

УДК 621.039.54

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(ПАР)}$ ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА УРАНА

Аксютин Павел Викторович¹,
aksutin.zgr@gmail.com

Дьяченко Антон Сергеевич¹,
sage200624@gmail.com

Жабин Андрей Юрьевич¹,
zhabinchemical@mail.ru

Жерин Иван Игнатьевич²,
gerinii@tpu.ru

¹ Горно-химический комбинат,
Россия, 662972, г. Железногорск, ул. Ленина, 53.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обоснована целесообразностью создания благоприятных условий при проведении термохимической обработки топливных фрагментов с целью обеспечения одновременной трансформации керамического топлива в порошкообразный материал и полного высвобождения продукта реакции из оболочки, а также удаления из топливной композиции перед гидроталлургическими операциями летучих продуктов деления (третий, иод-129, углерод-14, радиоактивные благородные газы).

Цель: определить основные технологические параметры процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, пригодной для использования на операции термохимической обработки фрагментов оболочечного топлива на основе диоксида урана керамического качества.

Объекты: раствор смеси азотной и щавелевой кислот, окислительная смесь $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, образец необлученного твэл на основе диоксида урана.

Методы: экспериментальные исследования, кондуктометрическое и потенциометрическое титрование, гравиметрический и рентгенофазовый анализ, морфологические исследования, газовая хроматография.

Результаты. Исследованы основные физико-химические закономерности процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки топлива на основе диоксида урана. Установлено, что при пропускании раствора смеси кислот (азотная кислота – 380 г/л, щавелевая кислота – 80 г/л) со скоростью 5 колон. об./час через слой катализатора $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ при температуре 368–373 К происходит образование газового потока, содержащего 26 об. % диоксида азота, 20 об. % монооксида азота, 44 об. % диоксида углерода, 10 об. % паров воды. Доокисление монооксида азота и каталитическую активацию полученного газового потока предпочтительно проводить на насадке $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ при температуре 413 К и соотношении высоты насадочного слоя к диаметру колонны 5:1, в результате чего полученная окислительная смесь соответствует следующему составу: 41 об. % диоксида азота, 6 об. % монооксида азота, 42 об. % диоксида углерода, 6 об. % паров воды, 5 об. % кислорода. Показана принципиальная возможность трансформации керамического топлива на основе необлученного диоксида урана, заключенного в циркониевую оболочку, в порошкообразный октаоксид триурана с использованием в качестве окислителя каталитически активированной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$. Получен порошкообразный материал, полностью отделенный от циркониевой оболочки, который по результатам рентгенофазового и гравиметрического анализа (соотношение $O/U=2,67$) соответствовал формуле U_3O_8 .

Ключевые слова:

Смесь азотной и щавелевой кислот, каталитическое разложение, окислительная смесь, каталитически активная насадка, керамическое топливо, порошкообразный материал.

Введение

Одним из перспективных путей усовершенствования технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является проведение перед гидроталлургическими операциями предварительной термохимической обработки фрагментов топлива в окислительной атмосфере. В результате окислительного процесса происходит трансформация керамического топлива в порошкообразное состояние и отделение его от оболочки, а также удаление летучих продуктов деления в газовую фазу [1]. Как правило, в

качестве окислителя используют кислород как в чистом виде, так и в смеси с другими газами-окислителями, например, с диоксидом азота.

Использование в качестве дополнительного окислителя диоксида азота позволяет интенсифицировать процесс трансформации керамического топлива в порошкообразный материал, а образующийся в результате реакции монооксид азота при обратной диффузии с реакционной поверхностью в объем газовой фазы диспергирует материал и предотвращает его спекание, а также открывает доступ окислительной смеси к «свежей» поверхности топлива.

В литературе [2–5] описаны способы термохимической обработки фрагментов оболочечного топлива на основе диоксида урана керамического качества с использованием в качестве окислителя смеси диоксида азота и кислорода. Получение окислительной смеси проводят путем диссоциации жидкого тетраоксида азота при температуре выше 295,4 К с образованием газообразного диоксида азота, который смешивают с потоком кислорода. Полученную газовую смесь используют в качестве окислителя на операции термохимической обработки ОЯТ. Данный способ подготовки окислительной смеси технически сложен для реализации в промышленном масштабе в связи с невозможностью формирования устойчивого потока питания, а также с необходимостью постоянной стабилизации концентрации окислительных агентов в газовой фазе и применения специализированного газосмесительного оборудования.

Использование окислительной смеси с несколькими окислителями (O_2 и NO_2), а также включение в состав реакционной системы диоксида углерода и паров воды позволяет повысить скорость трансформации керамического топлива на основе диоксида урана и интенсивность отделения летучих продуктов деления (тригий, углерод-14, иод-129, инертные газы) без возгонки других компонентов ОЯТ [6]. Поэтому весьма актуальной является разработка простого и универсального способа получения многокомпонентной газовой смеси, состоящей из нескольких окислительных агентов, карбонирующего компонента для связывания цезия-137, а также паров воды, катализирующих процесс окисления диоксида урана.

Известен [7] способ получения газовой смеси, основанный на окислительно-восстановительной реакции взаимодействия уксусной и азотной кислот, в результате которой происходит образование диоксида азота, диоксида углерода, монооксида углерода и паров воды. Однако данный способ имеет существенный недостаток – получение в качестве газообразного продукта реакции ядовитого монооксида углерода, требующего при обращении с ним повышенных мер безопасности. Другой недостаток способа – использование уксусной кислоты, попадание которой на последующие гидрометаллургические операции приведет к дополнительным сложностям при ведении технологического процесса, в том числе к увеличению нагрузки на систему газоочистки.

Практический интерес представляет процесс разложения раствора смеси азотной и щавелевой кислот на каталитически активной насадке, в результате которого происходит образование газовой смеси, одновременно состоящей из оксидов азота, диоксида углерода и паров воды. Авторами [8] показана возможность использования газообразных продуктов реакции в качестве окислителя на операции термохимической обработки фрагментов топлива, однако в работе отсутствуют данные о технологических режимах процесса получения окислительной смеси.

