

УДК 621.039.72
© 2007

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

*С.И. Ровный, П.П. Шевцев
Россия, г. Озерск, ФГУП "ПО "Маяк"*

Анализируя особенности технологических процессов, положенных в основу действующих в настоящее время заводов по регенерации отработавшего ядерного топлива (PUREX-процесс), рассмотрены и обобщены некоторые тенденции в научных разработках и поисках оптимальных технологических схем выделения и очистки урана и плутония.

Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с развитием атомной промышленности в нашей стране и переходом от военного производства к гражданской ядерной энергетике позволяет комплексно решать проблему обращения с ОЯТ в рамках замкнутого топливного цикла (ЯТЦ). О приверженности стратегии регенерации ОЯТ наряду с Россией заявили такие страны как Франция, Великобритания, Япония, Индия и Китай [1–6].

Современное состояние и уровень развития радиохимической технологии переработки ОЯТ энергетических реакторов отражают технологии, которые приняты на действующих крупных радиохимических заводах: UP 3 и UP 2 800 (Франция), Thorp (Великобритания), сданных в эксплуатацию в 90-х гг. прошлого столетия и РТ-1 в России – в 1977 г. В основе технологии выделения и очистки целевых компонентов на этих заводах, так же, как и на строящихся, лежит трехцикличный PUREX-процесс.

Структурно каждый завод состоит из нескольких отделений:

- отделение приема и хранения ОЯТ;
- отделение подготовки ОЯТ к переработке;
- отделение резки-растворения и подготовки раствора топлива к экстракционной переработке;

- отделения экстракционной очистки урана и плутония от продуктов деления и разделения между собой (I цикл PUREX-процесса);
- аффинажные отделения для окончательной очистки урановых и плутониевых продуктов;
- отделения концентрирования уранового и плутониевого продуктов и их оксалатного осаждения с прокаливанием;
- разнообразные установки для обработки газообразных, жидких и твердых РАО.

Несмотря на структурное сходство заводов в целом, их технологии не тождественны и различаются присущими им конкретными условиями проведения отдельных операций.

Представляет интерес сопоставить характеристики используемых на этих заводах технологических процессов, что позволит выявить сходство и различия в технологии заводов и сделать некоторые выводы о путях совершенствования технологии переработки ОЯТ (табл. 1, 2).

Наибольшая реальная производительность заводов по переработке оксидного ОЯТ – 800 т/год была достигнута на заводах Франции на мысе Аг. Эта производительность определяется объемами ОЯТ, передаваемого на переработку по контрактам, и превышает возможности ядерной энергетике по рециклированию выделяемого при переработке плутония, что требует создания безопасных и охраняемых хранилищ

Таблица 1

Общие сведения о заводах

Страна и завод	Дата выпуска		Производительность, (проектная) т/год	Характеристика топлива			Затраты	Готовые продукты
	проектная	реальная		Реактор	Состав	Глубина выгорания ГВт·сут/т U		
Россия РТ-1 I очередь III очередь	1976 1988	– –	60–70 (400), в том числе 200 по ОЯТ ВВЭР-440	ВВЭР-440, РБН, исследова- тельные, транс- портные	UO ₂ , MOX и другое	Большой диапазон	–	PuO ₂ , UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NpO ₂ , MOX для БН Разнообразный ассортимент продуктов
Франция UP 3 UP 2 800	1989 1994	1990 1994	800 800	PWR, BWR PWR	UO ₂ UO ₂ , MOX	33–50	~8,2 млрд. долл.	PuO ₂ , UO ₂ (NO ₃) ₂
Великобри- тания Thorp	1992	1995	700 (1200)	AGR, PWR	UO ₂	–	~3–4 млрд. долл.	PuO ₂ , UO ₃
Япония TRP RRP	1977 1997– 2000	1981 2003	90(210) 0,7 т/сут (800) 4,8 т/сут	ATR, LWR LWR	UO ₂ , MOX UO ₂	– 45 (средняя)	– 1,88·10 ⁹ иен 4,5–5,2 млрд. долл.	– (Pu, U)O ₂ , UO ₃

плутониевого продукта. Большая производи-
тельность – 1200 т/год была заложена в проект
завода Thorp, однако она была уменьшена до
900 т/год, а реально не превысит 600–700 т/год.
Производительность 800 т/год характерна для
заводов, на которые централизованно из разных
регионов страны или зарубежных стран посту-
пает ОЯТ на переработку.

