



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 138 448** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **C 01 G 56/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98103380/12, 10.02.1998

(24) Дата начала действия патента: 10.02.1998

(46) Дата публикации: 27.09.1999

(56) Ссылки: Плутоний./Справочник под ред.Вика О. Т.1.-М.: Атомиздат, 1971, с.401-405. RU 2031979 C1, 27.03.95. RU 2073645 C1, 20.02.97. GB 2050039 A, 31.12.80. EP 0089185 A3, 21.09.83. Милюкова М.С. и др. Аналитическая химия плутония.-М.: Наука, 1965, с.130-136.

(98) Адрес для переписки:  
636070, Северск, Томской обл., Сибирский химический комбинат, НИКИ

(71) Заявитель:  
Сибирский химический комбинат

(72) Изобретатель: Шадрин Г.Г.,  
Житков С.А., Стихин В.Ф., Терентьев Г.А., Соломин В.М.

(73) Патентообладатель:  
Сибирский химический комбинат

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОРУЖЕЙНОГО ПЛУТОНИЯ

(57) Реферат:  
Изобретение относится к способу переработки оружейного плутония и может быть использовано в технологии приготовления ядерного топлива для энергетических реакторов на основе оксидов плутония. Результат изобретения: упрощение

и удешевление технологии переработки. Способ включает электролитическое рафинирование плутония в расплавах галогенсодержащих солей и анодное растворение рафинированного плутония в 1-5 М азотной кислоте при температуре 20 - 80°C и анодной плотности тока 0,5 - 10 А/см<sup>2</sup>.

RU 2 138 448 C 1

RU 2 138 448 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 138 448** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 01 G 56/00**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98103380/12, 10.02.1998

(24) Effective date for property rights: 10.02.1998

(46) Date of publication: 27.09.1999

(98) Mail address:  
636070, Seversk, Tomskoj obl., Sibirskij  
khimicheskij kombinat, NIKI

(71) Applicant:  
Sibirskij khimicheskij kombinat

(72) Inventor: Shadrin G.G.,  
Zhitkov S.A., Stikhin V.F., Terent'ev  
G.A., Solomin V.M.

(73) Proprietor:  
Sibirskij khimicheskij kombinat

(54) **METHOD OF PROCESSING ARM-DESTINED PLUTONIUM**

(57) Abstract:

FIELD: radioactive materials. SUBSTANCE:  
method which can be used in technology of  
production of nuclear fuels for power  
reactors operated on plutonium oxides  
includes electrolytic refining of plutonium

and melts of halogen- containing salts and  
anode dissolution of refined plutonium in  
1-5 M nitric acid at 20-80 C and anodic  
current density 0.5 to 10 A/sq.cm. EFFECT:  
simplified and economically improved  
technology.

RU 2 138 448 C 1

RU 2 138 448 C 1

Изобретение относится к способу переработки оружейного плутония с получением очищенных концентрированных растворов нитрата плутония и может быть использовано в технологии приготовления ядерного топлива для энергетических реакторов на основе оксидов плутония.

Исходным продуктом для приготовления оксидов плутония являются азотнокислые растворы плутония после экстракционной очистки. Однако, из-за пассивации металлического плутония в азотной кислоте невозможно получить растворы нитрата плутония прямым растворением металла, что усложняет технологию приготовления этих растворов.

Известен способ растворения отработанного металлического уран-плутониевого реакторного топлива в растворе 13 М азотной +0,5 М фтористоводородной кислот (Столер С., Ричард Р. "Переработка ядерного горючего", М, Атомиздат, 1964, с. 71). По этому способу облученные уран-плутониевые стержни массой 450-460 г полностью растворяли при температуре 125°C за 12-20 часов. Полученные азотнокислые растворы направляли на экстракционный аффинаж с тремя циклами очистки плутония от урана и других элементов.

Известен способ растворения отработанного реакторного топлива на основе плутоний-алюминиевого сплава в 5,4 М азотной кислоте, содержащей 0,05 М азотнокислой ртути.

Carley C.M. and Wray L.W. The Dissolution and Processing of Plutonium-Aluminum Alloy Fuel Rods. Canadian Report PDB-132. Atomic Energy of Canada Ltd. . Chalk River Project. Sept. 15, 1954). Полное растворение облученных плутоний-алюминиевых стержней массой ~ 170 г происходило за ~ 150 часов. Полученные азотнокислые растворы плутония подвергали экстракционной очистке.

Известен способ растворения отходов рафинировочных плавок металлического плутония и стружки после токарной обработки изделий из плутония в 1,7 М сульфаминовой кислоте.

