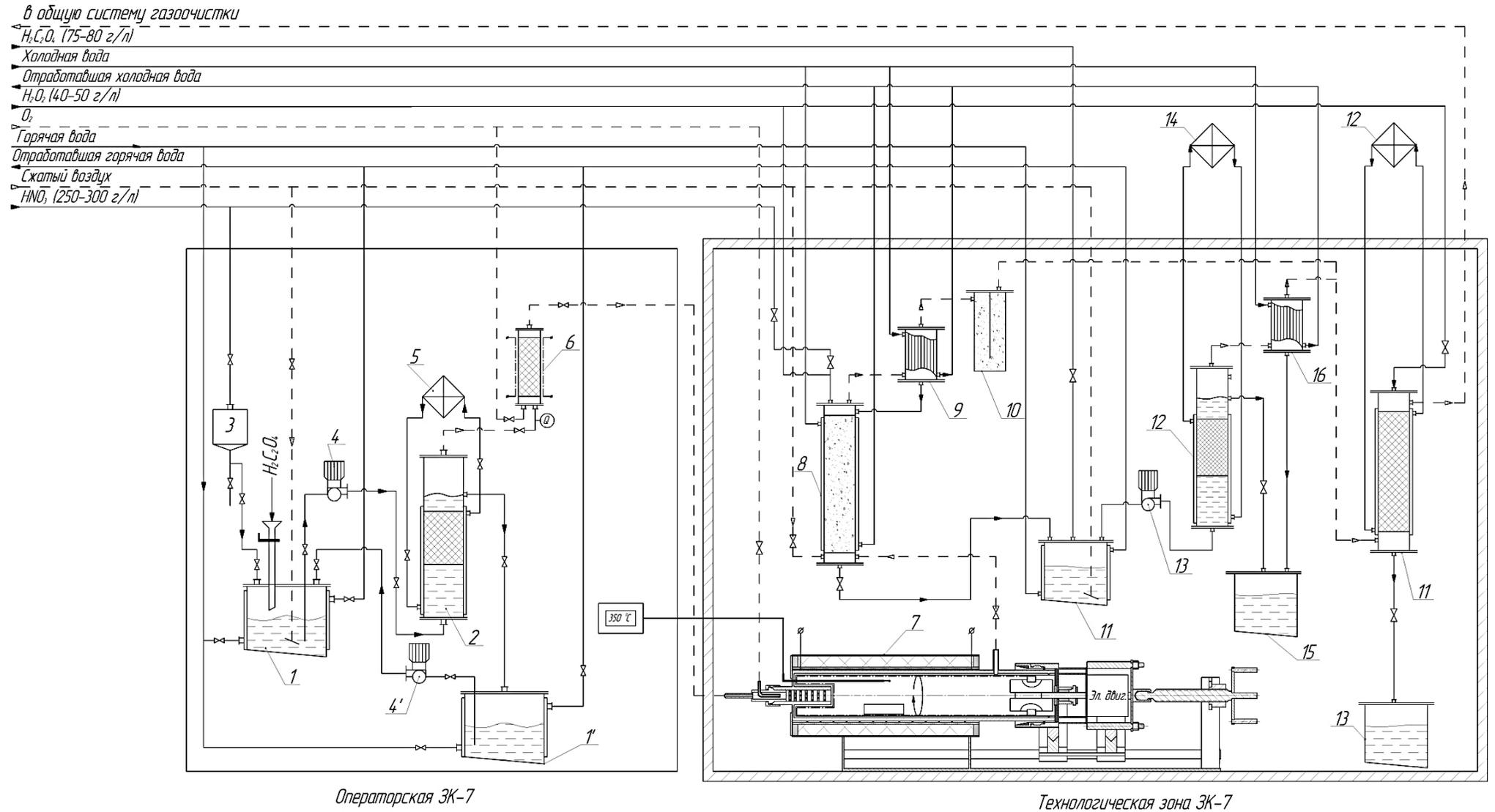


Рисунок 7.1 – Аппаратурно-технологическая схема экспериментального стенда в защитной камере № 7

7.1 Методика проведения эксперимента

Перед загрузкой фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 во внутренний контейнер аппарата-реактора (7) определили его массу и длину. После загрузки фрагмента во внутренний перфорированный контейнер нагревали рабочую зону реактора со скоростью ~ 2 °С/мин до температуры 350 °С. Во время выхода аппарата-реактора (7) на рабочий температурный режим в реакторе-смесителе (1) готовили исходный раствор кислот состава азотная кислота – 380 г/л, щавелевая кислота – 80 г/л при температуре $55\div 60$ °С и постоянном перемешивании. При выходе аппарата-реактора на рабочий температурный режим (около 3 часов после начала нагрева) полученный раствор кислот дозировали с помощью перистальтического насоса (4) со объемным расходом 5 колон.об/час в насадочную колонну (2), заполненную катализатором Pt/Cr₂O₃/ZrO₂. Перед началом дозирования исходного потока кислот нагрели рабочий объем насадочной части колонны (2) до температуры 95 °С. Постоянство температуры теплоносителя поддерживали при помощи термостата (5).

Формирующийся в результате каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот газовый поток, состоящий из оксидов азота (NO и NO₂), углекислого газа и паров воды, пропускали через слой каталитически активной насадки (Pt/Cr₂O₃/ZrO₂), засыпанной в колонну (6), при температуре $130\div 150$ °С. В колонну (6) дополнительно вводили поток кислорода в количестве 5 об. % от основного газового потока. На выходе из колонны получали окислительную смесь N_xO_y - O₂ - CO₂ - H₂O_(пар), которую направляли в рабочую зону аппарата-реактора (7); одновременно с этим приводили во вращение внутренний перфорированный контейнер со скоростью 2 об/мин. Окислительная смесь поступала в рабочую зону аппарата-реактора (7) с расходом $6,5\div 7$ аппарат.об/ч (при необходимости существует возможность подачи потока кислорода). Предварительно входящий газовый поток подогревали в насадочной части установки (7).

Отработавший водный поток после насадочной колонны (2), содержащий остаточные количества кислот, собирали в промежуточную емкость (1'). По мере необходимости (при расходе не менее 80 % от изначального объема исходного раствора) проводили повторную подготовку исходного раствора кислот с использованием отработавшего водного потока, получаемого при каталитическом восстановлении азотной кислоты, который передавали в реактор-смеситель (1) с помощью перекачивающего насоса (4').

Образующаяся в процессе термохимической обработки фрагмента ОЯТ парогазовую фазу, содержащую компоненты воздуха, пары тритиевой воды, тритиевую кислоту, оксиды азота, изотопы иода, соединения изотопов рутения и цезия, углекислый газ и радиоактивные благородные газы, направляли в абсорбционную колонну (8), где раствором азотной кислоты (50 г/л) проводили улавливание диоксида азота и радиоактивных элементов.

