

The Property, Preparation Technology, Application and Research Development of MOX Fuel

Rui Li, Zhou Zhou, Li-hong Nie, Jun Chen, Min Xiao

China Nuclear Power Technology Research Institute, Reactor Engineering and Fuel Management

Research Centre, Guangdong, Shenzhen 518026, China

Email: cqu_cos@yahoo.com.cn

Abstract: The application, development and research of MOX fuel are introduced in this paper. The fuel's component, mechanical and nuclear properties have been expounded in detail. MIMAS and SBR are chosen to be observed from 5 preparation technologies of MOX fuel powder. The application in water reactors and the development in fast reactors of MOX fuel are also been introduced in this paper.

Keywords: MOX fuel; property; preparation technology; application; research development

MOX 燃料的特点、制备工艺、应用现状与研究新进展

李 锐, 周 洲, 聂立红, 陈 军, 肖 岷

中科华核电技术研究院, 反应堆工程设计与燃料管理研究中心, 广东 深圳, 中国, 518026

Email: cqu_cos@yahoo.com.cn

摘 要: 全面介绍了 MOX 燃料的应用与发展以及研究现状。详细阐述了 MOX 燃料的成分、机械、物理与核性能的特点, 以及制备 MOX 燃料的五种工艺, 并重点评述 MIMAS 和 SBR 两种制备工艺。还详细介绍了 MOX 燃料在水堆中的应用现状以及在快堆应用中的研究新进展。最后展望了我国发展 MOX 燃料的前景以及现实意义。

关键词: MOX 燃料; 性能; 制备工艺; 应用; 研究进展

1 引言

铀是不可再生的有限宝贵资源, 而核能长期发展对铀资源提出了巨大和持续的需求。我国已探明铀储量与核电发展对铀资源的需求存在较大差距, 如果我国只依赖 UO_2 燃料, 铀资源的供应紧张将成为我国核电可持续发展的主要制约因素之一。

低富集度的铀燃料元件在反应堆中燃耗时会产生钚 (Pu), 新生成的钚也参与链式反应, 一般来讲, 可以贡献约三分之一的热功率。钚是一种自然界不存在的人造放射性同位素, 对人体和自然环境存在巨大的危害。钚最初用于制造核武器, 随着世界各国核裁军规模不断扩大, 如何处理大量积累的武器级钚和乏燃料中产生的钚成为重要的研究课题。

由于钚在核反应堆中也能释放热功率, 部分替代了铀, 并且核反应后钚会嬗变成较稳定的元素, 因此将钚作为核燃料不仅可以缓解铀资源紧张的局面, 提高铀的利用率, 还为难于处理的大量核废料找到了循环利用的途径。

利用钚最有效的办法就是制造铀-钚混合陶瓷燃料元件, 即 MOX 燃料元件, 成分为 UO_2 和 PuO_2 ^[1-3], PuO_2 的含量大约在 3%-5% 之间^[4]。早在 1963 年, MOX 燃料就首次用于热堆, 但直到 20 世纪 80 年代才得到商业应用。目前, 比利时、瑞士、德国和法国有 30 多座反应堆正在使用 MOX 燃料, 日本也计划在其约 20 座反应堆中使用 MOX 燃料。大部分反应堆都是将其 1/3 堆芯装载 MOX 燃料^[5], 未来可能会将这一比例提高到 50%^[6], 甚至 100%^[7]。法国计划所有 900MW 级反应堆至少装载 1/3 的 MOX 燃料; 日本计划在 2010 年之前 1/3 的反应堆使用 MOX 燃料。为此, 日本已批准建设全堆芯使用 MOX 燃料的新反应堆。欧洲压水堆 (EPR) 和 AP1000 等先进轻水堆则可全堆芯使用 MOX 燃料。根据我国发布的《核电中长期发展规划 (2005-2020 年)》, 我国将加快乏燃料后处理能力建设, 制备 MOX 燃料用于核电站运行。

2 MOX 燃料的特点

MOX 燃料的性能几乎与 UO_2 燃料相同, 不同之

处在于熔点、热传导性以及辐照性能。由于钚的热中子吸收截面和裂变截面比 ^{235}U 大, MOX 燃料堆芯的中子能谱相对硬化, 使可溶硼和控制棒组件(RCCA)的吸收效率有一定的降低。堆芯反应性温度系数和动力学参数, 如慢化剂温度系数、多普勒系数和有效缓发中子份额绝对值有一定程度的减小。

