|  |  |
| --- | --- |
| Курс: | Производство керамического ядерного топлива |
| Модуль 9: | Облученное ядерное топливо |

|  |  |
| --- | --- |
| Автор | Гузеев Виталий Васильевич, д.т.н., профессор |
|  |  |
| Рецензенты |  |
|  |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Длительность  (рекомендуемая) | 2 часа |
|  |  |
| Главная цель | По окончании изучения темы обучаемый будет способен дать описание облученного ядерного топлива. |
|  |  |
| Промежуточные цели | * Знать состав и свойства облученного ядерного топлива * Назвать технологии переработки ядерного топлива * Рассказать о фабрикации смешанного топлива |

9.1. **Состав и свойства облученного ядерного топлива**

Начальная стадия послереакторного этапа ядерного топливного цикла (ЯТЦ) одинакова для открытого и закрытого циклов ЯТЦ. Она включает в себя извлечение ТВЭЛов с отработанным ядерным топливом из реактора, хранение его в пристанционном бассейне («мокрое» хранение в бассейнах выдержки под водой) в течении нескольких лет и затем транспортировка к заводу переработки. В открытом варианте ЯТЦ отработанное топливо помещают в специально оборудованные хранилища («сухое» хранение в среде инертного газа или воздуха в контейнерах или камерах), где выдерживают в течение нескольких десятилетий, затем перерабатывают в форму, предотвращающую хищение радионуклидов и подготавливают к окончательному захоронению (насколько можно судить в настоящее время ТВЭЛы и ТВС в чистом виде нигде в мире пока не захоранивают). Состав ядерного топлива легководных реакторов до и после использования представлен на рисунке 9.1.



Рис. 9.1. Состав ядерного топлива легководных реакторов до и после использования

В закрытом варианте ЯТЦ отработанное ядерное топливо поступает на радиохимический завод, где перерабатывается с целью извлечения делящихся ядерных материалов.

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) – особый вид радиоактивных материалов. Облученные тепловыделяющие элементы, извлеченные из реактора после их отработки, обладают значительной накопленной активностью. Различают два вида ОЯТ: 1) ОЯТ промышленных (военных) реакторов, которое имеет химическую форму как самого топлива, так и его оболочки, удобную для растворения и последующей переработки и 2) ОЯТ - ТВЭЛы энергетических реакторов. ОЯТ промышленных реакторов перерабатывают в обязательном порядке, тогда как ОЯТ энергетики перерабатывают далеко не всегда. Энергетическое (гражданское) ОЯТ относят к высокоактивным отходам, если не подвергают дальнейшей переработке, или к ценному энергетическому сырью, если подвергают переработке. В некоторых странах (США, Швеция, Канада, Испания, Финляндия) ОЯТ полностью относят к радиоактивным отходам (РАО). В Англии, Франции, Японии – к энергетическому сырью. В России часть ОЯТ считается радиоактивными отходами, часть поступает на переработку на радиохимические заводы. На рисунках 9.2 и 9.3 представлены схема переработки облученного ядерного топлива. На рисунке 9.4 видно как происходит выгрузка из железнодорожного вагона контейнера с отработавшим ядерным топливом на радиохимическом заводе (ГХК) г. Железногорск.