Газовый поток, содержащий оксиды азота преимущественно в форме монооксида, диоксид углерода, следовые количества иода и радиоактивные благородные газы (РБГ), прошедший абсорбционную колонну (8), дефлегматор (9) и ловушку для улавливания иода (10), поступал в насадочную колонну (11). В колонне при температуре 10÷15 °С и постоянном орошении насадки 40 г/л раствором пероксида водорода происходило окисление монооксида азота и образование азотной кислоты. Температурный режим в колонне поддерживали с помощью термостата (12). Раствор азотной кислоты самотеком поступал в приемную емкость (13).

В связи с различием физико-химических свойств облученного и необлученного топлива процесс термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 проводили с временным запасом – в течение 5 часов. В ОЯТ продукты деления образуют с диоксидом урана непрерывный ряд твердых растворов, которые имеют разную эффективность окисления. С другой стороны, увеличение длительности процесса необходимо для дополнительного прогрева порошкообразного материала, вышедшего из оболочки, с целью увели-

чения полноты отделения трития из топливной композиции в газовую фазу. После пятичасовой обработки прекращали подачу исходного потока кислот в насадочную колонну (2), отключали нагрев и останавливали вращение внутреннего контейнера аппарата-реактора (7). После остывания рабочей зоны проводили разгрузку аппарата. Определение массы полученного порошка и циркониевого фрагмента с остатками непрореагировавшего материала проводили на аналитических весах АВ 310-01С. Фрагмент с остатками топлива обрабатывали раствором азотной кислоты (420 г/л) при температуре 80 °С. Массу остаточного содержания урана, и соответственно, остатка топлива в оболочке оценивали по концентрации урана в растворе. Фрагмент промывали водой, высушивали и повторно взвешивали.

В связи с ограниченностью пространства технологической зоны ЗК-7 абсорбцию компонентов отработанного газового потока проводили в одной насадочной колонне (8). После окончания процесса термохимического окисления для отделения иода в колонну вводили 40 г/л раствор пероксида водорода с одновременным барботированием реакционного объема потоком сжатого воздуха при температуре 70÷80 °С. Улавливание молекулярного иода проводили в ловушке (10). После отгонки иода раствор нагревали до 80÷85 °С для разложения остаточного количества пероксида и опорожняли колонну (8), раствор самотеком передавали в емкость (11) и отбирали пробу полученного раствора. В емкости (11) проводили подготовку раствора перед операцией каталитического восстановления путем введения 80 г/л раствора щавелевой кислоты и потока конденсата.

Дозирование раствора смеси кислот в насадочную колонну (12) на операцию каталитического восстановления проводили с помощью насоса (13) со объемным расходом 5 колон.об/час. Процесс проводили при температуре колонны 95 °С. Температурный режим в колонне поддерживали при помощи термостата (14). В результате прохождения раствора смеси кислот через слой каталитически активной насадки, происходило самопроизвольное отделение газовой фазы, содержащей оксиды азота (преимущественно в

форме монооксида), диоксид углерода, пары тритиевой воды и тритиевой кислоты. Оработанный водный поток самотеком поступал в приемную емкость (15); газовый поток, прошедший через дефлегматор (16), направляли в колонну (11) на операцию доокисления с получением раствора азотной кислоты, который собирали в емкости (13). В дефлегматоре (16) при температуре $10 \div 15$ °С происходила конденсация паров тритиевой воды и кислоты. Образовавшийся конденсат собирали в емкость (15).

7.2 Обсуждение результатов

При проведении термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 получен порошкообразный материал черного цвета и фрагмент циркониевой оболочки с остатками топлива (рисунок 7.2а). Деформации циркониевой оболочки визуально не отмечено (рисунок 7.2б). Материальный баланс процесса термохимической обработки представлен в таблице 7.3.

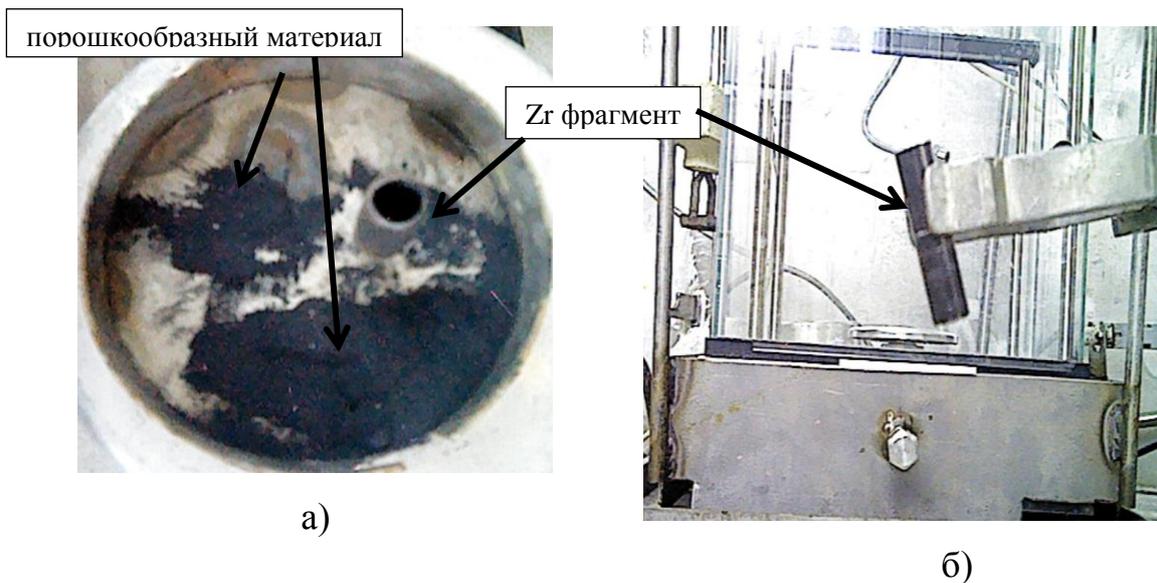


Рисунок 7.2 – Вид полученного материала после термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 в течение 5 часов при температуре 350 °С

Привес массы топлива составил около 3,88 %, что близко к теоретическому значению 3,97 %. Следов распухания оболочки не обнаружено, высыпающееся топливо представляло собой порошок (рисунок 7.2). Выход топлива из оболочки составил около 93 % (с учетом уноса порошка с газовым потоком и остатка на стенках контейнера). По результатам гравиметрического

анализа основная фаза, полученного порошка, соответствовала брутто формуле U_3O_8 .

