

ЛИТЕРАТУРА

1. Выступление представителя Пакистана на пленарном заседании «В» (Третья международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964).
2. Выступление Председателя КАЭ США Г. Сиборга на сессии Атомного промышленного форума 1 декабря 1964 г. в Сан-Франциско «Следующее десятилетие: возможность и вызов» (препринт).
3. Nucleonics, 22, No. 7, 54 (1964).
4. Г. Сиборг. Заключительный доклад на Третьей международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.
5. Nucleonics, 22, No. 11, 20 (1964).

6. Canad. Nucl. Technology, 3, No. 3, 45 (1964).
7. Nuclear Industry (The Forum Memo to Member), 11, No. 8, 50 (1964).
8. Nucl. Engng., 9, No. 100, 319 (1964).
9. AECL-1950, p. 25, 29, 31 (1964).
10. Atomo e Industria, No. 3, 8 (1964).
11. Выступление представителя ЧССР на пленарном заседании «В» (Третья международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964).
12. Nucleonics Week, 5, No. 10, 3 (1964).
13. W. Zinn, F. Pittman, J. Hogerton. Nuclear Power USA. N.-Y., McGraw-Hill Publication, 1964.
14. Atomwirtschaft, 9, H.8/9, 433 (1964).

Химия переработки ядерного горючего

В. Н. Прусаков, М. Ф. Пушленков

С увеличением числа реакторов разнообразного назначения (энергетических, для опреснения воды, исследовательских и др.) с каждым годом будет расти количество отработанного топлива, которое должно быть регенерировано на химических заводах. Радиохимический процесс очистки является важной составляющей топливного цикла и оказывает существенное влияние на его экономику. Решение проблемы регенерации осложняется разнообразием типов твэлов, хотя сейчас и наблюдается стремление к унификации их (связанное с преимущественным распространением двуокиси урана в качестве топлива и нержавеющей стали и циркония в качестве оболочки). Технологическому аспекту результатов, достигнутых в химии регенерации твэлов, было уделено основное внимание химических секций конференции. На эту тему было представлено более 40 докладов*.

В последние годы в области технологии регенерации отработанного ядерного горючего оформились два направления. Одно из них основано на применении водных сред и органических растворителей для выделения расщепляющихся материалов. Другое — на применении неводных процессов возгонки галогенидов тяжелых металлов, пирометаллургии и пирохимии. На конференции вопросам переработки ядерного горючего были посвящены заседания секций 2.6 и 2.7.

В представленных на секцию 2.6 докладах было дано обобщение результатов 5—10-летней эксплуатации радиохимических предприятий Великобритании (160)**, США (249), Франции (67, 65) и Бельгии (773). Описаны также проектирующиеся и строящиеся опытные заводы (установки) в Норвегии (761), Югославии (704), Швеции (418), Индии (786) и США (281). Кроме того, были доложены результаты исследовательских работ по изучению экстракционных процессов, проведенных в СССР (345, 346, 347, 348), Чехословакии (760), Польше (804), Нидерландах (758) и других странах.

Экстракционный метод переработки облученного топлива с применением трибутилфосфата (ТБФ) в качестве экстрагента в настоящее время стал классическим.

* Перечень докладов советских ученых опубликован в «Атомной энергии», 17, вып. 3, 235 (1964), а список докладов зарубежных ученых — в «Атомной технике за рубежом», № 8, 27 (1964).

** В круглых скобках указаны номера докладов.

Экстракционная технология достаточно хорошо освоена и проверена в промышленных масштабах (США, Великобритания, Франция и Бельгия). Действующие заводы, как правило, включают три урановых и два плутониевых экстракционных цикла, предназначенных для извлечения и отделения этих элементов, а также для очистки их от осколочных элементов.

Однако, несмотря на достигнутые успехи в экстракции, во многих странах продолжают исследовательские работы в целях улучшения существующей технологии и изыскания более экономичных способов осуществления процессов. Наблюдается тенденция к сокращению числа экстракционных циклов за счет совершенствования отдельных операций и применения более эффективных реагентов в окислительно-восстановительных процессах при отделении плутония, а также за счет использования селективных комплексобразующих реагентов для связывания осколочных элементов. Применяется избирательная отгонка рутения. В настоящее время придается особо большое значение чистоте используемых экстрагентов, изучению влияния отдельных примесей в них и продуктов радиолиза в экстракционной смеси. На заводе в Ханфорде (249) процесс, ранее состоявший из трех циклов, сокращен до двух за счет применения ионообменников для окончательной очистки плутония. Между тем ученые США утверждали, что национальные лаборатории США практически прекратили исследовательские работы по экстракции, которые, очевидно, переданы отраслевым институтам и заводским лабораториям.

