

俄罗斯氧化物乏燃料电沉积流程研究进展

张 凯, 肖益群, 林如山, 贾艳虹, 何 辉*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:高温熔盐干法后处理以熔盐作为电解质,通过电解精炼和电沉积回收核燃料中的铀和钚。目前,俄罗斯、美国、日本、韩国和欧盟等国均在积极发展乏燃料高温熔盐干法后处理技术的研究,其中俄罗斯的金属氧化物核燃料电沉积流程是经典的流程之一。本文对俄罗斯原子反应堆研究所(Research Institute of Atomic Reactors, RIAR)发展的氧化物乏燃料高温熔盐电沉积干法后处理的发展现状、流程及特点进行了综述。

关键词: 氧化物核燃料; 熔盐; 电沉积; 流程

中图分类号: TL241.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)03-0233-09

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018007

Development of Oxide Fuel Electro-Winning Process at Russia

ZHANG Kai, XIAO Yi-qun, LIN Ru-shan, JIA Yan-hong, HE Hui*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: High temperature melt salts were used as an electrolyte in nuclear fuel dry reprocessing which can recover U and Pu from spent fuel by electro-refining and electro-winning. Russia, the United States, Japan, Korea, the European Union and some other countries are now actively developing melt salts dry reprocessing technology at present. Among them, Russia's oxide fuel electro-winning process is one of the most classic. In this paper, the current status, technical routes and their features of oxide fuel electro-winning developed by Research Institute of Atomic Reactors were introduced.

Key words: oxide nuclear fuel; molten salt; electro-winning; process

核电作为一种高效零碳排放的绿色能源而受到越来越多的关注,未来将成为主要能源之一^[1]。仅靠天然铀资源难以保证核电的可持续发展,乏燃料后处理可实现铀资源的充分利用,其中“先进核燃料循环”方式将回收的铀钚用于快堆中多次循环,利用率可以提高到60%以上^[2]。在先进核燃料循环中,关键步骤之一是对高燃耗乏燃料中

的U、Pu和次锕系元素(MA)进行分离,而这些乏燃料燃耗深、辐照高和含钚量高的特点使得传统的水法后处理难以胜任^[3],而干法后处理因有如下优点^[4-5]逐渐受到重视:(1)不存在溶剂辐解问题,能处理燃耗深和冷却时间短的乏燃料;(2)工艺流程相对简单,设备结构紧凑,能在有限的空间里处理大量的乏燃料;(3)临界风险低,产

收稿日期:2018-01-05; 修订日期:2018-03-18

作者简介:张 凯(1984—),男,北京房山人,博士研究生,副研究员,从事核燃料后处理研究,E-mail: 15810116091@163.com

*通信联系人:何 辉(1972—),男,陕西武功人,博士,研究员,从事核燃料后处理研究,hehui401@139.com

网络出版时间:2019-05-31; 网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190531.1141.002.html>

生的放射性废物少; (4) 反应速率快。

在 20 世纪 60 年代, 美国和俄罗斯已经开展乏燃料高温熔盐电沉积的干法后处理研究; 20 世纪 80 年代, 日本、韩国和欧盟等也开始大力开展快堆乏燃料高温熔盐干法后处理技术的研究。俄罗斯发展的金属氧化物电沉积流程是其中具有特色的流程之一, 其乏燃料干法后处理能力已达到半工业化规模的水平^[4]。

本文介绍了俄罗斯氧化物乏燃料干法后处理发展的现状、流程及特点, 以期对我国干法后处理的研究提供一些借鉴和参考。

1 DDP 流程的原理

20世纪60年代, 俄罗斯原子反应堆研究所

(Research Institute of Atomic Reactors, RIAR) 提出使用高温干法流程发展核燃料循环^[5]; RIAR 在电化学氧化物沉积研究方面有较大的进展^[7], 通过 DDP(dimitrovgrad dry process) 流程对金属氧化物乏燃料进行处理^[3]。DDP 流程利用快堆乏燃料中不同元素的化学性质和电化学性质的差异, 获得 UO_2 、 PuO_2 和 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (MOX 燃料)^[8]; 其中“从 MOX 乏燃料制造 MOX 燃料”流程生产 MOX 燃料的循环过程示于图 1^[9]。

1.1 乏燃料主要成分的化学性质

乏燃料不同元素在氯化物熔盐中的性质是 DDP 流程的理论基础^[8,10-11], 俄罗斯的相关研究机构做了大量关于乏燃料成分在氯化物熔盐中的化学性质和电化学性质的基础研究^[12]。