(Jenkins W.J.J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 463, 1963).

Растворение проводили при температуре ниже 40°C, чтобы избежать разложения сульфат-иона. За 60 минут растворения плутония максимальная его концентрация в растворе составила 134,0 г/л. Этот процесс сопровождался выделением водорода. Плутонийсодержащие сульфаминовые растворы могут быть переведены в очищенные азотнокислые растворы осаждением гидроокиси плутония, ее растворением в азотной кислоте с последующей экстракционной очисткой азотнокислого раствора.

Металлический плутоний с высокой скоростью растворяется в концентрированной соляной кислоте и с умеренной скоростью в разбавленной с выделением водорода.

(Coffinberry A.S. et. al Reactor Handbook. Vol. I. 2nd ed., Interscience Publishers, Inc., N.Y., 1960, p.262).

Солянокислые растворы плутония по аналогии с сульфаминовыми могут быть переведены в очищенные азотнокислые растворы.

Азотнокислые растворы плутония после экстракционной очистки (реэкстракты) могут быть сконцентрированы, например, методом упаривания (Pugh R. A. Notes Pertaining to Recuplex Product Evaporation, USAEC Report HW-32100, Handford Atomic Products Operation. Apr. 28, 1954) до содержания плутония в упаренных растворах 700-800 г/л. Упаривание нитрата плутония в большинстве случаев является простой операцией, но возможны случаи образования полимерных соединений плутония, что усложняет операции по концентрированию и переработке растворов.

Основным недостатком приведенных водных способов получения азотнокислых растворов плутония, взятых в качестве аналогов, является их многостадийность, что усложняет технологическую и аппаратные схемы приготовления этих растворов.

Известен электролитический способ извлечения и очистки металлического плутония в расплаве эквимолярной смеси хлоридов калия и натрия, содержащем 8-10 мас.% трихлорида или трифторида плутония, при температуре 700-750°C.

(Mullins L.J., Leary J.A. Fused-salt electrorefining of molten plutonium and its alloys by the Lamex Process. - Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development, 1965, v.4, n.4, p.394-400, или L.J.Mullins, J. Leary, A.N.Morgan, W.J.Maramen. Plutonium electrorefining. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development, 1963, v.2, n.1, p. 20-24, или Mullins L.J., Leary J.A. Plutonium-238 for biomedical applications. Nucl. Applications, 1969, v.6, n.4, p.287-297). После рафинирования общее массовое содержание обнаруживаемых металлических и неметаллических примесей в рафинированном плутонии не превышает 0,02%. Этим способом перерабатывают сплавы плутония, например, с железом и галлием, возвратный оружейный плутоний, отработанное металлическое уран-плутониевое реакторное топливо. Электролитический способ рафинирования выбран в качестве прототипа заявляемого изобретения.

Электролитический способ рафинирования не требует переводить очищаемый плутоний в какие-либо химические соединения, так как в процессе рафинирования плутоний из анода переходит в электролит в виде ионов трехвалентного плутония, а на катоде эти ионы разряжаются до металла, таким образом происходит переход плутония из одного металлического состояния в другое с высокой степенью очистки от примесей.

Очищенный плутоний может быть использован для приготовления концентрированных растворов нитрата плутония по технологиям, описанным в аналогах.

Задачей изобретения является разработка более простой и менее затратной по сравнению с аналогами технологии переработки оружейного плутония до очищенных концентрированных растворов нитрата плутония.

Поставленная задача достигается тем, что в способе переработки оружейного плутония до очищенных концентрированных растворов

нитрата плутония, пригодных для приготовления топлива энергетических реакторов на основе оксидов плутония, включающем электролитическое рафинирование оружейного плутония в расплаве галогенсодержащих солей, плутоний после электролитического рафинирования подвергают электрохимическому растворению в 1 - 5 М азотной кислоте (электролите) при температуре от 20°C до 80°C и анодной плотности тока 0,5 - 10 А/см<sup>2</sup> с использованием плутония в качестве анода.

При кислотности электролита ниже 1 М возможно образование коллоидных форм полимерных соединений плутония, а использование электролита с кислотностью выше 5 М нецелесообразно.

Повышение температуры электролита выше 80°C приводит к его испарению, а также к пассивации анода, что уменьшает скорость растворения плутония и может привести к прекращению процесса.

При анодной плотности тока меньше 0,5 А/см<sup>2</sup> скорость растворения плутония незначительна, а при плотности тока больше 10 А/см<sup>2</sup> происходит местный перегрев электролита у анода и его вскипание, что снижает скорость растворения плутония.

