

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042777**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.23

(21) Номер заявки
202092935

(22) Дата подачи заявки
2019.12.05

(51) Int. Cl. **G21C 3/42** (2006.01)
B01D 1/22 (2006.01)
C01G 43/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФАЗНЫХ СОЛЕЙ АКТИНИДОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **2018146709**

(32) **2018.12.25**

(33) **RU**

(43) **2021.10.08**

(86) **PCT/RU2019/050237**

(87) **WO 2020/139168 2020.07.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ В.Г. ХЛОПИНА";
ЧАСТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ
НАУЧНОГО РАЗВИТИЯ
АТОМНОЙ ОТРАСЛИ "НАУКА
И ИННОВАЦИИ" (ЧАСТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "НАУКА И
ИННОВАЦИИ") (RU)**

(56) **RU-C1-2668920
RU-C1-2025059
SU-A1-1137313
RU-C1-2494479
RU-C2-2495724**

(72) Изобретатель:

**Алой Альберт Семенович (RU),
Самойлов Сергей Евгеньевич
(умер), Кольцова Татьяна Ивановна,
Металиди Михаил Михайлович,
Рябков Дмитрий Викторович,
Безносюк Василий Иванович, Щукин
Владимир Сергеевич, Абашкин
Андрей Юрьевич (RU)**

(74) Представитель:

Снегов К.Г. (RU)

(57) Изобретение относится к области ядерной энергетики, в частности к получению монофазных порошков солей актинидов, которые являются прекурсорами при создании таблеток ядерного топлива. Изобретение для производства монофазных сухих порошков солей актинидов позволяет при компактности и простоте устройства получать сухие монофазные порошки солей актинидов за одну стадию, при этом обеспечивает повышение производительности, химической и ядерной безопасности процесса.

B1**042777****042777****B1**

Изобретение относится к области ядерной энергетики, в частности к способам получения монофазных порошков солей актинидов, которые являются прекурсорами при создании таблеток ядерного топлива.

Известны способы промышленного получения монофазных порошков солей актинидов путем осаждения соединений из растворов, таких, как оксалаты, полиуранаты или карбонаты. Все эти способы включают операции фильтрации, промывки осадков на фильтре и последующую их сушку в соответствующей атмосфере [Collins, Emory D, Voit, Stewart L, and Vedder, Raymond James "Evaluation of Coprecipitation Processes for the Synthesis of Mixed-Oxide Fuel Feedstock Materials", United States: 2011, web. doi:10.2172/1024695]. Общим недостатком осадительных методов является образование больших объемов маточных и промывных растворов в виде РАО, требующих утилизации.

Для исключения указанных недостатков разработан способ по использованию прямой сушки и денитрации азотнокислого раствора актинидов с помощью микроволнового нагрева [O Teruhiko NUMAO, Hiroshi NAKAYASHIKI, Nobuyuki ARAI, Susumu MIURA, Yoshiharu TAKAHASHI "Results of Active Test of Uranium Plutonium Co-denitration Facility at Rokkasho Reprocessing Plant", Global 2007, Boise, Idaho, September 9-13, 2007, 238-244].

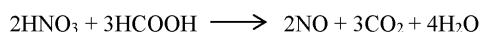
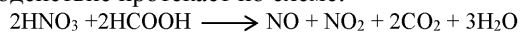
Данный способ включает в себя ряд таких последовательных операций:

1. концентрирование смешанного раствора и его сушка при 120°C;
2. разложение (денитрация) расплава солей при 150°C;
3. кальцинация и отгонка остаточной влаги при 250°C и выше;
4. прокалка смеси и ее окисление.

Недостатками данного способа являются его многостадийность, необходимость перемещения емкости со смесью из одной печи в другую и требование дополнительного размола образующегося спека.

В качестве прототипа выбран способ получения твердых растворов актинидов [RU2494479, опубликован 27.09.2013], согласно которому, азотнокислый раствор нитратов актинидов предварительно подогревают до 90°C, затем добавляют муравьиную кислоту в соответствующей пропорции, обеспечивая молярное соотношение нитрат иона-муравьиная кислота (1:3)-(1:4). Реакционная смесь плавно в течение 2 часов подвергается сушке при 120°C на воздухе. Анализ методом РФА подтвердил образование монофазной смеси формиатов актинидов (уранила и плутония). После прокаливания смеси формиатов при 400°C на выходе, согласно данным РФА, получается твердый раствор смешанных оксидов (U, Pu)O₂.

К недостаткам способа по прототипу следует отнести опасность предварительного смешения и выдержки при повышенных температурах азотнокислых растворов актинидов с концентрированной муравьиной кислотой. Их взаимодействие протекает по схеме:



Из-за автокаталитического характера этих реакций может произойти неконтролируемое развитие процесса с образованием взрывоопасной газовой смеси, вследствие чего, после смешения компонентов процесс сушки реакционной смеси необходимо вести плавно до 2 часов, что делает способ периодичным и малопродуктивным.