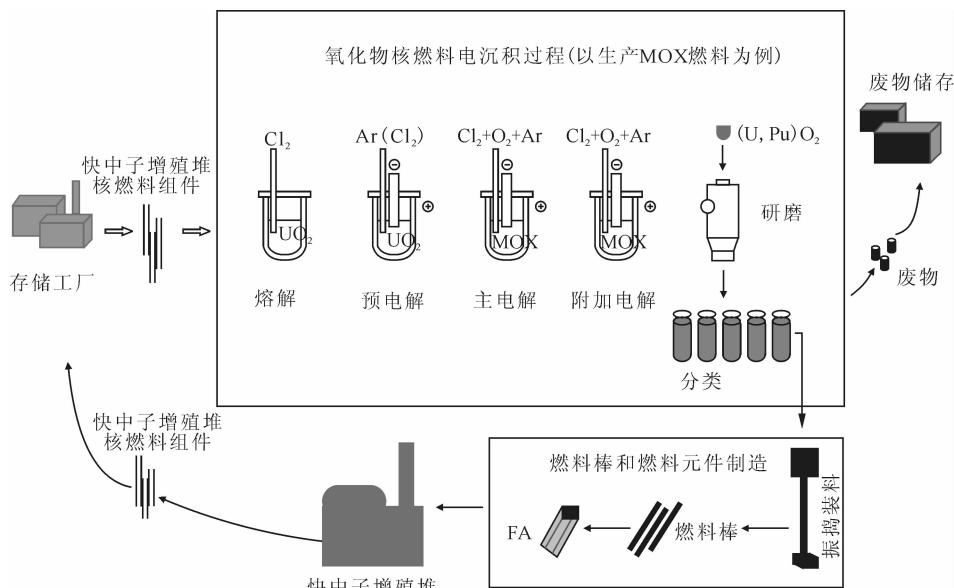


图 1 俄罗斯氧化物核燃料循环示意图^[9]

Fig. 1 Schematic diagram of oxide fuel recycle of Russia^[9]

1) 铀和钚

铀、钚氧化物与金属在熔盐中的行为类似, 可在阳极氧化为高价态的氧化物阳离子 MeO_2^{n+} , 在阴极被还原为金属氧化物 MeO_2 。在碱金属氯化物熔盐中, U 和 Pu 有 III、IV、V 和 VI 四种价态 (表 1), 其中 III 和 IV 价态以氯化物络合阳离子 MeCl_6^{3-} 和 MeCl_6^{2-} 形式存在, V 和 VI 价态以氯酰络合阳离子 $\text{MeO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ 和 $\text{MeO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ 形式存在, 但铀、钚络合离子稳定性有较大的差异, 铀在 III、IV、V 和 VI 四种价态下均能稳定存在, 而高价态的氧化态 Pu(V) 和 Pu(VI) 不稳定。

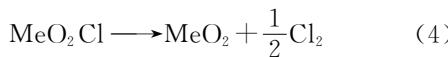
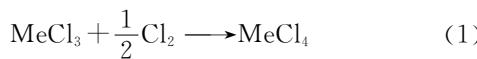
锕系元素在熔盐中的行为可通过下面的化学反应式表示。

表 1 氯化物熔盐中锕系元素氧化态

Table 1 Actinides oxidation degree in chloride melt

元素	氧化价态				
	2	3	4	5	6
U	+	+	+(OX)	+(OX)	
Np	+	+	+(OX)	+(OX)	
Pu	+	+	+(OX)	+(OX)	
Am	+ (M)	+			
Cm	+				

注: +, 基本价态; M, 与金属存在平衡; OX, 氧气存在条件

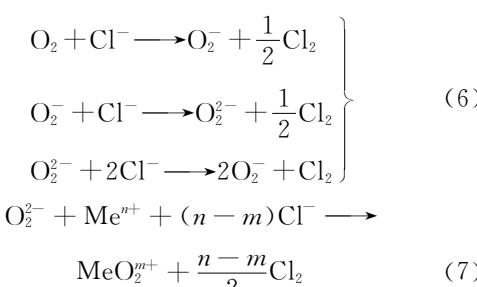


根据式(2)通过 O_2 和 Cl_2 通入的比例, 可维持和调节熔盐中钚离子的浓度。当熔盐中 Cl_2 分压较大时, 熔盐中的钚主要以钚酰离子形式存在; 当选择较小的 Cl_2 分压, 钚酰离子生成 PuO_2 沉淀, 而铀酰离子稳定存在于熔盐中, 从而可实现铀钚的分离^[11]。在 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐体系中, 式(2)的 Pu^{3+} 和 Pu^{4+} 与 O_2 和 Cl_2 的反应动力学方程如式(5)。

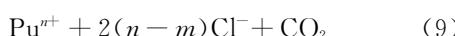
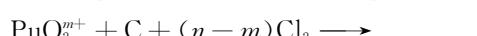
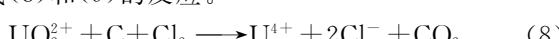
$$-\frac{dc(\text{Me}^{n+})}{dt} = a' \left(\frac{k_0 p(\text{O}_2)}{1 + k(\text{Cl}_2) p^{1/2}(\text{Cl}_2)} - k_{\text{red}} p(\text{Cl}_2) c(\text{MeO}_2^{n+}) \right) \quad (5)$$

式中: $c(\text{Me}^{n+})$ 为 Pu^{3+} 和 Pu^{4+} 的浓度, mol/m^3 (其中 $c(\text{Pu}^{n+}) = c(\text{Pu}^{3+}) + c(\text{Pu}^{4+})$); a' , 气熔界面, m^{-1} ; k_0 ($\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$), k_{red} ($\text{Pa}^{-1/2}$), $k(\text{Cl}_2)$ ($\text{m}/(\text{h} \cdot \text{Pa})$) 为动力学参数, 满足 $\lg k_0 = 0.457 - 3.676/T \pm 0.04$ 、 $\lg k(\text{Cl}_2) = -0.80 - 1.500/T \pm 0.06$ 、 $\lg k_{\text{red}} = -0.269 - 7.642/T \pm 0.08$; $c(\text{MeO}_2^{n+})$, 钚酰离子浓度, mol/m^3 ; $p(\text{O}_2)$ 、 $p(\text{Cl}_2)$ 为 O_2 和 Cl_2 的分压, Pa 。