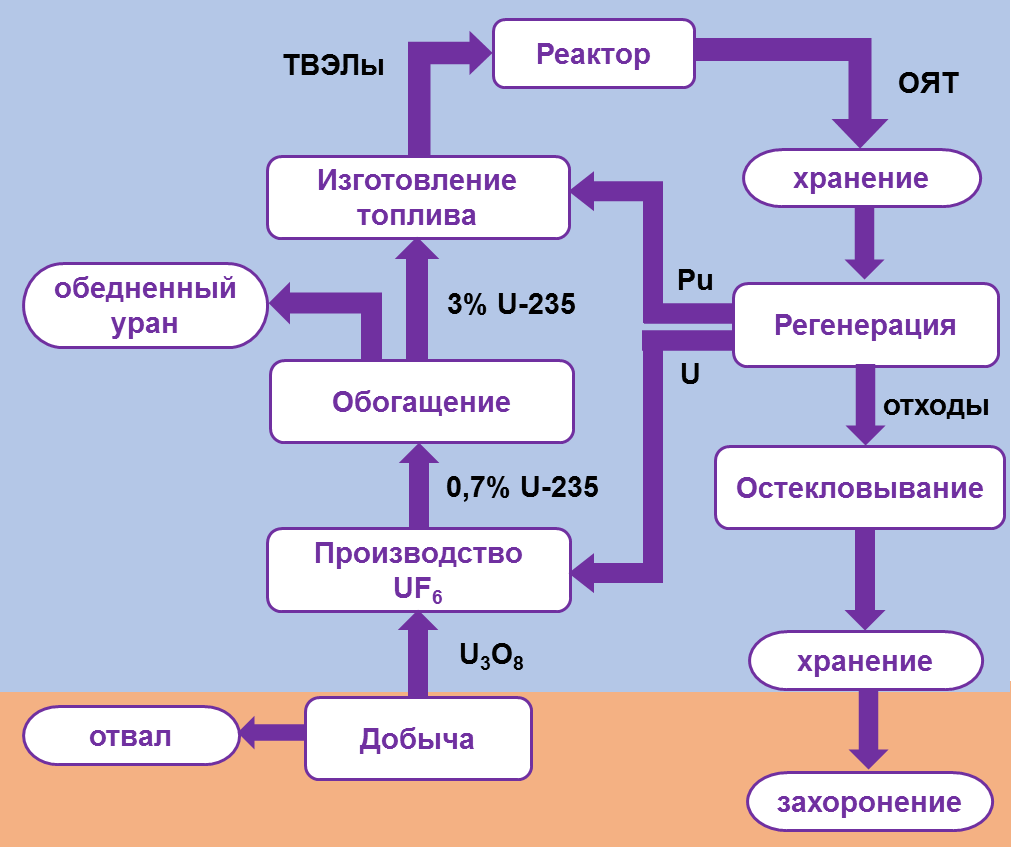


Рис. 9.2. Схема переработки облученного ядерного топлива с использованием Pu

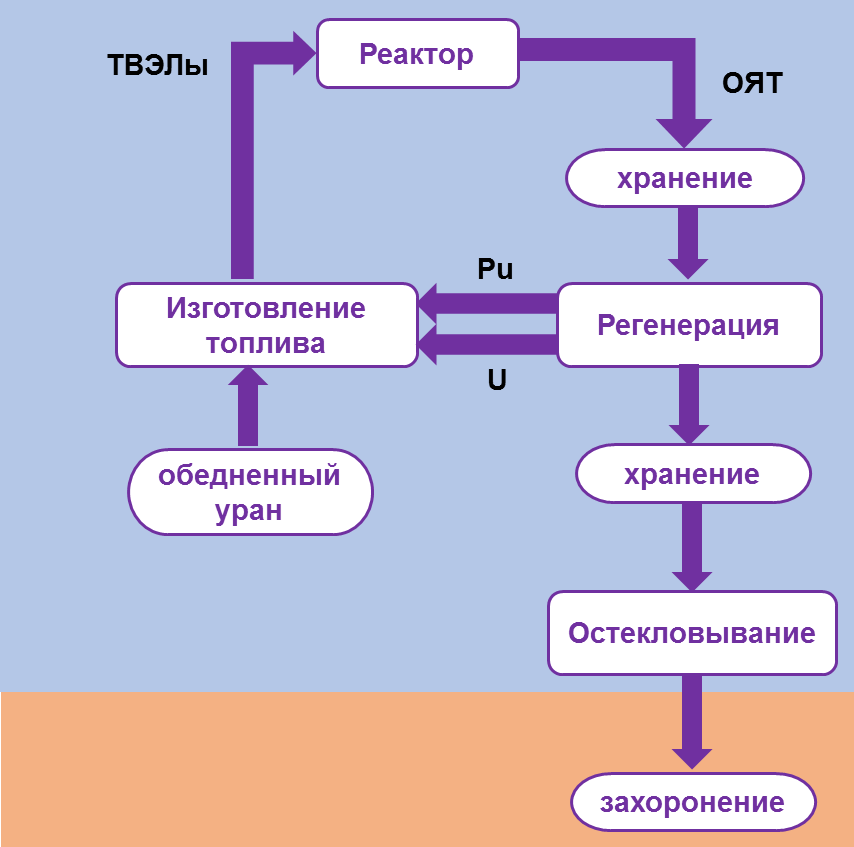


Рис. 9.3. Схема переработки облученного ядерного топлива с изготовлением   
МОХ-топлива



Рис. 9.4. Выгрузка ОЯТ

Когда отработавшее ядерное топливо извлекается из реактора, его обычно помещают в водный бассейн. Вода служит экраном для радиации и охладителем. В открытом варианте ЯТЦ хранение отработавшего топлива в бассейнах используется только в качестве временной меры до тех пор, пока не будет найдено место для окончательного захоронения. В качестве альтернативы хранению в бассейнах часть отработавшего топлива хранится на поверхности земли в бетонных или стальных контейнерах, называемых «сухими контейнерами». Это хранение также считается временным.

Извлеченное из активной зоны энергетического реактора ТВС с отработанным ядерным топливом хранят в бассейне выдержки на АЭС в течение 5-10 лет для снижения в них тепловыделения и распада короткоживущих радионуклидов. Этой операцией, обязательной для всех АЭС, завершается топливный цикл реактора. Отметим, что в 1 кг отработавшего ядерного топлива АЭС в первый день после его выгрузки из реактора содержится от 26 до 180 тыс. Ки радиоактивности. Через год активность 1 кг ОЯТ снижается до 1 тыс. Ки, через 30 лет – до 0,26 тыс. Ки. Для грубых оценок можно считать, что через год после выемки, в результате распада короткоживущих радионуклидов активность ОЯТ сокращается в 11 – 12 раз, а через 30 лет – в 140 – 220 раз и дальше медленно уменьшается в течение сотен лет.

Типовое отдельно стоящее хранилище отработанного топлива (см. рисунок 9.5) состоит из трех основных отделений: приема, перегрузки выдачи транспортных контейнеров; хранения топлива; технологических систем и служб обеспечения условий хранения топлива. Стены и дно бассейна покрыты двойной металлической облицовкой из углеродистой и нержавеющей стали. В случае появления протечек, вода через внутреннюю облицовку попадает в зазор между облицовками, ее собирают и возвращают в отсеки бассейна. Отсеки бассейна имеют щелевое перекрытие, которое обеспечивает нормальные условия работы персонала. Щели перекрытия являются транспортными путями развозки чехлов с топливом и обеспечивают необходимый порядок расстановки чехлов в отсеках бассейна. Отработанное топливо хранят под защитным слоем воды (3,0 м над активной частью ТВС). Такой способ обеспечивает надежное хранение отработавшего топлива, требует несложной технологии его обслуживания и одновременно обеспечивает ряд требований биологической защиты в процессе выполнения всех технологических операций при прямом визуальном контроле, постоянного надежного отвода тепла от сборок, выполнения технологических процессов перегрузки и хранения топлива с помощью незначительного количества простого оборудования.