Таблица 7.3 – Материальный баланс процесса термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000

| Материал до процесса термохимической обработки, г | |
|---|-------|
| Масса фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 в том числе: | 29,48 |
| отработавшее топливо | 20,71 |
| циркониевый фрагмент | 8,77 |
| Материал после процесса термохимической обработки, г | |
| порошок | 19,36 |
| циркониевый фрагмент с остатками топлива | 10,04 |
| остаток порошка на контейнере | 0,36 |
| унос порошкообразного материала с газовой фазой (расчетная величина) | 0,55 |

Снижение выхода топлива, вероятно, связано с низкой скоростью диффузии газового окислительного компонента внутрь топлива по причине того, что во время кампании в активной зоне реактора топливо подвержено дополнительному спеканию с материалом оболочки и радиационному распуханию, которое приводит к исчезновению зазора между топливом и оболочкой, который есть в имитаторе. По этой причине необходимо увеличить длительность термохимической обработки. Возможно, неполное отделение топлива от оболочек связано с недостатком механического воздействия на фрагмент.

Достаточно высокий унос пылящих частиц порошка (не менее 2,5 %) может быть связан как с распределением мелкодисперсного материала с высокими адгезионными показателями, так и с уносом порошка потоком газо-

вой фазы. Закладку в аппарате можно будет уточнить только после организации укрупненных стендовых испытаний. Для сокращения уноса мелкодисперсного порошка необходимо снизить скорость газового потока и установить на месте выхода потока дополнительный фильтрующий элемент, например, насыпной фильтр грубой очистки или металлотканевый фильтр. Несмотря на снижение выхода топлива из оболочки и достаточно большого остаточного содержания топлива в оболочке полученный результат можно считать удовлетворительным, что подтверждает перспективность применения комплексного способа термохимической обработки для опытно-промышленной апробации.

После окончания процесса термохимического окисления фрагмента ОЯТ Балаковской АЭС в абсорбционной колонне (8) получен раствор удельной активностью $5,7 \cdot 10^9$ Бк/л, содержащий азотной кислоты – 490 г/л. В растворе абсорбента содержание Cs-137 оказалось ниже предела обнаружения, что позволяет сделать вывод о предотвращении миграции цезия в газовую фазу вследствие образования им нелетучих соединений.

Содержание иода на серебросодержащем сорбенте в ловушке (10) составило 15 мкг/г сорбента, удельная активность сорбента – $2,5 \cdot 10^3$ Бк/г, динамическая емкость по иоду – 10% по массе, процент улавливания иода на сорбенте составил не менее 89 % . Полнота удаления иода из топлива составила не менее 98 % .

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. Удельная активность отработавшего водного потока с колонны (12) и дефлегматора (16) составила $3,9 \cdot 10^8$ Бк/л.

Для определения остаточного содержания трития и цезия в топливе после термохимической обработки взяли точную навеску порошка и обработали 420 г/л раствором азотной кислоты при температуре $80 \div 90$ °С. Получили раствор с содержанием трития на пределе обнаружения, что составляет менее

$1 \cdot 10^3$ Бк/л. Полнота удаления трития (в пересчете на порошкообразный материал, вышедший из оболочки) из топливной композиции составила более 99 %. Предполагаем, что полнота удаления трития из топлива выше 99 %, по причине недостаточно низких пределов определения трития в технологических продуктах. Содержание цезия в растворе составило $1,2 \cdot 10^{11}$ Бк/л, что составляет 99,9 % от исходного количества цезия в топливной композиции, что подтверждает минимальный выход его в газовую фазу.

В системе, полученной после растворения окисленного топлива, не обнаружено нерастворившегося остатка, что свидетельствует об отсутствии образования фазы интерметаллидов на операции низкотемпературной термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$. Данный факт косвенно подтверждается сходимостью материального баланса по целевым компонентам (урану и плутонию) в пределах допустимой погрешности измерений. Однако окончательный вывод можно будет сделать только после проведения укрупненных испытаний.

Из полученных результатов можно сделать вывод об эффективности системы очистки компонентов газового потока и технологичности разработанного способа. Однако эффективность улавливания иода на серебросодержащем сорбенте недостаточна и не обеспечивает высокого уровня очистки, поэтому необходимо рассмотреть возможность использования альтернативных сорбентов для селективного улавливания иода (например, цеолиты в форме NaX или насадки на основе металлической меди). Получить раствор азотной кислоты в бестритиевой форме не удалось. Во-первых, по причине того, что в насадочной колонне (8) не происходит количественной абсорбции тритийсодержащих компонентов. Возможно, это связано с высокой скоростью газового потока, а также конструктивными особенностями колонны, в частности, с недостаточной высотой насадочной части и удельной поверхностью материала насадки. Во-вторых, конструкции дефлегматоров (9) и (16) не позволили количественно удалить из газовой фазы пары тритиевой воды, что, вероятно, связано с малой поверхностью рабочей зоны дефлегматора для

конденсации паров из газового потока или неправильно выбранным температурным режимом.

7.3 Сравнение разработанного способа с подготовкой ОЯТ в технологии переработки поколения 3+

Из результатов, полученных в ходе термохимической обработки фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, установлено, что на окисление 1 грамма отработавшего топлива, заключенного в циркониевую оболочку, затрачено около 14 литров газового потока (500-кратный избыток от стехиометрического количества) или 0,5 литров смеси азотной и щавелевой кислот. На практике для обработки топливных фрагментов предпочтительно обеспечить не более пятикратного избытка окислительных агентов от стехиометрического количества.

В технологии переработки ОЯТ поколения 3+ предусмотрено перед проведением гидрометаллургических операций двустадийная окислительная обработка (волоксидация) фрагментированного топлива в атмосфере воздуха с парами воды при точке росы 40 °С. На первой стадии при температуре 480÷520 °С и подаче в реакционный объем установки воздуха и паров воды происходит окисление керамического топлива (UO_2) в порошкообразный материал (U_3O_8) в течение 4÷6 часов. На второй стадии обработку волоксицированного материала ведут при температуре 550÷580 °С в течение 2÷3 часов с целью достижения полноты удаления трития из ОЯТ.

Стоит отметить, что полнота трансформации и высвобождения топлива из оболочки, а также степень удаления трития из топливной композиции в лабораторных экспериментах в рамках настоящего исследования и результатах проверки парокarbonатной технологии подготовки топлива к гидрометаллургической переработке (см. раздел 1.5.2) практически идентичны (выход топлива более 90 %, удаление трития более 99 %).

