

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291822** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.08.18

(51) Int. Cl. *G21F 9/04* (2006.01)
G21F 9/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.10.01

(54) **СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

(31) **2019141171**

(32) **2019.12.11**

(33) **RU**

(86) **PCT/RU2020/000510**

(87) **WO 2021/118402 2021.06.17**

(71) Заявитель:
**РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ,
ОТ ИМЕНИ КОТОРОЙ
ВЫСТУПАЕТ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ
ЭНЕРГИИ "РОСАТОМ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Зильберман Борис Яковлевич,
Рябков Дмитрий Викторович,
Мишина Надежда Евгеньевна,
Дедов Николай Алексеевич,
Николаев Артем Юрьевич, Андреева
Екатерина Викторовна, Блажева
Ирина Владимировна, Костромин
Константин Викторович, Шадрин
Андрей Юрьевич (RU)**

(74) Представитель:

**Ловцов С.В., Левчук Д.В., Гавриков
К.В., Стукалова В.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к области ядерно-химических, в частности радиохимических, технологий на различных стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), таких как производство очищенных ядерных материалов (уран, цирконий) или переработка отработавшего ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС), где используются экстракционные процессы и операции для очистки ядерных материалов. Сущность способа, включающего частичное разрушение азотной кислоты в ходе непрерывного упаривания при подаче раствора, содержащего восстановитель в кубовую часть выпарного аппарата с циркуляцией кубового раствора, состоит в том, что процесс осуществляют при задержке раствора в кубовой части аппарата более 2 ч с подачей в нее водного раствора смеси формальдегида и муравьиной кислоты, далее смеси, или раствора муравьиной кислоты после старта процесса с использованием указанной смеси. Такие действия позволяют подобрать режим, в котором при упаривании модельного высокоактивного рафината с заданной степенью концентрирования (удельный объем кубового раствора не более 0,4 м³/т ОЯТ) не выпадает нитрат бария и не выделяется закись азота. При этом повышается пожаро-взрывобезопасность процесса ввиду резкого (до 10-кратного) снижения концентрации формальдегида в восстановительной смеси и возможного продолжения процесса вообще без него с использованием раствора муравьиной кислоты.

A1

202291822

202291822

A1

Способ концентрирования жидких радиоактивных отходов.

Изобретение относится к области ядерно-химических, в частности радиохимических, технологий на различных стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), таких как производство очищенных ядерных материалов (уран, цирконий) или переработка отработавшего ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС), где используются экстракционные операции для очистки ядерных материалов.

В таких производствах, базирующихся на экстракции целевых элементов разбавленным трибутилфосфатом (ТБФ) из растворов азотной кислоты порождается достаточно большой удельный объем азотнокислых рафинатов, требующих концентрирования упариванием с регенерацией компонентов рабочей среды и последующей локализацией отходов в твердом виде. Среди этих отходов высокоактивный рафинат первого экстракционного цикла Пурекс-процесса занимает особое место, как по уровню удельной радиоактивности, так и по содержанию нитратных солей продуктов деления в тем большей мере, чем выше выгорание отработавшего ядерного топлива.

Известен способ концентрирования рафинатов, включающий упаривание высокоактивного рафината (ВАО) с отгонкой азотной кислоты, конденсацию дистиллята, его повторное упаривание для очистки от аэрозольных загрязнений радионуклидами в смеси с САО также с отгонкой азотной кислоты и ее последующей ректификацией на завершающей стадии процесса [Fuel reprocessing (Reactor Hand-book, v.2). Eds Stoller S.M., Richards R.V. Interscience Publishers. N-Y, London, Toronto, 1961, p. 179], причем выпарные операции проводят обычно в выпарном аппарате с выносной греющей камерой и естественной циркуляцией кубового раствора. Однако упаривание по этой схеме применимо без ограничений только для рафинатов аффинажных циклов, тогда как для высокоактивного рафината ограничения по концентрированию вносят присутствующие соли примесей, ограниченно растворимые в азотной кислоте при повышенной ее концентрации в кубовом растворе выпарки. В частности, при упаривании высокоактивного рафината от переработки ОЯТ АЭС (ВАО) такой примесью является тяжелый осадок нитрата бария, забивающий циркуляционную трубу. По этой причине, а также из-за присутствия больших количеств трития в ВАО от переработки ОЯТ АЭС стадии концентрирования ВАО и САО с регенерацией содержащейся в них азотной кислоты в последнее время максимально разделили.

