

УДК 544.3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ВВЭР

© 2023 г. О. Н. Будин^{a, *}, И. В. Кузнецов^a, М. Ю. Каленова^a,
С. А. Красилов^{b, c}, А. С. Щепин^a

^aВедущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия

^bИнститут металлургии Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

^cУральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: o.n.budin@gmail.com

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 20.11.2022 г.

На радиохимическом заводе ФГУП “ПО “Маяк” в процессе переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются около 170 т/год металлических радиоактивных отходов (МРАО), преимущественно представленных фрагментами конструктивных материалов (КМ) оболочек ТВЭЛов, содержащих остаточные количества радионуклидов после растворения топлива, и отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС), отправляемых на складирование. Достичь компактизации и дезактивации МРАО возможно способом, основанном на шлаковом переплаве в индукционной печи с холодным тиглем. Для установления распределения актинидов и продуктов деления (ПД) проведено термодинамическое моделирование процесса шлакового переплава КМ оболочек ТВЭЛов и ОТВС реакторной установки ВВЭР-1000 и экспериментальная верификация полученных данных. Показано наиболее вероятное распределение актинидов и ПД по продуктам плавки. Большая часть кюрия и америция концентрируются в металле – 99 и 94 мас. % соответственно. Максимальное извлечение урана в шлаковую фазу в виде диоксида UO_2 составляет до 40 мас. %. Распределение плутония в интервале температур 1500–2000°C по шлаковой (в виде оксидов PuO и $PuO_{1,61}$) и металлической фазам происходит практически в равном соотношении. Установлено, что в составе газоаerosольного потока, представленного ПД, преобладает до 99.78 мас. % цезия, содержание европия и америция составляет 0.05 и 0.17 мас. % соответственно.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, шлаковый переплав, оболочки ТВЭЛов, флюс, плутоний, уран

DOI: 10.31857/S0235010623020020, EDN: MFIEUV

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива на радиохимических производствах РФ приводит к накоплению МРАО, отнесенных ко 2-му классу, обусловленному наведенной активностью и содержанием следовых количеств топливных материалов (остаточного растворителя/промывочного раствора, загрязняющего поверхность, и ПД, диффундирующих в толщу металла) [1–5]. На площадке ФГУП “ПО “Маяк” существующая практика обращения с ними подразумевает пересыпание противопожарным наполнителем в массовом соотношении 3 : 1 и складирование навалом [5]. Хранение материалов с нефиксированным загрязнением создает угрозу выхода радионук-

Таблица 1. Содержание актинидов и ПД в оболочках ТВЭЛов

Элемент	Форма нахождения	Содержание, мкг/г оболочек	Содержание, % от массы оболочек
U	U ₃ O ₈	180	0.02
Pu	PuO ₂	7	$7.78 \cdot 10^{-4}$
Am	AmO ₂	0.3	$3.33 \cdot 10^{-5}$
Cm	Cm ₂ O ₃	0.044	$4.89 \cdot 10^{-6}$
Cs	Cs ₂ O	6.2	$6.89 \cdot 10^{-4}$
Eu	Eu ₂ O ₃	0.014	$1.56 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2. Составы имитаторов МРАО

Состав	Массовое соотношение	Описание МРАО
№ 1	93.3% Э110– 6.7% нержавеющая сталь	КМ ТВЭЛов (состав, имитирующий смесь фрагментов оболочек ТВЭЛов с фиксирующими пружинами)
№ 2	82.2% Э110– 17.8% нержавеющая сталь	КМ ОТВС (состав, имитирующий смесь фрагментов центральной части, головки и хвостовика ОТВС ВВЭР-1000)

лидов в окружающую среду, а избыточный объем некондиционированного продукта ведет к неэффективному использованию существующих хранилищ.

Кандидатным способом переработки МРАО является шлаковый переплав в индукционной печи с холодным тиглем (ИПХТ), обеспечивающий максимальную степень компактизации, минимизацию вторичных радиоактивных отходов (РАО) в виде отработанных тигельных материалов, изложниц и прочих, возможность возвращения и повторного использования актинидов и ПД, извлекаемых в шлак [6–9]. При этом оставшаяся часть делящихся материалов, содержащихся в хрупких поверхностных оксидных пленках толщиной до 100 мкм, восстанавливается, равномерно распределяется и фиксируется в устойчивой металлической матрице [10].