При возможном увеличении степени обогащения, глубины выгорания, а также сокращении сроков охлаждения топлива, обусловленных развитием ядерной энергетики, появится настоятельная необходимость в существенной модернизации экстракционной технологии. К сожалению, эти вопросы не нашли своего отражения в докладах конференции.

Одним из путей модернизации существующей технологии может быть усовершенствование экстракционных аппаратов, позволяющее сократить время фазового контакта в целях снижения радиационного воздействия на экстракционную смесь и уменьшить объем экстракторов для повышения критической безопасности процесса и др. Это может оказаться возможным при использовании центробежных экстракционных аппаратов. В докладе США (249) сообщается, что в Саванна-Ривер,

а также в Ок-Риджской национальной лаборатории применяются весьма эффективные центробежные аппараты малого объема, позволяющие значительно сократить время контактирования фаз.

В докладах, представленных на секцию, рассматривался широкий круг вопросов — от вскрытия и растворения твэлов до утилизации ценных компонентов. Такие операции по стоимости и сложности их осуществления близки или превосходят основные операции экстракции. Так, например, представляет большое затруднение удаление оболочек твэлов из нержавеющей стали или из циркониевого сплава (циркалоя). Обычно их растворяют в серной или азотной кислоте с добавками плавиковой. Имеются указания, что более удобным способом будет механическое вскрытие твэлов специальными машинами. Однако такие машины довольно сложны из-за необходимости дистанционного управления ими. В докладе США (249) приводится описание большой опытной установки для резки твэлов, которая пока проверена только на опытных сборках топлива. Там же приводится описание успешно применяемого безконтактного электролитического аппарата для растворения твэлов. В Саванна-Ривер сконструирован такой аппарат производительностью до 400 кг/сутки для растворения топлива в оболочке из нержавеющей стали.

Примером тщательного изучения экстракционной технологии с учетом стоимости ее может служить новый Уиндсейлский завод (160, 161), макет которого демонстрировался на выставке в Женеве. Завод предназначен для переработки облученных твэлов из естественного или слабо обогащенного урана с магниевой оболочкой (сплав магнокс). Производительность завода составит 1500 т/год, выгорание топлива 3000 Мет-сутки на тонну, период охлаждения 130 дней. Предполагаемые коэффициенты очистки от продуктов деления будут равны для урана $1 \cdot 10^7$, для плутония $3 \cdot 10^7$, коэффициенты разделения $Pu/U : U = 3 \cdot 10^5$, $Pu = 1 \cdot 10^7$. В отличие от старого завода, на котором использовались экстракционные колонны, на новом используются смесители-отстойники с турбинным перемешивающим устройством. Технологическая схема завода состоит из трех последовательных экстракционных циклов, разделение и доочистка ценных компонентов осуществляются на двух последних. В качестве экстрагента применяется смесь ТБФ с керосином (80%). Каждый цикл экстракции имеет 20 ступеней. При проектировании этого завода был учтен богатый опыт экстракционной технологии, в результате чего в целях сокращения стоимости завода был принят ряд оригинальных решений. Применен так называемый безупрочный вариант, в котором отсутствует операция упаривания реактвентов между циклами, что дало возможность сократить некоторое число аппаратов и объем завода соответственно. Индивидуальная защита аппаратов с дистанционным управлением заменена на групповую. Отмеченные технологические и проектные решения дали возможность значительно снизить общую стоимость завода. По высказываниям специалистов, проектировавших завод, стоимость его, отнесенная к единице производительности, на 40% меньше, чем на старом заводе.

В докладах сообщалось о применении урана IV как восстановителя плутония в экстракционном процессе. Это, очевидно, обусловлено общим стремлением к максимальному сокращению объемов активных сброшенных растворов и снижению их соледождения. В этом отношении представляет интерес опыт каталитического восстановления уранилнитрата до четырехвалентного

урана водородом; этот процесс был продемонстрирован на итальянском стенде выставки в Женеве.

Сложной и пока нерешенной задачей является разработка методов регенерации экстракционной смеси после контактирования ее с высокоактивными растворами. Эти вопросы по-разному освещаются в различных докладах. В настоящее время отсутствуют унифицированные методы регенерации, а также способы удаления или предотвращения межфазных образований (пленок).

