

РАСТВОРЕНИЕ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. В. Н. Момотов^{а, *}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а,
М. И. Хамдеев^а, Д. Е. Тихонова^а, П. В. Лакеев^а, К. Н. Двоеглазов^{б, **}

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9
^б АО «Прорыв», 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8
e-mail: *momotov@niiar.ru, **dkn@proryv2020.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022, после доработки 27.01.2023, принята к публикации 01.02.2023

Получены данные о растворении волокисидированного смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ), количестве и элементном составе нерастворенного остатка, образующегося при проведении процесса в режиме, соответствующем технологической схеме гидрометаллургической переработки отработавшего СНУП топлива. Оценена эффективность процедур перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ с применением азотной кислоты, путем электрохимического растворения в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} , сплавления со смесью гидроксида и нитрата калия.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое (СНУП) топливо, растворение СНУП ОЯТ, нерастворенный остаток СНУП ОЯТ, состав нерастворенного остатка ОЯТ.

DOI: 10.31857/S0033831123030061, **EDN:** ENUQRN

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых стадий переработки ОЯТ является растворение. Для повышения эффективности данной операции необходим подбор режима и условий растворения, способствующих количественному переводу в раствор ядерных материалов и уменьшению массы нерастворенного остатка.

При переводе в раствор ОЯТ в режимах, соответствующих его промышленному растворению для последующей водно-экстракционной переработки, возможно образование нерастворенного остатка, содержащего продукты деления и ядерные материалы. Масса нерастворенного остатка может изменяться в зависимости от исходного состава топливной композиции, величины выгорания ОЯТ и применяемых режимов растворения. Для образцов отработавшего уранового оксидного топлива масса нерастворенного остатка, как правило, не превышает 1% от массы растворенного топлива [1, 2], аналогичный показатель для отработавшего уран-плу-

тониевого оксидного топлива может достигать нескольких процентов [3, 4].

Ядерные материалы, содержащиеся в нерастворенном остатке ОЯТ, должны быть извлечены и возвращены в топливный цикл. Для этого необходима оптимизация схемы растворения таких остатков.

Целью работы является определение массы и элементного состава нерастворенного остатка, образующегося при растворении волокисидированного СНУП ОЯТ в режиме, предполагаемом для его гидрометаллургической переработки, и оценка эффективности возможных схем перевода в раствор нерастворенного остатка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны фрагменты твэлов комбинированной экспериментальной тепловыделяющей сборки 7 (КЭТВС-7) и экспериментальной тепловыделяющей сборки 10

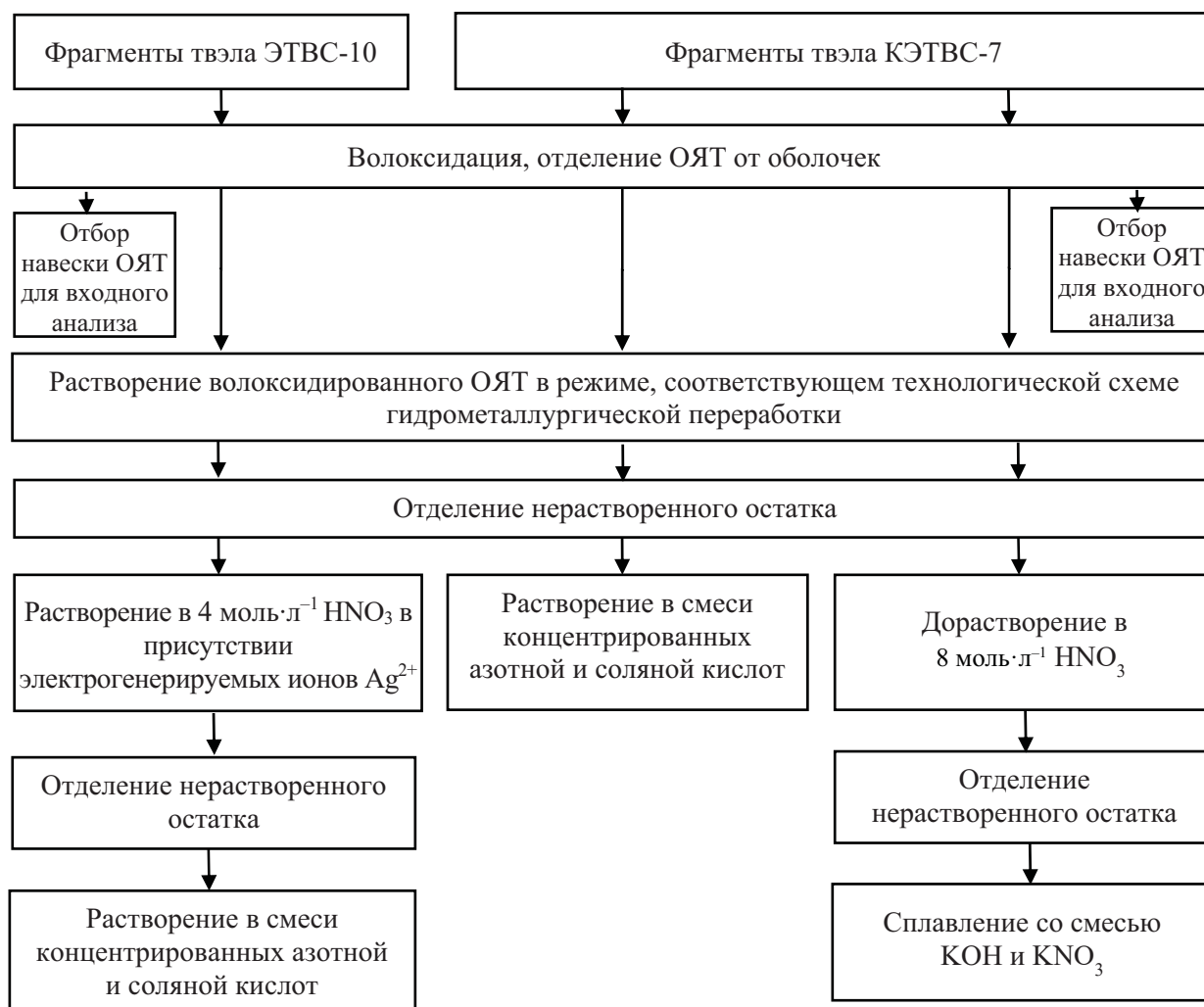


Рис. 1. Алгоритм проведения исследований.

