



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016122852, 08.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2016Дата регистрации:
01.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.06.2016

(45) Опубликовано: 01.12.2017 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

194021, Санкт-Петербург, 2-ой Мушинский пр-
кт, 28, АО "Радиевый институт им. В.Г.
Хлопина"

(72) Автор(ы):

Мирославов Александр Евгеньевич (RU),
Степанова Екатерина Сергеевна (RU),
Федоров Юрий Степанович (RU),
Легин Евгений Корнельевич (RU),
Хохлов Михаил Львович (RU),
Кольцов Владимир Владимирович (RU),
Тюпина Маргарита Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество "Радиевый институт
имени В.Г. Хлопина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ГОРБУНОВ В.Ф., НОВОСЕЛОВ
Г.П., УЛАНОВ С.А. и др. Исследование
взаимодействия фторидов плутония, урана
и редкоземельных элементов с окислами
некоторых металлов в расплавах фтористых
солей. "Радиохимия". XVIII, вып.1, 1976,
с.109. W.R. GRIMES, Oak Ridge National
Laboratory, Molten-salt reactor chemistry.
Nuclear Applications and Technology, vol. 8,
(см. прод.)(54) КОМПОЗИЦИОННАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДОВ ДЕЛЯЩИХСЯ И
ОСКОЛОЧНЫХ НУКЛИДОВ ИЗ РАСПЛАВА ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ LiF-NaF-KF

(57) Реферат:

Изобретение относится к области переработки
отработавшей топливной композиции
жидкосолевого реактора. Композиционная смесь
для осаждения оксидов делящихся и осколочных
нуклидов из расплава эвтектической смеси LiF-
NaF-KF без изменения состава эвтектической
смеси, содержащая Li₂O, NaF, KF при следующемсоотношении компонентов, мол. %: Li₂O - 30,3,
NaF - 15,0, KF - 54,7. Изобретение обеспечивает
эффективное осаждение делящихся и осколочных
нуклидов из расплава эвтектической смеси
фторидов FLiNaK без изменения состава
эвтектики. 2 пр.

(56) (продолжение):

пр. 137-155, 1970. WO 2017/032379 A1, 02.03.2017. RU 2293382 C1, 10.02.2007.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01D 3/02 (2006.01)
G21C 19/42 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016122852, 08.06.2016**

(24) Effective date for property rights:
08.06.2016

Registration date:
01.12.2017

Priority:

(22) Date of filing: **08.06.2016**

(45) Date of publication: **01.12.2017** Bull. № 34

Mail address:

**194021, Sankt-Peterburg, 2-oj Murinskij pr-kt, 28,
AO "Radievyj institut im. V.G. Khlopina"**

(72) Inventor(s):

**Miroslavov Aleksandr Evgenevich (RU),
Stepanova Ekaterina Sergeevna (RU),
Fedorov Yuriy Stepanovich (RU),
Legin Evgenij Kornelevich (RU),
Khokhlov Mikhail Lvovich (RU),
Koltsov Vladimir Vladimirovich (RU),
Tyupina Margarita Yurevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aktsionernoe obshchestvo "Radievyj institut
imeni V.G. Khlopina" (RU)**

(54) **COMPOSITE MIXTURE FOR DEPOSITION OF OXIDES OF FISSILE AND FRAGMENTED NUCLIDES FROM MELT OF EUTECTIC LiF-NaF-KF MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: compositional mixture for precipitating oxides of fissile and fragmented nuclides from the melt of a eutectic LiF-NaF-KF mixture without changing the composition of the eutectic mixture containing Li₂O, NaF, KF at the following ratio of

components, mol %: Li₂O - 30.3, NaF - 15.0, KF - 54.7.

EFFECT: effective deposition of fission and fragmented nuclides from the melt of a eutectic mixture of FLiNaK fluorides without changing the composition of the eutectic.