Техническая проблема, на решение которой направлено заявляемое изобретение, заключается в создании способа и устройства для производства монофазных сухих порошков солей актинидов, позволяющих, при компактности и простоте устройства, получать сухие порошки солей актинидов за одну стадию, при этом, обеспечивая повышение производительности, химической и ядерной безопасности процесса.

Для достижения указанного технического результата предложен способ получения монофазных порошков солей актинидов, который включает подачу азотнокислого актинидсодержащего раствора и муравьиной кислоты в цилиндрический обогреваемый реактор, измельчение полученного порошка, его выгрузку, отличающийся тем, что азотнокислый актинидсодержащий раствор и муравьиную кислоту непрерывно дозируют в верхнюю зону реактора, причем смешение реагентов происходит в тонкой пленке на теплообменной поверхности, где реакционную смесь непрерывно перемешивают лопастями ротора, при этом последовательно происходят процессы денитрации, образования соответствующих соединений, их сушка и измельчение, а также сбор самотеком сухих солей актинидов в бункере.

Согласно способу азотнокислый раствор с актинидами и муравьиную кислоту дозируют непрерывно в молярном соотношении нитрат-иона к формиат-иону (1:4,3)-(1:4,5), а температуру теплообменной поверхности поддерживают равной (140±5)°C.

Также с целью достижения указанного технического результата предложено устройство для получения монофазных порошков солей актинидов. Предлагаемое устройство содержит вертикальный роторно-плочный реактор, снабженный обогревателем и штуцерами для ввода реагентов и отвода отходящих газов, внутри которого расположен ротор, выполненный с возможностью вращения, с закрепленными по всей его длине лопастями. Штуцер ввода реагентов выполнен в виде тройника, а приемный бункер выполнен с возможностью присоединения к корпусу аппарата для уменьшения подсоса холодного воздуха во внутрь его и снабжен обогревателем.

Кроме того:

ротор выполнен сварным с четырьмя лопастями, причем зазор между кромкой лопасти и стенкой составляет 0,5-1,5 мм;

штуцер в виде тройника для подачи растворов и штуцер для отвода отходящей парогазовой смеси расположены в верхней части реактора выше края лопастей.

Для осуществления способа используют ядерно- и взрывобезопасное устройство, которое показано на Фиг. 1, и содержит вертикальный цилиндрический реактор (1), обогреваемый нагревателем (2), штуцер в виде тройника (3) для раздельной подачи растворов и штуцер (4) для отвода парогазовой смеси. Реактор (1) содержит ротор (5) с распределительным диском и лопастями, приемный бункер (6), снабженный нагревателем (7).

Использование предлагаемого способа получения монофазных солей актинидов и предлагаемого устройства для их получения обеспечивает:

короткое время пребывания реагентов, дозируемых непрерывно, в условиях теплового воздействия с одновременным глубоким упариванием досуха, следствием чего является повышение производительности и безопасности процесса;

компактность устройства и простота конструкции позволяет при необходимости его разобрать для осмотра и промывки внутренних поверхностей;

ядерная безопасность обеспечивается за счет минимизации количества ядерных материалов в тонкой пленке внутри аппарата при масштабировании процесса и использовании растворов с высоким содержанием актинидов.

Способ осуществляется следующим образом:

азотнокислый актинидсодержащий раствор и муравьиная кислота с помощью насосов дозаторов подаются раздельно в реактор (1) через штуцер (3), который находится выше нагревателя (2), на диск ротора (5). Реакционная смесь под действием центробежной силы при вращении ротора (5) сбрасывается с диска ротора на нагретую поверхность реактора (1). Лопастями ротора (5) непрерывно перемешивают реакционную смесь по мере ее продвижения сверху вниз по теплообменной поверхности, обеспечивая получение и сбор самотеком сухих солей актинидов в бункере (6), снабженном нагревателем (7), и парогазовой смеси, которую отводят из реактора (1) через штуцер (4).

Пример 1.

Растворы уранилнитрата в 1 молярной HNO_3 с концентрацией по урану 100 г/л и концентрированной муравьиной кислоты при комнатной температуре с помощью насосов дозаторов подают раздельно в реактор через штуцер-тройник, при этом обеспечивается молярное соотношение нитрат-ион/муравьиная кислота 1:3,6. Температура на стенке реактора - 142°C , температура на стенке приемного бункера - 145°C . Порошок сыпался в приемный бункер равномерно. По данным РФА порошок состоит из двух кристаллических фаз: 50 мас.% формиата гидрата ($\text{CH}_2\text{O}_5\text{U}$) и 50 мас.% водного формиата ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{U}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Дифрактограмма порошка, полученного по примеру 1, представлена на фиг. 2, где $\bullet$ - соединение со структурой $\text{CH}_2\text{O}_5\text{U}$; $\blacksquare$ - соединение со структурой $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{U}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Пример 2.