В ходе проведения поисковых исследований [9] установлено, что наиболее приемлемое соотношение оксидов азота ($NO_2:NO$) в окислительной смеси для

термохимической обработки фрагментов топлива, составляет (7–6,5):1. Присутствие в газовом потоке небольшого количества (до 5 об. %) кислорода и паров воды ускоряет процесс трансформации керамического топлива на основе диоксида урана в порошок октаоксида триурана.

В связи с вышеизложенным целью работы являлось определение основных технологических параметров процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, пригодной для использования на операции термохимической обработки фрагментов оболочечного топлива на основе диоксида урана керамического качества.

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты

Для проведения экспериментов использовали азотную кислоту марки «ч.» по ГОСТ 4461-77, щавелевую кислоту марки «х.ч.» по ГОСТ 22180-76 и фрагменты твэл производства ПАО «НЗХК» со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000 с массовой долей урана-235 не более 0,72 мас. %.

Партию катализатора нарабатывали самостоятельно. Подготовку каталитически активной насадки $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ проводили согласно методике, представленной в работе [10]. Для синтеза каталитически активной насадки $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ использовали: хлорид циркония ТУ 6-09-3677-74, нитрат хрома (III) по ГОСТ 4471-78. В качестве каталитически активного компонента насадки использовали платину (раствор $H_2[PtCl_6]$).

В результате синтезирован материал с развитой каталитически активной поверхностью и крупностью частиц 0,8–1,2 мм (рис. 1). Массовое содержание платины в катализаторе составило 0,3–0,5 %, содержание хрома – 8–10 %, носитель – диоксид циркония.

Аналитическое сопровождение экспериментов

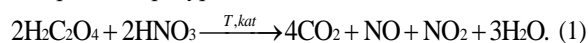
Определение содержания азотной и щавелевой кислоты в растворах выполняли методом кондуктометрического и потенциометрического титрования [11, 12]. Относительная погрешность измерений для кондуктометрического метода составляет 10 %, для потенциометрии – 8 %.

Контроль содержания компонентов в окислительной смеси осуществляли с помощью хроматографа «Газохром-2000» и газоанализатора «ВТИ-2». Относительная погрешность измерений составляет около 7 %.

Морфологические исследования структуры полученной каталитически активной насадки и определение крупности частиц катализатора проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega 3LMU.

Методика проведения экспериментов

Процесс получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ основан на реакции (1) каталитического разложения раствора смеси азотной и щавелевой кислот при температуре 363–368 К.



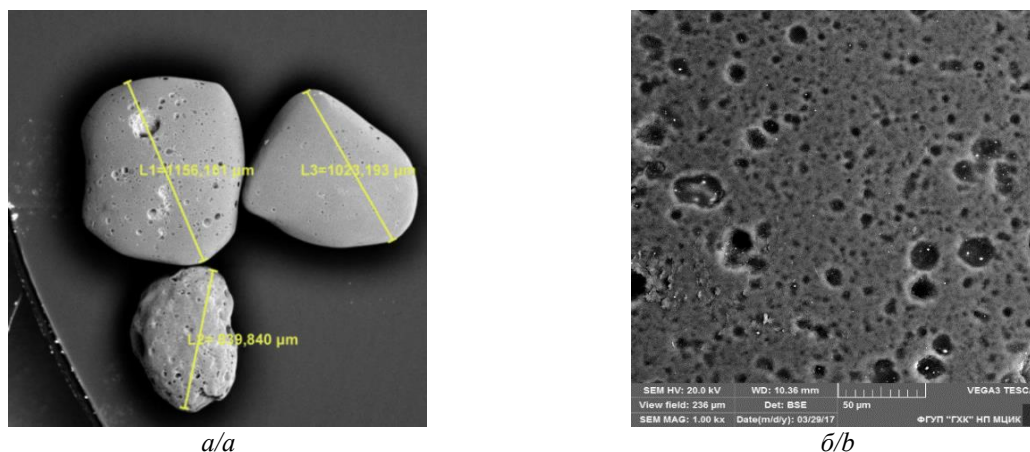


Рис. 1. Крупность (а) и поверхность (б) частиц каталитической насадки $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$
Fig. 1. Particle size (a) and particle surface (b) of $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ catalytic packing material

При различном составе раствора смеси кислот в зависимости от концентрации азотной кислоты происходит образование газового потока, состоящего из оксидов азота, диоксида углерода и паров воды. Содержание щавелевой кислоты в растворе постоянно и составляет 80 г/л, что гарантированно обеспечивает постоянный состав смеси кислот в этих условиях (отсутствует выпадение щавелевой кислоты в осадок). Известно [13], что в диапазоне концентраций азотной кислоты 90–260 г/л преобладает реакция с образованием монооксида азота, а в диапазоне 260–515 г/л – диоксида азота. Ориентировочное соотношение между оксидами азота, образующимися в результате реакции каталитического восстановления азотной кислоты, представлено на диаграмме (рис. 2). Видно, что увеличение концентрации азотной кислоты приводит к увеличению выхода диоксида азота.

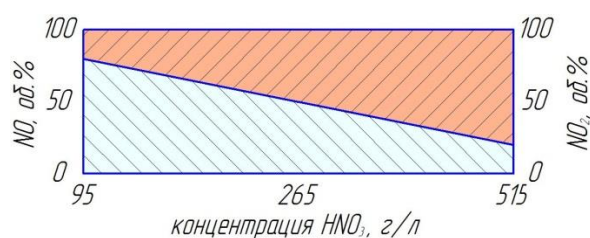
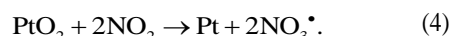
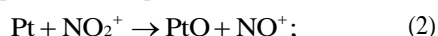


Рис. 2. Содержание оксидов азота в газовом потоке в зависимости от концентрации азотной кислоты
Fig. 2. Nitric oxides content in gas flow against nitric acid concentration

Процесс термохимической деструкции керамического топлива наиболее активно происходит при дополнительном участии сверхокисленных форм кислородных соединений азота. С целью увеличения количества окислительно-активных компонентов газовой смеси и повышения доли радикалов типа NO_3^{\cdot} и оксидов типа NO_3 , N_2O_6 полученный газовый поток дополнительно пропускали через слой каталитически активной насадки ($Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$) при температуре 403–423 К. Образование сверхокисленных форм наиболее вероятно происходит по реакциям (2)–(4) [14, 15]:



На рис. 3 представлена блок-схема экспериментальной установки получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$.