式(2)的反应机理可如式(6)所示。反应过程中, O_2 与 Cl^- 反应生成 O_2^- 为氧化过程的决速步。由于铀酰离子的稳定性强, 式(7)对于铀的氧化过程而言是不可逆的, 而钚酰离子稳定性较弱, 钚离子氧化过程可逆, 故在式(5)的第二项系数上表示出来。



铀酰和钚酰离子与坩埚结构材料石墨发生式(8)和(9)的反应。



反应速率(v)的动力学方程如式(10)和(11)。

$$v(\text{UO}_2^{2+}) = 2.6 \times 10^{-9} p(\text{Cl}_2) c(\text{UO}_2\text{Cl}_2) \quad (10)$$

$$v(\text{PuO}_2^{n+}) = \frac{1.6 \times 10^{-6} p(\text{O}_2)}{3.5 \times 10^{-3} p^{1/2}(\text{Cl}_2) + 1} \quad (11)$$

当大于 400 ℃ 时, UO_2 有较好的导电能力。在 923 K 时, UO_2 的电导率为 $101/(\Omega \cdot \text{m})$, 但 UO_2 的电导率比熔盐电解质的大(在 1 078 K, $\kappa(\text{NaCl}) = 3.541/(\Omega \cdot \text{m})$; 在 933 K, $\kappa(\text{CsCl}) = 1.141/(\Omega \cdot \text{m})$)。由于这一性质, 阴极上电沉积产物 UO_2 的厚度没有了限制, 从而可得到理想紧凑的 UO_2 晶体。电沉积过程中 PuO_2 可与 UO_2 在阴极共沉积形成固溶体(MOX 核燃料), 但 PuO_2 电导率小, PuO_2 只能在阴极生长成小晶体, 并被包覆在 UO_2 晶体中。

在 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 和 $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ 熔盐体系中, U^{3+} 、 U^{4+} 和 UO_2^{2+} 的扩散系数方程列入表 2。

表 2 铀离子的扩散系数

Table 2 Diffusion coefficients of uranium ions

	$\text{NaCl}-2\text{CsCl}$	$3\text{LiCl}-2\text{KCl}$
U^{3+}	$\lg D = -2.6533 - 1.949.8/T$	$\lg D = -2.5651 - 1.739.2/T$
U^{4+}	$\lg D = -2.2438 - 2.564.1/T$	$\lg D = -2.3255 - 2.103.6/T$
UO_2^{2+}	$\lg D = -2.8087 - 1.834.9/T$	$\lg D = -2.88 - 1.640/T$

2) 次锕系元素

镎在氯化物熔盐中与铀和钚的化学性质相似, 存在Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ三种价态, 各价态离子的存在形态与铀和钚的相同, 但 NpO_2^{2+} 较 PuO_2^{2+} 稳定。在 PuO_2^{2+} 分解为 PuO_2 沉淀时, NpO_2^{2+} 仍稳定的存在于熔盐中, 从而可实现镎与钚的分离。镎和铀的电化学性质非常相似, 但 $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2$ (vs Cl_2/Cl^-) 的表观标准电位较 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ 的更正, 电解过程中 NpO_2 先在阴极析出, 通过预电解过程可去除熔盐中的镎。乏燃料中主要元素在 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐中的相对表观标准电势(E^\ominus)列入表 3^[13-14]。

镅的氯化物在熔盐中以 AmCl_3 形式存在, 且 $\text{Am}(\text{II})/\text{Am}$ 的表观标准还原电势较负, 为 -3.05 V (vs Cl_2/Cl^-), 故电解产物中的 Am 极少。 AmCl_3 可生成 AmOCl , 由于 AmOCl 较不稳定, 小部分镅可能在 PuO_2 沉淀结晶过程进入 PuO_2 中。

锔在氯化物熔盐中只有Ⅲ价, 并以氯化物形式存在。 $\text{Cm}(\text{III})/\text{Cm}$ 的电位较负, 故电解产物中的 Cm 含量也极少^[15-16]。

在 923 K 的 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐中, 式(8)、(9)

表 3 NaCl-2CsCl 熔盐中乏燃料

主要元素的相对表观标准电势^[13-14]Table 3 Standard redox potential
of key elements of fuel in molten NaCl-2CsCl^[13-14]

电对	E^\ominus (V vs Cl ⁻ /Cl ₂)/V	电对	E^\ominus /V
U ³⁺ /U	-2.473	PuO ₂ ²⁺ /PuO ⁺	-0.081
Pu ³⁺ /Pu	-2.769	NpO ₂ ²⁺ /NpO ₂ ⁺	0.129
Np ³⁺ /Np	-2.783	UO ₂ ⁺ /UO ₂	-0.341
U ⁴⁺ /U ³⁺	-1.485	PuO ₂ ⁺ /PuO ₂	0.479
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	-0.012	NpO ₂ ⁺ /NpO ₂	0.032
U ⁴⁺ /U	-2.226	UO ₂ ²⁺ /UO ₂	-0.609
Pu ⁴⁺ /Pu	-2.085	PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂	0.178
UO ₂ ²⁺ /UO ₂	-0.877	NpO ₂ ²⁺ /NpO ₂	0.444

3) 裂变产物

Zr、Nb、Sb、Ru 和 Te 等裂片元素的氯化物沸点较低,如 ZrCl₄、NbCl₅、MoCl₅、MoCl₆、SbCl₃、SbCl₅、RuCl₄、TeCl₂ 均有较强的蒸气压,能够在乏燃料氯化阶段挥发除去。在初始 Ru/Pu 质量比为 1:100 的 NaCl-KCl 熔盐中,1 173 K 氯化后 6 h,可除去 70% 的 Ru^[17]。

