

УДК 621.039.73

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА ВТГР

Филимонова Е.Д., Захарова Н.А., Шадрин А.Ю., Подрезова Л.Н. (АО «ВНИИНМ», г. Москва)
e-mail: edfilimonova@bochvar.ru

ВТГР, разрабатываемый в рамках направления «Водородная энергетика», представляет интерес для многих производственных процессов благодаря высокой безопасности и температуре теплоносителя. Одним из факторов, обеспечивающих его высокую безопасность, является использование микросферических ТВЭЛов — трехструктурного изотропного ядерного топлива. Высокая радиационная и химическая устойчивость материалов микротвэлов — пироуглерода и карбида кремния не только обеспечивает высокую безопасность эксплуатации, но и позволяет достигать большую глубину выгорания топлива. По этим же причинам общепринятые головные операции гидрометаллургической переработки отработавшего ядерного топлива — с разделки отработавших ТВС до растворения топлива в азотной кислоте к нему не могут быть применены. Из-за наличия в ТВС большого количества углерода и кремния были разработаны и экспериментально проверены специфические технологии обращения с радиоактивными отходами, которые в настоящей статье не рассматриваются.

Принципиальные требования к переработке отработавшего топлива ВТГР. Начальной операцией любой технологии переработки является разборка ТВС и удаление защитной оболочки, разъединяющей делящийся материал, продукты деления и теплоноситель. Микротвэлы представляют собой сферы из диоксида урана (керна), покрытые трехслойной защитной оболочкой из пористого пироуглерода PyC , карбида кремния SiC и плотного пироуглерода PyC . В разрабатываемом варианте ВТГР с блочной топливной композицией микротвэлы помещаются в цилиндрические графитовые топливные компакты, которые, в свою очередь, располагаются в графитовой ТВС — гексагональном (призматическом) графитовом блоке с технологическими каналами (табл. 1) [1].

Наиболее простой вариант разборки ТВС ВТГР и разделения защитной оболочки и топлива — измельчение с последующим сжиганием графита и пироуглерода. Однако сжигание —

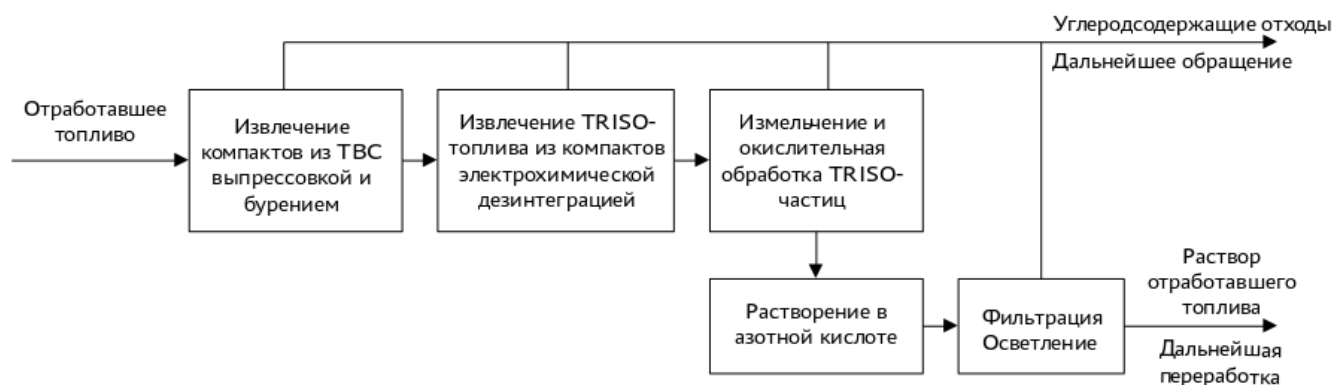
Таблица 1. Расчетный по данным [1] состав конструкционных материалов ТВС ВТГР

Компонент	Масса в одной ТВС, кг	Масса на 1 т UO_2 , т/т
Графит:		
ТВС	122	23
топливный компакт	7,1	1,3
Пироуглерод PyC :		
плотный	3,4	0,6
пористый	1,2	0,2
Карбид кремния	3,1	0,6
Сумма	136,8	25,7

дорогостоящая высокотемпературная операция, после которой необходимо выделить из отходящих газов оксиды углерода из-за содержащегося в облученном графите ^{14}C . Полное измельчение ТВС приведет к высоким потерям ядерных материалов. Оценки показывают, что перевод ^{14}C в нелетучую форму, например, карбонат кальция приведет к образованию более чем 1 т CaCO_3 на 1 ТВС (129 кг графита). Кроме того, для утилизации ^{14}C графит признан наилучшей матрицей [2].

