

# НОВЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ТОРИЙ-УРАНОВОГО ТОПЛИВА\*

**В.И.Волк, А.Ю.Вахрушин, Б.С.Захаркин, С.Л.Мамаев, В.С.Власов**  
*ГНЦ РФ - ВНИИМ им. академика А.А.Бочвара*



Для замкнутого торий-уранового топливного цикла с расширенным воспроизводством  $^{233}\text{U}$  предложена новая технологическая схема репроцессинга, основанная на сочетании кристаллизационных и экстракционных операций. Схема предусматривает упаривание раствора, полученного при растворении топлива и кристаллизацию нитрата тория из охлажденного кубового раствора. Объем потока, содержащего  $^{233}\text{U}$  и поступающего на экстракционную переработку, уменьшается в 10-30 раз. Экстракционная переработка обеспечивается экстрагентами, не образующими с сольватами тория второй органической фазы. Сокращение объемов перерабатываемых потоков обеспечивает быструю регенерацию  $^{233}\text{U}$  и последующую рефабрикацию топлива, минимально усложненную продуктами распада четных изотопов урана.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из преимуществ торий-уранового цикла принято считать значительно меньший уровень накопления долгоживущих радионуклидов (Np, Am, Cm), по сравнению с уран-плутониевым циклом. При этом принимается, что денатуризация  $^{233}\text{U}$  четными изотопами  $^{232}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  препятствует военному использованию  $^{233}\text{U}$ . Другой стороной проблемы являются растущие цены на уран и наличие в настоящее время достаточного количества делящегося материала ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$ ), необходимого для запуска торий-уранового цикла. Учитывая эти обстоятельства, вполне вероятно принятие решения в какой-либо из стран со значительными запасами тория о запуске этого топливного цикла.

Процесс Интерим-23, разработанный для переработки ториевого топлива, рассматривает только извлечение урана, оставляя проблему тория без решения. Торекс-процесс, предполагающий очистку обоих компонентов, становится громоздким и энергоемким из-за необходимости обработки разбавленных урановых реэкстрактов [1].

Другой проблемой является высокий фон  $\gamma$ -излучения как природного (или облученного) тория, так и получаемого  $^{233}\text{U}$ , за счет наличия в них продуктов распада четных изотопов с жестким спектром. Изготовление топлива из таких материалов возможно либо дистанционно, либо непосредственно после химической очистки, до накопления продуктов распада до высокого уровня.

Исходя из этих соображений, мы постарались пересмотреть структуру технологической переработки ториевого топлива, чтобы сделать этот процесс экономически эффективным.

© В.И.Волк, А.Ю.Вахрушин, Б.С.Захаркин, С.Л.Мамаев, В.С.Власов, 1999

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

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИТРАТА ТОРИЯ

Поскольку вопрос вторичного использования тория не решен, конечным продуктом технологии должно быть соединение тория, в виде которого его можно хранить (до распада основного количества  $^{228}\text{Th}$ ) и которое позволяет легко направить торий на вторичную очистку без значительных реагентных затрат. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяет нитрат тория, поэтому мы исследовали возможность отделения основной массы тория от урана кристаллизационными методами.

Рис.1 показывает изотерму растворимости четверной системы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , построенную методом сечений при постоянной концентрации азотной кислоты (для наглядности диаграмма повернута водным углом вперед). Изотермическая кривая на диаграмме представлена тремя ветвями. Первая ветвь АВ отвечает кристаллизации твердой фазы состава  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , вторая ветвь ВС -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и третья CD -  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Вне зависимости от концентрации азотной кислоты, характер кривой растворимости не претерпевает изменений, поэтому на рис.1 были выделены только бивариантные точки В, а также моновариантные С.

