

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВОВЛЕЧЕНИЯ ТОРИЯ В ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

В.С. Наумов

*ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии
и агроэкологии»,
249032, г. Обнинск, Киевское шоссе, 109 км*



Применение тория в сочетании с плутонием решает в атомной энергетике проблему снижения накопления долгоживущих трансплутониевых нуклидов. Наряду с этим существующий урановый топливный цикл (УТЦ) имеет такой недостаток, как низкая защищенность от несанкционированного использования ядерных материалов. Ториевый топливный цикл (ТнТЦ) не имеет этих недостатков.

Вовлечение тория в ядерную энергетику возможно при создании соответствующего процесса переработки облученного тория. Топливный цикл на основе оксида тория принципиально может не отличаться от разработанного пирохимического топливного цикла, содержащего оксиды урана и плутония. В компактном состоянии оксид тория чаще всего и получают электролизом расплавленных солей из содержащих торий электролитов. Основные исследования физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов были выполнены в работах 60-х – 70-х годов прошлого столетия. Поскольку к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал для обоснования использования пироэлектрохимических и химических процессов регенерации топлива в солевых расплавах, то для оксидного ториевого топлива также предложено использовать процессы переработки топлива в расплаве хлоридов щелочных металлов с получением кристаллического продукта, пригодного для изготовления твэлов.

Поведение тория в расплавленных солевых средах в отличие от урана и плутония более простое. В солевых расплавах торий существует преимущественно в форме Th^{4+} , и смесь диоксидов урана и тория с содержанием ThO_2 до 50 % может быть получена электролизом расплава солей.

Таким образом, объем сведений по химии тория позволяет высоко оценить концептуальную перспективность применения пирохимических процессов в получении оксида тория, а имеющиеся данные о физико-химических свойствах тория и его соединений в высокотемпературных солевых расплавах свидетельствуют о потенциальной возможности реализации пироэлектрохимической технологии в получении и переработке ториевого топлива.

Ключевые слова: торий, топливо оксидное, ториевый топливный цикл, варианты, пироэлектрохимические процессы, электрохимическое поведение тория, переработка топлива.

© В.С. Наумов, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Разработка ториевого топливного цикла ядерной энергетики (ЯЭ) актуальна в плане как концепции общего развития ядерной энергетики, так и разработки конкретных топливных циклов применительно к тому или иному типу существующих и разрабатываемых типов реакторов.

При все большем вовлечении в ядерную энергетику имеющихся запасов плутония (в последние четыре – пять лет оружейного плутония) встал вопрос о разработке реакторов-дожигателей трансплутониевых элементов (ТПЭ), в том числе и плутония. Поэтому с точки зрения ядерного сырья вопрос о вовлечении тория в топливный цикл не является крайне актуальным. Однако в рамках наметившейся тенденции развития атомных реакторов обращение к использованию тория является вполне закономерным. Применение тория в сочетании с плутонием решает такие важные проблемы, как снижение накопления долгоживущих трансплутониевых нуклидов в топливе, повышение экологической безопасности и надежности ядерного топливного цикла. В зависимости от степени проработки и реальной возможности реализации ториевого топливного цикла строится концепция его использования в том или ином типе реакторов [1].

Российские исследования по ториевому циклу ведутся, в основном, на уровне концептуальных проработок и лабораторных исследований. Вместе с тем на уровне лабораторных исследований уже выполнен значительный объем работ по ядерным данным для ториевого цикла: по физике реакторов, содержащих торий, по облучению и анализу облученных образцов физическими и радиохимическими методами. При этом изучение облученных образцов тория позволило получить и технологический опыт переработки тория и обращения с ураном-233 [2].

Повышенное внимание к ториевому циклу стимулируется факторами различной значимости для разных стран, но общий интерес (возможно, неполный) включает в себя

- расширение ресурсной базы ядерной энергетики; усовершенствование реакторов различных типов по топливоиспользованию, по безопасности, по устойчивости к отвлечению ядерных материалов;
- возможность создания гибких топливных циклов с использованием всех делящихся и сырьевых материалов.