Для минимизации вторичных отходов в основу разработки технологии переработки отработавшего топлива ВТГР были положены три требования: отказ от сжигания графита, максимально возможное сохранение целостности защитных слоев микротвэлов на головных операциях переработки и максимальное использование имеющихся процессов промышленной переработки. Этим требованиям удовлетворяет метод пошаговой разборки ТВС: извлечение из графитовой матрицы ТВС топливных компактов, выделение микротвэлов с минимальным повреждением защитной оболочки из матрицы компакта и извлечение (выщелачивание) из топливной части керна.

Подготовка отработавшего топлива ВТГР к переработке по промышленной гидрометаллургической технологии. Промышленная гидрометаллургическая технология (пурекс-процесс) может быть применена после рас-



Р и с. 1. Предшествующие пурекс-процессу методы извлечения ядерных материалов из ТВС

творения зерна в азотной кислоте. Указанные на рис. 1 технологические операции включают последовательное извлечение компакта из ТВС, TRISO-частиц из компакта, измельчение и высокотемпературную окислительную обработку зерна и сжигание пироуглерода, растворение отработанного топлива в азотной кислоте и осветление полученного раствора. Готовый раствор должен удовлетворять требованиям к потоку питания на экстракционную переработку. Компакты извлекают методами их выпрессовки из ТВС и/или бурения через зазор между компактом и стенкой технологического канала реактора путем удаления его заглушек (пробок), частично нижнего слоя графита ТВС. Однако применение этого метода извлечения компактов из облученной графитовой матрицы неочевидно, так как при изменении геометрии каналов ТВС и компактов выпрессовка может приводить к разрушению компактов и ТВС. Для каналов с измененной геометрией предложено выбуривание топливного столба, которое обеспечивает сохранность компакта, но требует большего времени, чем выпрессовка, а также приводит к образованию мелких частиц облученного графита.

Топливные компакты после отделения от материала ТВС поступают на электрохимическую дезинтеграцию, которая представляет собой разрушение графитовой матрицы в азотной кислоте под действием электрического тока. Содержание азотной кислоты и плотность тока подбирают так, чтобы не нарушить целостность слоя пироуглеродного покрытия [3]. Полученная суспензия из смеси микровзлов и графитовой крупки может быть легко разделена благодаря разнице их плотности.

Выделенные таким образом микровзлы измельчают для обеспечения лучшего доступа

реагентов к топливу за счет разрушения условно непроницаемого слоя карбида кремния. В условиях штатной технологии растворения диоксида урана в азотной кислоте пироуглерод будет растворяться с образованием водорастворимых органических соединений, которые отрицательно сказываются на экстракции актиноидов трибутилфосфатом. Поэтому углеродные покрытия микровзлов окисляют в потоке воздуха при температуре более 650 °С [4]. Кроме углерода, в указанных условиях можно удалить и тритий, но карбид кремния будет инертен.

Окисленное отработанное топливо растворяется в азотной кислоте с получением конечного раствора концентрацией 250—350 г/л по урану при остаточном содержании азотной кислоты 2—4 моль/л, что соответствует требованиям к потоку питания на экстракцию [5]. Следует отметить, что растворение карбида кремния при этом будет незначительным, и он почти весь окажется в нерастворенном остатке. Его предполагается отделять на последующей за растворением операции осветления раствора. Дальнейшее обращение с ним требует отдельного рассмотрения, так как содержание актиноидов в слое карбида кремния может достигать 0,1% их общего количества и есть вероятность необходимости доизвлечения ядерных материалов из него [6].

