



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008151145/07**, **23.05.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.05.2006 FR 06/04717
20.10.2006 US 60/853,024

(43) Дата публикации заявки: **27.06.2010** Бюл. № 18

(45) Опубликовано: **20.10.2011** Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 4278559 A**, **14.07.1981**. **GB 2004407 A**,
28.03.1979. **FR 2870841 A1**, **02.12.2005**. **RU**
97110319 A, **10.06.1999**. **RU 2352006 C2**,
10.04.2009.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **24.12.2008**

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/055024 (23.05.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/135178 (29.11.2007)

Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

БАРОН Паскаль (FR),
ДИНХ Бинх (FR),
МАССОН Мишель (FR),
ДРЭН Франсуа (FR),
ЭМЕН Жан-Люк (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ
АТОМИК (FR),
АРЕВА НС (FR)

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОКСИДА

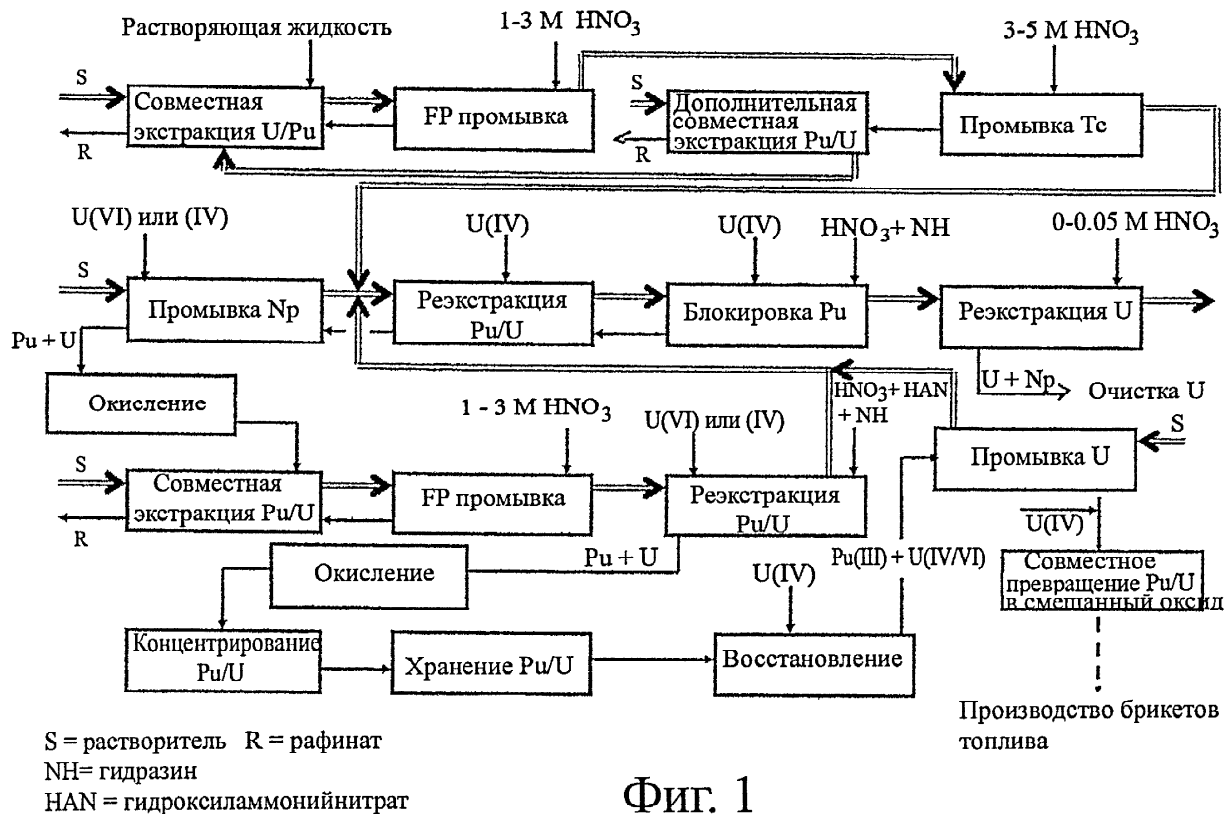
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу регенерации отработанного ядерного топлива на основе оксида урана или смешанного уран-плутониевого оксида. Способ регенерации отработанного ядерного топлива и получения смешанного уран-плутониевого оксида, который включает в себя следующие стадии: отделения урана и плутония от продуктов деления, америция и кюрия, которые присутствуют в водном нитратном растворе,

образовавшемся при растворении отработанного ядерного топлива в азотной кислоте, причем эта стадия включает в себя, по меньшей мере, одну операцию совместной экстракции урана в степени окисления (VI), и плутония в степени окисления (IV), из указанного водного раствора путем контактирования этого раствора с фазой растворителя, не смешивающейся с водой, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент; распределение урана и плутония,

совместно экстрагированных на первой стадии, между двумя водными фазами, а именно первой водной фазой, содержащей плутоний и уран, и второй водной фазой, содержащей уран, но не содержащей плутоний; очистку плутония и урана, присутствующих в первой водной фазе, полученной после второй стадии от продуктов деления, которые находятся в этой фазе; и совместное превращение плутония и урана, которые присутствуют в водной фазе,

полученной после третьей стадии, в смешанный уран-плутониевый оксид. Изобретение обеспечивает возможность эффективного удаления из урана и плутония примеси других химических элементов, а также возможность получения смешанного урана-плутониевого оксида, который можно непосредственно использовать для производства MOX ядерного топлива. 44 з.п. ф-лы, 5 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008151145/07, 23.05.2007**

(24) Effective date for property rights:
23.05.2007

Priority:

(30) Priority:
24.05.2006 FR 06/04717
20.10.2006 US 60/853,024

(43) Application published: **27.06.2010 Bull. 18**

(45) Date of publication: **20.10.2011 Bull. 29**

(85) Commencement of national phase: **24.12.2008**

(86) PCT application:
EP 2007/055024 (23.05.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/135178 (29.11.2007)

Mail address:
103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101

(72) Inventor(s):

BARON Paskal' (FR),
DINKh Binkh (FR),
MASSON Mishel' (FR),
DREhN Fransua (FR),
EhMEN Zhan-Ljuk (FR)

(73) Proprietor(s):

KOMMISSARIAT A L'EhNERZhI ATOMIK
(FR),
AREVA NS (FR)

(54) REGENERATION METHOD OF SPENT NUCLEAR FUEL AND OBTAINING OF MIXED URANIUM-PLUTONIUM OXIDE

(57) Abstract:

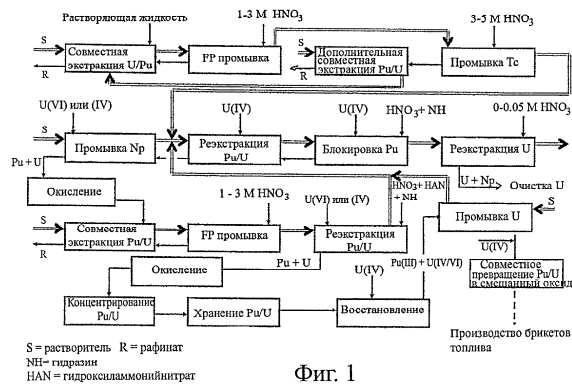
FIELD: power industry.

SUBSTANCE: regeneration method of spent nuclear fuel and obtaining of mixed uranium-plutonium oxide, which involves the following stages: separation of uranium and plutonium from fission products, americium and curium, which are present in water nitrate solution formed at dilution of spent nuclear fuel in nitric acid; at that, this stage includes at least one operation of joint extraction of uranium in oxidation degree (VI), and plutonium in oxidation degree (IV), from the above water solution, by contact of this solution to solvent phase not mixing with water, containing at least one extracting agent; distribution of uranium and plutonium, which are extracted together at the first stage, between two water phases, and namely the

first water phase containing plutonium and uranium, and the second water phase containing uranium, but not containing plutonium; cleaning of plutonium and uranium, which are present at the first water phase obtained after the second stage from fission products which are in this phase; and joint conversion of plutonium and uranium, which are available in water phase obtained after the third stage, to mixed uranium-plutonium oxide.

EFFECT: invention provides thee possibility of effective removal from uranium and plutonium of impurity of other chemical elements, as well as the possibility of obtaining mixed uranium-plutonium oxide which can be used for manufacture of MOX nuclear fuel.

45 cl, 5 dwg



Фиг. 1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новому способу регенерации отработанного ядерного топлива на основе оксида урана или смешанного уран-плутониевого оксида, который обеспечивает возможность весьма эффективного удаления из урана и плутония примеси других химических элементов, содержащихся в этом топливе, причем в любой момент в ходе настоящего способа плутоний находится совместно с ураном, что минимизирует риск незаконного присваивания плутония для военных целей.

Кроме того, способ настоящего изобретения обеспечивает возможность получения после удаления примесей порошка смешанного уран-плутониевого оксида, который можно непосредственно использовать в процессах производства смешанного оксидного (МОХ) ядерного топлива, такого как способ MIMAS (микронизированная эталонная смесь).

Уровень техники

В настоящее время все заводы по регенерации отработанного ядерного топлива используют процесс PUREX (рафинирование плутония и урана путем экстракции) для извлечения урана и плутония, которые присутствуют в таком топливе.

Эти металлы получают путем проведения нескольких циклов очистки с использованием технологии экстракции жидкость - жидкость (другими словами, путем смешивания водной фазы и фазы растворителя, которые являются взаимно несмешиваемыми, с последующим разделением этих двух фаз путем отстаивания), которую проводят в многоступенчатых установках типа смеситель/отстойник, колоннах с пульсирующим потоком или центробежных экстракторах, которые соединены последовательно для того, чтобы обеспечить непрерывное осуществление этих циклов и входящих в них операций.

Процесс PUREX, который внедрен на современных регенерационных заводах, таких как заводы UP3 и UP2-800 на фирме Areva NC, в г. La Hague (Франция), или завод Rokkasho в Японии, схематически включает в себя три цикла очистки: первый цикл, целью которого, главным образом, является удаление урана, а также плутония из продуктов деления и из двух второстепенных актинидов, а именно америция и кюрия, и, кроме того, распределение этих двух элементов в двух отдельных потоках; и два дополнительных цикла, названных "второй плутониевый цикл" и "второй урановый цикл" соответственно, назначением которых является очистка плутония и урана после их разделения.