只需对标准的燃料组件进行很小的改动就能适应全堆芯 MOX 燃料在压水堆和沸水堆中的使用, 改动内容为:

- (1) 在组件中加入更多的水棒 (water rod)
- (2) 减小燃料组件上燃料销钉的直径

使用 MOX 燃料的堆芯需做以下技术改造[8]:

(1) 为提高反应堆正常运行 (包括冷、热停堆、换料冷停堆) 工况下的反应堆控制能力, 将硼和水补给系统 (REA) 硼酸贮存箱硼浓度由原来的 7000ppm 提高到 7500ppm。

(2) 为应对反应性温度系数和动力学参数变化, 将反应堆和乏燃料水池冷却和处理系统 (PTR) 换料水箱硼浓度由 2000ppm 提高到 2500ppm; 同时, 启用 4 束备用控制棒(RCCA), 即控制棒束总数由 53 束成 57 束, 对于 M310 反应堆来说, 其首循环设计 53 束控制棒, 并有 8 束备用控制棒。

MOX 燃料与 UO_2 燃料相比具有如下优点[9]:

(1) 采用 MOX 燃料可以大大节约铀资源, 也可减少化石能源的消耗。MOX 燃料是一种即能再生也能循环的燃料, 并且有效利用了钚。

(2) 低浓铀乏燃料元件中一般有约 3% 的有害物质。通过分离, 如果将其中 97% 的铀钚分离回收而制成 MOX 燃料, 这与将乏燃料元件直接当废物处置相比能够大大减少废物体积。

(3) 减少世界上钚的贮存量, 降低钚扩散的风险。并加速核裁军的进程, 为拆毁核弹头所得军用钚寻找了新的用途。

3 MOX 燃料的制备工艺

MOX 燃料的制备工艺与 UO_2 燃料类似, 都是长度和直径约 10mm 的陶瓷块, 用锆合金管作包壳材料。所不同的是 MOX 燃料的原料为 UO_2 粉末和 PuO_2 粉末, 需充分混合均匀, 并在烧结时形成 UO_2 和 PuO_2 的固溶体。另外, 由于钚的极毒性和临界质量较小, 所以 MOX 燃料生产设施、防护条件及管理要求等都要比 UO_2 燃料苛刻得多。其生产工艺流程见图 1。

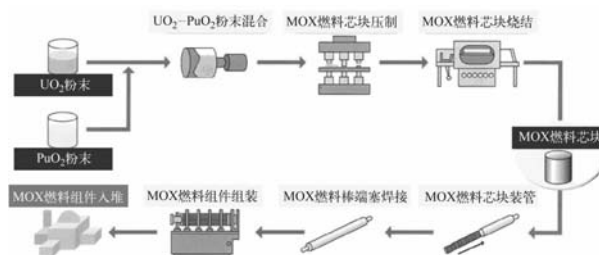


图 1 MOX 燃料组件制造工艺流程

Fig 1 Fabrication procedure of MOX fuel assembly

MOX 燃料粉末制备工艺可分为机械混合法 (俗称干法) 和化学共沉淀法 (俗称湿法)。湿法可获得较好的产品均匀度, 并形成固溶体粉末。德国、日本、俄罗斯等国致力于湿法工艺的开发并用于 LWR-MOX 燃料的试制生产, 因产生较多废液而难以实现工业化生产。机械混合法最早被用于制造 PuO_2 含量较高、比较容易混合均匀的 FBR-MOX 燃料, 后来经过改进形成两步混合法即微细化主混合 (MIMAS) 工艺。后来又用于生产 PuO_2 含量较低、很难混合均匀的 LWR-MOX 燃料^[10]。其工艺已经比较成熟, 并达到工业生产规模。