В настоящей работе проведено исследование распределения актинидов и ПД по продуктам плавки с использованием термодинамического (ТД) моделирования в зависимости от состава металлической фракции и температуры процесса с последующей экспериментальной верификацией части расчетных данных.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Объектом исследований являлись оболочки ТВЭЛов ОТВС ВВЭР-1000 блока № 1 Балаковской АЭС с выгоранием 47.28 ГВт · сут/тU. Удельные содержания актинидов и ПД, полученных в 2021 г. специалистами АО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина” в рамках реализации проекта Единого отраслевого тематического плана Госкорпорации “Росатом”, и принятых в качестве исходных данных для ТД моделирования, представлены в табл. 1.

По данным [11] и результатам анализа номенклатуры, образующихся МРАО при разборке ОТВС ВВЭР-1000, определены соотношения КМ, представленных нержавеющей сталью и циркониевым сплавом Э110 (табл. 2). Использование смеси фрагментов различного состава позволяет снизить температуру образующегося расплава.

Основной маркой нержавеющей стали, используемой при производстве тепловыделяющей сборки ВВЭР, является 08X18H10T либо 12X18H10T [11]. В качестве ме-

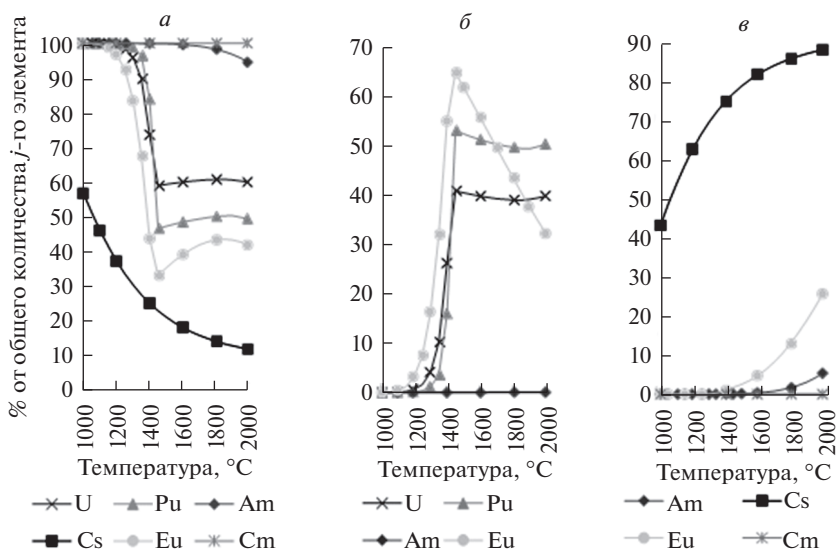


Рис. 1. Распределение актинидов и ПД при взаимодействии сплава состава № 1 и оксидного флюса, мас. %: $19.5\text{CaO}-2.5\text{MgO}-78\text{Al}_2\text{O}_3$. (а) Металлическая фаза; (б) шлаковая фаза; (в) газовая фаза.

таллической фазы при ТД расчетах принята марка нержавеющей стали 12Х18Н10Т, что обусловлено наличием соответствующих характеристик в базах данных.

В качестве флюса рассмотрена оксидная композиция состава, мас. %: $19.5\text{CaO}-2.5\text{MgO}-78\text{Al}_2\text{O}_3$, не содержащая соединений кремния и бора, преимуществом которой является возможность гидрометаллургического извлечения актинидов, возвращаемых в ядерный топливный цикл [12].

Исследование распределения элементов по продуктам плавки при ТД моделирования взаимодействия КМ оболочек ТВЭЛов и ОТВС с флюсом выполнялось с использованием программы HSC-6.1 [13]. Работа программы основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса [12, 15] исследуемой замкнутой системы и позволяет рассчитать равновесный состав продуктов взаимодействия в многокомпонентных системах. Для проведения расчетов в программе используется простейшая модель идеальных растворов, где выполняется закон Рауля и коэффициент активности равен 1. В расчетах приняты следующие условия: масса сплава – 100 кг, исследуемый интервал температур 1000–2000°C, массовое соотношение металла к флюсу – 10 : 1. Интервал температур является наиболее интересным в части исследования вероятного протекания твердофазных и жидкофазных процессов. Верхняя граница обусловлена необходимостью расплавления флюса и его перегрева на 200–300°C выше температуры плавления. Учитывая сродство циркония к кислороду, принято, что процесс осуществляется в атмосфере 100% аргона при атмосферном давлении.

