

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039565**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.02.10

(21) Номер заявки
201991604

(22) Дата подачи заявки
2018.03.28

(51) Int. Cl. **C22B 7/00** (2006.01)
G21C 19/42 (2006.01)
G21F 9/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ УРАНА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОКСИДОМ УРАНА ЭЛЕМЕНТОВ**

(31) **10 2017 107 037.0**

(32) **2017.03.31**

(33) **DE**

(43) **2020.02.29**

(86) **PCT/EP2018/057999**

(87) **WO 2018/178192 2018.10.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФРАМАТОМ ГМБХ (DE)

(56) **US-A-4657596**

JP-A-H10132999

RUDISILL ET AL.: "Decontamination of Zircaloy cladding hulls from spent nuclear fuel", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, ELSEVIER B.V, NETHERLANDS, vol. 385, no. 1, 15 March 2009 (2009-03-15), pages 193-195, XP025996484, ISSN: 0022-3115, DOI: 10.1016/J.JNUCMAT.2008.10.016 [retrieved on 2008-11-07] the whole document

(72) Изобретатель:
**Роппельт Альфонс, Хоппе Зебастиан,
Шмид Вольфганг, Бецольд Райнер,
Айсснер Юрген, Бергманн Норберт
(DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу регенерации урана из загрязненных оксидом урана элементов (5), включающему стадии, на которых а) обеспечивают устройство (9) очистки, в котором имеется очищающий раствор (8), предназначенный для отделения оксида урана от элементов (5), b1) проводят процесс очистки путем размещения партии элементов (5) в устройстве (9) очистки, b2) проводят измерение, направленное на определение содержания урана на элементах (5), b2.1) в случае, если содержание урана превышает пороговую величину, повторяют стадии b1) и b2), b2.2) в случае, если содержание урана меньше пороговой величины, выводят элементы (5) из процесса, c) проводят стадию очистки b) с другими последовательными партиями элементов (5) до тех пор, пока в результате контрольного измерения не будет зафиксировано недостаточное очищающее действие очищающего раствора (8), d) после установления недостаточного очищающего действия извлекают растворенный в очищающем растворе (8) оксид урана.

039565
B1

039565
B1

Изобретение относится к способу регенерации урана, в частности урана в форме солей или оксида урана, из загрязненных оксидом урана элементов, например опорожненных трубчатых оболочек или трубчатых оболочек топливных стержней.

Для снятия любых радиологических ограничений в отношении загрязненных ураном элементов, таких как, например, опорожненные трубчатые оболочки или трубчатые оболочки топливных стержней, при демонтаже ядерных объектов или кондиционировании отходов, эти элементы должны быть подвергнуты очистке.

Следовательно, задачей изобретения является обеспечение нового способа, в частности нового способа, позволяющего отделить оксид урана от загрязненных оксидом урана элементов и затем регенерировать.

Эта задача решена посредством способа с отличительными особенностями по п.1 формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления и усовершенствования определены в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

Соответствующий изобретению способ включает следующие стадии, на которых

a) обеспечивают устройство очистки, в котором имеется очищающий раствор, предназначенный для растворения оксида урана из элементов, предпочтительно для растворения оксида урана с поверхности элементов,

b1) проводят процесс очистки путем размещения партии элементов в устройстве очистки,

b2) проводят измерение, направленное на определение содержания урана на элементах,

b2.1) в случае, если содержание урана превышает пороговую величину, повторяют стадии b1) и b2),

b2.2) в случае, если содержание урана меньше пороговой величины, выводят элементы из процесса,

c) проводят стадию очистки b) с другими последовательными партиями элементов до тех пор, пока в результате контрольного измерения не будет зафиксировано недостаточное очищающее действие очищающего раствора,

d) после установления недостаточного очищающего действия извлекают растворенный в очищающем растворе оксид урана.

Преимущества изобретения заключаются, в частности, в том, что возможно последующее использование элементов и исключается убыточная утилизация отходов.

Согласно одному особенно предпочтительному усовершенствованию изобретением предусматривается, что устройство очистки представляет собой или включает кислотную ванну, и что очищающий раствор содержит кислоту, при этом кислота предпочтительно представляет собой азотную кислоту, при этом концентрация азотной кислоты составляет, например, от 1 до 70%, предпочтительно от 2 до 60%.