В России на настоящий момент регенера-
цией ОЯТ занимается единственный завод РТ-1,
входящий в структуру ФГУП “ПО “Маяк”.
Введение в строй такого завода обеспечило пе-
реработку ОЯТ реакторов ВВЭР-440, БН-350,
БН-600, а также транспортных и исследова-
тельских реакторов. Таким образом, благодаря
работе завода обеспечено эффективное замыка-
ние топливного цикла по “вторичному” урану

– через смешение низкообогащенного урана
твэлов ВВЭР и урана повышенных степеней
обогащения других облученных материалов.

Общая схема переработки ОЯТ на заводе
РТ-1 показана на рис. 1.

Все действующие заводы по переработке
ОЯТ оборудованы бассейнами-хранилищами
большой вместимости. Исключением являются
заводы в Индии, где небольшие перерабаты-
вающие заводы (100 т/год) максимально при-
ближены к ядерным реакторам, что исключает
необходимость дальних перевозок ОЯТ и созда-
ния больших бассейнов-хранилищ.

В долгосрочной программе такой подход
рассматривает и Япония, считая рациональным
строительство на близком расстоянии друг от
друга реакторов PWR, BWR и РБН, обслужи-

Таблица 2

Общая характеристика технологии переработки ОЯТ

Завод	Вместимость хранилища ОЯТ, т	Подготовительные операции			PUREX-процесс*		Аффинажные операции	
		Резка	Растворение	Осветление	Число циклов	Восстановитель	U-ветка	Pu-ветка
РТ-1	–	Три линии для разного ОЯТ	Периодическое	Фильтрация с флокулянтom и фильтрующим материалом	3	U(IV) с гидразином и комплексоном при низкой кислотности	1 цикл	1 цикл
UP 3 UP 2 800	14400 (бассейны)	ТВС PWR и BWR в горизонтальном положении	Непрерывное во вращающемся кольцеобразном аппарате	Центрифугирование	3	U(IV) с гидразином при повышенной кислотности	1 цикл с очисткой от Np	1 цикл, восстановитель гидроксилламин
Thorp	10000 (бассейны)	Три блока резки с суммарной мощностью 5 т/сут	Периодическое	То же	3	То же	1 цикл с 20%-ным ТБФ	1 цикл с 30%-ным ТБФ
TRP	140 (бассейн)	–	То же	Фильтрация	4 (2 совместных)	То же	1 цикл, силикагелевая очистка	1 цикл
RRP	3000 бассейны (3x1000)	Агрегат резки с двумя магазинами	Непрерывное	Центрифугирование	3	То же	1 цикл	1 цикл

Примечание. * Экстрагентом в PUREX-процессе служит 30%-ный ТБФ в легком углеводном разбавителе.

вающих их заводов по переработке ОЯТ и изготовлению нового топлива.

Каждый завод предусматривает переработку ТВС нескольких типоразмеров от разных реакторов, различающихся глубиной выгорания. Наиболее разнообразное топливо поступает на завод РТ-1. Технология обращения с ним при извлечении из бассейна-хранилища следующая.

Из хранилища ТВС извлекают за концевики захватами, комплектуют в вертикальном контейнере и передают в отделение подготовки и резки. Сначала сборки фиксируют в кантователе и передают на установку отрезки концевиков. После их отрезки активные части

сборок режут в агрегате резки периодического действия двумя вертикальными пресс-формами. Шаг подачи ТВС под ножи можно регулировать. Смесь частиц UO₂ и конструкционного материала через тракт загрузки сыпается в аппарат-растворитель периодического действия кольцевого типа.

На зарубежных заводах, как правило, имеется специальный узел для отрезки хвостовиков отборок ОЯТ реакторов PWR, BWR.