Для повышения растворимости нитрата бария при упаривании ВАО применяются разные искусственные приемы, в частности разбавление исходного раствора дистиллятом ректификации азотной кислоты [Zilberman B.Ya., Saprykin V.F., Makarychev-Mikhailov M.N. Management of high level wastes (HLW) from nuclear power plant spent fuel reprocessing

in terms of tritium localization and nitric acid regeneration. 1993'Int. Conf. on Nuclear Waste Manag. and Environ. Remediation. (Proc. Conf. Prague, 1993). Vol. 1, p. 375-378. Am. Soc. Mech. Engineers, N-Y, 1993].

Применяется также проведение процесса в полунепрерывном режиме в конвективном аппарате с многоярусными змеевиками или горизонтальной греющей камерой с накоплением осадка в донной части и последующей его размывкой (распульповкой) [Warner B.F. Operational experience in the evaporation and storage of highlyactive fission-product wastes at Windscale / Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing (Proc. Symp.Paris, 1972), OECD/NEA, Paris, 1973, p. 339]. Развитием такого процесса является упаривание ВАО в аппарате типа "кастрюля" при обогреве через змеевик с одновременной денитрацией азотной кислоты путем введения муравьиной кислоты и ее регенерацией путем окислительной абсорбции окислов азота [Miura N., Watahiki M., Nakamura Yo. E. et al. Operation experience and anti-foam study at the Tokai reprocessing plant. Proc. Int. Conf. GLOBAL'97 (Jap.), v. 2, p. 1238-1243]. Недостатками этого способа являются его проведение в полунепрерывном режиме с существенным накоплением кубового раствора, что обусловлено необходимостью обеспечения большой греющей поверхности с ограниченной теплопередачей через стенки «кастрюли» и змеевик при невозможности разместить трубчатую греющую камеру, а также необходимость инициирования процесса при каждом его рестарте путем добавления раствора нитрита натрия во избежание неконтролируемого всплеска.

Усовершенствованием этого процесса является способ с использованием на заводах UP-2 и UP-3 формальдегида вместо муравьиной кислоты [Schneider J., Bretault Ph., Masson M., Juvenelle A., Bosse E., Huel C. Highly Active Liquid Waste concentration using the formaldehyde denitration process in the French reprocessing plants. Proc. Intern. Conf. "Global 2009" (Paris, France, 06-11.09.2009). CEA, 2009. Paper 9343]. Процесс не требует инициирования и обеспечивает более полное разрушение азотной кислоты. Однако, как показала проверка, процесс сопровождается частичной потерей азотной кислоты вследствие необратимого образования закиси азота, без какого-либо описания в оригинале необходимой газоочистки.

Наиболее близким к заявляемому является способ концентрирования радиоактивных отходов [Патент RU 2596816 (Бюл. 25, 2016г)], принимаемый за прототип. Этот способ заключается в неполном разрушении азотной кислоты формальдегидом в процессе непрерывного упаривания рафината в выпарном аппарате с выносной греющей камерой и циркуляцией кубового раствора при подаче водного раствора формальдегида в кубовую часть

аппарата при соотношении 2 моль формальдегида на 1 моль разрушенной азотной кислоты, поступившей с питающим раствором.

Однако при использовании этого способа используются достаточно концентрированные растворы формальдегида (6,5 моль/л, то есть вдвое разбавленный формалин), что не обеспечивает пожаро-взрывобезопасность радиохимического производства. Кроме того, было установлено, что при упаривании высокоактивного рафината удается без образования закиси азота понизить кислотность кубового раствора (концентрата) только до 3,8 – 4 моль/л (суммарный нитрат-ион на 1,7-2 моль/л выше), что оказывается на грани кристаллизации нитрата бария.

Техническая проблема, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, заключается в создании способа концентрирования радиоактивных отходов, позволяющего проводить процесс непрерывного упаривания отходов с разрушением азотсодержащих реагентов, при этом направленного на повышение пожаро-взрывобезопасности производства.