Результаты ТД моделирования распределения актинидов и ПД при взаимодействии металлической садки с флюсом представлены на рис. 1 и 2.

Установлено, что уран частично должен извлекаться в шлак (38–40 мас. %) вне зависимости от состава металлической фазы в виде UO_2 , а также образовывать соединения с фосфором (компонент стали 12Х18Н10Т) – UP , UP_2 , U_3P_4 , разлагающиеся при температурах свыше 1500°C.

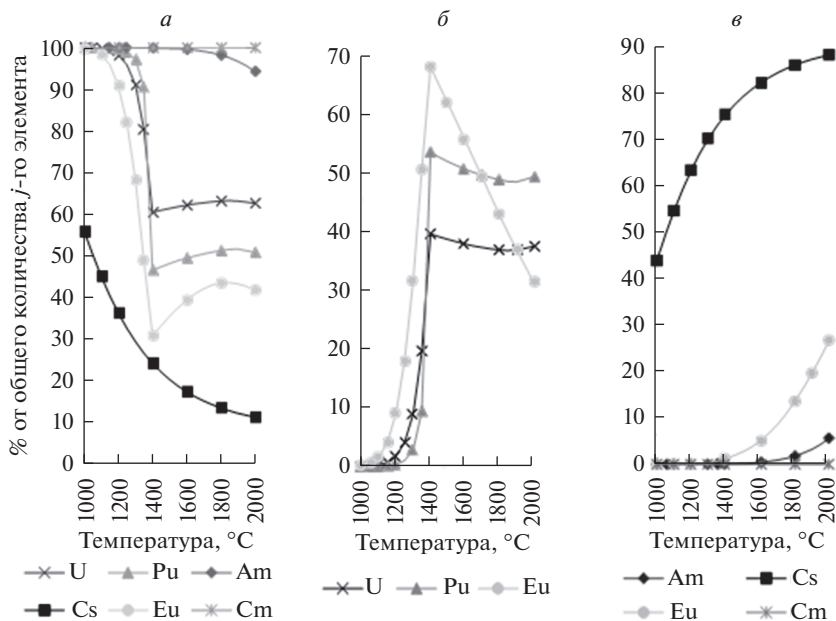


Рис. 2. Распределение актинидов и ПД при взаимодействии сплава состава № 2 и оксидного флюса, мас. %: 19.5CaO–2.5MgO–78Al₂O₃. (а) Металлическая фаза; (б) шлаковая фаза; (в) газовая фаза.

Плутоний распределяется по шлаковой и металлической фазам практически в равном соотношении в интервале температур 1500–2000°C. При плавлении КМ ТВЭЛов и ОТВС извлечение плутония может происходить в виде оксидов PuO и PuO_{1.61}.

Америций претерпевает “металлизацию” и частично может возгоняться в элементарном виде (до 6 мас. % при 2000°C) вне зависимости от состава металлической фазы, и менее 0.05 мас. % переходить в шлак как AmO₂ и Am₂O₃. Аналогичное поведение наблюдается и для цезия, однако этому элементу свойственны большие упругости паров в тех же условиях. При 2000°C цезий до 89 мас. % переходит в газовую фазу, до 12 мас. % – в металлическую.

Поведение европия и кюрия практически идентично для обоих сплавов. До 40 мас. % европия распределяется в металлической фазе, около 32 мас. % ассимилируется шлаком как монооксид EuO, до 25.7 мас. % переходит в газовую фазу в элементарном виде. Кюрий полностью “металлизируется” и в шлак не извлекается, частично переходя в газообразное состояние (не более 0.02 мас. %).