Для проведения измерения содержания урана предпочтительно обеспечивают устройство измерения, при этом устройство измерения включает измерительную камеру, при этом в измерительной камере имеется один или несколько детекторов γ -излучения и/или один центральный измерительный зонд для измерения содержания урана, при этом детекторы γ -излучения предпочтительно расположены по бокам и/или на боковых стенках измерительной камеры. Под боковыми стенками также могут пониматься дно и крышка измерительной камеры.

Может предусматриваться, что перед размещением партии элементов в устройстве очистки партию элементов направляют для проведения первого измерения содержания урана в устройство измерения, при этом первое измерение проводят предпочтительно в течение заданного периода времени, например от 1 мин до 48 ч, предпочтительно от 5 мин до 24 ч.

Также может предусматриваться, что элементы партии элементов во время первого измерения находятся в контейнере для хранения и/или транспортировки, например в бочке, при этом для проведения первого измерения контейнер для хранения и/или транспортировки предпочтительно полностью вводят в измерительную камеру.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения центральный зонд для проведения первого измерения вводят в центр контейнера для хранения и/или транспортировки предпочтительно до размещения контейнера для хранения и/или транспортировки в измерительной камере.

В процессе очистки очищающий раствор предпочтительно нагревают посредством электронагрева, например, до температуры от 20 до 110°C, предпочтительно до температуры от 30 до 100°C. Для нагревания применяют предпочтительно нагреватель, расположенный на или в боковых стенках устройства очистки.

Также может предусматриваться, что очищающий раствор в процессе очистки активируют при помощи ультразвука. Ультразвук предпочтительно генерируют при помощи генератора ультразвука, размещенного, например, на дне или под дном устройства очистки.

В одном из усовершенствованных вариантов изобретения предусматривается, что в очищающем растворе во время процесса очистки согласно стадии b1) создают конвекционный поток, так что очищающий раствор обтекает и/или промывает элементы партии элементов.

В одном из вариантов осуществления изобретения предусматривается, что элементы партии элементов после процесса очистки согласно стадии b1) вынимают из устройства очистки, например, при

помощи крана и направляют в деионатор, при этом элементы партии элементов оставляют в деионаторе на заданное время, например от 1 мин до 48 ч, предпочтительно от 5 мин до 24 ч.

Может предусматриваться, что элементы партии элементов после деионизации вынимают из деионатора, например, при помощи крана и направляют в ванну для стекания, при этом элементы партии элементов оставляют в ванне для стекания для осуществления сушки на заданное время, например от 1 мин до 48 ч, предпочтительно от 5 мин до 24 ч.

В одном из усовершенствованных вариантов осуществления изобретения элементы партии элементов во время процесса очистки согласно стадии b1) находятся в корзине, например в корзине из высоко-сортовой стали.

Предпочтительно элементы партии элементов перед размещением в устройстве очистки из контейнера для хранения и/или транспортировки переносят в корзину, например, это делает оператор вручную.

Для организации конвекционного потока может предусматриваться наличие дистанционирующего элемента между дном устройства очистки и корзиной.

Одним из предпочтительных вариантов осуществления изобретения предусматривается, что перед измерением согласно стадии b2) элементы партии элементов перекадывают в измерительный резервуар, предпочтительно неметаллический.

Может предусматриваться, что для проведения измерения согласно стадии b2) элементы партии элементов помещают в измерительный резервуар устройства измерения, при этом измерительный резервуар предпочтительно полностью входит в измерительную камеру.

Выведенные из процесса очистки элементы могут быть размещены в измерительном резервуаре, в котором они были подвергнуты измерению согласно стадии b2), при этом измерительный резервуар закрывают, и закрытый измерительный резервуар направляют на последующие стадии способа или на хранение.

Контрольное измерение для оценки недостаточного очищающего действия очищающего раствора предпочтительно включает измерение pH.

В одном из усовершенствованных вариантов осуществления изобретением предусматривается, что после установления недостаточного очищающего действия очищающего раствора его нейтрализуют, при этом после нейтрализации очищающего раствора уран в нейтрализованном очищающем растворе присутствует в форме соли, либо растворенной, в частности ненасыщенного раствора соли, или нерастворенной, в частности насыщенного раствора соли.

