

УДК 621.039.544.35:621.039.526

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЩЕНИЯ С ТОРИЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ В УРАН-ТОРИЕВОМ ТОПЛИВНОМ ЦИКЛЕ*

Б.Я. Зильберман, Л.В. Сытник, Б.Я. Галкин, А.Г. Горский *

В.Б. Павлович, Э.Я. Сметанин, Ф.П. Раскач **

** Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, г. С.-Петербург*

*** ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт, г. Обнинск*



Реализация замкнутого ториевого топливного цикла с наработкой U-233 предполагает радиохимическую переработку облученной ториевой композиции (металл, оксид) экстракционным методом.

Наиболее предпочтительным является метод экстракционного извлечения урана-233 в противоточном процессе из концентрированных растворов тория 3% ТБФ в легком разбавителе при концентрации кислоты 4-5 м/л и температуре процесса 45-50°C.

Регенерация облученного тория проводится также экстракцией с использованием 30% ТБФ в легком разбавителе при температуре процесса ~50°C.

При решении проблемы реализации замкнутого ториевого топливного цикла с наработкой урана-233 и последующего рециклирования тория необходимо рассмотреть вопрос об облучаемых ториевых композициях, которые были бы удобны для химической переработки, а также облучение этих композиций с минимальным накоплением урана-232. Облучение тория с целью наработки урана-233 возможно как в активной, так и в экранной зонах реактора, причем торий может использоваться как в виде оксида, так и в виде металла. Использование нитридных композиций на основе ^{15}N в данной работе не рассматривается [1÷3].

При облучении в активной зоне торий используется в смеси с наработанным или рециклированным ураном-233 в виде оксидных композиций. При старте ториевого топливного цикла возможны также Th-Pu композиции. Несмотря на очевидные выгоды для получения энергии, этот топливный цикл из-за высокого накопления урана-232 и, соответственно, тория-228 делается крайне затруднительным в плане рециклирования как тория, так и присутствующих делящихся материалов. Растворение высокопрокаленных оксидов тория и плутония требует использования концентрированных фторидно-азотно-кислых смесей, что делает невозможным использование традиционных марок нержавеющей сталей и высоколегированных безжелезных сплавов. Сложен также и процесс регенерации кислот. Облучение тория в экранной зо-

© **Б.Я. Зильберман, Л.В. Сытник, Б.Я. Галкин, А.Г. Горский, В.Б. Павлович, Э.Я. Сметанин, Ф.П. Раскач, 1999**

** Доклад с российско-индийского семинара по ториевому топливному циклу (Обнинск, 17-19 ноября 1998 г.)*

нах реакторов делает возможным использование в качестве облучаемого материала металлического тория, который значительно проще растворяется при низкой концентрации F-иона. Вопрос о ториевом цикле с использованием металлического тория будет рассмотрен в конце данной работы.

Рассмотрим более подробно радиохимическую переработку облученных металлических ториевых блоков. Такой процесс состоит из растворения блоков, отделения расщепляющихся материалов с их очисткой от тория и продуктов деления, а также выделения и очистки тория. Были изучены два типа процесса экстракционной переработки облученного тория: Торекс-процесс - с использованием 30% ТБФ и Интерим-процесс - с использованием 10% ТБФ. В обоих случаях использовался "тяжелый" галогенированный разбавитель, что исключало образование третьей фазы. Вместе с тем, при использовании тяжелого разбавителя существует возможность переворота фаз, что ограничивает содержание тория в исходном растворе величиной не более 180 г/л и тем самым увеличивает объем высокоактивных отходов.