Сейчас сложилась благоприятная ситуация, стимулирующая поиск дальнейших путей привлечения и использования тория в ЯЭ. Современное развитие ЯЭ временно сняло актуальность срочного решения проблемы исчерпания уранового топлива. Вернее, для решения этой проблемы предоставлено больше времени, чем ранее предполагалось. За это время без спешки с приемлемой интенсивностью вложения отпускаемых на решение фундаментальных проблем ЯЭ средств могут быть проведены исследования в целях создания структуры оптимального топливного цикла ЯЭ с привлечением урана, тория, электроядерных и термоядерных источников нейтронов и решения проблемы создания безотходного по актинидам топливного цикла ЯЭ [3].

Так как ториевое топливо не изготовлялось и не перерабатывалось в промышленных условиях, существует известная неопределенность в его реализации особенно при переработке ОЯТ пироэлектрохимической технологией. Ядерная энергетика большинства стран базируется на урановом топливном цикле (УТЦ), т.е. на использовании уранового топлива. Наиболее развитые страны достигли больших результатов в обеспечении энергией значительной доли потребителей за счет сжигания в реакторах на тепловых нейтронах урана-235 природного происхождения.

Однако существующий УТЦ обладает существенными недостатками:

- низкая самозащищенность топливного цикла от несанкционированного использования ядерных материалов;
- накопление в процессе производства энергии долгоживущих продуктов деления (ПД) и младших актинидов (МА).

Эти обстоятельства беспокоят общество тем, что тормозят дальнейшее развития ядерной энергетики.

При переходе на ториевый топливный цикл (ТhТЦ) ядерная энергетика не будет иметь этих недостатков. Высокая самозащищенность ThТЦ от несанкционированного использования делящегося материала обусловлена присутствием в топливе, наряду с изотопом U-233, изотопа U-232. Это делает топливо непригодным для военных целей, главным образом, вследствие высокой радиотоксичности.

Благодаря отсутствию в исходном топливе U-238 накопление МА в ThТЦ находится на более низком уровне, чем в топливном цикле с урановым топливом. Это свойство ThТЦ должно быть использовано для уничтожения накапливающихся в УТЦ долгоживущих ПД и МА, а в перспективе для ликвидации последствий УТЦ и ядерной энергетики в целом.

Таким образом, в настоящее время сложилась ситуация, когда есть необходимые условия для старта ThТЦ с целью как вовлечения в топливный цикл значительных запасов тория, так и снижения экологической опасности ядерной энергетики. Внедрение тория в ядерный топливный цикл (ЯТЦ) должно преследовать цель гармоничного повышения эффективности ядерной энергетики.

В связи с отсутствием в природе урана-233 использование тория в энергетике требует замкнутого топливного цикла. На начальном этапе развития ThТЦ в качестве ядерного топлива целесообразно использовать две композиции ядерных материалов:

- Th-²³⁵U (возможно с добавками МА);
- Th-²³⁹Pu (возможно с добавками МА, которые могут быть загружены в реактор в виде оксидных, нитридных или карбидных смесей, металлических сплавов, а также в расплавах галогенидов щелочных и (или) щелочно-земельных металлов).

Поэтому целью работы являлось на основании имеющихся физико-химических свойств тория провести анализ и дать обоснование возможности вовлечения тория в топливный цикл реакторов на быстрых нейтронах с получением оксидного топлива по пироэлектрохимической технологии его переработки.

ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ТОРИЯ

Извлеченный из отработавшего топлива U-233 будет использоваться для постепенного перехода на присущую для ThТЦ топливную композицию Th - U-233, в которую для уничтожения будут вводиться плутоний, долгоживущие ПД и МА.

Опыт разработки и экономические оценки ANL (США) [4], ГНЦ РФ-НИИАР (Россия) [5], PNC и CRIEPI (Япония) [6] технологий, основанных на неводных пирохимических процессах, показали, что эти процессы более экономичны, так как имеют меньшее число операций, в них отсутствует проблема радиолиза рабочих растворов, а отходы этих процессов образуются преимущественно в твердой компактной форме. Одновременно «сухие» технологии гарантируют нераспространение ядерных материалов, так как обеспечивают их очистку от радионуклидов деления не более чем на два – три порядка.