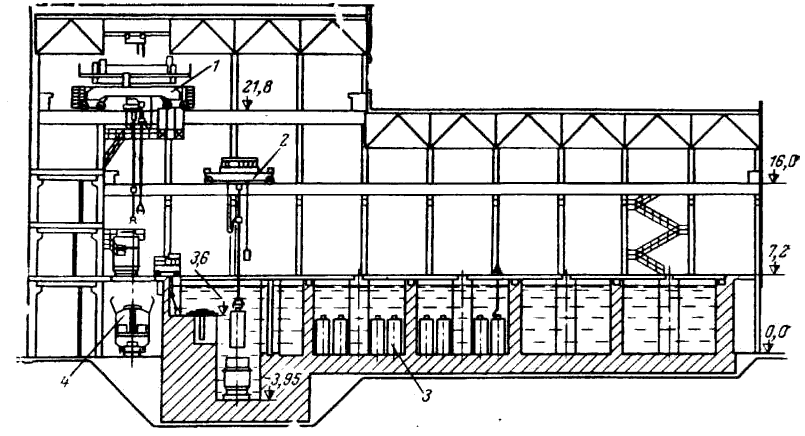


Рис. 9.5. Хранилище отработавшего топлива ВВЭР-440 (продольный разрез):

1 – кран мостовой грузоподъемностью 125/20 т; 2 – кран мостовой грузоподъемностью 15 т; 3 – чехол с ТВС; 4 – транспортный вагон-контейнер

9.2 **Технологии переработки ядерного топлива**

Переработка делящегося материала, облученного нейтронами в ядерном реакторе, осуществляется:

* для получения урана и плутония для производства нового топлива;
* для получения делящихся материалов для производства ядерных боеприпасов;
* для получения разнообразных радиоизотопов, находящих применение в медицине, промышленности и науке;
* для получения доходов от других стран, которые либо заинтересованы в первом и втором, либо не хотят хранить у себя большие объемы ОЯТ;
* для решения экологических проблем, связанных с захоронением радиоактивных отходов.

В таблице 9.1 представлены действующие мощности по переработке ОТВС в различных странах.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Страна | Место расположение производства, завод | Тип перерабатываемого топлива | Мощность производства, тонн тяжелого металла/год |
| Франция | Marcoule, CEA APM | FBA | 6 |
| Франция | La Hague, UP 2 | LWR | 800 |
| Франция | La Hague, UP 3 | LWR | 800 |
| Великобритания | Sellafield, B205 | Magnox | 1500 |
| Великобритания | THORP | LWR | 1200 |
| Индия | Kalpakkam | военного назначения | 100 |
| Индия | Trombay | военного назначения | 30 |
| Индия | Tarapur | CANDU | 100 |
| Япония | Tokaimura | LWR | 90 |
| Япония | Rokkasho | LWR | 800 |
| Российская  Федерация | «Маяк», RT-1 | LWR | 600 |

К водным («мокрым») методам переработки относятся:

а) экстракционные технологии, такие как: селективное извлечение урана и плутония из растворов органическими соединениями;

б) осадительные технологии, такие как образование труднорастворимых соединений урана и плутония и выпадение их из растворов.

К неводным («сухим») методам переработки относятся:

а) пирохимические процессы, например, газофторидная технология, основанная на разной летучести и сорбционной способности фторидов урана, плутония и продуктов деления;

б) пирометаллургические процессы, например, электрорафинирование, основанное на различии в переносе урана, плутония и продуктов деления в расплавах солей.

На рисунках 9.6 и 9.7 представлены схемы различных методов переработки ОЯТ.