Первый цикл начинается с операции, которая заключается в экстракции урана, а также плутония, причем первый находится в степени окисления (VI), а второй находится в степени окисления (IV), из водной фазы, в которой они находятся.

Эту водную фазу получают путем растворения отработанного топлива в азотной кислоте и осветления полученной таким образом смеси. Обычно эту фазу называют "растворяющая жидкость".

Совместную экстракцию урана и плутония проводят с помощью не смешивающейся с водой фазой растворителя, которая содержит экстрагент, обладающий высоким сродством в отношении урана (VI) и плутония (IV), в этом случае используется три-н-бутилфосфат (или ТБФ) в концентрации 30% (по объему) в органическом разбавителе, в данном случае додекане. Таким образом, уран и плутоний переходят в фазу растворителя, в то время как большая часть продуктов деления - америций и кюрий остаются в водной фазе.

Затем следует одна или несколько операций промывки, в которых фазу

растворителя промывают одной или несколькими водными фазами азотной кислоты различной кислотности с целью удаления продуктов деления из указанной фазы растворителя, которые экстрагируются с ураном и плутонием.

Водная фаза или фазы, образовавшиеся при этих операциях совместной экстракции и промывки (или рафинаты), которые насыщены продуктами деления, удаляют из цикла, в то время как фаза растворителя, в которой собственно содержатся уран (VI) и плутоний (IV), направляют в зону, в которой проводится разделение этих двух элементов.

Это разделение включает в себя:

- операцию реэкстракции плутония из фазы растворителя с помощью водного раствора азотной кислоты низкой кислотности, в котором содержится восстанавливающий агент, способный восстанавливать плутоний (IV), который может легко экстрагироваться три-н-бутилфосфатом, до плутония (III), который лишь с трудом способен экстрагироваться, но без восстановления урана, а также поглотитель азотистой кислоты, роль которой заключается в стабилизации нитрата четырехвалентного урана, а также плутония (III) за счет разрушения азотистой кислоты, которая имеет тенденцию к образованию в водной нитратной фазе; в этом случае восстанавливающий агент представляет собой нитрат четырехвалентного урана, в то время как поглотителем азотистой кислоты является нитрат гидразина, который также называется гидразином;
- операцию реэкстракции плутония из фазы растворителя с помощью водной нитратной фазы, также имеющей низкую кислотность и содержащую нитрат четырехвалентного урана и гидразин; и
- операцию реэкстракции урана (VI) из указанной фазы растворителя с помощью весьма разбавленного водного нитратного раствора.

Поскольку реэкстракция плутония из фазы растворителя сопровождается частичной реэкстракцией урана, разделение дополнительно включает стадию, назначением которой является удаление урана из водной нитратной фазы, образовавшейся при реэкстракции плутония с помощью фазы растворителя, такого же состава, который используется при совместной экстракции урана и плутония.

Таким образом, после первого цикла получают:

- первый водной поток, который содержит более 99% плутония от первоначального количества, находящегося в растворяющей жидкости, и уже совсем не содержит уран; и
- второй водной поток, который содержит более 99% урана от первоначального количества, находящегося в растворяющей жидкости, и уже совсем не содержит плутоний.

Затем первый водной поток, образовавшийся в первом цикле, обрабатывают во "втором плутониевом цикле", назначением которого является завершение удаления примесей плутония из продуктов деления, который обязательно присутствует в следовых количествах в этом потоке. Затем этот поток, который содержит плутоний с чистотой на уровне больше чем 99,9%, направляется в зону, где плутоний превращают в оксид (PuO_2) и затем хранят в этой форме для последующего применения для производства брикетов МОХ ядерного топлива.

Параллельно второй водный поток, образовавшийся в первом цикле, обрабатывают во "втором урановом цикле", назначением которого является завершение удаления примесей урана из продуктов деления, но главным образом для того, чтобы отделить уран от нептуния.

Это обусловлено тем, что в первом цикле экстрагируется наибольшая часть

нептуния, присутствующего в растворяющей жидкости, в основном в виде нептуния (VI) одновременно с ураном и плутонием. В ходе восстановления реэкстрагированного плутония в первом цикле нептуний (VI) восстанавливается под действием нитрата четырехвалентного урана до нептуния (IV), причем в этом состоянии нептуний может экстрагироваться три-н-бутилфосфатом, хотя и слабее, чем в степени окисления (VI).

Следовательно, нептуний почти количественно следует вместе с ураном в ходе всех операций первого цикла, поэтому содержащий уран водный поток, образовавшийся при разделении, необходимо подвергать обработке в дополнительном цикле, подходящем для удаления из него нептуния, до превращения потока в оксид урана.

Подобно плутонию, полученному из "второго плутониевого цикла", уран после "второго уранового цикла" имеет чистоту на уровне больше чем 99,9%. Уран также превращают в оксид и хранят в этой форме.

Кроме того, в патенте США №4278559 был предложен способ повторного использования отработанного ядерного топлива с целью ограничения на всех этапах этого повторного использования, риска использования плутония в военных целях.

Этот способ предназначен для получения после стадии совместной экстракции урана и плутония в фазе растворителя, содержащей кроме этих элементов от 0,1 до 10% продуктов деления, которые изначально присутствуют в растворяющей жидкости, с последующим получением в ходе этапа разделения плутониевого технологического потока, разбавленного ураном и содержащего наибольшую часть радиоактивных продуктов деления, присутствующих в указанной фазе растворителя. Затем этот плутониевый технологический поток обрабатывают с использованием золь-гелевой технологии для того, чтобы получить смешанные оксиды плутоний-уран - продукты деления, которые впоследствии используют для производства свежего ядерного топлива.

Хотя наличие радиоактивных продуктов деления более чем в пренебрежимо малых количествах в свежем ядерном топливе не является препятствием для применения такого топлива в реакторах на быстрых нейтронах, это невозможно в случае использования топлива в современных легководных ядерных реакторах. Именно вследствие этого необходимо разработать топливо нового типа, в котором имеется существенно повышенное содержание делящегося материала, в связи с характеристиками поглощения нейтронов некоторых продуктов деления и необходимостью проведения длительных и дорогостоящих исследований для того, чтобы получить гомологизацию этого топлива.

Более того, присутствие радиоактивных продуктов деления на всех этапах цепочки регенерации отработанного топлива и производства свежего топлива, которые разработаны в способе, описанном в патенте США №4278559, означает наличие установок, в которых предусмотрены системы радиационной защиты, подходящие для переработки радиоактивных потоков, причем это необходимо для каждого завода, вовлеченного в эту цепочку. Поэтому для реализации этого способа в промышленном масштабе необходимо вводить или существенное усиление радиологической защиты, которая предусмотрена в существующих установках по регенерации и производству ядерного топлива, или новые производственные установки, предназначенные главным образом для работы в технологической цепочке с высокой радиоактивностью, что в обоих случаях привело бы к весьма значительным дополнительным затратам.

С учетом развития новых заводов для регенерации отработанного ядерного топлива авторы изобретения поставили целью разработать способ, в котором

аналогично описанному выше процессу PUREX обеспечивается эффективная очистка урана и плутония от примесей других химических элементов, присутствующих в отработанном ядерном топливе, и, в частности, от продуктов деления, но в котором, в отличие от процесса PUREX, ни на какой стадии плутоний не удаляют в чистом как в
5 твердом, так и в жидком состоянии.

Кроме того, авторы изобретения поставили целью, чтобы этот способ мог давать возможность получения смешанного уран-плутониевого оксида, который можно непосредственно использовать для производства MOX ядерного топлива,

10 используемого независимо от назначения этого топлива: а именно в реакторах на быстрых нейтронах или в легководных ядерных реакторах.

Кроме того, заявители поставили цель, что в этом способе должны использоваться, по меньшей мере, частично знания и секреты производства, присущие процессу PUREX как в части операции, так и в части установок для того, чтобы способ можно было
15 внедрить в промышленность в относительно короткий срок.

Сущность изобретения

Эти, а также другие цели достигаются в способе для регенерации отработанного ядерного топлива и получения смешанного уран-плутониевого оксида, который
20 включает в себя, по меньшей мере:

а) стадию отделения урана и плутония от продуктов деления, америция и кюрия, которые присутствуют в водном нитратном растворе, образовавшемся при растворении отработанного ядерного топлива в азотной кислоте, причем эта стадия
25 включает в себя, по меньшей мере, одну операцию совместной экстракции урана в степени окисления (VI), и плутония в степени окисления (IV), из указанного водного раствора, путем контактирования этого раствора с фазой растворителя, не смешивающейся с водой, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент;

б) стадию распределения урана и плутония, совместно экстрагированных на стадии
30 а), между двумя водными фазами, а именно первой водной фазой, содержащей плутоний и уран, и второй водной фазой, содержащей уран, но не содержащей плутоний;

с) стадию очистки плутония и урана, присутствующих в первой водной фазе, полученной после стадии б) из продуктов деления, которые также обычно находятся в
35 этой фазе; и

д) стадию совместного превращения плутония и урана, которые присутствуют в водной фазе, полученной после стадии с), в смешанный уран-плутониевый оксид.

Таким образом, в отличие от описанного выше процесса PUREX, в котором после
40 проведения совместной экстракции урана и плутония из растворяющей жидкости обеспечивается полное разделение этих двух элементов друг от друга, и последующая обработка независимо друг от друга, в способе согласно изобретению предложено только частичное отделение плутония от урана и на всех последующих стадиях этого разделения, плутоний находится в присутствии урана, до получения смешанного уран-
45 плутониевого оксида.

Предпочтительно стадия а) способа согласно изобретению включает в себя, кроме операции совместной экстракции, по меньшей мере, одну операцию промывки, которую проводят для фазы растворителя, полученной после указанной совместной
50 экстракции, с целью удаления из этой фазы продуктов деления, которые экстрагируются вместе с ураном (VI) и плутонием (IV), причем эту операцию промывки проводят путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой.