При разработке ThТЦ целесообразно, на наш взгляд, внедрять новейшие достижения неводных технологий с реализацией тех достоинств, которыми обладают вы-

сокотемпературные процессы.

К числу наиболее исследованных и апробированных в мировой практике (США [4], Россия [5], Япония [6]) следует отнести солевые высокотемпературные процессы производства и переработки ядерного топлива.

Солевые расплавы как среды для пирохимических и пирометаллургических методов переработки отработавшего топлива обладают следующими достоинствами:

- высокой радиационной стойкостью, позволяющей перерабатывать топливо с выгоранием 100 МВт·сут/кг и более;
- высокой термической устойчивостью, позволяющей перерабатывать топливо с удельным тепловыделением более 1 МВт/кг и временем выдержки менее одного года;
- в расплавах солей можно работать с высокими концентрациями делящихся материалов, так как соли, применяемые для переработки топлива, не являются замедлителями нейтронов;
- химические процессы в расплавленных солевых средах протекают с высокими скоростями и практически не ограничивают кинетику технологических операций.

Благодаря перечисленным свойствам солевых расплавов пирометаллургические и пироэлектрохимические процессы приобретают существенные положительные качества:

- простота технологических схем и компактность оборудования;
- минимальность и компактность радиоактивных отходов;
- пожаро- и взрывобезопасность.

В России, в частности, в ГНЦ РФ-НИИАР, при участии ряда институтов Академии наук наибольший практический опыт использования расплавленных солевых систем накоплен при разработке и внедрении пироэлектрохимической технологии производства и переработки уранового и смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топлива) для реакторов на быстрых нейтронах. При разработке и физико-химическом обосновании этой технологии проведены обширные экспериментальные исследования поведения урана, плутония, радионуклидов деления и конструкционных материалов в расплавах галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов (прежде всего хлоридных).

В России и в ряде зарубежных стран проводились исследования поведения тория в неводных средах, в частности, в расплавленных солевых электролитах. Но в целом химия тория в этих растворителях изучена хуже, чем химия урана или плутония. Информация по физико-химическому и электрохимическому поведению тория в расплавах галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов во многом базируется на работах, выполненных в 50-х – 70-х годах прошлого века [7 – 16].

При оценке перспективности применения тория в ядерной энергетике рассматриваются следующие варианты топливных циклов:

- уран-урановый (топливо $^{235}\text{UO}_2$ – $^{233}\text{UO}_2$);
- уран-торивый (топливо $^{235}\text{UO}_2$ – ThO_2);
- уран-торивый (сплав U-Th).

Так как все эти композиции обладают высокими температурами плавления, вполне логично рассмотреть возможности их получения пирохимическими способами, например, в расплавленных солевых системах.

Пироэлектрохимическая переработка с использованием расплавов солей применяется как к оксидному топливу (ГНЦ РФ-НИИАР, Россия), так и к металлическому (Аргонская Национальная лаборатория, США). Такие работы проводятся уже достаточно длительное время с постановкой экспериментальных исследований в обоснование топливного цикла, основанного на использовании следующих элементов:

- «сухая» пирозлектрохимическая переработка облученного топлива с получением его в форме, готовой к повторному рециклу;
- использовании твэлов с виброуплотненным топливом;
- организация процессов рецикла топлива простейшим способом на дистанционных производственных линиях.

При разработке пирохимического процесса получения оксидного ториевого топлива или его смесей с оксидами урана и плутония необходимо учитывать свойства компонентов облученного топлива:

- в расплавах хлоридов щелочных металлов в равной степени устойчивы ионы урана U(III), U(IV), U(V), U(VI), в определенной области соотношений окислительного и восстановительного потенциала системы устойчивы высшие степени окисления плутония Pu(V) и Pu(VI), а также Th(IV) и Th(II);
- удельная электропроводность ThO₂, а также UO₂ - ThO₂ при рабочих температурах их возможного выделения из солевых расплавов (600 – 750°C) существенно ниже, чем оксидов урана или плутония.

