

## Окисление необлученной двуокиси урана в механической смеси ее брикетов с гранулами стали

НОВОСЕЛОВ Г. П., КУШНИКОВ В. В., РЕВНОВ В. Н.

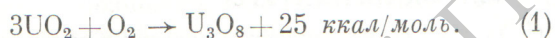
УДК 546.791.4

Термическое вскрытие тепловыделяющих сборок позволяет получить механическую смесь брикетов горючего и гранул стали [1].

Расчетами и экспериментально показано, что частицы горючего, попавшие в сталь, успевают выйти на поверхность капли за время ее формирования [1,2]. Содержание урана (плутония) в отделяемой стали мало и колеблется от 0,01 до 0,1% [3]. Исследованием распределения урана в стали установлено, что свыше 99% его находится на поверхности гранул стали в виде двуокиси и лишь около 1% равномерно распределено в объеме слитка [4].

Дальнейшей стадией регенерации является отделение ядерного горючего от гранул. Одним из способов разделения может быть обработка смеси брикетов горючего и гранул стали раствором азотной кислоты [5]. Но при этом в раствор перейдет тритий, что осложнит водную технологию регенерации горючего [6].

Известно [7], что таблетки двуокиси урана при нагревании на воздухе окисляются до порошкообразной закись-окиси по реакции



Процесс окисления двуокиси урана исследовали для очистки ядерного горючего от продуктов деления [8—10] и, в частности, для выделения из горючего трития, ксенона, криптона и йода [11—13]. Окисление применяли и для отделения ядерного горючего от оболочек твэлов [14, 15].

Наиболее подробно окисление двуокиси урана изучено для увеличения активной поверхности и улучшения теплообмена при фторировании горючего в аппаратах кипящего слоя [7, 16]. Исследована система уран — кислород в области от  $\text{UO}_2$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$  [17].

Следует ожидать, что при нагревании на воздухе механической смеси гранул и брикетов двуокиси урана последнюю можно перевести в порошок, окислив до закись-окиси. Отсеивая образующийся порошок закись-окиси урана, можно добиться разделения компонентов смеси. Потери ядерного горючего с гранулами стали должны быть небольшими, так как горючее, захваченное сталью, находится только на поверхности гранул. Увеличение объема и измельчение горючего в процессе окисления будут спо-

собствовать его выделению с поверхности гранул.

Целью настоящей работы является определение оптимальных условий процесса окисления необлученной двуокиси урана в присутствии гранул стали; двуокиси урана, находящейся в поверхностных слоях стали, и последующего отделения порошкообразного горючего в статических условиях и при наложении вибрации, а также выяснение фракционного состава получающихся продуктов и распределения в них железа и урана.

Механическая смесь двуокиси урана и гранул стали получена при термическом разрушении активной зоны необлученных тепловыделяющих сборок реактора БН-350. Сталь плавилась и вместе с обнажившимися брикетами поступала на гранулятор. Размер получающихся гранул стали колебался от 2 до 10 мм.

**Окисление в статических условиях.** 500 г смеси загружали в поддон из нержавеющей стали размером 175 × 85 × 25 мм. Начальная высота слоя колебалась от 15 до 18 мм и увеличивалась к концу окисления до 22 мм.

Окисление проводили воздухом в лабораторной муфельной печи, температуру в которой измеряли хромель-алюмелевой термопарой с милливольтметром типа МП-254 и регулировали автотрансформатором ЛАТР-1. Окисленную смесь рассеяли на фракции I—IV крупностью: + 1 мм; — 1 + 0,315 мм; — 0,315 + 0,1 мм; — 0,1 мм.

Фракцию I, состоящую из гранул стали, полностью растворяли при кипячении в царской водке с добавкой фторида аммония и в растворе определяли уран методом работы [18]. От остальных фракций отбирали пробы, в которых определяли содержание урана и железа методом работы [19]. Основные результаты приведены в табл. 1, откуда видно, что полнота окисления брикетов в смеси с гранулами стали не зависит от температуры (в рабочем диапазоне), а определяется лишь диффузией кислорода воздуха через неподвижный слой порошка. Учитывая изменения в структуре и составе горючего в процессе глубокого выгорания, окисление брикетов двуокиси урана в смеси с гранулами стали целесообразно проводить при температуре не ниже 550 °С. Окисление двуокиси урана при начальной высоте слоя

