

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТОРИЯ *

В.С. Наумов, А.В. Бычков, С.К. Вавилов

*ГНЦ РФ - Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
г. Димитровград*



В статье рассмотрены возможности пирохимических технологий производства и регенерации топливных композиций на основе оксида тория. Представлены некоторые данные по физико-химическим свойствам тория в ряду наиболее важных солевых расплавов, содержащих делящиеся материалы и нуклиды деления. Обобщен опыт разработки высокотемпературных процессов получения и регенерации МОХ-топлива реакторов на быстрых нейтронах. Предлагаемый электрохимический процесс регенерации в солевых расплавах дает возможность восстановить физико-механические и ядерно-физические характеристики топлива и использовать его в гранулированной форме для виброснаряжения твэлов.

Ядерная энергетика большинства стран базируется на урановом топливном цикле (УТЦ), т.е. на использовании уранового топлива. Это обстоятельство в значительной степени является следствием "холодной войны", когда некоторые государства затратили значительные средства на разработку технологий для производства ядерного оружия на основе урана-235 и плутония-239. Впоследствии, наряду с реакторами военного назначения, появились энергетические реакторы, сначала в странах ядерного клуба, а затем в других странах с высоким экономическим потенциалом. Одновременно ядерная промышленность перестраивалась на производство и переработку топлива этих реакторов. Сейчас наиболее развитые страны достигли больших результатов, обеспечивая энергией значительную долю потребителей за счет сжигания в реакторах на тепловых нейтронах урана-235 природного происхождения.

Существующий УТЦ обладает существенными недостатками, такими как

- низкая самозащищенность топливного цикла от несанкционированного использования ядерных материалов;
- накопление в процессе производства энергии долгоживущих продуктов деления (ПД) и младших актинидов (МА).

Эти обстоятельства беспокоят общество, и это тормозит дальнейшее развития ядерной энергетики.

При переходе на ториевый топливный цикл (ТнТЦ) ядерная энергетика не будет иметь этих недостатков.

Высокая самозащищенность ТнТЦ от несанкционированного использования деля-

© В.С. Наумов, А.В. Бычков, С.К. Вавилов, 1999

* Доклад с российско-индийского семинара по ториевому топливному циклу (Обнинск, 17-19 ноября 1998 г.)

щегося материала обусловлена присутствием в топливе, наряду с изотопом U-233, изотопа U-232. Это делает топливо непригодным для военных целей, главным образом, вследствие высокой радиотоксичности.

Благодаря отсутствию в исходном топливе U-238, накопление МА в ThТЦ находится на более низком уровне, чем в топливном цикле с урановым топливом. Это свойство ThТЦ должно быть использовано для уничтожения накапливающихся в УТЦ долгоживущих ПД и МА, а в перспективе для ликвидации последствий УТЦ и ядерной энергетики в целом.

Для начала реализации ThТЦ нужен стартовый делящийся материал, чем в какой-то степени сдерживалось его развитие. Сейчас проблемы стартового делящегося материала для ThТЦ не существует, поскольку он может быть начат с использования избыточных оружейных материалов U-235 и Pu-239, а также энергетического плутония, запасы которого на предприятиях УТЦ значительны. Уничтожение избыточных ядерных материалов и существующих запасов МА в рамках УТЦ, по оценкам специалистов, связано с большими дополнительными расходами на разработку и создание новых типов реакторов и технологий переработки топлива.

Таким образом, к началу нового столетия сложилась ситуация, когда есть необходимые условия для старта ThТЦ как с целью вовлечения в топливный цикл значительных запасов тория, так и с целью снижения экологической и «военной» опасности ядерной энергетики. Внедрение тория в ядерный топливный цикл (ЯТЦ) должно преследовать цель гармоничного повышения эффективности ядерной энергетики.

В связи с отсутствием в природе урана-233 использование тория в энергетике требует замкнутого топливного цикла. На начальном этапе развития ThТЦ в качестве ядерного топлива целесообразно использовать две композиции ядерных материалов:

- Th - U-235 (возможно с добавками МА);
- Th - Pu-239 (возможно с добавками МА), которые могут быть загружены в реактор в виде оксидных, нитридных или карбидных смесей, металлических сплавов, а также составе растворов в расплавах галогенидов щелочных и/или щелочно-земельных металлов.