В таблице 7.4 представлены основные технологические параметры процесса окислительной обработки по технологии подготовки ОЯТ поколе-

ния 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 7.4 – Сравнение основных параметров технологий подготовки топлива к гидрометаллургической переработке

| Параметр | Парокарбонатная технология | Термохимическое окисление |
|--|--|--------------------------------------|
| Температурный режим процесса, °С | 1 стадия – 480÷520 2 стадия – 550÷580 | 350÷370 |
| Окислительный компонент | «влажный» воздух + 4об.% CO_2 | $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ |
| 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 ^{а)} |
| Длительность, ч | 11,5 | 7 ^{б)} |

Примечание: Исходя из результатов эксперимента: а) механическое воздействие на фрагменты целесообразно повысить путем увеличения скорости вращения контейнера до регламентных значений; б) длительность процесса термохимической обработки фрагментов ОЯТ в атмосфере $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ необходимо увеличить с целью минимизации остаточного количества топлива в оболочках и повышения полноты отделения трития в газовую фазу

Из сравнительного анализа параметров процесса подготовки топлива в технологии поколения 3+ и разработанного способа термохимической обработки можно заключить следующее. Во-первых, проведение термохимической обработки в среде $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ позволяет снизить температуру процесса на 20÷30 %, минимизировать негативное влияние температурного фактора (спекание продукта реакции в оболочке, окисление циркониевой оболочки, выделения из структуры топлива отдельной фазы интерметаллидов), повысить эксплуатационный ресурс установки и сократить затраты

на электроэнергию. Во-вторых, наличие нескольких окислительных агентов (диоксид азота, кислорода, сверхокисленных соединений азота) интенсифицирует процесс трансформации керамического топлива в порошкообразный материал и способствует выходу топлива из оболочки, а присутствие в окислительном потоке диоксида углерода предотвращает миграцию цезия из топливной композиции в газовую фазу. В дополнение, при взаимодействии диоксида азота с топливной композицией происходит образование монооксида азота, который, диффундируя из зоны реакции, дополнительно диспергирует образующийся продукт и препятствует его спеканию в оболочке ТВЭЛ. В-третьих, возможность обработки фрагментов большей длины (45 мм против 40 мм по штатной технологии) позволит сократить время рубки одной ОТВС примерно на 10 % и увеличить ресурс работы режущего устройства установки ГИТ-1000.

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

Важно отметить, что конструкция и принцип работы экспериментальной установки, используемой для низкотемпературной термохимической обработки фрагментов в атмосфере $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$, аналогичны оборудованию, в котором запланирована окислительная обработка фрагментов ОЯТ ВВЭР-1000 при реализации технологии поколения 3+. Можно с уверенностью сказать, что предлагаемая технология подготовки топлива к гидрометаллургическим операциям может быть реализована на проектном оборудовании при условии создания узла генерации окислительной смеси $N_xO_y - O_2 - CO_2 - H_2O_{(пар)}$ и адаптации локальной системы газоочистки головных операций (рубка, термохимическая обработка) под задачи обращения с компонентами отработавшей окислительной смеси.

Расчет количества реагентов необходимых для операции термохимической обработки проведен на одну ОТВС или около 430 кг ОЯТ (нарубленные фрагменты одной ОТВС). Для перевода керамического топлива в порошкообразный материал и его высвобождения из оболочки необходимо подать в рабочее пространство установки около 20 м^3 окислительной смеси $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ в час (пятикратный избыток от стехиометрического количества). На основании экспериментальных данных (раздел 4) для получения требуемого количества окислительной смеси необходимо пропустить через каталитическую активную насадку примерно 445 л смеси азотной и щавелевой кислот в час. Суммарно на обработку партии фрагментов одной ОТВС потребуется ориентировочно $3,2 \text{ м}^3$ смеси кислот или 1216 кг азотной и 256 кг щавелевой кислот. Для приготовления каталитически активной насадки с учетом объема насадочной части колонн (90 л и 50 л) и насыпной плотности катализатора ($1,1 \text{ г/см}^3$) необходимо затратить примерно 1,5 кг платины.

Важно при опытно-промышленной апробации учесть риски, связанные с масштабированием процесса при переходе от лабораторного стенда к опытно-промышленным установкам.

В целом реализация предлагаемого способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментов окислительной смесью $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ на проектной установке волоксидации может быть организована на традиционно используемом и проверенным в радиохимической промышленности оборудовании с минимальными капитальными и временными затратами. Совокупность положительных экономических и технологических эффектов при внедрении разработанного комплексного способа подготовки отработавшего топлива к гидрометаллургическим операциям в перспективе создаст предпосылки для повышения рентабельности и коммерческой привлекательности переработки ОЯТ.

Полученные в ходе исследований экспериментальные данные свидетельствуют о возможности полного удаления из топливной композиции и последующей локализации летучих продуктов деления (трития, иода-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.

7.4 Выводы к главе 7

1. В ходе проведения эксперимента по низкотемпературной термохимической обработке фрагмента ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС, извлечено около 93 % топлива из оболочки (с учетом уноса порошка с газовым потоком и остатка на стенках контейнера). В результате получен непылящий порошкообразный материал, в котором преобладает фаза брутто формулой U_3O_8 .

2. Степень извлечения трития из ОЯТ на операции низкотемпературной термохимической обработки составила более 99 %; очередь унос цезия в газовую фазу практически отсутствовал и составил менее 0,1%. При очистке отработавшего газового потока основную часть тритийсодержащих компонентов локализовали в отдельный технологический поток.

3. Полнота удаления иода из топлива на операции низкотемпературной термохимической обработки составила не менее 98 %. Радиоактивный

иод сконцентрировали и локализовали на серебросодержащем сорбенте ($\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Эффективность улавливания иода на сорбенте $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составила 89 %, при этом содержание иода в сорбенте составило 15 мкг/г сорбента.

4. Из отработавшего газового потока операции низкотемпературного термохимического окисления регенерировали азотную кислоту (получен раствор с содержанием 400 г/л), пригодную для дальнейшего использования в радиохимическом производстве (содержание трития не более $6 \cdot 10^3$ Бк/л).

5. Внедрение разработанного комплексного способа в технологию переработки ОЯТ 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÷10 % и увеличить годовую производительность исходных компонентов (урана и плутония) необходимых для производства смешанного уран-плутониевого топлива.

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 50 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 $330\div 370\text{ }^\circ\text{C}$ и кислорода при температуре $450\div 500\text{ }^\circ\text{C}$ протекает с сопоставимыми скоростями (295 и 424 мг/мин соответственно).

При окислении таблетированного диоксида урана диоксидом азота в интервале температур $330\div 370\text{ }^\circ\text{C}$ значение величины энергии активации процесса составляет $E_a = 11,2\text{ кДж/моль}$, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

В свою очередь величина энергии активации процесса при использовании кислорода при температуре $400\div 500\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $4,2\text{ кДж/моль}$, что указывает на протекание процесса в диффузионной области.

Использование дополнительного окислителя (NO_2) в системе ($\text{UO}_2 - \text{O}_2$) 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 $\text{N}_x\text{O}_y - \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ для термохимической обработки оболочечного топлива.

Термодинамический анализ показал, что при взаимодействии азотной и щавелевой кислоты в температурном диапазоне $80\div 95\text{ }^\circ\text{C}$ равновероятно образование в качестве продукта реакции как монооксида азота, так и диоксида азота.

В свою очередь термодинамический анализ процесса доокисления монооксида азота при температурах $110\div 180\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 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. Отработавший 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 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.%, $H_2O - 5$ 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 $350\div 370$ °С в течение трёх 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 $40\div 50$ мм. Отмечено, что для полного 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 отработавшего 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. Тритий сконцентрирован и локализован в отдельный поток.