为了获得 MOX 燃料中钚同位素和晶粒组织双重的均匀度, 以避免使用中产生局部功率峰; 同时为了提高 MOX 乏燃料在后处理时的硝酸溶解度, 许多国家相继研究了如何提高机械混合法 MOX 粉末的钚钚分布均匀度。法国和比利时发展并使用 MIMAS 工艺取代了一步混合 (COCA) 工艺^[11,12], 德国发明了优化共磨 (OCOM) 工艺^[14,15]以及三碳酸铀钚酰胺共沉淀法^[11] (AUPuC), 英国发明了简短无粘黏结剂 (SBR) 工艺^[16,17], 俄罗斯则依靠 ABC-150 型高效磁力混合机制备非常均匀的 MOX 燃料粉末^[11], 日本重点研究 (U, Pu) 硝酸溶液的微波加热脱硝工艺以获得 MOX 固溶体粉末^[18]。

MIMAS 工艺和 SBR 工艺是常见的两种工艺, 下面进行详细的介绍。

(1) MIMAS 工艺

MIMAS 工艺是制备 MOX 燃料的经典工艺, 法国 Cogema 公司所营运的三个厂均采用此工艺。

第一步是用球磨机将 $\text{UO}_2 + 30\% \text{PuO}_2$ 粉末进行球磨, 球磨时间一般为 5h。第二步是用高效混合器将第一步得到的主混合粉末与剩余的 UO_2 粉末进行混合。传统 MIMAS 工艺是用 AUC- UO_2 粉末, 但后来法国 MELOX 工厂的批量生产改用 ADU- UO_2 粉末。MIMAS

工艺规定最大富钚颗粒尺寸不超过 150 μm 。MIMAS-ADU 工艺制造的 MOX 芯块中一般含有 3 种不同成分的相，即富铀相（基体相）、富钚相和 UO_2 表面包覆一层钚的涂层相^[12]。

(2) SBR 工艺

英国 BNFL 公司于 80 年代初在 MDF 厂将成熟的制备快堆燃料的经验用于制备 MOX 燃料，发展了所谓的 SBR 工艺，即无粘接剂工艺。

SBR 工艺是将干法 IDR- UO_2 和 PuO_2 粉末直接进行高能球磨，球磨时间一般为 30 min。SBR 工艺用硬脂酸锌作成型润滑剂，并加入 CONPOR 造孔剂以保证芯块的热稳定性。烧结温度一般为 1700 $^{\circ}\text{C}$ 。SBR-MOX 芯块的烧结密度为 95%TD，O/M（氧与金属的原子比）=2.00，晶粒尺寸为 7.8 μm 。形成的气孔呈双峰分布，主峰分别为 1 μm 和 10-20 μm ，与 IDR- UO_2 芯块的气孔分布相似。SBR-MOX 芯块的富钚颗粒最大仅为 35 μm ，比 MIMAS 和 OCOM 工艺的富钚颗粒尺寸都要小得多，因此钚分布均匀性要更好，如图 2 所示。

在同样辐照燃耗下，SBR-MOX 燃料的裂变气体释放率小于 MIMAS-MOX 燃料^[16, 17]。

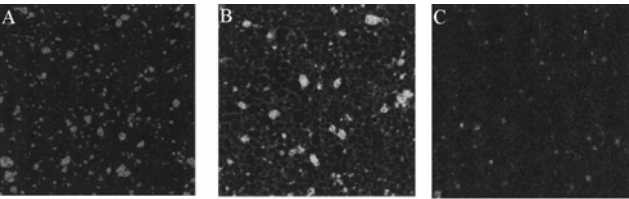


图 2 不同工艺制造的轻水堆 MOX 芯块的富钚颗粒分布均匀性比较，(A) MIMAS-AUC，(B) MIMAS-ADU，(C) SBR^[17]

Fig.2 Distribution homogeneity of Pu-rich pots in the PWR-MOX fuel pellets by different processes, (A)MIMAS-AUC, (B)MIMAS-ADU, (C) SBR^[17]

几种工艺制备的 PWR-MOX 燃料芯块辐照前的性能见表 1。

表 1 几种不同工艺 PWR-MOX 芯块的辐照前性能比较^[16, 17]

Table 1. Properties of PWR-Mox fuels before irradiation by some fabrication processes^[16, 17]

