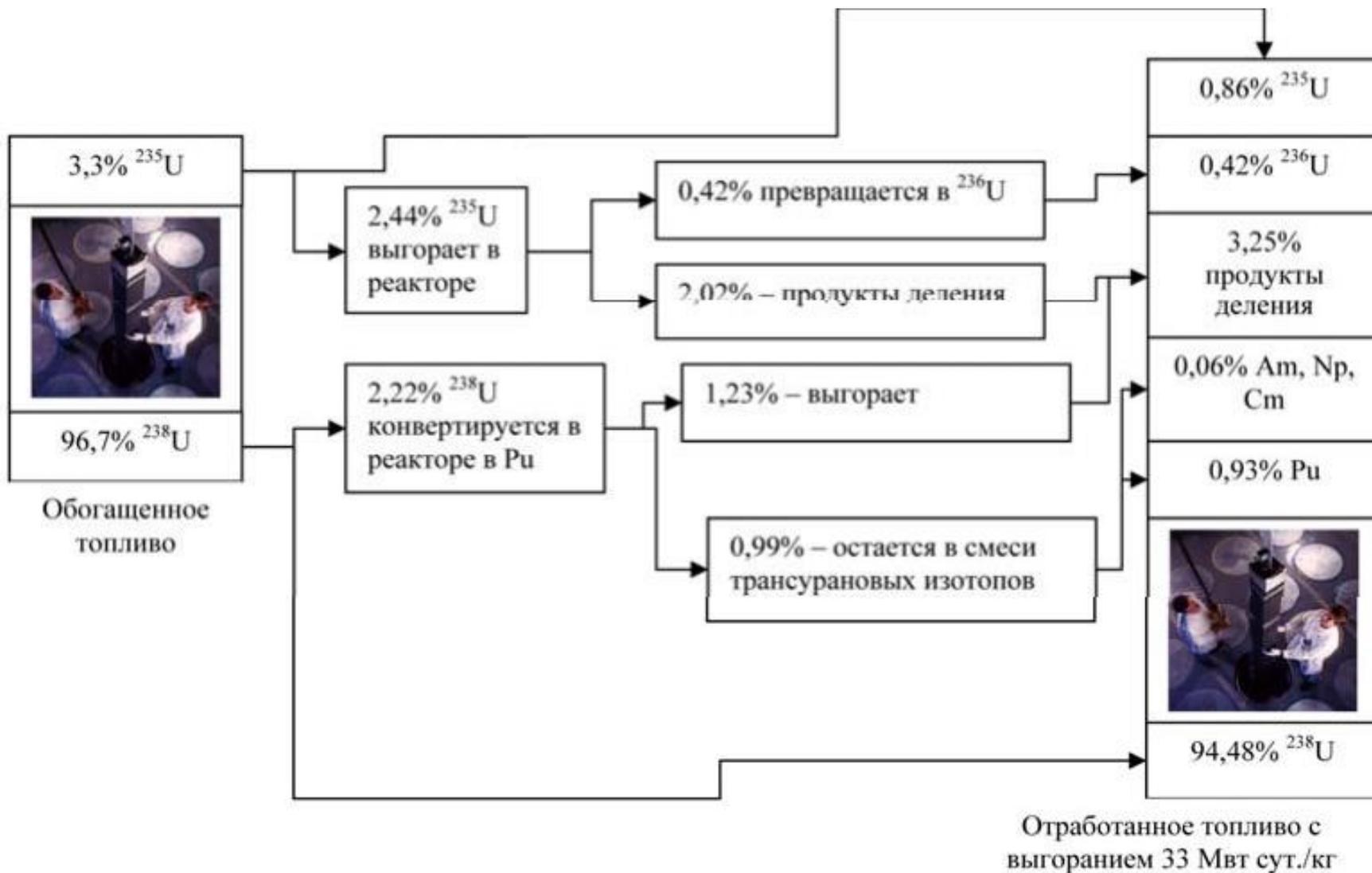


# ***Обращение с ОЯТ и РАО***

Переработка ОЯТ

# Состав ядерного топлива легководных реакторов до и после использования



Переработка делящегося материала, облученного нейтронами в ядерном реакторе топлива осуществляется для решения таких задач, как

- получение урана и плутония для производства нового топлива;
- получение делящихся материалов (урана и плутония) для производства ядерных боеприпасов;
- получение разнообразных радиоизотопов, находящих применение в медицине, промышленности и науке;
- получение доходов от других стран, которые либо заинтересованы в первом и втором, либо не хотят хранить у себя большие объемы ОЯТ;
- решение экологических проблем, связанных с захоронением РАО.

