

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2012/144933 A1

(43) Дата международной публикации
26 октября 2012 (26.10.2012)

WIPO | PCT

- (51) Международная патентная классификация:
G21F 9/32 (2006.01) *G21C 19/44* (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: PCT/RU2012/000161
- (22) Дата международной подачи:
05 марта 2012 (05.03.2012)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (30) Данные о приоритете:
2011115665 20 апреля 2011 (20.04.2011) RU
- (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US):
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ГОРНО - ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ" (ФГУП "ГХК") (FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE "MINING AND CHEMICAL COMBINE" (FSUE "MCC")) [RU/RU]; Ул. Ленина, 53, Железногорск, Красноярский край, 662972, Zheleznogorsk (RU).
- (72) Изобретатели: **КУДРЯВЦЕВ, Евгений Георгиевич (KUDRYAVTSEV, Yevgeny Georgievich)**; улица Героев Панфиловцев, 1/3-62, Москва, 125480, Moscow (RU). **РЕВЕНКО, Юрий Александрович (REVENKO, Yury Alexandrovich)**; улица Советская, 11-13, Железногорск, Красноярский край, 662971, Zheleznogorsk (RU). **МЕРКУЛОВ, Игорь Александрович (MERKULOV, Igor Alexandrovich)**; улица Восточная, 58-137, Железногорск, Красноярский край, 662971, Zheleznogorsk (RU). **БОНДИН, Владимир Викторович (BONDIN, Vladimir Viktorovich)**; улица 60 лет ВЛКСМ, 74-95, Железногорск, Красноярский край, 662971, Zheleznogorsk (RU). **ВОЛК, Владимир Иванович (VOLK, Vladimir Ivanovich)**; улица Маршала Новикова, 2/1-47, Москва, 123098, Moscow (RU). **БЫЧКОВ, Сергей Иванович (BYCHKOV, Sergey Ivanovich)**; улица 60 лет ВЛКСМ, 82-20, Железногорск, Красноярский край, 662980, Zheleznogorsk (RU). **АЛЕКСЕЕВКО, Владимир Николаевич (ALEXEYENKO, Vladimir Nikolaevich)**; улица Ленинградский проспект, 33-220, Железногорск, Красноярский край, 662979, Zheleznogorsk (RU).
- (72) Изобретатель; и
- (75) Изобретатель/Заявитель (только для US): **ГАВРИЛОВ, Пётр Михайлович (GAVRILOV, Petr Mikhailovich)**; улица Школьная, 57-42, Железногорск, Красноярский край, 662971, Zheleznogorsk (RU).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: METHOD FOR REPROCESSING IRRADIATED NUCLEAR FUEL

(54) Название изобретения : СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

(57) Abstract: The invention relates to methods for reprocessing irradiated nuclear fuel (INF) for the separation and confinement of tritium, and can be used in the nuclear industry in the reprocessing of INF. The method consists in the oxidative thermal treatment of INF produced from uranium dioxide and includes the fragmentation of fuel elements and the oxidative treatment of the fragments with a gas-air mixture in two stages, wherein the first stage is carried out at a temperature of 400-650°C using a mixture of air and carbon dioxide and the second stage is carried out at a temperature of 350-450°C using a vapour-air mixture. Both stages are carried out with the constant or periodic mechanical activation of the reaction mass. During voloxidation, the flow rate of the gas medium is maintained at 10-50 complete exchanges of the volume of the reaction chamber per hour and the gas stream is heated to the temperature of the reaction chamber prior to being introduced into the chamber.

