

УДК 621.039.59

О ВЛИЯНИИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОЯТ ВВЭР-1000 НА СТЕПЕНЬ ОТГОНКИ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

© 2024 г. И. Н. Скриган*^а, М. М. Металиди^а, Р. В. Исмаилов^а, С. В. Шаповалов^а,
А. Ю. Шадрин^б, Д. В. Рябков^а, Р. А. Серебрянских^а

^аРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург,
2-й Мурунский пр., д. 28

^бЧастное учреждение «Наука и инновации», 115035, Москва, Кадашевская наб., д. 32/2, стр. 1

*e-mail: ilya.skrigan@khlopin.ru

Получена 06.10.2023, после доработки 08.02.2024, принята к публикации 15.02.2024

Проведены эксперименты по высокотемпературной обработке ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47 ГВт·сут/тU с целью определения зависимости степени отгонки полуплетучих продуктов деления от времени обработки ОЯТ в окислительной среде для последующей оптимизации технологических режимов данного процесса. Установлено, что в результате выдержки ОЯТ при 1200°C в течение 8 ч происходит отгонка более 30% Mo, 90% Cs, 100% Ru и Tc.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, отработавшее ядерное топливо, полуплетучие продукты деления, степень отгонки.

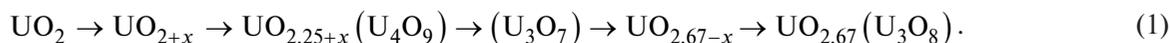
DOI: 10.31857/S0033831124020042

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение эффективности использования атомной энергии приводит к необходимости повышения глубины выгорания ядерного топлива и уменьшения времени выдержки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) перед переработкой. В этой связи промышленная гидрометаллургическая технология переработки ОЯТ на основе общепринятого ПУРЕКС-процесса имеет ряд недостатков, обусловленных радиационно-химическими процессами в водной и органических средах. Снижение радиационной нагрузки на водно-органические фазы может быть

достигнуто за счет высокотемпературной обработки (ВТО) ОЯТ [1]. Исследование данного процесса для внедрения в качестве одной из головных операций переработки ОЯТ ведутся довольно давно [2–4].

Процесс ВТО может быть реализован в две стадии – низкотемпературную и высокотемпературную. На первой стадии происходит окислительная реакция (>300°C), скорость которой определяется температурой и парциальным давлением кислорода с образованием промежуточных оксидов U₄O₉ и U₃O₇ и далее с образованием конечного продукта октаоксида триурана U₃O₈. Схема основных фазовых превращений имеет следующий вид:



Трансформация кубической кристаллической решетки UO₂ a = 0.547 нм в интервале 320–360°C в орторомбическую α-модификацию U₃O₈ с параметрами a = 0.67, b = 0.398, c = 0.414 нм происходит через окисление метастабильных тетрагональных фаз U₄O₉ и U₃O₇, что сопровождается уменьшением плотности от 10.96 г/см³ для UO₂ до 8.39 г/см³ для U₃O₈ и приводит к увеличению объема материала при окислении на ~30% [5]. Вследствие этих процессов происходит разрушение структуры керамического оксидного топлива UO₂ и превращение его в мелкодисперсную форму U₃O₈ с большей удельной поверхностью. Вместе с увеличением площади

поверхности и контакта топлива с кислородом происходит интенсификация процесса окисления. На данной стадии из ОЯТ высвобождаются такие элементы, как тритий – до 99%, иод-129 – около 50%, углерод-14 – до 50%, криптон – 85% и незначительная часть цезия – менее 1% [6, 7]. Образование порошка U₃O₈ после волоксации позволяет улучшить условия растворения ОЯТ и получить высококонцентрированный по урану раствор (500–800 г/л) при относительно невысокой кислотности (1 моль/л HNO₃). Данный процесс должен быть реализован в технологической схеме 2-го пускового комплекса ОДЦ ФГУП «ГХК» [8].