Поэтому при разработке технологических процессов получения оксидного топлива важно знать условия кристаллизации и электроосаждения кислородсодержащих форм с выделением диоксидов тория и плутония или тория и урана. Оценка термодинамических параметров процесса может быть проведена по реакциям



ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ThO₂ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Имеется ряд работ по исследованию физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных металлов [8, 9]. На основании экспериментальных данных [10, 11] установлен целый ряд количественных закономерностей в изменении валентного состояния тория и его электрохимического поведения.

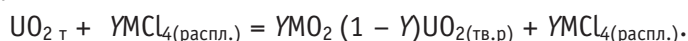
Однако в отличие от урана и плутония поведение тория в расплавленных солевых средах более простое.

К наиболее важным аспектам химии тория следует отнести следующее:

- в солевых электролитах торий существует преимущественно в форме Th⁴⁺, в равновесии с металлом образуется форма Th²⁺; кислородсодержащие формы тория, растворимые в галогенидных расплавах, в значимых для технологии количества отсутствуют;
- электропроводность диоксида тория в интервале температуры от 600 до 1000°C в 10³ – 10⁴ раз ниже, чем у диоксида урана;
- восстановление солей ThCl₄, ThF₄ и диоксида ThO₂ до металлического тория возможно только с помощью активного металла, в основном, кальция;
- металлический торий в компактном виде с очисткой от примесей может быть получен электролизом расплавленных солей;
- диоксид тория взаимодействует с оксидами различных металлов; с диоксидом урана он образует непрерывный ряд твердых растворов; в литературе имеются диаграммы состояний для систем UO₂-ThO₂ и UO₂-ThO₂-ZrO₂ [17];
- диоксид тория может быть получен осаждением из галогидного расплава карбонатами щелочных металлов, оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов, кислородсодержащей газовой смесью;
- смесь диоксидов урана и тория с содержанием диоксида тория до 50% может

быть получена электролизом расплава солей, при этом достигается очистка от основной массы редкоземельных элементов (нейтронных ядов).

Известно, что при электролитическом получении катодных осадков UO_2-ThO_2 из расплавленного электролита $LiCl - KCl$ и улучшении физико-химических свойств топлива, в частности, повышении его плотности, в расплаве желательна протекание обменной реакции типа



Имеющиеся в литературе сведения о потенциалах тория в солевых расплавах [7 – 9] важны для выделения тория на катоде в процессах регенерации топлива. В работе [7] равновесные электродные потенциалы тория в расплавленном электролите, содержащем 11,2 мол. % тория, в интервале температур 653 – 800 К описываются относительно хлорного электрода сравнения эмпирическим уравнением $E = -3,092 + 6,5 \cdot 10^{-4} T \pm 0,01$ В. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями и закономерностями, сформулированными в работах [18, 19] по электроосаждению катодных продуктов (металлов и диоксида урана).

Наряду с двухкомпонентными твердыми оксидными растворами в качестве ядерного горючего могут использоваться трех- и более компонентные системы [20]. Однако данные об их электролитическом выделении из солевых расплавов отсутствуют.

В России практически завершены исследования и экспериментальные работы в обоснование электрохимической технологии получения уранового и смешанного уран-плутониевого топлива в хлоридных расплавах для реакторов на быстрых нейтронах. Технология топливного цикла производства оксидного ториевого топлива также может базироваться на пироэлектрохимическом получения диоксида тория в хлоридных расплавах по двум взаимодополняющим процессам:

- пироэлектрохимическое производство и переработка MOX -топлива;
- изготовление тепловыделяющих элементов методом виброуплотнения.