(57) Реферат: Изобретение относится к способам переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) с целью выделения и локализации трития и может быть использовано в атомной промышленности при переработке ОЯТ. Способ заключается в температурной окислительной обработке ОЯТ из диоксида урана, включающий разделку тепловыделяющих элементов на фрагменты, окислительную обработку фрагментов газовой смеси в две стадии: на первой стадией смесь воздуха и диоксида углерода температура 400-650 °С, на второй - паровоздушной смесью при температуре 350-450 °С. Обе стадии осуществляют при постоянной или периодической механоактивации реакционной массы. При волоксации поддерживают расход газовой среды 10-50 полным обменам объёма реакционной камеры в час и газовый поток перед вводом в реакционную камеру подогревают до температуры камеры.

WO 2012/144933 A1

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Изобретение относится к способам переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) с целью выделения и локализации трития, являющегося бета-активным излучающим нуклидом, на головных операциях переработки ОЯТ и может быть использовано в атомной энергетике при переработке ОЯТ ядерных реакторов.

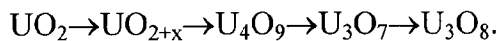
В настоящее время самым распространенным методом переработки ОЯТ является водно-экстракционная технология. Если целенаправленно не выделять тритий на начальной стадии переработки ОЯТ перед его растворением, тритий распределяется практически по всем водным технологическим продуктам схемы. Это в значительной степени усложняет переработку жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и приводит к увеличению их объемов.

Известны способы предварительного (перед растворением ОЯТ) удаления газообразных и летучих продуктов деления в самом начале технологической схемы переработки ОЯТ на операции вскрытия и волоксации путем окислительной обработки (в потоке кислорода или воздуха) топлива при высоких температурах (Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС.-М.: Энергоатомиздат, 1983.- с.185) или продувкой инертным газом (гелием) и водородом (Trans. Amer. Nucl. Soc. 1981, vol. 39, p.419-421, Radiochimica, 1981, vol. 29, №1, p. 153-157) при температурах до 1500⁰С.

Требуемая степень удаления трития (не менее 99%) при продувке гелием или водородом реактора с измельченными фрагментами твэлов достигается при длительном нагреве реакционной смеси в течение 24 часов при температуре не менее 1000⁰С. Это создает дополнительные проблемы с изготовлением реактора и обращением с продуктами деления, соединения которых начинают испаряться при высокой температуре (цезий, серебро, рутений, иод, технеций, сурьма и др.) и конденсироваться в различных местах оборудования. А это, в свою очередь, требует проведения периодической жидкостной дезактивации установки, в результате которой образуется дополнительные высокоактивные ЖРО. При данной

высокотемпературной обработке увеличивается количество (до 1,5%) нерастворимого в азотной кислоте плутония.

При окислительной обработке ОЯТ на основе диоксида урана при нагревании происходит ряд фазовых переходов оксидов урана:



Так как тип кристаллической решетки у различных оксидов разный, то в сочетании с механическим воздействием на топливную композицию происходит разрушение топливных таблеток до мелкодисперсного состояния 1-10 мкм, что создает благоприятные условия для выхода летучих и газообразных продуктов деления (Агеенков А.Т., Бибииков С.Е., Валуев Е.М. и др. // Атомная энергия. – 1973. – Т.35, вып. 5. – с. 323-325).

Известен способ высокотемпературной окислительной обработки фрагментов с ОЯТ при температуре от 480 до 600°C в присутствии воздуха или кислорода. При этом степень удаления трития из ОЯТ составляет 99 %. (G.D. DelCui, R.D.Hunt, J.A.Jonson and other. Advanced head end for the treatment of LWR fuel. OECD Nuclear Energy Agency. 11- th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation Hyatt at Fisherman's Wharf, San Francisco, California, 1-5 November 2010).

По технической сущности и достигаемому положительному эффекту этот способ является наиболее близким к заявляемому способу и выбран в качестве прототипа.

Недостаток прототипа заключается в недостаточной степени удаления трития из ОЯТ и повышенной возгонке цезия, что создает дополнительные проблемы с дезактивацией оборудования и перераспределением высокоактивных продуктов деления по технологическим стадиям переработки ОЯТ.