В результате математической обработки массива экспериментальных данных были получены две полиномиальные зависимости: равновесная концентрация тория в жидкой фазе от равновесных концентраций урана и азотной кислоты, и равновесная концентрация урана в жидкой фазе от равновесных концентраций тория и азотной кислоты, имеющих следующий вид:

$$C_{\text{Th}} = 0,204C_{\text{U}}^3 - 0,696C_{\text{U}}^2 - 0,465C_{\text{U}} + 0,074C_{\text{U}}^2C_{\text{HNO}_3} - 0,322C_{\text{U}}C_{\text{HNO}_3} + 0,034C_{\text{U}}C_{\text{HNO}_3}^2 - 0,219C_{\text{HNO}_3} + 2,875 \quad (1)$$

$$C_{\text{U}} = 0,071C_{\text{Th}}^3 + 0,29C_{\text{Th}}^2 - 0,778C_{\text{Th}} - 0,008C_{\text{Th}}^2C_{\text{HNO}_3} - 0,145C_{\text{Th}}C_{\text{HNO}_3} + 0,017C_{\text{Th}}C_{\text{HNO}_3}^2 - 0,134C_{\text{HNO}_3} + 2,141, \quad (2)$$

где  $C_{\text{Th}}$ ,  $C_{\text{U}}$  и  $C_{\text{HNO}_3}$  - равновесные концентрации в жидкой фазе тория, урана и азотной кислоты соответственно, моль/л.

Для оценки поведения азотной кислоты при упаривании торий - урановых растворов были получены данные по равновесию пар - жидкость системы  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при атмосферном давлении. Из этих данных следует, что нитраты уранила и тория высаливают азотную кислоту в паровую фазу как в отдельности, так и при совместном присутствии - с ростом концентрации солей, при постоянной концентрации азотной кислоты, ее концентрация в конденсате пара возрастает.

В результате математической обработки массива экспериментальных данных была получена полиномиальная зависимость логарифма равновесной концентрации азотной кислоты в конденсате паровой фазы от концентрации тория, урана и азотной кислоты в жидкой фазе, имеющая следующий вид:

$$\ln C_{\text{конд}} = 42,79C_{\text{U}}^3 + 0,113C_{\text{Th}}^3 - 0,09C_{\text{U}}^2C_{\text{HNO}_3} - 25,08C_{\text{U}}^2 - 0,44C_{\text{Th}}^2 - 0,19C_{\text{U}}C_{\text{Th}}C_{\text{HNO}_3} + 1,37C_{\text{HNO}_3} + 3,83C_{\text{U}} + 1,43C_{\text{Th}} - 5,3 \quad (4)$$

где  $C_{\text{конд}}$  - равновесная концентрация азотной кислоты в конденсате паровой фазы, моль/л  $C_{\text{Th}}$ ,  $C_{\text{U}}$  и

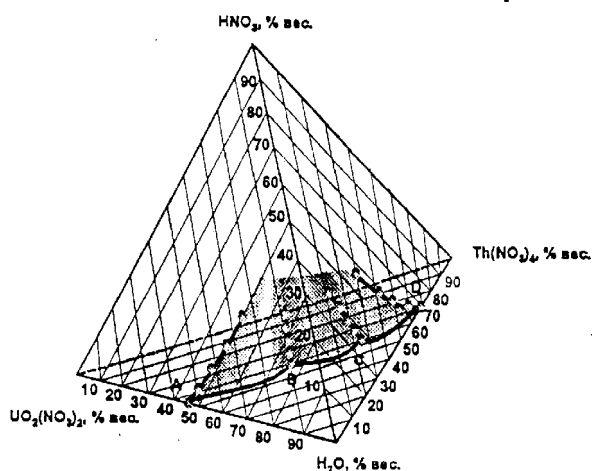


Рис.1. Диаграмма кристаллизации системы  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C

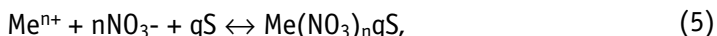
$C_{HNO_3}$  - равновесные концентрации в жидкой фазе тория, урана и азотной кислоты соответственно, моль/л.

