

ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ РАСТВОРЕНИЯ УРАН-БЕРИЛЛИЕВОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. Л. В. Арсеенков^а, А. М. Сафиуллина^{а,*}, В. И. Волк^а,
К. Н. Двоглазов^а, Д. В. Зверев^а, М. В. Логунов^{а,б}, В. С. Ермолин^б

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

^б *ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., ул. Ленина, д. 31
e-mail: amsafulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021, после доработки 15.12.2021, принята к публикации 22.12.2021

Представлены результаты экспериментов по отработке режимов растворения уран-бериллиевого ядерного топлива, полученные на укрупненной партии необлученных твэлов. Подтверждена целесообразность двухстадийного режима растворения топлива, позволяющего сократить общее время проведения процесса и снизить скорость газовой выделенности. Определен состав образующейся газовой фазы. Оценена масса нерастворенного твердого остатка. Результаты работы были использованы при подготовке технологических регламентов на переработку уран-бериллиевого ОЯТ на заводе РТ-1 ПО «Маяк».

Ключевые слова: ядерное топливо, уран, бериллий, тепловыделяющие элементы, азотная кислота, растворение, газы реакции, переработка ОЯТ

DOI: 10.31857/S0033831122030091, **EDN:** FQHUTI

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в ряде стран мира хорошо освоена промышленная переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на основе диоксида урана [1]. Альтернативой переработке является прямое захоронение отработавшего топлива, однако ни в одной стране мира такой подход на практике еще не реализован. Поэтому неперерабатываемое ОЯТ складывается и находится на хранении в течение десятилетий [2–4].

Следует отметить, что нетипичные виды ОЯТ, как правило, значительно сложнее вовлечь в переработку из-за конструктивных особенностей топливных сборок, а также из-за состава топливной композиции, требующих, как минимум, адаптации штатной технологии переработки оксидного ОЯТ, а зачастую принятия специальных технологических решений. К числу таких видов ОЯТ можно отнести изделия для судовых ядерных энергетических установок с уран-бериллиевой топливной композицией. В статье [5] показана принципиальная возможность использования штатной технологии

завода РТ-1 для переработки данного типа ОЯТ. При этом следует учитывать, что в твэлах данной категории кроме уран-бериллиевого стержня присутствует тонкий контактный слой из сплава свинец–висмут между стержнем и стальной оболочкой для улучшения теплопередачи.

Целью исследования была отработка в лабораторных условиях оптимальных для заводской технологии режимов растворения уран-бериллиевого топлива на повышенных количествах этого материала со свинцово-висмутовым подслоем.

В работе использовали образцы необлученных уран-бериллиевых твэлов с контактным слоем из эвтектики Рb–Вi.

В предварительных опытах было установлено [5], что вначале растворение уран-бериллиевой топливной композиции в кипящей концентрированной азотной кислоте проходит достаточно быстро, а затем замедляется и длится до нескольких суток. Введение в состав реагента-растворителя фторид-иона существенно повышает скорость реакции.

Таблица 1. Характеристики компонентов ЯТ

Состав сердечника	Материал контактного слоя	Массовые доли компонентов ЯТ, %		
		U	Be	Pb-Bi
UBe ₁₃ + Be	Эвтектика Pb + Bi	7.5–11.8	67.9–69.0	20.4–24.0

Для сокращения продолжительности стадии предложен двухстадийный метод растворения каждой загруженной порции ядерного топлива (далее – ЯТ). На первом этапе проводится растворение около 90% ЯТ (далее – стадия основного растворения), а на втором остаток дорастворяется в свежей порции реагента-растворителя (стадия контрольного растворения).

Настоящая работа посвящена подтверждению возможности растворения уран-бериллиевого топлива в соответствии с ранее установленными режимами на макроколичествах исходного материала.

В качестве исходных материалов в экспериментах использовали 6 отрезков необлученных твэлов массой около 1 кг в оболочках из нержавеющей стали ЭИ-211. Сердечник представлял собой интерметаллид UBe₁₃ в бериллиевой матрице. Подслой между сердечником и оболочкой был выполнен из свинцово-висмутовой эвтектики. Более подробная информация по сердечнику и материалу подслоя (далее вместе – компоненты ЯТ) приведена в табл. 1.