В то время как электрохимический процесс производства индивидуальных диоксидов урана и плутония, а также их гомогенизированной смеси, содержащей PuO_2 вплоть до 45%, позволяет обеспечить получение полидисперсных кристаллических порошков топлива с плотностью гранул, близкой к теоретической, то пока остается неясным вопрос, можно ли получить катодные осадки состава UO_2-ThO_2 заданного состава и заданной плотности из хлоридных расплавов. Также пока отсутствуют сведения о структуре катодных осадков UO_2-ThO_2 и особенностях их получения на катоде.

В целом, изученные процессы электрохимического осаждения топлива UO_2 или ThO_2 позволяют уже сейчас говорить о принципиальной возможности переработки ториевого топлива с использованием солевых расплавов и включением такой операции в технологическую схему регенерации ториевого топлива.

Как при производстве и переработке оксидного уранового и уран-плутониевого топлива, его технология может включать в себя следующие стадии:

- отделение топлива от оболочки может осуществляться как существующими методами водной радиохимии, основанными на способе резки-выщелачивания, так и уже достаточно отработанными пирохимическими методами с использованием неводных реагентов (жидких металлов или расплавленных солей или их комбинаций);
- растворение в расплаве солей и проведение в этом же аппарате последующих операций – выделение благородных ПД, электролиз UO_2 или ThO_2 и концентрирование ПД;

- дробление оксидов после их выделения, вакуумная обработка и подготовка к виброуплотнению;

- виброуплотнение оксидного топлива в твэлах.

Знание физико-химических свойств делящихся материалов и ПД, а также опыт освоения процессов производства оксидного МОХ-топлива позволяют уже сейчас, в общих чертах, представить возможный технологический передел или технологию пироэлектрoхимической регенерации ториевого топлива, а также определить те научные и технологические исследования, которые необходимы для ее разработки:

- изучение физико-химических свойства осаждения оксида тория из солевых расплавов;

- изучение совместного осаждения оксида тория и плутония из солевых расплавов;

- изучение поведения продуктов деления в расплавленных солях, содержащих торий.

Электрохимический процесс регенерации дает возможность восстановить физико-механические и ядерно-физические характеристики топлива, причем продукт переработки – регенерированное топливо – получается в гранулированной форме, пригодной для снаряжения твэлов.

Учитывая потенциальные возможности ториевого цикла и длительность этапов освоения новых топливных технологий, следует продолжить НИОКР по выбору оптимального использования тория как в действующих, так и в перспективных реакторах. Уже на данной стадии научных исследований многокомпонентной структуры ядерной энергетики для разработки будущих технологий целесообразно использовать «перекрестный» замкнутый топливный цикл с обменом топлива между урановыми тепловыми реакторами и быстрыми плутониевыми реакторами с ториевыми экранами.

В таком цикле быстрые реакторы с $K_{\text{BA}} \approx 1$, сохраняя плутониевое топливо в активной зоне, нарабатывают в своих ториевых экранах U-233 для запуска и подпитки урановых тепловых реакторов, которые работают на урановом топливе из смеси изотопов U-233 и U-238, накапливая плутоний для запуска новых быстрых реакторов. Кроме того, исключается проблема протактиниевого отравления тепловых реакторов, имеющая место в торий-урановом цикле [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно отметить, что для старта разработки пироэлектрoхимических технологий (или некоторых переделов) производства и регенерации топливных композиций на основе тория есть все необходимые предпосылки, т.е.

- имеются достаточные знания физико-химических свойств тория и его соединений в ряде наиболее важных растворителей в широком интервале температур;

- имеются глубокие знания физико-химических свойств практически всех компонентов топлива в ThTC, включая актиниды и нуклиды деления;

- существует большой опыт разработки высокотемпературных процессов получения и регенерации МОХ-топлива реакторов на быстрых нейтронах;

- существует большой опыт разработки автоматизированного и дистанционно обслуживаемого оборудования для производства и регенерации МОХ-топлива РБН, а также для изготовления твэлов и ТВС методом виброуплотнения порошков.

Этот потенциал необходимо активно использовать при внедрении ториевого топливного цикла в структуру ядерной энергетики.