10. Положительные результаты, полученные при апробации комплексного способа низкотемпературной термохимической обработки фрагментированного ОЯТ ВВЭР-1000 окислительной смесью $N_xO_y - O_2 - CO_2 -$

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, позволяют сделать вывод о целесообразности проведения испытаний в опытно-промышленном масштабе.

Внедрение разработанного комплексного способа в технологию переработки ОЯТ обеспечит:

- полноту высвобождения топливной композиции из циркониевой оболочки и отделения материала от фрагментов в результате трансформации керамического топлива на основе UO_2 в более реакционноспособный порошок U_3O_8 ;
- удаление и локализацию летучих радиоактивных компонентов (третия, иода) в отдельные технологические потоки на начальном этапе переработки ОЯТ;
- сокращение общего количества жидких радиоактивных отходов, генерируемых при переработке ОЯТ, за счет локализации проблемных радионуклидов (третия, иода) в «голове» процесса до проведения гидрометаллургических операций;
- снижение риска формирования межфазных образований на этапе экстракционной переработки растворов ОЯТ за счет отсутствия окисления циркониевой оболочки при термохимической обработке фрагментированного топлива;
- уменьшение радиолитического воздействия растворов ОЯТ на экстракционные системы;
- минимизацию количества образующихся интерметаллидов, формирующих нерастворимые осадки с целевыми компонентами (уран, плутоний) на этапе растворения топливной композиции.

При реализации предлагаемого способа будет снижена общая продолжительность подготовки топлива к гидрометаллургическим операциям ориентировочно на 20÷30 %, тем самым сокращена общая длительность переработки одной ОТВС ВВЭР-1000 примерно на 5÷10 % и увеличена годовая 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.

Обозначения и сокращения

АСКГ – активированный силикагель крупнопористый гранулированный;

АЭС – атомная электростанция;

БН – тип реакторов на быстрых нейтронах;

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор;

АО ВНИИНМ им. Бочвара – акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических металлов»;

ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения;

ЛПД – летучие продукты деления;

ПАО «НЗХК» – публичное акционерное общество «Новосибирский завод химических концентратов»;

нп МЦИК – научно-производственный Международный центр инженерных компетенций;

ОТВС – отработавшая тепловыделяющая сборка;

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо;

ПД – продукты деления;

РБГ – радиоактивные благородные газы;

ФГУП «ГХК» – федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат»

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хаперская А.В. Российские подходы к перспективным ядерным циклам, – АтомЭко-2017.

URL: www.atomeco.org/mediafiles/u/files/2017/materials/04__Khaperskaya_rus_zhenskij_stol.pdf (дата обращения: 27.05.2018)

2. Бакихин А.В. О состоянии и перспективах развития методов переработки отработавшего ядерного топлива. Обзор, – Комплексное использование минерального сырья, №1, 2018. – с. 71–87.

3. Похитонов Ю.А. Как можно снизить стоимость переработки облученного топлива и обеспечить надежную изоляцию всех отходов?, – Радиохимия, 2017, т. 59, №6. – с. 481-486.

4. Указ Президента РФ от 16.04.2020 N 270 "О развитии техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации".

5. Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом». Программа создания инфраструктуры и обращения с отработавшим ядерным топливом на 2011-2020 годы и на период до 2030 года. // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. – 2012. – № 2. – С. 43–55.

6. Андреев Г.Г. Введение в химическую технологию ядерного топлива / Г.Г. Андреев, А.Н. Дьяченко – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 165 с.

7. Лазарев Л.Н., Любцев Р.И., Галкин Б.Я., Воден В.Г., Романовский В.Н. Требования к экстракционным системам с учетом предельных радиационных нагрузок при переработке твэлов РБН, – Доклад на совещание экспертов МАГАТЭ – 12 с.

8. Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E. Study of the products of radiation and thermal destruction in the extraction system of 30 vol% TBP–Isopar–M–HNO₃, – Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019. – pp. 439-447.

9. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б. Комбинированная схема переработки ОЯТ ВВЭР-1000. 1. Исследование процессов термохимического вскрытия оболочек твэлов и волоксидации топлива, – Радиохимия, 2007. – с. 334-338.

10. Hanson L.A. Removal of irradiated UO_2 fuel from the cladding by controlled oxidation – NAA-SR-3591, 1959. – 26 p.

11. Spencer B.B., Delcul G., Jubin R.T., Owens R.S., Collins E.D. Preliminary Results of Voloxidation Processing of Kilogram Quantities of Used Nuclear Fuel – 33rd Actinide Separations Conference, 2009. – p. 45.

12. Park G., Kim K.W., Lee D. Y, Lee J.W., Park J.J., Song K.-C. Effect of spent PWR fuel burn-up on oxidative decladding efficiency – Proceedings of Global, 2009. – pp. 139–142.

13. Campbell T. K, Gilbert E.R., Thornhill C. K., Wrona B. J. Oxidation behavior of spent UO_2 – Nuclear Technology, 2017. – pp. 182–195.

14. Hariharan A.V., Jarry R.L. Oxidative Decladding of Stainless Steel Clad Uranium Dioxide Pellets – Nuclear Science and Engineering, 1963. – 40 p.

15. Bodine J.E., Groce I. J., Guon J., Hanson L.A. Oxidative decladding of uranium dioxide fuels – Nuclear Science and Engineering, 1964. – pp. 1–7.

16. Goode J.H. Voloxidation - removal of volatile fission products from spent LMFBR fuels ORNL-TM-3723. 1973. 137 p.

17. Uchiyama G., Kitamura M., Yamazaki K., Segikawa S., Maeda M. Development of voloxidation process for tritium control in reprocessing – JAERI-M-91-199, 1991. – 42 p.

18. Koreyuki S. Fission iodine and xenon release from the $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ system with emphasis on radiation damage – Journal of Nuclear Materials, Vol. 57, № 3, 1975. – pp. 271–279.

19. Stone J.A., Johnson D.R. Measurement of radioactive gaseous effluents from voloxidation and dissolution of spent nuclear fuel DP-MS-78-7; CONF-780819-21, 1978. – 10 p.

20. Song K.C., Park G., Lee J.W., Yang M.S. Fractional release behavior of volatile and semivolatile fission products during av and OREOX treatment of spent PWR fuel – Nuclear. Technology, Vol.162, № 2, 2008. – pp. 158–168.

21. Hiernaut J.-P., Wiss T., Papaioannou D., Konings R.J.M., Rondinella V.V. Volatile fission product behavior during thermal annealing of irradiated UO_2 fuel oxidised up to U_3O_8 – Journal of nuclear materials, 2008. – pp. 215–225.