2 ex

Изобретение относится к области переработки отработавшей топливной композиции жидкосолевого реактора (ЖСР) с топливной солью на основе эвтектики FLiNaK (LiF-NaF-KF).

5 Известно, что растворы фторидов урана и плутония (UF_4 , PuF_3) в эвтектике FLiNaK [LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42 мол. %)] отвечают основным требованиям, предъявляемым к уран-плутониевой топливной композиции жидкосолевого реактора (ЖСР) (М.Б. Серегин, А.В. Паршин, А.Ю. Кузнецов и др., Радиохимия, 2011, т. 53, No. 5, с. 416-418); (А.А. Лизин, С.В. Томилин, О.Е. Гневашов и др., Атомная энергия, 2013, т. 115, No. 1, с. 11-16).

10 Эвтектическая смесь FLiNaK имеет температуру плавления ($t_{пл}=454^{\circ}C$), почти в два раза более низкую, чем температура плавления образующих ее фторидов щелочных металлов и существенно более низкую, чем температура топлива работающего ЖСР ($600-700^{\circ}C$). Благодаря хорошей растворимости делящихся нуклидов и осколков деления, использование FLiNaK в качестве топливной соли обеспечивает гомогенность топливной
15 композиции ЖСР в широком температурном интервале.

Неотъемлемым условием непрерывного функционирования замкнутого ядерного топливного цикла жидкосолевого реактора является рециклирование топливной композиции, включающее очистку топливной композиции от накопившихся осколков деления без изменения состава топливной соли, компенсацию выгоревшей части топлива
20 и возвращение регенерированного топлива в реактор. Согласно концепции замкнутого ядерного топливного цикла ЖСР эти задачи должны решаться на приреакторном радиохимическом узле без остановки реактора.

Известно извлечение осколочных нуклидов из расплава топливной соли LiF-BeF₂ с
25 помощью расплава висмута (W.R. Grimes, Oak Ridge National Laboratory, Molten-salt reactor chemistry. Nuclear Applications and Technology, vol. 8, pp. 137-155, 1970). Показано, что расплав висмута достаточно эффективно экстрагирует редкоземельные элементы. Недостатком экстракции висмутом является загрязнение топливной композиции фторидом висмута, образующимся при экстракции, что существенно затрудняет
30 регенерацию топливной соли при рециклировании отработавшего топлива ЖСР.

Известно осаждение оксидов урана, плутония и осколочных элементов из расплава их фторидов в топливной соли LiF-NaF при введении в расплав окиси кальция. После осаждения содержание урана и плутония в надосадочном расплаве составляет ~0.1 вес. %, а лантана и церия ~0.05 вес. %. (Горбунов В.Ф., Г.П. Новоселов, С.А. Уланов и др.,
35 Исследование взаимодействия фторидов плутония, урана и редкоземельных элементов с окислами некоторых металлов в расплавах фтористых солей, "Радиохимия", 1976, т. XVIII, No. 1, с. 109-114). Основным недостатком осаждения окисью кальция является образование фторида кальция, удаление которого из топливной соли для сохранения ее состава при рециклировании является сложной задачей.

40 Таким образом, известные реагенты, предложенные для регенерации топливной композиции ЖСР, не обеспечивают проведение регенерации без изменения состава топливной соли.

Задачей изобретения является разработка композиционной смеси, обеспечивающей эффективное осаждение делящихся и осколочных нуклидов в форме оксидов из расплава эвтектической смеси фторидов FLiNaK без изменения состава эвтектической смеси.
45

Решение поставленной задачи достигается тем, что для осаждения оксидов делящихся и осколочных нуклидов из расплава FLiNaK используют композиционную смесь, полученную замещением фторида лития в эвтектической смеси FLiNaK на его оксид

при сохранении в смеси исходного отношения атомных процентов Li : Na : K = 1:0.25:0.90.