Резку топлива производят при горизонтальном закрепленииборок на столе, при этом сборки разных размеров поступают или в отдельные линии резки (UP 3), или на оборудованные специальными магазинами с за-

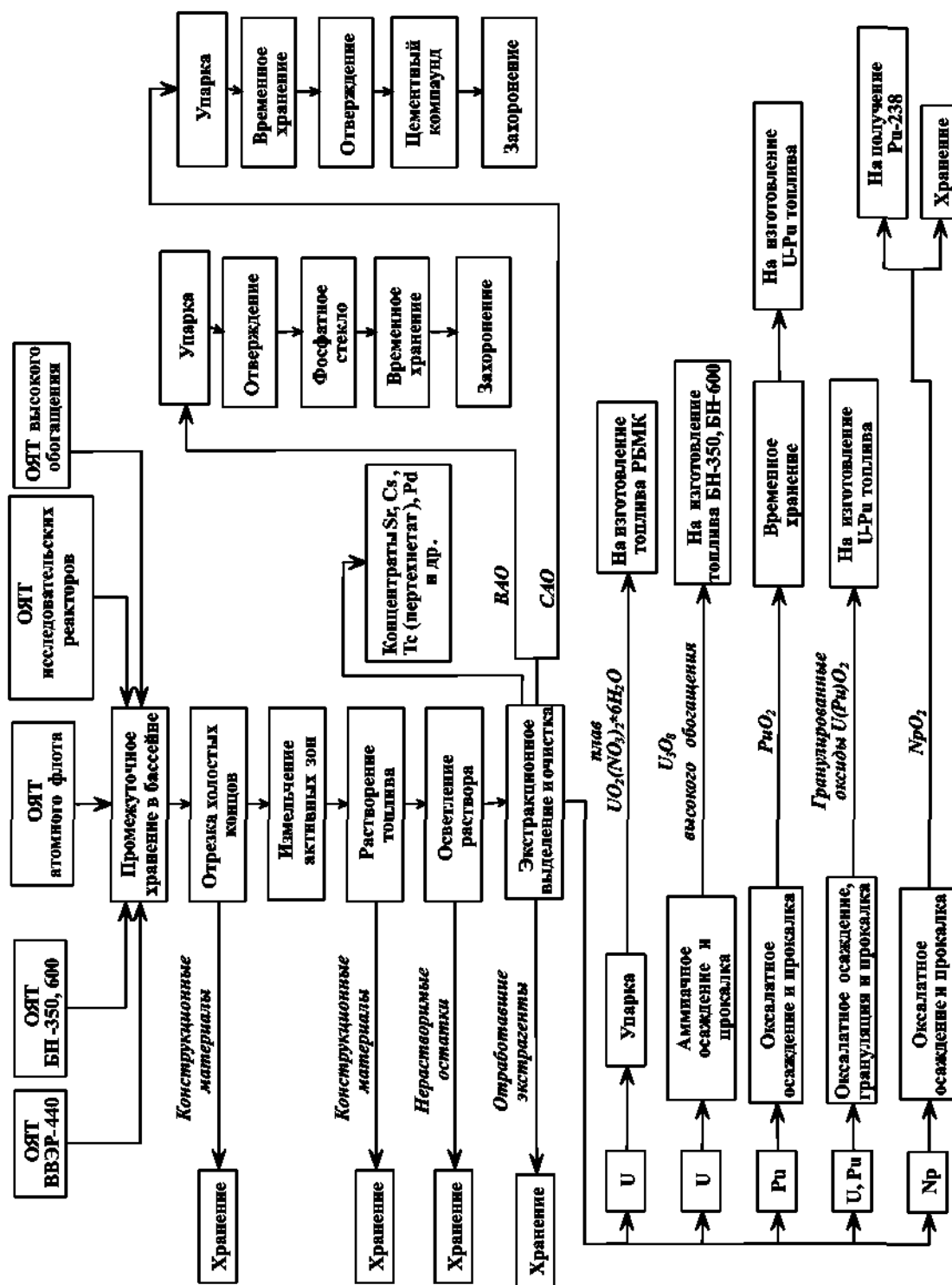


Рис. 1. Общая блок-схема технологии переработки ОЯТ ВВЭР-440 завода РТ-1

жимами для каждого типа перерабатываемого топлива столы (Thorp, RRP). Узел с агрегатом резки дублируется для обеспечения бесперебойной и равномерной работы отделения резки и одновременного проведения ремонтных работ, например, замены режущего полотна. Оборудование, как правило, имеет модульную структуру, позволяющую проводить быструю замену отдельных блоков при ремонте.