Техническим результатом предлагаемого способа концентрирования радиоактивных отходов является сокращение использования пожаро-взрывоопасного реагента в непрерывном процессе упаривания отходов процесса ввиду резкого (до 10-кратного) снижения концентрации формальдегида в восстановительной смеси и возможного продолжения процесса вообще без него с использованием раствора муравьиной кислоты.

Технический результат достигается в способе концентрирования жидких радиоактивных отходов от экстракционной переработки высоковыгоревшего ядерного топлива АЭС, включающем частичное разрушение азотной кислоты в ходе непрерывного упаривания при подаче в кубовую часть выпарного аппарата циркуляционного типа раствора, содержащего восстановитель, причем в качестве восстановителя используют смесь формальдегида и муравьиной кислоты, причем процесс осуществляют при задержке раствора в кубовой части аппарата, с подачей в нее водного раствора смеси формальдегида и муравьиной кислоты или раствора муравьиной кислоты как восстановителя через 3-5 часов после начала процесса с использованием смеси формальдегида и муравьиной кислоты.

Время задержки составляет не менее 2 часов.

При старте процесса используют раствор смеси формальдегида и муравьиной кислоты с максимальным содержанием формальдегида 6,5 моль/л, но не менее 0,65 моль/л при замещении его недостающей части муравьиной кислотой из расчета 2,2 – 2,7 моля муравьиной кислоты взамен 1 моль формальдегида.

Расход восстанавливающей смеси в пересчете на формальдегид составляет примерно 0,3 моля на моль азотной кислоты в упариваемом растворе РАО.

Кратность упаривания с учетом разбавления кубового раствора раствором, содержащим восстановитель лимитируется растворимостью нитрата бария при остаточном содержании азотной кислоты в кубовом растворе не ниже 2,5 моль/л и концентрации нитрат-иона не менее 4 моль/л, создаваемой азотной кислотой и солями продуктов деления, содержащихся в высокоактивном рафинате от экстракционной переработки.

Раствор, содержащий восстановитель содержит воду в концентрации не менее 0,35 кг/л раствора.

Указанные действия позволяют подобрать режим, в котором при упаривании модельного высокоактивного рафината с заданной степенью концентрирования (удельный объем кубового раствора не более 0,4 м³/т ОЯТ) не выпадает нитрат бария и не выделяется закись азота. При этом повышается пожаро-взрывобезопасность процесса ввиду резкого (до 10-кратного) снижения концентрации формальдегида в восстановительной смеси и возможного продолжения процесса вообще без него.

Сказанное выше можно подтвердить примерами, полученными при упаривании модельных растворов на стендовой установке, схема которой отображена на фигуре 1. Установка содержит: 1 – весовой дозатор исходного раствора, 2 – весовой дозатор формальдегида, 3 – выпарной аппарат, 4 - парогенератор, 5 - конденсатор, 6- весовая емкость приема кубового раствора, 7 – буферная емкость приема дистиллата, 8 и 9 - ЛАТР, 10 - трансформатор, 11 - предохранитель, 12 - манометр, 13 - вентиль регулирования слива конденсата греющего пара, 14 - аварийный клапан, 15 – абсорбер, 16 – весовой дозатор флегмы в абсорбер, 17 – емкость сбора регенерированной азотной кислоты, 18 – электромагнитный клапан вывода кубового раствора, 19 – вентиль сброса пара в атмосферу, 20 – греющая камера выпарного аппарата, 21 – сепаратор выпарного аппарата.

Упаривание проводится в равновесных условиях при поддержании постоянного уровня кубового раствора и в условиях отсутствия флегмообразования за счет электрообогрева сепаратора (21) выпарного аппарата (3). Установка снабжена автоматизированной системой управления.

Исходный раствор, содержащий 2,6 моль/л HNO₃, подается в нижнюю часть циркуляционной трубы, а раствор формальдегида и/или муравьиной кислоты – под зеркало кубового раствора выше уровня его регулируемого отбора. Рабочий объем кубового раствора 160 мл.