Установка функционирует следующим образом. В реактор-смеситель (1), оборудованный внешней греющей рубашкой, дозировали расчетное количество воды. Из мерника (3) самотеком в реактор-смеситель (1) подавали раствор азотной кислоты (750–900 г/л) до получения необходимой концентрации. Усреднение раствора проводили путем перемешивания содержимого реактора-смесителя (1) барботажным воздухом. Перед внесением щавелевой кислоты раствор азотной кислоты нагревали до температуры 328–333 К, после чего через загрузочное отверстие вносили щавелевую кислоту в виде сухого реагента непосредственно в реактор-смеситель (1) до получения раствора требуемых кондиций по содержанию азотной и щавелевой кислот. Полученный раствор смеси кислот перемешивали барботажным воздухом в течение 20 минут до полного усреднения раствора при температуре 328–333 К. Питающий поток смеси кислот с помощью перистальтического насоса (4) дозировали в предварительно подготовленную насадочную колонну (2).

Насадочная колонна (2) представляет собой вертикальный термостатируемый аппарат с нижней подачей раствора, имеющий зону ламинарного движения потока, зону катализа, зону газоотделения. Зона катализа отсечена сетчатыми перегородками. Приготовленный катализатор $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ засыпали через верхний загрузочный люк и уплотняли верхней сетчатой перегородкой. Соотношение высоты к диаметру зернистого слоя насадки выбирали из диапазона (7,3:1)–(10:1), который на основании данных работы [16] и предварительных поисковых экспериментов обеспечивает максимальную производительность насадочной колонны (2) и полноту расходования реагентов. Температурный режим в колонне (2) поддерживали с помощью термостата (5).

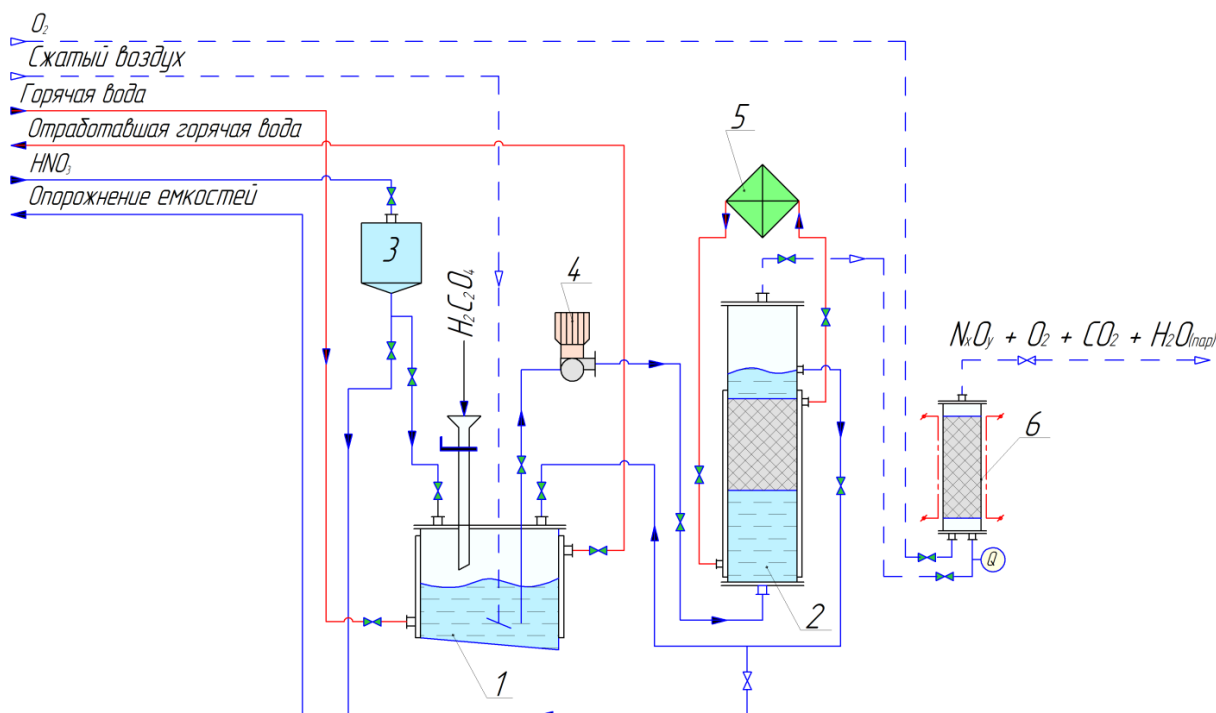


Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки получения окислительной смеси: 1 – реактор-смеситель; 2 – насадочная колонна; 3 – мерник HNO_3 ; 4 – перистальтический насос; 5 – жидкостный термостат Julabo; 6 – насадочная колонна

Fig. 3. Pilot installation flow chart for acquisition of oxidizing mixture: 1 – mixer-reactor; 2 – packed column; 3 – HNO_3 measurer; 4 – peristaltic pump; 5 – Julabo liquid thermostat; 6 – packed column

С целью увеличения концентрации NO_2 и каталитической активации получаемый газовый поток пропускали через слой каталитически активной насадки ($Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$), засыпанной в колонну (6), при температуре 403–423 К. Для этого в колонну дополнительно вводили поток кислорода в количестве 8–10 об. % от основного газового потока, образующегося в колонне (2) в результате каталитического разложения раствора смеси кислот. На выходе из колонны получали окислительную смесь $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, которую использовали для термохимической обработки фрагментов имитатора ОЯТ на основе диоксида урана.