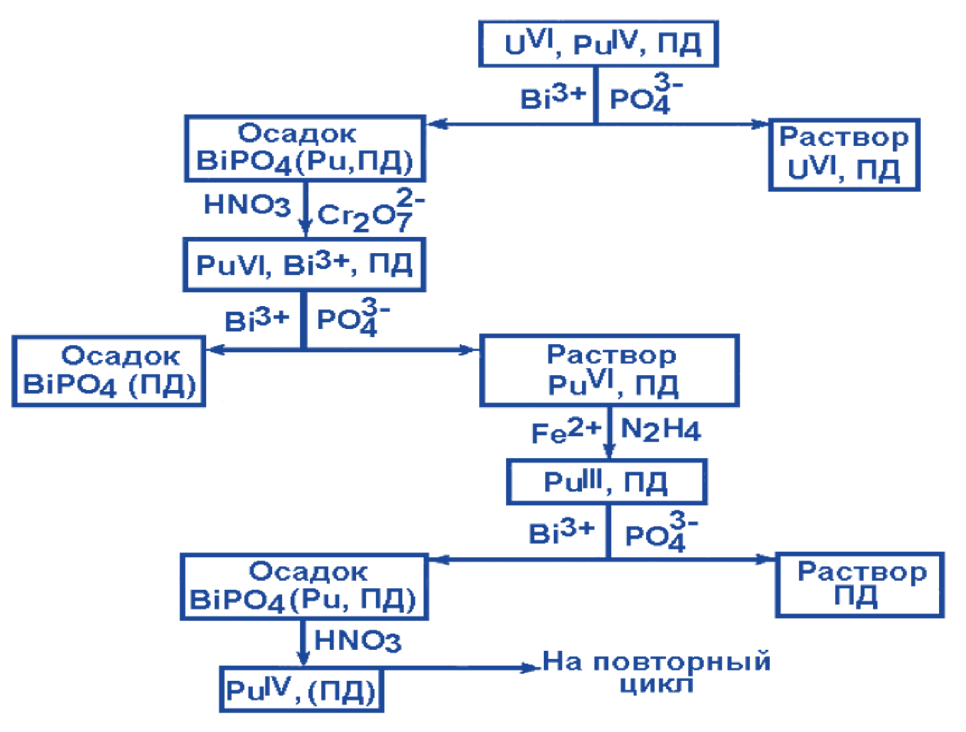


Рис. 9.6. Упрощенная схема висмутфосфатного метода переработки твэл

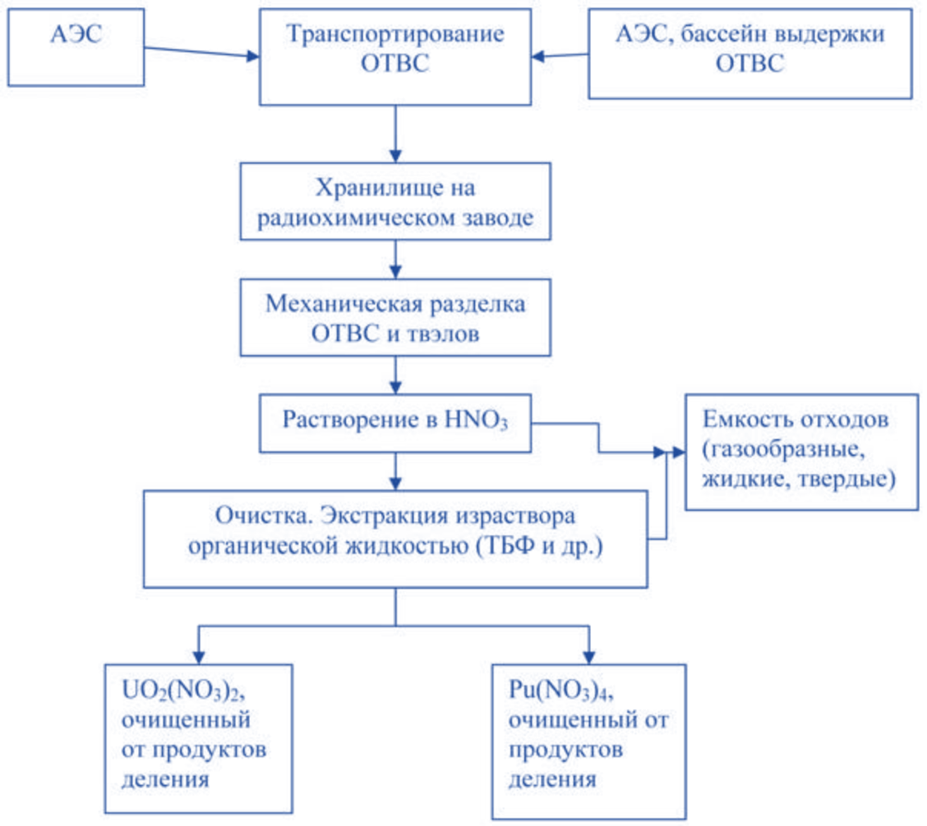


Рис. 9.7. Схема основных этапов подготовки и радиохимической переработки ОЯТ методом жидкой экстракции

9.2.1 **Технология PUREX**

Основные стадии водной экстракционной технологии переработки ОЯТ (технология PUREX):

1. Разборка ОТВС и резка твэлов.
2. Предварительное окисление ОЯТ (волоксидация).
3. Растворение твэлов и подготовка растворов к экстракции.
4. Экстракционная переработка (циклы «экстракция-реэкстракция»).

Упрощенная схема PUREX процесса представлена на рисунке 9.8.

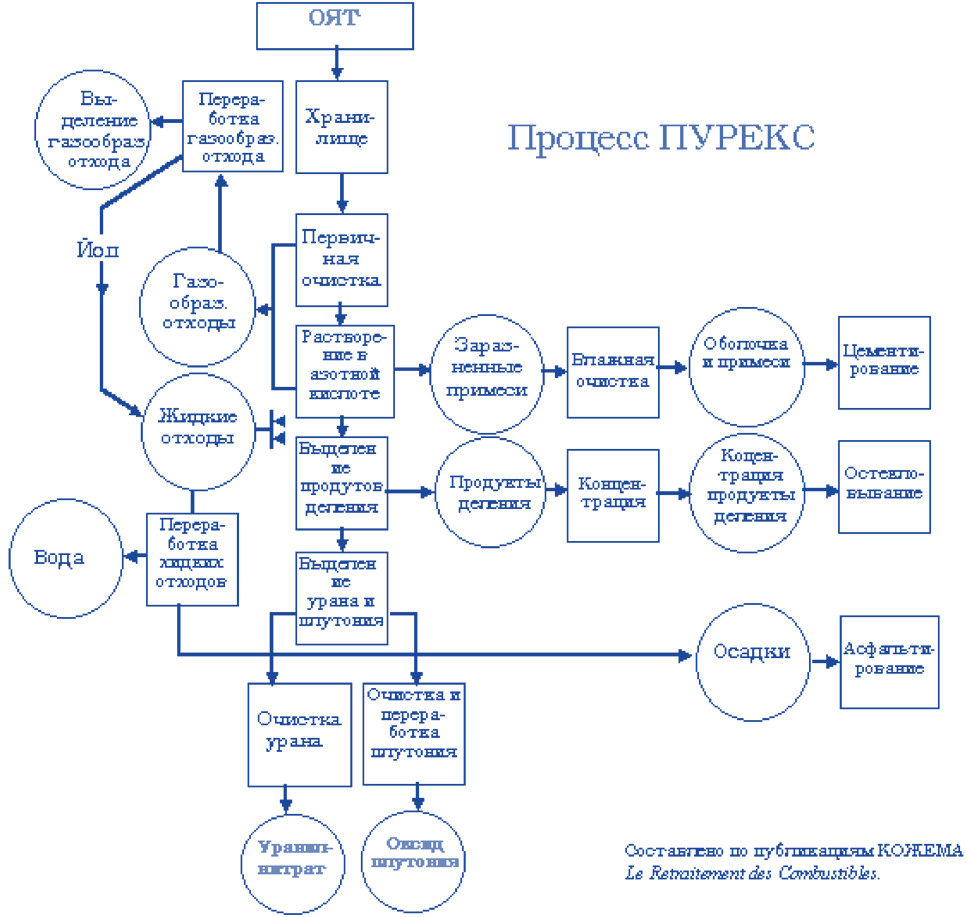


Рис. 9.8. Упрощенная схема PUREX процесса

**Предварительное окисление ОЯТ (волоксидация).** При этом процессе диоксид урана UO2 переходит в октаоксид урана U3O8 по реакции:

3UO2 + O2 = U3О8.

Это приводит к следующим эффектам:

* Разуплотнение топлива.

Из-за разной плотности UO2 и U3O8 (плотность UO2 = 11 г/см3, плотность U3O8) = 8,3 г/см3) объем топлива может увеличиться на 30%, т.е. увеличивается пористость и разрыхленность топлива.