Полученная композиционная смесь содержит Li₂O, NaF, KF при следующем их соотношении, мол. %:

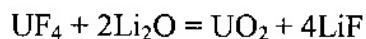
Li₂O - 30,3

NaF - 15,0

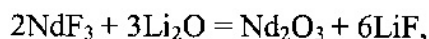
KF - 54,7.

По аналогии с аббревиатурой FLiNaK, для предлагаемой композиционной смеси удобно использовать аббревиатуру FOLiNaK(Li₂O), которая отражает кислород-фторидный состав анионной части реагента, его генетическую связь с эвтектикой FLiNaK и содержит формулу замещающего оксида щелочного металла.

При взаимодействии оксида лития, входящего в состав FOLiNaK(Li₂O), с фторидами нуклидов, растворенными в расплаве FLiNaK, образуются выпадающие в осадок труднорастворимые оксиды делящихся и осколочных нуклидов по фтор-кислородным обменным реакциям:



(1)



в то время как оксид лития, содержащийся в FOLiNaK(Li₂O), превращается в LiF и остается в расплаве. Поскольку согласно предлагаемому решению отношение атомных процентов Li : Na : K в осаждающей смеси FOLiNaK(Li₂O) берется таким же, как в эвтектике FLiNaK (1:0.25:0.90), и реакции осаждения (1) сильно смещены вправо, при осаждении нуклидов композиционной смесью FOLiNaK(Li₂O) оксидные анионы практически полностью замещаются фторидными анионами, и композиционная смесь FOLiNaK(Li₂O) превращается в эвтектику FLiNaK.

При этом, как будет показано в примерах, полнота осаждения нуклидов предлагаемой композиционной смесью не уступает полноте осаждения окисью кальция (смотри цитированную выше статью Горбунов В.Ф., Г.П. Новоселов, С.А. Уланов и др., "Радиохимия", 1976, т. XVIII, No. 1, с. 109-114).

Таким образом, в предлагаемом решении выполнена основная задача изобретения - разработана композиционная смесь, обеспечивающая эффективное осаждение делящихся и осколочных нуклидов в форме оксидов из расплава эвтектической смеси фторидов FLiNaK без изменения состава эвтектики.

Очевидно, что FOLiNaK(Li₂O) будет осаждать нуклиды из расплава эвтектической смеси фторидов FLiNaK без изменения состава эвтектики лишь до тех пор, пока оксидные анионы, содержащиеся в композиционной смеси FOLiNaK(Li₂O), расходуются на превращение фторидных форм нуклидов в оксиды. Завершение осаждения нуклидов фиксируется по скачку окислительно-восстановительного потенциала расплава, свидетельствующему о появлении в расплаве сверхэквивалентного количества оксидных анионов.

Композиционную смесь FOLiNaK(Li₂O) готовят из безводных препаратов Li₂O, NaF и KF. Все операции проводят в боксе, заполненном и продуваемом сухим аргоном, очищенным от кислорода. Исходные соединения идентифицировали методом РФА, наличие воды в реагентах контролировали ИК-спектроскопически. Перед

использованием все реагенты измельчали. Навески порошков Li_2O (8.96 г), NaF (6.30 г), KF (31.32 г) насыпают в никелевый тигель, который помещают в реактор, снабженный герметичной крышкой с мешалкой и патрубками для продувки аргона. Смесь выдерживают при температуре 600°C в течение часа в атмосфере аргона при периодическом перемешивании. Образовавшийся расплав $\text{FOLiNaK}(\text{Li}_2\text{O})$ выливают в форму из никелевой фольги и охлаждают до комнатной температуры. Полученный слиток измельчают и хранят в герметично закрытой емкости. $\text{FOLiNaK}(\text{Li}_2\text{O})$ удобно также использовать в виде прессованных гранул. Полученная композиционная смесь $\text{FOLiNaK}(\text{Li}_2\text{O})$ имеет состав, мол. %: Li_2O 30.3, NaF 15.0, KF 54.7. Содержание оксидных анионов в композиционной смеси равняется 0.643 г-атомов кислорода в 100 г смеси ($1.28 \cdot 10^{-2}$ г-экв. О в грамме смеси).