# Действующие мощности по переработке ОТВС

Страна	Место расположения производства, завод	Тип перерабатываемого топлива	Мощность производства, тонн тяжелого металла/год
Франция	Marcoule, CEA APM	FBA	6
Франция	La Hague, UP 2	LWR	800
Франция	La Hague, UP 3	LWR	800
Великобритания	Sellafield, B205	Magnox	1 500
Великобритания	THORP	LWR	1 200
Индия	Kalpakam	военного назначения	100
Индия	Trombay	военного назначения	30
Индия	Tarapur	CANDU	100
Япония	Tokaimura	LWR	90
Япония	Rokkasho	LWR	800
Российская Федерация	«Маяк», RT-1	LWR	600

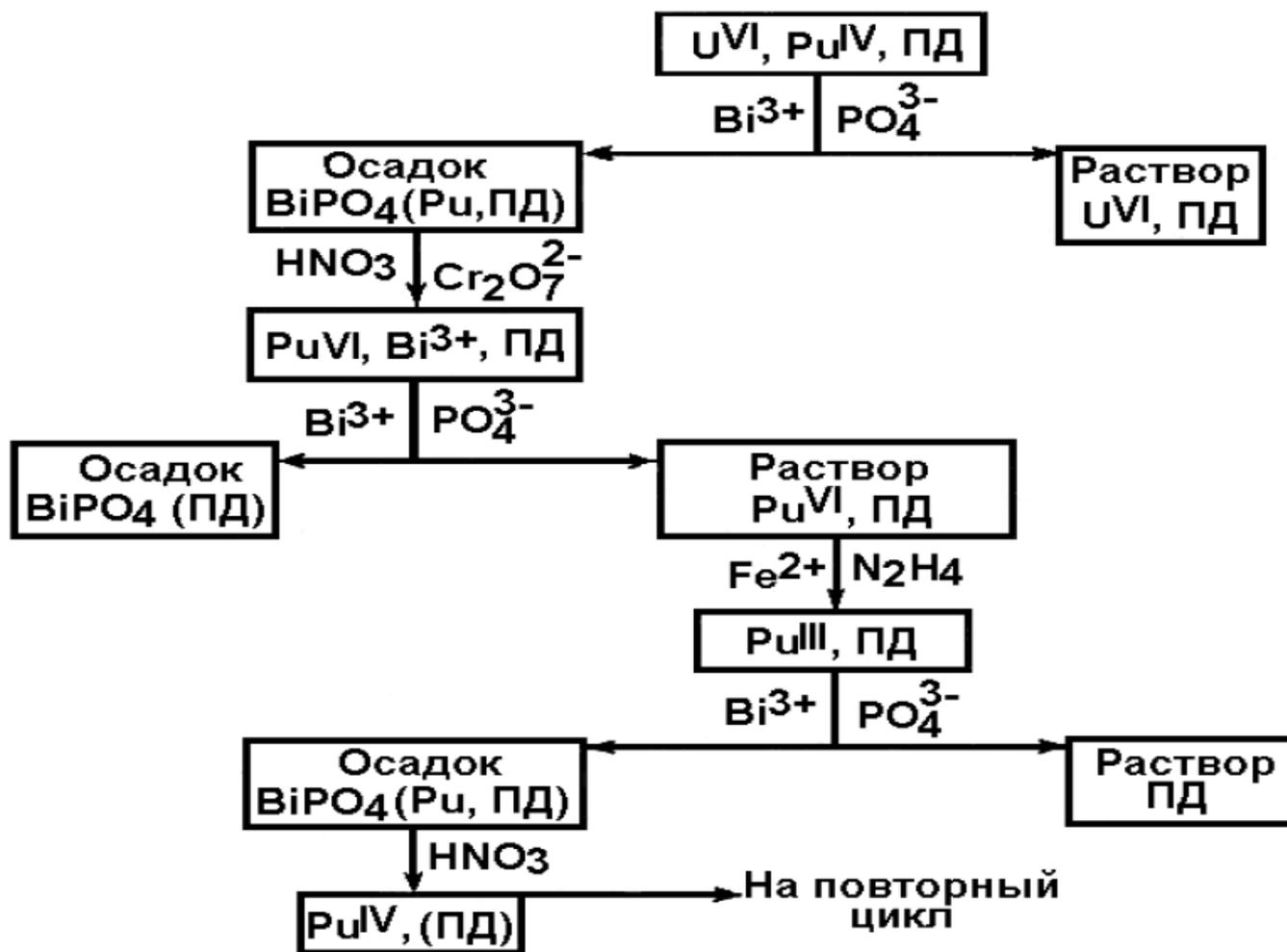
# Водные («мокрые») методы переработки

- а) экстракционные технологии: селективное извлечение урана и плутония из растворов органическими соединениями;
- б) осадительные технологии: образование труднорастворимых соединений урана и плутония и выпадение их из растворов.

# Неводные («сухие») методы переработки

- а) пирохимические процессы, например газофторидная технология, основанная на разной летучести и сорбционной способности фторидов урана, плутония и ПД;
- б) пиروметаллургические процессы, например электрорафинирование, основанное на различии в переносе урана, плутония и ПД в расплавах солей.

