УДК 621.039.983

ОЧИСТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАВШИХ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ СБОРОК ОТ АКТИНИДНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННО-ШЛАКОВОЙ ПЕРЕПЛАВКИ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ

М.Ю. Каленова, нач. отделения № 6 «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла», А.В. Дмитриева, инженер, лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО», И.В. Кузнецов[®], нач. лаб. Высокотемпературной химии и электрохимии, А.М. Кощеев, н.с., лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО», О.Н. Будин, инженер лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО», А.С. Щепин, м.н.с. лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО»

Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, 115409 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: ivan7501966@mail.ru

В настоящий момент в России реализуется федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения» Программа подразумевает разработку и создание опытно-демонстрационного энергокомплекса, включающего:

– реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем, обеспечивающий естественную безопасность, «БРЕСТ-300»;

– пристанционный модуль переработки, включающий фабрикацию и рефабрикацию топлива, иммобилизацию и удаление РАО в радиационно-эквивалентном состоянии.

В настоящее время эскизный проект модуля переработки включает операцию сухого растворения оболочек ТВЭЛ жидким цинком. ТВЭЛы изготовлены из специальной радиацинно-стойкой стали марки ЭП-823, состоящей из следующих элементов (%):

 $C - 0.2; Mn - 0.8; Si - 1; S - 0.01; P - 0.015; Cr - 12; Ni - 0.5; Mo - 0.9; V - 0.2; N - 0.05; Fe - 84.325. После растворения цинк подвергают дистилляции и направляют обратно в процесс растворения оболочек ТВЭА. Кубовый остаток дистилляции представляет собой крупку, химический состав которой соответствует исходной стали. Как показали результаты компьютерного моделирования, материал оболочек ТВЭА и, соответственно, кубовый остаток будут загрязнены актинидами. В соответствии с техническим заданием проекта содержание актинидов в утилизируемых материалах не должно превышать 0.0001% масс., в связи с чем кубовый остаток должен быть очищен. Для очистки был выбран и опробован в лабораторном масштабе метод окислительной индукционно-шлаковой переплавки в холодном тигле. Опробованы следующие типы флюсов: <math>Al_2O_3$ -SiO₂, B_2O_3 -SiO₂, Al_2O_3 -CaO. Как показали эксперименты, наиболее эффективным оказался флюс на основе боросиликатного стекла B_2O_3 -SiO₂ npu температуре процесса около 1600°С.

Ключевые слова: индукционная плавка в холодном тигле; актиниды, очистка, окисление, ЭП-823, БРЕСТ-300, шлак.

PURIFICATION OF CONSTRUCTION MATERIALS OF SPENT FUEL ASSEMBLIES BY COLD CRUCIBLE INDUCTION MELTING

M.Yu. Kalenova, A.V. Dmitrieva, I.V. Kuznetsov[®], A.M. Koscheev, O.E. Budin, A.S. Schepin

Joint-Stock Company «Leading Research Institute of Chemical Technology» Moscow, 115409 Russia @Corresponding author e-mail: ivan7501966@mail.ru

«New atomic energy technologies» federal program is being realized in Russia. This program includes experimental energy complex development and building, which contains:

- a natural safety lead coolant fast reactor «BREST-300»;

- a spent fuel recycle facility including fuel fabrication and re-fabrication, radioactive waste immobilization and discarding in accordance with radioactively-equivalent state.

The current recycle facility preliminary design involves dry operation of spent fuel elements disassembly using steel shell dissolution by liquid zinc. Fuel element shells are made of special radiation-proof steel «EP-823» containing the following amounts of elements (%): C - 0.2; Mn - 0.8; Si - 1; S - 0.01; P - 0.015; Cr - 12; Ni - 0.5; Mo - 0.9; V - 0.2; N - 0.05; Fe - 84.325. After dissolution zinc liquid containing steel elements is distilled. Still zinc is sent back to shells dissolution. The bottom product is destructurized particulate with the composition corresponding to original steel. Actinides steel shell and bottom product contamination was predicted using computer modeling. In accordance with the project technical specification actinide content in the disposable materials must be under 0.0001%. Thus, the bottoms product should be purified. Oxidative slag cold crucible induction melting purification was chosen and tested in laboratory scale. The following slag types were investigated: Al_2O_3 -SiO₂, B_2O_3 -SiO₂, $Al_2O_3 - CaO$. It was found that the most appropriate slag is B_2O_3 -SiO₂, and the optimal process temperature is about 1600°C.