На конференции получили также освещение некоторые способы интенсификации процессов радиохимического производства. Привлекает внимание модель аппарата для непрерывного получения оксидата плутония, показанная на выставке Бельгией; ФРГ демонстрировала модель аппарата для непрерывной кристаллизации солей из растворов, который пока не вышел из лабораторной практики, но имеется намерение применить его в промышленности. Вызывает интерес золь-гель-процесс дистанционного приготовления вторичного ториевого топлива (239), обработка которого осложняется γ -активностью продуктов распада Th^{232} и U^{235} . Он складывается в основном из четырех операций: 1) денитрации (получение оксидов, $185-475^\circ C$); 2) дисперсии оксидов в разбавленной кислоте (получение золя, $80^\circ C$); 3) испарения воды (получение геля, $80-85^\circ C$); 4) уплотнения геля обжигом. В результате этих операций получаются керамические частицы почти теоретической плотности. Золь-гель-процесс, а также последующее дистанционное изготовление трубчатых твэлов путем вибропрессования полученных порошков были испытаны в инженерном масштабе с положительным результатом. Плотность заполнения достигала 70—80% от теоретической. Этот процесс хорошо приспособляется к дистанционным условиям и дает возможность регулировать размеры и форму частиц. Этим же методом удается получать микрофазы смеси двуокисей урана и плутония, а также карбидное топливо. В последнем случае производится дисперсия в органический растворитель, например в 2-этилгексанол.

Чтобы лучше оценить потенциальные возможности и технологическое значение неводных (сухих) методов, ранее сравнительно мало освещавшихся в научной литературе, целесообразно подробно охарактеризовать доклады, обсуждавшиеся на секции 2.7. Химия неводных процессов на конференции была представлена пятью докладами: от США (250, 251), Японии (798), Бельгии (771) и Франции (66). Атомная промышленность за рубежом пока не имеет крупных предприятий, работающих по неводной технологии регенерации топлива. Однако в перечисленных странах, прежде всего в США, исследования в направлении изучения сухих процессов проводятся весьма разносторонне и интенсивно. Это обусловлено тем, что развивающаяся ядерная энергетика выдвигает специфические требования к технологии химической регенерации горючего, которые не удается или нельзя эффективно решить экстракционным методом. К ним относятся малая продолжительность химического цикла и способность его перерабатывать твэлы, высоко обогащенные плутонием или ураном-235 с малым временем выдержки. Сухие методы переработки топлива потенциально удовлетворяют этим требованиям и позволяют создать экономически выгодный топливный цикл.

В настоящее время отмечаются следующие основные достоинства неводных процессов переработки тепло выделяющих элементов различного типа:

а) технологическая компактность радиохимического процесса;

- б) возможность прямого получения отходов в твердом виде;
- в) радиационная стойкость реагентов, применяемых в процессе;
- г) упрощение условий критической безопасности процесса.

В разработке методов неводной регенерации твэлов намечались два пути. Один из них имеет целью неполную очистку топлива от радиоактивных продуктов деления, что допустимо только для быстрых реакторов, и предполагает дистанционное повторное изготовление твэлов; другой — полную очистку топлива и изготовление твэлов обычным способом. Первое направление основано на применении методов пирометаллургии и пирохимии; таких, как растворение и экстракция расплавами металлов и солей, высокотемпературное окислительно-восстановительное воздействие на керамическое топливо, электролиз в расплаве солей и др. Второе направление основывается на возгонке летучих галогенидов урана и плутония и их фракционировании. Считается, что фторидный метод позволяет перерабатывать различные виды горючего: металлы, окислы, карбиды, причем с малым временем охлаждения. В понятие «фторидный метод», основанный на летучести фторидов, по существу включаются несколько процессов, отличающихся начальной стадией: чисто газовый процесс фторирования топлива, фторирование в расплавах солей, нитрофтор-процесс. Предполагается дифференцированное применение каждого из них.

Следует отметить, что галогениды позволяют комплексно решать проблему переработки твэлов с удалением оболочек, особенно если речь идет об оболочке из алюминия или циркония. Для удаления оболочек используются растворение в расплавах солей или обработка твэлов хлором, хлористым водородом, во время которой происходит возгонка $AlCl_3$ или $ZrCl_4$, и другие приемы.