裂变产物中的稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm 和 Eu)形成稳定的非挥发性的氯化物,且稀土元素(REE)的还原电势与 UO₂²⁺/UO₂ 的还原电势差值较大,通过电解过程可以将 REE 杂质与 U、Pu 分离^[18]。

1.2 熔盐电解质的性质

DDP 流程使用碱金属氯化物熔盐作为电解质,不同的碱金属氯化物熔盐性质有一定差异^[14,19]:

1) Cl₂ 溶解度:Cl₂ 作为氯化剂在 LiCl、NaCl、KCl 和 CsCl 中的溶解度依次增加,Cl₂ 在 CsCl 中的溶解度是其在 LiCl 中溶解度的十倍。熔盐电解质中溶解的 Cl₂ 的量越多,乏燃料被氯化的速率越快,乏燃料的氯化速率按 LiCl、NaCl、KCl、CsCl 的顺序依次增大。

2) 钚酰离子稳定性:钚酰离子在熔盐中的稳定性按 LiCl、NaCl、KCl、CsCl 的顺序依次递增。MOX 电沉积过程要求熔盐中的钚以钚酰离子形式存在,U/Pu 比例在一定范围,该过程选择 NaCl-2CsCl 或 NaCl-KCl-CsCl;在 MOX 乏燃料生产 PuO₂ 过程,当需要生产 PuO₂ 沉淀颗粒较大时,选择 NaCl-2CsCl 或 NaCl-KCl-CsCl;当需要生产的 PuO₂ 沉淀为较细粉末时,使用 3LiCl-

2KCl 熔盐。

3) 对设备腐蚀的影响:在同一气体氛围下,材料的腐蚀取决于温度的高低。温度越高,腐蚀速率越快。热解石墨坩埚在 NaCl-KCl 中可使用 250 h,在 NaCl-2CsCl 熔盐中可使用 1 000 h。

1.3 DDP 流程主要过程

目前,俄罗斯 RIAR 提出的 DDP 流程,主要包括以下关键步骤^[20]:

氯化溶解:以 Cl₂ 作为氯化剂,将氯化物熔盐中的氧化物乏燃料转化为氯化物溶解于熔盐中。铀和镎以铀酰离子和镎酰离子形式存在,钚和其他金属阳离子以氯化物的形式存在,其中钚以 Pu⁴⁺ 形式存在。Zr、Nb、Mo、Sb、Ru 和 Te 等裂片元素氯化物由于其沸点低,氯化挥发进入尾气处理系统,大部分易挥发裂片元素在该阶段被除去。

预电解:在通入 Cl₂ 的条件下进行预电解,电解除去熔盐中的镎及部分铀,以调整熔盐中 U/Pu 浓度比例及除去镎。该过程熔盐中的钚主要以 Pu⁴⁺ 或 Pu³⁺ 形式存在。

PuO₂ 沉积:往熔盐中通入 O₂、Cl₂ 和 Ar,使 Pu⁴⁺ 被氧化为 PuO₂²⁺。PuO₂²⁺ 由于不稳定,分解为 PuO₂ 后沉积于熔盐底部,并在坩埚底部形成 PuO₂ 晶体。

MOX 电解:在熔盐中通 O₂、Cl₂ 和 Ar 条件下进行电解。熔盐中的 PuO₂²⁺ 与 UO₂²⁺ 在阴极共同沉积,形成 MOX 燃料的原料。

附加电解:往熔盐中通入 O₂、Cl₂ 和 Ar,电解收集熔盐中剩余的 U 和 Pu。

熔盐净化:往熔盐中加入 Na₃PO₄, PO₄³⁻ 与熔盐中的 MA、REE 元素的离子结合后生成沉淀沉积在坩埚底部,从而净化熔盐。

DDP 流程各主要步骤的主要反应列入表 4^[5,12-13]。

2 DDP 流程主要工艺研究进展

2.1 DDP 流程工艺

金属氧化物电沉积过程包括以下三个处理工艺:“从 UO₂ 乏燃料中提取 UO₂”、“从 MOX 乏燃料中提取 PuO₂”和“从 MOX 乏燃料中提取 MOX”,分别得到 UO₂、PuO₂ 和 MOX 产品。

1) 从 UO₂ 乏燃料中提取 UO₂

UO₂ 乏燃料首先在 NaCl-2CsCl(或 NaCl-KCl)熔盐中氯化为 UO₂²⁺,电解过程中 UO₂²⁺ 在

表 4 DDP 流程各步骤熔盐中和电极上的主要反应^[5,12-13]
Table 4 Steps of DDP and their main reactions in melt and on electrodes^[5,12-13]

