

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ

© 2021 г. В. А. Давыдов, Ю. А. Похитонов*

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28
*e-mail: ypokh@khlopin.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020, после доработки 06.03.2020, принята к публикации 06.04.2020

Изучено электрохимическое растворение (деструкция) циркония и сплава циркония (оболочек твэлов) в азотнокислых растворах. Определены зависимости скорости растворения от концентрации азотной кислоты, температуры и состава электролита. Максимальная скорость растворения образцов наблюдается в разбавленной азотной кислоте при повышенных температурах. Проанализированы поверхностная оксидная пленка на образцах и осадки, образующиеся во время растворения. Предложено использовать продукты деструкции циркониевых оболочек твэлов для синтеза матричных материалов и иммобилизации продуктов деления, образующихся в отработанном топливе АЭС.

Ключевые слова: оболочки твэлов, цирконий, циркониевая керамика, электрохимическое растворение.

DOI: 10.31857/S0033831121050051

ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов отходов, образующихся при переработке облученного топлива АЭС, являются оболочки твэлов, которые остаются в аппарате после растворения топлива. Наиболее распространенным способом изоляции оболочек твэлов отработанного топлива является их цементирование и захоронение в металлических контейнерах [1, 2]. Вместе с оболочками на захоронение поступают и нерастворимые остатки в количестве 0.1–0.5% от массы топлива.

Вследствие высокой стоимости материала оболочек (цирконий) неоднократно появлялись предложения по его возврату для повторного использования. Так, например, для рецикла циркония предлагалось использовать иодирование [3]. На первом этапе цирконий реагирует с элементарным иодом при 300–500°C с образованием летучего ZrI_4 , который затем разлагается при температуре выше 1100°C.

Однако высокая удельная активность оболочек и химическая устойчивость циркония не позволяют предложить процесс переработки, который стал бы

экономически оправданным. Использование таких реагентов, как плавиковая кислота, едва ли возможно в промышленном масштабе вследствие трудностей при выборе материалов оборудования на узле растворения и при переработке образующихся отходов. Вместе с тем, извлечение и использование «оболочечного циркония» позволит значительно сократить объем отходов высокоактивных отходов, нуждающихся в глубинном геологическом захоронении.

В настоящей работе исследовано электрохимическое растворение (разрушение) оболочек твэлов в азотнокислых растворах. Успешное решение поставленной задачи дает возможность в будущем использовать цирконий, выделенный из оболочек, на стадии отверждения высокоактивных отходов путем иммобилизации в матрицу на основе диоксида циркония или других соединений, отличающихся высокой химической устойчивостью [4, 5]. В этом случае не требуется очистка циркония от радионуклидов, поскольку все операции проводятся одновременно с утилизацией других отходов. Отметим, что при такой постановке задачи отпадает и необходимость в специальных хранилищах для оболочек и узла их цементирования.

Таблица 1. Результаты электрохимического растворения образцов металлического циркония в азотной кислоте

Условия эксперимента					Убыль массы образца ΔP , мг	Масса осадка P_o , мг	Скорость разрушения образца K , мг/(см ² ·ч)
Концентрация кислоты, моль/л	T , °C	Перемешивание	U , В, min/max	I , mA			
8.3	21 ± 2	–	180/180	200–60	181	274	11.3
8.0	54 ± 5	–	178/180	350–70	313	355	19.6
	51 ± 2	+		50–14	2.7	11.4	0.17
	88 ± 3	–	175/180	250–50	613	795	38.3
3.0	20 ± 1	+		70–20	131	64	8.2
	56 ± 4	–	177/180	600–260	892	1113	55.6
	49 ± 2	+		200–87	324	302	20.3
	70 ± 2	–	178/180	600–200	498	603	31.2
	86 ± 2	–	175/180	450–200	768	617	48
1.1	86 ± 2	+		250–125	349	666	21.8
	22 ± 3	–	180/180	70–40	118	84	7.4
	25 ± 4	+		50–20	108	68	6.8
	56 ± 4	–	177/180	500–260	680	806	42.5
	50 ± 2	+		200–100	324	317	20.3
	70 ± 3	–	173/180	155–75	792	920	49.5
	91 ± 2	–	173/179	250–75	1047	1280	65.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В состав установки для исследования электрохимического растворения циркония и оболочек входили следующие узлы: стабилизированный источник электропитания, термостат, система барботажа, электрохимические ячейки, магнитная мешалка и контрольно-измерительные приборы. Площадь поверхности образцов металлического циркония (анодов) составляла 4 см², объем раствора в ячейке – 40 мл. Нерабочие поверхности анодов (по границе раздела водный раствор/воздух) покрывали защитным перхлорвиниловым лаком.