В ходе экспериментов для определения содержания компонентов в получаемом газовом потоке ежедневно осуществляли пробоотбор смеси до и после колонны (6), выходящий водный поток с колонны (2) каждые 30 минут анализировали на остаточное содержание азотной и щавелевой кислот.

Экспериментальная установка обеспечивала производительность по окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ около 50 л/ч.

Обсуждение результатов

В ходе проведения исследований были определены основные технологические параметры процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ для термохимической обработки фрагментов оболочечного топлива на основе диоксида урана керамического качества.

Для определения влияния содержания азотной кислоты на состав газовой смеси провели серию экспериментов при различном составе питающего пото-

ка кислот, поступающего на операцию каталитического разложения. При приготовлении питающего водного потока установлено, что растворимость щавелевой кислоты в растворе азотной кислоты в температурном диапазоне от 343–368 К составляет около 8 г/100 мл азотной кислоты (независимо от концентрации азотной кислоты), при этом она слабо зависит от температуры и интенсивности перемешивания.

Состав газового потока и содержание компонентов в потоке, полученном в результате каталитического разложения смеси кислот в насадочной колонне (2), в зависимости от концентрации азотной кислоты в питающем потоке кислот, представлен на рис. 4.

Анализируя полученные экспериментальные данные (рис. 4), можно заключить, что с ростом концентрации азотной кислоты при постоянном содержании щавелевой кислоты происходит увеличение содержания диоксида азота при одновременном взаимном уменьшении количества монооксида азота в образующемся газовом потоке. Важно отметить, что содержание диоксида углерода и паров воды в газовом потоке постоянно и не зависит от концентрации азотной кислоты в исходном растворе.

Например, при пропускании через слой каталитической насадки (отношение высоты слоя к диаметру 8:1) раствора, содержащего азотной кислоты – 380 г/л, щавелевой кислоты – 80 г/л, происходит образование газового потока, содержащего 26 об. % диоксида азота, 20 об. % монооксида азота, 44 об. % диоксида углерода, 10 об. % паров воды. В данном случае при умеренном содержании азотной кислоты в исходной смеси получен газовый поток с приемлемым соотно-

шением между оксидами азота, который после дополнительной активации пригоден для использования на операции термохимической обработки фрагментированного топлива на основе диоксида урана. Объемное соотношение между поступающим в каталитическую колонну раствором и образующейся газовой фазой составляет 1:45.

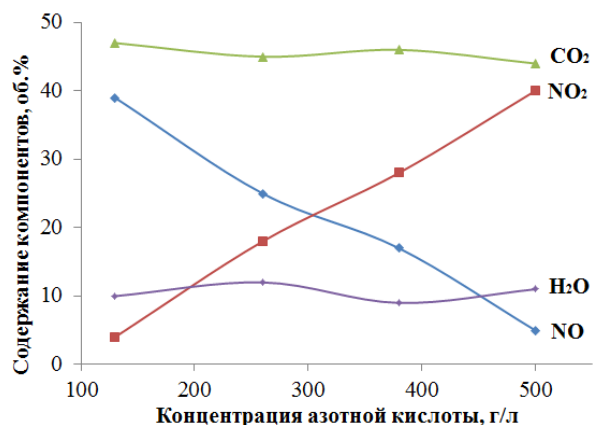


Рис. 4. Влияние содержания азотной кислоты в питающем потоке кислот на состав газового потока. Параметры процесса: содержание $H_2C_2O_4$ в питающем потоке – 80 г/л; расход питающего потока – 5 колон. об/час; $T_{процесса\ разложения} = 368\text{ K}$; каталитическая насадка – $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$; отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Fig. 4. Effect of nitric acid in supply acid stream on gas flow composition. Process parameters: $H_2C_2O_4$ content in supply stream – 80 g/l; rate of supply stream – 5 column volumes per hour; $T_{decomposition\ process} = 368\text{ K}$, catalytic packing – $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$; height of catalytic packing to column diameter (2) ratio – 8:1

Для определения влияния скорости дозирования питающего раствора и температуры процесса на полноту разложения кислот питающего потока провели серию экспериментов. По экспериментальным данным построены графические зависимости степени разложения компонентов питающего потока от скорости дозирования исходного раствора кислот при различных температурах каталитического разложения смеси кислот, которые представлены на рис. 5.

При рассмотрении экспериментальных данных (рис. 5) можно сделать вывод, что при увеличении скорости дозирования исходного потока кислот полнота разложения компонентов снижается во всем рассматриваемом температурном диапазоне. В свою очередь полнота разложения компонентов исходного раствора кислот прямо пропорциональна температуре.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что все зависимости проходят через максимум при дозировании питающего потока кислот со скоростью 5 колон. об./ч при выбранной высоте слоя активной насадки. Определено, что при температуре 368 K происходит практически полное разложение кислот. Отработавший водный поток содержал около 15 г/л азотной кислоты (~4 % от исходного содержания в смеси) и менее 1 г/л щавелевой кислоты (~1 % от исходного

содержания в смеси). Потенциально этот раствор после доукрепления до исходных кондиций можно повторно использовать для получения окислительной смеси.

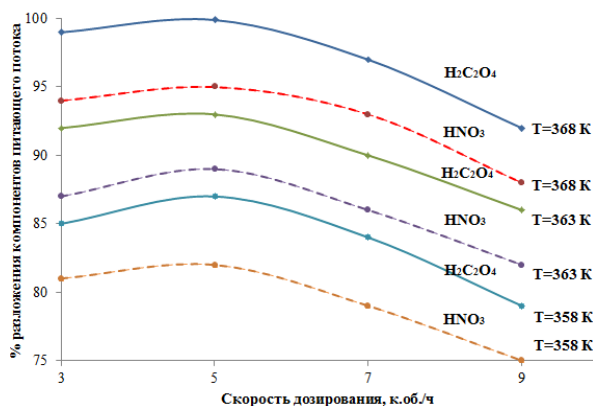


Рис. 5. Влияние скорости дозирования на степень разложения компонентов смеси кислот при различных температурах. Параметры процесса: состав смеси кислот – HNO_3 – 380 г/л; $H_2C_2O_4$ – 80 г/л; каталитическая насадка – $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$; отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1

Fig. 5. Effect of dosing rate on decomposition level of acid mixture components at different temperatures. Process parameters: acid mixture components – HNO_3 – 380 g/l; $H_2C_2O_4$ – 80 g/l; catalytic packing – $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$; height of catalytic packing to column diameter (2) ratio – 8:1

В свою очередь, при дозировании питающего потока кислот со скоростью 7 и 9 колон. об./ч не происходит полного разложения кислот, вероятно, по причине малого времени контакта раствора с каталитической насадкой (менее 7 минут). Это снижает эффективность процесса получения газового потока (объемное соотношение между поступающим в каталитическую колонну раствором и образующейся газовой фазой уменьшается). Снижение скорости дозирования менее 5 колон. об./ч нецелесообразно из-за возможности образования и конденсации в насадочной части каталитической колонны (2) азотной кислоты.