Основные цели переработки облученного топлива заключаются в

- очистке от радионуклидов деления;
- извлечении U-233;
- корректировке содержания делящихся материалов и МА;
- восстановлении ядерно-физических и физико-механических свойств топлива.

Извлеченный из отработавшего топлива U-233 будет использоваться для постепенного перехода на присущую для ThТЦ топливную композицию.

- Th-U-233, в которую для уничтожения будут вводиться плутоний, долгоживущие ПД и МА.

Отличительной особенностью ThТЦ является необходимость использования тяжелых защитных камер, автоматизированного и дистанционно управляемого оборудования уже на ранних стадиях его внедрения. Причина заключается в накоплении в топливе продуктов радиоактивного распада урана-232 (например, Bi-212 и Tl-208) с жестким гамма-излучением.

Переработка облученного ториевого топлива, основанная на использовании водных процессов, сталкивается с проблемой радиолитиза растворов, большим числом операций и значительным количеством жидких отходов. В то же время, как показывают опыт разработки и экономические оценки ANL (США) [1], ГНЦ РФ - НИИАР (России) [2], PNC и CRIEPI (Японии) [3], технологии, основанные на неводных (металлургических, электрохимических, солевых или газовых) процессах, более экономичны, т.к. имеют меньшее число операций, не имеют проблемы радиолитиза рабочей среды,

а отходы этих технологий получают преимущественно в твердой компактной форме. Одновременно “сухие” технологии гарантируют нераспространение ядерных материалов, поскольку обеспечивают их очистку от радионуклидов деления не более чем на 2 - 3 порядка.

При разработке ТнТЦ целесообразно, на наш взгляд, внедрять как новейшие достижения водных технологий, так и реализовывать достоинства высокотемпературных процессов.

К числу наиболее исследованных и апробированных в мировой практике (США [1], Россия [2], Япония [3]) следует отнести солевые высокотемпературные процессы производства и переработки ядерного топлива. Солевые расплавы, как среды для пирохимических и пирометаллургических методов переработки отработавшего топлива, обладают следующими достоинствами:

- высокой радиационной стойкостью, позволяющей перерабатывать топливо с выгоранием 100 МВт*сут/кг и более;
- высокой термической устойчивостью, позволяющей перерабатывать топливо с удельным тепловыделением более 1 МВт/кг и временем выдержки менее 1 года;
- в расплавах солей можно работать с высокими концентрациями делящихся материалов, т.к. соли, применяемые для переработки топлива, не являются замедлителями нейтронов;

- химические процессы в расплавленных солевых средах протекают с высокими скоростями и практически не ограничивают кинетику технологических операций.

Благодаря перечисленным свойствам солевых расплавов пирометаллургические и пироэлектрохимические процессы также приобретают существенные положительные качества:

- простота технологических схем и компактность оборудования;
- минимальность и компактность радиоактивных отходов;
- пожаро- и взрывобезопасность.

В России, в частности, в ГНЦ РФ - НИИАР, при участии ряда институтов Академии наук, наибольший практический опыт использования расплавленных солевых систем накоплен при разработке и внедрении пироэлектрохимической технологии производства и переработки уранового и смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топлива) для РБН. При разработке и физико-химическом обосновании этой технологии проведены обширные экспериментальные исследования поведения урана, плутония, радионуклидов деления и конструкционных материалов в расплавах галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Во второй половине уходящего столетия в России и в ряде зарубежных стран проводились исследования поведения тория в неводных средах, в частности, в расплавленных солевых электролитах. Но в целом химия тория в этих растворителях изучена хуже, чем химия урана или плутония. Информация по физико-химическому и электрохимическому поведению тория в расплавах галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов во многом базируется на работах, выполненных в 50-70 гг. [4-7].

Однако, в отличие от урана и плутония, поведение тория в расплавленных солевых средах более простое. Физико-химические свойства тория и его соединений во многом сходны с физико-химическими свойствами циркония и гафния.