Уже на первом этапе исследований возникли проблемы, связанные с воспроизводимостью результатов в параллельных опытах. Поэтому все образцы перед началом работы проходили одинаковую обработку (шлифование и оксидирование в растворе K₂Cr₂O₇).

В первых сериях экспериментов использовали плоские электроды из циркония. Было установлено, что разрушения при низких напряжениях (5–25 В) не происходит. Причина отрицательного результа-

та заключается в наличии плотной оксидной пленки на поверхности образцов, которая препятствует прохождению тока при низких значениях потенциала. Результаты анализа показали, что после пассивации образцов толщина оксидной пленки плоских электродов составляет от 200 ± 10 до 800 ± 200 нм.

При увеличении напряжения до 180 В скорость разрушения (K) в растворах азотной кислоты (1–8 моль/л) становится существенной, и абсолютные значения достигли величины 70 мг/(см²·ч). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Концентрация кислоты мало влияет на скорость процесса при 20°C. При повышенной температуре процесс замедляется с ростом концентрации кислоты, что можно объяснить образованием более плотных оксидных пленок на поверхности циркония.

В табл. 1 приведены результаты параллельных экспериментов (с перемешиванием раствора и без перемешивания). Обращает на себя внимание большой разброс полученных данных, что, по нашему мнению, обусловлено несколькими причинами. Во-первых, не удается обеспечить одинаковые начальные условия, несмотря на предварительное ок-

Таблица 2. Результаты анализа состава окисной пленки на поверхности циркониевых электродов и состав шлама, образующегося при растворении

Концентрация кислоты, моль/л	T, °C	Состав окисной пленки, %			Состав шлама, %		
		ZrO ₂ тетрагональный	ZrO ₂ моноклинный	Zr мет.	ZrO ₂ тетрагональный	ZrO ₂ моноклинный	Zr мет.
1	20	15	30	55	90	–	10
3	20				80	–	20
3	90	30	70	–	–	–	–
8	90	30	70	–	80	20	–

сидирование. Другой причиной может быть изменение сопротивления раствора в приповерхностном слое вследствие разложения кислоты и изменения объема раствора в ячейке за счет испарения.

С помощью рентгенофазового анализа был определен состав окисной пленки, образующейся на поверхности образцов, после электрохимического растворения при разной кислотности. Одновременно был проведен анализ шлама, полученного после растворения образцов в азотной кислоте. Результаты представлены в табл. 2.

В следующей серии экспериментов в качестве электролитов были использованы растворы азотной кислоты и нитрата кальция (табл. 3). Максимальные скорости разрушения были достигнуты в случае использования в качестве электролита раствора 1 моль/л нитрата кальция в 1 моль/л HNO₃. При увеличении концентрации азотной кислоты до 8 моль/л скорость разрушения значительно ниже, чем в 1 моль/л HNO₃, и мало зависит от температуры.

Причина увеличения скорости разрушения циркония, вероятно, связана с образованием цирконата кальция, который по своим свойствам отличается от оксида циркония (плотности ZrO₂ и CaZrO₃ 5.73 и 4.78 г/см³ соответственно.) Происходит своего рода «разрыхление» поверхностного оксидного слоя, что и приводит к росту скорости растворения образца. В присутствии в растворе кальция на рентгенограммах отмечено появление линий, относящихся к кубическим формам диоксида циркония, цирконату кальция, а также CaO, Ca(OH)₂ и CaCO₃. Максимальный выход кубического диоксида циркония наблюдался в растворе Ca(NO₃)₂ без HNO₃.