制备工艺	各相含量 (%)			各相钚含量 (%)			富钚颗粒 钚含量 (%)	最大富钚颗 粒 (μm)	晶粒尺寸 (μm)	O/M
	富铀	富钚	涂层	富铀	富钚	涂层				
MIMAS-AUC	75.4	24.6	-	39	61	-	12.5	150	5-10	2.00
MIMAS-ADU	46.7	11.1	42.2	15	39	46	-	-	-	-
OCOM- 15	66	34	-	3	97	-	13.2	200	5-6	1.994
OCOM- 30	83	17	-	3.5	96.5	-	26.5	200	5-6	1.992
SBR	99	1	-	4	96	-	30	35	7.8	2.00

4 MOX 燃料的应用

MOX 燃料的制造和应用有近 40 年的经验，第一根 MOX 燃料元件于 1963 年装入比利时的反应堆中。到 2002 年，在全世界范围内生产和应用了 400tMOX 燃料，共有 32 座反应堆采用了 MOX 燃料；其中法国 17 座，德国 10 座，瑞士 2 座，比利时 2 座。截止 2003 年，MOX 燃料已占全世界新核燃料的 2%，而且该比例还在逐渐增大。MOX 燃料具有多种燃料形式，可用于压水堆（PWR）、沸水堆（BWR）以及快堆，将来也可用于其他类型的反应

堆，例如俄罗斯 VVERs 型反应堆。

从 20 世纪 80 年代开始，国际上就研究 MOX 燃料在水堆的应用问题，为此进行了一系列的设计分析和辐照试验，获得了大量的运行经验反馈。这些经验表明，采用 MOX 燃料核电站反应堆的安全性和运行性能达到了 UO_2 燃料同样的水平。目前 MOX 燃料已成为另一种可用于轻水堆的成熟燃料。

EDF 公司在采用 MOX 燃料核电站反应堆启动理试验以及运行过程中的周期试验中，测量了临界硼浓度、等温温度系数、控制棒价值和通量分布、功率峰因子等参数。结果表明，和 UO_2 燃堆芯一样，

测量值与设计预期值符合良好, 设计值与实测值的偏差都处在反应堆设计和安全分析考虑的许可偏差范围内, 详见图 3 至图 5^[8]。MOX 燃料的应用不会增加反应堆设计和运行的不确定性。

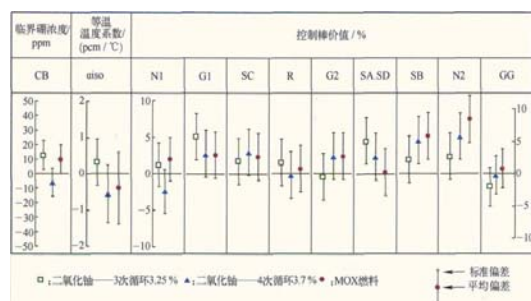


图 3 UO_2 和 MOX 燃料堆芯参数计算-测量值偏差比较

Fig 3 Comparison of calculation-measurement deviation for core characteristics of UO_2 and MOX fuel reactors

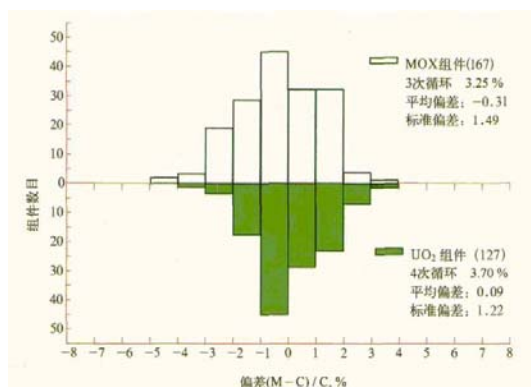


图 4 组件功率计算-测量值偏差分布矩形图 (热通道组件)

Fig 4 Rectangle distribution map of calculation-measurement deviation for assembly power (assemblies contain hot channel)

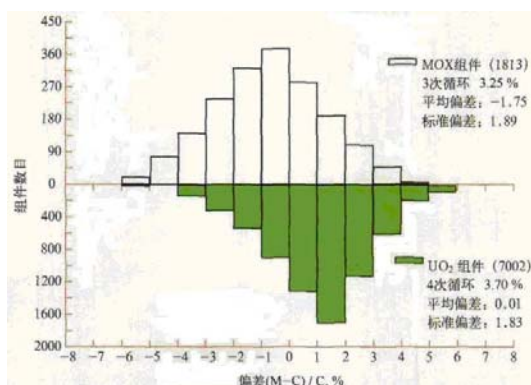


图 5 组件功率计算-测量值偏差分布矩形图 (带仪表组件)

