

模拟乏燃料的氧化挥发首端工艺研究

谈存敏^{1,2}, 陈德胜^{1,2,3}, 王洁茹^{1,2,3,4}, 黄清钢^{1,2}, 曹石巍^{1,2}, 秦芝^{1,2,*}

1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 先进能源科学与技术广东省实验室, 广东 惠州 516000;
3. 中国科学院大学核科学与技术学院, 北京 100000; 4. 兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 通过实验室制备的 UO_2 模拟芯块, 分别研究了氧化与还原气氛下, 温度、气体组成和保温时间对粉化与转化过程的影响, 结果显示, 氧化条件为空气/450 °C/4 h、还原条件为 4% (体积分数) H_2 -Ar/700 °C/4 h 的三次氧化还原循环流程, 对 UO_2 模拟芯块和真实天然铀芯块均有良好的粉化效果。针对制成的包含有多种裂变元素的模拟乏燃料, 在经过三次氧化还原循环流程处理的基础上, 进一步结合 1 200 °C/4 h 的更高温挥发技术, 形成国内首个模拟后处理氧化挥发首端工艺。该工艺能够使 Mo、Te、Se 和 Ru 等半挥发性裂变元素以氧化物的形态被有效去除, 去除率均达到 85% 以上。

关键词: 模拟乏燃料; 后处理首端; 氧化挥发; 芯块

中图分类号: TL941.34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)05-0387-10

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020052

Head-End Process of Simulated Spent Fuels by Vol-Oxidation Treatment

TAN Cun-min^{1,2}, CHEN De-sheng^{1,2,3}, WANG Jie-ru^{1,2,3,4},
HUANG Qing-gang^{1,2}, CAO Shi-wei^{1,2}, QIN Zhi^{1,2,*}

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Huizhou 516000, China;

3. School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100000, China;

4. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: With the UO_2 simulated pellets prepared in our laboratory, the effects of temperature, gas composition and holding time on the process of pulverization and conversion were studied in the oxidation and reduction atmosphere, respectively. The results show that the UO_2 simulated pellets and real natural uranium pellets both have good pulverization effect by the three cycles of oxidation on air/450 °C/4 h and reduction on $\varphi=4\% \text{H}_2$ -Ar/700 °C/4 h conditions. For the treatment of the simulated spent fuel containing many fission elements, the first vol-oxidation head-end process was formed in China. Combined the three oxidation-reduction cycles process with higher temperature volatilization technology on 1 200 °C/4 h, it can effectively remove the semi-volatile fission elements as Mo, Te, Se and Ru in the form of oxides. And the removal rates can reach more than 85%.

Key words: simulated spent fuel; head-end process of reprocessing; vol-oxidation; fuel pellets

收稿日期: 2020-06-09; 修订日期: 2020-07-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA21010202, XDA03010402)

* 通信联系人: 秦芝

作为一种安全清洁的高效能源,裂变核能已成为全球电力供应中不可缺少的组成部分。然而,核电反应堆在源源不断发电的同时,每年也会产生几乎与最初燃料同等质量的乏燃料。由于其中依然含有高达95%的可再利用的铀原料,并生成了能够对地球生物和人类环境造成巨大危害的长寿命裂变子体,因此乏燃料的处理处置已经成为制约核能发展的关键问题之一。为了保持核能的可持续发展,充分提高核燃料的利用率,研究者在核能发展之初就提出了发展闭式核燃料循环的策略。即通过乏燃料传统水法或新型干法后处理流程,回收其中可利用的U、Pu和次锕系元素(MAs)的过程,从而实现核燃料的高效利用及放射性废物毒性和体量的最小化^[1-2]。

根据现有压水堆乏燃料的结构,未燃烧殆尽的 UO_2 陶瓷芯块首先需要与耐腐蚀的包壳锆管分离,才能进入后处理分离的主流循环,这一过程也称为乏燃料的首端工艺。目前在大型水法后处理厂中,通常将乏燃料元件剪切成2~3 cm的短段,然后置于沸腾或者近沸腾的浓硝酸中将 UO_2 溶解,移去不溶的锆包壳后,可采用经典的PUREX流程对铀钚燃料进行回收。但是,这一后处理首端工艺对剪切机刀头材料耐磨性能和机械部件的可靠性、以及容器的耐腐蚀和安全性均提出了极高的要求^[3]。针对这一问题,国外研究学者提出了乏燃料后处理的高温氧化挥发技术,即通过富氧气氛煅烧已穿孔的乏燃料元件,使其转化为密度较低的 U_3O_8 或者 UO_3 粉末,体积膨胀破坏锆管后,实现包壳与燃料芯块的分离^[4]。

国际上已知的乏燃料高温氧化首端处理工艺,均以与传统干湿法核燃料循环衔接为出发点,其中既有单一高温氧化挥发工艺的研究,也有多次氧化还原循环工艺的探索。单一的高温氧化挥发技术,仅采用单次恒温或者梯度变温的氧化模式。例如,美国爱达荷国家实验室(INL)和橡树岭国家实验室(ORNL)已经分别开展了单一的高温氧化挥发研究,结果显示真实乏燃料元件在500~600 °C下煅烧2~4 h后,可完全实现芯块的粉化,但是Tc、Ru和Cs等半挥发性裂变元素的去除率较低,主要挥发的仅有 ^3H 、 ^{14}C 和 ^{129}I 等低沸点组分^[4-6]。俄罗斯Khlopin研究所则在氮气和氧气混合气氛中进行了两段氧化法,先选择900~1 100 °C的高温最大限度地破坏燃料芯块包壳,然后再于400~600 °C的气氛下长时间转化

芯块^[7]。尽管锆包壳破碎显著,但是由于最初的高温会使芯块表层刚转化的 U_3O_8 有所团聚,因而影响到后期芯块中间部分 UO_2 的转化和裂变产物的去除,导致仅有11%的 ^{14}C 、6%的 ^{129}I 和少量的 ^{137}Cs 得以挥发。