Совместное извлечение урана и тория с последующим их разделением на операциях реэкстракции было экспериментально исследовано на модельных растворах; с использованием полученных результатов составлен режим экстракционной переработки облученных ториевых материалов. Исходная концентрация тория - 150 г/л, урана - 150 мг/л в 3-3,5 моль/л азотной кислоте. Технологическая схема представлена на рис.1, а характеристика потоков - в табл.1. При использовании этого режима содержание тория в уране составит ~50 мг/г урана, урана в тории - 0,05 мг/г тория. Этот процесс обладает определенными недостатками: операция разделения урана и тория из-за большой разницы в их содержании при сопоставимых коэффициентах распределения плохо поддается контролю; без применения комплексообразователей невозможно полное извлечение урана из органической фазы, причем потери могут достигать 10% от общего количества урана. Для окончательной очистки и концентрирования урана требуется II экстракционный цикл, предпочтительно с пониженной концентрацией ТБФ.

Реэкстракт тория поступает или на операцию оксалатного осаждения, или на операцию получения плава нитрата тория упариванием при 115°C с последующим переводом в оксид тория и далее на металлургический передел.

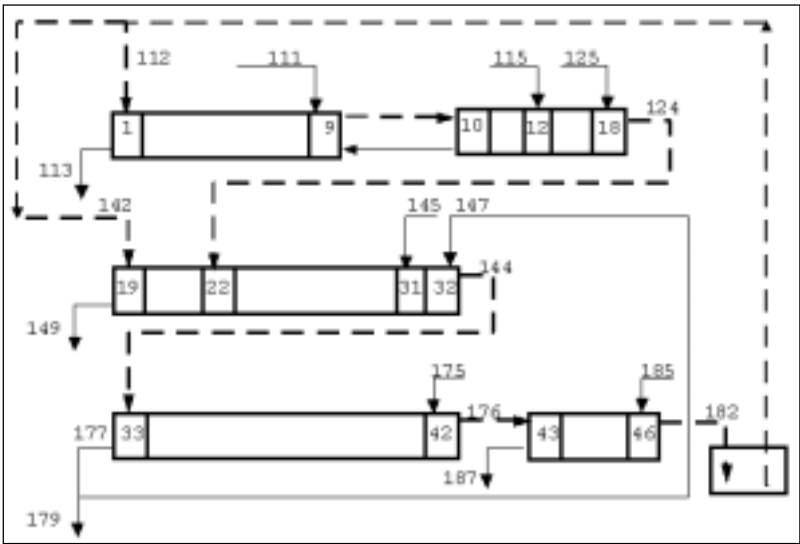


Рис. 1. Схема извлечения урана и тория по схеме Торекс с использованием экстрагента 30% ТБФ в тяжелом разбавителе

Таблица 1

Характеристика потоков цикла извлечения Th и U по схеме Торекс. Экстрагент - 30% ТБФ в тяжелом разбавителе

Код потока	Характеристика потока	Относит. расход	Состав, г/л			
			HNO ₃	Th	U	Na ₂ CO ₃
111	Исходный раствор	330	200	150	0,15	
112	Экстрагент	1000				
113	Рафинат		200	0,03	0,005	
115	Промывной раствор		500			
124	Экстракт U и Th		6	50	0,05	
125	Промывной раствор		63			
142	Экстрагент					
144	Экстракт урана		1	0,04	0,02	
145	Азотная кислота	50	380			
147	Рефлакс урана	950	3	0,05	1,0	
149	Резэкстракт тория	1000	30	50	0,003	
175	Резэкстрагент урана	1000	1			
176	Экстрагент после р/э				0,006	
177	Резэкстракт урана	1000	3	0,05	1,0	
179	Товарный резэкстракт урана	50	3	0,05	1,0	
185	Карбонатн. пром. раствор					30
187	Карбонатн. хвост. раствор				0,03	30

Разделение урана и тория с использованием Интерим-процесса не имеет вышеперечисленных недостатков, т.к. макрокомпонент (торий) остается в рафинате и при этом является высаливателем для микрокомпонента (урана).