22. Johnson D.R., Stone J.A. Light water reactor fuel reprocessing: dissolution studies of voloxidized fuel DP-MS-77-77; CONF-780304-5, 1977. – 35 p.

23. Заварзин С.В. Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений уран и плутония с благородными металлами для задач переработки нитридного ядерного топлива : дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.14 / Заварзин Семен Витальевич. М., 2019. – 152 с.

24. Johnson D.R., Stone J.A. Light water reactor fuel reprocessing: dissolution studies of voloxidized and nonvoloxidized fuel DP-1520, 1980. – 83 p.

25. Yang R.L., Olander D.R. Behavior of metallic inclusions in uranium dioxide – Nuclear Technology, 2017. – pp. 223–233.

26. Serrano J.A., Glatz J.P., Toscano E.H., Papaioannou D. Influence of low-temperature air oxidation on the the dissolution behavior of high burn-up LWR spent fuel – Journal of Nuclear Materials, 2001. – pp. 339–343.

27. Anderson J.S., Roberts L.E.J, Harper E.A. The oxides of uranium. Part VII. The Oxidation of uranium dioxide, – Journal of the Chemical Society, 1955. – pp. 3946-3959.

28. McEachern R.J., Sunder S., Taylor P. The influence of nitrogen dioxide on the oxidation of UO_2 in air at temperatures below 275 °C. – Journal of Nuclear Materials, 1998. – pp. 234-242.

29. Johnson J.A. Studies of reaction process for voloxidation methods: diss. PhD – Knoxville, 2013. – 121 p.

30. Кобец Л.В., Клавсуть Г.Н. Взаимодействие оксидов урана с тетраоксидом азота, – Успехи химии, 1990. – с. 1251-1267.

31. Пат. 4 279 875 US, МПК G21F 9/30. Method of realizing fission gases from irradiated fuel, № 766142; заявл. 07.02.1977; опубл. 13.10.1978. – 4 с.

32. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Гордеев А.В. Газофазная конверсия оксидов U, Sr, Mo и Zr в водорастворимые соединения в атмосфере $NO_x - H_2O_{(пар)}$ – воздух, – Радиохимия, т. 58, № 1, 2016. – с. 15–29.

33. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М. Кинетика газофазной конверсии U_3O_8 в водорастворимые соединения в нитрующей атмосфере при 25-30 °C – Радиохимия, т.58, №2, 2016. – с. 128–133.

34. Хаперская А.В. Проблемы обращения с ОЯТ в России и перспективы их решения, – Безопасность ядерных технологий и окружающей среды, № 3, 2012. – с. 50–56.

35. Громов Б.В. Химическая технология облученного топлива: Учебник для вузов/ Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко – Москва : Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.

36. Карелин Технология переработки облученного ядерного топлива: Учебное пособие / В.А. Карелин, А.Н. Страшко – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 89 с.

37. Ревенко Ю.А. Радиохимические технологии регенерации делящихся материалов из отработавшего ядерного топлива / Ю.А. Ревенко, С.В. Подойницын, Д.Н. Колупаев – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 294 с.

38. Землянухин В.И. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС / В.И. Землянухин, Е.И. Ильенко, А.Н. Кондратьев – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 280 с.

39. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин – Москва : Атомэнергоиздат, 2006. – 576 с.

40. Химия актиноидов в 3 т.: пер. с англ. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. – Москва : Мир, т. 1. – 1991. – 524 с.

41. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В. Громов – М. : Атомиздат, 1978. – 336 с.

42. Жерин И.И. Химия тория, урана, плутония: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина – Томск : Изд. ТПУ, 2010 – 147 с.

43. Власов В.Г. Кислородные соединения урана / В.Г. Власов, В.М. Жуковский, Е.В. Ткаченко – М. : Атомиздат, 1972. – 256 с.

44. Andersson J.S., Roberts E.J., Harfer E.A. The Oxidation of Uranium Dioxide, – Journal Chem. Soc., 1955 – pp 3946-3959.

45. Jeong S.M., Kwon K., Park B.H., A kinetic study of the oxidation of uranium dioxide, – React.Kinet.Catal.Lett. 2006, – pp. 269–275.

46. Iwasaki M., Sakurai T., Ishikawa N., Kobayashi Y. Oxidation of UO_2 Pellets in Air – Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 5, № 12, 1968. – pp. 652–653.

47. McEachern R.J., Taylor P., A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 °C, – Journal of Nuclear Material, 1998. – pp. 87-121.

48. Tempest P.A., Tucker P.M., Tyler J.W. Oxidation of UO_2 fuel pellets in air at 503 and 543 R=K studied using x-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction, – Journal of Nuclear Materials, 1988. – p. 251–268.

49. Bae K.K., Kim B.G., Lee Y.W. Oxidation behavior of irradiated UO_2 pellets, – Journal of Nuclear Material, 1994. – pp. 274-279.

50. Peakall K.A., Antill J.E. Oxidation of uranium dioxide in air at 350-1000° C, – Journal of Nuclear Material, 1960. – pp. 194-195.

51. Rousseau G., Desgranges L., Charlot F. A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting, – Journal of Nuclear Material, 2006. – pp. 10-20.

52. Idriss H. Surface reactions of uranium oxide powder, thin films and single crystals, – Surface Science Reports, 2010. – pp. 67-109.

53. Labroche D., Dugne O., Chatillon C. Thermodynamic properties of the O-U system. II – Critical assessment of the stability and composition range of the oxides UO_{2+x} , U_4O_{9-y} and U_3O_{8-z} , – Journal of Nuclear Material, 2003. – pp. 50-66.

54. Schwartz D.S., Tandon L., Martinez P., Morphological Comparison of U_3O_8 Ore Concentrates from Canada Key Lake and Namibia Sources, Report of Los Alamos national laboratory, 2016. – 25 p.

55. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-2101, $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

56. Leinders G., Cardinaels T., Binnemans K., Low-temperature oxidation of fine UO_2 powders: thermochemistry and kinetics, – Inorganic Chemistry, 2018. – pp. 4196-4204.

57. Therin S.M., Bereolos P.J. Thermal stabilization of UO_2 , UO_3 and U_3O_8 – Report of OAK ridge national laboratory, 2000. – 31 p.

58. Проверка режимов волоксидации на образцах реального ОЯТ с различным выгоранием: отчет о НИР / Акционерное общество «Радиевый институт

им. Хлопина В.Г.»; рук. Рябков Д.В., исполн. Безносюк В.И., Металиди М.М., Петров Ю.Ю., Мурзин А.А. – Санкт-Петербург, 2015. – 61 с. Инв. № 4040-И.

59. Пат. 4 225 560 US, МПК G21C 19/48. Nuclear fuel reprocessing apparatus, № 816736; заявл. 18.07.1977; опубл. 30.09.1980. – 6 с. : 3 ил.

60. Пат. 4 565 670 US, МПК G21F 9/08. Heat treating apparatus using microwaves, № 489410; заявл. 26.04.1983; опубл. 21.01.1986. – 6 с. : 2 ил.

