



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211 942

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 03 80
(21) FV 2090-80

(51) Int. Cl.³ G 21 C 19/42
// G 21 C 19/42, 19/44
19/46

(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 01 11 82

(75)

Autor vynálezu KYRŠ MIROSLAV ing.DrSc., PRAHA
PLEŠEK JAROMÍR Dr.Doc.ing.CSc., PRAHA
RAIS JIŘÍ ing.CSc., PRAHA
MAKRLÍK EMANUEL RNDr., KOLINEC

(54) Způsob zvýšení kritické koncentrace samovolně se štěpicích prvků při přepracování ozářeného paliva extrakcí za použití tributylfosfátu

Způsob zvýšení kritické koncentrace samovolně se štěpicích prvků při přepracování ozářeného paliva extrakcí za použití tributylfosfátu. Vynález se týká chemicko-technologické problematiky přepracování ozářeného paliva. Účelem vynálezu je zabezpečit takové podmínky, aby nemohlo dojít k samovolné štěpné reakci štěpicích se látek. Tohoto účelu se dosáhne zvýšením kritické koncentrace tak, že do organické fáze se přidá látka, je schopna účinně pohlcovat neutrony, a to karboran $C_2B_{10}H_{12}$, nebo dikarbolid $Ni(C_2B_9H_{11})_2$. Výhodou je to, že přidávaná látka nepřečází do odpadu, a může se použít opakovaně. Vynálezu je možno využít při projekci i provozu zařízení na přepracování paliva.

Vynález se týká způsobu zvýšení kritické koncentrace samovolně se štěpících prvků při přepracování ozářeného paliva extrakcí za použití tributylfosfátu.

Při přepracování ozářených jaderných paliv, zejména z rychlých reaktorů pomocí vodních procesů (na př. procesy Purex, Thorex, Redox) se objevují problémy týkající se kritické bezpečnosti, t. j. hrozí nebezpečí, že by při převýšení určité koncentrace látek podléhajících štěpení neutrony mohlo dojít ke vzniku samovolně narůstající řetězové štěpné reakce štěpitelného materiálu. Příslušné kritické množství pro daný prvek závisí přirozeně na tom, zda je látka rozpustná, v jakém rozpouštědle, na geometrickém uspořádání nádob nebo příslušné chemické aparatury a také na přítomnosti jader schopných pohlcovat účinně neutrony. Jako příklad lze uvést, že kritická hmotnost pro ^{239}Pu za určitých podmínek v roztoku nebo suspenzi činí pouze 520 g.

Z toho je vidět, že bez speciálních opatření by množství ozářeného paliva přepracované v jedné aparatuře mohlo být relativně neveliké, což je nevýhodné z hlediska ekonomické funkce příslušných zařízení.

Kritické množství lze zvýšit tak, že přepracovávaný roztok je ve styku s jádry schopnými pohlcovat neutrony, která jsou obsažena např. v prvcích hafnium, gadolinium, skandium, zinek a pod.

Pro vodné metody přepracování jaderného paliva z rychlých reaktorů byly zatím navrženy dva způsoby využití těchto prvků, a to jednak "zabudování" těchto prvků do příslušné kovové nebo skleněné aparatury, kterou protéká roztok štěpného materiálu, nebo použití solí nebo jiných sloučenin těchto prvků přímo ve vodném roztoku, který obsahuje rovněž přepracovávaný štěpitelný materiál (použití "rozpuštěných neutronových jedů"). Příkladem použití aparatury obsahující neutronové jedy je podán v práci R.C. Lloyda a E.D. Claytona: Nucl. Sci. Engn. 62, 726 (1977), kde jsou použity jako náplň aparatury Raschigovy kroužky z borosilikátového skla. V něm, patentu DT 25 20 870 (1976) je navrženo použití hafnia nebo jeho slitin jako konstrukčního materiálu pro extrakční aparaturu. Příkladem použití rozpustných neutronových jedů je návrh využití solí hafnia, skandia a zinku (jap. patent 39.117(1974)) nebo použití dusičnanu gadolinia nebo kyseliny borité přímo v přepracovávaném roztoku.