* Изменение кристаллической решетки.

Как следствие первых двух эффектов, создаются условия для интенсивного выхода газообразных продуктов деления и трития из ОЯТ. Разрыхление топлива способствует процессу его дальнейшего растворения в кислотных растворах.

**Растворение ОЯТ.** Растворение оксидного ОЯТ происходит в кипящей   
(t ≈ 100 °С) азотной кислоте HNО3 при концентрациях 6-12 М в течение 4-6 часов:

U02 + 4HN03 = U02(N03)2 + 2N02 + 2Н20

**Подготовка раствора ОЯТ к экстракции.**

* Осветление раствора:
* фильтрация для удаления твердых частиц (размер ≈ 3 мкм) через металлокерамику или пористый полипропилен с добавлением коагулянтов для слипания и укрупнения частиц;
* центрифугирование с добавлением коагулянтов.
* Удаление из растворов некоторых летучих и газовых продуктов деления:
* барботаж раствора (прокачка воздуха) для удаления йода в виде ионов I-, IO3-;
* удаление йода фильтрами с нитратом серебра AgNO3 по реакции:

3I2 + 6AgNO3 + 3H2O = 5Agl + AgIO3 + 6HNO3;

* барботаж раствора озоном для удаления рутения Ru4+:

Ru4+ + 2O3 + 2H2O = RuO4 + 2O*2* + 2H2,

оксид RuO4 удаляется из барботажных газов реакцией с NaOH;

* удаление инертных газов Кг и Xe барботажем с последующей сорбцией на цеолите (пористый минерал) или активированном угле при низких температурах;
* разбавление воздухом до приемлемых концентраций и выбрасываются в атмосферу.
* Корректировка кислотности раствора добавлением воды или упариванием, чтобы довести кислотность до уровня 2-4 М HNO3.

**Экстракционный аффинаж.** При экстракционном аффинаже производится растворение уранового концентрата U3O8 в азотной кислоте с образованием уранил-нитрата UO2(NO3)2, затем - экстракция с помощью ТБФ, реэкстракция перекисью водорода H2O2 или бикарбонатом аммония NH4HCO3, и осаждение нерастворимых соединений урана.

Аналогия нарушается лишь тем, что раствор ОЯТ содержит обогащенный уран в смеси с плутонием и продуктами деления, и тем, что раствор ОЯТ обладает повышенной радиоактивностью и тепловыделением, что может приводить к радиолизу раствора и экстрагента.

В качестве экстрагента используется ТБФ в смеси с органическим разбавителем для снижения вязкости. Плотность смеси «ТБФ+разбавитель» равна 0,8-0,9 г/см3, водный раствор ОЯТ несколько тяжелее - 1,1-1,2 г/см3.

**Отделение плутония от урана.** При отделении плутония от урана 6-валентный плутоний восстанавливают сначала до 4-валентного состояния, а затем и до 3-валентного. Плутоний из 6- валентного переводится в 4-валентный с помощью реакции с нитритом калия KNO2:

PuO2(NO3)2 + KNO2 = Pu(NO3)4 + KNO3.

Pu6+ становится Pu4+. Затем Pu4+ дополнительно восстанавливается до Pu3+ с помощью следующих технологий:

* реакции с соединениями 2-валентного железа:

Pu4+ + Fe2+ = Pu3+ + Fe3+.

Железо отдает один валентный электрон плутонию.

* реакции с соединениями 4-валентного урана (электрохимическое восстановление плутония):

Pu4+ + U4+ + 2H2O = Pu3+ + UO22+ + 2H2.

**Цикл экстракции-реэкстракции.** Один цикл экстракции-реэкстракции состоит из следующих этапов:

* Растворение ОЯТ в азотной кислоте.
* Экстракция соединений урана и плутония из раствора с помощью органического экстрагента (ТБФ). Уран и плутоний переходят в органическую фазу.
* Реэкстракция восстановительным раствором. 6- и 4-валентный плутоний переходит в 3-валентное состояние и уходит в водную фазу.
* Реэкстракция урана из органической фазы разбавленной азотной кислотой. Уран уходит в водную фазу.

9.2.2 **Redox-процесс**

Redox-процесс - экстракционное разделение урана, плутония и продуктов деления гексаном. На рисунке 9.9 представлена упрощенная схема Redox-процесса.