Сообщения Франции, Бельгии и особенно США свидетельствуют о том, что изучение неводных процессов в этих странах достигло высокого уровня и там уже действуют крупные установки. В Айдахо (США) с августа 1964 г. функционирует пирометаллургическая установка, обслуживающая топливный цикл быстрого экспериментального реактора EBR-II. Топливный агрегат активной зоны, содержащий 6 кг обогащенного (46%) уранового сплава активностью $2,5 \cdot 10^5$ кюри, подается на разделку после минимального 15-дневного охлаждения. Стальная оболочка твэла удаляется механически. Топливо партиями по 10 кг подвергается лишь частичной очистке путем окислительного плавления (рафинировочной плавки) в тигле из окиси циркония. При этом большинство продуктов деления или возгоняется (в основном Cs, J), или, селективно окисляясь, концентрируется на поверхности тигля и в шлаке окислов урана (Ba, Sr, редкие земли). Благородные металлы (Mo, Nb, Zr, Ru, Pd) остаются в топливе и возвращаются в реактор. Твэлы повторного изготовления имеют активность $6 \cdot 10^4$ кюри. Часть урана (около 5–10% от исходного) оставляют, подвергая ее окислению, а затем экстракции жидкометаллическим цинком и магнием для полного извлечения благородных металлов, чтобы поддержать их концентрацию в активной зоне примерно на постоянном уровне. Восстановление окислов осуществляется в расплаве цинк — магний. Эти операции проводятся в тигле из вольфрама и в общем аналогичны тем, которые применяются для извлечения плутония из зоны воспроизводства: растворение урана в смеси цинка с магнием ($800^\circ C$), осаждение его при пониженной температуре ($400^\circ C$),

декантация и испарение цинка и магния. Стоимость химической переработки в топливном цикле реактора EBR-II составляет 20%.

В Ок-Ридже (США) эксплуатируется опытная установка по регенерации высокообогащенных уран-циркониевых и уран-алюминиевых твэлов. Технологический процесс заключается в растворении тепло выделяющих кассет в расплаве фтористых солей ($NaF - LiF - ZrF_4$) с помощью фтористого водорода с последующей обработкой раствора фторидов урана и плутония газообразным фтором. Растворение и фторирование могут осуществляться в одном и том же аппарате, изготовленном из никелевого сплава. Уран выделяется из раствора в виде UF_6 и подвергается сорбционной очистке от возгоняющихся одновременно с ним фтористых соединений осколочных элементов на гранулированном фтористом натрии. Эффективность очистки шестифтористого урана весьма высока ($10^9 \div 10^{10}$). Как отмечается (250), такой высокий коэффициент ранее никогда не был достигнут в радиохимическом процессе, даже включающем три цикла водной экстракции. В этом интересном процессе пока не ставилась задача выделения плутония, однако над разрешением ее ведутся работы. Обращает на себя внимание сравнительно высокая скорость коррозии основных аппаратов (~ 10 мм/месяц).

В последнее время в Брукхейвенской лаборатории (США) проявляется большой интерес к так называемому нитрофтор-процессу. В нем для растворения твэлов используется безводный фтористый водород с добавкой N_2O_4 , N_2O_3 или NOF. Такой растворитель способен при комнатной температуре растворить UC_2 , BeO , уран-циркониевые и уран-алюминиевые твэлы, нержавеющей сталь с образованием фторидов урана высшей валентности ($NOUF_6$). Этот процесс находится на более ранней ступени исследования, чем другие, и качества его в достаточной степени еще не ясны.

В Аргоннской национальной лаборатории (США) испытываются укрупненные установки, предназначенные для переработки керамического топлива с невысоким обогащением урана. Развитие этого процесса получило практическую направленность после того, как были найдены способы отвода тепла экзотермической реакции двуокиси урана со фтором. Для этой цели разработаны аппараты-фтораторы с кипящим слоем частиц из инертного материала (например, Al_2O_3). Двуокись урана или другой вид топлива фторируется путем непосредственного воздействия на него газообразного фтора. При температуре $500-550^\circ C$ в газообразное шестифтористое соединение превращается не только уран, но и плутоний. Очистку их от фторидов продуктов деления предполагается осуществлять путем дистилляционной разгонки смеси. Шестифтористый уран и плутоний на стадии дистилляции не разделяют, направляя смесь прямо на восстановление до двуокисей ($UO_2 + PuO_2$). Эта технологическая схема весьма проста. Методом ректификации фторидов удастся достигнуть глубокой очистки топлива.