Keywords: cold crucible induction melting, actinides, purification, oxidation, EP-823, BREST 300, slag.

Введение

С целью обеспечения возможности значительного увеличения роли ядерной энергетики в решении проблем устойчивого развития России в рамках ФЦП «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 гг. и на перспективу до 2020 года» в 2011 г. выделен и на сегодняшний момент реализуется проект «Прорыв», объединяющий технологии быстрых реакторов и замкнутый ядерный топливный цикл, которые удовлетворяют требованиям естественной безопасности (в ядерной, экологической и политической областях) и ресурсной обеспеченности. Проект «Прорыв» призван решить проблемы, которые, безусловно, возникали и будут возникать при эксплуатации атомных станций, если не изменить концепцию получения ядерной энергии. К наиболее острым проблемам следует отнести:

 конкурентную способность ядерных электростанций по сравнению с существующими станциями, работающими на органическом топливе и с альтернативными источниками энергии; обеспечение нераспространения ядерного оружия;

• исчерпаемость основных источников энергии, т.е. топливное обеспечение;

• экологические аспекты, связанные с возможностью аварийных ситуаций;

• безопасность эксплуатации станций;

• обращение с радиоактивными отходами.

Одним из стратегических направлений проекта «Прорыв» является сооружение опытного энергетического комплекса для демонстрации работоспособности функциональных материалов и технологий, включающего:

 – реактор БРЕСТ–ОД-300 со свинцовым теплоносителем на смешанном нитридном уран-плутониевом топливе; – фабрикацию/рефабрикацию топлива, предназначенную для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) из свежего сырья и регенирированного из отработавших ядерных отходов (ОЯТ);

 пристанционный модуль: переработка ОЯТ по комбинированной схеме, сочетающей пиро-, пироэлектрохимические и гидрометаллургические переделы; подготовка радиоактивных отходов к окончательному удалению из технологического цикла, включая временные хранилища.

В пристанционном ядерно-топливном цикле отходы конструкционных материалов отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) могут содержать в себе значительные количества делящихся материалов (ДМ) – U, Pu и минорных актинидов (МА) – Np, Am, Cm. В соответствии с требованиями выше указанного проекта их содержание в конструкционных материалах, направляемых на захоронение, не должно превышать 0.001% масс. Снижение количества делящихся материалов в металле до указанных значений решено проводить методом окислительного шлакования в индукционной печи с холодным тиглем. Схема процесса представлена на рис. 1.

Согласно полученным экспериментальным результатам, степень очистки стали ЭП-823 от имитаторов (неодим, обедненный уран) составляет более 99%, что является недостаточным для промышленного применения в пристанционном ядерно-топливном цикле. Для повышения эффективности процесса необходимо уменьшить количество остаточных шлаковых включений, содержащих делящиеся материалы.

Целью настоящей работы явились подбор расчетным методом окислителя для высокоэффективного извлечения делящихся материалов из оболочки ТВЭЛ и экспериментальная проверка эффективности выбранных окислительных добавок для индукционно-шлакового переплава.



Рис. 1. Технологическая схема участка снятия оболочек ТВЭЛ жидким цинком. Пунктирной линией обозначена область настоящего исследования.

Экспериментальная часть

Предмет исследования – кубовый остаток отгонки цинка – это металлическая композиция, идентичная по химическому составу материалу оболочек ТВЭЛов – стали ЭП-823, с дополнительно введенными неодимом и обедненным ураном, имитирующими актиниды (ДМ). Схема получения исходных образцов имитатора кубового остатка представлена на рис. 2, состав исходной стали ЭП-823 дан в табл. 1.

Эксперименты по индукционно-шлаковому переплаву проводили в индукционной печи с холодным тиглем (ИПХТ), технические характеристики которой представлены в табл. 2.

Таблица 1. Состав стали ЭП-823

Содержание элементов, %										
С	Mn	Si	S	Р	Cr	Ni	Мо	V	Ν	Fe
0.2	0.8	1	0.01	0.015	12	0.5	0.9	0.2	0.05	84.325

Таблица 2. Технические характеристики установки ИПХТ

Внутренний диаметр холодного тигля, мм	95		
Высота холодного тигля, мм	150		
Максимальная масса садки, по стали ЭП-	3		
Температура в холодном тигле, °С	1600		
Режим работы	периодический		
Рабочая атмосфера	аргон		
Источник питания	Мощность, кВт	320	
	Частота, кГц	4	
Способ измерения температуры	Пирометрический		



Рис. 2. Схема подготовки модельного кубового остатка, имитаторы актинидов – неодим или природный уран.