Вторая стадия ВТО проводится при температуре 1000–1200°C в окислительной среде. При этом, в основном за счет увеличения давления паров с повышением температуры, происходит высвобождение таких элементов, как Cs, Ru, Rh, Tc, Te, Mo, преимущественно в виде оксидов [9–11]. Указанные ПД в зарубежной литературе принято называть «полулетучими», так как их высвобождение из ОЯТ происходит при температуре ВТО более 600°C. Проведение данной стадии позволяет значительно снизить радиационную и тепловую нагрузку на последующие радиохимические переделы за счет отгонки из ОЯТ высокорadioактивных ПД, а также при успешной реализации селективного улавливания удаляемых ПД позволит реализовать фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) на головной стадии переработки.

В настоящей работе исследована двухстадийная высокотемпературная обработка ОЯТ ВВЭР-1000 с целью отгонки полулетучих ПД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса ВТО ОЯТ была разработана и изготовлена опытная установка двухстадийной волоксидации. Установка включает в себя тигель для загрузки ОЯТ (рис. 1, а), реактор из жаропрочного сплава для размещения тигля (рис. 1, б), узел индукционного нагрева реактора, оборотную систему водяного охлаждения, узел обеспечения контролируемой атмосферы, локальную (камерную) систему газоочистки (СГО) и систему доочистки отходящего газа. На рис. 2 представлена упрощенная схема установки двухстадийной волоксидации.

Для контроля проскока «полулетучих» продуктов деления через СГО газ направлялся в систему доочистки. Данная система состояла из трех последовательных барботеров. Рабочий объем барботеров составлял 150 мл по жидкости. Первый по ходу газа барботер заполнялся раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л; последующие два барботера заполнялись раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л.

Для дистанционного управления и контроля процессом ВТО в условиях работы в «горячей» камере была разработана информационно-измерительная система. Контролируемые и управляемые параметры процесса: температура нагрева реактора; давление на входе и выходе СГО; концентрация кислорода на входе и выходе СГО; расход реакционного газа на выходе СГО.

В рамках исследования процесса ВТО ОЯТ было проведено три эксперимента, параметры которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры проводимых экспериментальных работ

Номер опыта	Масса образца ОЯТ, г	Температура первой/второй стадий, °С	Выдержка на первой/второй стадии, ч
1	2.25	500–550/1200	2/1
2	3.05		2/4
3	3.03		2/8

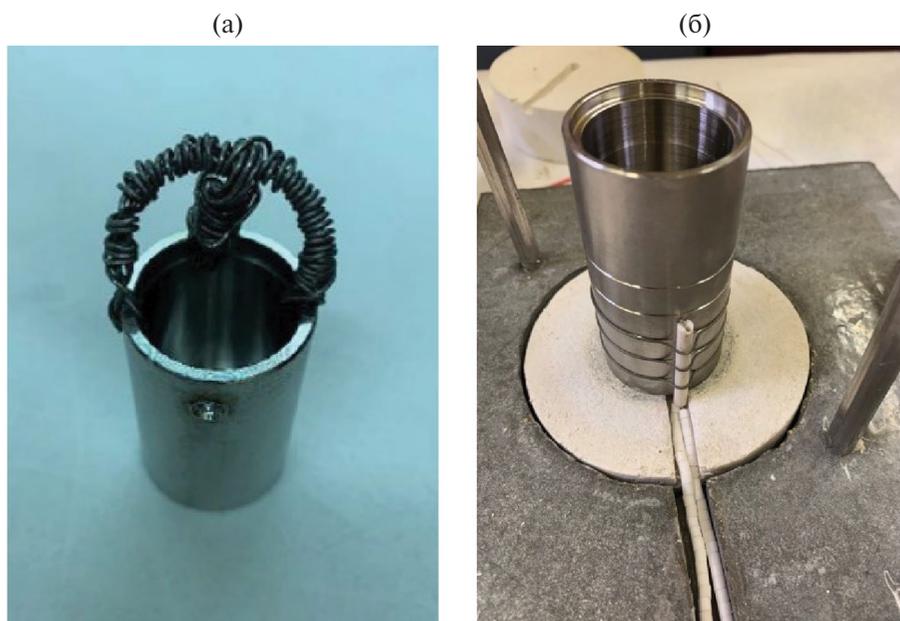


Рис. 1. Внешний вид тигля для загрузки ОЯТ (а) и реактора (б).