С использованием технологического оборудования Радиевого института им. В.Г. Хлопина проведена переработка ториевых материалов с использованием 10% раствора ТБФ в тяжелом разбавителе. Технологическая схема представлена на рис.2, а характеристика потоков - в табл.2. Ее особенностью является наличие промежуточного блока промывки экстракта урана раствором комплексообразователя для лучшей очистки от протактиния. Проведенная работа показала, что переработка облученных ториевых материалов в исследованном режиме обеспечивает высокие показатели очистки урана от тория и продуктов деления. Степень очистки урана от тория составила $2 \cdot 10^4$, от γ -активных продуктов - 10^5 . Содержание урана в хвостовых растворах было около 3 мг/л. Процесс завершался аммиачным осаждением урана из его резэкстракта.

Вместе с тем представляет практический интерес использование в этом процессе легкого разбавителя, что позволило бы увеличить исходную концентрацию тория в 2 раза и пропорционально уменьшить объем высокоактивных отходов и исключить из технологического процесса коррозионно-опасные хлорсодержащие соединения; однако при этом появляется вероятность образования второй органической фазы (третьей фазы). Растворимость сольвата зависит от целого ряда условий, в частности, от концентрации азотной кислоты, концентрации экстрагента в органической фазе, а также от температуры процесса.

Влияние разбавителя на экстракционную способность сравнительно невелико, но он существенно влияет на растворимость сольвата. Взаимодействие сольватов ТБФ с хлорсодержащими и предельными алифатическими углеводородами по теории регулярных растворов имеют противоположные знаки. Высокая положительная неста-

Таблица 2

Характеристика потоков цикла извлечения Th и U по схеме Интерим.
Экстрагент - 10% ТБФ в тяжелом разбавителе

Код потока	Характеристика потока	Относит. расход	Состав, г/л				
			HNO ₃	Th	U	Na ₂ CO ₃	Комп.
111	Исходный раствор	1000	200	150	0,15		
112	Экстрагент	1000					
113	Рафинат				0,003		
124	Экстракт U				0,15		
125	Промывной раствор		126				
132	Экстрагент						
135	Азотная кислота		500				
137	Хвостовой раствор						
144	Экстракт урана						
145	Раствор комплексона		20				15
175	Резэкстрагент урана	600	3				
176	Экстрагент после р/э						
179	Резэкстракт урана	600	3	0,01	0,25		
185	Карбонатн. пром. раствор	150				30	
187	Карбонатн. хвост. раствор	150			0,003	30	

бильность растворов сольвата тория в предельных углеводородах приводит к их ограниченной взаимной растворимости. Улучшить совместимость сольватов с длинноцепочечными углеводородными разбавителями можно путем удлинения цепочки эфиров фосфорной кислоты, а также путем использования их изоструктуры, причем эти изменения также слабо влияют на экстракционную способность.

Объектами сравнительного исследования были разбавители алифатического ряда типа додекана и смесь предельных углеводородов C₁₁-C₁₆, а также смесь алифатических углеводородов с нафтеновыми при преобладании последних. В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат, триизобутилфосфат (ТиБФ) и триизоа-