Из полученных данных следует, что упариванием растворов и кристаллизацией нитрата тория могут быть получены маточные растворы с содержанием урана до  $0,5 \div 0,6$  моль/л. Более глубоким упариванием (до 900 г/л по Th) и охлаждением маточного раствора можно получить совместный плав нитратов урана и тория, удобный для промежуточного хранения или транспортировки, с одновременной отгонкой значительной части как азотной, так и фтористоводородной кислоты, которая используется при растворении любого вида ториевого топлива.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ И УРАНА ТРИАЛКИЛФОСФАТАМИ

Основной сложностью при экстракционной переработке четырехвалентных актинидов является ограниченная растворимость их сольватов с ТБФ в нормальных углеводородных разбавителях [2], поэтому были подробно исследованы системы ТБФ-гексахлорбутадиен и триизоамилфосфат- n-парафин [3, 4]. В первой системе вторая органическая фаза не образуется вообще, а во второй появление третьей фазы наблюдается при концентрации тория в равновесной водной фазе выше 200 г/л и концентрации азотной кислоты более 6 моль/л.

На основании полученного массива экспериментальных данных была разработана математическая модель, описывающая распределение азотной кислоты, тория и урана в данных системах. Модель описывает двухфазное равновесие на основе закона действующих масс:



где S - экстрагент, q - сольватное число. При этом учитывается наличие нескольких сольватов извлекаемых компонентов:

$$Y_{Me} = X_{Me} X_{NO_3} \gamma_{\pm}^{n+1} \sum K_i S^{q_i}, \quad (6)$$

где Y и X - концентрации компонентов в органической и водной фазах, соответственно,  $K_i$  - эффективные константы экстракции сольватов,  $\gamma_{\pm}$  - среднеионные активности компонентов в водной фазе, которые для смеси электролитов рассчитывали из условий изопиестичности в соответствии с правилом Здановского.

Полученные результаты показали, что в обеих системах азотная кислота экстрагируется в виде негидратированного полусольвата и гидратированных ди- и полусольватов, торий - в виде три- и дисольвата и уран - в виде дисольвата. Значения констант экстракции для исследованных систем приведены в табл.1. Модель адекватно описывает распределение компонентов в широком диапазоне их концентраций (среднее отклонение расчетных и экспериментальных данных ~5%) и была использована для оптимизации экстракционного разделения урана и тория.

Предварительное концентрирование урана позволяет использовать обратную последовательность выделения компонентов, отличную от классического Торекс-процесса. Благодаря высокой стартовой концентрации урана в маточниках от кристаллизации, он вытесняет торий из экстракта в зоне подачи питающего раствора, а при создании в зоне отмывки урана от тория условий для реэкстракции урана, последний накапливается в ступени подачи питающего, приводя к предельному насыщению экстрагента ураном (рис.2). При соответствующей балансировке питающего, промывного растворов и экстрагента, в разделительном блоке получается экстракт урана не содержащий тория и водный ториевый рафинат, содержащий следы урана.

## СТРУКТУРА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТОРИЙ-УРАНОВОГО ТОПЛИВА

Возможная схема кристаллизационно-экстракционной переработки топлива показана

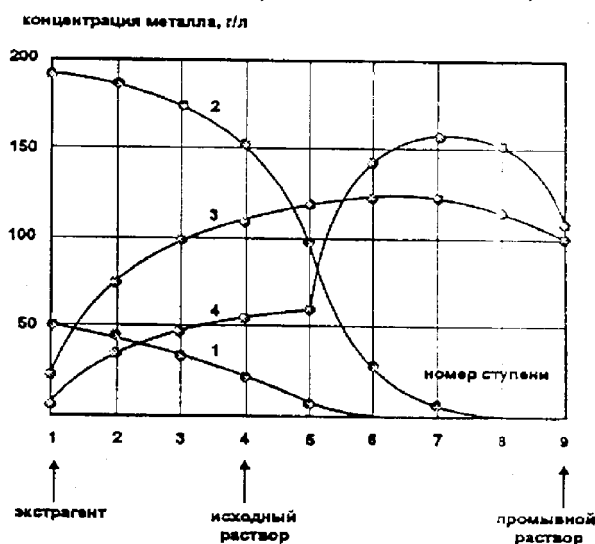


Рис.2. Профили концентраций урана и тория в водной и органической фазах разделительного экстракционного блока:  
1, 2 - концентрации тория в органической и водной фазах соответственно;  
3, 4 - концентрации урана в органической и водной фазах соответственно