Хвостовики и выщелоченные оболочки из аппарата-растворителя после промывок затаривают в контейнеры и цементируют. Прогрессивным является решение фирмы COGEMA ввести в схему установку прессования этих отходов, что позволило сократить их объем в 4 раза. Следующим шагом по пути сокращения металлических отходов будет переплавка скрапа из циркония и нержавеющей стали с глубокой очисткой металлов от продуктов деления.

Растворение отрезков ОЯТ производят либо непрерывно (UP 2 800, UP 3, RRP), либо периодически (Thorp, PT-1). Ядерная безопасность узла растворения обеспечивается либо геометрией аппаратов (PT-1, UP 2 800, UP 3, RRP), либо введением в раствор азотной кислоты гадолиния (Thorp, PT-1).

Полученный раствор топлива содержит до 1 г/л высокодисперсных частиц с размерами от 0,2 до 5 мкм. В состав взвесей входят графит, кремниевая кислота, продукты коррозии и по мере возрастания глубины выгорания топлива (выше 20 ГВт-сут/т) увеличивается доля продуктов деления.

Осветление растворов топлива на заводах постройки 70-х гг. проводят фильтрованием на пульсационных фильтрах (PT-1, TRP) (табл. 2). Зарубежные заводы, сданные в эксплуатацию в 90-е гг. прошлого столетия, используют на этой операции подвесные центрифуги маятникового типа (UP 2 800, UP 3, Thorp).

В табл. 3–5 приведены сравнительные данные как по оборудованию, установленному в основных производствах заводов, так и по характеристикам некоторых стадий технологического процесса, включая I цикл экстракционной переработки растворов.

В технологии газоочистки для предотвращения "размазывания" йода по технологическим потокам предусмотрена операция

его отдувки из раствора оксидами азота (UP 3, UP 2 800, RRP).

Наиболее сложной и многоаппаратной из систем газоочистки является газоочистка узла растворения, которая включает несколько обязательных для каждого завода операций:

- улавливание пыли;
- конденсацию азотной кислоты с ее возвратом в процесс;
- поглощение водой или слабой HNO_3 оксидов азота;
- поглощение ^{129}I и ^{14}C в содощелочном скруббере;
- фильтрацию газового потока через высокоэффективные фильтры аэрозолей.

На большинстве заводов установлены также твердые серебросодежащие фильтры для улавливания органических соединений йода. Извлечение Kг и Хе предполагается только на RRP, несмотря на то, что многие страны изучают процессы улавливания Kг и Хе и их иммобилизации в стабильные матрицы.

Все современные заводы для извлечения и очистки урана и плутония используют 3-цикличный PUREX-процесс: два совместных с разделением урана и плутония во втором цикле и по одному аффинажному циклу в урановой и плутониевой ветках. На заводе TRP аффинажной урановой цикл дополнен операцией доочистки на силикагеле. Оборудование, установленное на первом и аффинажных экстракционных циклах, представлено в табл. 3.

Принятию 3-циклического процесса предшествовал большой объем исследований, проведенных специалистами разных стран. Были изучены:

- механизмы экстракции и соэкстракции примесных элементов со сложным химическим поведением (Ru, Zr, Np, Tc и др.) и влияние их на операции экстракции/реэкстракции урана и плутония;
- оптимизация режимов проведения экстракционных циклов по кислотности, температуре, соотношению потоков фаз, выбору восстановителей и непрерывной фазы;
- созданы математические модели процессов экстракции-промывки-реэкстракции и др.