Может предусматриваться, что нерастворенную соль урана отфильтровывают. В качестве альтернативы или дополнительно может предусматриваться, что растворенную соль урана извлекают путем перегонки.

Одним из особенно предпочтительных вариантов осуществления изобретения предусматривается, что отфильтрованную соль урана и/или извлеченную посредством перегонки соль урана термически преобразуют в оксид урана, например, при температуре от 50 до 650°C, предпочтительно от 100 до 600°C на воздухе.

При помощи устройства измерения и/или с целью проведения измерения согласно стадии b2) и/или с целью проведения первого измерения может быть осуществлен, например, следующий способ.

Измерение производят в зависимости от фонового излучения, а также степени загрязнения элементов, например, в течение времени от 5 мин до 24 ч.

Общий сигнал измерения получают в результате суммирования сигналов измерения детекторов γ -излучения и центрального измерительного зонда. Измеряют полное среднее число импульсов всего спектра энергии γ -излучения всех детекторов γ -излучения и центрального измерительного зонда (понимаемое как брутто-величина). Из этой брутто-величины вычитают рассчитанную ранее среднюю величину фона с целью получения нетто-величины. Ее взвешивают с использованием калибровочного коэффициента, который отражает отношение беккерель/счетный импульс в данной геометрии детекторов и также рассчитан заранее.

Взвешенная величина нетто-сигнала, кроме того, соответствует активности изотопов урана ^{235}U и ^{238}U в партии элементов. Оценка для всегда сопутствующего им изотопа ^{234}U может быть выполнена чисто математически на основании соотношения ^{235}U и ^{238}U .

Общее содержание урана на элементах, наконец, получают как сумму масс трех изотопов урана.

Далее изобретение пояснено более подробно в отношении дополнительных отличительных особенностей и преимуществ посредством описания примеров осуществления и со ссылкой на прилагаемые чертежи.

На фиг. 1 схематично показано устройство измерения в разрезе на виде сверху и в разрезе на виде сбоку;

фиг. 2 представляет собой схематичное изображение корзины с партией элементов;

фиг. 3 - схематичное изображение устройства очистки с очищающим раствором и размещенной в устройстве корзиной, показанной на фиг. 2;

фиг. 4 - схематичное изображение деионатора с размещенной в нем корзиной, показанной на фиг. 2;

фиг. 5 - схематичное изображение ванны для стекания с размещенной в ней корзиной, показанной на фиг. 2;

фиг. 6 - схематичное изображение закрытого измерительного резервуара с размещенными в нем элементами.

На этих фигурах соответствующие друг другу части и компоненты обозначены одинаковыми номерами позиций.

В начальном положении загрязненные оксидом урана элементы 5 находятся в контейнерах 4 для хранения и/или транспортировки, например бочках для радиоактивных отходов, при этом каждый контейнер 4 для хранения и/или транспортировки содержит партию элементов 5.

На первой стадии контейнер 4 для хранения и/или транспортировки с партией загрязненных оксидом урана элементов 5 для осуществления первого измерения полностью вводят в подготовленное устройство 1 измерения, показанное на фиг. 1.

Устройство 1 измерения включает измерительную камеру, при этом в измерительной камере имеется несколько детекторов 2 γ -излучения, в данном случае - шесть детекторов 2 γ -излучения и один центральный измерительный зонд 3, предназначенные для измерения содержания урана. Как показано на фиг. 1, детекторы 2 γ -излучения расположены на шести боковых стенках измерительной камеры.

Для проведения первого измерения центральный зонд 3 вставляют в середину контейнера 4 для хранения и/или транспортировки перед размещением контейнера 4 для хранения и/или транспортировки в устройстве измерения.

Измерение производят в зависимости от фонового излучения, а также степени загрязнения элементов в течение времени от 5 мин до 24 ч.

Общий сигнал измерения получают в результате суммирования сигналов измерения детекторов 2 γ -излучения и центрального измерительного зонда 3. Измеряют полное среднее число импульсов всего спектра энергии γ -излучения всех детекторов 2 γ -излучения и центрального измерительного зонда 3 (понимаемое как брутто-величина). Из этой брутто-величины вычитают рассчитанную ранее среднюю величину фона с целью получения нетто-величины. Ее взвешивают с использованием калибровочного коэффициента, который отражает отношение беккерель/счетный импульс в данной геометрии детекторов и также рассчитан заранее.