Uvedená technická řešení mají řadu nedostatků, k nimž patří zejména tyto:

- Při použití neutronových jedů zabudovaných do konstrukčních materiálů je jejich účinnost pochopitelně nižší než v případě jejich homogenního rozptýlení v roztoku;
- další nevýhodou tohoto způsobu je okolnost, že při netěsnosti zařízení by mohlo dojít k úniku roztoku mimo aparaturu obsahující neutronové jedy a k překročení kritické koncentrace v té části roztoku, která unikla z dosahu ochranného účinku neutronů v konstrukčním materiálu aparatury;
- při použití látek rozpustných ve vodných roztocích (na př. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2$) zůstávají tyto látky ve výsledném odpadním roztoku, zvyšují jeho solnost a přecházejí při solidifikaci odpadů do konečné tuhé fáze, což jednak může nepříznivě ovlivnit stabilitu produktu, jeho celkový objem a jeho odolnost vůči vyluhování, jednak zhoršuje ekonomické ukazatele procesu tím, že neutronový jed zde funguje jako látka jednorázového použití, takže její spotřeba je značná;

211 942

- při uvažování maximálně možné (myslitelné) metody je třeba připustit, že v důsledku nepředvídaných okolností může nastat případ, že převážná část štěpitelného materiálu se bude následkem změny koncentrace kyseliny dusičné, koncentrace oxidační nebo redukčních látek a pod. nacházet v organické fázi a že v důsledku havarie dojde k oddělení vodné a organické fáze, takže ochranný účinek rozpustných neutronových jeďů ve vodné fázi vůči štěpitelnému materiálu v organické fázi pomine.

Z uvedených nedostatků vyplývá, že technického pokroku, by mohlo být dosaženo tím, kdyby se vhodný neutronový jeď rozpustil také v organické fázi, a to tak, aby nepřecházel ve větší míře do vodné fáze v žádném stádiu extrakčního procesu. Potom by tato organická fáze mohla být recirkulována, t. j. opakovaně používána pro extrakce dalších podílů štěpitelných látek.

Těmto požadavkům vyhovují látky typu karboranů nebo dikarbolidů podle vynálezu, které mají následující vlastnosti:

- v molekule obsahují relativně vysoký počet atomů boru
- jsou podstatně lépe rozpustné v organické fázi než ve vodné fázi, takže jejich ztráty při extrakci nebo reextrakci za nejrůznějších podmínek jsou nízké
- jsou chemicky a radiačně velmi stálé
- neovlivňují nebo málo ovlivňují rozdělení štěpitelných materiálů a štěpných produktů mezi obě fáze.

Podstatou vynálezu je tedy způsob zvýšení koncentrace samovolně se štěpících prvků při přepracování ozářeného paliva extrakcí za použití tributylfosfátu, vyznačený tím, že do organické fáze obsahující tributylfosfát se přidá karboran o složení $C_2B_{10}H_{12}$ nebo neutrální dikarbolid vzorce $Ni(C_2B_9H_{11})_2$.

Níže uvedené příklady ilustrují schematicky možné využití vynálezu, při němž ovšem možnosti využití vynálezu zahrnují podstatně širší rozsah podmínek, než je uvedeno v těchto příkladech.

Příklady provedení

Příklad 1

Z roztoku obsahujícího 230 g U/1 v 3 M HNO_3 byl uran extrahován organickým roztokem obsahujícím 30 hmot. % tributylfosfátu a 2 % m-karboranu v n-dodekanu při poměru objemů organické a vodné fáze 2,5:1. Rozdělovací poměr uranu, definovaný jako poměr koncentrací uranu v organické a vodné fázi po extrakci, byl roven 7,96 ve srovnání s hodnotou 7,95 naměřenou při použití organického roztoku bez přítomnosti m-karboranu. Ztráty m-karboranu do vodné fáze byly nižší než 0,11 %.

Příklad 2

Postupovalo se stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že organická fáze obsahovala 10 hmot. % m-karboranu. Rozdělovací poměr uranu byl 3,6 ve srovnání s hodnotou 7,95 naměřenou při použití organického roztoku bez přítomnosti m-karboranu.

Příklad 3

Postupovalo se stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že organická fáze obsahovala 4 hmot. % dikarbolidu niklu.

Rozdělovací poměr uranu byl 7,96 ve srovnání s hodnotou 7,95 naměřenou při použití organického roztoku bez přítomnosti dikarbolidu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zvýšení kritické koncentrace samovolně se štěpících prvků při přepracování ozařeného paliva extrakcí za použití tributylfosfátu, vyznačený tím, že do organické fáze obsahující tributylfosfát se přidá karboran o složení $C_2B_{10}H_{12}$ nebo neutrální dikarbolid vzorce $Ni(C_2B_9H_{11})_2$.