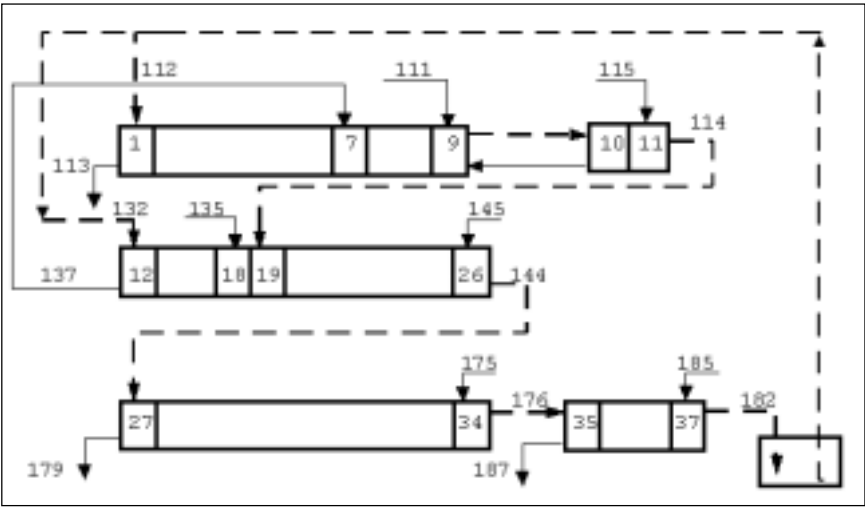


Рис. 2. Схема извлечения урана и тория по схеме Интерим с использованием экстрагента 10% ТБФ в тяжелом разбавителе

милфосфат (ТиАФ). Была проверена экстракционная способность этих трех экстрагентов при концентрациях от 3 до 10% в вышеприведенных разбавителях в зависимости от кислотности водного раствора при контактировании с близкими к насыщению растворами нитрата тория при температуре 20°C.

Было установлено, что в растворах ТБФ во всех проверенных разбавителях образуется третья фаза. Содержание тория в ней оказывается в пределах 180-200 г/л, что соответствует дисольвату нитрата тория. Удельный вес третьей фазы 1,26-1,28 г/см³. Содержание тория в легкой части органической фазы составляет 4-5 г/л. Присутствие нафтеновых углеводородов в разбавителе снижает объем третьей фазы, но не исключает ее образование в экстрагентах, содержащих ТБФ.

В опытах, где в качестве экстрагента был использован ТиБФ, характер образования третьей фазы был аналогичен опытам с ТБФ за исключением того, что она образовывалась в виде твердого кристаллического осадка на границе раздела фаз. Состав осадка аналогичен составу третьей фазы, образованной с ТБФ. Осадок не растворяется в разбавителях и медленно разлагается водой с выделением органической фазы. Свободным от образования третьей фазы во всех проведенных опытах является ТиАФ, за исключением случая, когда концентрация азотной кислоты составляет 10 моль/л и разбавителем является додекан. Таким образом наиболее безопасным экстрагентом в отношении образования третьей фазы можно считать ТиАФ. Однако в настоящее время в нашей стране отсутствует крупномасштабное производство ТиАФ, а разбавители, содержащие нафтеновые углеводороды, выпускаются в виде опытных партий; поэтому для проверки технологии была выбрана экстракционная система на основе раствора ТБФ в додекане.

На растворимость сольвата тория весьма существенно влияет температура: так, при повышении температуры на 3°C растворимость нитрата тория в органической фазе увеличивается на 10-15%; как следствие этого, при 35°C третья фаза не обнаруживается ни при каких условиях в экстракционной системе, содержащей не более 3% ТБФ в додекане, тогда как для 30% ТБФ требуется температура не ниже 45°C.

Так как степень зависимости константы экстракции от содержания ТБФ в разбавителе для тория равна 2,7, а для урана - 2,0, коэффициент распределения тория будет уменьшаться быстрее с понижением содержания ТБФ в экстрагенте по сравнению с ураном. Кривая коэффициентов распределения урана и тория проходит через максимум при 5 моль/л HNO_3 , что является также оптимальной кислотностью в конце растворения металлического тория. Учитывая это, было предложено осуществить селективное извлечение урана из 5 моль/л HNO_3 с использованием 3% раствора ТБФ в додекане. В этих условиях коэффициент распределения урана равен ~3, тогда как коэффициент распределения урана и тория составляет около 50. При этом нитрат тория играет роль высаливателя уранилнитрата. В случае использования ТБФ экстракционно-промывные операции проводятся при 40°C. В цикле выделения и очистки тория от продуктов деления операции проводятся с использованием 30% ТБФ при температуре 50°C.