# Упрощенная схема цикла висмут-фосфатного метода переработки твэл

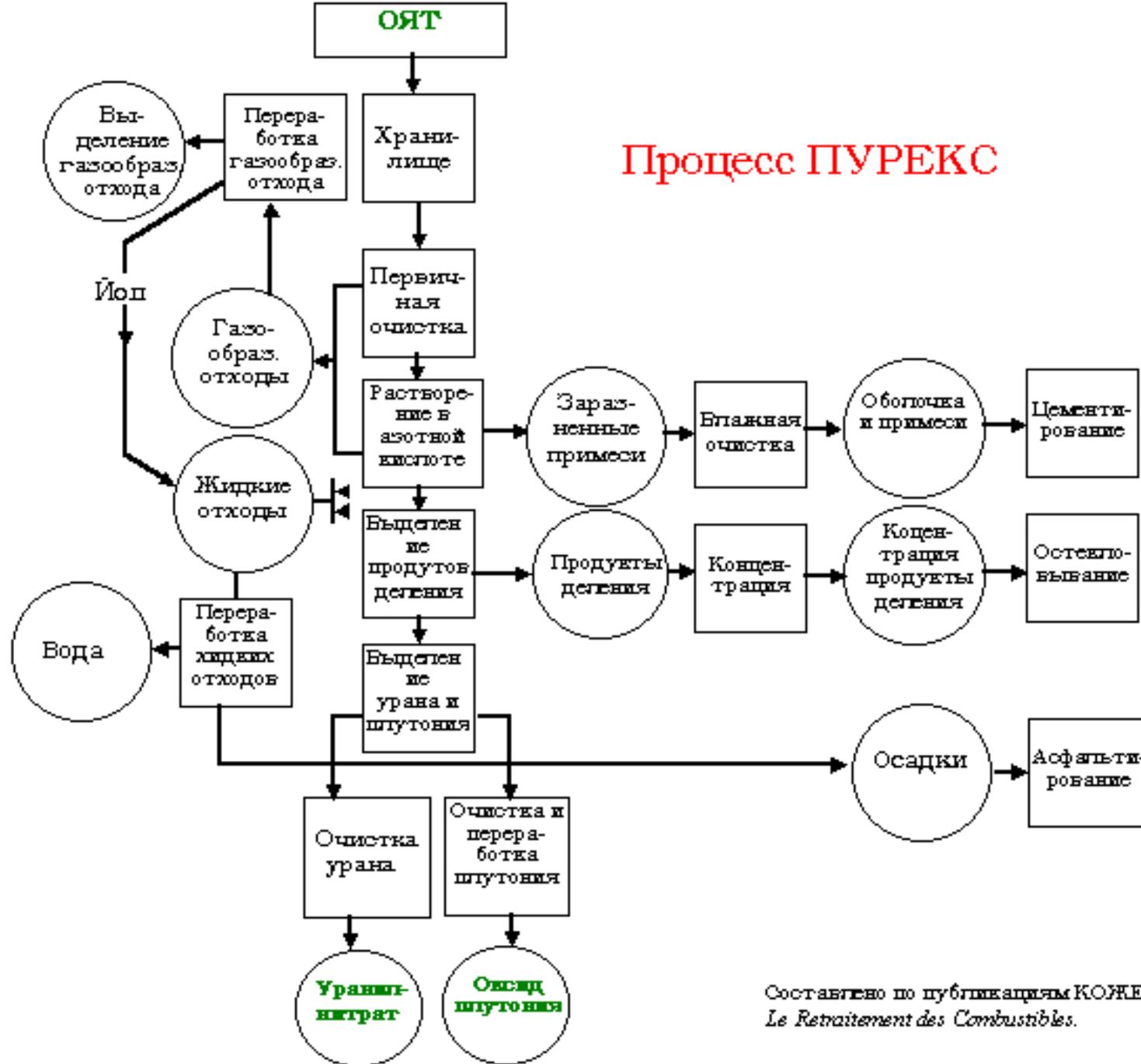


# Схема основных этапов подготовки и радиохимической переработки отработавшего топлива методом жидкой экстракции



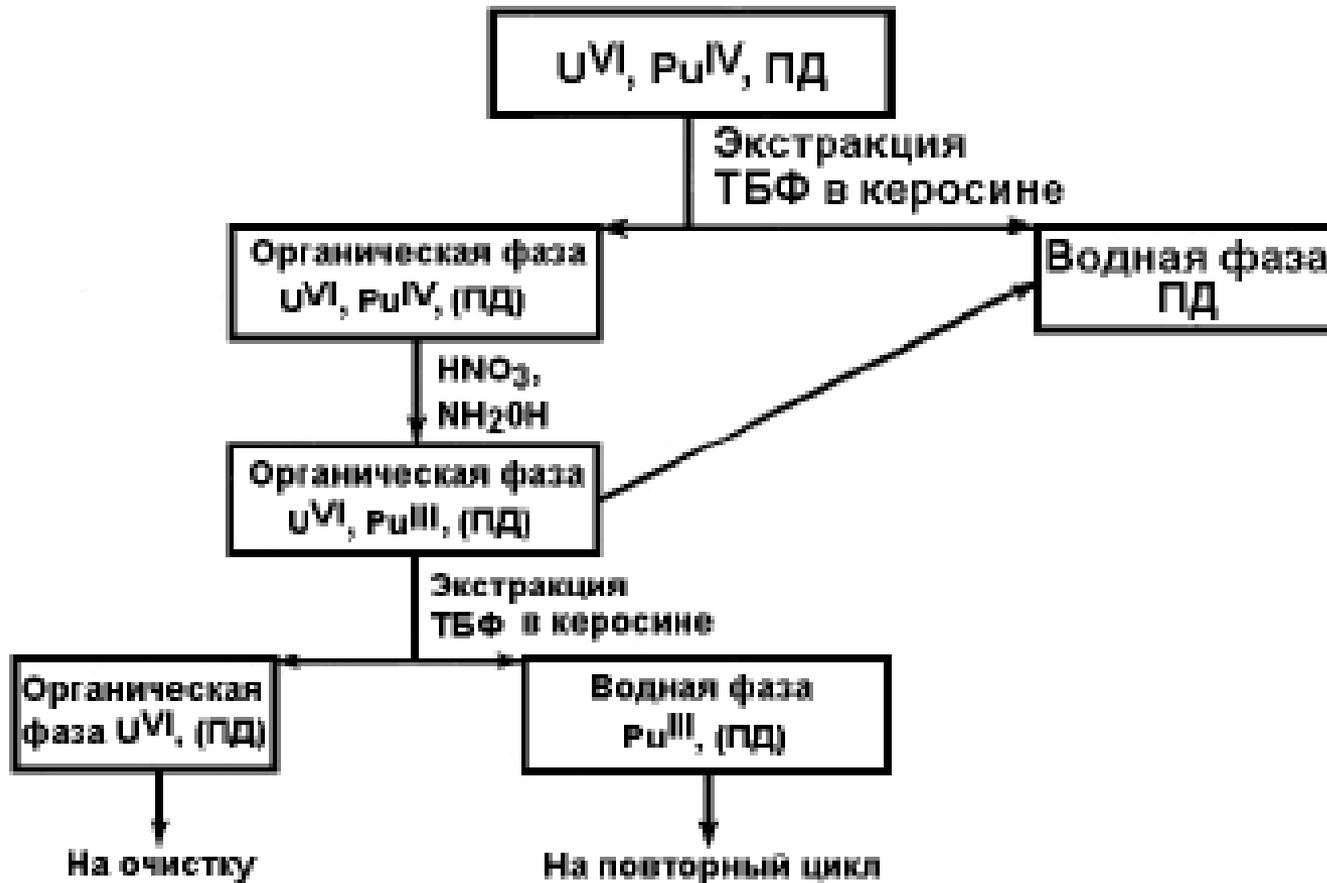
# Основные стадии водной экстракционной технологии переработки ОЯТ (технология PUREX)

- *разборка ОТВС и резка твэлов*
- *Предварительное окисление ОЯТ (волоксидация)*
- *Растворение твэлов и подготовка растворов к экстракции*
- *Экстракционная переработка (циклы «экстракция-реэкстракция»)*



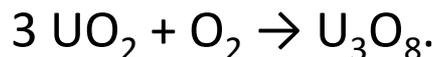
Составлено по публикациям КОЖЕМА  
*Le Retraitement des Combustibles.*

# Упрощенная схема пурекс-процесса



# Предварительное окисление ОЯТ (волоксидация)

При этом диоксид урана  $UO_2$  переходит в октаоксид урана  $U_3O_8$ :

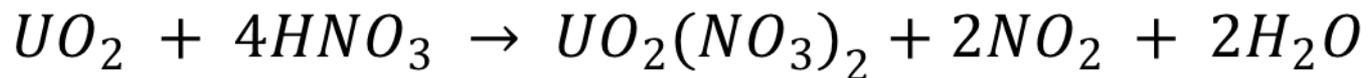


Это приводит к следующим эффектам:

- происходит разуплотнение топлива. Из-за разной плотности  $UO_2$  и  $U_3O_8$  ( $\rho(UO_2) = 11 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho(U_3O_8) = 8,3 \text{ г/см}^3$ ) объем топлива может увеличиться на 30%, т.е. увеличивается пористость и разрыхленность топлива;
- изменяется кристаллическая решетка;
- как следствие первых двух эффектов, создаются условия для интенсивного выхода газообразных ПД и трития из ОЯТ;