При анализе состава газовой фазы установлено, что основным компонентом является цезий (около 99.78 мас. %), что закономерно вследствие относительно высокой упругости паров этого элемента [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная верификация проводилась при изучении взаимодействия имитаторов МРАО с флюсующей композицией в вакуумной печи “Вега-31” (ООО “ЭВТ”, Россия). Фрагменты сплавов заданного состава, полученных в инертной атмосфере на лабораторной электродуговой печи 5SA (Centorr Vacuum Industries, США), флюс и U₃O₈ загружались в тигли объемом 10 см³ из оксида циркония, модифицированного

Таблица 3. Распределение урана в образцах, полученных в ходе эксперимента

Металлическая садка	Распределение урана, мас. %		
	в шлаке	в металле	потери
82.8% Э110–17.2% 12X18N10T	37.33	62.66	0.01
93.3% Э110–6.7% 12X18N10T	36.11	64.87	0.02

Y_2O_3 . Радионуклидная составляющая эксперимента представлена только U_3O_8 , что обусловлено крайне низким (менее $10^{-4}\%$ от массы металла) содержанием остальных актинидов и ПД, находящегося ниже предела обнаружения аналитических приборов. Количество материалов в каждом из экспериментов составляло: сплава 5–6 г; флюса – 10% от массы металла; U_3O_8 – 0.02% от массы металла. Процесс осуществлялся в атмосфере аргона высокой чистоты при температуре 1900°C и изотермической выдержке 60 мин. Скорость нагрева печи 15°C/мин. Заданная продолжительность обусловлена установлением равновесных содержаний радионуклидов в шлаке и металле [15–18]. Снижение температуры с 1900°C до комнатной осуществлялось в свободном режиме с отключенными нагревателями.

Элементный состав флюсов и шлаков исследовался на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PERFORM'X Sequential X-Ray (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Содержание урана в металле определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре 700-ES (Agilent, Австралия).

На основе результатов элементного анализа проб рассчитывалось распределение урана по продуктам плавки (табл. 3), приведенное к 100 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам ТД моделирования вне зависимости от состава металлической фракции и температуры, поведение актинидов и ПД в процессе переплава практически идентичное. Из полученных данных следует, что большая часть актинидов (более 50 мас. %) в процессе переплава МРАО с оксидным флюсом концентрируется в металле. Переход актинидов и ПД в продукты переплава возможен в результате их взаимодействия с компонентами сплава Э110 (цирконий) и стали 12X18N10T (кремний, фосфор, углерод). В прямом направлении для интервала температур 1000–2000°C [13] возможно протекание реакций (табл. 4), характеризующихся отрицательными значениями энергии Гиббса.

Как видно из табл. 4, “металлизация” америция возможна через восстановление AmO_2 углеродом (11), (12), с учетом промежуточных стадий (13), (14). Аналогично может протекать восстановление кюрия (15), (16) и европия (17)–(20). Однако, более вероятно металлотермическое восстановление перечисленных металлов при взаимодействии их оксидов с цирконием (21)–(26), содержание которого в металлических отходах оболочек ТВЭЛов около 90 мас. % (табл. 2 и 3). Поэтому логично допустить вероятность протекания таких металлотермических реакций в процессе переплава, как для изначально присутствующих изотопов-загрязнителей (актинидов и некоторых продуктов деления), так и вносимых извне, образующихся при переработке ОЯТ РУ других компонентов (благородные металлы, Tc, Se, Te и др.).

Таким образом, на основе результатов ТД расчетов проведена предварительная оценка гипотетического распределения ПД и ДМ между фазами. Так как конкретные величины энергии Гиббса указывают лишь на возможность протекания реакций и никак не отражают скорости их протекания. Для подтверждения частично установлен-