Взвешенная величина нетто-сигнала соответствует активности изотопов урана ^{235}U и ^{238}U в партии элементов 5. Оценка для всегда сопутствующего им изотопа ^{234}U может быть выполнена чисто математически на основании соотношения ^{235}U и ^{238}U . Общее содержание урана на элементах 5, наконец, получают как сумму масс трех изотопов урана.

Для процесса очистки согласно стадии b1) на стадии а) готовят устройство 9 очистки, как показано на фиг. 3, заполненное очищающим раствором 8 для отделения оксида урана от элементов 5. Оксид урана находится на поверхностях элементов 5. Устройство 9 очистки представляет собой кислотную ванну, и очищающий раствор 8 содержит кислоту. Под кислотой понимается азотная кислота с концентрацией от 2 до 60%.

Затем оператор 6 вручную перегружает партию загрязненных оксидом урана элементов 5 из контейнера 4 для хранения и/или транспортировки в корзину 7, изготовленную из высококоротной стали, показанную на фиг. 2.

Наконец, для осуществления процесса очистки согласно стадии b1) партию элементов 5 в корзине 7 при помощи крана помещают в кислотную ванну 9.

Во время процесса очистки очищающий раствор 8 нагревают при помощи нагревателя 10 до температуры от 30 до 100°C и активируют при помощи ультразвука, генерируемого генератором 11 ультразвука.

Во время процесса очистки согласно стадии b1) в очищающем растворе 8 создают конвекционный поток, так что очищающий раствор 8 омывает и/или промывает элементы 5 партии элементов 5. Для организации конвекционного потока или обтекания и промывки элементов 5 предусматривается наличие дистанционирующего элемента 12 между дном устройства 9 очистки и корзиной 7.

После процесса очистки согласно стадии b1) корзину 7 с партией элементов 5 при помощи крана вынимают из устройства 9 очистки и помещают в деионатор 13, как показано на фиг. 4, с целью удаления оставшейся кислоты. Затем элементы 5 партии элементов 5 оставляют в деионаторе 13 на заданное время от 5 мин до 24 ч. Дистанционирующие элементы 12 между корзиной 7 и дном деионатора 13 также обеспечивают конвекционный поток жидкости.

После пребывания в деионаторе 13 элементы 5 партии элементов 5 вынимают из деионатора 13 и в корзине 7 при помощи крана перемещают в ванну 15 для стекания. Затем элементы 5 партии элементов 5 оставляют в ванне 15 для стекания на заданное время от 5 мин до 24 ч.

После стекания и для проведения измерения согласно стадии b2) элементы 5 партии элементов 5 вручную переносят из корзины 7 в неметаллический измерительный резервуар 16, показанный на фиг. 6.

Наконец, проводят измерение согласно стадии b2) для оценки содержания урана элементами 5.

Для проведения измерения согласно стадии b2) элементы 5 партии элементов 5 в измерительном

резервуаре 16 помещают в устройство 1 измерения.

В случае, если в результате измерения установлено, что пороговая величина содержания урана превышена, согласно установленному в b2.1), повторяют стадии b1) и b2). Это означает, что стадии b1) и b2) повторяют неоднократно до тех пор, пока не будет достигнут необходимый эффект очистки.

В случае, если в результате измерения установлено, что содержание урана меньше пороговой величины, согласно установленному в b2.2), элементы 5 выводят из процесса.

Выведенные из процесса очистки элементы 5 находятся в измерительном резервуаре 16, в котором они проходили стадию b2) измерения, при этом измерительный резервуар 16 закрывают, и закрытый измерительный резервуар 16 направляют на последующие стадии способа или на хранение.

Согласно с) проводят стадию b) очистки для других, следующих друг за другом партий элементов 5 до тех пор, пока в ходе контрольного измерения не будет установлено недостаточное очищающее действие очищающего раствора 8. Контрольное измерение для оценки недостаточного очищающего действия очищающего раствора 8 включает измерение pH.