- разрыхление топлива способствует процессу его дальнейшего растворения в кислотных растворах.

# Растворение ОЯТ

Растворение оксидного ОЯТ происходит в кипящей ( $t \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) азотной кислоте  $\text{HNO}_3$  при концентрациях 6-12 М в течение 4-6 часов:



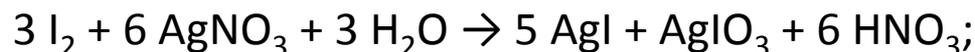
# Подготовка раствора ОЯТ к экстракции

Осветление раствора:

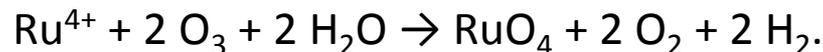
- фильтрация для удаления твердых частиц (размер  $\sim 3$  мкм) через металлокерамику или пористый полипропилен с добавлением коагулянтов для слипания и укрупнения частиц;
- центрифугирование с добавлением коагулянтов.

Удаление из растворов некоторых летучих и газовых ПД:

- барботаж раствора (прокачка воздуха) для удаления йода в виде ионов  $I^-$ ,  $IO_3^-$ . Из барботажных газов йод удаляется фильтрами с нитратом серебра  $AgNO_3$ :



- барботаж раствора озоном для удаления рутения  $Ru^{4+}$ :



- оксид  $RuO_4$  удаляется из барботажных газов реакцией с  $NaOH$ ;
- удаление инертных газов  $Kr$  и  $Xe$  барботажем с последующей сорбцией на цеолите (пористый минерал) или активированном угле при низких температурах. Затем оставшиеся газы разбавляются воздухом до приемлемых концентраций и выбрасываются в атмосферу.
- Корректировка кислотности раствора добавлением воды или упариванием, чтобы довести кислотность до уровня 2-4 М  $HNO_3$ .