В 3-циклическом PUREX-процессе первый цикл существенно усложнился вследствие введения промывок экстрактов, рафинатов и

Таблица 3

Оборудование, установленное в основных отделениях заводов

Завод	Операции								
	Первый цикл						Аффинажные экстракционные циклы		
	Растворение	Осветление	Экстракция	Промывка	Реэкстракция Pu	Реэкстракция U	Pu	U	
РТ-1	Аппарат периодического действия ядерно-безопасной геометрии	Металлокерамические фильтры с перлитом, насыпные фильтры	Смесители-отстойники во всех циклах						
UP 3, UP 2 800	Непрерывно вращающийся аппарат в форме колеса с 12 корзинами, погруженными в циркониевый бак ядерно-безопасной геометрии	Подвесные маятниковые центрифуги марки ДРС 900	Шесть пульсационных кольцевых и цилиндрических колонн и четыре смесителя-отстойника			Смесители-отстойники	Цилиндрические колонны	Смесители-отстойники	
Thop	Три аппарата периодического действия с корзиной на 1,7 т ОЯТ	Две центрифуги подвесного типа периодического действия	Шесть пульсационных колонн			Смесители-отстойники	Пульсационные колонны	Смесители-отстойники	
			Одна	Две	Три, включая промывку реэкстракта Pu				
TRP	Аппарат периодического действия	Две параллельные системы фильтрации	Смесители-отстойники во всех циклах						
RRP	Непрерывно действующий вращающийся аппарат	Центрифуги	Пульсационные, кольцевые и цилиндрические колонны					Смесители-отстойники	

реэкстрактов, необходимость которых обусловлена соэкстракцией с U и Pu значительного количества Tc, Np, Zr, Th и других радионуклидов, которое увеличивается с ростом глубины выгорания топлива. Так, технологическая схема первого цикла завода UP 2 800, модернизация которой проводилась вплоть до 1995 г., включает следующие операции:

– промывку экстракта U и Pu раствором HNO_3 с концентрацией 2 моль/л при 30 °С от Zr, Mo и других захваченных продуктов деления и ТПЭ во второй кольцевой колонне;

– промывку экстракта U и Pu при 30 °С от Tc и Th растворами HNO_3 с концентрацией 10 и 1,5 моль/л, соответственно;

– промывку рафината первого цикла разбавителем для удаления следов экстрагента и предотвращения осложнений на операции упаривания ВАО;

– дополнительную экстракцию U и Pu из технециевого реэкстракта и направление экстракта в первую колонну;

– промывку технециевого реэкстракта разбавителем;

Таблица 4

Система газоочистки аппарата-растворителя

Завод	Очистка от:					Дополнительные аппараты
	оксидов азота	йода	аэрозолей	углерода-14	криптона-85	
РТ-1	Колонны, орошаемые водой	Сорбционные колонны с силикагелем, пропитанным $AgNO_3$	Мультициклоны, фильтры грубой и тонкой очистки	–	–	Дефлегматоры
UP3, UP 2 800	Рекомбинационные колонны	Скруббер с содощелочным раствором, цеолитовыми Ag-фильтрами	Фильтры	Скруббер с содощелочным раствором	Не предусмотрена	Конденсатор HNO_3
RRP TRP	Абсорбционная колонна	Твердые серебро-содержащие сорбенты	Фильтры	Поглотители $^{14}CO_2$	Не предусмотрена	Конденсатор HNO_3 , каплеотбойник
Thorp	Абсорбционные колонны	Скруббер с содощелочным раствором	Фильтры	Скруббер с содощелочным раствором с осаждением $Ba^{14}CO_3$	Не предусмотрена	Конденсатор HNO_3