Установка работает следующим образом:

После набора требуемого давления в парогенераторе (4), выпарной аппарат (3) заполняется "подушкой" (раствором предполагаемой равновесной концентрации кубового раствора). После того как раствор в выпарном аппарате (3) закипит, начинается дозировка

исходного раствора и реагентов. Подача исходного раствора и денитрирующего реагента ведётся под зеркало раствора выпарного аппарата(3) с помощью весовых дозаторов (1) и (2). Для улавливания окислов азота, с помощью весового дозатора (16), ведётся подача флегмы в верхнюю часть абсорбера (15) на спиральную насыпную насадку. Под насадку в абсорбер подаётся воздух. Расход кубового раствора измеряется с помощью подвешенной весовой ёмкости (6) приема кубового раствора. Выдерживание заданной кратности упаривания происходит с помощью электромагнитного клапана (18). Охлаждение конденсатора (5) и абсорбера (15) ведётся проточной водой.

Процесс ведётся в автоматическом режиме и управляется АСУ. Все данные о процессе выводятся на пульт оператора. На пульте оператора задаётся необходимый коэффициент упаривания, коэффициент отношения расходов реагента к исходному расходу, расход флегмы на абсорбер (15). На пульт выводятся данные о текущем расходе реагентов, уровне раствора в выпарном аппарате (3) и его плотность, давление пара в системе и текущая электрическая мощность парогенератора(4). Процесс измерения уровня раствора в выпарном аппарате (3) происходит постоянно, в реальном времени с помощью гидростатического плотномера – уровнемера. Для поддержания постоянного уровня раствора в выпарном аппарате (3) АСУ регулирует расход исходного и привязанного к нему денитрирующего реагента, а также исходя из заданной кратности упаривания автоматически задаёт расход кубового раствора. Общая производительность установки регулируется изменением подающейся на парогенератор мощности, которая задаётся вручную при помощи ЛАТРа (9).

Предлагаемый способ иллюстрируется примерами. Результаты испытаний, упоминаемые в примерах, сведены в таблицу.

Примеры.

Пример 1.

Процесс упаривания тестового раствора 2,6 моль/л азотной кислоты проводится без подачи раствора, содержащего восстановитель в описанном выше аппарате с естественной циркуляцией кубового раствора, снабженным греющей камерой с несколько уменьшенной поверхностью $S_{гр} = 0,008 \text{ м}^2$ (вместо $0,01 \text{ м}^2$ по нормам) с минимально возможной производительностью 0,45 л/ч до срыва циркуляции. Задержка кубового раствора в кубе выпарного аппарата 3,5 ч. Равновесная кислотность кубового раствора 7,6 моль/л, тогда как растворимость нитрата бария ограничивает ее уровнем 4,8 моль/л.

Пример 2.

Процесс проводится по прототипу в том же выпарном аппарате с производительностью 0,66 л/ч при подаче в куб выпарного аппарата разбавленного вдвое формалина (6 моль/л формальдегида) в объемной пропорции 0,085 к исходному раствору. При подаче неразбавленного формалина или при работе с меньшей производительностью процесс протекает нестабильно (эпизодическое захлебывание, улетучивание части формальдегида и/или вспенивание кубового раствора при отборе, потери азотной кислоты). Задержка кубового раствора с учетом разбавления раствором, содержащим восстановитель составляет около 1,3 ч. В испытуемом режиме достигается эффект денитрации с получением в непрерывном режиме кубового раствора с кислотностью 4,2 моль/л, однако суммарные потери азотной кислоты составляют около 15% вследствие частичного образования неабсорбируемой закиси азота.

Пример 3.

Процесс проводится по прототипу с производительностью 0,35 л/ч и кратностью упаривания 8 в том же выпарном аппарате после замены греющей камеры на нестандартную с греющей поверхностью $S_{гр} = 0,003 \text{ м}^2$ при подаче раствора, содержащего восстановитель 6,5 моль/л формальдегида с относительным расходом 0,1. Задержка кубового раствора с учетом разбавления восстановителя составляет около 2,3 ч. В режиме упаривания с денитрацией в непрерывном режиме достигается получение кубового раствора с кислотностью 4,2 моль/л при отсутствии потерь азотной кислоты.