Таблица 4. Реакции, характеризующиеся отрицательным значением энергии Гиббса

№	Реакция	Температурный интервал возможного протекания реакций, °С	Значение изменения энергии Гиббса при $T = 1900^{\circ}\text{C}$ (2000°C), кДж/моль
1	$\text{U}_3\text{O}_8 + 4\text{Zr} = 3\text{U} + 4\text{ZrO}_2$	1000–2000	–641.9
2	$\text{PuO}_2 + \text{Zr} = \text{Pu} + \text{ZrO}_2$	1000–2000	–43.6
3	$\text{U}_3\text{O}_8 + 8\text{C} = 3\text{U} + 8\text{CO}(\text{r})$	1800–2000	–253.0
4	$\text{U}_3\text{O}_8 + 5\text{C} = 3\text{UO} + 5\text{CO}(\text{r})$	1500–2000	–357.9
5	$\text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{C} = 3\text{UO}_2 + 2\text{CO}(\text{r})$	1000–2000	–503.7
6	$2\text{Cs}_2\text{O} = 4\text{Cs}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$	1700–2000	–112.1
7	$5\text{Cs}_2\text{O} + 2\text{P} = 10\text{Cs}(\text{r}) + \text{P}_2\text{O}_5$	1000–2000	–838.6
8	$2\text{Cs}_2\text{O} + \text{P} = 4\text{Cs}(\text{r}) + \text{PO}_2$	1800–2000	–61.1
9	$\text{Cs}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cs}(\text{r}) + \text{CO}(\text{r})$	1000–2000	–356.2
10	$\text{PuO}_2 + \text{C} = \text{PuO} + \text{CO}(\text{r})$	1800–2000	–18.3
11	$\text{AmO}_2 + 2\text{C} = \text{Am}(\text{r}) + 2\text{CO}(\text{r})$	1900–2000	–7.7
12	$\text{AmO}_2 + 2\text{C} = \text{Am} + 2\text{CO}(\text{r})$	1900–2000	–25.3
13	$2\text{AmO}_2 + \text{C} = \text{Am}_2\text{O}_3 + \text{CO}(\text{r})$	1000–2000	–246.7
14	$4\text{AmO}_2 + \text{C} = 2\text{Am}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2(\text{r})$	1000–2000	–288.9
15	$\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cm} + 3\text{CO}(\text{r})$	1800–2000	–135.2
16	$\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} = 2\text{Cm} + 3\text{SiO}(\text{r})$	1900–2000	–23.5
17	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{EuO} + \text{CO}(\text{r})$	1700–2000	–45.5
18	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Eu}(\text{r}) + 3\text{CO}(\text{r})$	2000	(–20.7)
19	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 2\text{EuO} + \text{SiO}(\text{r})$	1900–2000	–8.3
20	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 4\text{EuO} + \text{SiO}_2$	1500–2000	–8.2
21	$\text{AmO}_2 + \text{Zr} = \text{Am} + \text{ZrO}_2$	100–2000	–122.5
22	$\text{AmO}_2 + \text{Zr} = \text{Am}(\text{r}) + \text{ZrO}_2$	800–2000	–104.9
23	$2\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Cm} + 3\text{ZrO}_2$	600–2000	–562.1
24	$2\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Cm}(\text{r}) + 3\text{ZrO}_2$	1900–2000	–45.7
25	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Eu} + 3\text{ZrO}_2$	100–2000	–105.2
26	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Eu}(\text{r}) + 3\text{ZrO}_2$	1400–2000	–196.8

ного взаимодействия ПД и ДМ со шлаком и сталью проведена их экспериментальная проверка. Выявление кинетических параметров вышеуказанных реакций затруднено в связи с крайне низким содержанием большинства радионуклидов в составе металлических оболочек ТВЭЛов.

Однако, сопоставляя экспериментальные значения распределения урана и результаты моделирования, можно заключить, что верификация ТД модели свидетельствует о согласии расчетных и экспериментальных данных и позволяет предположить, что распределение актинидов и ПД по металлической, шлаковой и газовой фазам описывается достаточно достоверно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги нашего исследования, можно сделать вывод, что применение оксидного флюса в процессе переплава позволяет дезактивировать МРАО. Перспективным

направлением исследований, с точки зрения возможности наиболее полного извлечения актинидов и ПД за один технологический цикл, является выбор составов флюсов, не требующих значительных разработок в области их переработки. В дополнение интересным предметом исследования является емкость шлака по актинидам и ПД. Результаты подобного изыскания будут способствовать выбору подхода к использованию шлака: непосредственная переработка после переплава, либо многократное его использование после корректировки состава в качестве флюса до насыщения и потери рафинирующей способности с последующим извлечением актинидов и ценных ПД. Следует отметить, что несмотря на выбор концепции переработки, преимуществом процесса шлакового переплава является максимально возможное снижение объема МРАО, радиационной и экологической опасностей даже в случае учета объема вторичных твердых радиоактивных отходов и форм отверждения шлака.