# Экстракция

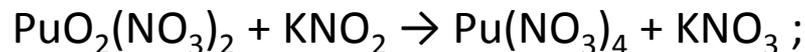
При экстракционном аффинаже производится растворение уранового концентрата  $U_3O_8$  в азотной кислоте с образованием уранил-нитрата  $UO_2(NO_3)_2$ , затем - экстракция с помощью ТБФ, реэкстракция перекисью водорода  $H_2O_2$  или бикарбонатом аммония  $NH_4HCO_3$ , и осаждение нерастворимых соединений урана.

Аналогия нарушается лишь тем, что раствор ОЯТ содержит обогащенный уран в смеси с плутонием и ПД, и тем, что раствор ОЯТ обладает повышенной радиоактивностью и тепловыделением, что может приводить к радиолизу раствора и экстрагента.

В качестве экстрагента используется ТБФ в смеси с органическим разбавителем для снижения вязкости. Плотность смеси «ТБФ+разбавитель» равна 0,8-0,9 г/см<sup>3</sup>, водный раствор ОЯТ несколько тяжелее - 1,1-1,2 г/см<sup>3</sup>.

# Отделение плутония от урана

При отделении плутония от урана 6-валентный плутоний восстанавливают сначала до 4-валентного состояния, а затем и до 3-валентного. Плутоний из 6-валентного переводится в 4-валентный с помощью реакции с нитритом калия  $\text{KNO}_2$ :

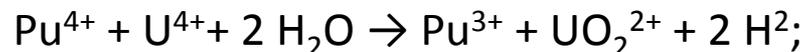


т.е.  $\text{Pu}^{6+}$  становится  $\text{Pu}^{4+}$ . Затем  $\text{Pu}^{4+}$  дополнительно восстанавливается до  $\text{Pu}^{3+}$  с помощью следующих технологий:

- реакции с соединениями 2-валентного железа:



- Железо отдает один валентный электрон плутонию;
- реакции с соединениями 4-валентного урана:

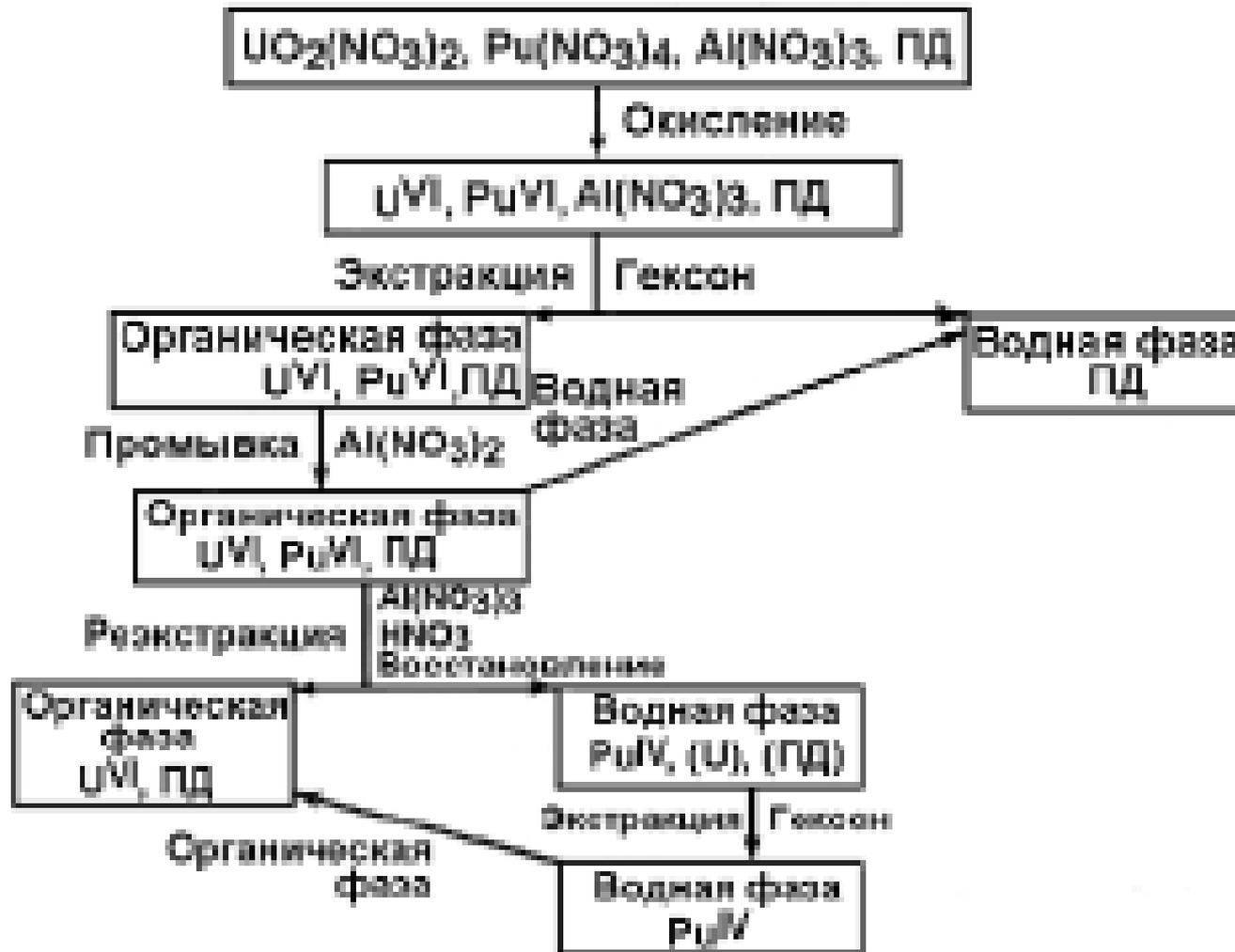


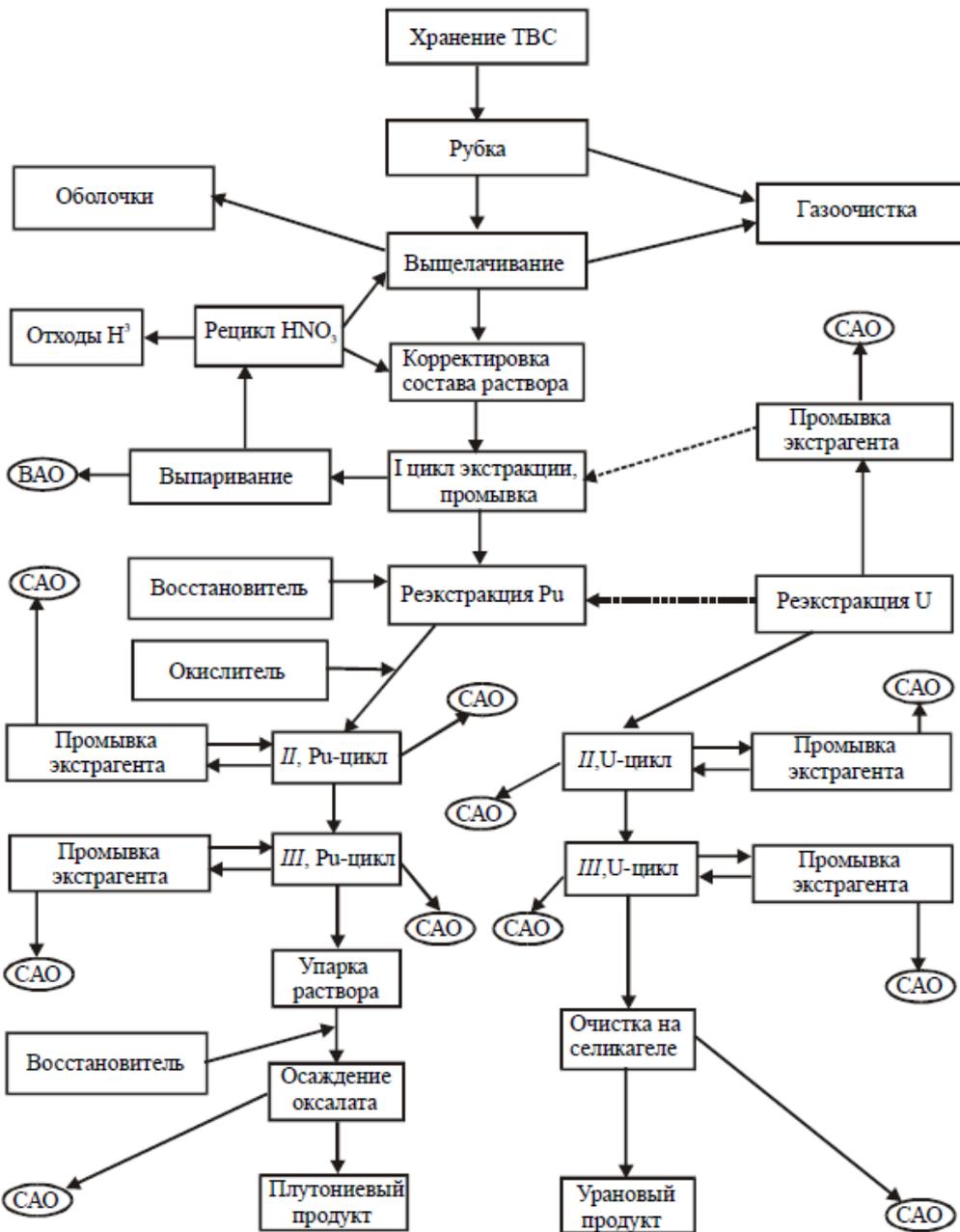
- электрохимическое восстановление плутония.

## один цикл экстракции-реэкстракции состоит из следующих этапов

- растворение ОЯТ в азотной кислоте;
- экстракция соединений урана и плутония из раствора с помощью органического экстрагента (ТБФ). Уран и плутоний переходят в органическую фазу;
- реэкстракция восстановительным раствором. 6- и 4-валентный плутоний переходит в 3-валентное состояние и уходит в водную фазу;
- реэкстракция урана из органической фазы разбавленной азотной кислотой. Уран уходит в водную фазу.