多次氧化还原循环工艺技术的研究,一般首推AIROX和OREOX流程。AIROX(atomics international reduction oxidation)流程的研究始于20世纪五六十年代,是美国AEC(Atomic Energy Commission)反应堆发展项目中用于干法后处理乏燃料芯块与包壳分离的部分,以轻水堆乏燃料的再次回堆复用为主要研究目标^[8-9]。在AIROX流程中,先进行氧化过程的目的是为乏燃料去壳分离,细条状燃料元件首先被刺破或切段,然后在空气中加热至400~600 °C,同样可引起包壳破裂,并使 UO_2 转化为 U_3O_8 ,进而轻松地包壳中分离出来。之后, U_3O_8 在600~1 100 °C的 H_2 气氛中还原再生成 UO_2 ,裂变元素也相应地改变化学形态,再次恢复到还原态。氧化还原过程需要在足够高的温度下进行,以使更多挥发性和半挥发性裂变产物释放出来。通过氧化还原的多次交替进行,AIROX流程几乎能将全部的 ^3H 、Kr、I和Xe去除^[10]。此外,AIROX流程也包含相应的气体捕集系统,对所释放的挥发和半挥发性气体能够进行集中收集处理^[8]。OREOX(oxidation and reduction of oxide fuel)流程则是自1991年韩国原子能研究所(KAERI)加入到美国与加拿大的干法后处理首端工艺的研究后,对AIROX流程进行了一定的改进,氧化温度较前者有明显的提高(最高达1 200 °C)^[10-15]。其目的在于利用压水堆或沸水堆产生的乏燃料,经过DUPIC(direct use of spent PWR fuel in CANDU reactors)循环,制成再生芯块,直接用于CANDU(CANadian deuterium uranium reactor)堆中再次燃烧,以充分提高现有燃料的燃耗。

针对国内在乏燃料首端工艺研究方面刚起步的现状,本工作首先通过制备 UO_2 模拟芯块,在分别考察氧化与还原两种气氛下,温度、气氛和保温时间等对粉化与转化效果的基础上,进一步开展氧化还原循环对 UO_2 模拟芯块和真实天然铀芯块的粉化研究。进而添加多种裂变元素制备模拟乏燃料芯块,探究更高温条件下对半挥发性元素的去除,为建立我国自己的氧化挥发首端工艺提供一定的数据和技术依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GSL-1800X-S 高温管式炉与 4 cm×10 cm 刚玉舟,合肥科晶材料技术有限公司;STA 449F3 同步热重分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;Sartorius BT125D 精密电子天平,精度 0.000 01 g,赛多利斯科学仪器有限公司;5100SVDV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),安捷伦科技有限公司;Bettersize2000 激光粒度仪,丹东百特仪器有限公司;TD-2200 真密度测量仪,北京彼奥德电子技术有限公司;QDM-50 mL 高效球磨机、DY-20 压片机和 MJ-Φ10 普通圆柱形模具,天津市科器高新技术公司。

天然铀芯块和 UO_2 粉末,纯度大于 99%,中核北方核燃料元件有限公司;碘化铯、钼粉、钨粉、铈粉、碲粉、氢氧化铷、氧化硒、以及其它 12 种裂变元素单质或化合物,纯度均大于 99%,阿拉丁试剂有限公司;乙醇,市售分析纯。

1.2 模拟燃料芯块的制备

UO_2 模拟芯块的制备:每次称取 1.0 g UO_2 粉末,加入 MJ-Φ10 圆柱形模具中,在 750 MPa 压强(10 MPa 表压)下进行压制并保压 2 min。将铸造好的 UO_2 芯块生坯退模后置于刚玉舟中(图 1(a)),在 4%(体积分数,下同) H_2 -Ar 气氛下于高温管式炉中煅烧。升温过程的速率均为 5 °C/min,达到 1 700 °C 后保温 6 h,确保 UO_2 重新结晶并形成较大的晶胞。最后在氩气保护下自然降至室温,所得 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 UO_2 模拟芯块表面基本完整,具有显著的金属光泽(图 1(b))。通过真密度测量仪测定该 UO_2 模拟芯块密度为 9.32 g/cm³,是理论密度的 85.0%。

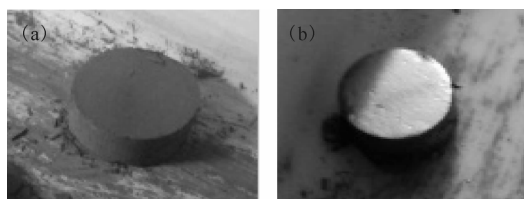


图 1 UO_2 模拟芯块的生坯(a)与产品(b)

Fig. 1 Green body(a) and product(b) of UO_2 simulated pellets

模拟乏燃料芯块的制备:压水堆乏燃料中含有几十种化学元素,其最终组成则取决于燃料的

类型、化学组成、²³⁵U 的初始富集度、中子能谱和燃料的裂变程度(燃耗)^[16]。辐照稳定后氧化物核燃料中的裂变产物化学种态,已经得到一个广泛的研究分析,并可准确分类成四种类型,具体包括:(1) 裂变气体及其它可挥发裂变产物:Kr、Xe、Br、I;(2) 形成金属颗粒的裂变产物:Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te;(3) 形成氧化物颗粒的裂变产物:Rb、Cs、Ba、Zr、Nb、Mo、Te;(4) 与燃料形成固溶体的裂变产物:Sr、Zr、Nb 和稀土元素 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm^[17]。为更接近真实乏燃料的组成,本工作根据我国压水堆(PWR)中 ²³⁵U 初始丰度为 3.2%、燃耗为 33 000 MWd/t(以 U 计)、冷却时间为 10 a 的乏燃料元素组成(ORIGEN 计算结果),选择并准确称量了其中 19 种典型的裂变产物单质或化合物,混合加入至 9.60 g 的 UO_2 基质中,各种添加裂变元素的形态及质量列于表 1。在模拟乏燃料粉末制备过程中,必须在亚微米尺度上均匀地混合,以复制乏燃料的复杂相位微观结构^[18]。首先采用高效球磨机对干粉混合 2 h,然后转至玛瑙研钵,加入无水乙醇将粉料制成浆,研磨 1 h 后,在氩气保护下干燥,得到模