Работа выполнена в рамках проекта ЕОТП – ТЦПМ-263 Госкорпорации “Росатом” (НИОКР “Разработка технологии обращения с циркониевыми оболочками ТВЭЛов, образующимися при переработке ОЯТ ВВЭР”). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Е.М. Жилиной и младшим научным сотрудникам Т.В. Осинкиной и А.С. Русских лаборатории редких тугоплавких металлов Института металлургии УрО РАН за их вклад в выполнение исследований в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piro M.H.A. (ed.). *Advances in Nuclear Fuel Chemistry*. Woodhead Publishing, 2020.
2. Кашеев В.А., Шадрин А.Ю., Рыкованов Г.Н., Дырда Н.Д., Макеева И.Р., Хмельницкий Д.В., Алексеев П.Н. Объем радиоактивных отходов от переработки облученного ядерного топлива ВВЭР-1000 и варианты фракционирования // *Атомная энергия*. 2019. **127**. № 2. С. 82–87.
3. Kang K.H., Lee C.H., Jeon M.K., Han S.Y., Park G.I., Hwang S.-M. Characterization of cladding hull wastes from used nuclear fuels // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. **60**. № 2B. P. 1199–1203.
4. Park G.I., Jeon M.K., Choi J.-H., Lee K.-R., Han S.Y., Kim I.T., Cho Y.-Z., Park H.-S. Recent progress in waste treatment technology for pyroprocessing at KAERI // *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology (JNFCWT)*. 2019. **17**. № 3. P. 279–298.
5. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Смелова Т.В., Сунцов Д.Ю., Шестоперов И.Н. Изучение процесса индукционно-шлаковой переплавки металлических ВАО от переработки ОЯТ в “холодном тигле” // *Тезисы докладов. Тринадцатый Международный Уральский Семинар. “Радиационная физика металлов и сплавов”*. Кыштым, 2019. С. 53.
6. Кашеев В.А., Смелова Т.В., Мусатов Н.Д., Шестопёров И.Н., Сунцов Д.Ю., Тучкова А.И., Арсеенков Л.В. Оценка возможности извлечения делящихся материалов из конструкционных материалов ТВЭЛов при переработке СНУП ОЯТ // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*. 2016. № 4. С. 35–47.
7. Готовчиков В.Т., Борзунов А.И., Середенко В.А. и др. Способ пирометаллургической переработки отходов, отработавших материалов и изделий. Дата публикации 2001.08.27. Патент РФ RU2172787.
8. Каленова М.Ю., Кузнецов И.В., Щепин А.С. и др. Кондиционирование конструкционных материалов облученных ТВС методом индукционно-шлакового переплава в холодном тигле // *Атомная энергия*. 2018. **124**. № 5. С. 273–278.
9. Каленова М.Ю., Кузнецов И.В., Щепин А.С. Технология очистки конструкционных материалов ТВЭЛов методом индукционно-шлакового переплава в холодном тигле. текущее состояние и перспективы разработки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2017. **89**. № 2. С. 71–80.
10. Бычков С.И., Жирников Д.В., Алексеенко В.Н., Мацеля В.И. Регенерация металлических радиоактивных отходов радиохимических производств для целей повторного использования металлов и сплавов // *Радиоактивные отходы*. 2021. № 2. С. 33–38.
11. Шмелев Драгунов Ю.Г., Денисов В.П., Васильченко И.Н. Активные зоны ВВЭР для атомных станций М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004.
12. Каленова М.Ю., Дмитриева А.В., Кузнецов И.В. и др., Очистка конструкционных материалов отработавших тепловыделяющих сборок от актинидных загрязнителей методом индукционно-шлаковой переплавки в холодном тигле // *Тонкие химические технологии*. 2016. **11**. № 6. С. 83–90.

13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
14. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Термодинамика испарения оксидов. РАН, Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. М.: URSS, 2008. С. 474.
15. Лосяцкий А.Ф., Ганза Н.А., Рождественский В.В. и др. Способ переработки металлических отходов, содержащих радионуклиды. Дата публикации 2000.11.20. Патент РФ RU 2 159 473.
16. Константинов Е.А., Кижнеров Л.В., Кораблев Н.А. и др. Способ обработки металлических отходов, загрязненных радионуклидами. Дата публикации 2001.06.10. Патент РФ RU 2 168 780.
17. Голубев А.А., Гудим Ю.А. Способ переработки металлических радиоактивных отходов и агрегат для его осуществления. Дата публикации 2009.01.09. Патент РФ RU 2 345 141.
18. Петров Г.А., Суворов И.С., Соболев И.А. и др. Способ дезактивации радиоактивных металлических отходов. Дата публикации 2004.06.27. Патент РФ RU 2 231 843.