(ЭТВС-10) со смешанным нитридным уран-плутониевым отработавшим ядерным топливом.

Фрагментацию твэлов со СНУП ОЯТ проводили с использованием электрического трубореза на образцы длиной от 1 до 2 см. Резку осуществляли на воздухе при температуре 21°C. Основные характеристики сформированных партий фрагментов твэлов представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлен алгоритм проведения экспериментальных исследований.

Волоксияцию СНУП ОЯТ проводили в течение 8 ч при температуре 450°C и продувке реакционного объема аппарата волоксияции воздухом со

скоростью 150 мл/мин. После завершения волоксияции порошок окисленного ОЯТ отделяли от оболочек твэлов, взвешивали и отбирали навески для проведения входного радиохимического анализа и растворения. Для исследования процедуры растворения отобрано три навески волоксирированного порошка СНУП ОЯТ: две из окисленного топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7, и одна из топлива, отработавшего в составе ЭТВС-10. Для проведения входного радиохимического анализа отобраны две навески: одна из топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7, и одна из топлива, отработавшего в составе ЭТВС-10.

Таблица 1. Основные характеристики сформированных партий фрагментов твэлов и ОЯТ

Образец ОЯТ	Исходная массовая доля плутония в смеси урана и плутония, %	Величина выгорания, % тяжелых атомов	Наружный диаметр и толщина стенок оболочки, мм	Масса фрагментов твэлов, г	Масса волокисидированного ОЯТ, взятая для растворения, г
ЭТВС-10	10.8	6.0 [5]	9.3 × 0.5 [5]	135.9	112.5
КЭТВС-7	14.0 [7]	6.84 [6]	6.9 × 0.4 [7]	180.3	96.1
					45.0

Растворение окисленного ОЯТ проводили в конической колбе объемом 1 л, снабженной водоохлаждаемым холодильником высотой 200 мм, в азотной кислоте с концентрацией 8 моль·л⁻¹ при нагревании до температуры 95–100°C в течение 6 ч без перемешивания. Соотношение твердой и жидкой фаз в процессе растворения составляло 1 : 4 г/мл.

В корпус конической колбы вварена стеклянная трубка с пришлифованной пробкой, предназначенная для отбора алиquot раствора в процессе растворения. Отобранные алиquotы перед проведением анализа фильтровали через целлюлозный фильтр «синяя лента» для отделения нерастворенных частиц топлива. В осветленном растворе алиquot определяли содержание ядерных материалов и продуктов деления.

После завершения растворения и охлаждения раствора до температуры окружающей среды раствор фильтровали с использованием двойного целлюлозного фильтра «синяя лента» для отделения нерастворенного остатка.

Целлюлозный фильтр с нерастворенным остатком ОЯТ помещали в предварительно взвешенный кварцевый стакан и нагревали на воздухе в печи сопротивления до 500°C, изотермический режим выдерживали 3 ч. После охлаждения до температуры окружающей среды кварцевый стакан с нерастворенным остатком ОЯТ взвешивали. По разности масс пустого стакана и стакана с остатком ОЯТ рассчитывали массу нерастворенного остатка.

Растворение нерастворенного остатка в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в объемном соотношении 1 : 3 («царская водка»), проводили при температуре 95 ± 5°C в течение 15 ч. Этот способ применен нами для установления элементного состава нерастворенного остатка в лабораторных условиях. Реализовать такую схему растворения при промышленной переработке ОЯТ

технологически затруднительно. В рамках настоящего исследования данный способ перевода в раствор нерастворенного остатка не рассматривается в качестве перспективного для промышленной переработки ОЯТ.

После завершения растворения нерастворенного остатка раствор фильтровали через двойной целлюлозный фильтр «синяя лента», фильтр трехкратно промывали раствором азотной кислоты. Промывные растворы объединяли с фильтратом, объединенный раствор анализировали на содержание ядерных материалов и продуктов деления. Двойной целлюлозный фильтр разделяли, каждую часть озоляли и подвергали дополнительному растворению в смеси концентрированных азотной и соляной кислот для определения остаточного количества ядерных материалов и продуктов деления, оставшихся на верхнем и нижнем фильтрах.

Анализ верхнего и нижнего целлюлозных фильтров по отдельности необходим для подтверждения полноты растворения ОЯТ. Близкие значения содержания компонентов ОЯТ на верхнем и нижнем фильтрах будут свидетельствовать о сорбции ядерных материалов и продуктов деления материалом фильтра. В случае превышения содержания ядерных материалов и продуктов деления на верхнем фильтре по сравнению с нижним можно утверждать, что часть компонентов ОЯТ не растворилась.

Для перевода в раствор ядерных материалов, содержащихся в нерастворенном остатке ОЯТ, проверены три возможных способа:

- дорастворение в азотной кислоте,
- сплавление со смесью нитрата и гидроксида калия с последующим растворением плава в азотной кислоте,
- растворение в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag²⁺.