表 1 模拟乏燃料芯块中各种裂变元素含量

Table 1 Contents of fission products in simulated spent fuel pellets

元素	质量比/ (g · t ⁻¹) (以乏燃料计)	添加物的 化学形态	添加物质量/ mg(以 10 g 模拟乏燃料计)
Nd	4.02×10 ³	Nd ₂ O ₃	46.8
Zr	3.62×10 ³	ZrO ₂	49.0
Mo	3.34×10 ³	Mo	33.4
Cs	2.37×10 ³	CsI	46.3
Ce	2.36×10 ³	CeO ₂	28.9
Ru	2.17×10 ³	Ru	21.7
Ba	1.73×10 ³	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	39.8
Pd	1.37×10 ³	PdO	15.7
La	1.22×10 ³	La ₂ O ₃	14.3
Pr	1.11×10 ³	Pr ₂ O ₃	13.0
Sm	8.60×10 ²	Sm ₂ O ₃	9.97
Sr	7.69×10 ²	SrO	9.13
Te	4.83×10 ²	Te	4.83
Rh	4.64×10 ²	Rh	4.64
Y	4.56×10 ²	Y ₂ O ₃	5.79
Rb	3.52×10 ²	RbOH	4.22
Eu	1.30×10 ²	Eu ₂ O ₃	1.50
Gd	1.20×10 ²	Gd ₂ O ₃	1.39
Se	5.63×10 ¹	SeO ₂	0.79

注:²³⁵U 初始丰度为 3.2%、燃耗为 33 000 MWd/t(以 U 计)、冷却时间为 10 a 的 PWR 乏燃料

拟乏燃料粉末备用。铸件与煅烧步骤同 UO_2 模拟芯块的制备一致,最终得到表面有金属光泽的模拟乏燃料芯块,测得其密度为 10.25 g/cm^3 ,是理论密度的 93.5%。

含有单一半挥发裂变元素的 M-UO_2 模拟芯块的制备过程,与模拟乏燃料芯块的制备方法一致,分别仅混合了 Mo 、 Te 、 Ru 、 Se 、 Rh 、 Cs 和 Rb 中的一种元素后,同样在高温还原气氛条件下烧结,得到了相应的七种 M-UO_2 模拟芯块,测得密度均为 $10.10\sim 10.30 \text{ g/cm}^3$ 。

1.3 氧化还原及三次循环实验

氧化与还原的条件实验为:将待处理的 UO_2 模拟芯块及真实天然铀芯块样品置于刚玉舟中,在通有氧化或还原气体的高温管式炉中加热煅烧,到达指定温度后保持一定时间,然后自然降至室温,整个过程均有气体保护。三次氧化还原循环的过程,即恒定氧化与还原步骤的处理条件,按照单次为“先氧化,后还原”的过程,进行三次重复性的氧化还原循环实验,即形成“氧化—还原—氧化—还原—氧化—还原”的粉化处理工艺。

采用激光粒度仪分别对氧化还原条件实验及三次循环实验中每次处理步骤的产品进行粒径测定,平行测量 3 次,数据误差均小于 5%;通过

XRD 分别对样品经氧化与还原步骤后的化学形态进行分析。

1.4 高温挥发实验

将模拟乏燃料芯块或 M-UO_2 模拟芯块,首先在恒定条件下进行三次氧化还原循环处理,形成基质为 UO_2 的混合粉末。然后称取少量置于同步热重分析仪的坩锅中,在空气气氛下预处理为 U_3O_8 形态($450 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h)后,降至室温。然后缓慢加热至 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$,测定其含量与差热变化结果,升温过程的速率均为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品降至室温后,与最初芯块、氧化还原后粉末一起分别用王水溶解,利用 ICP-OES 对 3 种样品中的元素含量进行对比分析,平行检测 3 次,误差小于 3%。

2 结果与讨论

2.1 氧化过程对 UO_2 模拟芯块的影响

乏燃料元件首先在富氧气氛中进行氧化,是决定芯块与包壳能否分离的关键步骤,其中氧化温度对粉化效果的影响尤为重要。鉴于国际上对氧化温度一般仅给出一个较宽的范围,本工作首先选择空气作为氧化气氛,恒定保温时间为 4 h 时,考察了 $300\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 对 UO_2 模拟芯块粉化效果的影响。粒径分析结果示于图 2。如图 2 所示,