Таким образом, для обеспечения полноты превращения и достижения наибольшей концентрации диоксида азота процесс каталитического разложения смеси азотной и щавелевой кислот необходимо проводить при скорости дозирования исходного потока смеси кислот (HNO_3 – 380 г/л; $H_2C_2O_4$ – 80 г/л) равной 5 колон. об./ч и температуре 368 K.

Одними из основных компонентов газового потока, образованного в результате разложения смеси кислот на каталитически активной насадке, являются диоксид азота (около 26 об. %) и монооксид азота (до 20 об. %). Для снижения доли монооксида азота до требуемых кондиций, а также одновременного увеличения содержания диоксида азота и его сверхокисленных форм (требуемое соотношение $NO_2:NO = (7,5-6):1$) необходимо дополнительно пропустить полученный газовый поток через слой каталитически активной насадки при температуре 413 K.

С целью определения влияния высоты слоя каталитически активной насадки на полноту окисления оксидов азота в колонне (6) была проведена серия экспериментов по изучению влияния высоты слоя каталитически активной насадки $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$ на содержание NO_2 в газовой смеси; результаты экспериментов представлены на рис. 6.

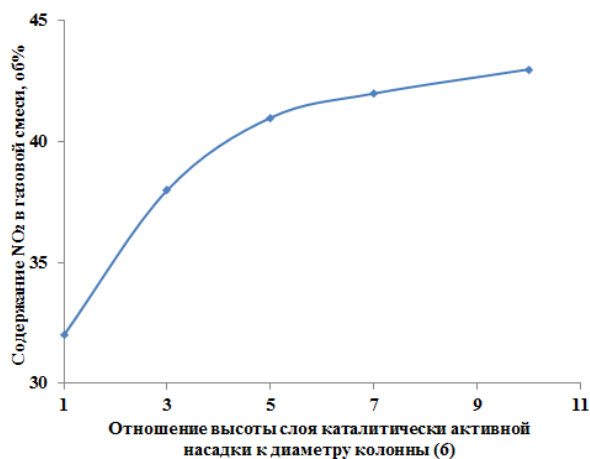


Рис. 6. Влияние высоты слоя каталитически активной насадки на содержание NO_2 в окислительной смеси. Параметры процесса: состав питающего потока кислот – HNO_3 – 380 г/л; $H_2C_2O_4$ – 80 г/л; расход питающего потока кислот – 5 колон. об/ч; $T_{процесса\ разлож-я}$ = 368 К; отношение высоты каталитической насадки к диаметру колонны (2) – 8:1; состав газового потока на операцию доокисления (об. %): NO_2 – 26; NO – 20; H_2O – 11; CO_2 – 43; $T_{процесса\ доокис-я}$ = 413 К; каталитическая насадка – $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$

Fig. 6. Effect of height catalytically active packing on NO_2 content in oxidizing mixture. Process parameters: composition of acid supply stream – HNO_3 – 380 g/l; $H_2C_2O_4$ – 80 g/l; rate of supply acid stream – 5 column volumes per hour; $T_{decomposition\ process}$ = 368 K; height of catalytic packing to column diameter (2) – 8:1; gas flow composition used for full oxidation procedure (vol. %) – NO_2 – 26; NO – 20; H_2O – 11; CO_2 – 43; $T_{decomposition\ process}$ = 413 K, catalytic packing – $Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$

Из графической зависимости, представленной на рис. 6, видно, что на начальном этапе с увеличением высоты слоя каталитически активной насадки растет доля диоксида азота в выходящем газовом потоке. Однако после достижения определенного значения количество диоксида азота в выходящем газовом потоке практически не зависит от высоты насадочной части колонны (6).

Анализ экспериментальных данных (рис. 6) показывает, что процесс окисления NO и каталитической активации газообразных продуктов (NO_2 ; NO ; H_2O ; CO_2), полученных в результате разложения раствора смеси кислот, наиболее целесообразно проводить при соотношении высоты слоя каталитически активной насадки к диаметру колонны (5:1)–(7:1). В этом случае происходит увеличение содержания диоксида азота (в том числе образование сверхокисленных форм и паров азотной кислоты) в газовой смеси при-

мерно на 60 %. Дальнейшее увеличение высоты слоя не приводит к значительному увеличению доли диоксида азота в окислительной смеси. Содержание монооксида азота в окислительной смеси в данных условиях составляет не более 6 %.

Окислительную смесь $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, полученную при каталитическом взаимодействии азотной и щавелевой кислот с последующим окислением газообразных продуктов реакции на каталитически активной насадке (технологические параметры процесса получения окислительной смеси представлены в таблице), использовали на операции термохимической обработки образцов твэл со свежим (необлученным) ядерным топливом типа ВВЭР-1000.