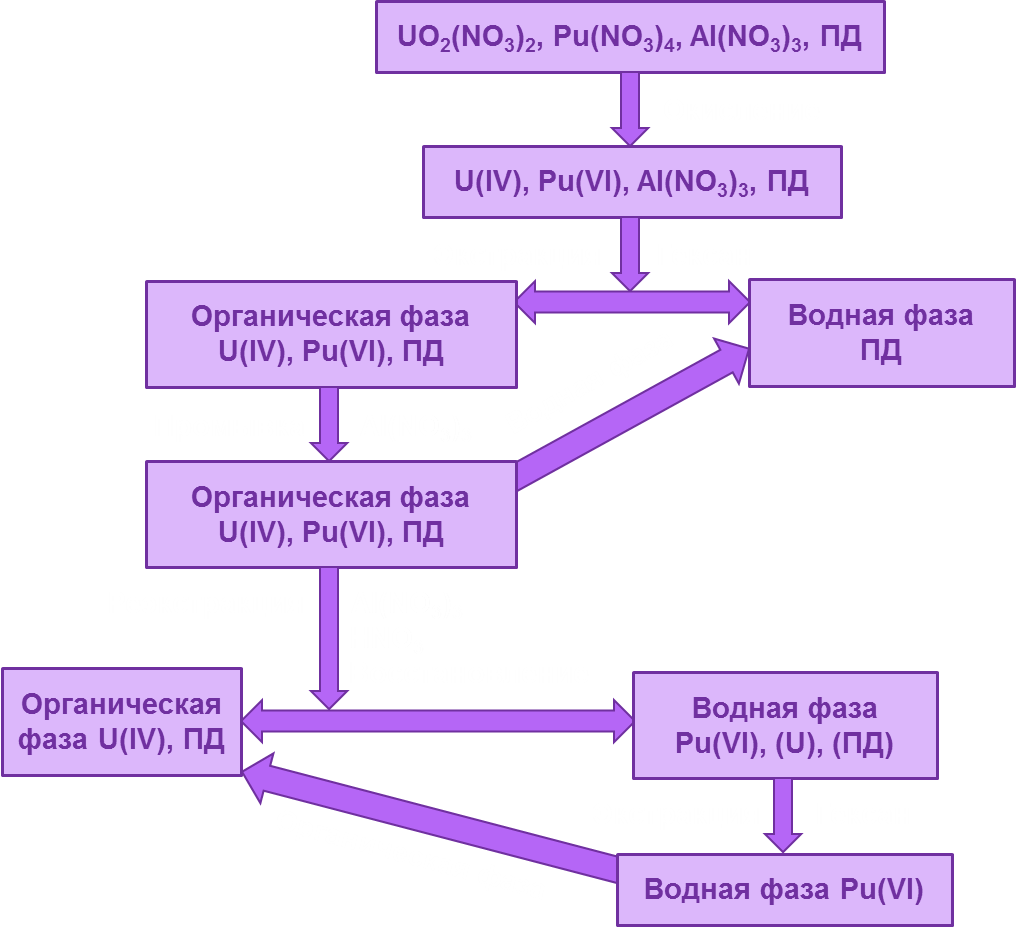


Рис. 9.9. Упрощенная схема Redox-процесса

Полное разделение урана и плутония происходит по типовой водно-экстракционной схеме переработки отработанного топлива АЭС (рис.9.10).

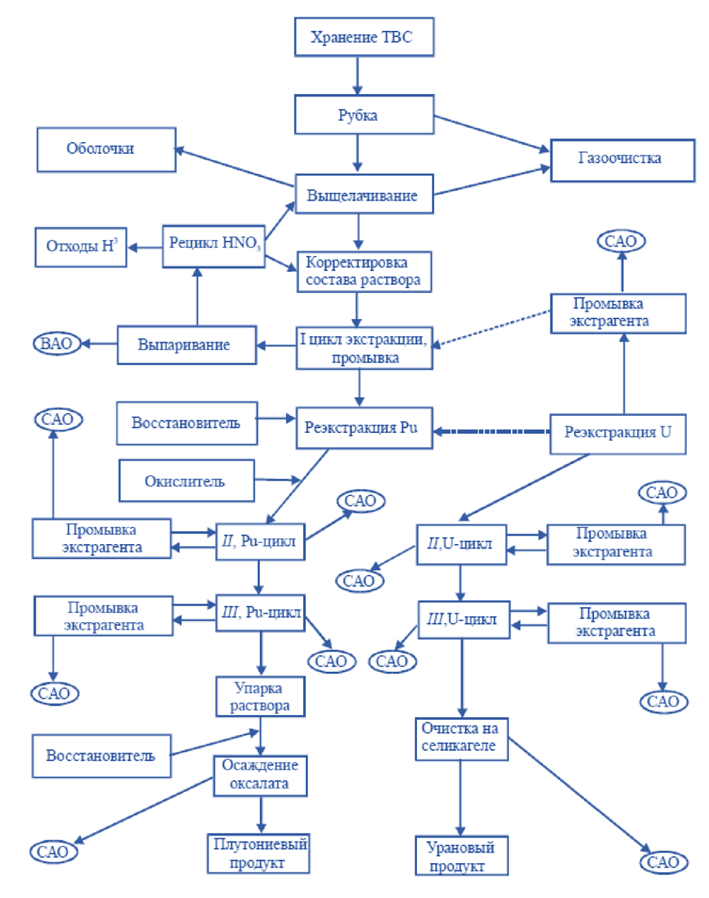


Рис. 9.10. Типовая водно-экстракционная схема переработки   
отработанного топлива АЭС

9.2.3 **SAFAR-технология**

Отличия SAFAR-технологии от традиционной водной PUREX-технологии:

1. Не производится полное отделение плутония от урана и продуктов деления. Плутоний и уран выделяются совместно, причем только в двух циклах экстракции (а не в трех), т.е. плутоний сознательно загрязняется ураном и ПД (~1% от исходного количества). Коэффициент дезактивации составляет примерно 100 вместо 106-107.
2. Не выделяются чистые диоксиды урана и плутония. Цикл включает производство микросфер из смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топливо) по технологии золь-гель процесса.
3. Окончательный продукт переработки - рефабрикованное (U,Pu)O2 топливо - обладает повышенной радиоактивностью.

Как следствие, непривлекательность для хищения, легкий контроль за перемещениями такого топлива и дополнительные меры для обеспечения радиационной безопасности персонала.

**Золь-гель процесс.** В качестве исходного материала золь-гель процесса используется кислотный раствор ОЯТ после двух циклов отделения продуктов деления. Затем выполняются следующие операции:

- добавление в раствор реагентов, повышающих щелочность раствора (например, мочевина (NH2)2CO);

- вливание раствора в органическое вещество, поглощающее воду;

- впрыскивание капель получившегося коллоидного вещества в органическую смесь на основе аммиака, которая также убирает воду из коллоида. На выходе образуются желеобразные сферические гранулы размером   
40-100 мкм. Химическая формула вещества этих гранул: (U,Pu)O2(OH)2∙0,5NH3∙0,5H2O;

- термообработка гранул с постепенным повышением температуры: при температуре 95 ⁰С происходит отщепление аммиака; при температуре 125-200 ⁰С происходит отщепление воды и образование (U,Pu)O2(OH)4; при 300-400 ⁰С испаряются остатки органических веществ; при температуре 400-500⁰С происходит прокаливание образовавшихся гранул (U,Pu)O2 топлива.