На танталовую/стальную подложку тигля, расположенную на уровне нижнего витка индуктора, загружали смесь шлака с окислителем, взятым со 150%-ным избытком сверх стехиометрии относительно имитатора. Сверху размещали фрагментированный модельный кубовый остаток. Камеру печи герметично закрывали, из нее откачивали воздух до 0.1 Па, после чего камеру заполняли аргоном высокой чистоты до избыточного давления 0.1 кПа, на индуктор подавали ток высокой частоты. В процессе расплавления стали ЭП-823 шлак, проходя через объем расплава, концентрировался в верхней части тигля, включая в себя попутно окисленные имитаторы ДМ. Процесс плавки представлен наглядно на рис. 3. Время переплава составляло 160–200 мин. Затем ток высокой частоты отключали, полученный слиток охлаждали, камеру разгерметизировали, слиток выгружали из тигля. Твердый слой шлака, насыщенного имитатором ДМ, отделяли от стального слитка.

Полученные после плавки образцы кубового остатка, шлакообразователя и шлака переводили в жидкое водорастворимое состояние в микроволновой системе разложения проб «Milestone Ethos», Италия, и анализировали для сведения материального баланса по имитаторам актинидов и оценки их перераспределения в процессе окислительного шлакования. Растворы анализировали на сертифицированных оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Varian Vista PRO» (Австралия) и атомно-адсорбционном спектрометре «Varian AA 240 FS» (Австралия).



Рис. 3. Процесс индукционного-шлакового переплава: 1 – водоохлаждаемые секции холодного тигля; 2 – водоохлаждаемый индуктор; 3 – шлак, насыщенный актинидами; 4 – расплавленный кубовый остаток; 5 – всплывающие капли шлака; 6 – шлакообразователь.

Результаты и их обсуждение

С целью извлечения делящихся материалов в шлаковую фазу ранее нами были изучены системы Al_2O_3 –SiO₂, B_2O_3 –SiO₂, Al_2O_3 –CaO. Расчетным путем установлено, что при использовании метасиликата алюминия может быть достигнута высокая степень очистки стали от актинидов. Применение боросиликатной системы также характеризуется высокой эффективностью очистки конструкционной стали ЭП-823 от урана. Использование флюса CaO– Al_2O_3 оказалось нереализуемым, так как он требует существенного перегрева реакционной массы.

Согласно литературным данным [1], использование шлакообразующих смесей, характеризующихся высоким содержанием SiO, и содержащих фторид кальция СаF₂, способствует концентрированию оксида урана в шлаковой фазе. Однако применение шлакообразующих смесей, содержащих соединения кремния и фтора, на практике вызывает ряд трудностей. Это прежде всего связано с тем, что по окончании процесса ИШП шлаковую фазу, содержащую актиниды, планируется подвергать гидрометаллургической переработке, следовательно, возникнет проблема вскрываемости шлаков. При выщелачивании шлаковой фазы, содержащей соединения кремния, может образоваться плохо фильтруемая пульпа за счет обильного выделения кремнегеля. Присутствие фторидов как реагентов, отличающихся высокой агрессивностью по отношению к оборудованию, налагает ограничения на выбор конструкционных материалов аппаратов.

Большинство стран для иммобилизации радиоактивных отходов методом витрификации используют боросиликатные или фосфатные системы. Используемая боросиликатная система отличается хорошей вместимостью актинидов, однако имеет высокое содержание SiO₂ (до 68% масс.) [2].

В качестве флюсов для извлечения делящихся материалов следует рассмотреть уже разработанные системы для иммобилизации радиоактивных отходов, отличающиеся низкими значениями температуры плавления и вязкости, а также высокой поглотительной способностью по актинидам. Целесообразно исследовать и шлакообразующие смеси различных составов, используемые в металлургии.

С учетом значений физических параметров систем для перевода ДМ в индукционной печи с холодным тиглем, приведенных в работе [2], выбраны следующие интервалы параметров для оптимизации состава шлака: вязкость – 0.6...6 Па⋅с; электропроводность – 20...80 См. Температура плавления шлака должна составлять ≈1400°С. Данное значение обусловливается температурой плавления стали (≈1600°С), для снижения вязкости шлака при проведении ИШП должна быть перегретой). При температурах плавления оксидной фазы ниже 1400°С возрастет упругость её паров.