Литература

1. Мурогов В.М., Троянов М.Ф., Шмелев А.Н. Использование тория в ядерных реакторах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с.
2. Kang J. and von Hippel F.N. U-232 and the Proliferation Resistance of U-233 in Spent Fuel. // Science and Global Security. – 2001. – Vol. 9. – PP. 1-32.
3. Алексеев П.Н., Глушков Е.С., Морозов А.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Субботин С.А., Дуриков Д.Ф. Концепция возможного вовлечения тория в ядерно-энергетический сектор. // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 1999. – № 1. – С. 10-18.
4. Chang Y.I. The Integral Fast Reactor. // Nucl. Technol. – 1989. – Vol. 88. – No.129. – PP.161-170.
5. Skiba O.V., Savochkin Yu.P., Bychkov A.V., Porodonov P.T., Babikov L.G. and Vavilov S.K. Technology of Pyroelectrochemical Reprocessing and Production of Nuclear Fuel. / Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles & Waste Disposal Options (GLOBAL'93), Sept.12-17, 1993. Seattle, Washington. – 1993. – Vol. 2. – PP. 1344-1349.
6. Inoue T. and Tanaka H. Recycling of Actinides Produced in LWR and FBR Fuel Cycles by Applying Pyrometallurgical Process. / Int. Conf. on Future Nuclear Systems (GLOBAL'97), Oct. 5-10, 1997, Yokohama, Japan. – 1997. – Vol. 1. – PP. 646-650.
7. Смирнов М.В., Юдина Л.Д. Равновесные потенциалы металлов в расплавленных электролитах. Ч. 1. Равновесные потенциалы тория в хлоридных расплавах. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. – 1959. – № 2. – С. 251-258.
8. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Чукреев Н.Я., Посохин Ю.В., Краснов Ю.Н. Электрохимическое поведение тория в хлориде натрия и эквимольной смеси хлоридов натрия и калия. // Атомная энергия. – 1970. – Т. 27. – № 4. – С. 419.
9. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Посохин Ю.В., Шишкин В.Ю. Исследование физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных металлов. // Радиохимия. – 1976. – Т. 18. – № 4. – С. 639-647.
10. Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Чукреев Н.Я., Посохин Ю.В. Образование двухвалентного тория в среде расплавленного хлористого калия. // Атомная энергия. – 1968. – Т. 24. – № 4. – С. 448-452.
11. Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Посохин Ю.В., Краснов Ю.Н. Равновесие металлического тория с расплавами хлоридов щелочных металлов, содержащих его ионы. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск. – 1972. – Вып. 18. – С. 27-32.
12. Емельянов В.С., Евстухин А.И. Исследование систем расплавленных солей на основе фторида тория. Сообщение 1. // Атомная энергия. – 1956. – Т. 1. – № 4. – С. 107-112.
13. Емельянов В.С., Евстухин А.И. Исследование систем расплавленных солей на основе фторида тория. Сообщение 2. // Атомная энергия. – 1956. – Т. 1. – № 5. – С. 80-85.
14. Вохмяков А.Н., Десятник В.Н., Курбатов Н.Н. Взаимодействие тетрахлорида тория с хлоридами щелочных металлов. // Атомная энергия. – 1973. – Т. 35. – № 6. – С. 424-426.
15. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б. Летучесть тетрахлоридов урана и тория из их расплавленных смесей с хлоридами щелочных металлов. / II Всесоюзная конференция по химии урана (16-18 октября 1978 г., Москва). Тезисы докладов. – М.: Наука, 1978. – С. 93-94.
16. Chiotti P., Jha M.C., Tschetter M.J. Reaction of Thorium and ThCl_4 with UO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ in Fused Chloride Salts. // J. Less-Common Metals. – 1975. – Vol. 42. – PP. 141-161.
17. Воронов Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. – М.: Атомиздат, 1971. – 360 с.
18. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
19. Барабошкин А.Н., Пузаков В.В., Мартеньянова З.С. Структура осадков двуокиси урана, полученных электролизом расплавленной смеси хлоридов калия, лития и уранила. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск. – 1971. – Вып. 17. – С. 108-117.
20. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. – М.: Атомиздат, 1978. – 432 с.