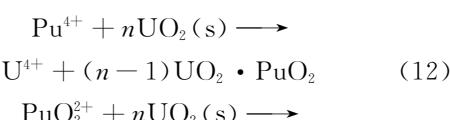
步骤	主要反应		
	氯化物熔盐中	阴极	阳极
氯化	$\text{UO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{UO}_2\text{Cl}_2$ $\text{PuO}_2 + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 + \text{C} = \text{PuCl}_3 + \text{CO}_2$ $\text{PuCl}_3 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{PuCl}_4$		
预电解	$\text{PuO}_2\text{Cl}_m + \frac{n-m}{2}\text{Cl}_2 = \text{PuCl}_n + \text{O}_2$ $\text{PuO}_2\text{Cl}_m + \text{C} + \frac{n-m}{2}\text{Cl}_2 = \text{PuCl}_n + \text{CO}_2$ $\text{PuO}_2\text{Cl}_m + \text{UCl}_4 + \frac{n-m-2}{2}\text{Cl}_2 = \text{PuCl}_n + \text{UO}_2\text{Cl}_2$ $\text{PuCl}_3 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{PuCl}_4$	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{UO}_2$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$	
MOX 电解	$\text{PuCl}_3 + \text{O}_2 = \text{PuO}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2$ $\text{PuO}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{PuO}_2\text{Cl}_2$ $\text{PuCl}_4 + \text{O}_2 = \text{PuO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{UO}_2$ $\text{PuO}_2^{m+} + m\text{e}^- = \text{PuO}_2$	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$
PuO ₂ 沉积	$\text{PuO}_2\text{Cl}_2 = \text{PuO}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ $\text{PuO}_2\text{Cl} = \text{PuO}_2 \downarrow + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$		
附加电解	$\text{PuCl}_n + \text{O}_2 = \text{PuO}_2\text{Cl}_m + \frac{n-m}{2}\text{Cl}_2$	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{UO}_2$ $\text{PuO}_2^{m+} + m\text{e}^- = \text{PuO}_2$	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$
Na ₃ PO ₄ 净化熔盐	$\text{MeCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{NaMePO}_4 + 2\text{NaCl}$ $\text{MeCl}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Me}(\text{PO}_4) \downarrow + 3\text{NaCl}$ $3\text{MeCl}_4 + 4\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Me}_3(\text{PO}_4)_4 \downarrow + 12\text{NaCl}$		

阴极电沉积为致密的 UO₂。该过程 UO₂ 的沉积速率与电流密度有关, 铀回收率可达到 99.0%~99.5%^[21]。

在 19 世纪 70 年代初, 进行了 BOR-60 反应堆辐照过的 UO₂ 实验。该实验处理了燃耗 7.7%、冷却时间为 6 个月的乏燃料, 铀的回收率达到 99%, 裂变产物去污因子 DF 为 500~1 000。

2) 从 MOX 乏燃料中提取 PuO₂

往 NaCl-2CsCl 熔盐中通 Cl₂、O₂ 和 Ar 的混合气体, 铀和钚的氧化物分别转化为铀酰氯化物和钚酰氯化物。电沉积时在阴极得到 UO₂ 和 PuO₂ 沉积物, 该过程 UO₂ 的沉积速率取决于电流密度, PuO₂ 的沉积速率取决于 PuO₂⁺ 和 PuO₂²⁺ 扩散到阴极表面的速率^[22]。Pu⁴⁺ 除了在阴极直接被电化学还原沉积, PuO₂²⁺ 还可以与 UO₂ 通过交换反应在 UO₂ 上沉积(反应式(12)、(13))。



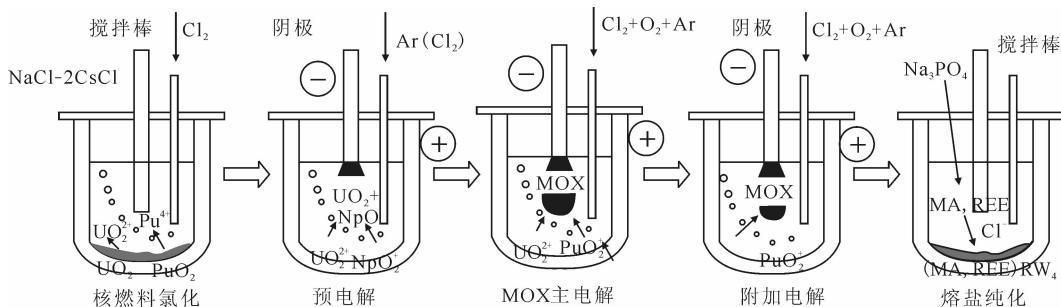
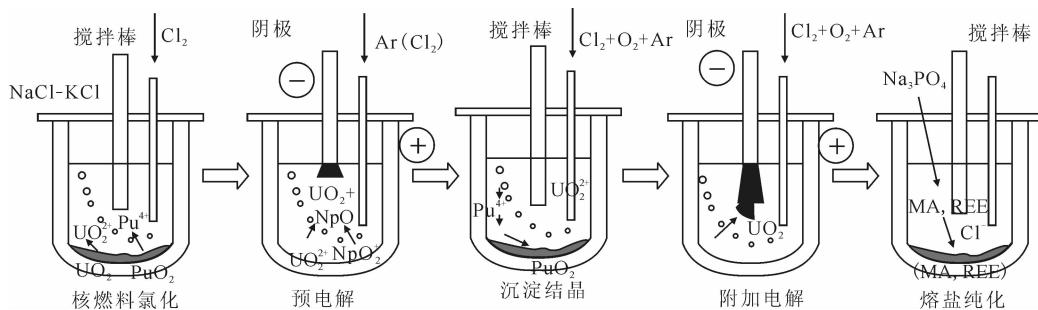
通常 PuO₂ 晶体的大小在 1~2 μm 到 10~20 μm 之间; UO₂ 晶体较 PuO₂ 晶体大, 且在固溶体中含有 3%~7% (质量分数) 的钚。该过程核燃料的回收率为 98.5%~99.5%。从 MOX 乏燃料中提取 PuO₂ 的流程示意图示于图 2^[23]。