Таблица. Технологические параметры процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$

Table. Technological parameters of producing $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(steam)}$ oxidizing mixture

Технологический параметр Technological parameter	Значение Description
Состав питающего потока кислот Composition of supply acid stream	HNO_3 – 380 г/л; $H_2C_2O_4$ – 80 г/л HNO_3 – 380 g/l; $H_2C_2O_4$ – 80 g/l
Расход питающего потока Rate of supply stream	5 колон. об/ч 5 column volumes per hour
Температура процесса разложения Temperature of decomposition process	368–372 К
Материал каталитически активной насадки Catalytically active packing material	$Pt/Cr_2O_3/ZrO_2$
Крупность частиц катализатора Size of catalyst particles	0,8–1 мм/мм
Соотношение высоты насадочного слоя к диаметру колонны на операции каталитического разложения Height of packing bed to column diameter ratio used for catalytic decomposition	8:1
Температура процесса каталитической активации Catalytic activation temperature	413 К
Соотношение высоты насадочного слоя к диаметру колонны на операции каталитической активации Height of packing bed to column diameter ratio used for catalytic activation	5:1

В результате получили порошкообразный материал, полностью (более 99,9 %) отделенный от циркониевой оболочки. По результатам гравиметрического анализа соотношение O/U в полученном порошке составило 2,67, что соответствует брутто-формуле U_3O_8 . Определение фазового состава полученного порошка проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 4-07. Дифрактограмма порошка представлена на рис. 7.

Сравнение дифрактограммы полученного порошка (рис. 7) с результатами рентгенофазового анализа, представленными в работах [17–20], показало их идентичность (характерные рефлексы в области 2θ : 21,5; 26; 34; 44; 46; 47; 52 совпадают), что свидетельствовало о получении материала с брутто-формулой U_3O_8 и подтверждало результаты гравиметрического метода анализа.

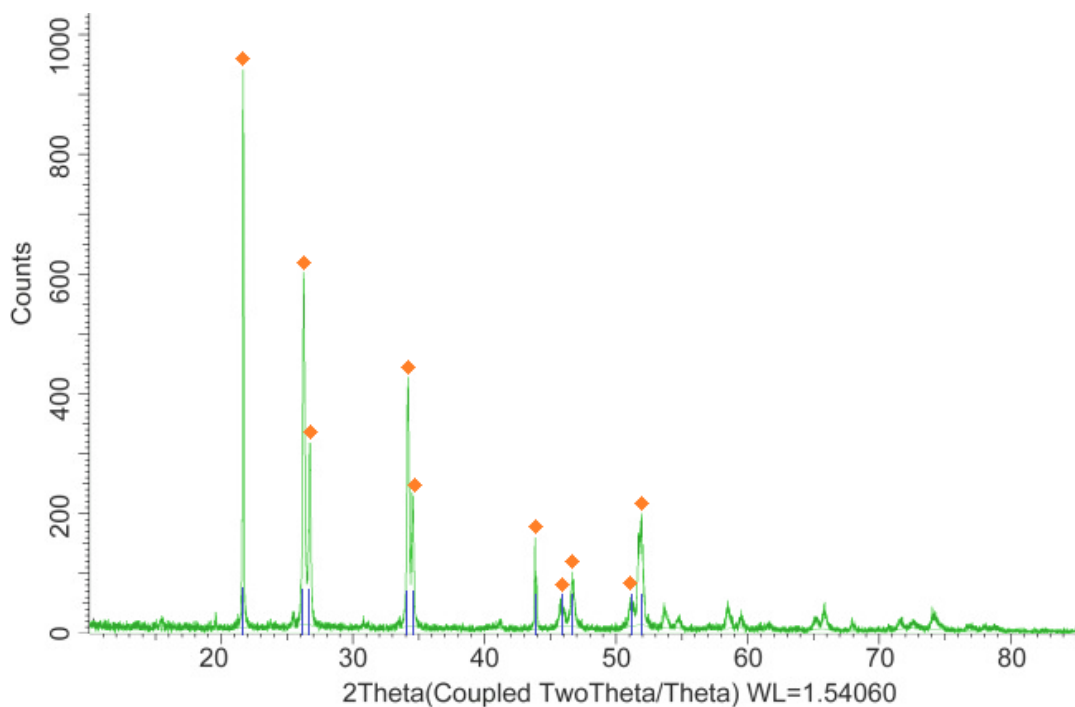


Рис. 7. Дифрактограмма порошка, полученного после термохимической обработки необлученного топливного фрагмента на основе UO_2

Fig. 7. XRD pattern of powder as a result of thermochemical treatment of a new fuel fragment containing uranium dioxide

Заключение

В ходе проведения исследований установлены основные технологические параметры процесса получения окислительной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$, содержащей 41 об. % диоксида азота, 6 об. % монооксида азота, 42 об. % диоксида углерода, 6 об. % паров воды, 5 об. % кислорода. Экспериментально установлено, что при обработке необлученного фрагмента ТВЭЛ полученной окислительной смесью происходит конверсия диоксида урана в октаоксид триурана при одновременном отделении порошкообразного материала от оболочки.

Преимущество рассматриваемого способа получения окислительной смеси состоит в том, что в рассматриваемом температурном диапазоне изменение температуры практически не оказывает влияния на процесс её синтеза. Основным компонент смеси – диоксид углерода, формирует упругость газового потока, а при обработке ОЯТ будет подавлять выход радиоактивного цезия-137 в газовую фазу в результате

образования различных карбонатных соединений в основной фазе продукта. В составе газовой смеси помимо диоксида углерода присутствуют несколько окислительных агентов (диоксид азота, кислород, сверхокисленные соединения азота), а также пары воды, катализирующие процесс перехода диоксида урана в октаоксид триурана и повышающие степень детритизации топлива. К достоинствам данного способа можно отнести простоту аппаратного оформления процесса, получение окислительной смеси постоянного состава в непрерывном режиме и применение реагентов, широко используемых в радиохимической технологии.

Положительные результаты экспериментов позволяют сделать вывод о перспективности применения полученной смеси $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(пар)}$ в качестве окислителя при подготовке ОЯТ (волоксидация) к гидрометаллургическим операциям.