Рис. 1. Отрезанный кусок твэла, вид с торца. Для растворения использовали 10 моль/л раствор HNO₃, содержащий 0.05 моль/л NaF и 0.1 моль/л Al(NO₃)₃. Объем реагента-растворителя выбирали из условия неперевышения растворимости нитрата бериллия для данной системы, равной, как было предварительно установлено, 30 г/л по бериллию.

Для проведения экспериментов образцы были фрагментированы на более мелкие кусочки длиной 25–35 мм. Внешний вид одного из фрагментов представлен на рис. 1.

Растворение проводили в аппарате из нержавеющей стали X18H10T с дефлегматором (рис. 2).

Ход реакции контролировали по скорости газовыделения. Состав выделяемых газов определяли по методике, описанной в работах [6–8].

Аналитическое сопровождение работ выполняли на оптико-эмиссионном ИСП спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Prodigy.

Концентрацию азотной кислоты в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием с использованием автоматического титратора T50 Mettler Toledo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первом эксперименте (опыт I) имитировали стадию основного растворения. В корзину аппарата

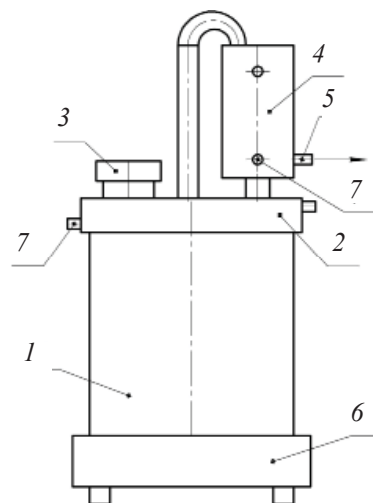


Рис. 2. Аппарат для растворения. 1 – корпус аппарата объемом 6.6 л, 2 – охлаждаемая пеногасящая рубашка, 3 – загрузочный люк, 4 – многотрубный дефлегматор, 5 – вывод газов реакции, 6 – электроплитка, 7 – патрубок ввода охлаждающей воды.

Таблица 2. Состав раствора, полученного на стадии основного растворения (далее – раствор В)

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
4.5	24.5	5.2	4.6	3.1

Таблица 4. Состав раствора от основного растворения, полученного с использованием раствора В

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
3.8	21.2	5.3	3.8	3.9

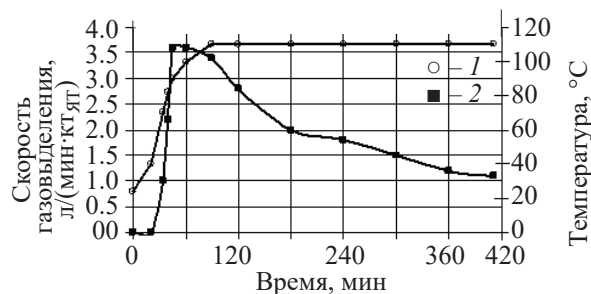
загружали 24 фрагмента твэлов общей массой 263 г и 4 л раствора 10 моль/л HNO₃ + 0.05 моль/л NaF + 0.1 моль/л Al(NO₃)₃ (далее – раствор А). По изменениям температуры раствора и скорости выделения газов при реакции оценивали ход процесса, который демонстрируется на рис. 3.

Как видно, максимальная скорость газовой выделения достигала 3.7 л/мин·кг на килограмм компонентов ЯТ. Продолжительность этого этапа растворения составила 6.5 ч, после его завершения раствор выдали из аппарата. Полнота растворения сердечника составила 79.1%.

Для проведения второго этапа растворения (контрольного растворения) использовали 5 л свежего раствора А. Продолжительность стадии составила 3 ч, интенсивность газовой выделения в ходе опыта показана на рис. 4.

Как видно из графических зависимостей, представленных на рис. 3 и 4, интенсивное растворение начинается при температуре выше 30°C.

В табл. 2 и 3 приведены составы полученных растворов.