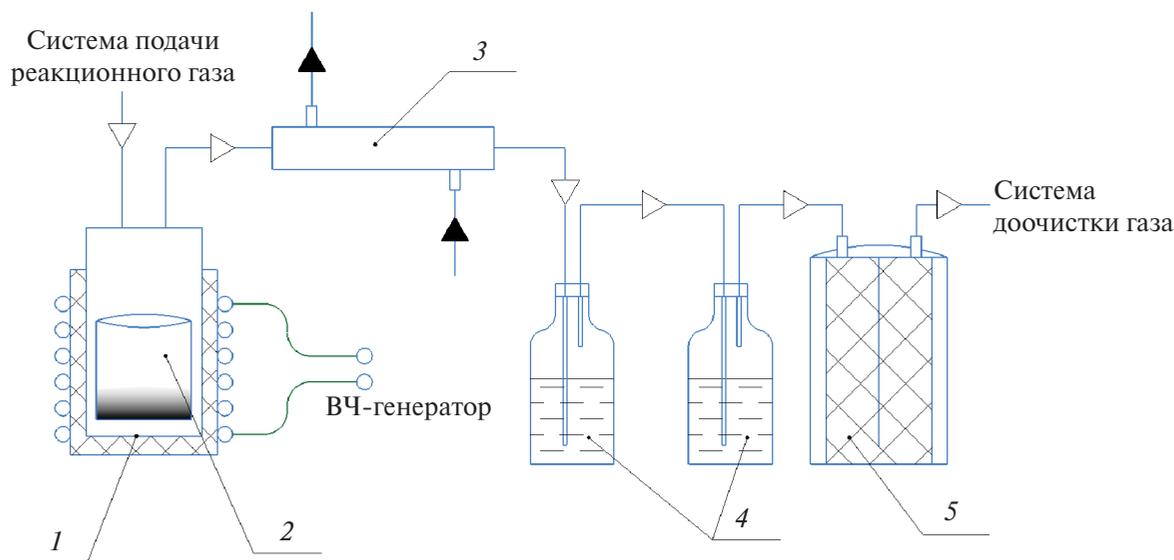


Рис. 2. Упрощенная схема опытной установки двухстадийной волоксации. 1 – реактор; 2 – тигель с порошком ОЯТ (масса тигля 51 г); 3 – холодильник; 4 – барботеры; 5 – сепаратор с аэрозольным фильтром на основе алюмосиликатной ваты.

Для экспериментов использовали порошок ОЯТ ВВЭР-1000 со средним выгоранием 47.28 ГВт·сут/тU. Продолжительность выдержки ОЯТ после окончания кампании в реакторе составила 12.5 лет. Порошок ОЯТ был получен при проведении рубки тепловыделяющего элемента ОЯТ. Использован объединенный порошок от партии массой 4.6 кг ОЯТ, поступившей на рубку. Перед каждым экспериментом проводили взвешивание тигля до и после загрузки порошка ОЯТ на лабораторных электронных весах марки Rexant с точностью взвешивания 0.01 г. Перед каждой серией взвешивания проводили калибровку весов по разновесам.

После загрузки ОЯТ тигель устанавливали в реактор, выполняли монтаж и фиксацию крышки реактора, системы газоочистки и подачи реакционного газа. Перед включением нагрева в системе газоочистки устанавливали разрежение, значение которого фиксировали по показаниям датчика давления, установленного в конце вакуумной линии. Расход воздуха в СГО устанавливали на значении 60 л/ч с помощью регулятора расхода газа, установленного в конце вакуумной линии. Нагрев до температуры 500°C производили за 30 мин, после чего выдерживали ОЯТ в течение 1 ч. Температуру нагрева реактора определяли по показаниям платина-платинородиевой термопары, горячий спай которой был зафиксирован на внешней стенке реактора (рис. 1, б). Далее температуру повышали до 550°C и также выдерживали в течение 1 ч. Описанный температурный режим повторяет режим низкотемпературной волоксации, который обеспечивает отделение конструкционных материалов от топлива и отгонку трития в газовую фазу до 99% на этой стадии [6].

После первой стадии обработки производили подачу O_2 для создания атмосферы кислорода в реакторе, при этом концентрация кислорода на конце вакуумной линии составляла 70–75 об%. Реактор нагревали до температуры $1200 \pm 10^\circ C$ со скоростью около 20°C/мин. Продолжительность выдержки ОЯТ в данных условиях составляла 1, 4 и 8 ч соответственно.