Работа выполнена в рамках программы развития ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карелин В.А., Страшко А.Н. Технология переработки облученного ядерного топлива. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 89 с.
2. Advanced dry head-end reprocessing of light water reactor spent nuclear fuel: pat. 8574523 US, № 2011/0250108; 2013.
3. Johnson J.A. Studies of reaction process for voloxidation methods: diss. PhD. – Knoxville, 2013. – 121 p.
4. Sawada K., Hirabayashi D., Enokida Y. Conversion of uranium oxide into nitrate with nitrogen dioxide // Journal of Power and Energy Systems. – 2008. – V. 2. – № 2. – P. 557–560.
5. Способ окислительной обработки (волоксидации) облученного ядерного топлива: пат. 2654536 Рос. Федерация. № 2017129207; заявл. 15.08.2017; опубл. 21.05.2018, Бюл. № 15. – 17 с.
6. Способ переработки облученного ядерного топлива: пат. 2459299 Рос. Федерация. № 2011115665/07; заявл. 20.04.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23. – 5 с.
7. Rudakov D.A. A new method of nitrogen dioxide production // Researchgate. – 2018. URL: www.researchgate.net/publication/325846942 (дата обращения: 18.01.2021).
8. Способ окислительной обработки (волоксидации) облученного ядерного топлива: пат. 2619583 Рос. Федерация. № 2016135601; заявл. 01.09.2016; опубл. 17.05.2017, Бюл. № 14. – 12 с.
9. Низкотемпературная окислительная обработка фрагментированного топлива на основе диоксида урана: отчет о НИР / рук. Жабин А.Ю.; исполн. Аксютин П.В., Дьяченко А.С., Поляков И.Е. – Железногорск: Горно-химический комбинат, 2019. – 122 с.

10. Annuar N.H.R., Triwahyono S., Jalil A.A. Effect of Cr_2O_3 loading on the properties and cracking activity of $Pt/Cr_2O_3-ZrO_2$ // *Applied Catalysis A, General*. – 2017. – V. 541. – P. 77–86.
11. Азотная кислота. Определение содержания в технологических растворах методом кондуктометрического титрования: инструкция предприятия / рук., исполн. Барцев В.Н., Заглакина М.А. – Железногорск: Горно-химический комбинат, 2019. – 18 с.
12. Щавелевая кислота. Определение содержания в технологических продуктах: инструкция предприятия / рук. Падалкин П.А., исполн. Барцев В.Н., Заглакина М.А. – Железногорск: Горно-химический комбинат, 2018. – 15 с.
13. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актинидов. – М: ИздАТ, 2008. – 607 с.
14. Ананьев А.В., Тананасев И.Г., Шилов В.П. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 11. – С. 1132–1155.
15. Кожакина А.В. Катализаторы для окислительно-восстановительного взаимодействия оксидов азота и углерода (II): дис. ... канд. хим. наук. – Саратов, 2008. – 135 с.
16. Способ каталитической денитрации жидких радиоактивных отходов: пат. 2593163 Рос. Федерация. № 2015118099/05; заявл. 14.05.2015; опубл. 27.07.2016, Бюл. № 21. – 8 с.
17. Schwartz D.S., Tandon L., Martinez P., Morphological Comparison of U_3O_8 Ore Concentrates from Canada Key Lake and Namibia Sources. Report of Los Alamos national laboratory. – 2016. – 25 p.
18. Kang K.H., Na S.H., Song K.C. Oxidation behavior of the simulated fuel with dissolved fission product in air at 573–873 K // *Thermochimica Acta*. – 2007. – V. 435. – P. 129–133.
19. Rui L. The study of pre-oxidation and low temperature sintering mechanism to UO_{2+x} pellets // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 1053 – P. 80–86.
20. Газофазное объемное окисление мононитрида урана / С.А. Кулюхин, Ю.М. Неволин, А.В. Гордеев, А.А. Бессонов // *Радиохимия*. – 2019. – Т. 61. – № 2. – С. 108–116.

Поступила 16.06.2021 г.

Информация об авторах

Аксютин П.В., инженер-радиохимик, Горно-химический комбинат.

Дьяченко А.С., ведущий инженер, Горно-химический комбинат.

Жабин А.Ю., начальник лаборатории, Горно-химический комбинат.

Жерин И.И., доктор химических наук, профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 621.039.54

PRODUCTION OF $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(STEAM)}$ FOR THERMOCHEMICAL TREATMENT OF IRRADIATED UO_2 FUEL

Pavel V. Aksyutin¹,
aksutin.zgr@gmail.com

Anton S. Dyachenko¹,
sage200624@gmail.com

Andrey Yu. Zhabin¹,
zhabinchemical@mail.ru

Ivan I. Zherin²,
gerinii@tpu.ru

¹ Mining and Chemical Combine,
53, Lenin street, Zheleznogorsk, 662972, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is based on the rationale for creating suitable environment for fuel thermochemical treatment to ensure simultaneous ceramic fuel conversion into powder-like material, complete re-cladding of reaction product, and volatile fission products entrapment (tritium, iodine-129, carbon-14, radioactive noble gases) from fuel composition prior to hydrometallurgical processes.

The main aim is to find main process parameters of $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(steam)}$ oxidizing mixture which can be used for thermochemical treatment of clad fuel containing ceramic uranium dioxide.

Subjects: solution of nitric acid and oxalic acid composition, $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(steam)}$ oxidizing mixture, sample of new fuel element containing uranium dioxide.

Methods: investigational studies, conductometric and potentiometric titration, gravimetric and X-ray phase analysis, morphological studies, gas chromatography.

The results. The main physical and chemical rules of fabricating $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(steam)}$ oxidizing mixture were studied for thermochemical treatment of fuel containing uranium dioxide. It was found that generation of gas bearing nitrogen dioxide (26 vol. %), nitrogen monoxide (20 vol. %), carbon dioxide (44 vol. %) and water vapor (10 vol. %) was the result of passing acids mixture (nitric acid – 380 g/l, oxalic acid – 80 g/l) at the rate of 5 column volumes per hour through Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ catalyst layer at 368–373 K. It is preferable to implement nitrogen monoxide full oxidation and gas catalytic activation by means of Pt/Cr₂O₃/ZrO₂ packing at 413 K and height of packed bed to column diameter ratio as 5:1. Upon doing that, oxidizing mixture has the following composition: nitrogen dioxide (41 vol. %), nitrogen monoxide (6 vol. %), carbon dioxide (42 vol. %), water vapor (6 vol. %) and oxygen (5 vol. %). Ability in principle to convert ceramic fuel containing non-irradiated uranium dioxide in zirconium cladding into powder-like triuranium octoxide was proven by using $N_xO_y-O_2-CO_2-H_2O_{(steam)}$ mixture as an oxidizing agent following catalytic activation. We made powder-like material separated from zirconium cladding in full which corresponds to molecular formula U_3O_8 from X-ray phase and gravimetric analyses, O/U=2,67.