Кроме того, предпочтительно стадия b) способа согласно изобретению включает в себя, по меньшей мере:

b₁) стадию реэкстракции плутония, в степени окисления (III), и части урана, в степени окисления (VI), которые присутствуют в фазе растворителя, полученной после стадии а), путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой, содержащей восстанавливающий агент, который способен восстанавливать плутоний (IV) до плутония (III) без восстановления урана, например нитрат четырехвалентного урана (нитрат урана (IV)) или гидроксиламмонийнитрат; и

b₂) операцию реэкстракции урана, который не был экстрагирован из фазы растворителя в ходе операции b₁), путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой.

Таким образом, получают две водные фазы, одна из которых содержит плутоний и уран, в то время как другая содержит уран, но не содержит плутоний.

Затем стадия c) способа согласно изобретению предпочтительно включает в себя, по меньшей мере:

c₁) операцию совместной экстракции плутония в степени окисления (IV) и урана в степени окисления (VI), из водной фазы, полученной после стадии b₁) путем контактирования этой фазы с фазой не смешивающегося с водой растворителя, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент в органическом разбавителе;

c₂) операцию промывки, в которой фазу растворителя, полученную после операции c₁), промывают с целью удаления продуктов деления из этой фазы, которые были экстрагированы вместе с плутонием (IV) и ураном (VI) в ходе операции c₁), причем эту операцию промывки осуществляют путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой; и

c₃) операцию реэкстракции плутония в степени окисления (III), и части урана в степени окисления (VI), из фазы растворителя, полученной после операции c₃), путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой, содержащей восстанавливающий агент, который способен восстанавливать плутоний (IV) до плутония (III), без восстановления урана, например нитрат четырехвалентного урана или гидроксиламмонийнитрат.

Само собой разумеется, что в случае проведения стадий b) и c) таким образом, как описано выше, способ согласно изобретению дополнительно включает, кроме указанных стадий, операцию окисления с целью повторного окисления плутония (III), присутствующего в водной фазе, полученной после операции b₁), в плутоний (IV). Кроме того, операция окисления позволяет подвергнуть уран (IV), который также обычно присутствует в этой фазе, повторному окислению до урана (VI), особенно если восстанавливающий агент, используемый в ходе операции b₁), представляет собой нитрат четырехвалентного урана.

Более того, в случае проведения стадии b) таким образом, как описано выше, водная фаза, полученная после операции b₁), обязательно будет содержать нептуний.

Следовательно, необходимо удалять нептуний, если желательно получить на стадии d) смешанный уран-плутониевый оксид, не содержащий нептуния.

Следовательно, в одном варианте осуществления способ согласно изобретению включает удаление нептуния, присутствующего в водной фазе, полученной после операции b₁), или в ходе стадии b), или в ходе стадии c).

Во-первых, это удаление нептуния может быть осуществлено путем добавления к стадии b) операции b₃) реэкстракции нептуния в степени окисления (IV), из водной фазы, полученной после операции b₁), путем контактирования этой фазы с не

смешивающейся с водой фазой растворителя, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент в органическом разбавителе.

Поскольку уран (VI) и нептуний (IV) обладают практически близкими характеристиками, часть урана (VI), присутствующего в водной фазе, полученной после операции b_1), реэкстрагируется с нептунием. Следовательно, это изобретение позволяет добавлять уран или в водную нитратную фазу, вовлекаемую в операцию b_3), или в водную нитратную фазу, вовлекаемую в операцию c_3), или в обе фазы, если считают, что эти фазы необходимо пополнить ураном.

Во всех случаях добавленный уран может быть ураном (VI) или ураном (IV).

Кроме того, удаление нептуния также может быть осуществлено в ходе операции c_2) путем добавления в водную фазу, используемую в ходе этой операции, восстанавливающего агента, который способен селективно восстанавливать нептуний (VI) в нептуний (V), другими словами, без восстановления плутония или урана, причем это делается для того, чтобы нептуний мог перейти в водную фазу, в то время как плутоний и уран остаются в фазе растворителя.

Кроме того, в качестве варианта можно не удалять нептуний, присутствующий в водной фазе, полученной после операции b_1), но позволить ему следовать вместе с плутонием, присутствующим в этой фазе, вплоть до стадии d) для того, чтобы получить смешанный уран-плутоний-нептуниевый оксид.

Следовательно, в зависимости от того, удаляется ли нептуний, который присутствует в водной фазе, полученной после операции b_1) или нет, в зависимости от способа, которым проводится это удаление, в зависимости от типа восстанавливающего агента, использованного в ходе операции c_3), и в зависимости от того, добавляется ли уран (IV) в ходе этой операции, после стадии c) или нет получают водную фазу, которая содержит плутоний (III), уран (VI), а также, возможно, содержит уран (IV) и/или нептуний (IV) или (V).

Однако во всех случаях водная фаза, полученная после стадии c), предпочтительно содержит не больше одного микрокюри (мкКи) продуктов деления на грамм плутония для того, чтобы соответствовать стандарту NF ISO 13463 от июня 2000 г., относящегося к производству МОХ ядерного топлива для легководных ядерных реакторов. Более того, преимущественно в этой водной фазе отношение масс U/Pu изменяется в диапазоне приблизительно от 20/80 до 50/50. Таким образом, на стадии c) выполняются две функции: а именно очистка плутония и урана, которые присутствуют в первой водной фазе, полученной после стадии b), от продуктов деления, с одной стороны, и обеспечение регулируемого отношения масс уран/плутоний - с другой стороны.

Собственно стадию d) проводят так, как описано в патенте Франции №2870841, другими словами:

- путем стабилизации плутония в степени окисления (III), урана в степени окисления (IV), и там, где это необходимо, нептуния в степени окисления (IV), с помощью однозарядного катиона, содержащего только атомы, выбранные из кислорода, углерода, азота и водорода, такого как катион гидразиния;

- путем соосаждения стабилизированного таким образом плутония, урана, и там, где это необходимо, нептуния щавелевой кислотой или одной из ее солей или производных; и затем

- путем прокаливании образовавшегося совместного осадка, предпочтительно в инертном газе или в весьма слабоокисляющем газе, например в газе, содержащем, главным образом, аргон, с целью удаления углерода и предотвращения образования

U_3O_8 .

Кроме того, согласно изобретению, способ преимущественно включает стадию хранения, которая заключается в хранении или водной фазы, полученной после операции с₃) до проведения стадии d), или смешанного уран-плутониевого оксида, полученного после стадии d).

Наличие стадии хранения, которая по времени преимущественно соответствует нескольким месяцам регенерации отработанного ядерного топлива по способу согласно изобретению, например приблизительно от 4 до 6 месяцев, с одной стороны, дает возможность обеспечить разделение производственных участков, на которых проводят регенерацию отработанного ядерного топлива, и тех участков, на которых осуществляют производство свежего ядерного топлива из смешанного уран-плутониевого оксида, полученного после этой регенерации, и, с другой стороны, установить соотношение изотопов плутония, которое необходимо для участков, где производится свежее ядерное топливо.

В связи с тем, что в растворе плутоний, уран и нептуний более стабильны в окисленном состоянии, чем в восстановленном состоянии и что для совместного превращения этих элементов в смесь оксидов требуется, чтобы они находились в восстановленном состоянии, способ согласно изобретению в случае хранения водной фазы, полученной после стадии с₃), предусматривает, что эта фаза будет подвергаться:

- между стадией с) и стадией хранения:
- операции окисления с целью повторного окисления плутония (III) и, там, где это необходимо, урана (IV) и/или нептуния (IV) или (V), до плутония (IV), до урана (VI) и до нептуния (VI) соответственно, и затем операции концентрирования с целью уменьшения объема вещества на хранении; и
- между стадией хранения и стадией d):
- операции восстановления, например электролитического типа, с целью восстановления плутония (IV), урана (VI) и там, где это необходимо, нептуния (VI), до плутония (III), урана (IV) и до нептуния (IV) соответственно; или
- операции восстановления, например, под действием $U(IV)$ или гидроксиламмонийнитрата, при которой плутоний (IV) и там, где это необходимо, нептуний (VI) восстанавливают до плутония (III) и нептуния (IV) соответственно, причем в этом случае указанную операцию восстановления дополняют операцией экстракции урана (VI) путем контактирования указанной водной фазы с не смешивающейся с водой фазой растворителя, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент в органическом разбавителе.

Во всех случаях способ согласно изобретению обеспечивает возможность получения смешанного уран-плутониевого оксида, который в зависимости от того, удаляется или не удаляется нептуний, присутствующий в водной фазе после операции b₁), не содержит нептуний или, наоборот, также содержит нептуний.

В любом случае затем этот смешанный оксид, который находится в форме порошка, может быть использован непосредственно для получения брикетов смешанного ядерного топлива.

Для этого производства указанный смешанный оксид предпочтительно имеет отношение масс U/Pu приблизительно 50/50, когда в нем отсутствует нептуний, и отношение масс U/Pu/Np приблизительно 49/49/2, когда в нем присутствует нептуний.

Соответственно регулируют параметры, которые используются в ходе различных операций способа согласно изобретению, такие как объемное соотношение фазы растворителя к водной фазе, количество и длительность операций контактирования

между этими фазами, кислотность водной фазы и др., а также количество U (VI) или U (IV), которое может быть добавлено в ходе операций b_1) и c_3).

Как будет понятно для специалиста в этой области при прочтении предшествующего текста, экстрагент для фазы растворителя, который используется на стадиях а) и с), а также в ходе операции экстракции урана (VI) до стадии d), предпочитают выбирать из экстрагентов, который образуют более прочный комплекс с частицами металлов в степенях окисления (IV) и (VI), чем с частицами металлов в степенях окисления (I), (II), (III) и (V), так чтобы уран (IV), уран (VI), плутоний (IV), нептуний (IV) и нептуний (VI) могли экстрагироваться в существенно большей степени, чем плутоний (III) и нептуний (V).

В частности, этот экстрагент может представлять собой триалкилфосфат, такой как три-н-бутилфосфат (или ТБФ), триизобутилфосфат (ТИБФ) или триизоамилфосфат.

Органический разбавитель для этого экстрагента может быть выбран собственно из различных углеводородов, предложенных для процессов экстракции жидкость - жидкость, таких как толуол, ксилол, трет-бутилбензол, триизопропилбензол, керосин и линейные или разветвленные додеканы, такие как н-додекан или гидрированный тетрапропилен (ГТП).