Согласно стадии d) после установления недостаточного очищающего действия очищающего раствора 8 извлекают растворенный оксид урана.

Для этого содержащий азотную кислоту очищающий раствор нейтрализуют, при этом уран после нейтрализации присутствует в нейтрализованном очищающем растворе 8 в форме соли: либо растворенной, в форме ненасыщенного раствора соли, либо нерастворенной, в форме насыщенного раствора соли.

Наконец, нерастворенную соль урана отфильтровывают, растворенную соль урана извлекают путем перегонки исходного раствора соли.

Затем отфильтрованную соль урана и извлеченную посредством перегонки соль урана путем термической обработки при температуре от 100 до 600°C на воздухе преобразуют в оксид урана и, таким образом, регенерируют.

Список позиций на чертежах.

- 1 - Устройство измерения.
- 2 - Детектор γ -излучения.
- 3 - Центральный измерительный зонд.
- 4 - Контейнер для хранения и/или транспортировки.
- 5 - Элемент.
- 7 - Корзина.
- 8 - Очищающий раствор.
- 9 - Устройство очистки.
- 10 - Нагреватель.
- 11 - Генератор ультразвука.
- 12 - Дистанционирующий элемент.
- 13 - Деионатор.
- 15 - Ванна для стекания.
- 16 - Измерительный резервуар.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ регенерации урана из загрязненных оксидом урана элементов (5), включающий стадии, на которых

а) обеспечивают устройство (9) очистки, в котором имеется очищающий раствор (8), предназначенный для растворения оксида урана из элементов (5),

b1) проводят процесс очистки путем размещения партии элементов (5) в устройстве (9) очистки,

b2) проводят измерение, направленное на определение содержания урана в элементах (5),

b2.1) в случае, если содержание урана превышает пороговую величину, повторяют стадии b1) и b2),
b2.2) в случае, если содержание урана меньше пороговой величины, выводят элементы (5) из процесса,

с) проводят стадии b1), b2), b2.1) и b2.2) с другими последовательными партиями элементов (5) до тех пор, пока в результате контрольного измерения не будет зафиксировано недостаточное очищающее действие очищающего раствора (8),

d) после установления недостаточного очищающего действия извлекают растворенный в очищающем растворе (8) оксид урана,

при этом в процессе очистки согласно стадии b1) в очищающем растворе (8) создают конвекционный поток, так что очищающий раствор (8) обтекает и/или промывает элементы (5) партии элементов (5), причем элементы в процессе очистки находятся в корзине (7), при этом для организации конвекционного потока предусматривается наличие дистанционирующего элемента (12) между дном устройства (9) очистки и корзиной (7).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что устройство (9) очистки представляет собой или включает кислотную ванну и что очищающий раствор (8) содержит кислоту.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что для проведения измерения содержания урана обеспечивают устройство (1) измерения, при этом устройство (1) измерения включает измерительную камеру, при этом в измерительной камере имеется один или несколько детекторов (2) γ -излучения и/или один центральный измерительный зонд (3) для измерения содержания урана.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что перед размещением партии элементов (5) в устройстве (9) очистки партию элементов (5) направляют для проведения первого измерения содержания урана в устройство (1) измерения.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что элементы (5) партии элементов (5) во время первого измерения находятся в контейнере (4) для хранения и/или транспортировки.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что центральный зонд (3) для проведения первого измерения вводят в центр контейнера (4) для хранения и/или транспортировки.

7. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в процессе очистки очищающий раствор (8) нагревают и/или что в процессе очистки очищающий раствор (8) активируют при помощи ультразвука.

8. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что элементы (5) партии элементов (5) после процесса очистки согласно стадии b1) вынимают из устройства (9) очистки и направляют в деионатор (13), при этом элементы (5) партии элементов (5) оставляют в деионаторе (13) на заданное время.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что элементы (5) партии элементов (5) после пребывания в деионаторе (13) вынимают из деионатора (13) и направляют в ванну (15) для стекания, при этом элементы (5) партии элементов (5) оставляют в ванне (15) для стекания на заданное время для осуществления сушки.

10. Способ по одному из пп.5 или 6, отличающийся тем, что элементы (5) партии элементов (5) перед размещением в устройстве (9) очистки из контейнера (4) для хранения и/или транспортировки переносят в корзину (7).

11. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что перед измерением согласно стадии b2) элементы (5) партии элементов (5) переносят в измерительный резервуар (16).

12. Способ по пп.3 и 11, отличающийся тем, что для проведения измерения согласно стадии b2) элементы (5) партии элементов (5) помещают в измерительный резервуар (16) устройства (1) измерения.

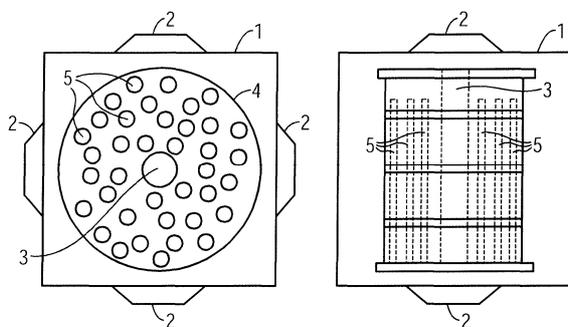
13. Способ по п.11 или 12, отличающийся тем, что выведенные из процесса очистки элементы (5) находятся в измерительном резервуаре (16), в котором они были подвергнуты измерению согласно стадии b2), при этом измерительный резервуар (16) закрывают, и закрытый измерительный резервуар (16) направляют на последующие стадии способа или на хранение.

14. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что контрольное измерение для оценки недостаточного очищающего действия очищающего раствора (8) включает измерение pH.

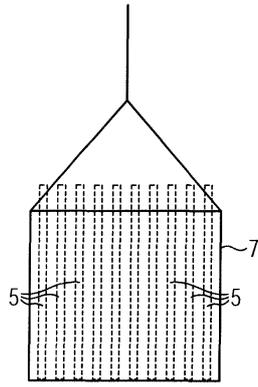
15. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что после установления недостаточного очищающего действия очищающего раствора (8) его нейтрализуют, при этом после нейтрализации очищающего раствора (8) уран в нейтрализованном очищающем растворе (8) присутствует в форме соли, либо растворенной, либо нерастворенной.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что нерастворенную соль урана отфильтровывают и/или что растворенную соль урана извлекают путем перегонки.

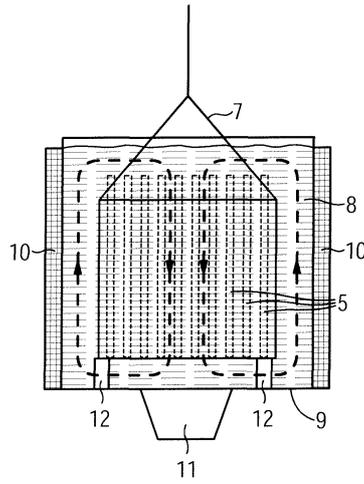
17. Способ по пп.15 и 16, отличающийся тем, что отфильтрованную соль урана и/или извлеченную посредством перегонки соль урана термически, на воздухе преобразуют в оксид урана.



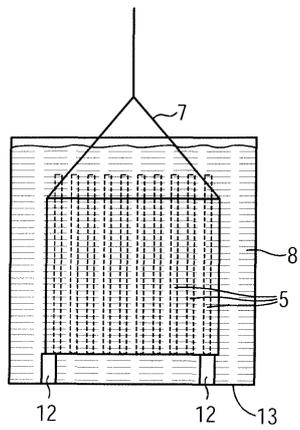
Фиг. 1



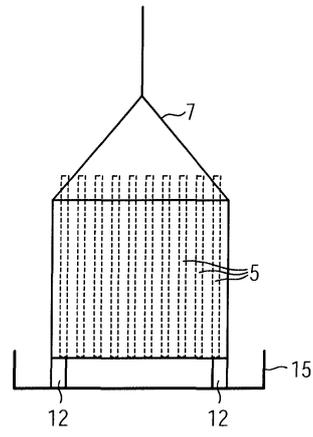
Фиг. 2



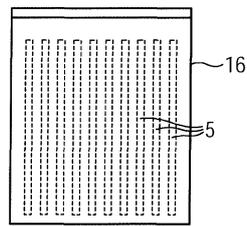
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