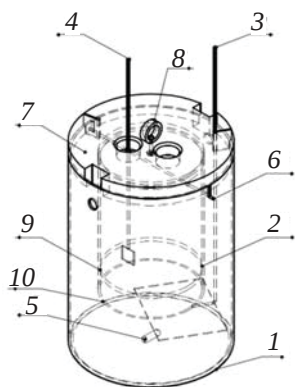


Рис. 2. Электрохимическая ячейка, примененная для проверки эффективности растворения нерастворенного остатка ОЯТ

Дорастворение нерастворенного остатка проводили в азотной кислоте с концентрацией $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ объемом 50 мл при температуре $95\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 6 ч.

Сплавление нерастворенного остатка проводили с использованием смеси кристаллических KOH и KNO_3 , взятых в соотношении 1 : 3 по массе, при температуре 800°C в течение 2 ч. Отношение масс нерастворенного остатка ОЯТ и смеси нитрата и гидроксида калия составляло 1 : 20. После охлаждения до температуры окружающей среды плав растворяли в азотной кислоте с концентрацией $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ объемом 200 мл.

Электрохимическое растворение нерастворенного остатка ОЯТ в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} проводили с использованием ячейки, схема которой представлена на рис. 2.

Электрохимическая ячейка состоит из анодного пространства (1), в объеме которого находится катодное пространство (2), закрепленное при помощи штока (6). Катод (4) и анод (3) выполнены из платины. Ячейка закрывается фторопластовой крышкой (7), имеющей отверстия для размещения электродов, отбора проб и кольцо (8) для разборки и сборки ячейки в условиях радиационно-защитной камеры. На дне анодного пространства размещен якорь магнитной мешалки (5) для перемешивания раствора.

Дно катодного пространства изготовлено из фторопластовой пластины, имеющей 9 отверстий диаметром 5 мм (9). К фторопластовой основе при-

клеена микрофльтрационная композиционная гидрофобная мембрана типа МФФК, представляющая собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов с диаметром пор 0.65 мкм (10).

В анодное пространство электрохимической ячейки вносили 100 мл азотной кислоты с концентрацией $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, в которой предварительно растворен нитрат серебра массой 0.85 г. В катодное пространство вносили 50 мл раствора азотной кислоты с концентрацией $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Растворение проводили при силе тока 480 мА при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч.

Аналитическое обеспечение исследований проводили в соответствии с алгоритмом, подробно описанным в работе [6].

Содержание урана и плутония на стадии растворения ОЯТ определяли методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием. Выделение фракций урана и плутония из раствора ОЯТ осуществляли методом ионообменной хроматографии с использованием анионита Dowex 1·8 по схеме, предложенной нами ранее в работе [8].

При анализе растворов, полученных при растворении нерастворенных остатков, уран и плутоний определяли спектрофотометрическим методом после их хроматографического выделения. Уран определяли по светопоглощению комплекса урана с арсеназо III при длине волны 652 нм в присутствии ДТПА в качестве маскирующего плутоний агента. Плутоний определяли по характеристической полосе при 830 нм после его количественного окисления до PuO_2^{2+} оксидом двухвалентного серебра. При расчете содержания урана и плутония в растворе ОЯТ спектрофотометрическим методом в рамках данной работы применены коэффициенты, учитывающие потери элементов на стадии их хроматографического выделения, установленные в работе [8] и равные 0.99 и 0.95 соответственно.

Дополнительно содержание плутония определяли по результатам α -спектрометрических измерений по пикам излучения ^{239}Pu (5156 кэВ) и ^{240}Pu (5168 кэВ). При расчете содержания плутония методом α -спектрометрии учитывали данные по изотопному составу плутония, полученные при анализе раствора ОЯТ методом масс-спектрометрии.

Таблица 2. Полнота растворения компонентов СНУП ОЯТ в режимах, соответствующих технологической схеме растворения СНУП ОЯТ

Элемент/изотоп	Содержание в навеске волокнированного ОЯТ, взятой для растворения, по результатам входного анализа, г		Найдено в растворе после завершения основного растворения, г		Доля, перешедшая в раствор на стадии основного растворения, %	
	КЭТВС-7	ЭТВС-10	КЭТВС-7	ЭТВС-10	КЭТВС-7	ЭТВС-10
Масса ОЯТ, взятая для растворения, г	45.0	112.5	45.0	112.5	45.0	112.5
U	33.5	82.9	33	81.4	98.5	98.2
Pu	5.5	9.6	5.4	9.4	98.5	97.9
²⁴¹ Am	1.4×10^{-2}	5.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}	5.0×10^{-2}	100	100
Cs	2.3×10^{-2}	5.4×10^{-1}	2.3×10^{-1}	5.4×10^{-2}	100	100
Mo	4.3×10^{-2}	1.1×10^{-1}	2.0×10^{-2}	8.0×10^{-2}	46.5	72.7
Pd	1.6×10^{-1}	1.7×10^{-1}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	6.3	11.7
Rh	8.9×10^{-2}	9.8×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	22.4	30.6
Ru	5.6×10^{-2}	1.1×10^{-1}	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	89.3	90.9
Tc	4.7×10^{-2}	5.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	42.6	60.0
Zr	2.6×10^{-2}	5.6×10^{-2}	2.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	76.9	89.3
Итого	39.6	93.7	38.8	91.7		

Содержание Zr, Mo, Tc, Pd, Ru, Rh определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в соответствии с процедурой, подробно описанной в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по полноте перехода в раствор урана и плутония на стадии основного растворения представлены в табл. 2.