График зависимости температуры нагрева реактора и концентрации кислорода от времени выдержки ОЯТ, а также внешний вид установки ВТО в эксперименте № 3 представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Для экспериментов 1 и 2 представленные зависимости имеют аналогичный характер.

Для определения количества ПД и их распределения в локальной системе газоочистки после каждого эксперимента тигель с обработанным ОЯТ извлекали из реактора и помещали в отдельную емкость для растворения ОЯТ в азотной кислоте (8 моль/л) в течение суток при температуре 80°C. Остатки после растворения ОЯТ отделяли фильтрованием на обеззоленном фильтре «синяя лента». В рамках данной работы нерастворенные остатки не исследовали в связи с их малым количеством. Промывку всех узлов и коммуникаций газоочистки проводили азотнокислым раствором 1 моль/л (двукратно). Образующиеся растворы направляли на определение элементного состава и активности гамма-излучающих нуклидов.

Для проведения сравнения с исходным составом ОЯТ перед экспериментами порцию исходного порошка ОЯТ растворяли в тех же условиях, что и ОЯТ после высокотемпературной обработки.

Содержание рутения, молибдена и технеция в растворенном ОЯТ и промывных растворах СГО

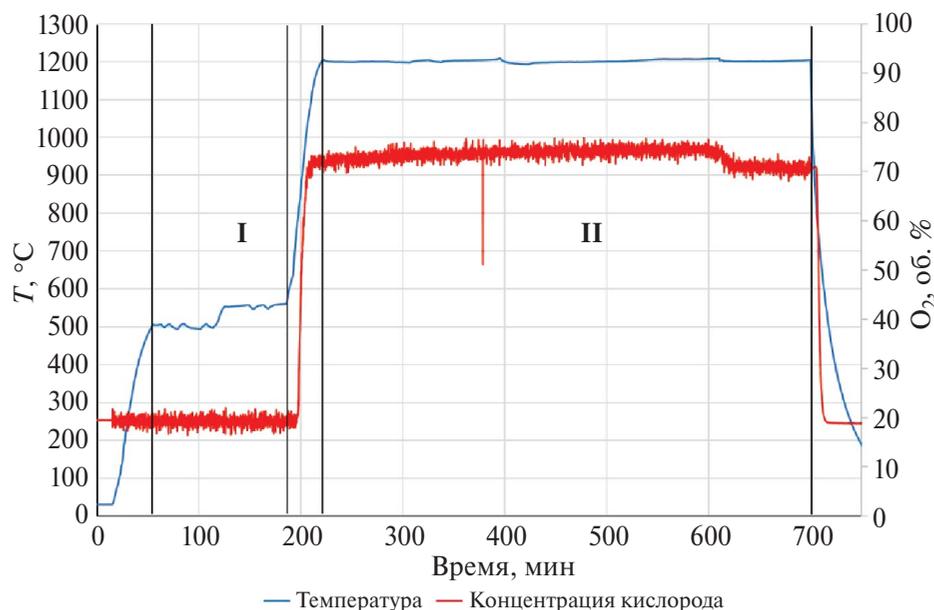


Рис. 3. Зависимость температуры и концентрации кислорода в реакционной зоне от времени.

определяли с использованием спектрометра ICP-QES Prodigy Plus фирмы Teledyne Leeman Labs. Активность гамма-излучающего нуклида ^{137}Cs определяли γ -спектрометром Canberra. Другие полураспадающие ПД не определяли в виду их малого влияния на последующие технологические переделы переработки ОЯТ.

Эффективность работы системы газоочистки контролировали по абсорбционным растворам системы доочистки газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического и радиометрического анализа порошка ОЯТ до и после ВТО, а также промывных растворов СГО представлены в табл. 2.