Способ осуществляют следующим образом.

Электролитическое рафинирование оружейного плутония проводят в электролизной ячейке, которая включает в себя керамический стакан с катодным и анодным отделениями, вольфрамовый катод, жидкий плутониевый анод, керамическую мешалку для перемешивания электролита, токоподводы к катоду и аноду.

Электролитическое рафинирование проводят в электролите KCl-NaCl (эквимолярная смесь) + 8-10 масс.% PuCl<sub>3</sub> (PuF<sub>3</sub>).

Плутоний предварительно переплавляют в слитки цилиндрической формы для удобства их размещения в анодном отделении керамического стакана. Электролизную ячейку, собранную и загруженную плутонием и галогенсодержащими солями, предварительно обезвоженными вакуумной сушкой при 300-350°C, помещают в обечайку из жаропрочной металлической стали, прикрепленную с помощью штанг к крышке электролизного аппарата. Аппарат герметизируют, вакуумируют при нагреве до 300-350°C, заполняют очищенным аргоном и далее нагревают до температуры расплавления плутония и солей (700-750 °C) и затем пропускают через расплавленные соли (электролит) постоянный ток от выпрямительного агрегата.

Электролитическое рафинирование проводят при температуре 700 - 750 °C, катодной плотности тока 0,05 - 0,1 А/см<sup>2</sup>, анодной плотности тока 0,45-0,9 А/см<sup>2</sup> с перемешиванием электролита.

По окончании электролитического рафинирования плутония электролизный аппарат охлаждают, извлекают электролизную ячейку, отделяют катодный металлический плутоний и очищают его от пристывшего электролита, отбирают пробу (в виде стружки) от плутония для определения в

нем содержания примесей (металлических и неметаллических).

Полученный рафинированный плутоний подвергают электрохимическому растворению в азотной кислоте. Электрохимическое растворение проводят с использованием плутония в качестве анода в электролизерах цилиндрической формы или ящечного типа с водоохлаждаемыми стенками при следующих параметрах: кислотность азотнокислого электролита 1 - 5 М, температура электролита от 20°C до 80°C, анодная плотность тока 0,5 - 10 А/см<sup>2</sup>.

В качестве материала катода могут быть использованы тантал, титан, вольфрам, кислотостойкая нержавеющая сталь.

Токоподвод к плутониевому аноду от источника постоянного тока осуществляют или через токопроводящую перфорированную корзину (например, из тантала), в которую загружают плутоний, или непосредственно через металлическую подвеску, в которой закрепляют плутоний.

Концентрация плутония в азотнокислом растворе (электролите) регулируется объемом электролита, величиной токовой нагрузки и временем электролиза, при этом количество плутония (g), перешедшего в электролит, определяется по формуле общего закона Фарадея для электролиза:

$$g = c \cdot i \cdot t$$

где  $c=2,2$  г/А • ч - электрохимический эквивалент плутония (IV);

$i$  - сила тока, А;

$t$  - время электролиза, ч.

Полученный после электрохимического растворения раствор нитрата плутония имеет концентрацию 700 - 800 г Pu/л. Раствор корректируют по валентному состоянию (вводят перекись водорода для стабилизации плутония-IV) и кислотности и в дальнейшем используют в технологии приготовления реакторного топлива.

Предложенный в заявляемом изобретении способ позволяет получать очищенные концентрированные растворы нитрата плутония, сокращает число операций и снижает металлоемкость оборудования.

Очищенные концентрированные растворы нитрата плутония могут быть использованы, например, в золь-гель процессах для получения спеченных микросфер оксида плутония, как исходного продукта при производстве оксидного топлива энергетических реакторов, в процессах прямой денитрации высококонцентрированных растворов нитрата плутония с получением оксида плутония, который может быть также использован для приготовления реакторного топлива.

#### Формула изобретения:

Способ переработки оружейного плутония до очищенных концентрированных растворов нитрата плутония, пригодных для приготовления топлива энергетических реакторов на основе оксидов плутония, включающий электролитическое рафинирование оружейного плутония в расплаве галогенсодержащих солей, отличающийся тем, что плутоний после электролитического рафинирования подвергают электрохимическому растворению в 1 - 5 М азотной кислоте при температуре 20 - 80°C и анодной плотности тока 0,5 - 10

А/см<sup>2</sup> с использованием плутония в качестве

анода.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-5-

RU 2138448 C1

RU 2138448 C1