Доля урана и плутония, перешедших в раствор за время растворения в исследуемых режимах, составляет 98% от их содержания в порошке волокнированного СНУП ОЯТ, взятом для проведения исследований. Количественно переходят в раствор нуклиды америция и цезия. Доли перешедших в раствор циркония и рутения на стадии основного растворения находятся на уровне 80–90%, молибден и технеций растворяются на 40–70%. В наименьшей степени на стадии основного растворения переходит в раствор палладий, доля этого элемента, обнаруженная в растворе, не превышает 11.7% от его содержания в навеске ОЯТ, взятой для растворения.

Большая доля перешедших в раствор Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr при растворении ОЯТ, отработавшего в составе ЭТВС-10, по сравнению с аналогичными показателями, полученными при растворении ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7, вероятно, обусловлена меньшей величиной выгорания топлива (табл. 1).

Экспериментальные данные по кинетике растворения урана и плутония представлены на рис. 3 и 4.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что растворение урана и плутония происходит синхронно. Это является косвенным доказательством того, что уран и плутоний в результате окислительной не образуют значимых количеств соединений, скорость растворения которых может существенно отличаться от скорости растворения U_3O_8 и PuO_2 . О возможности образования интерметаллидов урана и плутония в ОЯТ, в частности, сообщают авторы работ [10–13]. В них показано, что основной формой интерметаллидов урана и плутония в нерастворенном остатке ОЯТ являются соединения состава MX_3 , где $M = U, Pu$; $X = Rh, Pd, Ru$.

Для определения области протекания реакции растворения волокнированного СНУП ОЯТ дан-

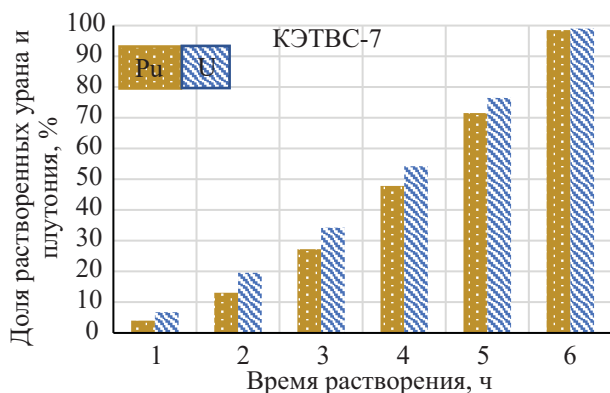


Рис. 3. Кинетика растворения урана и плутония, содержащихся в волокисидированном СНУП топливе, отработавшем в составе КЭТВС-7.

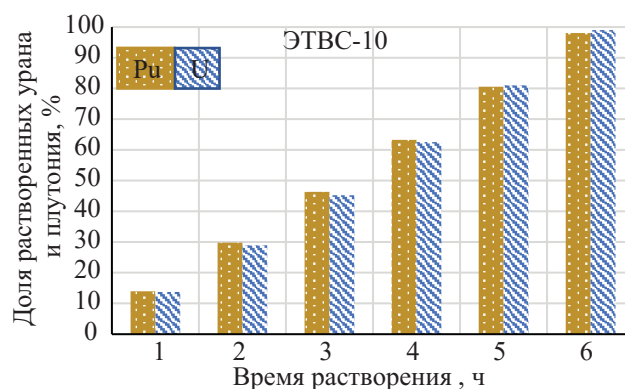


Рис. 4. Кинетика растворения урана и плутония, содержащихся в волокисидированном СНУП топливе, отработавшем в составе ЭТВС-10.

ные по кинетике растворения урана и плутония обрабатывали в соответствии с уравнением Ерофеева [14, с. 276] (1):

$$\alpha = 1 - e^{(-kt^n)}, \quad (1)$$

где α – степень превращения; t – время; k – константа скорости; n – число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы, указывает на область протекания гетерогенных реакций: при $n < 0.5$ растворение протекает в диффузионном режиме, при $1 > n > 0.5$ – в диффузионно-кинетическом, при $n > 1$ – в кинетическом.

Логарифмическая форма уравнения (1) имеет вид:

$$\lg[-\ln(1 - \alpha)] = n \lg(kt). \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) экспериментальные данные по доле растворенных урана и плутония в зависимости от времени растворения должны линейноизоваться в координатах $\lg[-\ln(1 - \alpha)] - \lg t$ с тангенсом угла наклона, соответствующим значению n .

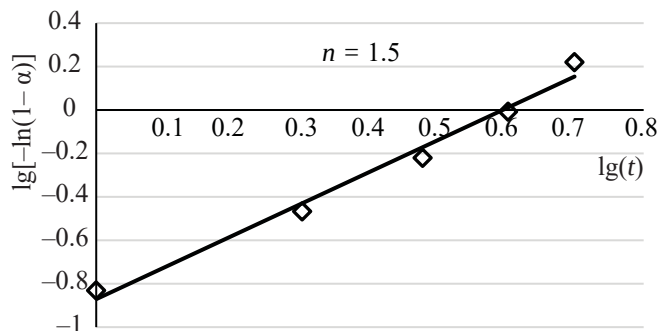


Рис. 5. Зависимость $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\lg t$ для растворения урана из волокисидированного СНУП ОЯТ.

На рис. 5 и 6 в качестве примера представлены анаморфозы, полученные при обработке экспериментальных результатов по кинетике растворения урана и плутония из СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-10.

Характер представленных зависимостей свидетельствует о том, что растворение урана и плутония протекает в кинетической области и лимитируется скоростью химической реакции. Следовательно, гранулометрический состав порошка, полученный при волокисидации ОЯТ, оптимален с точки зрения кинетики растворения, площадь соприкосновения фаз и скорость подвода реагентов в зону реакции не лимитируют скорость его растворения.

Количественного растворения ОЯТ в выбранных экспериментальных условиях не происходит. Нерастворенный остаток представляет собой порошок черного цвета. Массы нерастворенных остатков ОЯТ приведены в табл. 3.