Таблица 5

Характеристики первого цикла экстракции

Завод	Экстрагируемые элементы в первой колонне НА	Промывка экстракта	Промывка или переработка рафината первого цикла	Дополнительная экстракция урана из реэкстракта плутония	Промывка реэкстракта плутония или другие операции	Дополнительная очистка экстракта U от	Другие операции
РТ-1	U, Pu, Th, Tc, Np (Zr)	От Zr, Mo, ТПЭ, РЗЭ (Tc) (Th, Np)	Фракционирование ВАО с выделением Cs, Sr и др.	Нет	Реэкстракт, содержащий Np, Tc (Th) обрабатывают для стабилизации Pu(VI) и Np(IV)	Pu во втором цикле	Разделение Pu и Np во втором цикле с использованием корректировки валентности
UP 2 800 UP3	U, Pu, Tc, Np (Zr)	От Zr, Mo, Tc, Th	Разбавителем	Да	Разбавителем	Pu в специальном аппарате	Извлечение экстрагентом U и Pu из технециевого реэкстракта и промывка последнего разбавителем
Thorp	U, Pu, Tc (Np)	Частично от Tc, ТПЭ и продуктов деления	Паром	Да	Разбавителем	Pu в аппарате "Pu-барьер"	–
RRP	Аналогично заводу UP 2 800						

– восстановительную реэкстракцию Pu при 30 °С раствором, содержащим в качестве восстановителя U(IV), стабилизированный гидразином;

– дополнительную реэкстракцию Pu из экстракта U (“плутониевый барьер”);

– дополнительную экстракцию урана и нептуния из реэкстракта плутония и промывку реэкстракта разбавителем.

Для французских заводов характерно наличие двух отдельно циркулирующих потоков HNO₃ с разной концентрацией трития.

Специальная операция сильнокислотной реэкстракции Tc, удаляющая его из экстракта U и Pu примерно на 85 %, позволяет провести восстановительную реэкстракцию Pu при повышенной кислотности, вследствие чего Np практически полностью остается с ураном, и разделение их происходит во втором урановом цикле. Технециевый реэкстракт направляют на упаривание вместе с рафинатом первого цикла. Завод Thorp не имеет специальной операции вымывания и локализации Tc, поэтому Tc и вместе с ним Np “размазываются” между технологическими потоками. Если Np затем извлекается из промывных растворов и рафинатов на установке EARP, то Tc частично попадает со сбросами в море со всеми негативными последствиями.

Технологической схемой завода PT-1 предусматривается экстракция Th, Np и Tc совместно с U и Pu с последующей реэкстракцией Pu, Np и Tc в один поток. Особенностью этой схемы является введение специального цикла разделения Pu и Np, в котором необходимо для стабилизации экстрагируемого валентного состояния нептуния вводить достаточно большие количества Fe(II) с комплексом, что усложняет процесс упаривания рафинатов аффинажного цикла.

Совершенствование структуры первого цикла экстракции и PUREX-процесса в целом происходит по пути увеличения числа элементов, выделяемых в отдельные технологические потоки. Эта тенденция прослеживается в разработках многих стран (Франция, Япония, Индия, Россия), занимающихся проблемой фракционирования рафината первого цикла. Однако на зарубежных заводах отмывку отдельных радионуклидов уже на начальных стадиях выделения

и очистки урана и плутония производят только в целях повышения эффективности этих процессов. В конечном же счете, все фракции (кроме U и Pu) объединяют и обрабатывают в общем потоке отходов U только на российском заводе PT-1 нептуний рассматривают как целевой продукт, а из ВАО выделяют отдельную фракцию Cs-Sr. Технология PT-1 готова также к извлечению из ВАО фракций ППЭ и РЗЭ, как только в этом появится практическая необходимость.

Радиохимические заводы существенно различаются по выпускаемой продукции (табл. 2). На французских заводах получают PuO₂ и UO₂(NO₃)₂, в Великобритании готовыми продуктами являются PuO₂ и UO₂, в Японии на RRP будут выпускать UO₂ и смешанный оксид (Pu, U)O₂. Наибольший ассортимент продуктов выпускает завод PT-1.

Получение оксидов U и Pu из нитратных солей на заводе осуществляется:

– осаждением оксалата плутония с последующими фильтрацией, сушкой и прокаливанием осадка (UP, Thorp, PT-1);

– упариванием UO₂(NO₃)₂ до концентрации 1000 г/л (при пониженном давлении и температуре около 85 °С на заводе Thorp) с последующей термической денитрацией (Thorp, RRP, PT-1).