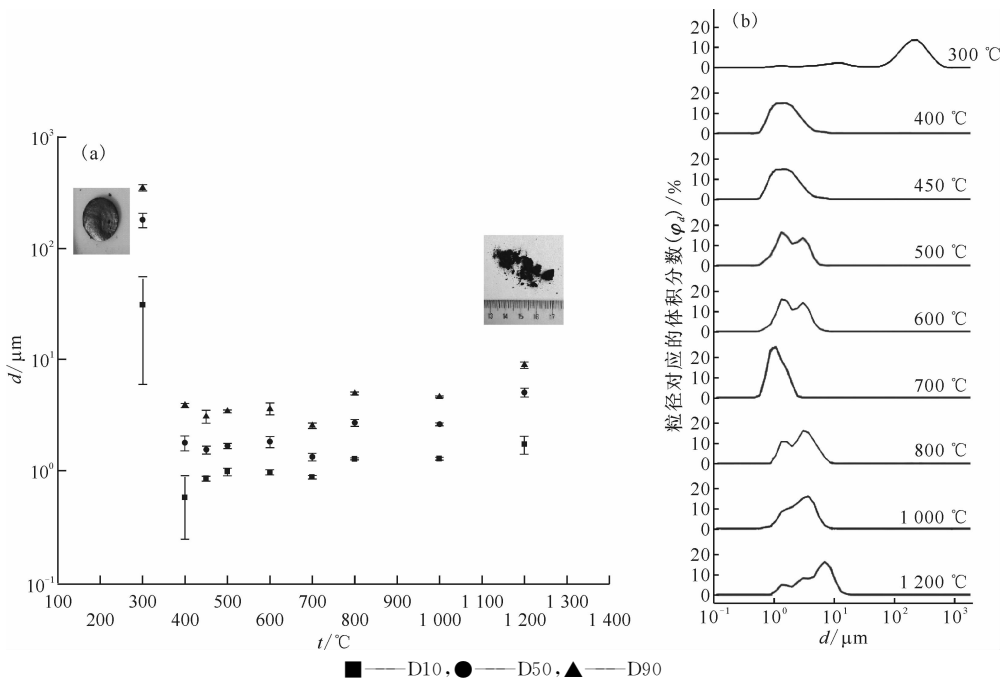


图 2 氧化温度对 D10、D50 与 D90 的影响(a)以及不同氧化温度下的粒径分布(b)

Fig. 2 Effect of oxidation temperature on D10, D50 and D90(a); and particle size distribution under different oxidation temperature(b)

UO₂ 模拟芯块在 200 °C 时完好无裂隙,表明其没有发生氧化反应;300 °C 开始会部分转化,碎裂为较大的颗粒;400~700 °C 时的粉化效果较好,分析 D10 与 D90 显示粒径均主要分布在 1.0~5.0 μm;800 °C 以上生成的粉末则会产生一定的团聚现象,原因是更高温的氧化过程加速了 U₃O₈ 晶体的生长;1 200 °C 时甚至会形成蓬松的块状物,主要是由于粒径小于 10 μm 的颗粒重结晶团聚而成。本课题组已对 1 200 °C 附近高温重结晶过程的机理进行了系统研究,认定其具有应用于乏燃料中稀土元素筛分分离的巨大潜力^[19]。

Kang 等^[20] 认为 UO₂ 芯块在氧化过程进行了两步反应:首先形成了 U₃O₇/U₄O₉ 化合物,使样品体积有轻微的缩小;然后继续转化为密度较

UO₂ 小 23% 的 U₃O₈,从而使样品体积显著增大 36%,达到膨胀粉化的目的。Thomas 等^[21] 也报道 UO₂ 乏燃料在 300 °C 附近温度下,仅持续氧化产生立方晶型的 U₄O₉ 而无 U₃O₈ 生成,当温度超过 450 °C 时,U₄O₉ 则不经过中间体 U₃O₇ 就可直接转化为 U₃O₈。综上所述,温度对 UO₂ 模拟芯块粉化效果的影响十分显著,300 °C 是氧化过程的起始温度,而温度过高产生的重结晶现象则不利于粉末的细化。鉴于 UO₂ 模拟芯块与真实乏燃料芯块之间有一定的差异,后续实验均选择粉化效果较优且节能的 450 °C 作为氧化温度,以保证芯块实现充分粉化(图 3(a))。同时,UO₂ 模拟芯块在该温度的氧化条件下能够完全转化为 U₃O₈,图 3(b)所示 XRD 谱图与文献^[20-22]报道一致。

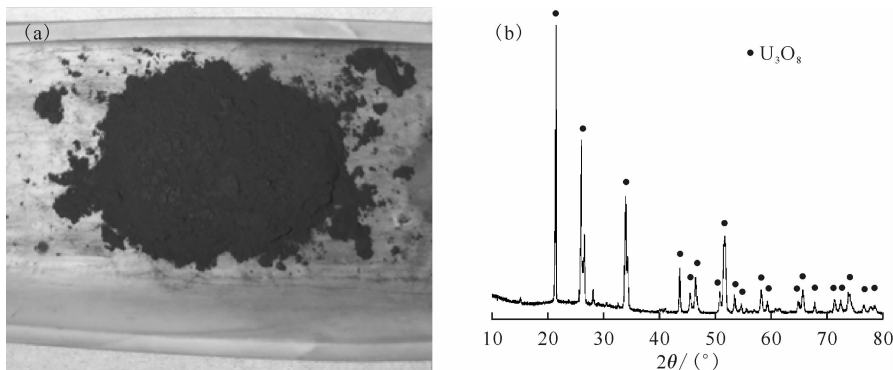


图 3 450 °C 时 UO₂ 模拟芯块的粉化效果(a)与 XRD 谱图(b)

Fig. 3 Pulverization result(a) and XRD spectra(b) of UO₂ simulated pellets at 450 °C

氧化保温时间影响的实验证实,UO₂ 模拟芯块在空气中煅烧至 450 °C、保温 1 h 就可达到理想的粉化效果,不同保温时间粒径分布结果示于图 4(a)。Cobos 等^[22] 研究报道,低燃耗范围乏燃料的氧化过程与单一 UO₂ 芯块一致,仅能观察到 (U, FP)O₂ 到 (U, FP)₃O₈ 一步的转化过程,如果是高燃耗则需经过 (U, FP)₄O₉ 的中间体,其所需的氧化时间必然加长。可见,尽管保温时间延长对自制 UO₂ 模拟芯块粉化的粒径优化不显著,但是考虑到真实芯块及乏燃料处理工艺的实验,为保证完全实现氧化转化的目标,因此均选择 4 h 作为后续氧化过程的保温时间。

此外,改变氧化气氛的组成,对 UO₂ 模拟芯块的粉化结果也有显著的影响,如图 4(b)显示,粒径随 O₂ 含量的上升有所增大。特别是 O₂ 体积分数大于 75% 时,粉化后的 U₃O₈ 颗粒晶体会显著地加速生长。同时可以发现,在空气和 50%