Однако предпочитают использовать, как в процессе PUREX, три-н-бутилфосфат в додекане, причем их используют в объемном соотношении около 30/70.

Как упомянуто выше, восстанавливающий агент, который способен восстанавливать плутоний (IV) до плутония (III), и который используется в ходе операций b_1) и c_3), предпочтительно может быть нитратом четырехвалентного урана или гидроксиламмонийнитратом. Предпочтительно один из этих реагентов используется в сочетании с поглотителем азотистой кислоты, предпочтительно с гидразином.

Что касается восстанавливающего агента, который способен восстанавливать нептуний (VI) до нептуния (V) без восстановления урана или плутония и который используется в ходе операции c_2) при удалении нептуния, то предпочтительно это может быть соединение из семейства бутиральдегида или гидразина.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению, когда уран и плутоний совместно экстрагируют на стадии а) под действием фазы растворителя, содержащего приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата в додекане, эта стадия включает в себя:

- первую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя, полученной после совместной экстракции урана и плутония для того, чтобы удалить большую часть продуктов деления и, в частности, рутений и цирконий, которые экстрагируются в ходе этой совместной экстракции, путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 ;

- вторую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя с целью удаления из этой фазы технеция, который экстрагируется в ходе операции совместной экстракции, путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 3 до 5 моль/л HNO_3 ; и

- дополнительную операцию совместной экстракции урана и плутония из водной фазы, полученной после второй операции промывки, путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата в додекане.

Кроме того, в этом конкретно предпочтительном варианте осуществления:

- водные нитратные фазы, используемые в ходе операций b_1) и c_3), содержат приблизительно от 0,05 до 2 моль/л HNO_3 ;

- водная нитратная фаза, используемая в ходе операции b_2), содержит приблизительно от 0 до 0,05 моль/л HNO_3 ; тогда как

- водная нитратная фаза, используемая в ходе операции c_2), содержит приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 .

В случае необходимости, способ согласно изобретению также может включать операции очистки урана, присутствующего во второй водной фазе, полученной после стадии b), с целью завершения удаления из него примесей продуктов деления и/или с целью отделения урана от нептуния, который обычно сопровождает уран в водной фазе в ходе операции b_2). Эти операции могут быть осуществлены как в любом традиционном процессе PUREX (см., например, статью BN 3 650 (07-2000) в монографии "Genie Nucleaire" - "Techniques de l'Ingenieur").

Способ согласно изобретению обладает многими преимуществами. Притом что способ почти так же эффективен, как процесс PUREX по показателю удаления примесей, в настоящем изобретении не допускается отделение плутония от урана, и таким образом минимизируется риск того, что плутоний незаконно присваивается для военных целей. Кроме того, в способе имеется возможность получения смешанного порошка уран-плутониевого оксида, который может быть использован непосредственно для производства MOX ядерного топлива для реактора на быстрых нейтронах или легководных ядерных реакторов второго или третьего поколения.

Более того, способ в равной мере может применяться как для регенерации отработанного ураноксидного ядерного топлива, так и для регенерации отработанного смешанного уран-плутониевого оксидного ядерного топлива.

Другие преимущества и характерные свойства способа согласно изобретению станут очевидны при прочтении остального описания, которое приведено ниже со ссылками на примеры процессов для внедрения этого способа в промышленном масштабе.

Разумеется, эти пример приведены просто с целью иллюстрации изобретения и никоим образом не даны с целью ограничения изобретения.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 представляет собой структурную схему первого воплощения способа согласно изобретению.

Фиг.2 представляет собой структурную схему первого варианта осуществления способа, показанного на фигуре 1.

Фиг.3 представляет собой структурную схему второго варианта осуществления способа, показанного на фигуре 1.

Фиг.4 представляет собой структурную схему третьего варианта осуществления способа, показанного на фигуре 1.

Фиг.5 представляет собой структурную схему второго воплощения способа согласно изобретению.

В вариантах осуществления, показанных на фиг.1-5, все операции экстракции, рекстракции и повторной экстракции проводят в многоступенчатых установках типа смеситель/отстойник, колонна с пульсирующим потоком или центробежный экстрактор. Направление потоков фазы растворителя, поступающих или покидающих эти установки, показаны символически непрерывной двойной линией со стрелками, в то время направление потоков водной фазы, поступающих или покидающих указанные установки, показаны символически непрерывной одинарной линией со

стрелкой.

Осуществление изобретения

На фиг.1 приведена структурная схема первого воплощения способа согласно изобретению, предназначенного для получения порошка смешанного уран-плутониевого оксида, не содержащего нептуния, который может быть использован непосредственно для производства МОХ ядерного топлива из растворяющей жидкости отработанного UO_2 ядерного топлива, которое получают традиционным способом, то есть путем растворения этого топлива в азотной кислоте и осветления полученной смеси.

Обычно такая растворяющая жидкость содержит от 200 до 300 г/л урана на 2-3 г/л плутония, то есть отношение U/Pu составляет приблизительно 100/1 и имеет содержание продуктов деления приблизительно от 50 до 70 Ки на грамм плутония.

Как упомянуто выше, способ согласно изобретению, во-первых, включает в себя стадию, предназначенную для отделения урана и плутония от продуктов деления - америция и кюрия.

Из фиг.1 можно видеть, что эта стадия разделения включает в себя:

- операцию, обозначенную «совместная экстракция U/Pu », которая заключается в экстракции урана, а также плутония, причем U находится в степени окисления (VI), а Pu находится в степени окисления (IV), из растворяющей жидкости путем контактирования этой жидкости с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата (ТБФ) в органическом разбавителе, например додекане;

- операцию, обозначенную «FP промывка», которая заключается в удалении из фазы растворителя продуктов деления, особенно рутения и циркония, которые экстрагируют в ходе "совместной экстракции U/PU " путем контактирования фазы растворителя, образовавшейся при этой совместной экстракции с водной фазой азотной кислоты умеренной кислотности, например в 1-3 молярном растворе азотной кислоты;

- операцию, обозначенную "промывка Tc ", которая заключается в удалении из фазы растворителя технеция, который экстрагируют в ходе "совместной экстракции U/Pu " путем контактирования фазы растворителя, образовавшейся при "FP промывке", с водной нитратной фазой умеренной кислотности, но более высокой, чем кислотность водной нитратной фазы, использованной для "FP промывки", например 3М-5М раствор азотной кислоты; и

- операцию, обозначенную «дополнительная совместная экстракция U/Pu », которая заключается в извлечении той части $U(VI)$ и $Pu(IV)$, которая перешла в водную фазу вместе с технецием в ходе " Tc промывки", путем контактирования этой водной фазы с фазой растворителя, и в этом случае содержащей приблизительно 30% (по объему) ТБФ в додекане.

Таким образом, получают четыре фазы:

- две водные фазы (или рафинаты), образовавшиеся при "совместной экстракции U/Pu " и при "дополнительной совместной экстракции U/Pu ", в которых содержатся продукты деления, и в случае первой из указанных водных фаз также присутствует америций и кюрий, которые удаляют из этого процесса;

- фаза растворителя, образовавшаяся при "дополнительной совместной экстракции U/Pu ", которая направляется в установку, где происходит "совместная экстракция U/Pu ", и которую добавляют в фазу растворителя, проходящую через эту установку; и

- фаза растворителя, образовавшаяся при "Тс промывке", в которой содержатся U(VI) и Pu(IV), а также присутствует нептуний (VI) (поскольку большая часть нептуния, присутствующего в растворяющей жидкости, экстрагируется с помощью ТБФ), и направляется в зону, где происходит разделение урана и плутония, причем в этой зоне образуются две водные фазы: первая фаза, содержащая плутоний и уран, и вторая фаза, содержащая уран без плутония.

Эта стадия распределения включает в себя:

- операцию, обозначенную «реэкстракция Pu/U», которая заключается в реэкстракции из фазы растворителя, образовавшейся при "промывке Тс", плутония (IV) и части урана (VI), которые присутствуют в этой фазе, путем контактирования указанной фазы растворителя с водной фазой пониженной кислотности, например с 0,05-2М раствором азотной кислоты, содержащим восстанавливающий агент, который восстанавливает Pu(IV) до Pu(III) и нептуний (VI) до нептуния (IV) соответственно, причем это выполняется без восстановления урана, а также поглотитель азотистой кислоты, способный разрушать азотистую кислоту, которая обычно образуется в водной фазе, и таким образом стабилизировать восстанавливающий агент и Pu(III). Например, этот восстанавливающий агент представляет собой нитрат четырехвалентного урана (или U(IV)), в то время как поглотитель азотистой кислоты является, например, гидразином (или NH);

- операцию, обозначенную «блокировка Pu», которая заключается в завершении реэкстракции плутония (IV) путем контактирования фазы растворителя, образовавшейся при "реэкстракции Pu/U", с водной фазой азотной кислоты низкой кислотности, например с 0,05-2 М раствором азотной кислоты, содержащим тот же восстанавливающий агент и тот же поглотитель азотистой кислоты, что использованы при "реэкстракции Pu/U"; и

- операцию, обозначенную «реэкстракция U», которая заключается в реэкстракции урана (VI) из фазы растворителя, образовавшейся при "блокировке Pu", путем контактирования этой фазы растворителя с очень разбавленной водной нитратной фазой, например с 0-0,05М раствором азотной кислоты.

Так как нептуний (IV) обладает меньшей способностью экстрагироваться три-н-бутилфосфатом, чем нептуний (VI), частично он подвергается реэкстракции в ходе стадии "реэкстракции Pu/U". Поэтому водная фаза, образовавшаяся при этой операции, содержит нептуний в дополнение к плутонию и урану.

Следовательно, стадия распределения также включает операцию, обозначенную «промывка Nr», которая заключается в реэкстракции нептуния (IV), присутствующего в водной фазе, образовавшейся при "реэкстракции Pu/U", путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) ТБФ в додекане, с целью удаления из этой водной фазы части нептуния, который содержится в этой фазе.

Более того, поскольку уран (VI) и нептуний (IV) обладают сходными свойствами, часть урана (VI), присутствующего в водной фазе, образовавшейся при "реэкстракции U/Pu", повторно экстрагируется с нептунием, доля которого может быть относительно большой в зависимости от параметров, используемых при проведении "промывки Nr".