В Фонтене-о-Роз (Франция) также готовятся к укрупненным экспериментам для исследования неводных методов регенерации ядерного горючего. Франция сооружает исследовательскую установку по переработке уран-циркониевых твэлов, приспособленную для работы с высокоактивными материалами. Перед фторированием урана оболочку твэла предполагается удалить газообразным хлористым водородом.

В Моле (Бельгия) строящаяся установка будет служить для исследования поведения продуктов деления при фторировании смешанных окисей активной зоны быстрого реактора с высоким содержанием плутония.

Таким образом, можно видеть, что изучением неводных процессов переработки ядерного горючего заняты многие крупные лаборатории мира. Научный фронт исследований не ограничивается упомянутыми процессами. Он включает также изучение других физико-химических методов полного или частичного отделения урана и плутония от нейтронных ядов.

В ходе конференции отмечалось, что развитие сухих процессов достигло ступени, откуда открываются перспективы их промышленного применения. Вследствие этого за рубежом сейчас дискутируется вопрос о создании малогабаритных предприятий неводной химии непосредственно у реакторов, которые находятся на большом расстоянии от централизованных заводов водной технологии.

Растущие потребности в изотопных источниках излучения оказали существенное влияние на совершенствование методов их получения из отходов плутониевого производства. На эту тему было заслушано несколько докладов. В докладе США (252) приводится рекомендация для получения Sr^{90} , Cs^{137} , Ce^{144} , Pm^{147} и др., а также Kr^{85} и Tc^{99} в промышленных масштабах. В настоящее время в США пересмотрены все старые методы получения изотопов и заменены на более совершенные, преимущественно на экстракционные, с использованием жидких ионообменников. Интересно отметить, что Tc^{99} в виде TcF_6 выделяется и концентрируется путем сорбции на фтористом магнии из газообразного гексафторида урана. Получение его в 1964 г. должно было достигнуть 70 кг.

В Швеции (609) проведены исследования по выделению Cs, Sr, Ce методом сорбции на неорганических обменниках. В докладе Бельгии (772) также сообщается об использовании твердых неорганических ионообменных материалов для извлечения Cs и Sr из кислых растворов. Этим методом можно сконцентрировать Cs и Sr в 50—100 раз с хорошим отделением от сопутствующих элементов.

В докладе СССР (512) рассматривается экстракционная технологическая схема разделения радиоактивных продуктов, содержащихся в концентратах сбросных растворов. Схема включает четыре этапа экстракционного процесса: экстракцию Ce^{144} в четырехвалентном

состоянии ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, выделение Sr^{90} из щелочной среды раствором силицидальдоксима в ТБФ, разделение трехвалентных редкоземельных элементов трибутилфосфатом и, наконец, выделение двухвалентного европия.

В некоторых сообщениях уделялось также внимание вопросу улавливания радиоактивных Kr^{85} и Xe^{133} . Радиоактивные газы стали находить в технике большое применение. В докладе США (252) показана возможность улавливания Kr и Xe после растворения твэлов при низкой температуре методом адсорбции — десорбции на угле. Впоследствии был проверен более экономичный способ — низкотемпературная перегонка ожиженных газов. Заслуживает внимания доклад Японии (437) по улавливанию радиоактивных благородных газов с помощью гидрохинона. Показано, что при 20—40 атм смесь Ar, Kr, Xe образует клатратные соединения.

В докладе США (249) приводятся данные по выделению Np^{237} , являющегося побочным продуктом деления урана в реакторах на тепловых нейтронах. Путем облучения 10 кг Pu^{239} получено 900 г смеси изотопов (Pu^{242} , Am^{243} и Am^{244}). Эти элементы были подвергнуты разделению и очистке от продуктов деления. В 1964 г. в США предполагалось получить до 7 кг Pu^{238} и 20 г Sm^{242} . В 1970 г. производство Pu^{238} должно достигнуть 100 кг/год, а Sm^{241} — 2—3 кг/год. Описание методов выделения трансплутониевых элементов Am и Cm путем экстракции нейтральными фосфорорганическими соединениями приводится также в докладе СССР (348), в котором описаны экстракционные свойства около 20 соединений.

Как уже упоминалось, материалы и данные, представленные в докладах, весьма удачно подкреплялись экспонатами выставки в Женеве, в которой приняли участие 17 государств, а также кинофильмами. К этому нельзя не добавить, что советские делегаты провели интересные и дружественные беседы со своими коллегами из зарубежных стран. Это дало возможность не только обменяться мнениями и обсудить ряд технических вопросов, но и установить контакты, в чем и состояла одна из задач Третьей международной конференции по мирному использованию атомной энергии.