3) 从 MOX 乏燃料中提取 MOX

MOX 乏燃料中的 PuO₂ 或金属钚在 NaCl-KCl 熔盐中氯化后, 往熔盐中通 Cl₂、O₂ 和 Ar 的混合气体, 得到 PuO₂ 沉淀。由于 PuO₂⁺ 和 PuO₂²⁺ 不稳定, 分解为 PuO₂ 并在底部沉积为颗粒状 PuO₂ 晶体。从 MOX 乏燃料中提取 MOX 流程示意图示于图 3^[24]。

2.2 研究现状

目前, 俄罗斯已发展了较完备的氧化物核燃料处理和制造的工艺和设备。俄罗斯各研究机构间关于高温熔盐干法后处理研究进行了密切合作^[25]。原子反应堆研究所研究内容包括含铀、钚熔盐的性质, 钚的电化学性质, 详细研究各种工艺

图 2 从 MOX 乏燃料中提取 PuO_2 流程图^[23]Fig. 2 MOX to PuO_2 flow sheet^[23]图 3 从 MOX 乏燃料中提取 MOX 流程图^[24]Fig. 3 MOX to MOX flow sheet^[24]

和辅助操作,设备设计,燃料模拟器的实验室实验和工艺实验,真实辐照核燃料的验证实验,生产批次辐照实验燃料。高温电化学研究所开展了熔盐化学和电化学的基础研究,电解过程金属结晶的相关理论研究,铀和钍电化学性质的研究,电极过程的研究,裂变产物的化学数据,熔盐处理的工程技术研究,含铀、钍熔体的研究,裂变产物的化学研究,低共熔点合金和锕系金属的系统研究,液态合金理论,电解研究,熔盐中的非稳定电解理论。SverdNIKhimmash 公司研究高温处理流程的设备^[26]。Khlopin 研究所进行了锕系化合物在卤化物熔盐中的光谱研究,硝酸盐、氧化物和其它盐的研究^[27]。无机材料研究所(VNIINM)研究在各过程中使用熔盐的特定方法、氟化物中氧化物的沉淀和熔融钼酸盐体系。下诺夫哥罗德国立大学研究无机陶瓷系统,能够浓缩后处理过程中高温处理的废物中的裂变产物和锕系元素,并研究了一些裂变产物的行为。物理与动力工程研究院研发熔盐体系中处理铀乏燃料的流程。物理化学研究所研究氟化物挥发法和高温化学过程产生的废物固化^[28]。

在 20 世纪 70 年代后处理的目标主要为铀的氧化物、铀和钚的氧化物、铀和钍的氧化物。RIAR 在 20 世纪 70—80 年代在手套箱中生产了 1 265 kg UO_2 燃料;80 年代在热室中生产了 795 kg PuO_2 和 MOX 燃料;20 世纪 80 年代末期至 21 世纪初期在半工业化生产大楼(OIK)生产了 3 324 kg UO_2 和 MOX 燃料,并在 OIK 中利用军用钚生产了 381 kg MOX 燃料。实验所用乏燃料的燃耗为 0.5%~24%^[29]。至 2009 年,已处理 7 200 kg 各种反应堆的核燃料和 40 kg BN-350 和 BOR-60 燃料^[30]。2012 年 RIAR 开始 MOX 燃料的高温熔盐电沉积和振捣工艺的工业化应用^[31]。

DDP 流程通过半工业规模的试验处理了来自 BOR-60、BN-350 等反应堆的多种乏燃料,相关实验列入表 5^[32],取得的去污因子列入表 6^[18,33]。从表 6 可知:DDP 流程处理 UO_2 、 PuO_2 和 MOX 燃料时对贵金属(Ru-Rh)的去污因子大于 20,对镧系(Ln)元素去污因子大于 25,所以可以将贵金属和 Ln 系元素与 An 分离,同时实验中 U 的收率约为 99.0%~99.5%,Pu 的收率可达到 99.5%~99.9%^[34]。

表 5 RIAR 处理 BOR-60 和 BN-350 反应堆核燃料的试验^[32]Table 5 RIAR experience in reprocessing of spent fuel of the BOR-60 and BN-350 reactors^[32]

燃料种类	燃耗/%	冷却时间/a	质量/kg	时间	反应堆
UO ₂	7.7	5	2.5	1972—1973	BN-350
MOX	4.7	10	4.1	1991	BN-350
MOX	21~24	1~2	6.5	1995	BOR-60
UO ₂	10	15	5	2000	BOR-60
MOX	10	10	12	2000—2001	BOR-60
MOX	16	4~6	5	2004	BOR-60
U-Pu/Na	6.4	19	0.13	2010	BOR-60
(U,Pu)N/Pb	0.53	8	0.28	2010	BOR-60
U-Zr/Na	9.7	9.5	0.12	2010	BOR-60
U-Pu-Zr/Na	9.7	9.5	0.10	2010	BOR-60
MOX	15	5	4	2011	BOR-60

表 6 PuO₂、UO₂ 和 MOX 对主要 FPs 的去污因子^[18,33]Table 6 PuO₂, UO₂ and MOX decontamination factors(DF) from main FPs^[18, 33]

燃料种类 (反应堆型)	主要裂变产物的 DF				
	Ru-Rh	Ce-Pr	Cs	Eu	Sb
PuO ₂ (BN-350)	50	220	>3 000	40	200
PuO ₂ (BOR-60)	33	40~50	4 000	40~50	120
UO ₂ (BOR-60)	>30		>4 000	>200	
MOX(BOR-60)	20~30	25	≈10 000	>100	