**Рис. 3.** Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе первой стадии растворения твэлов.**Таблица 3.** Состав раствора, полученного на стадии контрольного растворения (далее – раствор В)

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
0.6	3.2	0.51	0.32	9.1

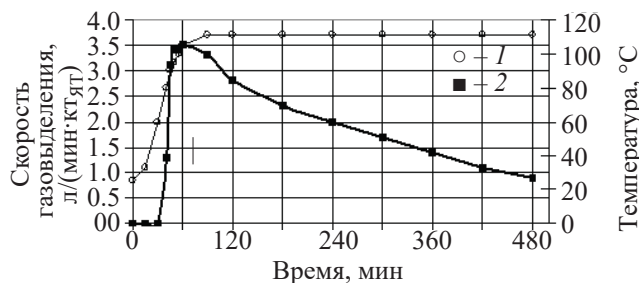
Таблица 5. Состав раствора от контрольного растворения без алюминия (далее – раствор БФ)

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
0.4	2.4	0.002	0.001	9.3

Степень растворения сердечника по результатам двух этапов растворения достигла 98.3%.

По полученным составам растворов оценен расход азотной кислоты на процесс растворения. На стадии основного растворения он составил 178 моль на 1 кг компонентов ЯТ, в то время как на стадии контрольного растворения – 192 моль HNO₃ на 1 кг. С учетом того, что в молярном количестве бериллий составляет около 97% от компонентов ЯТ и определяет фактически все химические процессы, то целесообразно и расход кислоты отнести к его количеству. Соответственно на первой стадии на растворение одного моль бериллия расходуется 2.54 моль HNO₃, а на второй – 2.50 моль.

На следующем этапе (опыт II) растворение новой порции кусков твэлов проводили уже в растворе, полученном на операции контрольного растворения первого эксперимента. В аппарат было загружено 22 фрагмента твэлов массой 226 г и 5 л раствора В. Продолжительность стадии основного растворения увеличили до 8 ч. Ход процесса (по газовой выделению) отображен на рис. 5. По завершении этапа раствор выдали из аппарата.

**Рис. 4.** Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе второго этапа – контрольного растворения.

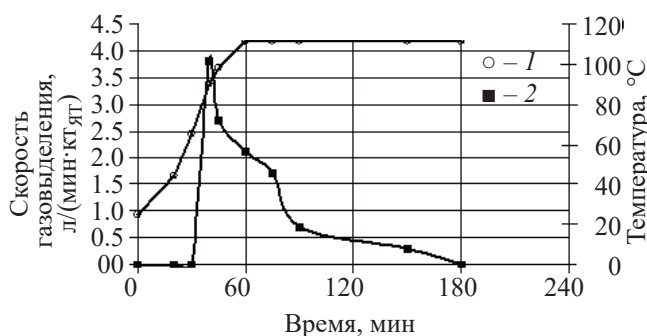


Рис. 5. Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе растворения новой партии ТВЭЛов в растворе В.

Для проведения контрольного растворения в аппарат с оставшимся в нем материалом было залито 5 л свежего раствора, содержащего 10 моль/л HNO_3 и 0.05 моль/л NaF (далее – раствор АФ). Ход протекания стадии по скорости газовыделения отоброжен на рис. 6.

Как видно из рис. 6, контрольное растворение без алюминия заняло менее 2 ч. Максимальное значение скорости газовыделения повысилось на 20%. Из представленных в табл. 4 и 5 составов растворов следует, что за 8 ч первой стадии и 2 ч второй в раствор перешло 91.3 и 8.7% сердечника соответственно.

На основании приведенных данных можно оценить расходные коэффициенты азотной кислоты. На стадии основного растворения израсходовалось 176 моль кислоты на 1 кг компонентов ЯТ, или 2.60 моль/моль Ве; на стадии контрольного растворения – 2.62 моль/моль Ве.

По результатам опытов I и II было установлено, что масса нерастворенного остатка составляет ~1.5 г/кг сердечника, или 0.15%. Содержание урана и бериллия в этом остатке 0.01 и 0.04% от их количества в топливной композиции соответственно.