Поступила в редакцию 18.01.2018 г.

Автор

Наумов Валерий Сергеевич, старший научный сотрудник, доцент, канд. хим. наук

E-mail: valnau387@yandex.ru

UDC 621.039.534

CONCEPTUAL CAPABILITIES OF A PYROELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY FOR THE THORIUM ENGAGEMENT IN THE FAST NEUTRON REACTOR FUEL CYCLE

Naumov V.S.

Russian Institute of Radiology and Agroecology

109 km Kievskoe shosse, Obninsk, Kaluga reg., 249032 Russia

ABSTRACT

The use of thorium in a combination with plutonium in nuclear power offers a solution to the problem of reducing the accumulation of long-lived transplutonium nuclides. Along with this, the existing uranium fuel cycle (UFC) has such disadvantage as vulnerability to unauthorized use of nuclear materials. The thorium fuel cycle (TFC) does not have these drawbacks.

The engagement of thorium in nuclear power is possible provided there is a respective technology to reprocess irradiated thorium. A fuel cycle based on thorium oxide may not differ in principle from the developed pyrochemical fuel cycle containing uranium and plutonium oxides. In a compact state, it is by electrolysis of molten salts from thorium-containing electrolytes that thorium oxide is most commonly obtained. Most of the studies into the physicochemical and electrochemical behavior of thorium in molten haloids of alkali and alkaline-earth metals were conducted in the 1960s and the 1970s.

Since an extensive experimental material has been accumulated by now to justify the use of pyroelectrochemical and chemical processes for regeneration of fuel in molten salts, then it has also been proposed that technologies to reprocess fuel in molten chlorides of alkali metals should be used resulting in a crystalline product that can be used for the fuel element fabrication.

Unlike uranium and plutonium, thorium has a simpler behavior in molten salt environments. In molten salts, thorium exists predominantly in the form of Th^{4+} , and the mixture of uranium and thorium dioxides with a content of ThO_2 of up to 50% can be obtained by electrolysis of molten salts.

Therefore, the existing amount of knowledge about the chemistry of thorium allows one to regard the use of pyrochemical processes in production of thorium oxide as highly promising, and the available data on the physicochemical properties of thorium and its compounds in high-temperature molten salts makes it possible to state that the pyroelectrochemical technology can be potentially used in production and reprocessing of thorium fuel.

Key words: thorium, oxide fuel, thorium fuel cycle, options, pyroelectrochemical processes, electrochemical behavior of thorium, fuel reprocessing.

REFERENCES

1. Murogov V.M., Troyanov M.F., Shmelev A.N. *The use of thorium in nuclear reactors*. Moscow. Energoatomizdat Publ., 1983, 96 p. (in Russian).
2. Kang J. and von Hippel F.N. U-232 and the Proliferation Resistance of U-233 in Spent Fuel.

Science and Global Security. 2001, v. 9, pp. 1-32.

3. Alekseev P.N., Glushkov E.S., Morozov A.G., Ponomarev-Stepnoj N.N., Subbotin S.A., Zhurikov D.F. The Concept of possible involvement of thorium in the nuclear power sector. *Izvestia Visshikh Uchebnikh Zavedeniy. Yadernaya Energetika*. 1999, no. 1, pp. 10-18 (in Russian).

4. Chang Y.I. The Integral Fast Reactor. *Nucl. Technol.* 1989, v. 88, no. 129, pp. 161-170.

5. Skiba O.V., Savochkin Yu.P., Bychkov A.V., Porodonov P.T., Babikov L.G. and Vavilov S.K. *Technology of Pyroelectrochemical Reprocessing and Production of Nuclear Fuel*. Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles & Waste Disposal Options (GLOBAL'93), Sept. 12-17, 1993 Seattle, Washington, 1993, v. 2, pp. 1344-1349.