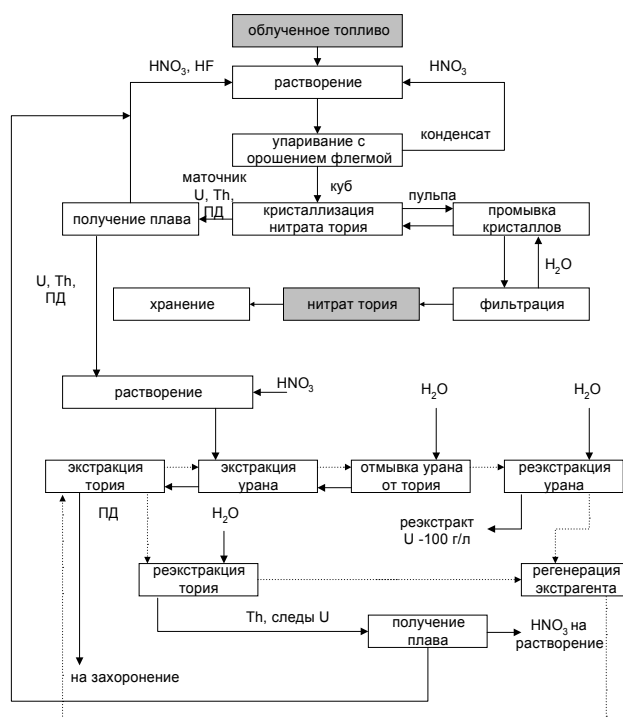


Рис.3. Принципиальная схема переработки торий-уранового топлива

на рис.3. Топливо, после растворения с добавкой фторидиона, упаривается и из кубового раствора кристаллизуется нитрат тория, который после противоточной отмывки от урана и продуктов деления поступает на хранение. Маточник от кристаллизации целесообразно упаривать до получения совместного плава нитратов тория и урана, т.к. это позволит практически полностью возвратить фтористоводородную кислоту на операцию растворения, исключив повышенную коррозию оборудования на всех последующих этапах обращения с концентратом. Кроме того, в компактном виде плавы более удобно хранить до полного распада  $^{233}\text{Pa}$  (~ 2 года).

Вытеснительное разделение тория и урана при экстракционной переработке маточников с предельным насыщением экстракта ураном позволяет получать концентрированные резэкстракты урана, пригодные для получения оксидных топливных форм, что выгодно отличает эту схему от Торекс-процесса.

Рафинат от разделения, содержащий торий и продукты деления может не перерабатываться и сразу поступать на захоронение, поскольку 95-99% тория извлекается на кристаллизационной операции. Возможна очистка рафината либо в отдельном цикле экстракция-реэкстракция, либо отбором части экстракта тория в едином цикле с последующей реэкстракцией, как показано на рис.3.

Таблица 1

**Эффективные константы экстракции азотной кислоты, нитрата тория и уранилнитрата триалкилфосфатами**

Сольват	Константа	Значение констант в системе	
		ТБФ-ГХБД	ТиАФ-парафин
$\text{HNO}_3\text{ТБФ}$	$K_{\text{H1}}$	0.213	0.162
$\text{HNO}_3\text{2ТБФ}$	$K_{\text{H2}}$	0.259	0.394
$2\text{HNO}_3\text{ТБФ}$	$K_{\text{H/2}}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{2ТБФ}$	$K_{\text{Th2}}$	2.72	1.75
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{3ТБФ}$	$K_{\text{Th2}}$	1190	1650
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{2ТБФ}$	$K_{\text{U}}$	57	92

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Несмотря на то, что данный подход к переработке торий-уранового топлива базируется на выпарных и кристаллизационных операциях, он позволяет примерно в 5 раз снизить объемы упариваемых растворов, по сравнению с самой экономической версией Торекс-процесса. Это связано с отсутствием в технологии растворов с низкой концентрацией урана, образующихся при его извлечении из растворов топлива с его низким содержанием.