Масса нерастворенного остатка, полученного при растворении в режимах, соответствующих тех-

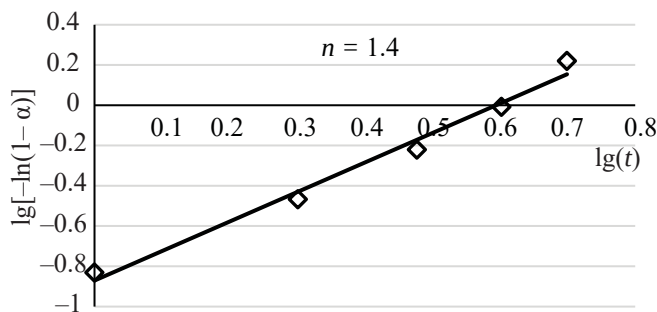


Рис. 6. Зависимость $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\lg t$ для растворения плутония из волокисидированного СНУП ОЯТ.

нологической схеме гидрометаллургической переработки ОЯТ, составляет 2–3% от массы ОЯТ, взятой для растворения.

Для установления состава нерастворенного остатка ОЯТ массой 3.2 г, отработавшего в составе КЭТВС-7, проводили его растворение в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в объемном соотношении 1 : 3. По содержанию компонентов ОЯТ в растворе рассчитывали состав нерастворенного остатка. Результаты представлены в табл. 4.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что уран и плутоний являются одними из основных компонентов нерастворенного остатка, их массовая доля составляет 9.4 и 18.8% соответственно от общей массы нерастворенного остатка. Помимо урана и плутония нерастворенный остаток содержит значимые количества Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd, их суммарная массовая доля составляет 59.3%. Суммарная массовая доля всех элементов, найденных в нерастворенном остатке, составляет 87.5% от его общей массы, вероятно оставшаяся часть представлена кислородом.

Двойной целлюлозный фильтр разделяли, каждую часть озоляли, сухие остатки растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот. По результатам анализа растворов определяли массы урана и плутония на целлюлозных фильтрах. По результатам элементного анализа содержание Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd на фильтрах ниже пределов обнаружения применяемых методик измерения (оценены на уровне ≤ 0.3 мг). По результатам альфа- и гамма-спектрометрических измерений на фильтрах обнаружены радионуклиды ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{243}Cm , ^{244}Cm с суммарной массой, не превышающей 3 мкг. Результаты определения урана и плутония на целлюлозных фильтрах представлены в табл. 5.

По данным табл. 5 содержание ядерных материалов на целлюлозных фильтрах не превышает

Таблица 3. Массы нерастворенных остатков волокисидированного СНУП ОЯТ

Параметр	КЭТВС-7		ЭТВС-10
Масса ОЯТ, взятая для растворения, г	45.0	96.1	112.5
Масса нерастворенного остатка, г	1.3	3.2	2.6
Масса нерастворенного остатка в % от массы ОЯТ, взятого для растворения	2.9	3.3	2.3

Таблица 4. Состав нерастворенного остатка СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7, массой 3.2 г

Элемент/Изотоп	Массовая доля элементов в нерастворенном остатке, %
U	9.4
Pu	18.8
^{241}Am	3×10^{-3}
Zr	13.1
Mo	12.8
Cs	2×10^{-3}
Tc	5.0
Pd	7.5
Ru	12.8
Rh	8.1
Итого	87.5

0.1% от их количества в растворе, полученном при растворении нерастворенного остатка волокисидированного СНУП ОЯТ в смеси концентрированных азотной и соляной кислот. Равенство количественного содержания урана и плутония на верхнем и нижнем фильтрах свидетельствует о том, что обнаруженные компоненты ОЯТ были сорбированы целлюлозой, а нерастворенный остаток был количественно растворен.

Эффективность дорастворения нерастворенного остатка в азотной кислоте для перевода в раствор урана и плутония проверяли с использованием нерастворенного остатка массой 1.3 г, полученного при растворении волокисидированного СНУП ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-7.

Таблица 5. Результаты определения массового содержания урана и плутония на целлюлозных фильтрах

Элемент	Верхний фильтр		Нижний фильтр	
	содержание, мг	доля на фильтре в % от найденного в растворе	содержание, мг	доля на фильтре в % от найденного в растворе
U	0.3	0.1	0.3	0.1
Pu	0.4	0.07	0.4	0.07

Таблица 6. Содержание компонентов ОЯТ в растворе после дорастворения в азотной кислоте и сплавления нерастворенного остатка СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7

Элемент/изотоп	Дорастворение в HNO_3 нерастворенного остатка массой 1.3 г	Сплавление с KOH , KNO_3 нерастворенного остатка массой 0.3 г
	Содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного после основного растворения ОЯТ	Содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии дорастворения в HNO_3
U	53.1	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$
Pu	6.4	3.3×10^{-3}
^{241}Am	6.9×10^{-3}	$\leq 3.3 \times 10^{-3}$
Cs	7.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}
Mo	1.5×10^{-2}	7.7
Pd	3.8×10^{-2}	48.4
Rh	1.5×10^{-2}	22.8
Ru	0.47	$\leq 9.3 \times 10^{-2}$
Tc	6.9×10^{-3}	9.1
Zr	2.3×10^{-3}	2.0
Итого	60.2	90.1

Дорастворение в азотной кислоте объемом 50 мл с концентрацией $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в течение 6 ч при нагревании не приводит к количественному растворению нерастворенного остатка. Раствор фильтровали, отделяли нерастворенную часть. Масса нерастворенного остатка после стадии дорастворения в азотной кислоте уменьшилась до 0.3 г, что составляет 0.7% от массы ОЯТ, взятой для проведения основного растворения.