Образование кубической модификации оксида циркония при описанных условиях является неожиданным, и с большими оговорками можно только

высказать предположение, что это связано с электрохимическим процессом, протекающим на поверхности. При увеличении концентрации кислоты до 8 моль/л фазы цирконата не образуется, и полученные результаты не отличаются от данных, полученных для азотной кислоты без нитрата кальция.

Необходимо отметить, что во многих экспериментах не удавалось поддерживать постоянными параметры по току и напряжению и наблюдался значительный разброс полученных данных для параллельных опытов. Нарушение хода процесса обусловлено особенностями электрохимического растворения циркония. Строго говоря, рассматриваемый процесс следует называть электрохимической деструкцией (разрушением), а не растворением.

Высокая химическая устойчивость металлического циркония обусловлена образованием на поверхности оксидной пленки. Попытки удалить защитный оксидный слой не дают заметного эффекта именно вследствие высокой активности металла, приводящей к образованию новых оксидных слоев, поэтому оценить вклад собственно электрохимического процесса растворения достаточно трудно.

Определенная информация может быть получена, если рассчитать скорость растворения по убыли массы образца в единицу времени, отнесенной к величине тока, т.е. оценить выход по току (M_i) для различных условий эксперимента. Полученные значения выхода по току для плоских электродов приведены в табл. 3.

Следует подчеркнуть, что в данном случае величина выхода по току достаточно формальная, но, тем не менее, она позволяет оценить необходимые параметры и производительность при проектировании оборудования.

С учетом полученных результатов механизм электрохимического растворения (разрушения)

Таблица 3. Результаты электрохимического растворения образцов металлического циркония в азотной кислоте

Состав электролита, моль/л		$T, ^\circ\text{C}$	Переме- шивание	Напряже- ние $U, \text{В},$ min/max	Убыль массы, $\Delta P, \text{мг}$	Концентра- ция $Zr, \text{г/л}$	Выход по току $M_p, \text{г/(А}\cdot\text{ч)}$
$[\text{HNO}_3]$	$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$						
1.1		56 ± 4	–	177/180	680	0.5	0.65
		50 ± 2	+		324	0.2	0.70
3.1		56 ± 4	–	175/180	892	0.7	0.73
		49 ± 2	+		324	0.3	0.75
8.0		54 ± 5	–	178/180	313	0.3	0.66
		51 ± 2	+		2.7	0.05	0.04
1.0	1.0	50 ± 2	–	140/142	237	0.1	0.35
		50 ± 2	+		207	0.1	0.90
1.0	1.0	83 ± 7	–	136/141	775	0.8	0.72
		81 ± 9	+		534	0.5	0.61
8.0	1.0	55 ± 9	–	140/145	468	0.2	0.93
		65 ± 16	+		1390	0.4	0.54
8.0	1.0	88 ± 3	–	140/143	566	0.1	0.88
		88 ± 3	+		407	0.2	0.70

циркония в азотной кислоте можно представить в следующем виде.

Пробой окисной пленки приводит к электрохимическому окислению поверхности с одновременным образованием нового оксидного слоя. Поверхностный оксидный слой играет роль своеобразного конденсатора, и при его пробое происходят резкие скачки напряжения и тока. Поэтому растворение не происходит при низких значениях потенциала, при которых пробой окисного слоя невозможен. Убыль массы образца в основном обусловлена разрушением поверхности и образованием достаточно крупных фрагментов шлама, в состав которого помимо гидроксида циркония входят и частицы металла.

После пробоя оксидной пленки происходит частичное растворение фрагментов поверхности образца, и в этом случае концентрация циркония составляет 0.1–0.9 г/л. В нейтральных электролитах разрушение образца связано с образованием цирконата кальция, что подтверждается результатами анализа шлама.

В данном случае не удается реализовать электрохимический процесс растворения (анодное окисление), как, например, в случае нержавеющей стали.