# Упрощенная схема Redox-процесса





Типовая водно-экстракционная схема переработки отработанного топлива АЭС

**Перспективные водные  
технологии переработки ОЯТ с  
защитой от распространения  
ЯМ**

# Отличия SAFAR-технологии от традиционной водной PUREX- технологии заключаются в следующем

- Не производится полное отделение плутония от урана и ПД. Плутоний и уран выделяются совместно, причем только в двух циклах экстракции (а не в трех), т.е. плутоний сознательно загрязняется ураном и ПД (~ 1% от исходного количества). Коэффициент дезактивации составляет примерно 100 вместо  $10^6$ - $10^7$ .
- Не выделяются чистые диоксиды урана и плутония. Цикл включает производство микросфер из смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топливо) по технологии золь-гель процесса.
- Окончательный продукт переработки - рефабрикованное  $(U,Pu)O_2$  топливо - обладает повышенной радиоактивностью. Как следствие, непривлекательность для хищения, легкий контроль за перемещениями такого топлива и дополнительные меры для обеспечения радиационной безопасности персонала.

# Золь-гель процесс

В качестве исходного материала золь-гель процесса используется кислотный раствор ОЯТ после двух циклов отделения ПД. Затем выполняются следующие операции:

- добавление в раствор реагентов, повышающих щелочность раствора (например, мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ );
- вливание раствора в органическое вещество, поглощающее воду;
- впрыскивание капель получившегося коллоидного вещества в органическую смесь на основе аммиака, которая также убирает воду из коллоида. На выходе образуются желеобразные сферические гранулы размером 40-100 мкм. Химическая формула вещества этих гранул:  $(\text{U,Pu})\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 0,5 \text{NH}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ;
- термообработка гранул с постепенным повышением температуры: при температуре 95<sup>o</sup>С происходит отщепление аммиака; при температуре 125-200<sup>o</sup> С происходит отщепление воды и образование  $(\text{U,Pu})\text{O}_2(\text{OH})_4$ ; при 300-400<sup>o</sup> С испаряются остатки органических веществ; при температуре 400-500<sup>o</sup>С происходит прокаливании образовавшихся гранул  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -топлива.
- Затем производится таблетирование гранул или их засыпка в оболочку твэла и вибрационная упаковка.

# Неводные («сухие») технологии переработки ОЯТ

- **Пирохимическая газофторидная технология.** Цель этой технологии - обеспечить переработку ОЯТ без использования жидких веществ, т.е. без растворителей, экстрагентов, и, как следствие, избавиться от больших объемов жидких ВАО. Газофторидная технология основана на различной температуре кипения, различной летучести и различной сорбционной способности фторидов U, Pu и ПД. При атмосферном давлении температура кипения гексафторида урана равна 56 °С, гексафторида плутония – 62 °С, т.е. различаются незначительно. При таких температурах основная масса ПД образует нелетучие или малолетучие фториды.

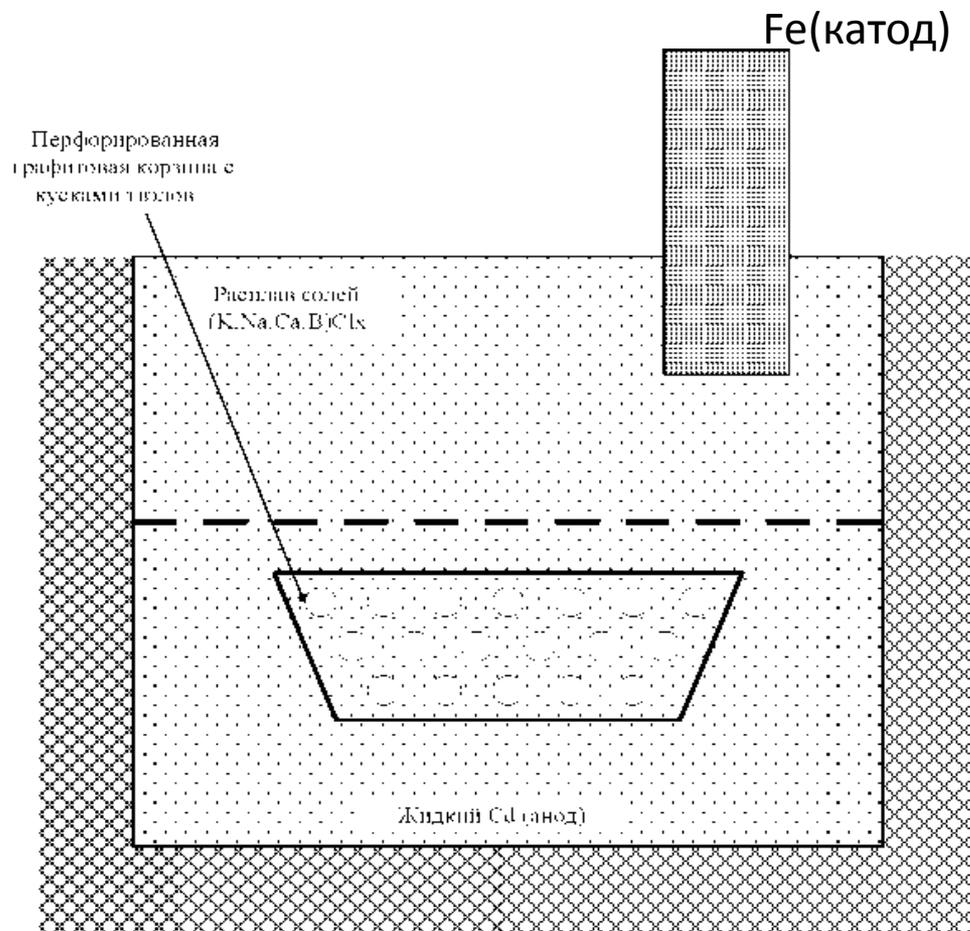
# Основные стадии газофторидной технологии