Целью настоящего изобретения является увеличение степени извлечения трития из топливной композиции, снижение степени возгонки соединений цезия при использовании воздуха с добавками углекислого газа и паров воды.

Поставленная задача достигается тем, что в заявляемом способе переработки ОЯТ обработку проводят в окислительной атмосфере в две стадии, первую из которых проводят при температуре 400÷650 °С в воздушной среде, дополнительно содержащей углекислый газ в количестве 1÷4 % об. в течение

60÷360 минут, вторую проводят при температуре 350÷450 °С в воздушной или обогащённой по кислороду среде, содержащей водяной пар в количестве, соответствующем точке росы парогазовой смеси при температуре 30÷40 °С в течение 30÷120 минут; при этом обе стадии проводят при постоянной или периодической механоактивации реакционной массы. Расход газового потока на каждой стадии соответствует 10÷50 полным обменам объема реакционной камеры в час. Для уменьшения общей продолжительности обработки и достижения требуемой степени волоксидации ОЯТ газовый поток перед входом в реакционную камеру подогревается до температуры внутреннего объема камеры, т.е. до 400÷650 °С – на первой стадии, и до 350÷450 °С – на второй стадии соответственно.

Достижимый при этом технический результат заключается в том, что степень отгонки трития составляет не менее 99,9 %, при снижении уноса цезия с газообразными продуктами волоксидации.

Пример осуществления способа.

Проверку режимов волоксидации облученного топлива проводили с использованием фрагментов тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ) длиной 32 мм ОТВС ВВЭР-1000 Балаковской АЭС с выгоранием 53 ГВт·сут/т урана после 14 - летней выдержки. Степень волоксидации определяли весовым методом, определяя массу разрушенного топлива. Определение трития выполняли с использованием жидко-сцинтилляционного комплекса СКС-07П-Б11.

Для сравнения прототипа и заявленного способа проведено два опыта при одинаковой продолжительности волоксидации в течение 390 мин. В первом опыте волоксидацию фрагментов ТВЭЛОВ проводили в атмосфере воздуха при температуре 550 ± 50 °С, частоте встряхивания держателя образцов 60 мин^{-1} . Во втором - обработку проводили в две стадии, первая из которых производилась при температуре 550 ± 50 °С в воздушной среде, дополнительно содержащей углекислый газ в количестве 1÷4 % об. в течение 300 минут, при предварительном подогреве смеси воздуха и углекислого газа до 550 ± 50 °С, вторая стадия проводилась при температуре 350÷450 °С в обогащённой по кислороду среде, содержащей водяной пар в количестве, соответствующем точке росы парогазовой смеси при температуре 30÷40 °С в течение 90 минут, на второй стадии парогазовую смесь подогревали перед вводом в реакционную камеру до 350÷450

°С. Расход газового потока на каждой стадии поддерживали около 30 полных обменов объема реакционной камеры в час.

Степень волоксидации топливной композиции в обоих опытах составила 99%. Степень извлечения трития из ОЯТ и унос цезия в опыте 2 составили 99,97 % и менее 0,1 % соответственно, а в опыте 1 эти значения составляют 98 % и 1,5 % соответственно.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ окислительной обработки отработавшего ядерного топлива (волоксидации ОЯТ) из диоксида урана, включающий термическую обработку фрагментов ОЯТ в окислительной атмосфере, отличающийся тем, что обработку проводят в две стадии: первую проводят при температуре $400\div 650$ °С в воздушной среде, дополнительно содержащей углекислый газ в количестве $1\div 4$ % об. в течение $60\div 360$ минут, вторую проводят при температуре $350\div 450$ °С в воздушной или обогащённой по кислороду среде, содержащей водяной пар в количестве, соответствующем точке росы парогазовой смеси при температуре $30\div 40$ °С в течение $30\div 120$ минут, при этом обе стадии проводятся при постоянной или периодической механоактивации реакционной массы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что расход газового потока на каждой из стадий соответствует $10\div 50$ полным обменам объёма реакционной камеры в час.