Fig 5 Rectangle distribution map of calculation-measurement deviation for assembly power (assemblies contain instruments)

对于第三代和第四代轻水堆核电站, 例如 AP1000、EPR 和我国的大型先进压水堆核电站示范工程, 以及超临界压水堆 (SCWR), MOX 燃料的应用条件比在役核电站宽松。因为在反应堆及其系统的设计中, 一开始就考虑 MOX 燃料对设计的要求, 所以不会出现重大技术问题。

5 MOX 燃料的研究进展

制备 MOX 燃料的目的是提高铀资源的利用率并且减少高放射性核废料的产生, 而快堆与 MOX 燃料具有相同的优点。因此最近几年 MOX 燃料的研究进展主要集中在制备快堆用 MOX 燃料方面^[19]。

日本于 2005 年用三种不同的方法制备了适用于快堆的 MOX 燃料, 燃料的最高燃耗为 144GWd/kgM。

第一批燃料芯块用 ADU- UO_2 粉末和草酸铈煅烧 PuO_2 粉末进行混合、压制和烧结而且不加造孔剂。烧结后只产生少量不均匀的气孔, 密度 92%-94%TD。最大富钚颗粒尺寸小于 90 μm 。微观组织如图 6 所示。在燃耗为 20GWd/kgM 时就有明显的裂变气体释放, 并且随着燃耗增加而增大, 几乎与线功率无关。

第二批芯块用微波脱硝 UO_2 - PuO_2 ($\text{Pu}:\text{U}=20:1$) 粉末和 ADU- UO_2 粉末进行混合、压制和烧结, 该粉末烧结活性高, 加入 0.3%-0.8%造孔剂。烧结后产生大量中小气孔, 密度 94%TD。最大富钚颗粒尺寸小于 138 μm 。在燃耗为 40 GWd/kgM 时开始释放裂变气体, 而且释放率随着线功率增大而增加。

第三批芯块用 ADU- UO_2 粉末和草酸铈煅烧 PuO_2 粉末进行混合、压制和烧结, 加入 1.3%-1.5%造孔剂。烧结后产生大量气孔, 密度仅为 85%TD。最大富钚颗粒尺寸小于 60 μm 。第三批芯块裂变气体释放率最高, 这是因为该芯块的密度偏低, 芯块的热导率降低使局部温度偏高加速了裂变气体的扩散迁移。

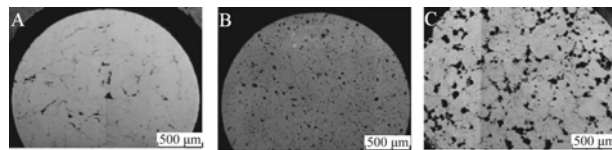


图 6 三种快堆 MOX 芯块辐照前的微观组织, (A) 第一批 (B) 第二批 (C) 第三批^[18]

Fig 6 Microstructures of three MOX fuel pellets before irradiation, (A) 1st group (B) 2nd group (C) 3rd group^[18]

研究指出,当燃耗小于 70GWd/kgM 时,随着燃耗增大裂变气体释放率逐渐增加;裂变气体主要是储存在大的气孔内,因此改进芯块的微观组织可以减少裂变气体释放。当燃耗接近 100GWd/kgM 时裂变气体释放率高达 80%,而与燃耗、芯块制造工艺和微观组织等因素无关,说明此时裂变气体储存能力很低。

我国于 2001 年 12 月批准了“MOX 燃料元件技术研究”科研项目,由中国原子能科学研究院、核工业第五研究设计院和 404 厂共同承担。我国最终确定了采用机械混合法制备 MOX 燃料芯块的技术路线。现已建成厂房面积约 1400m²,设计产量 500kg/a,包含 14 台套关键装置的 MOX 燃料芯块制造实验室;自主研制出了元素分布均匀的 UO₂-CeO₂ 模拟 MOX 芯块样品,见图 7^[11]。但由于 MOX 燃料制造技术难度大,MOX 燃料技术研究方面起步较晚,研究基础薄弱且经验缺乏,前期科研投入有限,使得我国远未全面掌握 MOX 燃料的设计、制造和辐照试验等一整套技术,很多关键技术尚处于探索之中^[20]。