(体积分数,下同)O₂-Ar 气氛下,UO₂ 模拟芯块的粉化结果均较优,为对比分析,将在下文 2.2 节部分的三次氧化还原循环工艺中进一步考察。

2.2 氧化还原循环对 UO₂ 模拟芯块的影响

UO₂ 模拟芯块的氧化样品再还原的过程分别探究了还原温度(600、700、800 °C)、还原时间(2、3、4、5 h)、还原气氛(1%(体积分数,下同)、2%、3%、4% H₂-Ar)的影响。结果显示,仅有温度降低(600 °C)、时间缩短(2 h)和 H₂ 体积分数很少(1%~2%)时,会使还原后的少量粉末呈红棕色(图 5(a))。根据已有文献^[23] 报道分析,这是 UO₂ 粉末中含有非常少量的 UO_{2+x} (0 < x < 0.25) 所导致的。但是经 XRD 分析可确定未被还原的 U₃O₈ 质量分数均小于 3%,谱图结果示于图 5(b)。后续实验均选择 700 °C 下 4% H₂-Ar 气氛中煅烧 4 h 作为还原条件,以保证还原过程充分实现 UO₂ 模拟芯块氧化样品再转换为 UO₂ 的目标。

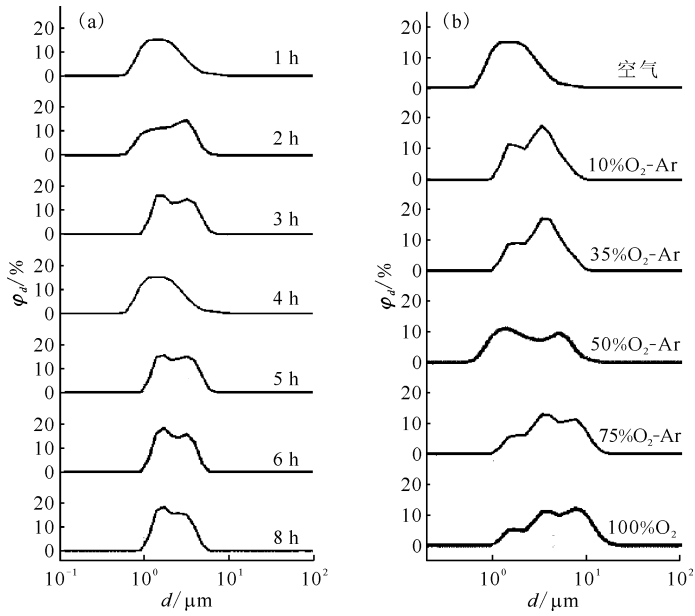


图4 氧化保温时间(a)以及氧化气氛(b)对粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of oxidation holding time(a) and oxidizing atmosphere(b) on particle size distribution

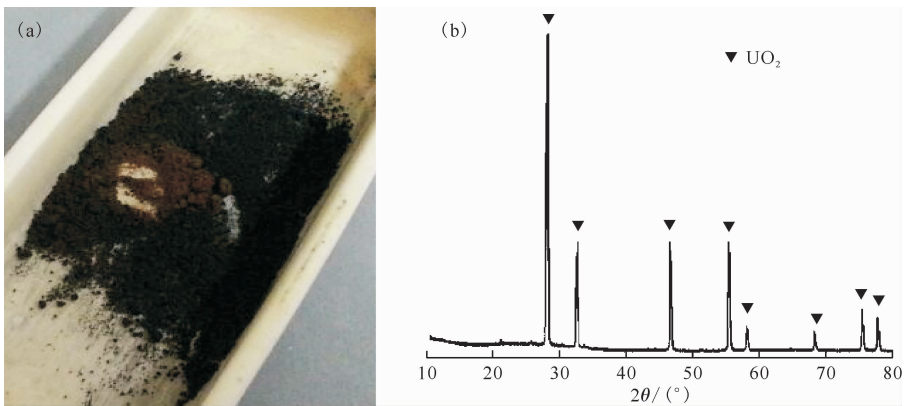


图5 600 °C下 UO_2 模拟芯块氧化样品再还原效果(a)与 XRD 谱图(b)

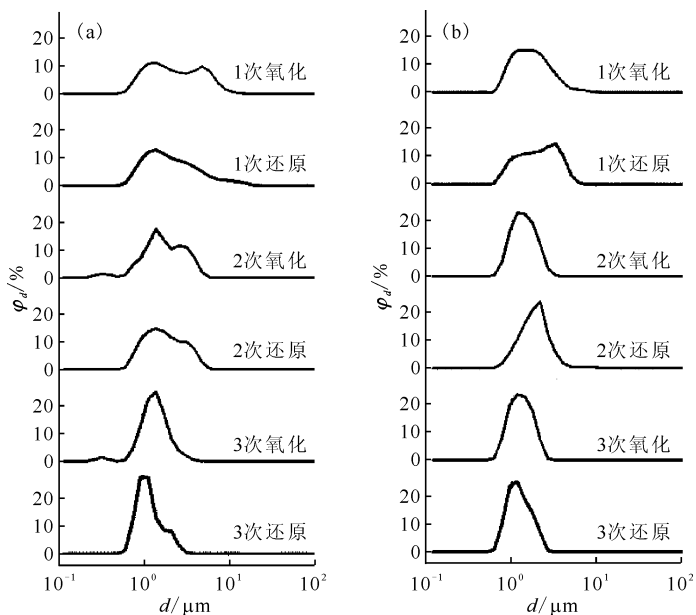
Fig. 5 Reduction result(a) and XRD pattern(b) of oxidized sample for UO_2 simulated pellets at 600 °C