Исходные материалы. Операции извлечения компактов обрабатывались на блоке необлученного реакторного графита РБМК высотой 800 мм, плотностью 1,6—1,7 г/см³. Для экспериментального исследования электрохимической дезинтеграции использовали компакты с урановыми и циркониевыми зернами микровзлов производства АО «ВНИИНМ». Экспериментальные исследования остальных операций про-

водили с использованием модельного ядерного топлива, соответствующего, в основном, по составу отработавшему топливу ВТГР. В состав модельного топлива, помимо урана природного обогащения, входили неодим, цирконий, молибден, цезий, церий, барий, лантан, празеодим, стронций, самарий и иттрий. Защитные TRISO-покрытия наносили пиролитическим разложением смеси реакционных газов в аппарате кипящего слоя. Покрытия осаждали при технологических параметрах [7]. Толщина защитного слоя следующая: буферный пироуглерод ВРyC 120 ± 12 мкм, внутренний пироуглерод IPyC 48 ± 5 мкм, карбид кремния 48 ± 5 мкм, внешний пироуглерод ОРyC 53 ± 6 мкм.

Извлечение топливных компактов. Выпрессовка не обладает какими-либо технологическими особенностями, поэтому обрабатывали только метод бурения. Для этого совместно со специалистами АО «Диаконт» была создана специальная установка. Для бурения использовали алмазные коронки ООО ТД «Ирбисдиам» (Россия) и фирмы Messer (Германия) диаметром 20 и 18 мм, длиной 400 и 1000 мм. Так как алмазная коронка не обладает достаточной жесткостью для формирования заходного отверстия с заданной точностью, пробку планируется удалять фрезой диаметром, равным диаметру алмазной коронки. Для воссоздания соответствующих условий в макете использовали шаблон, повторяющий расположение каналов с компактами и теплоносителем в ТВС ВТГР. В результате бурения были получены стержни графита с отклонением по оси не более 1 мм, что подтвердило возможность достижения требуемой точности при прецизионном бурении реакторного графита стандартными коронками диаметром 20 мм.

Дезинтеграция топливных компактов. При электрохимической дезинтеграции анодом служил сам компакт, электролитом — раствор азотной кислоты, изменяемые параметры — материал и форма катода, плотность тока на аноде, объем электролита и концентрация азотной кислоты. По результатам испытаний были выбраны следующие основные параметры для обработки компакта: титановый катод в форме параллелепипеда и электролит объемом 400—450 мл с азотной кислотой концентрацией 5 ± 2 моль/л.

Исследования проводили на проточной лабораторной установке. Проточный режим позволяет избежать заполнения объема электролита частицами графита и микротовзлами, что снижает эффективность процесса дезинтеграции, и ввести в цикл электролит с промежуточным фильтрованием и поддержанием постоянного уровня электролита в ячейке. Исследования показали, что среднее время обработки одного компакта 52 мин, после его разрушения основную массу графитовой крупки составляли частицы размером 100—600 мкм. При последовательной обработке 13 компактов в одном объеме электролита выявлено снижение концентрации азотной кислоты с 5,1 до 4,6 моль/л, накопление азотистой кислоты до концентрации 12 ммоль/л, накопление водорастворимых органических соединений до уровня химического потребления кислорода, составляющего 130 мг/л. Установлено, что при дезинтеграции не повреждаются пироуглеродные покрытия микротовзлов, тонкий слой графита сохраняется на ~50% площади сфер (рис. 2). Графитовая крупка после сушки представляла собой частицы разной формы с неровными краями. В дальнейшем необходимо проверить процесс дезинтеграции на облученных образцах и разработать опытно-промышленный аппарат для обеспечения требуемой производительности.

Высокотемпературная окислительная обработка. Предварительно исследовали окисление разных фракций модельного топлива, измельченного в шаровой мельнице и рассеянного на ситах. На рис. 3 наблюдается суперпозиция двух тепловых эффектов, но эффекты окисления зерна перекрываются эффектом окисления пироуглерода. Результаты окисления разных фракций приведены в табл. 2. Начало окисления наступает при температуре $t_{\text{нач1}} = 516 \pm 9,5$ °C, второй этап процесса — при $t_{\text{нач2}} = 585 \pm 19$ °C,