В качестве флюсов нами опробованы:

метасиликат алюминия,

• боросиликатное стекло с гомогенно включенным окислителем Fe₂O₃+MnO₂;

боросиликатное стекло.

Для окислительного шлакования делящихся материалов и урана могут быть использованы газообразный кислород и кислородосодержащие соединения. Наиболее широко применяемые и дешевые окислители в металлургической практике – оксиды железа и марганца.

Составы флюсов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Составы использованных флюсов

Шлакообразователь	Компоненты, % масс.								Окислитель	
(флюс)	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO	Al_2O_3	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	% от стех.	Формула
Боросиликатное стекло	55.4	17.2	14.1	5.8	2.2	5.3	-	-	150	Fe ₂ O ₃
Железистое боросиликатное стекло	34.9	11.9	8.5	3.5	1.4	5.5	7.8	26.5	150	Fe ₂ O ₃ +MnO ₂
Метасиликат алюминия	36.17	62.83	-	-	-	-	-	-	150	Fe ₂ O ₃

С помощью программы FactSage 6.4, основанной на методе расчета фазовых диаграмм CALPHAD (аббр. от англ. CALculation of PHAse Diagrams), выполнен расчет равновесных состояний данной системы при заданных условиях.

Исходными данными для расчета по программе явились мольные доли всех компонентов системы. Для случаев использования газообразного кислорода и оксида железа(III) введен также варьируемый параметр <A>, который означал мольную долю окислителя, включенного в систему (для твердых оксидов) или не включенного (окислитель – газообразный кислород). Для параметра <A> заданы следующие граничные условия: границы $\chi = 0.0001-0.015$ с шагом 0.0001. Рассчитанные равновесные концентрации компонентов системы Fe–Cr–U–Pu–Np–Am в зависимости от избытка кислорода, вводимого в виде: $O_2(газ)$, $MnO_2(тв)$, $Fe_2O_3(тв)$, приведены в графическом виде на рис. 4–15 в виде зависимостей мольных долей компонентов $\chi(i)$ от $\chi(окислителя)$.

Согласно диаграмме состояния U-Fe [4], уран находится в исходной системе в виде интерметал-



Рис. 4. Расчетные зависимости $\chi(UO_2)$ и $\chi(U)$ от $\chi(O_2)$.

чета, достигается минимальная концентрация $\chi(UFe_2)$

для окисления нептуния в оксид NpO₂ является MnO₂,

так как в данном случае достигается минимальная доля нептуния <u>х</u>(Np) в расплаве ЭП-823 – 7.07 · 10⁻⁷ и

Из рис. 7-9 следует, что наилучшим реагентом

 $4.3 \cdot 10^{-7}$ и его максимальное превращение в UO₂.

его максимальное превращение в оксид.



Рис. 5. Расчетные зависимости $\chi(UO_2)$ и $\chi(U)$ от $\chi(MnO_2)$.



Рис. 6. Расчетные зависимости $\chi(UO_2)$ и $\chi(U)$ от $\chi(Fe_2O_3)$.

лида UFe₂. При добавлении в реакционную систему Результаты, приведенные на рис. 10-12, показываокислителя в одном из трех видов мольная доля UFe, ют, что для плутония наиболее эффективным окислителем является газообразный О₂. Однако ввиду сложности снижается, в то время как количество окисленного урана, а именно UO₂, возрастает и достигает максиприменения газообразного кислорода при осуществлемума. Исходя из количественных сравнений, можно нии процесса в горячей камере наиболее эффективным также сделать вывод, что наилучшим окислителем будем считать Fe₂O₃, обеспечивающий минимальную для урана является MnO₂: при использовании именно концентрацию плутония $\chi(Pu)$ в расплаве – 7.02 · 10⁻⁵. этого окислителя, в соответствии с результатами рас-

Америций является самым активным при окислении среди рассматриваемых актинидов, о чем свидетельствует полное отсутствие его в металлическом состоянии при использовании газообразного кислорода еще до достижения $\chi(O)$ 0.001 (рис. 13–15), которая является нижней границей исследуемой области.