Таким образом, как можно увидеть на фиг.1, согласно изобретению возможно добавление урана в водную фазу, которая подвергается "промывке Nr", непосредственно до того, как указанная фаза покидает установку, где проводят эту операцию, для того, чтобы повторно насытить эту водную фазу ураном, если это

считается необходимым. Этот уран, который может представлять собой как уран (VI), так и уран (IV), можно добавлять в виде водного нитратного раствора; следует понимать, что если это уран (IV), то затем он стабилизируется с помощью поглотителя азотистой кислоты типа гидразина.

Затем водную фазу, образовавшуюся при «промывке Np », подвергают операции окисления для того, чтобы снова перевести Pu(III) в степень окисления (IV), и если необходимо, перевести U(IV) в степень окисления (VI), до проведения стадии очистки плутония и урана, которые осуществляют в этой фазе.

Эта операция окисления в основном может быть проведена традиционным способом, иными словами, путем обеспечения контакта потока указанной водной фазы, после возможного разбавления водной нитратной фазой высокой кислотности, например 12М раствора азотной кислоты, с потоком оксидов азота NO_x с целью разрушения поглотителя, содержащегося в ней, азотистой кислоты, таким образом создается возможность преобразования азотистой кислоты и повторного окисления Pu(III) в Pu(IV) , затем избыток азотистой кислот удаляют путем разложения до NO и NO_2 и таким образом происходит удаление образовавшихся оксидов азота.

Стадия очистки плутония и урана, следующая после стадии распределения и осуществляемая с целью окончательного удаления примеси продуктов деления из этих двух элементов, то есть чтобы практически получить водный плутоний-урановый поток, предпочтительно имеющий содержание продуктов деления самое большее 1 мкКи на грамм плутония, включает в себя:

- операцию, обозначенную «совместная экстракция Pu/U », которая заключается в одновременной экстракции плутония (IV) и урана (VI) из водной фазы, образовавшейся при операции окисления, путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) ТБФ в додекане, как указано выше;

- операцию, обозначенную «FP промывка», которая заключается в удалении из фазы растворителя, образовавшейся при "совместной экстракции Pu/U ", продуктов деления, которые были экстрагированы в ходе этой совместной экстракции, путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой умеренной кислотности, например с 1-3М раствором азотной кислоты; и

- операцию, обозначенную «реэкстракция U/Pu », которая заключается в реэкстракции из фазы растворителя, образовавшейся при "FP промывке", плутония (IV) и части урана (VI), которые присутствуют в этой фазе, путем контактирования последней с водной фазой азотной кислоты низкой кислотности, например с 0,05-2М раствором азотной кислоты, содержащим восстанавливающий агент, который способен восстанавливать Pu(IV) в Pu(III) , не затрагивая уран, например гидроксиламмонийнитрат (или ГАН), стабилизированный поглотителем азотистой кислоты типа гидразина.

Из фиг.1 можно видеть, что и в этом случае можно добавлять уран в водную фазу, которая подвергается "реэкстракции U/Pu ", непосредственно до того, как указанная фаза покидает установку, где проводят эту операцию, для того, чтобы повторно загрузить эту водную фазу ураном, если это необходимо. Как указано выше, добавленный таким образом уран может представлять собой уран (VI) или уран (IV), когда водный нитратный раствор содержит, кроме того, поглотитель азотистой кислоты, если уран является четырехвалентным ураном.

Рафинат, образовавшийся при "совместной экстракции Pu/U ", удаляют из процесса. Фазу растворителя, образовавшуюся при "реэкстракции Pu/U ", которая содержит

уран, но уже не содержит плутоний, присоединяют к фазе растворителя, образовавшейся при "Nr промывке".

Водную фазу, образовавшуюся при "резкстракции Pu/U", которая насыщена очищенным плутонием (III) и ураном (IV) или (VI), направляют в установку, в которой проводят операцию повторного окисления Pu(III) в Pu(IV), которую предпочтительно осуществляют таким же образом, как операцию окисления после "Nr промывки". Эту фазу подвергают концентрированию на соответствующей стадии для того, чтобы повысить содержание плутония и содержание урана.

Затем концентрированную таким образом водную фазу сохраняют, например, в резервуарах с системой трубопроводов, в течение периода, который преимущественно соответствует нескольким месяцам осуществления процесса регенерации, например от 4 до 6 месяцев, для того чтобы иметь запас очищенного плутония и урана, достаточный для обеспечения работы производственных участков, обеспечивающих производство МОХ ядерного топлива, независимо от работы производственных участков, обеспечивающих регенерацию отработанного топлива. Кроме того, этот запас дает возможность отрегулировать соотношение изотопов плутония, которое требуется для производственных участков по производству МОХ ядерного топлива.

После хранения способ согласно изобретению дополнительно включает:

- операцию восстановления плутония (IV), присутствующего в концентрированной водной фазе, до Pu(III) путем добавления водного нитратного раствора, содержащего U(IV), стабилизированного поглотителем азотистой кислоты; и
- операцию, обозначенную «промывка U», которая заключается в удалении из концентрированной водной фазы урана (VI), содержащегося в ней, путем контактирования этой водной фазы с фазой растворителя, и в этом случае содержащей приблизительно 30% (по объему) ТБФ в додекане.

Фазу растворителя, образовавшегося при "промывке U", соединяют с фазой растворителя, образовавшейся при "резкстракции Pu/U" на стадии очистки, и с фазой растворителя, образовавшейся при "Nr промывке".

Водную фазу, образовавшуюся при "промывке U", направляют в установку, в которой после возможного регулирования соответствующего содержания U(IV) в этой фазе для того, чтобы согласовать массовое отношение U/Pu с тем, которое необходимо иметь в смешанном уран-плутониевом оксиде, проводят стадию совместного превращения плутония и урана в смешанный оксид.

Как указано ранее, предпочтительно эту стадию совместного превращения проводят в соответствии со способом, описанным в патенте Франции №2870841, то есть путем совместного осаждения щавелевой кислотой или одной из ее солей, или одним из ее производных, урана (IV) и плутония (III), которые предварительно стабилизируют за счет однозарядного катиона, состоящего только из атомов, которые выбирают из кислорода, углерода, азота и водорода, таких как катион гидразиния, или за счет соединения, такого как соль, способная образовать такой катион, с последующим прокаливанием образовавшегося совместного осадка, предпочтительно в инертном газе или в очень слабоокисляющем газе, например в газе, содержащем, главным образом, аргон.

Затем полученный таким образом порошок смешанного уран-плутониевого оксида может быть использован для производства брикетов МОХ ядерного топлива, например, с помощью процесса MIMAS. В этом случае указанный порошок просеивают, смешивают с оксидом урана и, возможно, с остатками производства брикетов в виде шамотной глины, и затем полученную смесь подвергают

брикетированию с последующей операцией спекания.

Как указано выше, для производства МОХ ядерного топлива предпочтительно используют порошок смешанных оксидов, в котором массовое отношение U/Pu приблизительно составляет 50/50.

Следовательно, количество урана, которое вводят в установку, где происходит «Nr промывка», предпочтительно является таким, что в водной фазе, образовавшейся при этой операции, массовое отношение U/Pu составляет приблизительно от 20/80 до 50/50, и параметры, используемые на стадии "реэкстракции Pu/U", после стадии "Nr промывки", предпочтительно регулируют таким образом, чтобы получить после стадии реэкстракции водную фазу, в которой массовое отношение U/Pu составляет приблизительно от 20/80 до 50/50 и, в идеале, приблизительно от 20/80 до 30/70. Желательно получить такое соотношение, чтобы свести к минимуму объем вещества, сохраняемого в резервуарах.

В любом случае путем регулирования содержания U(IV) в водной фазе, образовавшейся при "промывке U", возможно (если это необходимо) получение водной фазы, которую подвергают совместному превращению при соотношении U/Pu равном или приблизительно равном 50/50.

Вариант осуществления способа согласно изобретению, показанный на фиг.1, кроме того, включает операции очистки урана, присутствующего в водной фазе, образовавшейся при "реэкстракции U", причем эти операции предназначены для завершения удаления примесей продуктов деления и наиболее часто используются для отделения урана от части нептуния, который является сопровождающей примесью при "реэкстракции Pu/U" и "реэкстракции U" на стадии распределения. Эти операции очистки могут быть осуществлены в любом традиционном процессе PUREX и поэтому не показаны на фиг.1 с целью упрощения приведенной схемы, и также не показаны на следующих фигурах.

Кроме того, способ согласно изобретению может включать вспомогательные операции, в частности операции промывки чистым разбавителем водных фаз, которые предполагается подавать в установку остекловывания, и операции промывки и регенерации отработанных фаз растворителей. В этом случае эти операции, которые хорошо известны из уровня техники, не показаны на фиг.1-5 с целью упрощения приведенных схем.

Теперь структурная схема первого варианта осуществления способа, показанного на фиг.1, будет описана со ссылкой на фиг.2, в которой:

- стадия распределения не включает "Nr промывку"; и
- нептуний, присутствующий в водной фазе, образовавшейся на этой стадии при "реэкстракции Pu/U", удаляется в ходе стадии очистки.

С этой целью после операции "совместной экстракции Pu/U", аналогичной той, что описана ранее в варианте осуществления, на стадии очистки проводят "FP промывку" путем контактирования фазы растворителя, образовавшейся при этой совместной экстракции, с водной фазой умеренной кислотности, например с 1-3М водным раствором азотной кислоты, в который добавлен восстанавливающий агент, который способен восстанавливать нептуний (VI), который может экстрагироваться три-н-бутилфосфатом, до нептуния (V), который не может экстрагироваться три-н-бутилфосфатом, но без восстановления или плутония или урана. Этот восстанавливающий агент представляет собой, например, бутиральдегид (ButAl).

Таким образом, нептуний переходит в водную фазу, в то время как плутоний и уран остаются в фазе растворителя.

Затем проводят "реэкстракцию Pu/U" так, как описано выше, но при соответствующем регулировании параметров указанной операции для того, чтобы получить массовое отношение U/Pu в водной фазе равным приблизительно от 20/80 до 50/50 и, в идеале, приблизительно от 20/80 до 30/70, с учетом того, что массовое отношение U/Pu в фазе растворителя, образовавшейся при "FP промывке", практически является обратным в связи с отсутствием "Np промывки".