Нерастворенный остаток, полученный после дорастворения в азотной кислоте, сплавляли со смесью гидроксида и нитрата калия, плав растворяли в азотной кислоте, раствор фильтровали. Визуально осадка обнаружено не было, изменения массы фильтров не зафиксировано. По результатам радиохимического анализа на фильтрах обнаружены радионуклиды ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{243}Cm , ^{244}Cm с суммарной массой, не превышающей 1 мкг. Наличие радионуклидов, вероятно, обусловлено их сорбцией материалом целлюлозного фильтра.

Таким образом, процедура сплавления позволяет количественно перевести все компоненты ОЯТ в раствор.

По результатам анализа фильтрата, полученного на стадии дорастворения в азотной кислоте, и раствора плава рассчитывали состав нерастворенных остатков. Результаты представлены в табл. 6.

Содержание урана и америция в растворе, полученном после растворения плава, ниже пределов обнаружения применяемых методик исследования. Это свидетельствует о том, что указанные элементы количественно перешли в раствор на стадии дополнительного растворения в азотной кислоте. Массовая доля плутония в нерастворенном остатке ОЯТ массой 0.3 г составляет $3.3 \times 10^{-3}\%$. На стадии дорастворения нерастворенного остатка ОЯТ в азотной кислоте содержание плутония в растворе составило 6.4% от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии основного растворения ОЯТ. Таким образом, содержание плутония в растворе плава составляет 0.01% от его содержания в растворе, полученном на стадии дополнительного растворения. Дополнительное растворение в азотной кислоте нерастворенного остатка СНУП ОЯТ позволяет перевести в раствор 99.99% плутония.

Основными компонентами ОЯТ, не перешедшими в раствор при дополнительном растворении в азотной кислоте, являются палладий и родий; их содержание в растворе плава 48.4 и 22.8% от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии дорастворения в азотной кислоте, соответственно. Суммарная массовая доля компонентов нерастворенного остатка, обнаруженных в растворе плава, составляет 90.1% от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии дорастворения в азотной

Таблица 7. Доли компонентов ОЯТ, перешедших в раствор на отдельных стадиях растворения топлива массой 45.0 г, отработавшего в составе КЭТВС-7

Элемент/ изотоп	Содержание в навеске ОЯТ по результатам входного анализа, г	Доля, обнаруженная в растворе на стадии основного растворения, %	Доля, обнаруженная в растворе на стадии дорастворения в азотной кислоте, %	Доля, обнаруженная в растворе после сплавания, %	Итого
U	33.5	98.5	2.0	$\leq 1.5 \times 10^{-4}$	100.5
Pu	5.5	98.5	1.5	1.8×10^{-4}	100.0
²⁴¹ Am	1.4×10^{-2}	100	6.4×10^{-1}	$\leq 7.1 \times 10^{-4}$	100.6
Cs	2.3×10^{-2}	100	4.3×10^{-1}	2.2×10^{-4}	100.4
Mo	4.3×10^{-2}	46.1	4.5×10^{-1}	53.5	100.1
Pd	1.6×10^{-1}	6.4	3.1×10^{-1}	93.2	99.9
Rh	8.9×10^{-2}	22.5	2.2×10^{-1}	76.8	99.5
Ru	5.6×10^{-2}	88.7	10.9	$\leq 5.9 \times 10^{-2}$	99.6
Tc	4.7×10^{-2}	42.3	1.9×10^{-1}	58.1	100.6
Zr	2.6×10^{-2}	76.5	1.2×10^{-1}	23.1	99.7

кислоте. Указанная величина превышает массовую долю основных растворенных компонентов в их оксидах и является косвенным доказательством нахождения части элементов в металлической форме.

Данные по переходу в раствор компонентов ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7, на отдельных стадиях растворения представлены в табл. 7.

Результаты, представленные в табл. 7, свидетельствуют об отсутствии значимых расхождений между результатами входного анализа волоксирированного ОЯТ и его компонентов, обнаруженных на отдельных стадиях растворения. Суммарное содержание ядерных материалов и продуктов деления для всех исследованных компонентов ОЯТ близко к их количеству, обнаруженному при входном анализе.

Более 98% урана и плутония переходят в раствор на стадии основного растворения, оставшаяся часть указанных элементов переходит в раствор на стадии дорастворения в азотной кислоте. Содержание плутония в растворе, полученном после растворения плава, составляет $1.8 \times 10^{-4}\%$ от его количества в исходной навеске ОЯТ и, вероятно, обусловлено захватом плутония нерастворенным остатком, полученным на стадии дорастворения в азотной кислоте.

Большая часть молибдена, палладия, родия и технеция на стадиях основного растворения и дора-

створения в азотной кислоте остаются в нерастворенном остатке. Для перевода в раствор перечисленных элементов возможно применение процедуры сплавания со смесью нитрата и гидроксида калия. Так, доля палладия, обнаруженного в растворе плава, составляет 93.2%, родия – 76.8% от их исходного содержания.

Проверку эффективности растворения нерастворенного остатка ОЯТ в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} проводили с нерастворенным остатком массой 2.6 г, полученным после растворения ОЯТ, отработавшего в составе ЭТВС-10. Полного растворения достичь не удалось, масса нерастворенного остатка после завершения процесса уменьшилась до 0.3% от массы ОЯТ, взятой для проведения основного растворения. Нерастворенный остаток, полученный на стадии электрохимического растворения, растворяли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот. Из полученного раствора отбирали аликвоты, в которых определяли содержание ядерных материалов и продуктов деления. По результатам анализа растворов, полученных при электрохимическом растворении и растворении в смеси азотной и соляной кислот, рассчитывали состав нерастворенных остатков. Результаты исследований представлены в табл. 8.