Растворы уранилнитрата в 1 молярной HNO_3 с концентрацией по урану 100 г/л и концентрированной муравьиной кислоты при комнатной температуре с помощью насосов дозаторов подаются раздельно в реактор через штуцер-тройник, при этом обеспечивается молярное соотношение нитрат-ион/муравьиная кислота 1:4,0. Температура на стенке реактора - 140°C , температура на стенке приемного бункера - 130°C . Порошок сыпался в приемный бункер равномерно. По данным РФА порошок состоит из двух кристаллических фаз: 20 мас.% формиата гидрата ($\text{CH}_2\text{O}_5\text{U}$) и 80 мас.% водного формиата ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{U}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Дифрактограмма порошка, полученного по примеру 2, представлена на фиг. 3, где $\bullet$ - соединение со структурой $\text{CH}_2\text{O}_5\text{U}$; $\blacksquare$ - соединение со структурой $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{U}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Пример 3.

Растворы уранилнитрата в 1 молярной HNO_3 с концентрацией по урану 100 г/л и концентрированной муравьиной кислоты при комнатной температуре с помощью насосов дозаторов подают раздельно в реактор через штуцер-тройник, при этом обеспечивается молярное соотношение нитрат-ион/муравьиная кислота 1:4,3. Температура на стенке реактора - 142°C , температура на стенке приемного бункера - 160°C . Порошок сыпался в приемный бункер равномерно. По данным РФА монофазный порошок состоит из 100 мас.% водного формиата ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{U}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Дифрактограмма порошка, полученного по примеру 3, представлена на фиг. 4, где $\blacksquare$ - соединение со структурой $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6\text{U}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Пример 4.

Азотнокислый раствор в 0,845 молярной HNO_3 с концентрацией по урану 91,1 г/л, по торию 9,0 г/л и концентрированной муравьиной кислоты при комнатной температуре с помощью насосов дозаторов подают раздельно в реактор через штуцер-тройник, при этом обеспечивается молярное соотношение нитрат-ион/муравьиная кислота 1:4,5. Температура на стенке реактора - 142°C , температура на стенке приемного бункера - 160°C . Порошок сыпался в приемный бункер равномерно и по данным РФА представлял собой соединение со структурой водного формиата и формулой $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6(\text{U}, \text{Th})\cdot\text{H}_2\text{O})$. Дифракто-

грамма порошка, полученного по примеру 4, представлена на фиг. 5, где ■ - соединение со структурой $C_7H_6O_6U \cdot H_2O$.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

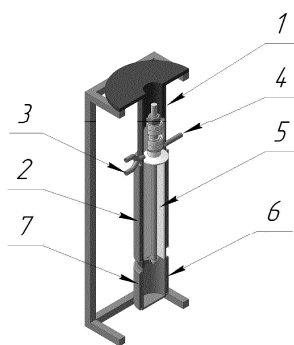
1. Способ получения монофазных порошков солей актинидов, включающий подачу азотнокислого актинидсодержащего раствора и муравьиной кислоты в цилиндрический обогреваемый реактор, измельчение полученного порошка, его выгрузку, отличающийся тем, что азотнокислый актинидсодержащий раствор и муравьиную кислоту непрерывно дозируют в верхнюю зону реактора в мольном соотношении нитрат-ион и формиат-ион (1:4,3)-(1:4,5), причем смешение реагентов происходит в тонкой пленке на теплообменной поверхности, где реакцию смесь непрерывно перемешивают лопастями ротора, при этом последовательно происходят процессы денитрации, образования соответствующих соединений, их сушка и измельчение, а также сбор самотеком сухих солей актинидов в бункере.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что поддерживают температуру теплообменной поверхности $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$.

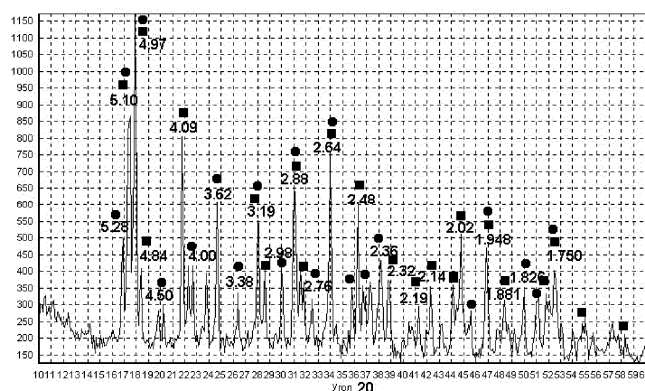
3. Устройство для получения монофазных порошков солей актинидов для осуществления способа по пп.1, 2, включающее вертикальный роторно-пленочный реактор, снабженный нагревателем, штуцерами для ввода реагентов и для отвода парогазовой фазы, внутри которого расположен ротор, выполненный с возможностью вращения, с закрепленными по всей его длине лопастями, отличающееся тем, что штуцер для ввода реагентов выполнен в виде тройника, а приемный бункер выполнен с возможностью присоединения к корпусу аппарата и снабжен нагревателем.

4. Устройство по п.3, отличающееся тем, что ротор выполнен сварным с четырьмя лопастями, причем зазор между кромкой лопасти и стенкой составляет 0,5-1,5 мм.

5. Устройство по п.4, отличающееся тем, что штуцер в виде тройника для подачи растворов и штуцер для отвода отходящей парогазовой смеси расположены в верхней части реактора выше края лопастей.



ФИГ. 1



ФИГ. 2

042777



Фиг. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5