Заключительный эксперимент (опыт III) провели с целью определения возможности использования на стадии основного растворения реагента-растворителя, полученного в результате контрольного растворения предыдущей партии топлива. В этом опыте также следовало убедиться в отсутствии избыточно штурмового развития реакции растворения компонентов ЯТ в

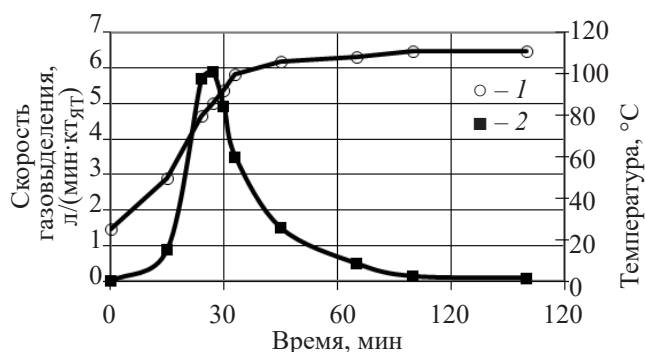


Рис. 6. Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе контрольного растворения в растворе АФ.

азотнотриоксидном растворе, не содержащем алюминия.

Для этого в качестве исходного был использован раствор БФ объемом 5 л. В аппарат для растворения были загружены 273 г фрагментов ТВЭЛов, содержавших около 190 г сердечника. Заданное время растворения – 8 ч. Протекание процесса отоброжено на рис. 7.

Состав полученного раствора приведен в табл. 6.

Максимальная скорость газовыделения составила около 4 л/мин на килограмм компонентов ЯТ. Расход азотной кислоты – 173 моль/кг компонентов ЯТ, или 247 моль HNO_3 на моль бериллия.

Контрольное растворение в данном опыте не проводили по техническим причинам.

После удаления раствора из аппарата извлекали и корзину с оболочками и фрагментами сердечника. Общая масса нерастворенных компонентов сердечника составила 19.2 г; следовательно, в раствор перешло около 90% материала сердечника.

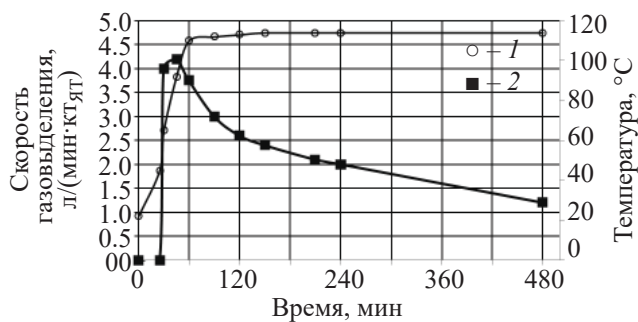


Рис. 7. Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе растворения новой партии ТВЭЛов в растворе без алюминия.

Таблица 6. Состав раствора, полученного при проведении основного растворения с использованием раствора БФ

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Вс	Вi	Pb	
4.0	24.5	5.2	3.8	3.2

Усредненный по результатам трех опытов объем газов, выделяющихся при растворении, составил 1050 ± 100 л/кг компонентов ЯТ.

Максимальная зафиксированная скорость газовыделения составила 6 л/(мин·кг_{сердечника}), или примерно 0.87 л/(мин·кг_U), что свидетельствует о фактическом отсутствии ограничений на загрузку аппарата-растворителя уран-бериллиевым топливом со стороны газоочистного оборудования завода РТ-1.

В отдельном эксперименте по растворению фрагментов твэлов массой 52 г определяли состав выделяющейся газовой фазы. Отбор проб производили после трехкратного обмена анализируемой газовой фазы в газовой пипетке. Установлено, что в ее состав входят продукты восстановления азотной кислоты: NO₂, NO, N₂O. Содержание NO₂ от начала к концу процесса уменьшается с 25 до 5 об%, NO – увеличивается с 65 до 85%, а концентрация N₂O постоянна и составляет $2 \pm 0.5\%$. В состав газов входит также водород с концентрацией $4 \pm 1\%$. Согласно принятым на заводе РТ-1 нормам, газовая фаза с таким содержанием этого горючего газа в целях обеспечения взрывопожаробезопасности должна быть разбавлена в 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработан двухстадийный режим растворения уран-бериллиевого ядерного топлива, при котором основное растворение загруженной в аппарат партии твэлов в концентрированной азотной кислоте с добавкой 0.05 моль/л F⁻ длится около 8 ч (1-я стадия), за которые в раствор переходит от 80 до 90% топливной композиции. Контрольное растворение остатка топлива (2-я стадия) проводят в полном объеме свежей порции такого же раствора за 2.5 ч. Получаемый на контрольном растворении

раствор используют в качестве исходного на очередной операции основного растворения новой загрузки топлива.