DISTRIBUTION OF RADIOACTIVE ELEMENTS DURING SLAG REMELTING OF STRUCTURAL MATERIALS OF VVER FUEL ELEMENT SHELLS

O. N. Budin¹, I. V. Kuznetsov¹, M. Y. Kalenova¹, S. A. Krasikov^{2, 3}, A. S. Shchepin¹

¹*Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia*

²*Institute of Metallurgy Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

At the radiochemical plant of FSUE "PO "Mayak" in the process of processing spent nuclear fuel (SNF), about 170 tons/year of metal radioactive waste (MRW) are formed, mainly represented by fuel element shells structural materials (SM) containing residual amounts of radionuclides after fuel dissolution, and spent fuel assemblies (SFAS) sent to storage. It is possible to achieve compaction and decontamination of MRW by a method based on slag remelting in an induction furnace with a cold crucible. In order to establish the distribution of actinides and fission products (FP), thermodynamic slag remelting process modeling of the VVER-1000 reactor plant SM fuel rods shells and SFAS, experimental data obtained verification were carried out. The most probable distribution of actinides and FP by melting products is shown. Most of the curium and americium are concentrated in the metal – 99 and 94 wt %, respectively. The maximum extraction of uranium into the slag phase in the form of UO₂ dioxide is up to 40 wt %. The distribution of plutonium in the temperature range of 1500–2000°C over the slag (in the form of PuO and PuO_{1.61} oxides) and metal phases occurs in almost equal proportions. It has been established that up to 99.78 wt % cesium, the content of europium and americium is 0.05 and 0.17 wt %, respectively.

Keywords: thermodynamic modeling, slag remelting, fuel cladding, flux, plutonium, uranium

REFERENCES

1. Piro M.H.A. (ed.). Advances in Nuclear Fuel Chemistry. Woodhead Publishing, 2020.
2. Kashcheyev V.A., Shadrin A.YU., Rykovanov G.N., Dyrda N.D., Makeyeva I.R., Khmel'nikskiy D.V., Alekseyev P.N. Ob'yem radioaktivnykh otkhodov ot pererabotki obluchennogo yadernogo topliva VVER-1000 i varianty fraktsionirovaniya [The volume of radioactive waste from the processing of irradiated nuclear fuel VVER-1000 and fractionation options] // Atomnaya energiya. 2019. **127**. № 2. P. 82–87. [In Russian].
3. Kang K.H., Lee C.H., Jeon M.K., Han S.Y., Park G.I., Hwang S.-M. Characterization of cladding hull wastes from used nuclear fuels // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. **60**. № 2B. P. 1199–1203.
4. Park G.I. Jeon M.K., Choi J.-H., Lee K.-R., Han S.Y., Kim I.T., Cho Y.-Z., Park H.-S. Recent progress in waste treatment technology for pyroprocessing at KAERI // J.f Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology (JNFCWT). 2019. **17**. № 3. P. 279–298.
5. Kozlov P.V., Remizov M.B., Smelova T.V., Suntsov D.Yu., Shestoporov I.N. Izucheniye protsessa induktsionno-shlakovoy pereplavki metallicheskikh VAO ot pererabotki OYAT v "kholodnom tige" [study of the process of induction-slag remelting of metal HLW from spent nuclear fuel processing in a "cold crucible"] // Tezisy dokladov. Trinadtsatyy Mezhdunarodnyy Ural'skiy Seminar. "Radiatsionnaya fizika metallov i splavov". Kyshtym, 2019. S. 53. [In Russian].
6. Kashcheyev V. A. Smelova T.V., Musatov N.D., Shestoporov I.N., Suntsov D.YU., Tuchkova A.I., Arsenyev L.V. Otsenka vozmozhnosti izvlecheniya delyashchikhnya materialov iz konstruktsion-