В следующих сериях экспериментов были проведены эксперименты по электрохимическому растворению оболочек твэлов. Эксперименты с образцами оболочек твэлов ВВЭР проводили на той же

установке по аналогичной методике. Использованные образцы никакой обработке перед началом эксперимента не подвергали. В электрическую схему было добавлено стабилизирующее устройство, которое позволило в значительной мере сгладить зависимость ток–напряжение. Ток поддерживали постоянным (100 мА), и суммарный заряд в отдельном опыте составил 0.2 А·ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

В экспериментах на переменном токе в качестве второго электрода использовали такой же образец оболочки. Соответственно, при расчете скорости учитывали убыль массы двух образцов и их площади суммировали. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Полученные значения скорости разрушения, как и в опытах с плоскими электродами, сильно зависят от температуры. С ростом температуры от комнатной до 90°C скорость растворения растет примерно в 3 раза, достигая значений ~30 мг/(см²·ч).

Обращает на себя внимание тот факт, что значения напряжения в опытах с трубчатыми электродами оказались ниже по сравнению с плоскими образцами. Во всех экспериментах на переменном токе скорость разрушения оказалась ниже по сравнению с аналогичными условиями (состав раствора, температура) на постоянном токе (табл. 4).

Таблица 4. Результаты экспериментов по электрохимическому растворению оболочек твэлов ВВЭР на постоянном токе

Условия эксперимента			Изменение напряжений		K , мг/(см ² ·ч)	M_i , г/(А·ч)
Состав электролита	T , °С	перемешивание	$U_{\text{нач}}$, В	$U_{\text{кон}}$, В		
Ca(NO ₃) ₂ 1.0, HNO ₃ 1.0 моль/л	23 ± 2	–	140	146	13.3	0.31
	22 ± 2	+	136	140	12.9	0.30
	52 ± 6	–	137	82	22.7	0.52
	52 ± 4	+	130	123	12.5	0.29
	86 ± 2	–	80	82	27.8	0.64
	87 ± 1	+	110 (20)	5	33.5	0.77
Ca(NO ₃) ₂ 1.0 моль/л	25 ± 2	–	140	130	10.1	0.23
	25 ± 1	+	150 (130)	155	5.7	0.13
	50 ± 1	–	130	135	12.2	0.28
	49 ± 1	+	133	60	3.7	0.08
	84 ± 2	–	136	118	29.7	0.68
	88 ± 1	+	140	108	27.3	0.63

Данное заключение справедливо и в отношении величины выхода по току (M_i). Следует отметить, что приведенные в табл. 5 параметры тока и напряжения являются среднеквадратичными значениями, которые регистрировались приборами во время опыта.

Во время проведения экспериментов на переменном токе отмечены случаи, когда два электрода (одинаковые по размеру образцы трубок) вели себя совершенно по-разному.

Наблюдалась явная асимметрия в изменении их массы. Образцы отличались и по своему внешнему виду. При этом один из образцов сохранял первоначальный цвет, а второй покрывался плотным слоем оксидной пленки белого цвета.

Единственным объяснением обнаруженного явления может быть разница в состоянии поверхности образцов в начале эксперимента. Неодинаковые условия протекания тока через оксидную пленку, вероятно, приводят к усилению различий в структуре оксидного слоя на одном из образцов. В этом случае возможно наличие эффекта выпрямления тока и процесс растворения протекает только на одном образце, в то время как другой не разрушается.

Приведенные рассуждения еще раз подчеркивают всю сложность процесса и наличие ряда условий, которые трудно поддаются контролю и в конечном счете являются причиной значительного разброса результатов, который наблюдался на протяжении всей работы.

Увеличение величины выхода по току может быть достигнуто при добавлении в раствор фторид-ионов (табл. 5). При этом отмечено образование мелкодисперсных осадков, которые не удавалось отделить от раствора даже на центрифуге. Скорость растворения оказалась сопоставимой с величинами, полученными в растворах нитрата кальция. Вероятно, в этом случае убыль массы образца определяется именно электрохимическим процессом, а не реакцией с фторид-ионами. Контрольные эксперименты без наложения тока на образцы показали, что скорость растворения в растворе 1 моль/л HNO₃–0.1 моль/л NaF не превышает 0.03–0.05 мг/(см²·ч).