2.3 DDP 流程工业应用可行性

大量的研究表明,DDP 流程具有很高的经济性和安全优势^[35]。RIAR 就扩大 DDP 流程进行了研究,对乏燃料后处理工厂建设和周期进行了详细地计算,可行性研究表明:DDP 流程所需费用较少,在将钚转化为 PuO₂ 核燃料的各种方法中,DDP 流程也最为安全和经济。目前,俄罗斯唯一的干法后处理流程项目(DDP 流程)已达到半工业化水平^[36]。

3 小 结

俄罗斯高温熔盐干法后处理技术通过 60 多年的发展,经过了多次模拟和真实核燃料试验,已发展成较为成熟的技术。美国、日本和韩国等世界主要核能国家也把干法后处理技术作为核能重点发展方向,并加大研究投入^[37-39]。我国是核电后发国家,有关核燃料循环的研究相对落后,尤其是干法后处理方面研发力量相对薄弱。我国在近年来开始注重干法后处理的研究,我们可借鉴俄

罗斯核燃料循环研究模式,通过国家后处理主要研究机构与相关的研究机构或高校合作,充分利用各单位的优势,快速提高我国干法后处理的科研实力。一方面,进行耐腐蚀的材料研发,如耐腐蚀的电极、坩埚和金属材料等^[40-41];另一方面,积极推进干法后处理基础研究及工程研究,获得氧化物氯化工艺、电沉积电解工艺及废盐处理工艺关键参数,通过发展先进材料和干法后处理工艺技术,以期为我国由核大国走向核强国奠定扎实的基础^[42-44]。

参考文献:

- [1] 杜祥琬,周大地.中国的科学、绿色、低碳能源战略[J].中国工程科学,2011,13(6):4-10.
- [2] 叶国安,蒋云清.我国核燃料后处理技术的现状与发展[J].中国核工业,2015,12(6):26-30.
- [3] 刘学刚.乏燃料干法后处理技术研究进展[J].核化学与放射化学,2009,31(S1):35-44.
- [4] Mayorshin A A, Porodnov P T, Skiba O V, et al. Oxide fuels nonaqueous reprocessing of encyclopedia

- of materials[J]. Science and Technology, 2001, 10 (2): 6605-6608.
- [5] Rogozkin B D, Stepennova N M, Fedorov Y Y, et al. Results of irradiation of $(U_{0.55}Pu_{0.45})N$ and $(U_{0.4}Pu_{0.6})N$ fuels in BOR-60 up to ~ 12 at. % burn-up[J]. J Nucl Mater, 2011, 440(1-3): 445-456.
- [6] Hoshikawa T, Kawamura F, Sawa T, et al. A new concept of nuclear fuel reprocessing by applying ion-exchange technology[J]. Prog Nucl Energ, 1998, 32(3-4): 365-371.
- [7] Pitchaiah K C, Sujatha K, Deepitha J, et al. Recovery of uranium and plutonium from pyrochemical salt matrix using supercritical fluid extraction[J]. J Supercrit Fluid, 2018: 1-50.
- [8] Inoue T, Koch L. Development of pyroprocessing and its future direction[J]. Nucl Eng Technol, 2008, 40(40): 183-190.
- [9] Inoue T, Ohta H, Yokoo T, et al. Fuel cycle with pyro-process from the perspective of resisting proliferation[C]. Japan: Tsukuba, 2007: 9-13.
- [10] Lavrinovich Y G, Kuzin M A, Kormilitsyn M V, et al. Combined vitrification of chloride and phosphate wastes by pyroelectrochemical reprocessing of nuclear fuel[J]. Atomic Energy, 2006, 101(6): 894-896.
- [11] Hill D J. Global nuclear energy partnership technology development plan[C]. United States: GNEP Technology Development Plan, 2007: 1-17.
- [12] Inoue T, Koyama T, Yasuo A. State of the art of pyroprocessing technology in Japan[J]. Energy Procedia, 2011, 7: 405-413.
- [13] Tanaka S. Research and development policy on FBR cycle technology in Japan[OL]. Japan: Fukui, 2018.
- [14] Koyama T, Washiya T, Arai Y, et al. Current status on reprocessing technology of fast reactor fuel cycle technology development (FaCT) project in Japan[C]. Japan: JAEA, 2009: 9-13.
- [15] Lizin A A, Kormilitsyn M V, Osipenko A G, et al. Treatment of high-level waste arising from pyrochemical processes: International Conference on Nuclear Engineering[C]. 2014: 15-23.
- [16] OECD/NEA. Pyrochemical separations in nuclear applications, a status report, NEA No. 5427[R]. NEA, 2004: 49-50.
- [17] Bychkov A V, Mayorshin A A, Skiba O V, et al. Vibropac MOX-fuel for fast reactors: experience and prospects[J]. Book of Extended Synopses, 2009, 2: 243-282.
- [18] Bychkov A V, Skiba O V, Mayorshin A A, et al. Burning of minor-actinides in fuel cycle of the fast reactor DOVITA programme: results of the 10-year activities, Proceedings 7th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation[C]//Russia, 2016: 295-307.
- [19] Bychkov A V, Vavilov S K, Porodnov P T, et al. Pyrochemical reprocessing of irradiated mixed oxide fuel in molten salts; Proc 5th Int Symp on Molten Salt Chemistry[C]. Russia, 1998: 21-25.
- [20] Bychkov A V, Vavilov S K, Skiba O V, et al. Pyrochemical reprocessing for spent nuclear fuel and dry separation process for radioactive waste: Proc Int Conf Global 1995[C]. Japan, 1995: 15-32.
- [21] Bychkov A V, Vavilov S K, Skiba O V, et al. Pyroelectrochemical reprocessing of spent MOX fast reactor fuel III: experiment using the BOR-60 fuel: Proc Int Conf Global 1997, Oct 5-10, 1997[C]//Japan, 1997: 18-33.
- [22] OECD/NEA. Pyrochemical separations in nuclear applications, NEA No. 5427[R]. NEA, 2004: 79-88.
- [23] Baraboshkin A N, Puzakov V V, Tarasova K P. Three-dimensional electrochemical phase formation[R]. The Electrochemistry Institutes of the Ural Division of USSR Science Academy, 1970, 377(1): 33-37.
- [24] Tsuguyuki K, Vavilov S, Sergei K, et al. Plutonium precipitation in the MOX Co-deposition tests for the oxide electrowinning process[J]. J Nucl Sci Technol, 2005, 42(3): 295-300.
- [25] Silin V I, Skiba O V. Influence of salt-solvent on the reaction formation thermodynamics of plutonium trichloride in diluted solutions of alkali metal[J]. J Radioanal Chem, 1976, 34(2): 241-248.
- [26] Savochkin Y P, Sabanova T I, Skiba O V. Thermodynamics of tetravalent plutonium in alkali metal chloride melts [DB/OL]. In Russian Preprint RIAR-37 (396) Dimitrovgrad, 1979.
- [27] Vavilov S K, Kazantsev G N, Shishalov O V. Spectrophotometric study of equilibrium of $PuO_2 + Cl^- = PuO_2 + 1/2Cl_2$ reaction in $NaCl-2CsCl$ melt[J]. Atomic Energy, 1984, 56(2): 88-91.
- [28] Vinton V A, Milne G W A, Heller S R. Étude des réactions d'oxydo: réduction du neptunium dans le mélange $RbCl-CsCl(25\%-75\% \text{ mol})$ [J]. Anal Chim