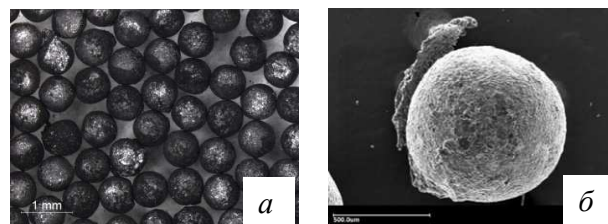
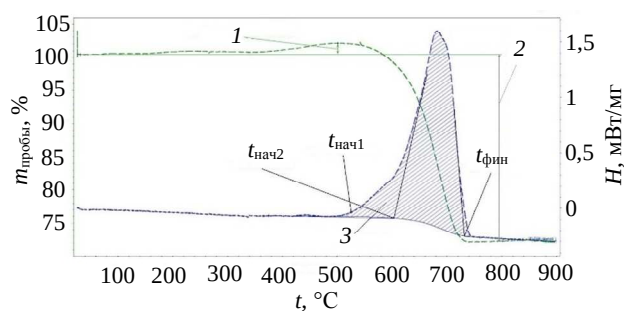


Рис. 2. Микротовзлы (а), единственный микротовзл и слой графита (б) после электрохимической дезинтеграции топливных компактов



Р и с. 3. Зависимость удельного теплового потока H и изменения массы m от температуры t для фракции модельных микротовзлов 200—600 мкм при скорости нагрева 3 °C/мин в среде 17,5% по объему кислорода в азоте: 1 — $\Delta m = 1,64\%$, остаточная масса 102,9%; 2 — $\Delta m = -28,19\%$, остаточная масса 72,27%; 3 — $\Delta H = 3126$ Дж/г

заканчивается при $t_{\text{фин}} = 709,2 \pm 13,3$ °C, среднее тепловыделение составило $\Delta H = 3027 \pm 293$ Дж/г.

Экспериментальные исследования процесса проводились на образцах измельченного модельного топлива массой 40—110 г во вращающейся цилиндрической ячейке с подачей предварительно осушенного воздуха. Температуру повышали до 800 °C за 1 ч, затем выдерживали в течение 3—4 ч и снижали до комнатной. Так как за одну подобную операцию удалялось только около половины пироуглерода, процесс повторяли. При вторичной окислительной обработке параллельно анализировали выходящую газовую фазу на содержание кислорода и оксидов углерода для подтверждения окончания окисления. Остаточное содержание пироуглерода определяли методом дифференциального термического анализа по выделению теплоты. Тепловыделение в атмосфере воздуха составляло 55—65 Дж/г, что в пересчете на содержание пироуглерода 0,7—0,8% исходного содержания.

Принято считать, что при повышенной концентрации диоксида углерода значительно снижается летучесть цезия [8]. Так как при окислении пироуглерода и графита образуются монооксид и диоксид углерода, следовало ожидать незначительного удаления цезия при окислении модельного топлива. Содержание цезия в растворах неокисленных модельных кернов (топливо без защитной оболочки), определенное методом ICP-MS, соответствовало его исходному, в пробах после окисления оно было ниже предела обнаружения 5 мг/л. Данный эффект требует отдельного исследования.

Растворение топлива. Необходимость удаления пироуглерода перед растворением обусловлена образованием большого количества водорастворимых органических соединений на этапе растворения топлива в азотной кислоте [9]. Растворение проводили в азотной кислоте концентрацией 6—8 моль/л при отношении керна к раствору 1:3—6. Масса образца 6—30 г. Полученные растворы после фильтрации содержали от 180 до 400 г/л урана в зависимости от условий растворения. Содержание водорастворимых органических соединений по химическому потреблению кислорода составило ~150 мг/л для модельного топлива после окислительной обработки. Доля нерастворенного топлива (керна) составила до 1,5% по массе, но в связи с большой массой нерастворенного карбида кремния достоверное определение этого параметра осложнено. Анализ нерастворенного остатка на сканирующем электронном микроскопе выявил наличие только молибдена на частицах карбида кремния.

Закключение. Разработана и экспериментально обоснована технологическая схема го-

Т а б л и ц а 2. Результаты термического окисления измельченных микротовзлов в виде модельного топлива со скоростью нагрева 3 °C/мин в среде азота при содержании кислорода 17,5% по объему

Фракция, мкм	$t_{\text{нач1}},$ °C	$t_{\text{нач2}},$ °C	$t_{\text{фин}},$ °C	$\Delta H,$ Дж/г	$\Delta m,$ %
<25	512,5	—	691,5	3363	-26,96
25—50	511,1	—	694,9	3323	-27,32
50—100	500,7	557,1	708	2983	-26,2
100—200	530,4	596,3	720,1	2338	-28,38
200—600	525,5	603,3	731,4	3126	-28,19
Среднее	$516,0 \pm 9,5$	$585,6 \pm 19,0$	$709,2 \pm 13,3$	3027 ± 293	$-27,41 \pm 0,7$