Как показали расчеты, MnO₂ и Fe₂O₃ являются достаточно эффективными окислителями, исполь-



Рис. 10. Расчетные зависимости χ(PuO₂), χ(PuO₂), χ(PuO₂), χ(Pu) στ χ(O₂). χ(PuO₂), χ(P

Рис. 11. Расчетные зависимости

Рис. 12. Расчетные зависимости



Рис. 13. Расчетные зависимости $\chi(Am_2O_3)$ и $\chi(Am)$ от $\chi(O_2)$.

зование которых позволяет достичь остаточного со-

держаний ДМ и МА в стали. Как отмечалось выше,

применение газообразного кислорода мало приемле-

мо в условиях инертной камеры. Несмотря на высо-

кую эффективность пиролюзита в реакции с непту-

нием, от его использования решено отказаться, ибо

он разлагается при температуре 535°С с выделением

газообразного кислорода, что может привести к нару-

шению инертности атмосферы в камере переработки:



Рис. 14. Расчетные зависимости $\chi(Am_2O_3)$ и $\chi(Am)$ от $\chi(MnO_2)$.



Рис. 15. Расчетные зависимости $\chi(Am_2O_3)$ и $\chi(Am)$ от χ (Fe₂O₃).

Поэтому в дальнейшем эксперимент проводили с использованием в качестве окислителя оксида железа(III).

Условия и результаты экспериментов по ИШП с метасиликатом алюминия представлены в табл. 4. Как видно, плавка с метасиликатом алюминия показала недостаточную эффективность, не соответствующую целевому показателю очистки. Установлено, что необходимое и достаточное время переплава для метасиликата алюминия составляет 160 мин. Наиболее эффективным оказалось боросиликатное стекло с подмешанным окислителем Fe₂O₃.

Таблица 4. Результаты экспериментов по индукционно-шлаковой переплавке

 $4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow$

Шлакообразователь (флюс)	Время выдержки, мин	Степень очистки, %	Среднее остаточное содержание имитатора в слитке, %	Среднее остаточное содержание имитатора в слитке, %
	120	93.2	0.068	0.002 - 0.004
Метасиликат алюминия	160	94.9	0.051	-
	200	95.3	0.047	-
Боросиликатное стекло с включенным Fe ₂ O ₃	160	~ 100		0.0002
Боросиликатное стекло с подшихтованным $\mathrm{Fe_2O_3}$	160	~ 100		0.00012

Заключение

Экспериментально доказана эффективность метода ИШП-ХТ для удаления остаточных актинидов (ДМ) из стали ЭП-823. Установлено, что наиболее подходящими для индукционно-шлакового переплава являются шлаки на основе легкоплавкого боросиликатного стекла, предпочтительный окислитель оксид железа Fe₂O₃, подшихтованный к боросиликатной фритте.

Несмотря на то, что по расчетам использование

Список литературы:

1. Song P.S., Min B.Y., Choi W.K., Jung C.H., Oh W.Z. // Separation and Purification Technology. 2008. V. 60. Iss. 2. P. 136–141.

2. Smith G.L., Kim D., Schweiger M.J. Silicate

метасиликата алюминия должно давать приемлемый результат, на практике его эффективность оказалась недостаточной.

Оптимальные температура и время процесса индукционно-шлакового переплава составляют 1600°С и 160 минут, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК от 16.08.2013 № Н.4х.44.90.13.1159.

References:

1. Song P.S., Min B.Y., Choi W.K., Jung C.H., Oh W.Z. Separation and Purification Technology. 2008. V. 60. Iss. 2. P. 136–141.

2. Smith G.L., Kim D., Schweiger M.J. Silicate

Based Glass Formulations for Immobilization of U.S. Defense Wastes Using Cold Crucible Induction Melters. 2014. PNNL-23288; EMSP-RPT-021. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. WA.

3. Jantzen C.M. Savannah River National Laboratory, USA. Development of glass matrices for high level radioactive wastes. Woodhead Publishing Limited, 2011. DOI: 10.1533/9780857090959.2.230.

4. Харрингтон Ч. Рюэле А. Технология производства урана. М.: Госатомиздат. 1961. 587 с. Based Glass Formulations for Immobilization of U.S. Defense Wastes Using Cold Crucible Induction Melters. 2014. PNNL-23288; EMSP-RPT-021. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. WA.

3. Jantzen C.M. Savannah River National Laboratory, USA. Development of glass matrices for high level radioactive wastes. Woodhead Publishing Limited, 2011. DOI: 10.1533/9780857090959.2.230.

4. Hurrington C.D., Ruehle A.E. Uranium production technology. Toronto New – New York –London, 1959. 587 p.