Для отработки технологии выделения урана из облученных ториевых блоков на технологическом оборудовании ГНЦ РФ-ФЭИ была проведена опытная проверка с использованием 3% раствора ТБФ в додекане при температуре около 40°C. Технологическая схема представлена на рис.3, а характеристика потоков - в табл.3. Технологические показатели по извлечению и очистке урана в обеих схемах типа Интерим оказались примерно одинаковыми, однако выявились и явные преимущества второй схемы. За счет увеличения концентрации тория в исходном растворе в 2 раза, соответственно, уменьшено количество высокоактивных отходов. Изменение соотношения потоков на реэкстракции урана позволило увеличить концентрацию урана в ре-

Таблица 3

Характеристика потоков цикла извлечения Th и U по схеме Интерим. Экстрагент - 3% ТБФ в додекане

Код потока	Характеристика потока	Относит. расход	Состав, г/л			
			HNO ₃	Th	U	Na ₂ CO ₃
111	Исходный раствор	500	315	300	0,30	
112	Экстрагент	1000				
113	Рафинат				0,003	
115	Промывной раствор		256			
124	Экстракт U и Th					
175	Резэкстрагент урана	250	1			
176	Экстрагент после р/э					
179	Резэкстракт урана	250	5	0,01	0,6	
185	Карбонатн. пром. раствор	150				30
187	Карбонатн. хвост. раствор	150			0,003	30

экстракте по сравнению со схемой на тяжелом разбавителе. Следует отметить, что отсутствие блока промывки экстракта раствором комплексообразователя в данном варианте привело к сокращению числа ступеней и значительному упрощению процесса без ухудшения его показателей.

Возвращаясь к вопросу оксида тория в качестве топливной композиции, следует указать на принципиальную возможность выщелачивания растворами азотной кислоты ценных компонентов из облученного диоксида тория без заметного его растворения, что значительно упростило бы процессы его рециклирования, т.к. становится ненужным металлургический передел и резко сокращаются объемы перерабатываемых растворов. Тем не менее, в плане обеспечения рециклирования тория представляется предпочтительным облучение металлического тория исключительно в экранных зонах двухзонных реакторов. В активной зоне реакторов различного типа при этом можно использовать композиции: уран-238-плутоний-239 и уран-238-уран-233. Тогда уран-233 также будет образовываться только в экранных зонах, что приведет к значительному снижению накопления урана-232. Соответственно, на радиохимическом переделе потребуется переработка композиций трех видов:

- плутоний - уран-238;
- уран-233 - уран-238 (плутоний);
- торий - уран-233.

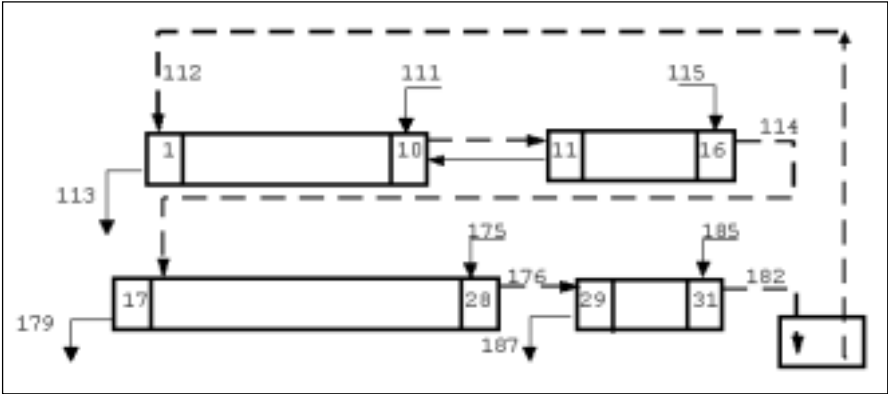


Рис. 3. Схема извлечения урана и тория по схеме Интерим с использованием экстрагента 3% ТБФ в додекане

ВЫВОДЫ

- Для обеспечения рециклирования тория, а также для наработки урана-233 с минимальным содержанием урана-232 предпочтительным является облучение металлического тория в экранных зонах быстрых реакторов.