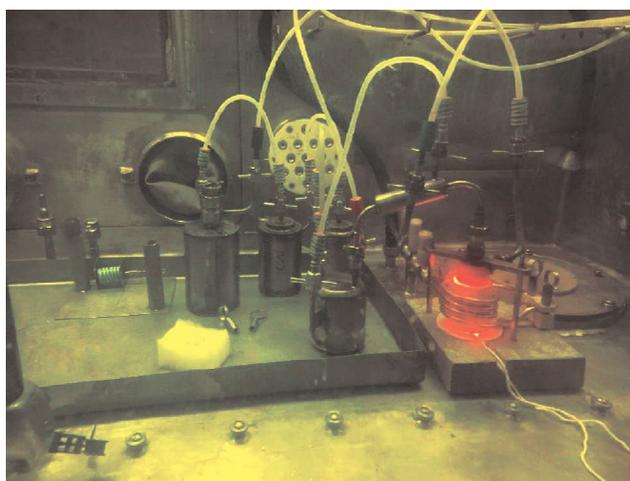


Рис. 4. Внешний вид установки ВТО.

Таблица 2. Содержание полураспадающих ПД в СГО и ОЯТ до и после ВТО

Опыт № 1				
	^{137}Cs , Бк	Ru, мг	Mo, мг	Tc, мг
Исходное ОЯТ	6.08×10^9	7.6	9.5	—
ОЯТ после ВТО	5.76×10^9	3.0	9.0	—
СГО	0.71×10^9	2.4	1.8	—
Опыт № 2				
	^{137}Cs , Бк	Ru, мг	Mo, мг	Tc, мг
Исходное ОЯТ	7.57×10^9	10.3	12.8	3.2
ОЯТ после ВТО	1.57×10^9	≤ 0.05	11.2	0.3
СГО	5.17×10^9	6.6	2.4	0.6
Опыт № 3				
	^{137}Cs , Бк	Ru, мг	Mo, мг	Tc, мг
Исходное ОЯТ	7.52×10^9	10.3	12.7	3.2
ОЯТ после ВТО	7.28×10^8	≤ 0.05	8.4	≤ 0.05
СГО	7.71×10^9	9.9	3.8	0.2

Во всех экспериментах в абсорбционных растворах системы доочистки определено содержание исследуемых «полураспадающих» ПД. Содержание рутения, технеция и молибдена было ниже предела обнаружения ≤ 0.05 мг. Цезий-137 определен в системе

доочистки газа в количестве от 6.0×10^4 до 1.0×10^5 Бк, что более чем на три порядка меньше величин, определенных в ОЯТ и СГО.

Полулетучие ПД, такие как Ru, Mo, Tc, при ВТО ОЯТ в кислородной среде выделяются и попадают в систему газоочистки. Исследование промывных растворов аппаратов и линий СГО показало, что смыв соединений Ru, Mo, Tc с металлической поверхности СГО проходит не полностью. По этой причине проведение полноценного материального баланса в данной системе не представляется возможным. Степень отгонки полулетучих ПД из ОЯТ определяли по следующей формуле:

$$X = \left(1 - \frac{xi}{yi}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где xi – активность/масса элемента ОЯТ после ВТО, yi – активность/масса элемента в исходном ОЯТ. В качестве допущения принято предположение, что в нерастворенном остатке ОЯТ отсутствуют исследуемые элементы.

В результате выдержки ОЯТ 2 и 1 ч при температурах 500–550 → 1200°C (опыт № 1) соответственно степень отгонки составила 5% для Cs, 61% для Ru и 5% для Mo. Степень отгонки Tc в данном эксперименте не исследовали. Увеличение продолжительности второй стадии ВТО с 1 до 4 ч (опыт № 2) способствует полному удалению Ru, удалению Mo на 13% и увеличению степени отгонки Cs до 80% и Tc до 90%. В опыте № 3 за 8 ч изотермической выдержки ОЯТ при температуре 1200°C степень отгонки Cs составила 90%, Mo – 34%, а Ru и Tc – 100% (рис. 5).

Сравнение полученных результатов с данными работ [9, 12] демонстрирует удовлетворительное совпадение для Cs, Ru и Tc. В ходе проведения ВТО

в среде O_2 при температурах 500 → 950°C в работе [12] были получены следующие степени отгонки: 38% для Cs и более 90% для Ru и Tc. Эти значения коррелируют с полученными значениями из опыта № 3, за исключением Cs, степень отгонки которого оказалась значительно выше (90%) за счет повышения температуры процесса. Отгонка Mo в работах [9, 12] была возможна только при пониженном давлении; степень отгонки составила 32%. Схожее значение степени отгонки Mo (34%) было получено только при увеличении продолжительности второй стадии ВТО до 8 ч. Относительно небольшое значение степени отгонки для Mo можно объяснить образованием Mo_3O_9 с низким парциальным давлением [9].