Эвтектику FLiNaK состава (мол. %) LiF 46.5, NaF 11.5, KF 42 готовят нагреванием смеси порошков безводных фторидов LiF , NaF и KF [LiF (12.06 г), NaF (4.83 г) и KF (24.40 г)] при 600°C . Полученный прозрачный расплав FLiNaK выливают в форму из никелевой фольги и охлаждают до комнатной температуры. Слиток измельчают и хранят в герметично закрытой емкости. FLiNaK удобно также использовать в виде прессованных гранул.

Пример 1

Навеску FLiNaK (12.024 г) насыпают в никелевый тигель, тигель помещают в реактор и выдерживают при 600°C в течение 30-40 минут в токе аргона при периодическом перемешивании. В полученный расплав вносят навеску UF_4 (1.006 г), содержащую 0.762 г урана ($3.20 \cdot 10^{-3}$ грамм-атома). Расплаву дают отстояться при 600°C в течение часа. Полученный расплав выдерживают при периодическом перемешивании в течение часа, в расплав погружают электрод, чувствительный к изменению окислительно-восстановительного потенциала расплава, и небольшими порциями добавляют $\text{FOLiNaK}(\text{Li}_2\text{O})$ до скачка показаний электрода, свидетельствующего о завершении осаждения урана. В точке эквивалентности количество добавленной композиционной смеси составило 1.019 г. Осадку дают отстояться при 600°C в течение часа и определяют содержание урана в надосадочном расплаве. Для этого отбирают пробу надосадочного расплава (1-2 мл), выливают на никелевую фольгу, и после охлаждения полученный слиток взвешивают. Слиток растворяют в азотной кислоте и 2-3 раза перепаривают с азотной кислотой для удаления HF . В полученном азотнокислом растворе определяют содержание урана на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой. После осаждения урана его содержание в расплаве уменьшилась с 5.6 вес. % г до 0.09 вес. %. Полученное значение концентрации урана в надосадочном расплаве при осаждении композиционной смесью $\text{FOLiNaK}(\text{Li}_2\text{O})$ (0.09 вес. %) в пределах ошибки определения ($\pm 5\%$) не отличается от значения ~ 0.1 вес. %, полученного при осаждении урана в расплаве LiF-NaF при 800°C окисью кальция (смотри цитированную выше статью Горбунов В.Ф., Г.П. Новоселов, С.А. Уланов и др., "Радиохимия", 1976, т. XVIII, No. 1, с. 109-114). Осадок отфильтровывают и очищают от примеси фторидов щелочных металлов путем вакуумной отгонки при 1100°C . Согласно данным рентгенофазового анализа полученный осадок является диоксидом урана UO_2 .

Из приведенного примера видно, что при осаждении урана композиционной смесью $\text{FOLiNaK}(\text{Li}_2\text{O})$ в осадок перешло 0.751 г урана ($3.15 \cdot 10^{-3}$ г-атома урана) в форме UO_2 .

Учитывая, что атом урана в UO_2 связан с двумя атомами кислорода, при

стехиометрическом осаждении на образование UO_2 должно пойти $6.30 \cdot 10^{-3}$ г-атомов кислорода, содержащихся в композиционной смеси. Поскольку, как показано выше, один грамм $FOLiNaK(Li_2O)$ содержит $0.643 \cdot 10^{-2}$ г-атомов кислорода, для осаждения

5 $3.15 \cdot 10^{-3}$ г-атомов урана требуется 0.980 г $FOLiNaK$. Как было показано выше, на осаждение урана пошло 1.019 г $FOLiNaK(Li_2O)$. Эта величина в пределах ошибки определения ($\pm 5\%$) совпадает с количеством $FOLiNaK(Li_2O)$, необходимым для стехиометрического осаждения урана. Полученные данные показывают, что в пределах

10 погрешности эксперимента при осаждении урана композиционной смесью $FOLiNaK(Li_2O)$ происходит эквивалентное замещение фторидных анионов UF_4 оксидными анионами с образованием осадка UO_2 , а композиционная смесь $FOLiNaK(Li_2O)$ превращается в исходную эвтектику $FLiNaK$.