- На основании проведенных исследований для регенерации облученного тория, выделения и очистки урана-233 от тория и ПД рекомендуется использовать 3% ТБФ в додекане при температуре 45-50°C, а для выделения и очистки тория - 30% ТБФ в том же разбавителе при температуре ~50°C.

Список литературы

1. Мурогов В. М., Дубинин А. Д., Зяблицев Д. Н. и др. Уран-ториевый топливный цикл - его преимущества и перспектива развития ядерной энергетики на его основе. -Препринт ФЭИ, № ФЭИ-2448, 1995.
2. Троянов М. Ф., Мурогов В. М., Раскач Ф. П., Сметанин Э. Я. и др. Альтернативный ядерный топливный цикл для ядерно-экологически безопасной ядерной энергетики: Сб. докладов совещания стран - членов СЭВ.- ЧСФР, Ржеж, 1990.
3. Троянов М. Ф., Мурогов В. М. Безопасный и экологически приемлемый ядерный топливный цикл//Экологическое строительство. - 1991. - № 10.

Поступила в редакцию 20.02.99.

For the last years in Russia the specific change in the ILW and LLW management has been surfaced. It is resulted in the prospective processes, equipment and installations for waste conditioning as well as for original findings based on the fundamental science, engineering and technology achievements, including progress in radiation biology.

УДК 621.039.526

Evaluation and Comparison of Plutonium Potential Hazard \A.G. Aseev, S.A. Subbotin; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table. - References, 7 titles.

An attempt to reevaluate plutonium as very toxic element was made in the article. Plutonium radiation hazard and plutonium properties dangerous for human being and the environment are considered. Estimation of its chemical toxicity also was suggested and it was compared with radiation plutonium toxicity. An estimation of real danger related to plutonium is represented in this article.

УДК 519.688:621.039.572

FACT98 Code for Three-Dimensional Neutronics and Thermal Hydraulics Calculations of Boiling VK-300 Reactor \ S.V. Barinov, V.V. Vasil'ev, V.K. Vikulov, V.K. Davidov, A.P. Zhimov, Yu.I. Mityaev, A.V. Radkevich, M.I. Rozhdestvensky; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 4 pages, 1 illustration. - References, 1 titles.

FACT98 code permits to calculate stationary states of a reactor, burn-up of fuel subject to overload and transposition of fuel assemblies as well power distribution, control rods displacement, reactivity effects and coefficients etc. Later is planned to add into the program calculation of the transient process on the basis of a spatial neutron dynamics and thermal hydraulics.

УДК 621.039.526:621.039.534.6

Evaluation of effects of (γn) & $(n, 2n)$ reactions on criticality and kinetics of heavy-water reactor \ Yu.V. Volkov, T.G. Petrosov, M. Moniri; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 5 illustrations. - References, 4 titles.

The effect of photoneutron reactions on criticality and dynamic of a heavy water reactor has been evaluated. It has been shown that these reactions are not to be considered during neutron-physical calculations of a nuclear reactor having practically feasible dimensions. At the same time the effect of delayed photoneutron reactions on dynamics of a heavy water reactor is essential. The digital reactimeter for such reactor has been developed and tested in imitation experiment.

УДК 621.039.526

Numerical and Experimental Investigations of Stable Heat-Exchange Conditions with Liquid Metal Boiling under Fast Reactor Accident Heat Removal Regime \ A.P. Sorokin, A.D. Yefanov, Ye.F. Ivanov, D.Ye. Martsiniouk, G.P. Bogoslovskaya, K.S. Rymkevich, V.L. Malkov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 8 illustrations. - References, 8 titles.

The description of test facility, sensors, measurement procedure and the experimental data on investigation of liquid metal coolant boiling in a model of fast reactor fuel subassembly under the accident heat removal conditions with small circulation rates are represented. The physics, performances and stability of various boiling regimes observed in experiments (nucleate, slug, disperse-annular) are analyzed. Experimental pattern map for liquid metal boiling was obtained. The description of a mathematical model of liquid metal boiling in the natural circulation circuit and results of test accounts for conditions with increasing of energy generation and with sharp reduction of pressure are represented.