Основными компонентами ОЯТ, обнаруженными в растворе после завершения электрохимиче-

Таблица 8. Содержание компонентов ОЯТ в растворах после электрохимического растворения и дорастворения в смеси азотной и соляной кислот нерастворенного остатка СНУП топлива, отработавшего в составе ЭТВС-10

Элемент/изотоп	Электрохимическое растворение в присутствии ионов Ag^{2+} нерастворенного остатка массой 2.6 г	Дорастворение в смеси концентрированных азотной и соляной кислот нерастворенного остатка массой 0.3 г
	содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного после основного растворения ОЯТ	содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного после электрохимического растворения
U	57.1	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$
Pu	6.9	$\leq 1.7 \times 10^{-3}$
^{241}Am	8.0×10^{-3}	$\leq 3.3 \times 10^{-3}$
Cs	8.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}
Mo	1.7×10^{-2}	8.5
Pd	4.2×10^{-2}	49.4
Rh	1.5×10^{-2}	22.5
Ru	3.9×10^{-2}	0.10
Tc	8.0×10^{-3}	6.7
Zr	3.0×10^{-3}	2.0
Итого	64.1	89.2

ского растворения, являются уран и плутоний. Это означает, что количественного растворения ядерных материалов при растворении ОЯТ в режиме, соответствующем его гидрометаллургической переработке, не происходит. Содержание урана, плутония и америция в растворе, полученном после дорастворения нерастворенного остатка массой 0.3 г в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, ниже пределов обнаружения применяемых методик исследования. Следовательно, эти элементы количественно перешли в раствор на стадии электрохимического растворения.

Основными компонентами ОЯТ, обнаруженными в растворе после дорастворения нерастворенного остатка массой 0.3 г в смеси азотной и соляной кислот являются Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr. Таким образом при электрохимическом растворении нерастворенного остатка ОЯТ основная часть перечисленных металлов не будет переходить в раствор. Полученные экспериментальные данные представляют интерес для предсказания выпадения вторичных осадков после выдержки раствора ОЯТ, которые главным образом состоят из молибдата циркония [2, 15].

Элементный состав нерастворенного остатка металлов аналогичен составу нерастворенных остатков, образующихся при растворении оксидно-

го уранового и МОКС ОЯТ [1]. Данные по растворению компонентов ОЯТ, отработавшего в составе ЭТВС-10, представлены в табл. 9.

Представленные данные в целом согласуются с результатами растворения волоксирированного ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7. Более 98% урана и плутония переходят в раствор на стадии основного растворения, а оставшуюся часть можно перевести в раствор с использованием электрохимического растворения. Доли Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd, перешедших в раствор на стадии электрохимического растворения, не превышают 1% от их содержания в исходной навеске ОЯТ. Наличие ^{241}Am и нуклидов цезия в растворе после завершения электрохимического растворения, вероятно, обусловлено их захватом компонентами нерастворенного остатка ОЯТ, полученного после завершения основного растворения.

Суммарное количество рутения, обнаруженное на каждом из этапов растворения, составило 92.1%. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с потерями рутения на стадии электрохимического растворения. Электрогенерируемые ионы Ag^{2+} способствуют окислению рутения до максимально возможной степени окисления, в результате образуется легколетучий RuO_4 , который покидает раствор

Таблица 9. Доли компонентов ОЯТ, перешедших в раствор на отдельных стадиях растворения топлива массой 112.5 г, отработавшего в составе ЭТВС-10

Элемент/ изотоп	Содержание в навеске ОЯТ по результатам входного анализа, г	Доля, обнаруженная в растворе на стадии основного растворения, %	Доля, обнаруженная в растворе на стадии электрохимического растворения, %	Доля, обнаруженная в растворе на стадии растворения в «царской водке», %	Итого
U	82.9	98.2	1.8	$\leq 6.1 \times 10^{-5}$	100.0
Pu	9.6	98.1	1.9	$\leq 5.3 \times 10^{-5}$	100.0
^{241}Am	5.0×10^{-1}	100.0	3.9×10^{-2}	$\leq 2.0 \times 10^{-3}$	100.1
Cs	5.4×10^{-1}	100.0	4.2×10^{-2}	9.4×10^{-4}	100.0
Mo	1.1×10^{-1}	75.5	4.2×10^{-1}	23.2	99.1
Pd	1.7×10^{-1}	11.7	6.4×10^{-1}	87.2	99.5
Rh	9.8×10^{-2}	30.7	4.0×10^{-1}	68.9	100.0
Ru	1.1×10^{-1}	90.9	9.2×10^{-1}	2.7×10^{-1}	92.1
Tc	5.0×10^{-2}	59.6	4.2×10^{-1}	40.2	100.2
Zr	5.6×10^{-2}	89.2	1.4×10^{-1}	10.7	100.0

и оседает на стенках и крышке электрохимической ячейки.

Обобщенные результаты по растворению волоксирированного СНУП ОЯТ представлены в табл. 10.

Из данных, представленных в табл. 10, видно, что двухстадийное растворение с применением рассмотренных в работе методов позволяет количественно перевести в раствор ЯМ.

Исключением является только дорастворение в азотной кислоте, после завершения данного процесса массовая доля плутония в нерастворенном остатке составила $3.3 \times 10^{-3}\%$, что эквивалентно $1.8 \times 10^{-4}\%$ от массы плутония в исходной навеске волоксирированного СНУП ОЯТ, взятой для проведения растворения.

Дорастворение нерастворенного остатка СНУП ОЯТ в азотной кислоте и растворение в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} приводят к образованию остатка, содержащего суммарно до 90% Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr. Суммарная масса Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr, обнаруженных в нерастворенном остатке после завершения дорастворения в азотной кислоте, составляет 0.6% от массы ОЯТ, взятой для растворения. Аналогичный показатель при растворении нерастворенного остатка в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} составляет 0.2%.