- Acta, 1977, 94(2): 385-394.
- [29] Grantham L F, Roy J J, Grimaett D L. Physico-chemical properties of neuromuscular blocking agents and their impact on the pharmacokinetic: pharmacodynamic relationship chemical[J]. British Journal of Anaesthesia, 2004, 93(2): 241-248.
- [30] Lysy R, Duyckaerts G. Diagrammes potentiel/pO²⁻ du neptunium et du plutonium dans l'eutectique LiCl-KCl[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 66(3): 549-554.
- [31] Bychkov A V, Vavilov S K, Porodnov P T, et al. Pyrochemical reprocessing of irradiated mixed oxide fuel in molten salts: Proc 5th Int Symp on Molten Salt Chemistry and Technology[C]. Germany, 1998: 22-30.
- [32] Vavilov S, Kobayashi T, Myochin M. Principles of the oxide electrowinning process[OL]. Japan: Japan Nuclear Cycle Development, 2003.
- [33] Vavilov S, Kobayashi T, Myochin M. Principle and test experience of the RIAR's oxide pyro-process[J]. J Nucl Sci Technol, 2012, 41(10): 1018-1025.
- [34] Delpech S, Rodrigues D. Pyrochemical separations in nuclear applications[M]. Germany: Springer International Publishing, 2004: 5427.
- [35] Kofuji H, Sato F, Myochin M. MOX co-deposition tests at RIAR for SF reprocessing optimization[J]. J Nucl Sci Technol, 2007, 44(3): 349-353.
- [36] Jammu R, Robert B S, Venkatesa A, et al. Evaluation of radiation stability of N,N-didodecyl N', N'-di-octyl diglycolamide: a promising reagent for actinide partitioning[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 299(1): 879-885.
- [37] Tsuguyuki K, Sergei K, Fuminori S, et al. Plutonium precipitation in the MOX codeposition tests for the oxide electrowinning process[J]. J Nucl Sci Technol, 2007, 30(3): 547-551.
- [38] Mayorshin A. Advances in reprocessing of spent fuel[J]. Electrochim Acta, 2004, 55: 4960-4963.
- [39] Bychkov A. Current status of development in dry pyroelectrochemical technology of spent nuclear fuel reprocessing[OL]. State Scientific Centre Research Institute of Atomic Reactors, 2009.
- [40] Bychkov A V, Skiba O V, Kormilitsyn M V. Current status of development in dry pyroelectrochemical technology of SNF reprocessing[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2006, 6(9): 3057-3061.
- [41] Mikhail K. Status of SNF pyro reprocessing RIAR[OL]. Radiochemical Complex, 2015.
- [42] 叶国安,张虎.核燃料后处理技术发展及其放射化学问题[J].化学进展,2011(7):1289-1294.
- [43] Bychkov A V, Skiba O V, Vavilov S K, et al. Overview of RIAR activity on pyroprocess development and application to oxide fuel and plans in the coming decade[C]// Proceedings of the Workshop on Pyrochemical Separations, Avignon, France, March 14-16, 2000. Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2001: 37.
- [44] Kormilitzyn M V, Vavilov S K, Bychkov A V, et al. Pyro-electrochemical reprocessing of irradiated MOX fast reactor fuel, testing of the reprocessing process with direct MOX fuel production[C]// Proceedings International Conference. Atalante, 2000: 6-12.