ловных процессов переработки отработавшего топлива ВТГР применительно к промышленной гидрометаллургической переработке. В основу предложенной схемы положены требования по сохранению целостности защитных слоев TRISO-топлива до извлечения микротвэлов как отдельного продукта, а также отказ от сжигания графита при переработке. Для извлечения топливных компактов из графитового блока ТВС предложены методы выпрессовки и бурения, для извлечения микротвэлов из компакта — электрохимическая дезинтеграция. Реализуемость предложенных процессов была подтверждена на необлученном топливе, модельном ядерном отработавшем топливе ВТГР и графитовых имитаторах на лабораторном оборудовании. Полученный раствор соответствует основным требованиям к потоку питания на экстракционную переработку.

Разработка технологии переработки отработавшего топлива ВТГР и обращения с радиоактивными отходами проводилась в рамках Единого отраслевого тематического плана научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ Госкорпорации «Росатом» (ЕОТП) в 2022—2024 гг.

Авторы выражают благодарность сотрудникам АО «Диаконт» за значительный вклад в разработку и экспериментальную проверку процессов извлечения топливных компактов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев И.Е., Курбаков С.Д., Черников А.С. Расчетно-экспериментальные исследования пироуглеродных и карбидокремниевых барьеров микротвэлов ВТГР. — Атомная энергия, 2019, т. 105, вып. 1, с. 14—24.
2. Barinova E., Beer H.-F., Bradbury D. e.a. Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. IAEA-TECDOC-1790. Vienna: IAEA, 2016.
3. Tian L., Wen M., Li L., Chen J. Disintegration of graphite matrix from the simulative high temperature gas-cooled reactor fuel element by electrochemical method. — Electrochimica Acta, 2009, v. 54, № 28, p. 7313—7317.
4. Liu R., Liu B., Zhang K. e.a. High temperature oxidation behavior of SiC coating in TRISO coated particles. — Nucl. Mater., 2014, v. 453, № 1—3, p. 107—114.
5. Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1983.
6. Lin K. Characteristics of Radioactive Waste Streams Generated in HTGR Fuel Reprocessing. ORNL-TM-5096, 1976.
7. Стрельцов О.А., Баранов С.М., Калинин И.В. и др. Контроль качества при изготовлении микротвэлов и топливных компактов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2016, № 85, с. 68—75.
8. Chekmarev A.M., Vazhenkov M.V., Stepanov S.I. e.a. High-temperature interaction of components of spent uranium nuclear fuel with alkali metal carbonates in the course of voloxidation in the carbex process. — Radiochem., 2017, v. 59, № 4, p. 341—344. DOI: 10.1134/S1066362217040038.
9. Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю.В., Лебедев В.А. Основы химии и физики горючих ископаемых. Учебное пос. Киев: Вища школа, 1987. 359 с.

Поступила в Редакцию 27.03.25
Принята к опубликованию 24.04.25

УДК 621.039.546

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЕЛИЯ В ТВЭЛЕ НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ

Дворников П.А., Ковтун С.Н., Кудряев А.А., Шутов С.С., Шутов П.С., Бурляев А.В., Кузин А.С.
(АО «НТЦД», г. Москва), Красников Ю.В., Степанов А.М., Стародубцев А.В.
(ООО «Инженерное бюро ВАСО», г. Воронеж), Горбачев М.К., Ильяшик М.И.,
Никулин А.С. (АО «Прорыв», г. Москва)
e-mail: dvornikov@diaprom.ru

Изготовление ТВС состоит из последовательных операций подготовки ядерных материалов заданного состава, спекания таблеток, снаряжения ими твэлов, герметизации твэлов после снаряжения, их комплектации и сборки ТВС. Твэлы, относясь к 1-му классу безопасности, являются продукцией, для которой вероятность

отказа должна быть чрезвычайно малой, т.е. к ним при изготовлении предъявляются требования высокой надежности [1]. При изготовления твэлов проводится технологическая операция заполнения его внутренней полости гелием при атмосферном давлении, после чего привариваются концевые детали с обеспечением гермети-