Характеристика окисленной двуокиси урана по фракциям в статических условиях

Таблица 1

Условия окисления		Вес выгруженной смеси, г	I		II			III			IV			Примечание
Температура, °C	Время, ч		вес, г	уран, вес. %	вес, г	уран, вес. %	железо, вес. %	вес, г	уран, вес. %	железо, вес. %	вес, г	уран, вес. %	железо, вес. %	
500	4	510,2	133,8	0,35	18,7	75,4	1,18	26,9	79,3	0,31	330,8	81,8	0,15	Гранулы промыты 1,5N азотной кислотой
500	4	509,6	224,0	0,02	7,0	77,7	0,30	21,0	83,6	0,40	257,6	83,0	0,25	
500	1	510,5	205,7	30,70	22,6	—	—	27,2	—	—	255,0	—	—	Фракция I содержала неокисленные брикеты
550	4	510,5	133,1	0,30	24,4	71,9	3,25	22,0	79,8	0,53	331,0	82,8	0,13	Гранулы промыты 1,5N азотной кислотой
550	4	511,3	175,2	0,03	5,2	82,9	0,52	23,9	83,2	0,43	307,0	83,9	0,32	
600	1	505,3	145,7	28,30	10,6	—	—	29,6	—	—	319,4	—	—	Фракция I содержала неокисленные брикеты
600	4	508,9	139,6	0,33	9,5	75,8	4,58	30,2	80,8	0,50	329,6	83,4	0,29	Гранулы промыты 1,5N азотной кислотой
600	4	510,2	164,0	0,01	5,6	80,6	0,66	51,5	82,1	0,34	289,1	83,2	0,27	

15—18 мм заканчивалось в течение 4 ч. (Для определения содержания урана в гранулах стали была необходима отмывка гранул 1,5 N раствором азотной кислоты от прилипших к ним пылеобразных частиц закись-оксида урана.) Количество пылеобразных частиц не превышало 0,35% веса гранул.

Ситовой анализ окисленного продукта показал, что в среднем доля фракции IV составляла 88,2 вес.%; фракции III — 8,4 вес.%; фракции II — 6,5 вес.%. Содержание железа уменьшается по мере снижения размеров частиц двуокиси. При этом уже во фракции II не обнаружено каких-либо включений стали в виде капель металла.

Таким образом, рассевом окисленного продукта возможно отделить горючее от гранул. Содержание урана в гранулах не превышает 0,03 вес. %.

Окисление двуокиси урана в виброкипящем слое. Окисление в виброкипящем слое проводили на установке (рисунок). Схема электропитания вибратора марки С-318М [20] включала автотрансформатор ЛАТР-1 и кремниевый диод Д-246А.

В корзину загружали 345 г механической смеси брикетов двуокиси урана с гранулами стали. Окисление проводили воздухом при тем-

пературе 550°C в течение 1 ч. Дальнейшую обработку проводили по вышеизложенной методике для статических условий.

Окисление в виброкипящем слое позволяет интенсифицировать процесс за счет, во-первых,

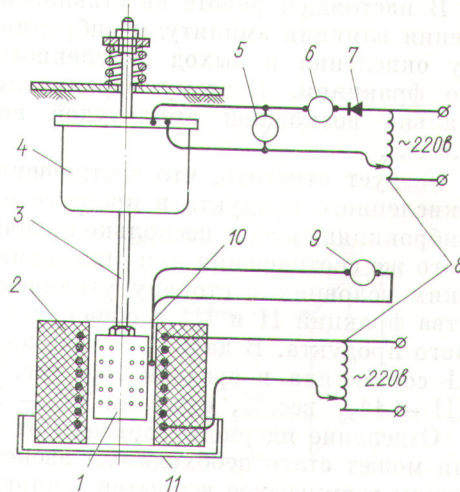


Схема установки для окисления в виброкипящем слое:

1 — корзина; 2 — электрическая печь сопротивления; 3 — шток; 4 — вибратор; 5 — вольтметр; 6 — амперметр; 7 — выпрямитель (диод); 8 — автотрансформаторы; 9 — милливольтметр; 10 — термопара; 11 — поддон.