Кроме того, образующийся разрыв между кристаллизационным и экстракционным циклом делает технологию более гибкой. Автономность и компактность экстракционного передела дает возможность разместить его в непосредственной близости от производства топлива на основе  $^{233}\text{U}$ . Это позволит использовать для снаряжения ТВС свежеоочищенный (не содержащий или содержащий минимально продукты распада с жестким  $\gamma$ -спектром) уран, т.е. без специальных методов или дополнительной защитой.

**Список литературы**

1. Столер С., Ричардс Р. Переработка ядерного горючего. - М.: Атомиздат, 1964.
2. Николотова З.И. Экстракция нейтральными органическими соединениями: Справочник. - М.: Энергоиздат, 1987.
3. Волк В.И., Захаркин Б.С., Вахрушин А.Ю., Розен А.М., Мамаев С.Л., Власов В.С. Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по химии экстракции. - Адлер, 1991. - С.209.
4. Розен А.М., Волк В.И., Захаркин Б.С., Вахрушин А.Ю., Мамаев С.Л., Власов В.С., Адаев Д.П. // Радиохимия. -1992. - Т.34. - 2. - С. 41-57.

Поступила в редакцию 21.12.98.

## ABSTRACTS OF THE PAPERS

**УДК 621.039.516.4:621.039.59**

*New Solutions for Thorium-Uranium Fuel Reprocessing \ V.I.Volk, A.Yu.Vakhrushin, B.S.Zakharkin, S.L.Mamaev, V.S.Vlasov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 1 table, 3 illustrations. - References, 4 titles.*

The new technological scheme of reprocessing is proposed for closed Th-U fuel cycle with increased  $^{233}\text{U}$  breeding. This scheme is based upon the combination of crystallization and extraction operations and consist of steaming of solution obtained after fuel dissolution, and crystallization of thorium nitrate from the cooled remnant solution.

The volume of flow containing  $^{233}\text{U}$  and entering to extraction reprocessing, is reduced by 10-30 times. The extraction reprocessing is provided using extragents which do not form second organic phase with the thorium solvates. The reduction of volume of treated flows provides fast  $^{233}\text{U}$  regeneration and further fuel refabrication which will not be complicated by decay products of even uranium isotopes.

**УДК 621.039.544.35**

*Concept of Possible Involving of Thorium in Nuclear Power Industry \ P.N.Alekseev, E.S.Glushkov, A.G.Morozov, N.N.Ponomarev-Stepnoy, S.A.Subbotin, D.F.Tsurikov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages. - References, 6 titles.*

The contemporary nuclear industry is familiar with the closed uranium-plutonium cycle, which gives the grounds for development of future large-scale nuclear power engineering. Still there is no any forcible arguments to replace it by the closed thorium-uranium cycle. However there is the permanent interest to increase the raw material stockpiles of nuclear industry by supplementing with the thorium fuel.

The Russian Scientific Center "Kurchatov Institute" together with organizations of the Ministry of Nuclear Energy of Russian Federation provides the works related to thorium problem. These include the physical, material science and technological investigations as well as the study of optimal reactor arrangement and investigations of effective ways of thorium involving in nuclear power industry based on the complex technical and economical and radiological analysis.

**УДК 621.039.59:621.039.544.35**

*The Technological Possibilities of Fabrication Thorium-Containing Fuel Composition \ G.N.Kazantsev, I.S.Kurina, I.Ya.Ovchinnikov, V.V.Popov, V.N.Sugonyaev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 4 illustrations.*

The technological experience of fabrication different fuel compositions, accumulated by the State Scientific Center "IPPE", allows to provide the works on thorium-containing fuel compositions in three ways:

- fabrication of metal thorium-containing fuel;
- fabrication of ceramic thorium-containing fuel;
- fabrication of cermet thorium-containing fuel.

**УДК 621.039.544.35:621.039.526**

*Ways and Possibilities of Thorium Cycle Application for Light Water and Fast Reactors \ V.M.Dekusar, E.V.Dolgov, V.G.Ilunin, A.G.Kalashnikov, V.A.Pivovarov, M.F.Troyanov, Z.N.Chizhikova, V.N.Sharapov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 tables. - References, 3 titles.*