К наиболее важным аспектам химии тория следует отнести следующие:

- в солевых электролитах торий существует преимущественно в форме Th^{4+} , в равновесии с металлом образуется форма Th^{2+} ; кислородсодержащие формы тория, растворимые в галогенидных расплавах, в значимых для технологии количествах отсутствуют;
- электропроводность диоксида тория в интервале температуры от 600 до 1000°C в 10^3 - 10^4 раз ниже, чем у диоксида урана;

- восстановление солей ThCl_4 , ThF_4 и диоксида ThO_2 до металлического тория возможно только с помощью активного металла, в основном, кальция;
- металлический торий в компактном виде с очисткой от примесей может быть получен электролизом расплавленных солей;
- диоксид тория взаимодействует с оксидами различных металлов. С диоксидом урана он образует непрерывный ряд твердых растворов; в литературе имеются диаграммы состояний для систем $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ и $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2 - \text{ZrO}_2$ [8];
- диоксид тория может быть получен осаждением из галоидного расплава карбонатами щелочных металлов, оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов, кислородсодержащей газовой смесью;
- смесь диоксидов урана и тория с содержанием диоксида тория до 50 % может быть получена электролизом расплава солей, при этом достигается очистка от основной массы редкоземельных элементов.

Установлен целый ряд количественных закономерностей в изменении валентного состояния тория и его электрохимического поведения [9,10]. Имеющийся объем информации по торию уже сейчас позволяет высоко оценивать перспективность применения пирохимических процессов в ThTC .

Пироэлектрохимические процессы получения и переработки ядерного оксидного и металлического топлива с использованием расплавов солей разрабатываются в ГНЦ РФ - НИИАР (Россия) и в ANL (США). В ГНЦ РФ - НИИАР практически завершены исследования и экспериментальные работы в обоснование электрохимической технологии получения уранового и смешанного уран-плутониевого топлива реакторов на быстрых нейтронах. Ведутся интенсивные работы в обоснование топливного цикла РБН.

Топливный цикл РБН, разрабатываемый в ГНЦ РФ - НИИАР базируется на двух технологиях:

- пироэлектрохимическое производство и переработка MOX -топлива;
- изготовление тепловыделяющих элементов методом виброуплотнения.

Электрохимический процесс производства индивидуальных диоксидов урана и плутония, а также их гомогенизированной смеси, содержащей PuO_2 вплоть до 45%, позволяет обеспечить получение полидисперсных кристаллических порошков топлива

Таблица 1

Пирохимическое производство гранулированного оксидного топлива

Тип установки	Состав топлива	Масса, кг	Период изготовления, год	Реактор
Установка в боксах	UO_2	900	1976 - 1983	БОР-60
	UO_2	365	1983	БН-350
Экспериментальная установка в защитных камерах	PuO_2	100	1980 - 1982	БОР-60
	$(\text{U,Pu})\text{O}_2$	550	1983 - 1987	БОР-60
	$(\text{U,Pu})\text{O}_2$	75	1984	БН-350
	$(\text{U,Pu})\text{O}_2$	70	1987	БН-600
Опытно-экспериментальный комплекс	UO_2	120	1988	БН-600
	UO_2	535	1988 - 1989	РБТ-10
	UO_2	750	1989 - 1997	БОР-60
	UO_2	374	1993	БН-350
	$(\text{U,Pu})\text{O}_2$	325	1989 - 1992	БОР-60
	$(\text{U,Pu})\text{O}_2$	277	1989 - 1992	БФС
	$(\text{U,Pu})\text{O}_2$	300	1990	БН-600

с плотностью гранул, близкой к теоретической.

Технология виброуплотнения гранулированных порошков позволяет вводить в состав топлива геттер и различные добавки (например, выгорающий поглотитель или МА), обеспечивая плотность сердечника твэлов в диапазоне от 8,8 до 9,6 г/см³.

Обе технологии внедрены в ГНЦ РФ-НИИАР в опытно-промышленном масштабе (1500 кг МОХ-топлива в год) на базе дистанционно управляемого и автоматизированного оборудования.

Массовые испытания виброуплотненного уранового и МОХ-топлива, полученного электрохимическим методом, начались в реакторе БОР-60 в 1974 г. С 1981 г. по настоящее время этот реактор работает на смешанном уран-плутониевом оксидном топливе. За 17 лет многократно подтверждена высокая работоспособность виброуплотненного МОХ-топлива. Штатное выгорание виброуплотненных твэлов на реакторе БОР-60 составляет 15% т.а. На этом топливе достигнуто рекордное выгорание делящихся материалов: максимальное выгорание топлива в тепловыделяющей сборке составляет 28,6% т.а., а выгорание топлива в отдельных твэлах достигло 32,2% т.а. (данные на июнь 1998 г.).