На фиг.3 приведена структурная схема второго варианта осуществления способа, показанного на фиг.1.

Этот второй вариант отличается от только что описанного тем, что восстанавливающий агент, присутствующий в водной фазе, используемой в ходе операций "реэкстракции Pu/U" и "блокировки Pu" на стадии распределения является агентом, который способен восстанавливать плутоний (IV) в плутоний (III) и нептуний (VI) в нептуний (V) соответственно, и для этого, например, используют гидроксиламмонийнитрат.

Так как нептуний (V) не может экстрагироваться три-н-бутилфосфатом, следовательно, он полностью реэкстрагируется в ходе "реэкстракции Pu/U" и "блокировки Pu", и таким образом после стадии разделения получают две водные фазы, одна из которых, образовавшаяся при "реэкстракции Pu/U", содержит плутоний, уран и нептуний, в то время как другая, образовавшаяся при "реэкстракции U", содержит уран, но не содержит ни плутоний, ни нептуний.

Затем проводят удаление нептуния, присутствующего в водной фазе, образовавшейся при "реэкстракции U/Pu" на стадии распределения в ходе "FP промывки" на стадии очистки, точно так же, как в первом варианте.

Этот вариант дает возможность в случае регенерации отработанного ядерного топлива, которое охлаждалось приблизительно в течение 10 лет или больше, исключить операции, предназначенные для очистки урана.

На фиг.4 приведена структурная схема еще одного варианта осуществления способа согласно изобретению, показанного на фиг.1, который отличается от этого варианта осуществления тем, что водная фаза, образовавшаяся при "реэкстракции Pu/U" на стадии очистки, непосредственно поступает в установку, где проводят стадию совместного превращения плутония и урана в смешанный оксид.

Поэтому в этом варианте операция "реэкстракции Pu/U" на стадии очистки обязательно включает добавление подходящего количества урана (IV) для того, чтобы получить водную фазу, образовавшуюся при этой операции, с массовым отношением U/Pu, которое согласуется с тем, которое необходимо иметь в производстве смешанного уран-плутониевого оксида.

Более того, разделение производственных участков, обеспечивающих производство МОХ ядерного топлива, и участков, обеспечивающих регенерацию отработанного ядерного топлива, осуществляется за счет хранения порошка смешанного уран-плутониевого оксида, полученного после стадии совместного превращения.

На фиг.5 схематически представлен второй вариант осуществления способа согласно изобретению, который, в отличие от предыдущего варианта, предназначен для получения порошка смешанного уран-плутониевого оксида, который также содержит нептуний, из растворяющей жидкости отработанного UO_2 ядерного топлива.

В этом варианте осуществления процесс протекает, как в варианте осуществления, представленном на фиг.3, за исключением того, что здесь отсутствует удаление нептуния в ходе "FP промывки" стадии очистки.

Нептуний сопровождает плутоний, с которым Np реэкстрагируется в ходе "реэкстракции Pu/U " на всех последующих стадиях процесса, пока не получится смешанный уран-плутоний-нептуниевый оксид.

В качестве примера было проведено моделирование первого варианта осуществления способа согласно изобретению, представленного на фиг.1, с использованием управляющей программы процесса PAREX в Департаменте атомной энергии (Commissariat a L'Energie Atomique).

При этом моделировании используются следующие данные:

Растворяющая жидкость:

$[U]=250$ г/л

$[Pu]=2,55$ г/л

$4,5M HNO_3$

Скорость подачи сырья в процессе = 637 л/час.

Фаза растворителя:

30% (по объему) три-н-бутилфосфата в ТРН.

Стадия разделения урана и плутония от продуктов деления - америция и кюрия:

- Фаза растворителя, поступающая в установку "совместной экстракции U/Pu ":

скорость потока = 1272 л/час;

- Водная фаза, поступающая в установку "ФР промывки": $2M HNO_3$, скорость потока = 273 л/час;

- Водная фаза, поступающая в установку "промывки Тс": $1,5M HNO_3$, скорость потока = 38 л/час; затем $12M HNO_3$, скорость потока = 200 л/час;

- Фаза растворителя, поступающая в установку "дополнительной совместной экстракции U/Pu ": скорость потока= 545 л/час;

Стадия распределения, разделения урана и плутония на две водные фазы:

- Водная фаза, поступающая в установку "Блокировки Pu ": $0,2M HNO_3+0,15M$ гидразина, скорость потока= 236 л/час; затем $0,2M HNO_3+150$ г/л $U(IV)$, скорость потока= $9,4$ л/час;

- Добавление $U(IV)$ в установку "реэкстракции Pu/U ": 150 г/л, скорость потока = $21,7$ л/час;

- Фаза растворителя, поступающая в установку "промывки Np ": скорость потока = 215 л/час;

- Водная фаза, покидающая установку "промывки Np ":

$[Pu]=6$ г/л; $[U]=1,83$ г/л, скорость потока = $272,5$ л/час.

Операция окисления:

- Водная фаза, применяемая для разбавления водной фазы, образовавшейся при "промывке Np ": $12M HNO_3$, скорость потока = 110 л/час;

- Водная фаза, образовавшаяся при операции окисления:

$[Pu]=4,2$ г/л; $[U]=1,3$ г/л, скорость потока= $385,4$ л/час.

Стадия очистки плутония/урана:

- Фаза растворителя, поступающая в установку "совместной экстракции Pu/U ": скорость потока = 95 л/час;

- Водная фаза, поступающая в установку "ФР промывки": $1,5M HNO_3$, скорость потока = 24 л/час; затем $12M HNO_3$, скорость потока = 6 л/час;

- Водная фаза, поступающая в установку "реэкстракции Pu/U ": $0,2M HNO_3 + 0,2M$ гидразина + $0,4M$ гидроксиламмонийнитрата, скорость потока = 47 л/час;

- Добавление $U(IV)$ в установку "реэкстракции Pu/U ": 150 г/л, скорость потока= 11 л/час;

- Водная фаза, покидающая установку "реэкстракции Pu/U":

[Pu]=27,5 г/л

[U]=6,7 г/л

Скорость потока = 59,1 л/час;

Стадия концентрирования:

Водная фаза, образовавшаяся при операции концентрирования:

[Pu]=200 г/л

[U]=50 г/л;

Операция восстановления:

- Добавление U(IV) в установку восстановления: 200 г/л, скорость потока = 8,1 л/час;

- Водная фаза, образовавшаяся при операции восстановления:

[Pu]=100 г/л

[U]=125 г/л;

Операция корректировки

Корректировка водной фазы: HNO_3 +200 г/л U(IV).

В результате моделирования получается водная фаза, содержащая 50 г/л Pu, в степени окисления (III), и 50 г/л U, в степени окисления (IV), которая имеет уровень чистоты выше 99% и которая пригодна для совместного превращения в смешанный уран-плутониевый оксид.

Формула изобретения

1. Способ регенерации отработанного ядерного топлива и получения смешанного уран-плутониевого оксида, который включает в себя, по меньшей мере:

а) стадию отделения урана и плутония от продуктов деления, америция и кюрия, которые присутствуют в водном нитратном растворе, образовавшемся при растворении отработанного ядерного топлива в азотной кислоте, причем эта стадия включает в себя, по меньшей мере, одну операцию совместной экстракции урана в степени окисления (VI) и плутония в степени окисления (IV), из указанного водного раствора путем контактирования этого раствора с фазой растворителя, не смешивающейся с водой, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент;

б) стадию распределения урана и плутония, совместно экстрагированных на стадии а), между двумя водными фазами, а именно первой водной фазой, содержащей плутоний и уран, и второй водной фазой, содержащей уран, но не содержащей плутоний;

в) стадию очистки плутония и урана, присутствующих в первой водной фазе, полученной после стадии б) от продуктов деления, которые находятся в этой фазе; и

г) стадию совместного превращения плутония и урана, которые присутствуют в водной фазе, полученной после стадии в), в смешанный уран-плутониевый оксид.

2. Способ по п.1, в котором стадия а) также включает, по меньшей мере, одну операцию промывки, в которой фазу растворителя, полученную после совместной операции экстракции урана-плутония, промывают путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой.

3. Способ по п.1 или 2, в котором:

стадия б) включает в себя, по меньшей мере:

б₁) стадию реэкстракции плутония в степени окисления (III) и части урана в степени окисления (VI) из фазы растворителя, полученной после стадии а), путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой, содержащей восстанавливающий агент, который способен восстанавливать плутоний (IV) до

плутония (III) без восстановления урана; и

b₂) операцию резэкстракции урана, который не был экстрагирован из указанной фазы растворителя в ходе операции b₁), путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой; и стадия c) включает в себя, по меньшей мере:

c₁) операцию совместной экстракции плутония в степени окисления (IV) и урана в степени окисления (VI) из водной фазы, полученной после стадии b₁), путем контактирования этой фазы с фазой не смешивающегося с водой растворителя, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент в органическом разбавителе;

c₂) операцию промывки, в которой фазу растворителя, полученную после операции c₁), промывают путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой; и

c₃) операцию резэкстракции плутония в степени окисления (III) и части урана в степени окисления (VI) из фазы растворителя, полученной после операции c₂), путем контактирования этой фазы с водной нитратной фазой, содержащей восстанавливающий агент, который способен восстанавливать плутоний (IV) до плутония (III), без восстановления урана (VI).

4. Способ по п.3, который дополнительно включает между стадиями b) и c) операцию окисления плутония (III), присутствующего в водной фазе, полученной после операции b₁), в плутоний (IV).

5. Способ по п.3, в котором нептуний, который присутствует в водной фазе, полученной после стадии b₁), удаляют в ходе стадии b) или в ходе стадии c).

6. Способ по п.5, в котором с целью удаления нептуния, стадия b) также включает операцию b₃) резэкстракции нептуния в степени окисления (IV), из водной фазы, полученной после операции b₁), путем контактирования этой фазы с не смешивающейся с водой фазой растворителя, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент в органическом разбавителе.

7. Способ по п.6, в котором операция b₃) дополнительно включает добавление урана к водной нитратной фазе.

8. Способ по п.6, в котором операция c₃) дополнительно включает добавление урана к водной нитратной фазе.