之后,实验分别选择两种氧化气氛(50% O_2 -Ar 与空气)在 450 °C 保温 4 h 的条件,恒定还原工艺(气氛为 4% H_2 -Ar, 700 °C 保温 4 h),对比研究了两种三次氧化还原循环对粉化效果的影响,分析 UO_2 模拟芯块粒径的分布,结果示于图 6。图 6 表明,每次循环中的还原步骤均会使少量颗粒结晶团聚导致粒径增大,而氧化步骤又会使颗粒粒径进一步减小。经过这两种氧化条件不同而还原条件相同的循环过程后,最终得到的 UO_2 模拟芯块粉末粒径均小于 3 μm ,且 XRD 分析结果也显示出每个氧化或还原步骤的化学转化是完全的。同时,对比两种循环过程的粒径分布结果可见,空气气氛条件下的循环工艺略优于 50% O_2 -Ar

气氛的氧化还原工艺,可作为后期研究的主要工艺。且该氧化还原循环工艺的基本条件,与国际上开发的 OREOX 流程大体一致,仅在具体细节及后期目标方面略有不同^[10-11]。

2.3 真实天然铀芯块的粉化与转化

在 UO_2 模拟芯块氧化还原工艺的实验基础上,本工作采用真实天然铀芯块开展了进一步的验证。该芯块的密度测量值为 10.56 g/cm^3 (理论密度的 96.4%)。同样,在氧化条件为空气/450 °C/4 h、还原条件为 4% H_2 -Ar/700 °C/4 h 时,进行了三次氧化还原循环工艺探索,结果证实,真实天然铀芯块也能够实现很好的粉化效果(图 7(a))。并且图 7(b)中的粒径分布结果显示,



(a) 氧化:50%O₂-Ar、450 °C保温 4 h,还原:4% H₂-Ar、700 °C保温 4 h;(b) 氧化:空气、450 °C保温 4 h,还原:4% H₂-Ar、700 °C保温 4 h

图 6 UO₂ 模拟芯块的氧化还原循环粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of oxidation and reduction cycle for UO₂ simulated pellets

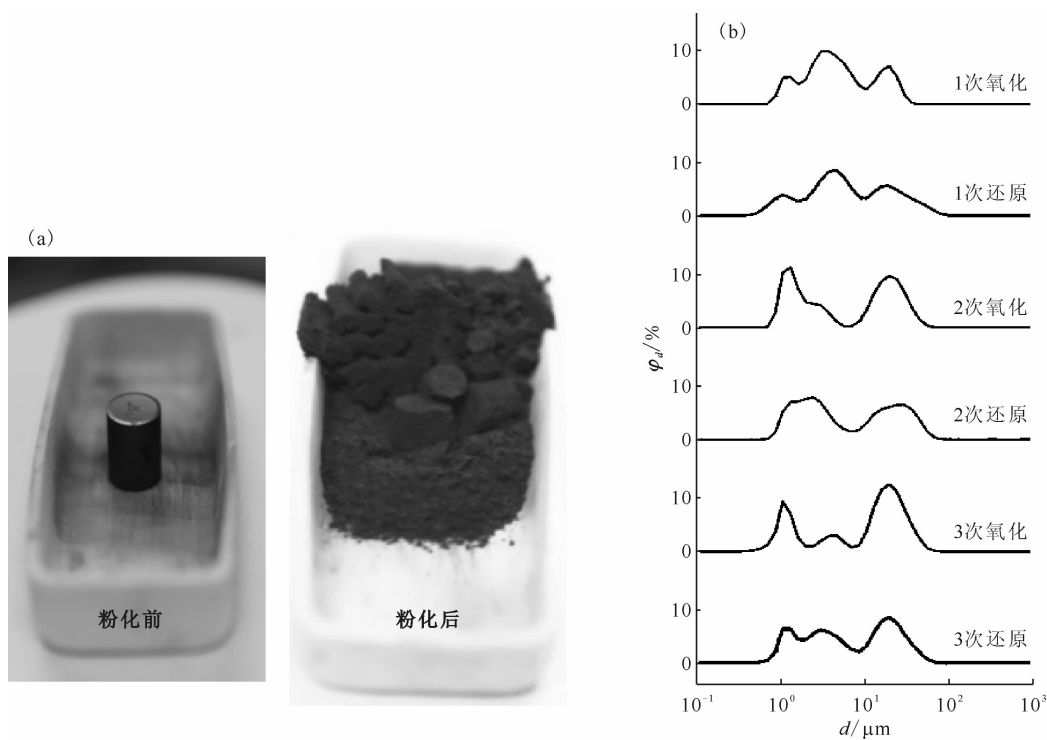


图 7 真实天然铀芯块的粉化效果(a)及粒径分布(b)

Fig. 7 Pulverization result(a) and particle size distribution(b) of real natural uranium pellets

每次转化后的粒径均在 1~30 μm 的范围内。对比自制 UO₂ 模拟芯块在图 6 中的粒径分布趋势,可见氧化过程同样使真实芯块显著粉化,且粒径逐步变小,而还原过程也存在一定的团聚现象。

通过 XRD 分析对每个循环步骤进行验证可知,对于真实天然铀芯块,U₃O₈ 和 UO₂ 两种氧化物的相互转化在该工艺条件下可以完全进行。韩国 OREOX 流程的相关文献^[15]报道的 UO₂ 模拟芯

块及乏燃料在氧化还原循环过程中,粉化后的平均粒径在 5~15 μm 范围内,其变化趋势与本职工作自制的 UO_2 模拟芯块及天然铀芯块结果一致,但具体的粒径分布没有报道。

由于自制 UO_2 模拟芯块与购买的真实天然铀芯块,在材料和铸件煅烧工艺上都有一定的不同,进而导致两种芯块的密度有较大差异,真实天然铀芯块的结晶密实度显著高于自制 UO_2 模拟芯块。同时, UO_2 模拟芯块或者模拟乏燃料的制备过程,也会显著影响其后期的粉化粒径分布。对比分析可见,真实天然铀芯块粉化后在 20 μm 附近出现了一定程度的粒径分布,但整体变化而言与自制 UO_2 模拟芯块粒径分布的影响趋势完全一致。说明该工艺能够实现真实天然铀芯块的充分粉化及后期燃料元件去包壳的要求,且对下一步开展真实乏燃料的首端处理具有重要的参考价值。