УДК 621.039.544.35:621.039.526

Development of the Chemical Treatment Methods for Thorium Materials in a Uranium - Thorium Fuel Cycle \ B.Ya. Zilberman, L.V. Sytnik, B.Ya. Galkin, A.G. Gorsky, V.B. Pavlovich, E.Ya. Smetanin, F.P. Raskach; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 illustrations, 3 tables. - References, 3 titles.

Realization of closed thorium fuel cycle with uranium-233 accumulation presupposes radiochemical reprocessing of an irradiated thorium composition (metal, oxide) by the extraction method.

The most preferable method is uranium-233 is counterflow process of extraction from concentrated solutions of 3% TBF into a light diluent with acid concentration of 4-5 m/l and process temperature of 45°C.

Irradiated thorium regeneration can also be conducted by the extraction using of 30% TBF into a light diluent with process temperature of ~50°C.

УДК 621.039.59:621.039.544.35

Technological Possibilities of Pyrochemical Fabrication of Fuel on the Base of Thorium Oxide \ V.S. Naumov, A.V. Bychkov, S.K. Vavilov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 2 tables. - References, 10 titles.

Possibilities of pyrochemical technologies to produce and regenerate fuel compositions based on thorium oxide are considered in the article. Some data on physical and chemical properties of thorium in the most important salt melts containing fission materials and fission fragment nuclides are presented. The experience of high-temperature process development to produce and regenerate MOX-fuel for BN reactors is generalized. Proposed electrochemical regeneration process in salt melts give a possibility to regain physical, mechanical and nuclear properties of the fuel and to use it in the form of granules for vibro-packing of fuel elements.

УДК 621.039.5

Long-Term Radiation Protection of MOX-Fuel Assemblies against Uncontrolled Proliferation of Nuclear Materials \ V.B. Glebov, A.N. Shmelev, V.A. Apse, P.V. Tsvetkov, A.E. Sintsov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 2 illustrations. - References, 8 titles.

An approach to creating the long-term inherent radiation barrier of MOX-fuel assemblies is proposed to prevent uncontrolled plutonium proliferation. This approach includes an admixture of radionuclide ^{232}U to MOX-fuel followed by a short-term irradiation of manufactured fuel assemblies in the blanket of accelerator-driven facility.

УДК 621.039.516.4

Closed Fuel Cycle of Russian NPP. Problems And Prospects \ V.M. Lebedev, N.N. Davidenko, A.I. Archangel'skaya; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages.

As a strategic problem of viability of nuclear power engineering, its competitiveness and small ecological danger it is necessary to consider its future development within the closed nuclear fuel cycle.

УДК 621.039.58

Analysis of Y2K Problem for VVER-1000 Reactors \ A.Yu. Prokhotsev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 2 tables. - References, 3 titles.

The problem of change of dates from 1900s through 2000s and its influence on safety of NPP with reactors VVER-1000 is discussed. The analysis of the software of a qualitative estimation of dangers from origin date - dependent failure was made. The qualitative assessment of a significance of personnel' errors was carried out using SAPHIRE code Ver.6.59.

УДК 621.039.566

Operating Experience of Bilibino NPP EGP-6 Reactors \ I.S. Akimov, A.A. Dementiev, F.T. Tukhvetov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 1 illustration. - References, 7 titles.

The essential modifications of Bilibino NPP reactors during their 25-years life are described.

Besides radiation-induced dimensional changes of graphite blocks inside the reactors, disturbances of fission product release monitoring due to contamination of in-core materials with actinides, the search procedure of minor water leakage inside the reactor core are discussed.

The codes elaborated to provide the reactor operation with necessary computations are enumerated and the criticality calculations of ~80 critical reactor states are presented.