Пример 4.

В аналогичном примеру 3 режиме при производительности 0,22 л/ч в том же выпарном аппарате, при относительном расходе того же восстановителя 0,12 и кратности упаривания ~11 (задержка кубового раствора 3,5 ч) достигается кислотность кубового раствора 2,7 моль/л HNO_3 при ее потерях 15%.

Пример 5.

Процесс проводится по заявляемому способу в аналогичном примеру 4 режиме при замене половины формальдегида полуторократным количеством муравьиной кислоты при задержке кубового раствора около 4 ч. При этом достигается конечная кислотность кубового раствора 4,35 моль/л при полном балансе по азотной кислоте.

Пример 6.

В аналогичном примеру 5 режиме процесс проводится при замене 70% формальдегида двукратным мольным количеством муравьиной кислотой при задержке кубового рас-

твора около 4 ч; при этом достигается конечная кислотность кубового раствора 4,15 моль/л при практически полном балансе по азотной кислоте.

Пример 7.

В аналогичном примеру 6 режиме процесс проводится при замене трех четвертей формальдегида муравьиной кислотой в соотношении 2,75 при задержке кубового раствора около 4 ч; при этом достигается конечная кислотность кубового раствора 3,45 моль/л при неполном балансе по азотной кислоте, равном 92%.

Пример 8.

В аналогичном примеру 7 режиме процесс проводится при замене 90% формальдегида муравьиной кислотой в соотношении 2,2:1 при задержке кубового раствора около 4 ч; при этом достигается конечная кислотность кубового раствора 3,6 моль/л при полном балансе по азотной кислоте, равном 102%.

Пример 9.

Процесс начинают в аналогичном примеру 7 режиме и после выхода на стационарные условия переходят на раствор, содержащий восстановитель 17,5 моль/л муравьиной кислоты (моногидрат) без примеси формальдегида с замещением формальдегида в соотношении 2,7:1. При этом в первой части процесса воспроизводятся показатели примера 7 в пределах точности эксперимента (~ 2 - 3%), а на втором этапе обеспечивается кислотность кубового раствора 3,2 моль/л при полном (100%) балансе по азотной кислоте.

Попытки использовать неразбавленную муравьиную кислоту приводили к нестабильности процесса (затухание и всплески, пенообразование и т.п.).

Пример 10

Процесс проводят на растворе имитатора высокоактивного рафината. от переработки ОЯТ быстрого реактора при выгорании 100 ГВт*сут/ т, имеющего состав: 2,65 моль/л HNO_3 , 99 мг/л Fe, 188 мг/л Ni, 9,2 г/л La и 200 мг/л Ba. В куб аппарата при пуске заливали «подушку», содержащую 10-кратные концентрации металлов и 4 моль/л HNO_3 . При этом подавали раствор, содержащий восстановитель состава 2 моль/л формальдегида + 9 моль/л муравьиной кислоты с получением кубового раствора, содержащего 3,1 моль/л HNO_3 , что обусловлено не только действием восстановителя, но и высаливающим действием солей упомянутых нитратных солей. Баланс по азоту сходится практически полностью (97%).

Пример 11.

Процесс проводят в две стадии, как и в примере 9, но на растворе имитатора высокоактивного рафината. При этом начинают процесс как в примере 10, то есть, подавая раствор, содержащий восстановитель состава 2 моль/л формальдегида + 9 моль/л муравьиной кислоты, а продолжают при подаче 17, 5 моль/л муравьиной кислоты. Режим первой стадии достаточно хорошо воспроизводится; в ходе второй стадии достигается разложение азотной кислоты до концентрации 2,5 моль/л, и при этом не наблюдается признаков образования закиси азота. Кислотный баланс второй стадии сходится на 97 на фоне баланса потоков 98%.

Пример 12.

Процесс проводят на растворе имитатора высокоактивного рафината. При этом подавали восстановитель состава 0,65 моль/л формальдегида + 13 моль/л муравьиной кислоты с получением кубового раствора, содержащего 2,65 моль/л HNO₃. При столь глубоком восстановлении процесс оказался нестабильным (затухания, всплески, нестабильность уровня и т.п.), а баланс по азоту свелся на 86%.