9. Способ по п.7, в котором уран представляет собой уран (VI) или уран (IV).

10. Способ по п.8, в котором уран представляет собой уран (VI) или уран (IV).

11. Способ по п.5, в котором с целью удаления нептуния, водная нитратная фаза, используемая в ходе операции c₂), включает в себя восстанавливающий агент, который способен восстанавливать нептуний (VI) до нептуния (V) без восстановления плутония (IV) или урана (VI).

12. Способ по п.3, в котором нептуний, который присутствует в первой водной фазе, полученной после стадии b₁), следует вместе с плутонием, присутствующим в этой фазе, вплоть до стадии d).

13. Способ по п.5, в котором стадия d) включает в себя:

- стабилизацию плутония в степени окисления (III), урана в степени окисления (IV) и, если необходимо, нептуния в степени окисления (IV) с помощью однозарядного катиона, содержащего только атомы, выбранные из кислорода, углерода, азота и водорода;

- совместное осаждение стабилизированного таким образом плутония, урана и, если необходимо, нептуния под действием щавелевой кислоты или одной из ее солей или производных; и затем

- прокаливание полученного таким образом совместного осадка.

14. Способ по п.12, в котором стадия d) включает в себя:

- стабилизацию плутония в степени окисления (III), урана в степени окисления (IV) и, если необходимо, нептуния в степени окисления (IV) с помощью однозарядного катиона, содержащего только атомы, выбранные из кислорода, углерода, азота и водорода;

5 - совместное осаждение стабилизированного таким образом плутония, урана и, если необходимо, нептуния под действием щавелевой кислоты или одной из ее солей или производных; и затем

- прокаливание полученного таким образом совместного осадка.

10 15. Способ по п.5, который дополнительно включает между стадиями с) и d) стадию хранения водной фазы, полученной после операции с₃).

16. Способ по п.12, который дополнительно включает между стадиями с) и d) стадию хранения водной фазы, полученной после операции с₃).

15 17. Способ по п.14, который дополнительно включает между стадиями с) и d) стадию хранения водной фазы, полученной после операции с₃).

18. Способ по п.17, который дополнительно включает:

- между стадией с) и стадией хранения операцию окисления плутония (III), присутствующего в водной фазе, полученной после операции с₃), в плутоний (IV), с последующей операцией концентрирования этой водной фазы; и

20 - между стадией хранения и стадией d) операцию восстановления плутония (IV), урана (VI) и, если необходимо, нептуния (VI), которые присутствуют в концентрированной водной фазе, которая находится на стадии хранения, до плутония (III), до урана (IV) и до нептуния (IV).

25 19. Способ по п.17, который дополнительно включает: между стадией с) и стадией хранения операцию окисления плутония (III), присутствующего в водной фазе, полученной после операции с₃), в плутоний (IV), с последующей операцией концентрирования этой водной фазы; и

30 между стадией хранения и стадией d) операцию восстановления плутония (IV) и, если необходимо, нептуния (VI), которые присутствуют в концентрированной водной фазе, которая находится на стадии хранения, до плутония (III), с последующей операцией экстракции урана (VI), путем контактирования указанной водной фазы с не смешивающейся с водой фазой растворителя, содержащей, по меньшей мере, один экстрагент в органическом разбавителе.

35 20. Способ по п.13, в котором смешанный уран-плутониевый оксид, полученный после стадии d), не содержит нептуний.

40 21. Способ по п.20, в котором смешанный уран-плутониевый оксид имеет массовое отношение U/Pu приблизительно 50/50.

22. Способ по п.14, в котором смешанный уран-плутониевый оксид, полученный после стадии d), содержит нептуний.

23. Способ по п.22, в котором смешанный уран-плутониевый оксид имеет массовое соотношение U/Pu/Np приблизительно 49/49/2.

45 24. Способ по п.1, в котором экстрагент представляет собой триалкилфосфат.

25. Способ по п.3, в котором экстрагент представляет собой триалкилфосфат.

26. Способ по п.6, в котором экстрагент представляет собой триалкилфосфат.

27. Способ по п.15, в котором экстрагент представляет собой триалкилфосфат.

50 28. Способ по п.1, в котором органический разбавитель представляет собой додекан.

29. Способ по п.3, в котором органический разбавитель представляет собой додекан.

30. Способ по п.6, в котором органический разбавитель представляет собой додекан.

31. Способ по п.15, в котором органический разбавитель представляет собой додекан.

32. Способ по п.1, в котором фаза растворителя содержит три-н-бутилфосфат в додекане в объемном отношении приблизительно 30/70.

33. Способ по п.3, в котором фаза растворителя содержит три-н-бутилфосфат в додекане в объемном отношении приблизительно 30/70.

34. Способ по п.6, в котором фаза растворителя содержит три-н-бутилфосфат в додекане в объемном отношении приблизительно 30/70.

35. Способ по п.15, в котором фаза растворителя содержит три-н-бутилфосфат в додекане в объемном отношении приблизительно 30/70.

36. Способ по п.3, в котором восстанавливающий агент, который способен восстанавливать плутоний (IV) в плутоний (III) без восстановления урана, представляет собой нитрат четырехвалентного урана или гидроксиламмонийнитрат.

37. Способ по п.36, в котором восстанавливающий агент используется в сочетании с поглотителем азотистой кислоты, предпочтительно гидразином.

38. Способ по п.11, в котором восстанавливающий агент, который способен восстанавливать нептуний (VI) до нептуния (V) без восстановления или плутония (IV) или урана (VI), представляет собой соединение из семейства бутиральдегида или гидразина.

39. Способ по п.32, в котором стадия а) включает в себя: первую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя, полученной после совместной экстракции урана и плутония путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 ;

вторую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 3 до 5 моль/л HNO_3 ; и дополнительную операцию совместной экстракции урана и плутония из водной фазы, полученной после второй операции промывки, путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата в додекане.

40. Способ по п.33, в котором стадия а) включает в себя: первую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя, полученной после совместной экстракции урана и плутония путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 ;

вторую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 3 до 5 моль/л HNO_3 ; и

дополнительную операцию совместной экстракции урана и плутония из водной фазы, полученной после второй операции промывки, путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата в додекане.

41. Способ по п.34, в котором стадия а) включает в себя: первую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя, полученной после совместной экстракции урана и плутония путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 ;

вторую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой,

содержащей приблизительно от 3 до 5 моль/л HNO_3 ; и

дополнительную операцию совместной экстракции урана и плутония из водной фазы, полученной после второй операции промывки, путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата в додекане.

42. Способ по п.35, в котором стадия а) включает в себя: первую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя, полученной после совместной экстракции урана и плутония путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 ;

вторую операцию промывки, которую проводят с фазой растворителя путем контактирования указанной фазы растворителя с водной нитратной фазой, содержащей приблизительно от 3 до 5 моль/л HNO_3 ; и

дополнительную операцию совместной экстракции урана и плутония из водной фазы, полученной после второй операции промывки, путем контактирования этой фазы с фазой растворителя, содержащей приблизительно 30% (по объему) три-н-бутилфосфата в додекане.

43. Способ по п.33, в котором:

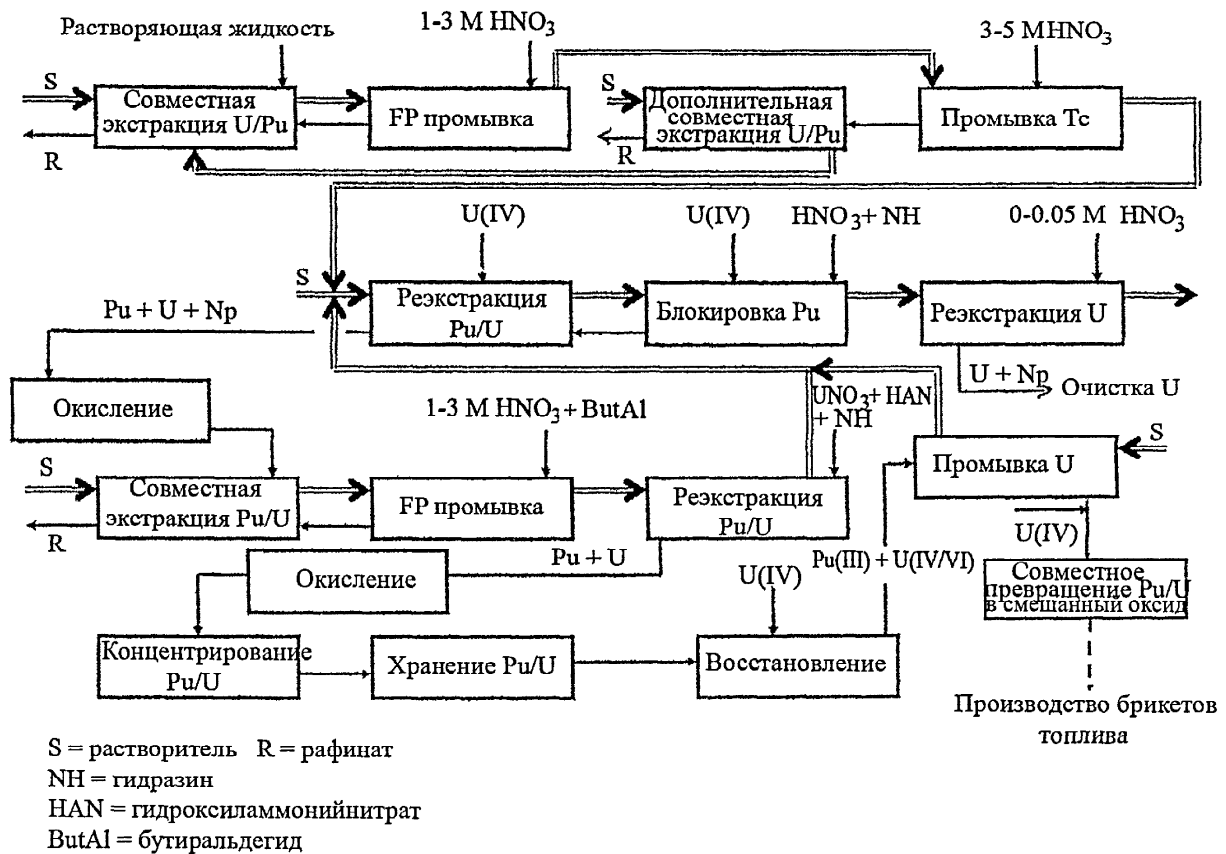
водные нитратные фазы, используемые в ходе операций $b_1)$ и $c_3)$, содержат приблизительно от 0,05 до 2 моль/л HNO_3 ;