3. Способ по п. 1,2, отличающийся тем, что газовый поток перед входом в реакционную камеру подогревается до температуры внутреннего объёма камеры.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2012/000161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G21F 9/32 (2006.01); G21C 19/44 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G21F 9/00, 9/28, 9/30, 9/32, 9/28, G21C 19/00, 19/42, 19/44, 19/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch, KIPRIS, K-PION, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	G.D. DELCUL et al. Advanced head end for the treatment of used LWR fuel. OECD Nuclear Energy Agency. 11th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. Hyatt at Fisherman's Wharf, San Francisco, California, 1-5 November 2010, p. 2 [online] Found from Internet: <URL: http://www.oecd-nea.org/pt/iempt11/documents/IV-6_OECDNov2011FR.pdf >	1-3
A	T.R. THOMAS. AIROX Nuclear Fuel Recycling and Waste Management. Global 93, Conf. Seattle, Washington US, 12-17.09.1993, pp. 722-728 [online] Found from Internet: <URL: http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/10163654-6kPW7W/10163654.pdf >	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 July 2012 (18.07.2012)

Date of mailing of the international search report
09 August 2012 (09.08.2012)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2012/000161

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	B.R.WESTPHAL et al. Effect of Process Variables During the Head-End Treatment of Spent Oxide Fuel. Idaho National Laboratory. INL/CON-06-11605, PREPRINT, 2006 [online] Found from Internet: <URL: http: www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3867729.pdi >, Chapters II, III, C	1-3
A	RU 2303303 C1 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE PREDPRIYATIE NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE OBIEDINENIE "LUCH") 20.07.2007, p. 3 line 45 -p. 4 line 3	1-3

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2012/000161

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ

G21F 9/32 (2006.01)
G21C 19/44 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации МПК

B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)

G21F 9/00, 9/28, 9/30, 9/32, 9/28, G21C 19/00, 19/42, 19/44, 19/48

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

PatSearch, KIPRIS, K-PION, PAJ

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	G.D. DELCUL et al. Advanced head end for the treatment of used LWR fuel. OECD Nuclear Energy Agency. 11 th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. Hyatt at Fisherman's Wharf, San Francisco, California, 1-5 November 2010, p. 2 [он-лайн] Найдено из Интернет: <URL: http://www.oecd-nea.org/pt/iempt11/documents/IV-6_OECDNov2011FR.pdf >	1-3
A	T.R.THOMAS. AIROX Nuclear Fuel Recycling and Waste Management. Global 93, Conf. Seattle, Washington US, 12-17.09.1993, pp. 722-728 [он-лайн] Найдено из Интернет: <URL: http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/10163654-6kPW7W/10163654.pdf >	1-3
A	B.R.WESTPHAL et al. Effect of Process Variables During the Head-End Treatment of Spent Oxide Fuel. Idaho National Laboratory. INL/CON-06-11605, PREPRINT, 2006 [он-лайн] Найдено из Интернет: <URL: http://www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3867729.pdf >, Разделы II, III.C.	1-3

последующие документы указаны в продолжении графы C.

данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:	"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение
"A" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности
"E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее	"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста
"L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)	"&" документ, являющийся патентом-аналогом
"O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.	
"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	

Дата действительного завершения международного поиска

18 июля 2012 (18.07.2012)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске

09 августа 2012 (09.08.2012)

Наименование и адрес ISA/RU:

ФИПС,
РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30-1

Факс: (499) 243-33-37

Уполномоченное лицо:

А. Бадюль

Телефон № (495) 531-64-81

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2012/000161

С. (Продолжение). ДОКУМЕНТЫ СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕВАЛЕНТНЫМИ

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
А	RU 2303303 С1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "ЛУЧ") 20.07.2007, с. 3 строка 45 –с. 4 строка 3	1-3