Топливо, полученное по технологии ГНЦ РФ - НИИАР, прошло первичные испытания также на критическом стенде БФС, в реакторах БН-350 и БН-600, где была подтверждена его высокая работоспособность. В общей сложности в ГНЦ РФ - НИИАР произведено около 5000 кг гранулированного оксидного топлива (табл.1), из которого изготовлено более 30000 твэлов для различных реакторов и стендов. Следует отметить, что совершенствование оборудования позволило достичь высоких показателей по прямому выходу топлива (табл.2).

Электрохимический процесс регенерации дает возможность восстановить физико-механические и ядерно-физические характеристики топлива, причем продукт переработки - регенерированное топливо - получается в гранулированной форме, пригодной для виброснаряжения твэлов. В 1991 и в 1995 гг. проведено два демонстрационных эксперимента, в которых было переработано топливо реакторов БН-350 (выгорание 4,7% т.а.) и БОР-60 (выгорание 21,4 и 24,4% т.а.). В настоящее время гранулированный диоксид плутония, извлеченный из отработавшего топлива реакторов БН-350 и БОР-60, загружается в экспериментальные тепловыделяющие элементы для повторного облучения в реакторе БОР-60.

В заключение можно отметить, что для старта разработки пирохимических технологий (или некоторых переделов) производства и регенерации топливных композиций на основе тория есть все необходимые предпосылки, т.е.

- имеются достаточные знания физико-химических свойств тория и его соединений в ряде наиболее важных растворителей в широком интервале температуры;
- имеются глубокие знания физико-химических свойств практически всех ком-

Таблица 2

Материальный баланс производства уранового и МОХ-топлива на различных установках НИИАР

Период, установка	Вид топлива	Прямой выход, %	Оборотные продукты, %	(Потери, условно), %
1979 г. Установка в боксах	UO ₂	95.9	2.9	(1.2)
1983 г. Установка в боксах (после модернизации)	UO ₂	97.03	2.0	(0.97)
1986 г. Установка в камерах	UPuO ₂	97.94	1.47	(0.59)
1989-1990 гг. Установка в камерах на ОИК	UPuO ₂	98.02	1.44	(0.54)
1995 г. Установка в боксах на ОИК	UO ₂	98.44	1.26	(0.30)

понентов топлива в ThTC, включая актиниды и нуклиды деления;

- существует большой опыт разработки высокотемпературных процессов получения и регенерации MOX-топлива реакторов на быстрых нейтронах;
- существует большой опыт разработки автоматизированного и дистанционно обслуживаемого оборудования для производства и регенерации MOX-топлива РБН, а также для изготовления ТВЭЛ и ТВС методом виброуплотнения порошков.

Этот потенциал необходимо активно использовать при внедрении ториевого топливного цикла в структуру ядерной энергетики.

Список литературы

1. Chang Y.I. The Integral Fast Reactor, Nucl. Technol. 88, 129 (1989).
2. Skiba O.V., Savochki Yu.P., Bychkov A.V., Porodonov P.T., Babikov L.G. and Vavilov S.K. Technology of Pyroelectrochemical Reprocessing and Production of Nuclear Fuel, Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles & Waste Disposal Options (GLOBAL'93). Sept. 12-17, 1993 Seattle, Washington, 1993. - Vol. 2. - P. 1344.
3. Inoue T. and Tanaka H. Recycling of Actinides Produced in LWR and FBR Fuel Cycles by Applying Pyrometallurgical Process, Int. Conf. on Future Nuclear Systems (GLOBAL'97), Oct. 5-10, 1997, Yokohama, Japan, 1997. - Vol. 1. - P. 646.
4. Смирнов М.В., Юдина Л.Д. Равновесные потенциалы металлов в расплавленных электролитах. 1. Равновесные потенциалы тория в хлоридных расплавах // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. - 1959. - № 2. - С. 251 - 258.
5. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Исследование систем расплавленных солей на основе фторида тория: Сообщение 1 // Атомная энергия. - 1956. - Т. 1. - № 4. - С. 107 - 112.
6. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., и др. Электрохимическое поведение тория в хлориде натрия и эквивалентной смеси хлоридов натрия и калия // Атомная энергия. - 1970. - Т. 27. - № 4. - С. 419.
7. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Посохин Ю.В., Шишкин В.Ю. Исследование физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных металлов // Радиохимия. - 1976. - Т. 18. - № 4. - С. 639 - 647.
8. Воронов Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. - М.: Атомиздат, 1971. - 360 с.
9. Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Чукарев Н.Я., Посохин Ю.В. Образование двухвалентного тория в среде расплавленного хлористого калия // Атомная энергия. - 1968. - Т. 24. - № 4. - С. 448-452.
10. Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Посохин Ю.В., Краснов Ю.Н. Равновесие металлического тория с расплавами хлоридов щелочных металлов, содержащих его ионы / В сб.: Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. - Свердловск, 1972. - Вып. № 18. - С. 27-32.