61. Пат. 9 711 247 B2 US, МПК G21C 9/44. Voloxidizer with double reactor for spent nuclear fuel rods decladding and double reactor for use in the same, № 2016/0042821 A1; заявл. 11.02.2016; опубл. 18.07.2017, – 20с. : 13 ил.

62. Kim Y.-H., Cho Y.-Z., Lee J.-W. Engineering design of a voloxidizer with a double reactor for the hull separation of spent nuclear fuel rods, – Science and Technology of Nuclear Installations, 2017. – pp.1-12

63. Пат. 2 716 137 РФ, МПК G21C 19/44. Установка для волоксидации отработавшего ядерного топлива / П.М. Гаврилов, И.А. Меркулов, Д.В. Тихомиров, Б.Н. Бараков, Ю.С. Ильиных, Е.И. Жеребцов, А.В. Ишевский, А.Ю. Лещенко, А.З. Гаязов, А.В. Ещеркин; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГХК». – 2019133270; заявл. 18.10.2019; опубл. 06.03.2020, Бюл. № 7. – 22 с. : 9 ил.

64. Majumdar D., Jahshan S.N., Allison C.M. Recycling of Nuclear Spent Fuel with AIROX Processing. – U.S. Department of Energy, 1992. – 68 p.

65. Hoyt R.C., Rhee B.W. Review of the literature for dry reprocessing oxide, metal, and carbide fuel: The AIROX, RANUD, and CARBOX pyrochemical processes – ESG-DOE-13277, 1979. – 320 p.

66. Пат. 2 459 299 РФ, МПК G21F 9/30. Способ переработки облученного ядерного топлива / Е.Г. Кудрявцев, П.М. Гаврилов, Ю.А. Ревенко, И.А. Меркулов, В.В. Бондин, В.И. Волк, С.И. Бычков, В.Н. Алексеенко; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГХК». – 2011115665/07; заявл. 20.04.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23. – 5 с.

67. Пат. 8 574 523 B2 US, МПК C01F 13/00. Advanced dry head-end reprocessing of light water reactor spent nuclear fuel, № 2011/0250108 A1; заявл. 13.10.2011; опубл. 05.11.2013, – 7 с. : 1 ил.

68. Sawada K., Hirabayashi D., Enokida Y., Conversion of uranium oxide into nitrate with nitrogen dioxide, – Journal of Power and Energy Systems, 2008. – pp 557-560.

69. Zhu L., Duan W., Zhu Y., Conversion of Ceramic UO₂ Pellets for HTR-10 Fuel Elements into Nitrate with N₂O₄ – Industrial & Engineering Chemistry Research 2010. – pp 11195 – 11199.

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

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

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

73. Жаворонков Н.В. Справочник азотчика / Н.В. Жаворонков – М. : Книга по Требованию, 2014. – 457 с.

74. Пат. 7 288 664 US, МПК C07B 307/34. Reverse Kleiner method for manufacturing nitrogen dioxide, nitric oxide, nitric acid, metallic ascorbates and alkyl ascorbates of vitamin C, № 2005/0222438 A1; заявл. 30.03.2004; опубл. 30.10.2007, – 14 с. : 4 ил.

75. Schlessinger G.G. Inorganic laboratory preparations. – New York: Chemical Pub. Co., 1962. – 294 p.

76. Миниович М.А. Технический справочник по азотной кислоте / М.А. Миниович – Москва: ГИАП, 196.1 – 384 с.

77. Rudakov D.A., A New Method of Nitrogen Dioxide Production // Researchgate. 2018. URL: www.researchgate.net/publication/325846942 (дата обращения: 18.01.2019)

78. Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов и актинидов / В.А. Матюха, С.В. Матюха – Москва : ИздАТ, 2008. – 607 с.

79. Пат. 2 598 944 РФ, МПК B01J 37/02. Способ приготовления биметаллического катализатора окислительно-восстановительных процессов в азотнокислых средах / Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, А.Ю. Жабин, заявитель и патентообладатель ФГУП «ГХК» – 2015118092/05; заявл. 14.05.2015; опубл. 10.10.2016, Бюл. № 28. – 10 с.

80. Annuar N.H.R., Triwahyono, Jalil A.A. Effect of Cr_2O_3 loading on the properties and cracking activity of $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, – Applied Catalysis A, General, 2017. – pp. 77–86.

81. Забалуев Ю.В. Обращение с радионуклидами, содержащимися в газообразных выбросах заводов по переработке ядерного топлива. – Бюллетень МАГАТЭ, книга 21, №1, 1998. – с. 26-36.

82. Орлова Э.К. Очистка отходящих газов при переработке облученного топлива. Выпуск 1. Улавливание иода / Э.К. Орлова – М. : ЦНИИАтоминформ, 1979. – 92 с.

83. Пат. 2 525 423 РФ, МПК В01D 59/28. Способ очистки газов от три-тированной воды / А.Н. Букин, С.А. Марунич, Ю.С. Пак, М.Б. Розенкевич заявитель и патентообладатель ФГБЦУ ВПО «РХТУ им. Менделеева». – 2013110765/05; заявл. 12.03.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. – 7 с. : 2 ил.

84. Пат. 2 143 756 РФ, МПК G21F 9/02. Способ фракционной очистки газов от вредных химических и радиоактивных веществ, образующихся при растворении ОЯТ / В.К. Исупов, Р.И. Любцев, Б.Я. Галкин, А.Б. Колядин, В.К. Веселов, В.В. Гаврилов заявитель и патентообладатель НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». – 97114503/06; заявл. 27.08.1997; опубл. 27.12.1999. – 9 с. : 2 ил.

85. Устинов О.А., Двоглазов К.Н., Тучкова А.И., Шадрин А.Ю. Локальная система газоочистки при окислении отработавшего нитридного топлива, – Атомная энергия, Т.123, вып. 4, 2017. – с. 203 – 205.

86. ОСТ 95 175-2009. Уран и его соединения. Методика гравиметрического измерения содержания урана.

87. Технологические растворы по переработке ОЯТ. Методика кондуктометрического измерения концентрации урана и азотной кислоты / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2016. – 15 с. – Инв. № 24-41.065.

88. Азотная кислота. Определение содержания в технологических растворах методом кондуктометрического титрования: инструкция предприятия / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2019. – 18 с. – Инв. № 24-41.351.

89. Щавелевая кислота. Определение содержания в технологических продуктах: инструкция предприятия / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2018. – 15 с. – № 24-41.263.

90. ГОСТ 31371-2008 Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. МКС 75.060. – М. : Стандартинформ, 2009. — 19 с.

91. Тритий. Методика измерения концентрации в технологических растворах по переработке ОЯТ / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2014. – 22 с. – Инв. № 24-41.174.