Важным вопросом при реализации процесса ВТО в технологии переработки ОЯТ будет формирование требований к степени отгонки тех или иных элементов. По-видимому, целесообразно стремиться к снижению содержания в ОЯТ таких элементов, как Ru и Tc (степень отгонки Cs может быть меньше), после ВТО как минимум на порядок. Как показали проведенные исследования, этого можно добиться для Cs при изотермической выдержке 8 ч. Требование по степени отгонки Mo может определяться уменьшением на стадии растворения ОЯТ количества нерастворенного остатка в виде гидратированного молибдата циркония $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, который вызывает серьезные проблемы в процессе осветления и экстракционной переработки ОЯТ.

Одна из ключевых на данный момент проблем, ограничивающая развитие технологии ВТО ОЯТ – долговечность работы конструкционного материала реактора при температуре 1200°C в окислительной среде. В связи с этим дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию режимов проведения ВТО с целью уменьшения температуры

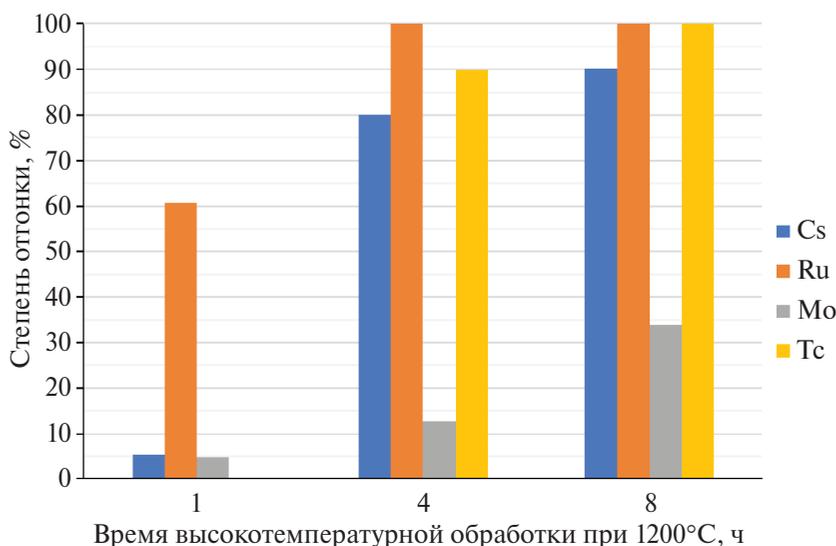


Рис. 5. Степень отгонки полулетучих ПД при ВТО ОЯТ ВВЭР-1000.

ВТО ОЯТ в реакторе при сохранении необходимой степени отгонки долгоживущих ПД. Также необходимо исследовать возможность селективного улавливания полураспадающих ПД для последующего раздельного обращения с высокоактивными отходами (фракционирование).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена высокотемпературная обработка облученного ядерного топлива ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47 ГВт·сут/тU и выдержкой 12.5 лет. В процессе двухстадийной изотермической выдержки при температурах 500–550°C в течение 2 ч и 1200°C в течение 1, 4 и 8 ч определены степени отгонки полураспадающих продуктов деления (Cs, Ru, Mo и Tc). Установлено, что увеличение продолжительности выдержки при температуре 1200°C с 1 до 4 ч способствует полному удалению Ru и росту степени отгонки Cs до 80% и Tc до 90%. Увеличение времени выдержки ОЯТ до 8 ч способствует полной отгонке Tc и Ru, Cs до 90% и Mo до 34%.

Полученные данные подтверждают принципиальную возможность сокращения времени выдержки до 3 лет ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием вплоть до 70 ГВт·сут/т перед переработкой водно-экстракционными методами на действующем (РТ-1 ПО «Маяк») и планируемом к запуску (ОДЦ ФГУП «ГХК») радиохимическом производстве при реализации процесса ВТО [1].