Характеристика окисленной двуокиси урана по фракциям в виброкипящем слое

Вес выгруженной смеси, г	I		II			III			IV		
	вес, г	уран, вес. %	вес, г	уран, вес. %	железо, вес. %	вес, г	уран, вес. %	железо, вес. %	вес, г	уран, вес. %	железо, вес. %
351,7	111,1	0,04	23,1	78,6	1,90	33,2	80,9	0,82	184,3	82,7	0,17
352,5	101,5	0,05	40,1	82,3	0,51	27,3	83,1	0,33	183,6	83,8	0,09
353,9	100,3	0,03	39,6	81,1	0,63	26,7	82,6	0,38	187,3	83,6	0,07

периодического перепада давления в широком интервале, что в свою очередь приводит к увеличению скорости диффузии кислорода воздуха в глубину слоя, и, во-вторых, перемешивания в замкнутом аппарате гранул стали и окисляющихся брикетов горючего, которое постоянно обновляет поверхность окисления. К тому же, подбирая соответствующие размеры ячеек корзины, в которой находится смесь гранул и горючего, можно совместить в одну операцию окисление с одновременным выводом окисленного продукта из зоны реакции.

Результаты, приведенные в табл. 2, подтверждают высказанные выше соображения. Промывкой гранул 1,5 N раствором азотной кислоты удалялись пылеобразные частицы закисью окиси урана, вес которых достигал 1,5% веса окисленного продукта. Этот продукт объединялся с фракцией IV. Содержание урана в гранулах не превышало 0,05 вес. %.

В настоящей работе не ставилась цель изучения влияния амплитуды вибрации на полноту окисления и выход окисленного продукта по фракциям. Поэтому ограничили максимально возможной амплитудой вибрации — 2,5 мм.

Следует отметить, что соотношение фракций окисленного продукта в процессе окисления в виброкипящем слое несколько отличается от такого же соотношения при окислении в статических условиях в сторону увеличения количества фракций II и III в общей массе окисленного продукта. В данном случае доля фракции II составляла в среднем 13,9 вес. %, фракции III — 11,7 вес. %, фракции IV — 74,3 вес. %.

Отделение ядерного горючего от гранул стали может стать необходимым звеном, соединяющим термическое вскрытие тепловыделяющих сборок с водными и неводными процессами регенерации. Такое направление приобретает особую ценность, так как может обеспечить создание высокопроизводительных непрерывных способов регенерации и одновременно улавливание

в более благоприятных условиях радиоактивных газов, трития, иода и других легколетучих продуктов деления. Аппаратурное оформление крупномасштабного производства, вероятно, не вызовет больших трудностей, так как виброреакторы уже применяются в промышленности [21].

Поступила в Редакцию 1/V 1974 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселов Г. П. В сб.: Труды симп. СЭВ «Исследования в области переработки облученного топлива». Т. 1, Прага, Изд. КАЭ ЧССР, 1972, с. 308.
2. Новоселов Г. П., Догаев Ю. Д., Перевозчиков С. А. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 1, с. 69.
3. Верятин У. Д. и др. «Атомная энергия», 1971, т. 31, вып. 4, с. 376.
4. Новоселов Г. П., Агеев А. Т. 36-й Международный конгресс по промышленной химии. Брюссель, 1966, докл. № 11/755.
5. Новоселов Г. П., Агеев А. Т. «Атомная энергия», 1969, т. 26, вып. 3, с. 232.
6. Richter D., Anders G., Schlee H. Kernenergie, 1972, Bd. 15, N 9, S. 293.
7. Schmets J. Atomic energy Rev., 1970, v. 8, N 1, 1970.
8. Patent USA, cl. 23-340, N 3328133, 1967.
9. Ywasaki M., Ishikava N. J. Nucl. Mater., 1970, v. 36, N 1, p. 116.
10. Landpersky H., Woboril M. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, v. 29, N 1, p. 250.
11. Good J. e.a. Trans. Amer. Nucl. Soc., 1972, v. 15, N 1, p. 87.
12. Ikawa K., Taketani K. J. Nucl. Sci. and Technol., 1969, v. 6, N 6, p. 346.
13. Sari C. Energia nucl., 1973, v. 20, N 3, p. 171.
14. Patent England, cl. (CIA) G6R, N 997355, 1965.
15. Patent England, cl. (CIA) G6C, N 1045003, 1966.
16. Агеев А. Т. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 35, вып. 5, с. 362.
17. Воронов Н. М., Сафронов Р. М., Войтехова Е. А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М., Атомиздат, 1972, с. 12.
18. Марков В. К. и др. Уран. Методы его определения. М., Атомиздат, 1960, с. 163.
19. Марков В. К. и др. Уран. Методы его определения. Изд. 2-е, испр. и доп. М., Атомиздат, 1964, с. 361.
20. Членов З. А., Михайлов Н. В. Вибрирующий слой. М., «Наука», 1972, с. 49.
21. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. М., Госатомиздат, 1961, с. 211, 238.