92. Методика измерения массовой доли осколочных элементов гамма-спектрометрическим методом / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2015. – 35 с. – Инв. № 24-41.775.

93. Иод-129. Методика измерения объемной активности в технологических растворах / Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат». – 2014. – 18 с. – Инв. № 24-41.167.

94. Кузенкова Г.В. Потенциометрические методы определения нитрат-ионов : автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Кузенкова Галина Владимировна. – Нижний Новгород, 1993. – 16 с.

95. Методика выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с реактивом Грисса / ООО «ЭКОСИСТЕМА». – 2002. – 15 с. – ФР.1.31.2011.11276

96. Теровский В.С., Балахонов В.Г., Буров Ю.В., Матюха В.А. Влияние способа приготовления платиновых катализаторов на ионитных носителях на эффективность восстановления урана (VI) гидразином в азотнокислых растворах, – Известия Томского политехнического университета, Т.316, №3, 2010. – с. 39-43

97. Морачевский А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд./ 2-е изд., перераб. и доп. / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков– Москва : Металлургия, 1993. – 304 с.

98. URL: <http://www.chem.msu.ru> (дата обращения: 18.07.2020).

99. Бондин В.В., Бычков С.И., Ревенко Ю.А. Конверсия диоксида урана в нитраты, – Радиохимия, 2008. – с. 218-220.

100. Кобец Л.В., Клавсуть Г.Н., Долгов В.М., Умрейко Д.С. Изучение взаимодействия оксидов урана с жидкой четырехокисью азота, – Радиохимия, 1983. – с. 48-51.

101. Низкотемпературная окислительная обработка фрагментированного топлива на основе диоксида урана: Отчет о НИР / ФГУП «ГХК»; рук. Жабин А.Ю., исполн. Дьяченко А.С., Аксютин П.В., Поляков И.Е. – Железнодорожск, 2019. – 122 с. Инв. №24/2127

102. 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 – 12с.

103. Патент 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.

104. Леонов В.Т. Научные и технологические основы утилизации и переработки оксидов азота из отходящих газов : дисс. ... д-ра техн. наук: 05.17.02 / Леонов Валентин Тимофеевич. – М., 2009. – 194 с.

105. Пат. 2 593 163 РФ, МПК G21F 9/04. Способ каталитической денитрации жидких радиоактивных отходов / Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, А.Ю. Жабин, заявитель и патентообладатель ФГУП «ГХК» – 2015118099/05; заявл. 14.05.2015; опубл. 27.07.2016, Бюл. № 21. – 10 с. : 1 ил.

106. Пат. 158 504 РФ, МПК B01J 8/00. Реактор для проведения гетерогенно-каталитических процессов в технологии радиохимического производства / Г.А. Апальков, С.И. Смирнов, А.Ю. Жабин, заявитель и патентообладатель ФГУП «ГХК» – 2015118081/05; заявл. 14.05.2015; опубл. 10.01.2016, Бюл. № 1. – 37 с. : 4 ил.

107. Ананьев А.В., Тананаев И.Г., Шилов В.П., Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла, – Успехи химии, 2005. – с. 1132-1155.

108. Кожихина А.В. Катализаторы для окислительно-восстановительного взаимодействия оксидов азота и углерода (II) : дисс. канд. хим. наук: 02.00.04/ Кожихина Анна Владимировна. – Саратов, 2008. – 135 с.

109. Мухленов И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухленов – Ленинград : Химия, 1979. – 328 с.

110. Дьяченко А.Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов – Томск :: Изд. ТПУ, 2014. – 95 с.

111. Стромберг А.Г. Физическая химия. Учебное пособие для вузов. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва, Высшая школа, 1973 – 480 с.

112. Thomas L.E., Einziger R.E., Buchanan H.C. Effect of fission products on, air-oxidation of LWR spent fuel, – Journal of Nuclear Materials, 1993. – p.310–319.

113. Габелков С.В., Жиганюк И.В., Кудлай В.Г., Пархомчук П.Е., Чиколовец С.А. Фазовый состав необлученного ядерного топлива 4-го блока Чернобыльской атомной электростанции, – Ядерна енергетика та докiлля, № 2, 2019. – с. 21–25.

114. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-0285, UO_2 .

115. Kang K.H., Na S.H., Song K.C. Oxidation behavior of the simulated fuel with dissolved fission product in air at 573-873 K, – Thermochemica Acta., 2007. – pp 129-133.

116. Rui L. The study of pre-oxidation and low temperature sintering mechanism to UO_{2+x} pellets, – Adv. Mat. Res., 2014, – pp. 80-86.

117. Lee J.-W., Yun Y.-W., Kim Y.-H., Thermal granulation of U_3O_8 powder using rotary voloxidizer, – Ceram. Int., 2015, – pp 10810-10817.

118. Пат. 2 664 127 РФ, МПК G21F 9/02. 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 ФГУП «ГХК» – 2017130076; заявл. 24.08.2017; опубл. 15.08.2018, Бюл. № 23. – 10 с. : 2 ил.

119. Атрощенко В.И. Технология связанного азота / В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин – Киев: Вища школа, 1985. – 327 с.

120. Прояев В.В. Экстракционные методы переработки жидких высокоактивных отходов радиохимических производств: Текст лекции / В.В. Прояев, В.Н. Романовский, В.В. Королев – Л., 1991. – с 68.

121. 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 - № 2016135602; заявл. 01.09.2016, опубл. 01.08.2017 Бюл. № 22 – 13 с.

122. Неволин Ю.М. Газофазная окислительная конверсия компонентов оксидного, нитридного и карбидного отработавшего ядерного топлива : дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.14 / Неволин Юрий Михайлович. М., 2020. – 193 с.

123. Mernache F., Boutarek N., Chabour A., Melhani Y., Hadji S. Improvement of UO_2 powder properties prepared from recycled aged fuel pellets – Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. – pp. 87–93.

124. Ryu J.I., Woo S.M. A new gas–solid reaction model for voloxidation process with spallation – Nuclear Engineering and Technology, Vol. 50, № 1, 2018. – pp. 145–150.

125. Рябкова Н.В. Растворение оксидов урана и отработавшего ядерного топлива в гетерогенной системе : дисс. ... канд. хим. наук. 05.17.02 / Рябкова Надежда Валентиновна. Санкт-Петербург, 2016. – 101 с.

126. Лазарева С.В. Синтез и исследование ураноксидных катализаторов : дисс. ... канд. хим. наук. 05.17.02 Лазарева Светлана Валерьевна. Новосибирск, 2010. – 189 с.

127. Pollington S.D., Lee A.F., Overton T.L. Novel supported uranium oxide catalysts for NO_x abatement – Chemical Community, 1999. – pp. 725–726

128. Ismagillov Z.R., Kuntsevich S.V. Catalyst containing depleted uranium compounds – Chemistry for sustainable development, Vol. 17, 2009. – pp. 439–463.