2.4 高温挥发对裂变产物挥发去除的影响

由于燃料元件在反应堆中裂变的过程会产生一定的挥发气体,且大部分分布于芯块裂隙与包壳管的内壁之间,如 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{85}Kr 、 ^{129}I 和 Xe 等。ARIOX的相关研究已经证实,较低温度的氧化还原循环能够破除乏燃料包壳,以实现对挥发性气体的有效去除,并且也设计了相应的选择性捕集装置^[8]。本实验过程虽然无法添加挥发性元素来制备更加近似的模拟乏燃料芯块,但是考虑到挥发性元素去除过程对芯块微观结构和粒径的影响,因此也首先进行了三次氧化还原循环处理工艺(氧化条件为空气/450 $^{\circ}\text{C}$ /4 h,还原条件为4% H_2 -Ar/700 $^{\circ}\text{C}$ /4 h),然后在同一个煅烧设备中紧接着进行更高温的半挥发元素去除实验。利用同步热重分析仪可以对这一更高温的挥发过程进行质量检测,分析结果示于图8。具体为:对氧化还原处理后的模拟乏燃料先预处理为 U_3O_8 形态,然后进行差热分析,显示室温至700 $^{\circ}\text{C}$ 时整个体系均为放热过程,且样品质量在500~1100 $^{\circ}\text{C}$ 有所增加,通过热力学理论分析认为是由裂变子体的氧化转化造成的。1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上体系转变为吸热过程,特别是1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下有明显的质量降低,可充分说明有一定质量的元素发生了挥发去除。经过ICP-OES对初始芯块、氧化还原后粉末和热重高温处理后样品进行对比分析,初步认定其中Mo、Te、Ru、Se、Rh、Cs和Rb等七种元素的含量发生了不同程度的改变。

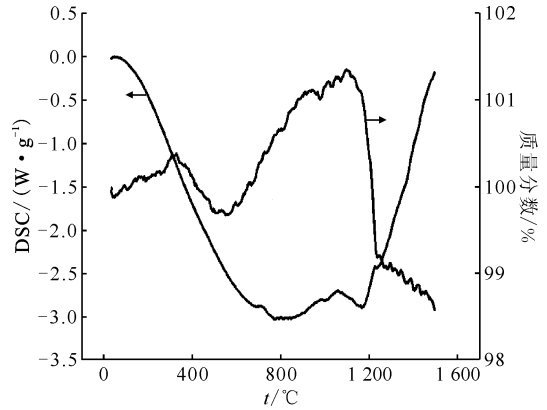


图8 经氧化还原处理后模拟乏燃料在更高温条件下的热重分析结果

Fig. 8 Higher temperatures thermogravimetric analysis of simulated spent fuel treated after oxidation and reduction cycle

为了对半挥发元素去除率进行准确定量,实验对前述七种单一元素M- UO_2 模拟芯块也做了同样的处理,即将氧化还原循环与1200 $^{\circ}\text{C}$ 下保温4 h的高温挥发技术结合,共同组成一个完整的乏燃料氧化挥发首端工艺。实验结果显示,Se在氧化还原过程就已经全部挥发剔除,原因是其氧化物 SeO_2 在300 $^{\circ}\text{C}$ 附近具有显著的升华现象。Mo和Te的含量变化主要发生在1100~1200 $^{\circ}\text{C}$,因为所形成的半挥发物 MoO_3 和 TeO_2 的沸点均在1200 $^{\circ}\text{C}$ 左右。Ru虽然在高温下易被氧化为挥发性的 RuO_4 (沸点为101 $^{\circ}\text{C}$),但是当温度低于500 $^{\circ}\text{C}$ 时,气态 RuO_4 又会部分分解为高沸点的 RuO_2 ,所以其主要的挥发过程也是在温度高于1100 $^{\circ}\text{C}$ 时发生的^[24]。ICP-OES检测结果显示,整个氧化挥发首端工艺,对上述七种半挥发元素的总去除率列于表2。如表2所示,其中Mo、Te、Se和Ru等元素的去除率均超过85%,说明可避免该类裂变子体对乏燃料后处理主流工艺的干扰。对比韩国先进氧化挥发法在500~1200 $^{\circ}\text{C}$ 下的去除率^[14,25],发现本工作对Mo、Te和Ru的挥发去除效果均有一定的提高。对于本工作中挥发率较低的三种元素,分析其原因并提出下一步的解决方案如下:尽管 Cs_2O 的沸点为1280 $^{\circ}\text{C}$,但是由于它能够与基质U在氧化气氛下生成一定量的铯酸铀化合物,因而大大影响了它挥发去除率的提高^[24,26]。相关研究报道Cs的去除应该在更高温,甚至是煅烧制备再生燃料芯块的条件下进行,也可以添加一定的水蒸气

表2 模拟乏燃料中七种半挥发性元素的去除率
Table 2 Removal rates of seven semi-volatile elements in simulated spent fuel

元素	去除率/%		元素	去除率/%	
	本工作	韩国工艺 ^[14,25]		本工作	韩国工艺 ^[14,25]
Mo	96.4	61.7	Cs	29.1	98
Te	86.7	53.3	Rh	<5.0	82.7
Ru	99.0	97.6	Rb	<5.0	96
Se	100	-			

注:本工作与韩国工艺在芯块的制备方法和粉化处理过程方面均略有不同,但挥发去除的最高温度相同,均为1 200 ℃

或者臭氧以提高挥发效率^[8,24]。Rh的氧化物RhO₂在1 000~2 000 ℃下的饱和蒸气压极低,因而挥发去除的可能性并不大^[24]。此外,目前仍然未见Rb挥发去除机理的相关报道,对其在韩国工艺中的去除率有待进一步研究验证。