Пример 2

15 Навеску $FLiNaK$ (12.024 г) насыпают в никелевый тигель, тигель помещают в реактор и выдерживают при $600^\circ C$ в течение 30-40 минут в токе аргона при периодическом перемешивании. В полученный расплав эвтектики $FLiNaK$ вносят навески порошков UF_4 0.503 г (0.381 г урана) и NdF_3 0.051 г (0.036 г Nd). Неодим использовали в качестве

20 модельного аналога $Pu(III)$ и осколочных $PЗЭ(III)$. Полученный расплав выдерживают при периодическом перемешивании в течение часа, погружают ред-окс чувствительный электрод и небольшими порциями добавляют $FOLiNaK(Li_2O)$ до скачка показаний электрода. В точке эквивалентности количество добавленного реагента $FOLiNaK(Li_2O)$ составило 0.572 г. Расплаву дают отстояться при $600^\circ C$ в течение часа. Для определения

25 содержания урана и неодима отбирают пробу расплава (1-2 мл), выливают на никелевую фольгу, охлаждают и полученный слиток взвешивают. Слиток переносят в стакан и 2-3 раза перепаривают с азотной кислотой для удаления NF . В полученном азотнокислом растворе определяют содержание урана и неодима на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой. После осаждения содержание урана в надосадочном

30 расплаве уменьшилась с 3.06 вес. % до 0.08 вес. %, а неодима с 0.29 вес. % до 0.04 вес. %. Таким образом, концентрация урана и неодима в надосадочном расплаве при осаждении предлагаемой композиционной смесью находится на том же уровне, что и при осаждении оксидов $PЗЭ(Ce, La)$ из раствора их фторидов в расплаве $LiF-NaF$ окисью кальция (смотри цитируемую выше статью Горбунов В.Ф., Г.П. Новоселов, С.А. Уланов и др., "Радиохимия", 1976, т. XVIII, No. 1, с. 109-114). Осадок отфильтровывают

35 и очищают от остатков фторидов щелочных металлов путем вакуумной отгонки при $1100^\circ C$. Согласно данным рентгенофазового анализа уран и неодим находятся в осадке в форме механической смеси оксидов UO_2 и Nd_2O_3 . Как показано выше, на совместное осаждение оксидов урана и неодима пошло 0.572 г $FOLiNaK$. Эта величина совпадает

40 в пределах ошибки определения ($\pm 5\%$) с количеством $FOLiNaK$, необходимым для стехиометрического осаждения суммы оксидов урана и неодима (0.555 г), то есть при осаждении происходит эквивалентное замещение фторидных анионов UF_4 и NdF_3 оксидными анионами $FOLiNaK(Li_2O)$, который превращается в исходную эвтектику $FLiNaK$.

45 Предлагаемая композиционная смесь может быть использована в схеме приреакторного узла рециклирования отработавшего топлива ЖСР на основе эвтектики $FLiNaK$ путем комбинации процессов осаждения оксидов делящихся и осколочных нуклидов из расплава отработавшей топливной композиции, растворения осадка

оксидов в азотной кислоте и последующей их переработки с помощью ПУРЕКС-процесса.

(57) Формула изобретения

5 Композиционная смесь для осаждения оксидов делящихся и осколочных нуклидов из расплава эвтектической смеси LiF-NaF-KF без изменения состава эвтектической смеси, содержащая Li₂O, NaF, KF при следующем соотношении компонентов, мол. %:

Li₂O - 30,3

NaF - 15,0

10 KF - 54,7.

15

20

25

30

35

40

45