Таким образом, электрохимическое растворение (деструкция) циркониевых оболочек может быть реализовано в азотнокислых средах, предпочтительно в разбавленных растворах и в присутствии нитрата кальция. Вполне очевидно, что реализация предложенного процесса дает возможность отказаться от создания специальных хранилищ для оболочек твэлов. Вместе с тем, возникает проблема утилизации образующихся растворов (и осадков), полученных при разрушении оболочек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что механизм электрохимического разрушения достаточно сложный, и можно только сформулировать некоторые особенности процесса. Основным препятстви-

Таблица 5. Результаты экспериментов по электрохимическому растворению оболочек твэлов ВВЭР на переменном токе (ток 100 мА)

Условия эксперимента					K, мг/(см ² ·ч)	M _p , г/(А·ч)
Состав электролита	T, °C	Перемешивание	U _{нач} , В	U _{кон} , В		
HNO ₃ 0.1 моль/л	86 ± 3	–	30	42	8.7	0.40
	87 ± 2	+	70	46	7.9	0.36
HNO ₃ 0.5 моль/л	84 ± 4	–	140	54	27.2	0.65
	82 ± 5	+	145	86	31.2	0.75
HNO ₃ 1.0 моль/л	22 ± 1	–	105	107	12.3	0.56
	22 ± 1	+	115	125	12.1	0.55
HNO ₃ 3.0 моль/л	22 ± 1	–	113	115	11.5	0.53
	22 ± 1	+	100	100	11.5	0.53
Ca(NO ₃) ₂ 1.0, HNO ₃ 1.0 моль/л	22 ± 1	–	84	105	13.1	0.6
	22 ± 1	+	105	110	15.5	0.71
Ca(NO ₃) ₂ 0.25 моль/л	89 ± 1	–	56	145	9.8	0.45
	89 ± 3	+	60	84	10.1	0.46
Ca(NO ₃) ₂ 1.0 моль/л*	22 ± 1	–	90	103	12.1	0.55
	22 ± 1	+	90	92	14.1	0.64
HNO ₃ 0.1, NaF 0.05 моль/л	83 ± 4	–	50(9)	11	8.7	0.40
	84 ± 2	+	10	60	10.9	0.50
HNO ₃ 0.5, NaF 0.1 моль/л	83 ± 3	–	5.6(59)	7.2	32.9	0.79
	84 ± 3	+	5.4(180)	5.2	26.4	0.63
HNO ₃ 1, NaF 0.1 моль/л ^a	22 ± 2	–	55(130)	60	30.8	0.73
	22 ± 2	+	45(170)	120	23.3	0.55
	86 ± 3	–	4.9	4.8	35.4	0.85
	88 ± 2	+	4.7(7)	5.2	33.7	0.81

^a Очень мелкий осадок, не отделяется на центрифуге.

ем на пути прямого анодного растворения является образование плотных слоев оксидной пленки на поверхности циркония. Указанное обстоятельство приводит к необходимости наложения достаточно высоких потенциалов (более 100 В) и является причиной неустойчивости режима (резкие броски тока, искрение). Тем не менее, процесс электрохимического растворения (деструкции) циркониевых оболочек может быть реализован в азотнокислых средах, предпочтительно в разбавленных растворах и в присутствии нитратов кальция. Скорость растворения увеличивается с ростом температуры и достигает 40–70 мг/(см²·ч) при 900°С. Выход по току при этом составляет 0.6–0.7 г/(А·ч).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Management of Cladding Hulls and Fuel Hardware: Tech. Rep. Ser. N 258. Vienna: IAEA, 1985.
2. Blanc E., Pommier A., Poncelet F.J., Hodin P. Spent nuclear fuel cladding management: The La Hague Reprocessing Plant experience // Proc. Global'2003 Int. Conf. New Orleans, LA, Nov. 2003.
3. Kinoshita H., Kuramoto K., Uno M., Yamanaka S., Mitamura H., Banba T. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 608. P. 393–398.
4. Burakov B.E., Anderson E.B. Crystalline ceramics development for the immobilization of actinide waste in Russia // Proc. Int. Conf. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ASME'2001. Bruges, Belgium, 2001.