Доли Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr, переходящих в раствор на стадиях дорастворения в азотной кислоте и электрохимическом растворении, не превышают 1% за исключением рутения. Существенные отличия между значениями доли рутения, перешедшей в раствор на стадии дорастворения в азотной кислоте и при электрохимическом растворении, вероятно, обусловлены неконтролируемыми потерями элемента в процессе его электрохимического растворения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворение волоксирированного СНУП ОЯТ в режиме, соответствующем технологической схеме гидрометаллургической переработки, протекает в кинетическом режиме и не приводит к количественному растворению ОЯТ. Масса нерастворенного остатка составляет 2–3% от массы ОЯТ, взятой для растворения.

Нерастворенный остаток СНУП ОЯТ содержит значимое количество ядерных материалов; кроме того, основными компонентами нерастворенного остатка являются Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr. Для вовлечения ядерных материалов в топливный цикл необходима процедура, гарантирующая их перевод из нерастворенного остатка в раствор.

Дополнительное растворение в азотной кислоте позволяет практически количественно перевести в

Таблица 10. Сравнительная характеристика возможных методов растворения нерастворенного остатка волокси-
рованного СНУП ОЯТ

Параметр	Дорастворение в HNO_3	Сплавление с KOH , KNO_3	Растворение в HNO_3 в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+}
Масса нерастворенного остатка волоксированного СНУП ОЯТ, взятая для исследований, г	1.3	0.3	2.6
Отношение массы нерастворенного остатка к массе ОЯТ, взятой для исследований, %	2.9	0.7	2.3
Масса нерастворенного остатка после завершения эксперимента, г	0.3	Не обнаружен	0.3
Отношение массы нерастворенного остатка к массе ОЯТ, взятой для растворения, после завершения эксперимента, %	0.7	Не обнаружен	0.3
Массовая доля урана в нерастворенном остатке после завершения эксперимента, %	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$	Не обнаружен	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$
Массовая доля плутония в нерастворенном остатке после завершения эксперимента, %	3.3×10^{-3}	Не обнаружен	$\leq 1.7 \times 10^{-3}$
Суммарная массовая доля Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr в нерастворенном остатке после завершения эксперимента, %	90.1	Не обнаружены	89.2
Суммарная массовая доля Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr по отношению к массе ОЯТ, взятого для растворения, %	0.6	Не обнаружены	0.2
Массовая доля Mo, перешедшая в раствор, %	4.5×10^{-1}	53.5	4.2×10^{-1}
Массовая доля Pd, перешедшая в раствор, %	3.1×10^{-1}	93.2	6.4×10^{-1}
Массовая доля Rh, перешедшая в раствор, %	2.2×10^{-1}	76.8	4.0×10^{-1}
Массовая доля Ru, перешедшая в раствор, %	10.9	$\leq 5.9 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-1*}$
Массовая доля Tc, перешедшая в раствор, %	1.9×10^{-1}	58.1	4.2×10^{-1}
Массовая доля Zr, перешедшая в раствор, %	1.2×10^{-1}	23.1	1.4×10^{-1}

* Величина отражает содержание рутения в растворе без учета его потерь на стадии электрохимического растворения.

раствор уран и плутоний из остатка, масса нерастворенного остатка уменьшается до 0.7% от массы ОЯТ, взятой для проведения основного растворения.

Сплавление нерастворенного остатка, полученного на стадии дополнительного растворения в азотной кислоте, со смесью нитрата и гидроксида калия позволяет количественно перевести все компоненты ОЯТ в раствор.

Электрохимическое растворение обеспечивает количественный перевод в раствор урана и плутония, при этом благородные и переходные металлы растворяются частично. Масса нерастворенного

остатка ОЯТ, полученного после электрохимического растворения, составляет 0.3% от массы ОЯТ, взятого для растворения.

Основными компонентами нерастворённого остатка, полученного после дорастворения в азотной кислоте и электрохимического растворения, являются Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr, их суммарная массовая доля составляет около 90%.

Для количественного извлечения ядерных материалов в технологическую цепочку переработки СНУП ОЯТ необходимо включить этап дополнительного растворения образующегося нерастворенного остатка отработавшего ядерного топлива.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 342–345.
2. Adachi T., Ohnuki M., Yoshida N. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 174. P. 60–71.
3. Ikeuchi H., Shibata A., Sano Y., Koizumi T. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 77–83.
4. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4. С. 81–90.
5. Гринь П.И., Никитин О.Н., Беляева А.В. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2019. С. 110–112.
6. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов В.Н., Хамдеев М.И., Тихонова Д.Е., Шадрин А.Ю., Хомяков Ю.С. // Радиохимия. 2022. Т. 63, № 1. С. 53–59.
7. Звир Е.А., Крюков Ф.Н., Гринь П.И., Никитин О.Н., Кузьмин С.В., Мальцева Е.Б., Гильмутдинов И. Ф., Федосеев А.Е., Бутылин А.С. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2018. С. 91–93.
8. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Баранов А.Ю. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 66–72.
9. Хамдеев М.И., Ерин Е.А. Патент RU 2766226 С2. 10.02.2022
10. Arai Y., Maeda A., Shiozawa K., Ohmichi T. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 210. P. 161–163.
11. Kleykamp H., Paschoal J.O., Pejsa R., Thümmeler F. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 426–433.
12. Kleykamp H. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131. P. 221–443.
13. Nevolin I., Andreadi N., Petrov V., Shiryayev A., Yapaskurt V., Shatalova T., Kulyukhin S. // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 568. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153885>
14. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
15. Usami T., Tsukada T., Inoue T., Moriya N., Hamada T., Serrano Purroy D., Malbeck R., Glatz J.P. // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 302. P. 130–135.