Внутрицикловую очистку экстрагента проводят с помощью содощелочных промывок. На заводах UP 2 800, UP 3 и RRP промывки экстрагента дополняют операцией глубокой очистки экстрагента методом дистилляции при пониженном давлении.

Большое внимание на заводах уделяется сокращению объемов и номенклатуры отходов среднего и низкого уровней активности, для чего применяют тщательную сортировку по химическому и радиохимическому составу с контролем уровня активности с последующим переводом отходов либо в категорию нерадиоактивных, либо в категорию с более низким уровнем активности (UP 2 800, UP 3, Thorp). В качестве способов концентрирования жидких САО используют упаривание с переводом конденсата в НАО, а кубовые остатки либо цементируют, либо присоединяют к ВАО для остекловывания (UP 2 800, UP 3, Thorp, PT-1).

Гораздо большее число процессов применяют для концентрирования НАО: упари-

вание, соосаждение, сорбцию, мембранные технологии. В качестве матриц для отверждения САО и НАО за рубежом используют, в основном, цементы, составу которых уделяют большое внимание. Ранее в России, как и TRP, предполагалось кроме цементов использовать и битумные композиции. Но после инцидентов с возгоранием битума на ряде установок в России отказались от операций битумирования.

Таким образом, технология современных заводов обеспечивает достаточно высокую эффективность извлечения U и Pu (99,9 %) из ОЯТ и их очистку, что создает основу для рецикла выделенных трансурановых элементов и снижает их содержание в ВАО до приемлемого уровня, обеспечивающего их длительное хранение и последующее геологическое захоронение.

Однако, используемая в настоящее время PUREX-технология переработки ОЯТ при всех ее несомненных достоинствах обладает рядом очевидных недостатков, среди которых следует отметить:

- техническую сложность ее реализации;
- использование большого количества часто дорогих реагентов, неустойчивых в радиационных полях;
- образование значительного количества жидких высокоактивных отходов (ВАО);
- очень высокую стоимость;
- сложные системы обеспечения безопасности многофункциональной технологической схемы;
- принципиальную возможность нарушения режима нераспространения ядерных материалов.

Возможной альтернативой PUREX-технологии считаются так называемые “сухие” (пирохимические) технологии. Однако, все они

не вышли за рамки стендовых испытаний и требуют полномасштабной проверки на реальных системах как по отработке параметров процесса, так и методом утилизации образующихся РАО.

Эта тема требует отдельного дискуссионного обсуждения и не входит в рамки данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка отработавшего ядерного топлива АЭС и жидких радиоактивных отходов на ПО “Маяк” / Ю.В. Глаголенко, Е.Г. Дзекун, Г.М. Медведев, С.И. Ровный, В.П. Уфимцев, Б.С. Захаркин // Атомная энергия, 1997. – Т. 83, вып. 6. – С. 446–452.
2. Переработка отработавшего ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы / Ю.В. Глаголенко, Е.Г. Дзекун, С.И. Ровный, В.К. Сажнов, В.П. Уфимцев, В.С. Брошевицкий, Г.А. Лаптев, В.И. Основин, Б.С. Захаркин, В.С. Смелов, Б.В. Никипелов // Вопросы радиационной безопасности, 1997. – № 2. – С. 3–12.
3. Ядерный топливный цикл во Франции / В.В. Ершов, С.И. Ровный // Атомная техника за рубежом, 2000. – № 9. – С. 3.
4. Сивинцев Ю.В. Ядерная энергетика в Японии // Атомная техника за рубежом. – 2000. – № 4. – С. 12–16.
5. Ямаха Х. Проблемы ядерного топливного цикла // Атомная техника за рубежом. – 2007. – № 2. – С. 17–20.
6. Калмыкова Е.С., Хлебопрос Р.Г. Геоэкология: переработка отработанного ядерного топлива в России // Инженерная экология. – 2006. – № 6. – С. 2–18.