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию режимов ВТО с целью уменьшения времени пребывания ОЯТ в реакторе при сохранении необходимой степени отгонки полураспадающих ПД, а также проверке возможности их селективного улавливания на различных сорбентах с целью фракционирования высокоактивных отходов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность д.т.н. А.С. Алою (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина) за инициализацию работ по высокотемпературной обработке ОЯТ, обсуждение результатов экспериментов и помощь в их интерпретации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты представленной работы были получены в рамках проведения работ по договору № 774/157-Д от 03.12.2020 г. между Частным учреждением «Наука и инновации» и Радиевым

институтом им. В.Г. Хлопина и договору № 313/2688-Д от 03.11.2022 г. между АО «Наука и инновации» и Радиевым институтом им. В.Г. Хлопина. В связи с этим правообладателями результатов интеллектуальной деятельности являются Частное учреждение «Наука и инновации» и АО «Наука и инновации».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кащеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю., Рыкунова А.А., Шмидт О.В.* // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 6–16.
2. *Stone J.A.* // Conf. National Topical Meet. of Fuel Cycles for the 80's. Gatlinburg, Sept. 29–Oct. 2, 1980. P. 15.
3. *Goode J.H., Vaughen C.C.A.* Voloxidation Tests with Irradiated Fuels. ORNL-TM-3723. 1973.
4. *Groenier W.S.* Current Position and Status of the Voloxidation Process at ORNL. ORNL/CF-77/67. 1977.
5. *Воронова Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А.* Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. С. 360.
6. *Металиди М.М., Исмаилов Р.В., Шаповалов С.В.* // X Рос. конф. с международным участием «Радио-химия 2022»: Тез. докл. СПб., 26–30.09.2022 г. М.: Месол, 2022. С. 292.
7. *Металиди М.М., Шаповалов С.В., Исмаилов Р.В., Скриплев М.И., Безносюк В.И., Федоров Ю.С.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 86–89.
8. *Fedorov Y.S., Bondin V.V., Anisimov O.P., Zilberman B. Ya., Gavrilov P.M., Revenko Y.A., Kudryavtsev E.G., Khaperskaya A.V.* // Int. Conf. "Global 2011". Nagoya, Sept. 4–9. 2011. P. 2136.
9. *Westphal B.R., Bateman K.J., Lind R.P., Howden K.L., Del Cul G.D.* // Int. Conf. "Global 2005". Tsukuba, Oct. 9–13, 2005. P. 345.
10. *Park J.J., Lee J. W., Shin J. M., Park G.I., Song K.C., Lee J.W.* // Int. Conf. "Global 2009". Paris, Sept. 6–11, 2009. P. 122.
11. *Kim Y.H., Yoon J.S., Park B.S., Jung J.H.* // Int. Conf. "Global 2007". Boise, Sept. 9–13, 2007. P. 615.
12. *Westphal B.R., Bateman K.J., Morgan C.D., Berg J.F., Crane P.J., Cummings D.G., Giglio J.J., Huntley M.W., Lind R.P., Sell D.A.* // Nucl. Technol. 2008. Vol. 162. N 2. P. 153–157.

EFFECT OF HIGH-TEMPERATURE VVER-1000 SNF PROCESSING DURATION ON THE EXTENT OF FISSION PRODUCT REMOVAL

I. N. Skrigan^{a, *}, M. M. Metalidi^a, R. V. Ismailov^a, S. V. Shapovalov^a, A. Yu. Shadrin^b,
D. V. Ryabkov^a, R. A. Serebryanskikh^a

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr., 28, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*Science and Innovations Private Enterprise, Kadashevskaya nab. 32/2, str. 1, Moscow, 115035 Russia*

**e-mail: ilya.skrigan@khlopin.ru*

Received October 6, 2023; revised February 8, 2024; accepted February 15, 2024

Experiments on high-temperature processing of VVER-1000 SNF with a burnout depth of 47 GW day/tU were carried out in order to determine the dependence of the extent of semi-volatile fission product removal on the time of SNF processing in an oxidizing atmosphere for subsequent optimization of technological modes of this process. It was found that, during high-temperature processing at 1200°C for 8 h, more than 30% of Mo, 90% of Cs, and 100% of Ru and Tc are removed.

Keywords: high-temperature processing, spent nuclear fuel, semi-volatile fission products, extent of removal.