Таблица– Примеры непрерывного упаривания имитатора ВАО с денитрацией (исходный раствор содержит 2,6 моль/л HNO₃),

№ при ме-ра	S _{пр.} , м ²	Рас-ход исход. р-ра л/ч	H ₂ CO+H ₂ COO		Кубовый раствор			Дистиллат		Флегма абсорбера		Абсорб-ция HNO ₃ , % по балансу	Ба-ланс HNO ₃ %	Баланс расхо-дов, %
			Рас-ход, л/ч	Конц. моль/л	Рас-ход, л/ч	HNO ₃ моль/л	ΣNO ₃ моль/л	Рас-ход, л/ч	HNO ₃ моль/л	Рас-ход, л/ч	HNO ₃ моль/л			
1	0,008	0,44	0	-	0,045	7,6	7,6	0,40	2,0	0	-	-	101	100
2	0,008	0,69	0,061	6,0 + 0	0,065	4,2	4,2	0,70	1,38	0,2	1,45	17	85	102
3	0,003	0,349	0,0352	6,5 + 0	0,042	4,2	4,2	0,345	1,4	0,12	2,0	26,5	99	103
4	»	0,215	0,0267	6,5 + 0	0,0202	2,7	2,7	0,217	1,52	0,13	0,94	24	87	98
5	»	0,172	0,0192	3,25 + 5	0,0176	4,35	4,35	0,165	1,7	0,120	0,70	19	99	97
6	»	0,181	0,0225	2,0 + 9	0,0182	4,15	4,15	0,0182	4,15	0,15	0,75	24	98	102
7	»	0,190	0,0232	1,63 + 13	0,0202	3,45	3,45	0,197	1,46	0,12	0,82	19	92	102
8	»	0,206	0,0264	0,65 + 16	0,0202	3,6	3,6	0,209	1,58	0,15	0,88	25	102	99
9	»	0,173	0,0226	0,65 + 16	0,0175	3,3	3,3	0,173	1,33	0,15	0,91	30	97	98
		0,190	0,0238	0 + 17,5	0,0187	3,2	3,1	0,198	1,34	0,146	1,13	34	100	101
10*	»	0,194	0,0240	2,0 + 9	0,0189	3,1	5,1	0,206	1,5	0,15	0,7	21	97	103
11	»	0,180	0,0220	2,0 + 9	0,0182	2,9	5,0	0,181	1,5	0,154	0,675	22	92	99
		0,197	0,0246	0 + 17,5	0,0190	2,5	4,5	0,192	1,46	0,150	0,98	30	97	98
12*	»	0,202	0,0241	0,65 + 13	0,0193	2,65	4,65	0,206	1,37	0,147	0,78	<i>Нестабильный процесс</i>		