Затем производится таблетирование гранул или их засыпка в оболочку твэла и вибрационная упаковка.

9.2.4 **Пирохимическая газофторидная технология**

Цель этой технологии - обеспечить переработку ОЯТ без использования жидких веществ, т.е. без растворителей, экстрагентов, и, как следствие, избавиться от больших объемов жидких ВАО. Газофторидная технология основана на различной температуре кипения, различной летучести и различной сорбционной способности фторидов U, Pu и продуктов деления.

При атмосферном давлении температура кипения гексафторида урана равна 56 ⁰С, гексафторида плутония – 62 ⁰С, т.е. различаются незначительно. При таких температурах основная масса продуктов деления образует нелетучие или малолетучие фториды.

Основные стадии газофторидной технологии.

* Термическое оплавление оболочек твэлов при температуре 1600 ⁰С.
* Фторирование топлива в смеси фтора с азотом (20% фтора и 80% азота для снижения коррозии оборудования) при температуре 400 ⁰С:

(U,Pu)O2 + 4F2 + 3H2 = (U,Pu)F6 + 2HF + 2H2O.

* Вымораживание фторидов продуктов деления в фор-конденсаторе при температуре 27 ⁰С. Фор-конденсатор представляет собой цилиндрический резервуар, куда сверху, под углом к оси цилиндра, вводится газовый поток. Твердые частицы, содержащиеся в газовом потоке, ударяются о стенки резервуара и выпадают в осадок (удаляются фториды Cs, Ru, Zr и Nb).
* Пропускание газового потока через колонну с гранулами фторида натрия NaF при повышенной температуре. Используется разность в сорбционной способности NaF по отношению к фторидам урана, плутония и продуктов деления при разной температуре: при 100 ⁰С на гранулах NaF сорбируются фториды U, Np и Tc; при температуре 400 ⁰С - фториды Pu, Ru, Zr и Nb.
* Десорбция гексафторидов урана UF6 и плутония PuF6 c поверхности гранул смесью «фтор (10%) – азот (90%)» при 400 ⁰С.

Возможно зацикливание UF6 для большей очистки и последующего обогащения.

Недостатки газофторидной технологии.

1) Неполная очистка UF6 от фторидов ПД, радиоактивное загрязнение оборудования. Из ОЯТ извлекается 99,5% урана, а в UF6 переходит только 96% урана. В радиоактивных отходах содержится около 0,5% урана, следовательно, примерно 3% урана размазывается по технологическим контурам.

2) Плутоний хуже, чем уран, переходит в летучие фториды и тоже размазывается по контурам.

3) Технология непригодна для переработки МОХ-топлива из-за высокого содержания плутония.

9.2.5 **Пирометаллургические процессы**

**Электрохимическое рафинирование** включает следующие этапы:

* Облученные твэлы разрезаются на мелкие куски и загружаются в графитовую перфорированную корзину.
* Корзина с кусками твэлов погружается в слой жидкого кадмия.
* Топливо растворяется в жидком кадмии. Оболочки твэлов и некоторые продукты деления остаются в корзине и удаляются вместе с ней для последующей переработки в качестве твердых РАО.
* Растворенное топливо и продукты деления распределяются между жидким кадмием и расплавом солей, причем:
* газовые и летучие продукты деления уходят в газовую подушку над резервуаром;
* щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные ПД уходят в расплав солей;
* уран и плутоний находятся в обоих слоях.
* При пропускании тока уран, плутоний и часть продуктов деления переходят из жидкого кадмия и расплава солей на железный катод.

**DUPIC-технология.** Основные стадии технологии DUPIC:

1) разборка ОТВС, извлечение твэлов;

2) поперечная резка твэлов на куски размером ~ 20 см;

3) продольная разрезка оболочек;

4) волоксидация, т.е. термическая обработка в атмосфере кислорода при температуре 400 ⁰С;

5) обработка по технологии OREOX-процесса.

OREOX (Oxidation-Reduction of Oxide fuel) - это окислительно-восстановительный процесс, при котором производится чередование окисления и восстановления оксидов урана:

а) окисление на воздухе при температуре 450 ⁰С; диоксид урана UO2 переходит в U3O8, как и при волоксидации;

б) восстановление в аргон-водородной атмосфере (Ar+4% H2) при 700⁰С;

в) изготовление таблеток диоксида урана из порошка путем спекания до плотности, составляющей 96% от теоретического значения;

г) изготовление твэлов и ТВС по стандартной технологии, но в горячих камерах, за мощной биологической защитой.

Особенности DUPIC-технологии:

1. Отсутствие растворителей и, как следствие малый объем РАО (газовые продукты деления, оболочки твэлов); компактность перерабатывающих установок и, отсюда, возможность их размещения на одной площадке с АЭС.

2. Нет разделения урана от плутония и от твердых продуктов деления, удаляются только газовые и летучие продукты деления.

DUPIC-технология обеспечивает повышенную защищенность ядерного топлива от распространения за счет:

* повышенной радиоактивности топливных материалов;
* отсутствия стадий с разделением урана от плутония;
* отсутствие дальних перевозок при размещении перерабатывающей установки на одной площадке с АЭС.

9.3 **Фабрикация ядерного топлива**

Все перечисленные методы переработки облученного топлива заканчиваются образованием оксидов урана и плутония, как вместе так и раздельно. Далее происходит прокаливание образовавшихся гранул (U,Pu)O2 топлива.

Если далее предполагается использование смешанного оксидного топлива, рентабельней производить таблетирование гранул или производить засыпку в оболочку твэла и производить вибрационную упаковку.

Технологическая схема переработки оружейного плутония в смешанное монокарбидное и мононитридное топливо для быстрых реакторов представлено на рисунке 9.11.