Двухстадийный режим растворения позволяеткратно сократить суммарное время растворения компонентов ЯТ исследованного типа.

В зависимости от возможностей используемой аппаратуры двухстадийный режим растворения может использоваться в двух вариантах.

(а) Если удаление стальных оболочек необходимо проводить после каждого полного растворения ОЯТ, то после проведения основного растворения получаемый раствор направляют на подготовку к экстракционной очистке, а раствор от контрольного растворения остатка ОЯТ перемещают в отдельную емкость. После удаления оболочек и загрузки новой порции кусков твэлов этот раствор возвращают в аппарат-растворитель.

(б) При возможности выгрузки оболочек, накопленных за несколько операций растворения, общий процесс упрощается и сокращается во времени. В этом случае после проведения основного растворения и выдачи полученного раствора из аппарата-растворителя в него загружают следующую порцию ОЯТ и вводят свежий реагент-растворитель в объеме, необходимом для контрольного растворения остатка предыдущей порции ОЯТ и основного растворения свежей порции топлива с получением раствора заданного состава. Далее циклы повторяют с совмещением в одной операции и основного растворения материала новой загрузки, и дорастворения остатка предыдущей до накопления допустимого количества оболочек. После их удаления все повторяется.

При использовании азотнофторидноокислого раствора активное растворение компонентов ЯТ начинается при температуре около $50 \pm 10^\circ\text{C}$.

Масса недорастворившегося топлива составила 0.15%, что не превышает нормы, принятые на заводе РТ-1.

При растворении уран-бериллиевого топлива выделяется около 1050 л газов на килограмм компонентов ЯТ. Таким образом, максимальная масса загрузки аппарата-растворителя определяется в первую очередь ограничениями по ядерной безопасности, а не возможностями системы газоочистки по поддержанию разрежения в системе.

Выделяющаяся газовая фаза состоит из оксидов азота и водорода. Последнего около 4%. Согласно нормам, принятым на заводе РТ-1, газовая фаза, содержащая такое количество этого газа, в целях обеспечения взрывопожаробезопасности должна быть разбавлена воздухом в 10 раз.

Результаты исследования были использованы для подготовки технологических регламентов для реализации переработки уран-бериллиевого ОЯТ на ПО «Маяк» [9]. Состоявшаяся промышленная переработка в соответствии с разработанными режимами подтвердила их обоснованность.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Mochalov Yu.S., Vidanov V.V., Kashcheev V.A., Terentiev A.G., Gerasimenko M.N., Cheshuyakov S.A.* // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1465. Article 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1475/1/012021>
2. *Наумов В.А., Гусак С.А.* // Вестн. МГТУ. 2009. Т. 12, №. 4. С. 724–730.
3. *Мельников Н.Н., Конухин В.П., Наумов В.А., Амосов В.П., Гусак С.А., Наумов А.В., Каток Ю.Р., Смирнов Ю.Г., Орлов А.О., Рыбин Ю.Ю.* // Вестник МГТУ. 2006. Т. 9, № 3. С. 408–417.
4. *Мельников Н.Н., Конухин В.П., Гусак С.А., Амосов П.В., Наумов В.А., Наумов А.В., Орлов А.О., Смирнов Ю.Г., Климин С.Г.* Научные основы создания подземных комплексов для размещения атомных станций малой мощности в условиях Арктики. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. 304 с.
5. *Ненарокомов Э.А., Певцов С.В., Ватулин А.В., Морозов А.В.* // Атом. энергия. 1997. Т. 83, вып. 6. С. 452–455.
6. *Арсеенков Л.В., Сафиуллина А.М., Белов А.В.* // Радиохимия. 2021. Т. 63, №. 6. С. 503–509.
7. *Ananiev A.V., Broudic J.-C., Brossard Ph.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2003. Vol. 45, N 3. P. 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00130-9)
8. *Ananiev A.V., Broudic J.-C., Brossard Ph.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2003. V. 45(3). P. 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00236-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00236-9)
9. *Ермолин В.С., Лукин С.А., Бугров К.В., Баринов А.Г., Черусов А.В., Шагин В.М., Негруца В.В., Ворошилов Ю.А., Машкин А.Н., Логунов М.В., Белинский Л.Л.* // Атомная энергия. 2021. Т. 131, № 6. С. 327–339.