Key words:

Mixture of nitric and oxalic acids, catalytic decomposition, oxidizing mixture, catalytically-active material packing, ceramic fuel, powder-like material.

This research was supported by TPU development program.

REFERENCES

- Karelin V.A., Strashko A.N. *Pererabotka obluchennogo yadernogo topliva* [Reprocessing of irradiated nuclear fuel]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2018. 89 p.
- Collins E.D., Delcul G.D., Hunt R.D., Johnson J.A., Spencer B.B. *Advanced dry head-end reprocessing of light water reactor spent nuclear fuel*. Pat. 8574523 US, no. 2011/0250108, 2013.
- Johnson J.A. *Studies of reaction process for voloxidation methods*: diss. PhD. Knoxville, 2013. 121 p.
- Sawada K., Hirabayashi D., Enokida Y. Conversion of uranium oxide into nitrate with nitrogen dioxide. *J. of Power and Energy Systems*, 2008, vol. 2, no. 2, pp. 557–560.
- Gavrilov P.M., Merkulov I.A., Druz D.V., Bondin V.V., Apalkov G.A., Smirnov S.I., Zhabin A.Yu., Aksyutin P.V. *Sposob okislitelnoy obrabotki (voloksidatsii) obluchennogo yadernogo topliva* [Method of oxidating treatment (voloxidation) of irradiated nuclear fuel]. Patent RF, no. 2654536 RF, 2018.
- Kudryavtsev E.G., Gavrilov P.M., Revenko Yu.A., Merkulov I.A., Bondin V.V., Volk V.I., Bychkov C.I., Alekseenko V.N. *Sposob pererabotki obluchennogo yadernogo topliva* [Method of reprocessing irradiated fuel]. Patent RF, no. 2459299, 2012.
- Rudakov D.A. A new method of nitrogen dioxide production. *Researchgate*, 2018. Available at: www.researchgate.net/publication/325846942 (accessed: 18 January 2021).
- Merkulov I.A., Tikhomirov D.V., Zhabin A.Yu., Apalkov G.A., Smirnov S.I., Aksyutin P.V., Dyachenko A.S., Malysheva V.A. *Sposob okislitelnoy obrabotki (voloksidatsii) obluchennogo yadernogo topliva* [Method of oxidating treatment (voloxidation) of irradiated nuclear fuel]. Patent RF, no. 2619583, 2017.
- Low temperature oxidation of sheared UO₂ fuel: Research report*. Head A.Yu. Zhabin, executor P.V. Aksyutin, A.S. Dyachenko, I.E. Polyakov. Zheleznogorsk, Mining and Chemical Combine publ. 2019. 122 p.
- Annuar N.H.R., Triwahyono S., Jalil A.A. Effect of Cr₂O₃ loading on the properties and cracking activity of Pt/Cr₂O₃-ZrO₂. *Appl. Cat.*, 2017, vol. 541, pp. 77–86.

11. *Nitric acid. Content determination in process solutions with conductometric titration: Enterprise instruction.* Head Padalkin P.A., executor V.N. Bartsev, M.A. Zagladkina. Zheleznogorsk, Mining and Chemical Combine Publ., 2019. 18 p.
12. *Oxalic acid. Content determination in process products: Enterprise instruction.* Head Padalkin P.A., executor Bartsev V.N., Zagladkina M.A. Zheleznogorsk, Mining and Chemical Combine Publ. 2018. 15 p.
13. Matyukha V.A., Matyukha S.V. *Oksalaty redkozemelnykh elementov i aktinidov* [Oxalates of rare earth elements and actinides]. Moscow, Izdat Publ., 2008. 607 p.
14. Ananiev A.V., Tananaev I.G., Shilov V.P. Heterogeneous catalytic redox reactions in the chemistry and technology of the nuclear fuel cycle. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 11, pp. 1139–1159.
15. Kozhakhina A.V. *Katalizatory dlya oksiditelno-vosstanovitel'nogo vzaimodeystviya oksidov azota i ugleroda (II)*. Diss. Kand. nauk [Catalysts for redox interaction of nitrogen oxides and carbon (II). Cand. Diss.]. Saratov, 2008. 135 p.
16. Apalkov G.A., Smirnov S.I., Zhabin A.Yu. *Sposob kataliticheskoy denitatsii zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Method for catalytic denitration of liquid radioactive wastes]. Patent RF, no. 2593163, 2016.
17. Schwartz D.S., Tandon L., Martinez P. Morphological comparison of U₃O₈ ore concentrates from Canada Key Lake and Namibia Sources. *Report of Los Alamos national laboratory*, 2016. 25 p.
18. Kang K.H., Na S.H., Song K.C. Oxidation behavior of the simulated fuel with dissolved fission product in air at 573–873 K. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 435, pp. 129–133.
19. Rui L. The study of pre-oxidation and low temperature sintering mechanism to UO_{2+x} pellets. *Adv. Mat. Res.*, 2014, vol. 1053, pp. 80–86.
20. Kulyukhin S.A., Nevolin Yu.M., Gordeev A.V., Bessonov A.A. Gas-phase volume oxidation of uranium mononitride. *Radiochemistry*, 2019, vol. 61, pp. 146–155.

Received: 16 June 2021.

Information about the authors

Pavel V. Aksyutin, engineer-radiochemist, Mining and Chemical Combine.

Anton S. Dyachenko, principal engineer, Mining and Chemical Combine.

Andrey Yu. Zhabin, head of laboratory, Mining and Chemical Combine.

Ivan I. Zherin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.