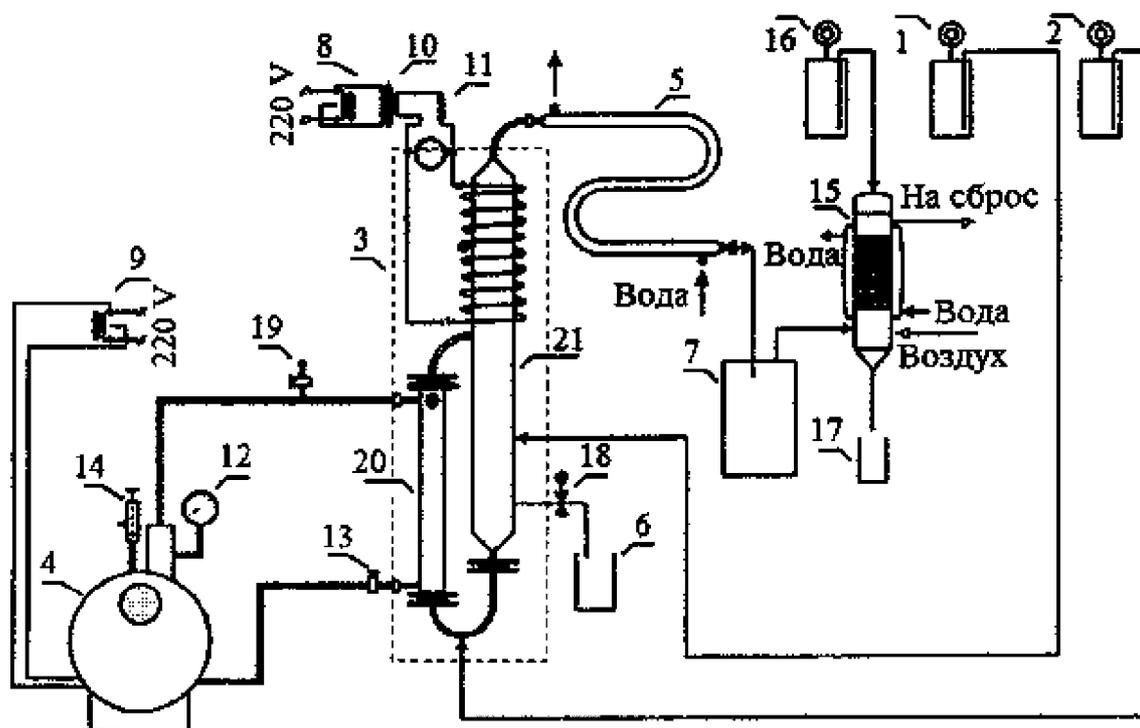
* - опыт на имитаторе ВАО, состав имитатора приведен в примере 10.

Как показывают примеры, оптимальный результат в ходе упаривания ВАО от переработки ОЯТ АЭС достигается при реализации двустадийного процесса, где на его старте после технической остановки первоначально в модельный или сохраненный кубовый раствор одновременно дозируют питание (ВАО) и водный раствор смеси формальдегида

(взятого в виде формалина) и муравьиной кислоты, а после выхода на стационарный режим переходят на использование раствора муравьиной кислоты, причем концентрации реагентов подбирают в заявляемых пределах применительно к конкретной установке в период пуско-наладочных работ. Это позволяет обеспечить концентрацию азотной кислоты в кубовом растворе на уровне 3,5 моль/л и ниже при удельном объеме кубового раствора 0,4 м³/т ОЯТ с выгоранием 100 ГВт*сут/т и более, исключив кристаллизацию нитрата бария и образования заметных количеств закиси азота, препятствующих эффективной газоочистке.

Формула изобретения

1. Способ концентрирования жидких радиоактивных отходов от экстракционной переработки высоковыгоревшего ядерного топлива АЭС, включающий частичное разрушение азотной кислоты в ходе непрерывного упаривания при подаче в кубовую часть выпарного аппарата циркуляционного типа раствора, содержащего восстановитель, отличающийся тем, в качестве восстановителя используют смесь формальдегида и муравьиной кислоты, причем процесс осуществляют при задержке раствора в кубовой части аппарата, с подачей в нее водного раствора смеси формальдегида и муравьиной кислоты или раствора муравьиной кислоты как восстановителя через 3-5 часов после начала процесса с использованием смеси формальдегида и муравьиной кислоты.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что время задержки составляет не менее 2 часов.
3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что при старте процесса используют раствор смеси формальдегида и муравьиной кислоты с максимальным содержанием формальдегида 6,5 моль/л, но не менее 0,65 моль/л при замещении его недостающей части муравьиной кислотой из расчета 2,2 – 2,7 моля муравьиной кислоты взамен 1 моль формальдегида.
4. Способ по п. 1 или 3, отличающийся тем, что расход восстанавливающей смеси в пересчете на формальдегид составляет примерно 0,3 моля на моль азотной кислоты в упариваемом растворе РАО.
5. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что кратность упаривания с учетом разбавления кубового раствора раствором, содержащим восстановитель лимитируется растворимостью нитрата бария при остаточном содержании азотной кислоты в кубовом растворе не ниже 2,5 моль/л и концентрации нитрат-иона не менее 4 моль/л, создаваемой азотной кислотой и солями продуктов деления, содержащихся в высокоактивном раффинате от экстракционной переработки.
6. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что раствор, содержащий восстановитель содержит воду в концентрации не менее 0,35 кг/л раствора.



Фиг. 1