- термическое оплавление оболочек твэлов при температуре 1600<sup>o</sup>C;
- фторирование топлива в смеси фтора с азотом (20% фтора и 80% азота для снижения коррозии оборудования) при температуре 400 <sup>o</sup>C:  
$$(U,Pu)O_2 + 4 F_2 + 3 N_2 \rightarrow (U,Pu)F_6 + 2 NF_3 + 2 N_2O.$$
- вымораживание фторидов ПД в фор-конденсаторе при температуре 27<sup>o</sup>C. Фор-конденсатор представляет собой цилиндрический резервуар, куда сверху, под углом к оси цилиндра, вводится газовый поток. Твердые частицы, содержащиеся в газовом потоке, ударяются о стенки резервуара и выпадают в осадок (удаляются фториды Cs, Ru, Zr и Nb);
- пропускание газового потока через колонну с гранулами фторида натрия NaF при повышенной температуре. Используется разность в сорбционной способности NaF по отношению к фторидам урана, плутония и ПД при разной температуре: при 100 <sup>o</sup>C на гранулах NaF сорбируются фториды U, Np и Tc; при температуре 400 <sup>o</sup>C - фториды Pu, Ru, Zr и Nb.
- Десорбция гексафторидов урана UF<sub>6</sub> и плутония PuF<sub>6</sub> с поверхности гранул смесью «фтор(10%)-азот(90%)» при 400 <sup>o</sup>C. Возможно зацикливание UF<sub>6</sub> для большей очистки и последующего обогащения.

# Недостатки газофторидной технологии

- неполная очистка  $UF_6$  от фторидов ПД, радиоактивное загрязнение оборудования. Из ОЯТ извлекается 99,5% урана, а в  $UF_6$  переходит только 96% урана. В радиоактивных отходах содержится около 0,5% урана; следовательно, примерно 3% урана размазывается по технологическим контурам;
- плутоний хуже, чем уран, переходит в летучие фториды и тоже размазывается по контурам;
- технология непригодна для переработки МОХ-топлива из-за высокого содержания плутония.

# Схема процесса электрохимического рафинирования



# Электрохимическое рафинирование включает следующие этапы

- Облученные твэлы разрезаются на мелкие куски и загружаются в графитовую перфорированную корзину. Корзина с кусками твэлов погружается в слой жидкого кадмия.
- Топливо растворяется в жидком кадмии. Оболочки твэлов и некоторые ПД остаются в корзине и удаляются вместе с ней для последующей переработки в качестве твердых РАО.
- Растворенное топливо и ПД распределяются между жидким кадмием и расплавом солей, причем:
  - а) газовые и летучие ПД уходят в газовую подушку над резервуаром;
  - б) щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные ПД уходят в расплав солей;
  - в) уран и плутоний находятся в обоих слоях.
- При пропускании тока уран, плутоний и часть ПД переходят из жидкого кадмия и расплава солей на железный катод.

# DUPIC-технология

Основные стадии технологии DUPIC:

- разборка ОТВС, извлечение твэлов;
- поперечная резка твэлов на куски размером  $\sim 20$  см;
- продольная разрезка оболочек;
- волоксидация, т.е. термическая обработка в атмосфере кислорода при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ ;
- обработка по технологии OREOX-процесса. OREOX (Oxidation-Reduction of Oxide fuel) - это окислительно-восстановительный процесс, при котором производится чередование окисления и восстановления оксидов урана:
  - а) окисление на воздухе при температуре  $450^{\circ}\text{C}$ ; диоксид урана  $\text{UO}_2$  переходит в  $\text{U}_3\text{O}_8$ , как и при волоксидации;
  - б) восстановление в аргон-водородной атмосфере ( $\text{Ar}+4\% \text{H}_2$ ) при  $700^{\circ}\text{C}$ ;
- изготовление таблеток диоксида урана из порошка путем спекания до плотности, составляющей 96% от теоретического значения;
- изготовление твэлов и ТВС по стандартной технологии, но в горячих камерах, за мощной биологической защитой.

# Особенности DUPIC-технологии

- отсутствие растворителей и, как следствие:
  - а) малый объем РАО (газовые ПД, оболочки твэлов);
  - б) компактность перерабатывающих установок и, отсюда, возможность их размещения на одной площадке с АЭС;
- нет разделения урана от плутония и от твердых ПД; удаляются только газовые и летучие ПД.

Таким образом, DUPIC-технология обеспечивает повышенную защищенность ядерного топлива от распространения за счет:

- повышенной радиоактивности топливных материалов;
- отсутствия стадий с разделением урана от плутония;
- отсутствие дальних перевозок при размещении перерабатывающей установки на одной площадке с АЭС.