6. Inoue T. and Tanaka H. *Recycling of Actinides Produced in LWR and FBR Fuel Cycles by Applying Pyrometallurgical Process*. Int. Conf. on Future Nuclear Systems (GLOBAL'97), Oct. 5-10, 1997, Yokohama, Japan, 1997, v. 1, pp. 646-650.

7. Smirnov M.V., Yudina L.D. Equilibrium potentials of metals in molten electrolytes. 1. Equilibrium potentials of thorium in chloride melts. *Izvestiya AN SSSR, Otdelenie khimicheskikh nauk*. 1959, no. 2, pp. 251-258 (in Russian).

8. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Posokhin Yu.V., Chukreev N.I., Krasnov Yu.N. Electrochemical behavior of thorium in sodium chloride and equimolar mixture of the chlorides of sodium and potassium. *Atomnaya energiya*. 1970, v. 27, no. 4, pp. 419-423 (in Russian).

9. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Posokhin Yu.V., Shishkin V.Yu. Study of physical, chemical and electrochemical behavior of thorium in melts of alkali metal halides. *Radiokhimiya*. 1976, v. 18, no. 4, pp. 639-647 (in Russian).

10. Kudyakov V.Ya., Smirnov M.V., Chukreev N.I., Posokhin Yu.V. Formation of bivalent thorium in the medium of molten potassium chloride. *Atomnaya energiya*. 1968, v. 24, no. 4, pp. 448-452 (in Russian).

11. Kudyakov V.Ya., Smirnov M.V., Posokhin Yu.V., Krasnov Yu.N. The equilibrium of a metal thorium with melts of alkali metal chlorides containing its ions. *Trudy Instituta Elektrokhimii UNC AN SSSR, Sverdlovsk*, 1972, no. 18, pp. 27-32 (in Russian).

12. Emelyanov V.S., Evstyukhin A.I. Investigation of molten salt systems based on fluoride thorium. Message 1. *Atomnaya energiya*. 1956, v. 1, no. 4, pp. 107-112 (in Russian).

13. Emelyanov V.S., Evstyukhin A.I. Investigation of molten salt systems based on fluoride thorium. Message 2. *Atomnaya energiya*. 1956, v. 1, no. 5, pp. 80-85 (in Russian).

14. Vokhmyakov A.N., Desyatnik V.N., Kurbatov N.N. Interaction of thorium tetrachloride with alkali metal chlorides. *Atomnaya energiya*. 1973, v. 35, no. 6, pp. 424-423 (in Russian).

15. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Solyulev A.B. *The Volatility of the Tetrachloride of Uranium and Thorium from their Molten Mixtures with Alkali Metal Chlorides*. / Second all-Union conference of uranium chemistry (16-18 October 1978, Moscow). Abstracts of reports. Moscow. Nauka Publ., 1978, pp. 93-94 (in Russian).

16. Chiotti P., Jha M.C., Tschetter M.J. Reaction of Thorium and ThCl_4 with UO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ in Fused Chloride Salts. *J. Less-Common Metals*, 1975, v. 42, no. 1, pp. 141-161.

17. Voronov N. M., Sofronova R.M., Voitekhova E.A. *High-temperature chemistry of uranium oxides and their compounds*. Moscow. Atomizdat publ., 1971, 360 p. (in Russian).

18. Baraboshkin A.N. *Electrocrystallization of metals from molten salts*. Moscow. Nauka Publ., 1976, 279 p. (in Russian).

19. Baraboshkin A.N., Puzakov V.V., Martem'yanova, Z.S. The Structure of uranium dioxide precipitation obtained by the electrolysis of molten mixture potassium, lithium and uranium chlorides. *Trudy Instituta Elektrokhimii UNC AN SSSR, Sverdlovsk*. 1971, no. 17, pp. 108-117 (in Russian).

20. Kotelnikov R.B., Bashlykov S.N., Kashtanov A.I., Men'shikova T.S. *High-temperature nuclear fuel*. Moscow. Atomizdat Publ., 1978, 432 p. (in Russian).

Author

Naumov Valery Sergeevich, Senior Researcher, Associate Professor, Cand. Sci. (Chemistry)
E-mail: valnau387@yandex.ru