Поступила в редакцию 21.12.98.

Realization of closed thorium fuel cycle with uranium-233 accumulation presupposes radiochemical reprocessing of an irradiated thorium composition (metal, oxide) by the extraction method.

The most preferable method is uranium-233 is counterflow process of extraction from concentrated solutions of 3% TBF into a light diluent with acid concentration of 4-5 m/l and process temperature of 45°C.

Irradiated thorium regeneration can also be conducted by the extraction using of 30% TBF into a light diluent with process temperature of ~50°C.

УДК 621.039.59:621.039.544.35

Technological Possibilities of Pyrochemical Fabrication of Fuel on the Base of Thorium Oxide \ V.S. Naumov, A.V. Bychkov, S.K. Vavilov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 2 tables. - References, 10 titles.

Possibilities of pyrochemical technologies to produce and regenerate fuel compositions based on thorium oxide are considered in the article. Some data on physical and chemical properties of thorium in the most important salt melts containing fission materials and fission fragment nuclides are presented. The experience of high-temperature process development to produce and regenerate MOX-fuel for BN reactors is generalized. Proposed electrochemical regeneration process in salt melts give a possibility to regain physical, mechanical and nuclear properties of the fuel and to use it in the form of granules for vibro-packing of fuel elements.

УДК 621.039.5

Long-Term Radiation Protection of MOX-Fuel Assemblies against Uncontrolled Proliferation of Nuclear Materials \ V.B. Glebov, A.N. Shmelev, V.A. Apse, P.V. Tsvetkov, A.E. Sintsov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 2 illustrations. - References, 8 titles.

An approach to creating the long-term inherent radiation barrier of MOX-fuel assemblies is proposed to prevent uncontrolled plutonium proliferation. This approach includes an admixture of radionuclide ^{232}U to MOX-fuel followed by a short-term irradiation of manufactured fuel assemblies in the blanket of accelerator-driven facility.

УДК 621.039.516.4

Closed Fuel Cycle of Russian NPP. Problems And Prospects \ V.M. Lebedev, N.N. Davidenko, A.I. Archangel'skaya; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages.

As a strategic problem of viability of nuclear power engineering, its competitiveness and small ecological danger it is necessary to consider its future development within the closed nuclear fuel cycle.

УДК 621.039.58

Analysis of Y2K Problem for VVER-1000 Reactors \ A.Yu. Prokhotsev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 2 tables. - References, 3 titles.

The problem of change of dates from 1900s through 2000s and its influence on safety of NPP with reactors VVER-1000 is discussed. The analysis of the software of a qualitative estimation of dangers from origin date - dependent failure was made. The qualitative assessment of a significance of personnel' errors was carried out using SAPHIRE code Ver.6.59.

УДК 621.039.566

Operating Experience of Bilibino NPP EGP-6 Reactors \ I.S. Akimov, A.A. Dementiev, F.T. Tukhvetov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 1 illustration. - References, 7 titles.

The essential modifications of Bilibino NPP reactors during their 25-years life are described.

Besides radiation-induced dimensional changes of graphite blocks inside the reactors, disturbances of fission product release monitoring due to contamination of in-core materials with actinides, the search procedure of minor water leakage inside the reactor core are discussed.

The codes elaborated to provide the reactor operation with necessary computations are enumerated and the criticality calculations of ~80 critical reactor states are presented.