водная нитратная фаза, используемая в ходе операции $b_3)$, содержит приблизительно от 0 до 0,05 моль/л HNO_3 ; тогда как

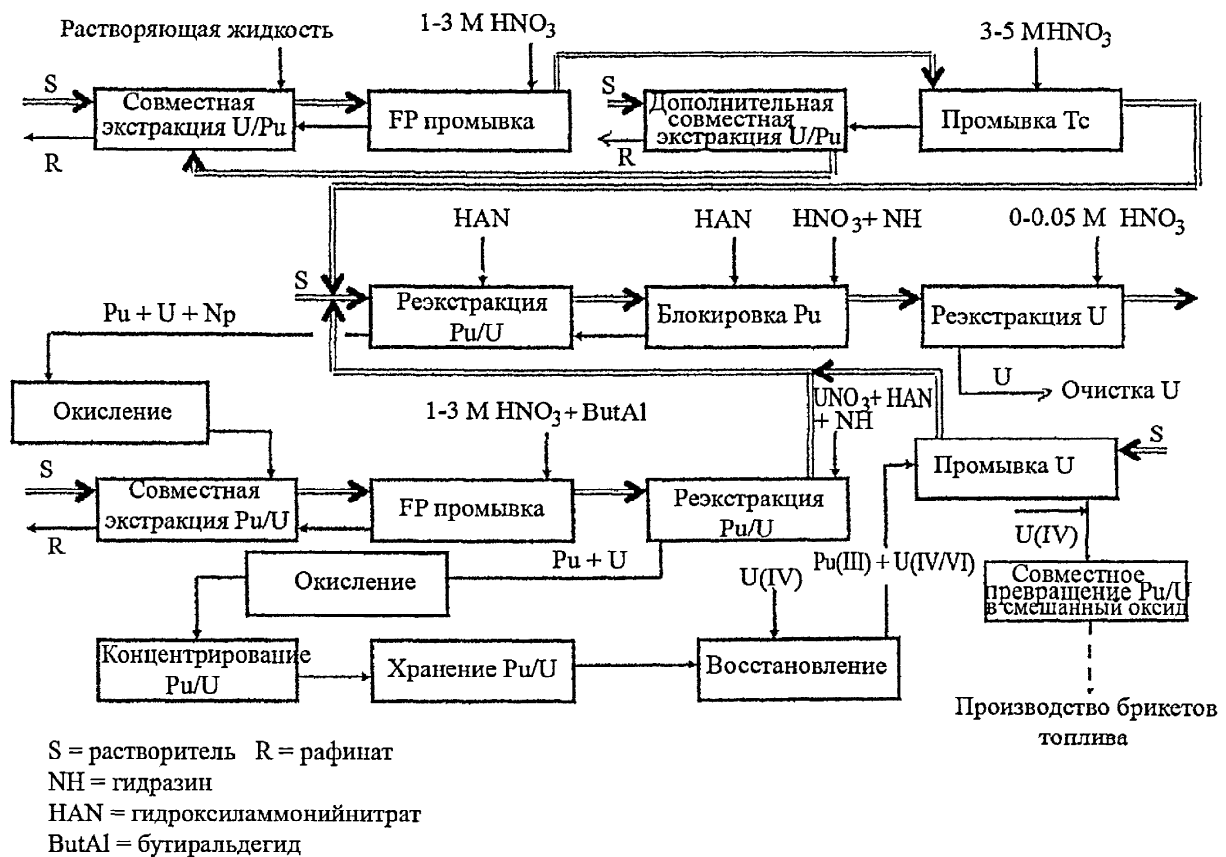
водная нитратная фаза, используемая в ходе операции $c_2)$, содержит приблизительно от 1 до 3 моль/л HNO_3 .

44. Способ по п.1, который дополнительно включает операции очистки урана, присутствующего во второй водной фазе, полученной после стадии b).

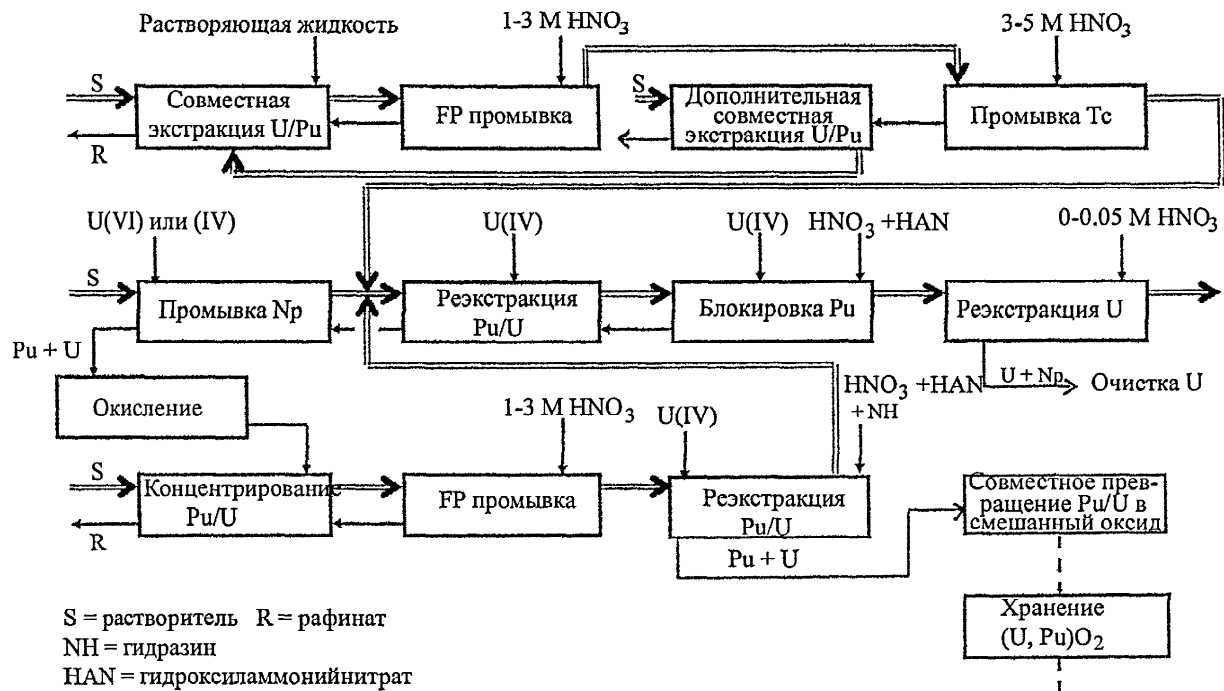
45. Способ по п.1, в котором отработанное ядерное топливо представляет собой ураноксидное топливо или смешанное уран-плутониевое оксидное топливо.



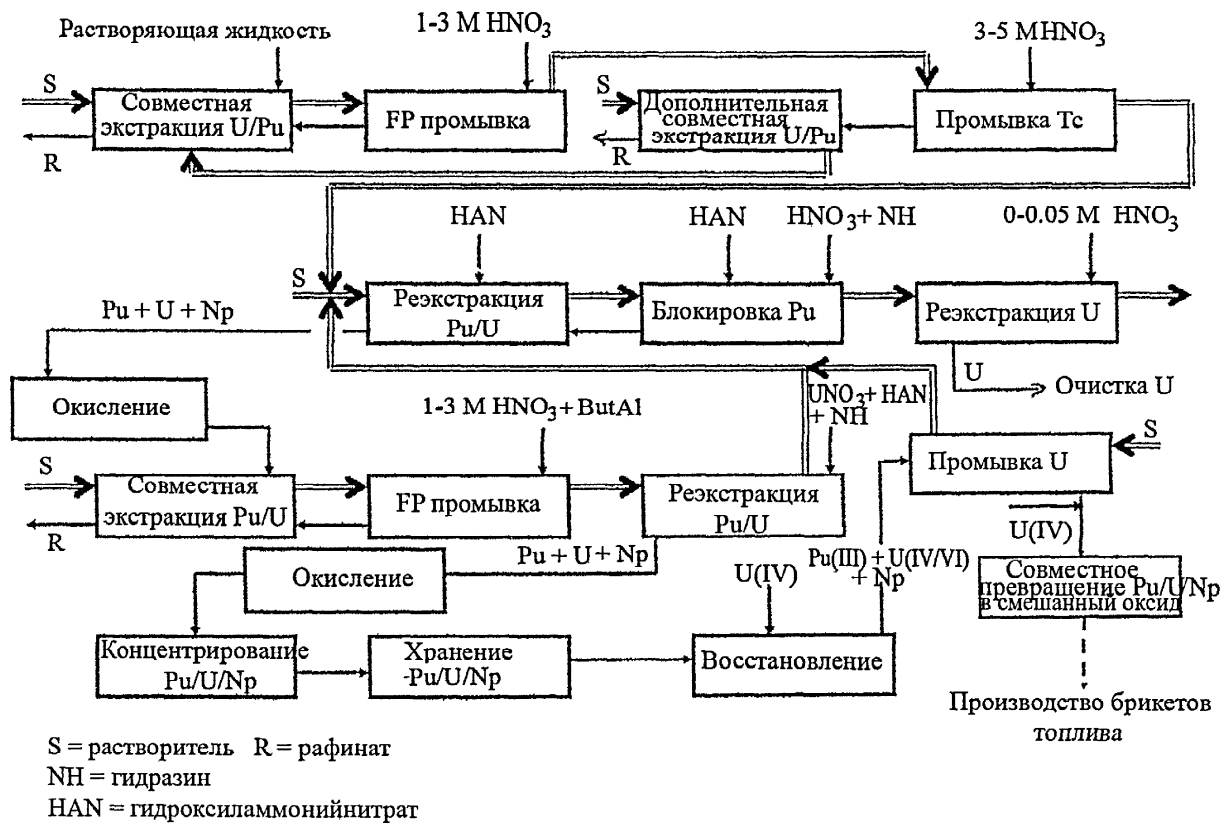
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5