- nykh materialov TVELov pri pererabotke SNUP OYAT [Evaluation of the possibility of extracting fissile materials from the structural materials of fuel rods during the processing of SNUP SNF] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Materialovedeniye i novyye materialy. 2016. № 4. P. 35–47. [In Russian].
7. Gotovchikov V.T., Borzunov A.I., Seredenko V.A. i dr. Sposob pirometallurgicheskoy pererabotki otkhodov, otrabotavshikh materialov i izdeliy [Method of pyrometallurgical processing of waste, spent materials and products]. Publication date 2001.08.27. Patent RF RU2172787. [In Russian].
 8. Kalenova M.Yu., Kuznetsov I.V., Shchepin A.S. i dr. Konditsionirovaniye konstruksionnykh materialov obluhenykh TVS metodom induktsionno-shlakovogo pereplava v kholodnom tigle [Conditioning of structural materials of irradiated fuel assemblies by induction-slag remelting in a cold crucible] // Atomnaya energiya. 2018. **124**. № 5. P. 273–278. [In Russian].
 9. Kalenova M.Yu., Kuznetsov I.V., Shchepin A.S. Tekhnologiya ochistki konstruksionnykh materialov TVELov metodom induktsionno-shlakovogo pereplava v kholodnom tigle. tekushcheye sostoyaniye i perspektiva razrabotki [Technology of purification of structural materials of fuel rods by induction-slag remelting in a cold crucible. current state and development prospects] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy. 2017. **89**. № 2. P. 71–80. [In Russian].
 10. Bychkov S.I., Zhirnikov D.V., Alekseyenko V.N., Matselya V.I. Regeneratsiya metallicheskhkh radioaktivnykh otkhodov radiokhimicheskikh proizvodstv dlya tseley povtornogo ispol'zovaniya metallov i splavov [Regeneration of metallic radioactive wastes of radiochemical industries for the purposes of reuse of metals and alloys] // Radioaktivnyye otkhody. 2021. № 2. P. 33–38. [In Russian].
 11. Shmelev Dragunov Yu.G., Denisov V.P., Vasil'chenko I.N. Aktivnyye zony VVER dlya atomnykh stantsiy [VVER cores for nuclear power plants]. M.: IKTS "Akademkniga", 2004. [In Russian].
 12. Kalenova M.Yu., Dmitriyeva A.V., Kuznetsov I.V. i dr. Ochistka konstruksionnykh materialov otrabotavshikh teplovydelyayushchikh sborok ot aktinidnykh zagryazniteley metodom induktsionno-shlakovoy pereplavki v kholodnom tigle [Purification of structural materials from spent fuel assemblies from actinide pollutants by induction-slag remelting in a cold crucible] // Tonkiye khimicheskkiye tekhnologii. 2016. **11**. № 6. P. 83–90. [In Russian].
 13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
 14. Kazenas Ye.K., Tsvetkov Yu.V. Termodinamika ispareniya oksidov [Thermodynamics of Oxide Evaporation]. RAN, In-t metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baykova. M.: URSS, 2008. P. 474. [In Russian].
 15. Lositskiy A.F., Ganza N.A., Rozhdestvenskiy V.V. i dr. Sposob pererabotki metallicheskhkh otkhodov, sodержashchikh radionuklidy [Method for processing metal waste containing radionuclides]. Publication date 2000.11.20. Patent RF RU 2 159473. [In Russian].
 16. Konstantinov Ye.A., Kizhnerov L.V., Korablev N.A. i dr. Sposob obrabotki metallicheskhkh otkhodov, zagryaznennykh radionuklidami [Method for processing metal waste contaminated with radionuclides]. Publication date 2001.06.10. Patent RF RU 2 168780. [In Russian].
 17. Golubev A.A., Gudim YU.A. Sposob pererabotki metallicheskhkh radioaktivnykh otkhodov i agregat dlya yego osushchestvleniya [method for processing metal radioactive waste and a unit for its implementation]. Publication date 2009.01.09. Patent RF RU 2345141. [In Russian].
 18. Petrov G.A., Suvorov I.S., Sobolev I.A. i dr. Sposob dezaktivatsii radioaktivnykh metallicheskhkh otkhodov [Method for decontamination of radioactive metal waste]. Publication date 2004.06.27. Patent RF RU 2231843. [In Russian].