3 结论

基于国内乏燃料元件的特征以及后处理主流程的要求,首次提出了氧化还原循环与高温挥发相结合的氧化挥发首端工艺,研究得到以下结论:

(1) 以实验室制备的UO₂模拟芯块为基础材料,考察了氧化与还原气氛下,温度、气体组成和时间对粉化与转化的影响,进而对比开展了氧化还原循环对UO₂模拟芯块和真实天然铀芯块的粉化研究,首次系统地展示了该干法工艺的粒径分布,初步证实UO₂燃料粉化的最优工艺条件为:三次氧化(空气/450 ℃/4 h)与还原(4% H₂-Ar/700 ℃/4 h)的循环流程;

(2) 添加多种裂变元素制备的模拟乏燃料芯块,在氧化还原循环流程与更高温工艺(1 200 ℃)相结合的技术条件下,能够有效挥发去除Mo、Te、Se和Ru等半挥发元素,去除率均超过85%。该过程可避免半挥发元素对乏燃料后处理主流程工艺的干扰,为探索建立我国首个完整的乏燃料氧化挥发首端工艺奠定了良好的基础。

参考文献:

[1] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展战略的一些思考[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(1): 1-10.
[2] 张生栋, 严叔衡. 乏燃料后处理湿法工艺技术基础研究发展现状[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 266-275.
[3] 李辉波, 何辉, 叶国安, 等. 高温氧化挥发法: 一种先进乏燃料后处理的首端工艺技术[J]. 原子能科学技

术, 2015, 49(5): 780-786.

[4] Peakall K A, Antill J E. Oxidation of uranium dioxide in air at 350-1 000 ℃ [J]. J Nucl Mater, 1960, 2: 194-195.
[5] Stone J. Voloxidation studies with UO₂ reactor fuels[R]. Du Pont de Nemours(ED) and Co., 1980.
[6] Goode J. Voloxidation: removal of volatile fission products from spent LMFBR fuels[R]. Tennessee, US: OAK Ridge National Lab., 1973.
[7] Beznosyuk V, Galkin B Y, Kolyadin A, et al. Combined processing scheme of WWER-1000 spent nuclear fuel 1: thermochemical breaking-up of fuel claddings and voloxidation of fuel[J]. Radiochem, 2007, 49 (4): 380-385.
[8] Majumdar D, Jahshan S, Allison C, et al. Recycling of nuclear spent fuel with AIROX processing[R]. Idaho Falls, US: USDOE Idaho Field Office, 1992.
[9] Goode J H. Voloxidation-removal of volatile fission products from spent LMFBR fuels[R]. US: Atomic Energy Commission, 1973.
[10] Park G. KAERI: overview of DUPIC project[R]. China: Chinese Academy of Sciences, 2015.
[11] Feinroth H, Abbott D G, Kunze J. Dry recycle of light water reactor spent nuclear fuel[C]. 7th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, 1999.
[12] Park J J, Shin J, Park G, et al. An advanced voloxidation process at KAERI[J]. Proc. Global, Paris, France, 2009: 9161.
[13] Park J J, Lee J, Park G. Development of advanced voloxidation process for treatment of spent fuel[R]. Korea: Korea Atomic Energy Research Institute, 2010.
[14] Park J J. Evaluation of the effects of advanced voloxidation process on pyroprocessing: TR-3622[R]. Korea: Korea Atomic Energy Research Institute, 2008.

- [15] Park G I, Lee J W, Lee D Y, et al. Thermo-chemical characteristics of powder fabricated by oxidation of spent PWR fuel[J]. *Int J Chem Mol Engin*, 2010, 4(11): 703-706.
- [16] Ewing R C. Long-term storage of spent nuclear fuel[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(3): 252-257.
- [17] Kleykamp H. The chemical state of the fission products in oxide fuels[J]. *J Nucl Mater*, 1985, 131(2-3): 221-246.
- [18] Lucuta P, Verrall R, Matzke H, et al. Microstructural features of SIMFUEL-simulated high-burnup UO_2 -based nuclear fuel[J]. *J Nucl Mater*, 1991, 178(1): 48-60.
- [19] Fan F L, Tan C M, Wang J R, et al. Study on the phase separation behavior of (U, Nd) $_3\text{O}_8$ powder by high temperature oxidation[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 320(1): 235-243.
- [20] Kang K H, Na S H, Song K C, et al. Oxidation behavior of the simulated fuel with dissolved fission products in air at 573-873 K[J]. *Thermochim Acta*, 2007, 455(1): 129-133.
- [21] Thomas L E, Einziger R E, Buchanan H C. Effect of fission products on air-oxidation of LWR spent fuel[J]. *J Nucl Mater*, 1993, 201: 310-319.
- [22] Cobos J, Papaioannou D, Spino J, et al. Phase characterisation of simulated high burn-up UO_2 fuel[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271-273: 610-615.
- [23] Elorrieta J M, Bonales L J, Rodríguez-Villagra N, et al. A detailed Raman and X-ray study of UO_{2+x} oxides and related structure transitions[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(40): 28209-28216.
- [24] Westphal B R, Bateman K J, Lind R P, et al. Fission product removal from spent oxide fuel by head-end processing[C]. GLOBAL 2005, Idaho National Laboratory, 2005: 345.
- [25] Westphal B R, Bateman K J, Morgan C D, et al. Effect of process variables during the head-end treatment of spent oxide fuel[J]. *Nucl Technol*, 2008, 162(2): 153-157.
- [26] Bose O K, Sundaresan M, Tangri R P, et al. Some thermochemical studies of cesium uranate, molybdate and chromate[J]. *J Nucl Mater*, 1985, 130: 122-125.