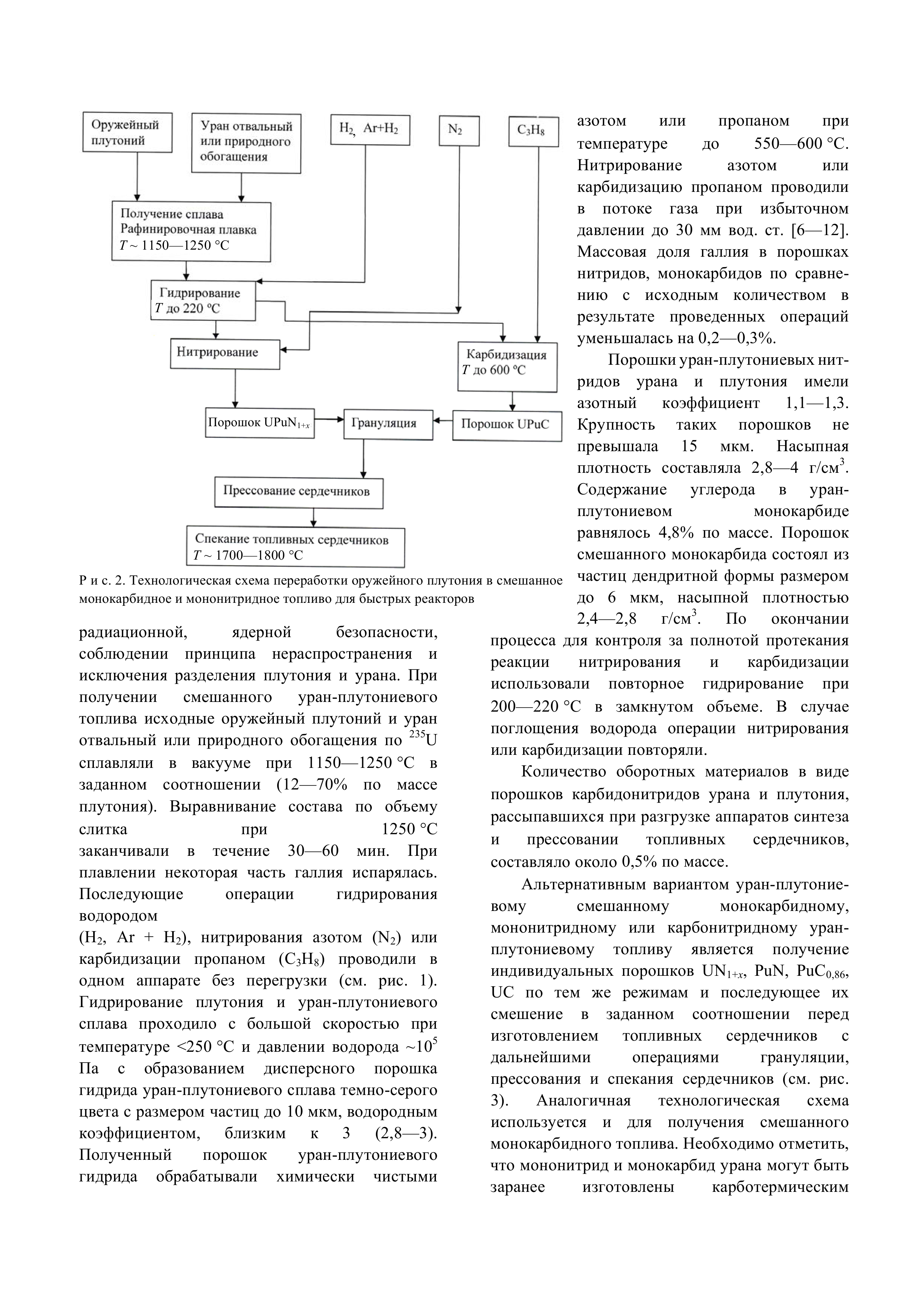


Рис. 9.11. Технологическая схема переработки оружейного плутония в смешанное монокарбидное и мононитридное топливо

В настоящее время разрабатывается проект опытно-демонст-рационного реактора БРЕСТ-ОД-300 электрической мощностью 300 МВт, который должен показать конструктивные и концептуальные особенности реакторов БРЕСТ-1200 и их топливного цикла. Реакторы БРЕСТ с нитридным уран-плутониевым топливом, охлаждаемые жидким свинцом, разрабатываются, исходя из следующих предпосылок:

* полное воспроизводство плутония в активной зоне без урансодержащих экранов при КВ~1 и умеренной энергонапряженности топлива;
* естественная безопасность реактора с детерминистическим исключением наиболее опасных аварий быстрого разгона, потери теплоносителя, пожаров, паровых и водородных взрывов с разрушением топлива и радиоактивными выбросами катастрофического уровня;
* снижение радиационной опасности радиоактивных отходов за счет трансмутации наиболее опасных долгоживущих актиноидов и продуктов деления в реакторе и глубокой очистки радиоактивных отходов от них;
* исключение возможностей использования производств замкнутого топливного цикла для извлечения из облученного топлива плутония (нераспространение ядерных материалов);
* экономическая конкурентоспособность АЭС с быстрым реактором в сравнении с современными АЭС с тепловым реактором (типа ВВЭР, РБМК, BWR, PWR, CANDU).

В разрабатываемом топливном цикле быстрых реакторов с КВ~1:

* не требуются и исключены урансодержащие экраны, нарабатывающие плутоний оружейного качества;
* нет необходимости выделять плутоний, чтобы изготовить свежее топливо;
* должна использоваться радиохимическая технология, которая не могла бы выделять плутоний из топлива при переработке;
* допускается неглубокая очистка регенирированного топлива от продуктов деления (остаток продуктов деления в свежем топливе 10−1 − 10−3 их содержания в облученном), наличие в нем Np и Am обусловливает высокую радиоактивность (радиационный барьер на пути хищений топлива);
* все производства топливного цикла предполагается разместить на площадке атомной станции, чтобы исключить перевозки и риск хищения или утери топлива.

В рассматриваемом топливном цикле в реакторе сгорает U-238, добавляемый при переработке. Плутоний является составной частью топлива и обращается в замкнутом цикле в составе высокоактивного материала.