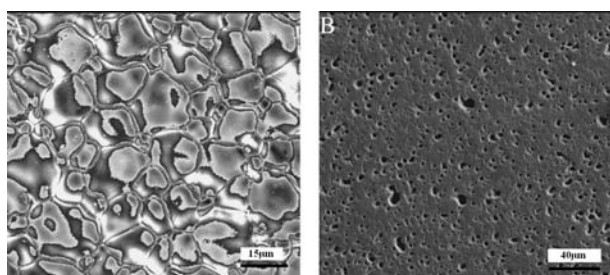


图 7 我国研制的模拟 MOX 芯块微观组织,

(A) SEM (B) 气孔^[11]

Fig 7 Microstructures of the simulated MOX fuel pellets fabricated by China, (A) SEM (B) pore^[11]

6 结语

法国、英国、日本、俄罗斯等国的 MOX 燃料制造和应用技术已经达到成熟水平,但 MOX 燃料粉末混合这一核心技术一直在不断发展和完善之

中。特别是英国发明的简短无黏结剂(SBR)工艺与法国发明的微细化主混合(MIMAS)工艺相比,显示出钚颗粒分布均匀性好、裂变气体释放率低和工艺简单等优势。而我国在 MOX 燃料的设计与制备方面起步晚,投入少,与国外有较大差距,特别是 MOX 燃料的堆内使用经验更是缺乏。目前是我国发展 MOX 燃料的重要机遇期,我们应该加大在 MOX 燃料制备与堆内应用等相关领域的投入,积极掌握一套 MOX 燃料设计、制备与应用的核心技术。这对我国充分利用有限的铀资源,突破大规模发展核电的资源瓶颈以及在 2020 年为商用快堆建设工业规模的 MOX 燃料大厂均具有重大现实意义

References (参考文献)

- [1] Trellue H R. [J]. Prog. Nucl. Energy., 2006, 48:135-145.
- [2] Huailin Li, Wentan Li. [J]. Atomic Energy Science And Technology, 2001, 35(2): 139 -146.
- [3] Bangyao Yin, Xueyuan Liang, Qidong Liang. [J]. Atomic Energy Science And Technology, 2005, 39(suppl): 125 -130
- [4] Carbajo J J, Yoder G L, Popov S G. [J]. J. Nucl. Mater., 2001, 299:181-198.
- [5] Francois J L, Campo C M, Hernandez J. [J]. Ann. Nucl. Energy., 2002, 29:1953-1965.
- [6] Fetterman R J. [J]. Ann. Nucl. Energy., 2009, 36:324-330.
- [7] Franceschini F, Petrovic B. [J]. Ann. Nucl. Energy., 2008, 35:1587-1597.
- [8] Zongyao Zhang, Lianjie Wang. [J]. China Nuclear Power, 2008, 1(4): 354-357.
- [9] Changgui Zhu. [J]. International Nuclear Power, 2002, 24(1): 8 -10.
- [10] Koo Y H, Lee B H, Cheon J S, et al. [J]. Ann. Nucl. Energy., 2002, 29:271-286.
- [11] Bangyao Yin. [J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2008, 28(4): 305 -312.
- [12] Oudinet G, Munoz-Viallard I, Aufore L, et al. [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 375:86-94.
- [13] Massiot P, Leprince B, Lizon C, et al. [J]. J. Alloy. Compd., 1998, 271-273:38-41.
- [14] Kleykamp H. [J]. J. Nucl. Mater., 2004, 324:198-202.
- [15] Walker C T, Goll W, Matsumura T. [J]. J. Nucl. Mater., 1997, 245:169-178.
- [16] Fisher S B, White R J, Cook P M A, et al. [J]. J. Nucl. Mater., 2002, 306:153-172.
- [17] White R J, Fisher S B, Cook P M A, et al. [J]. J. Nucl. Mater., 2001, 288:43-56.
- [18] Maeda K, Katsuyama K, Asaga T. [J]. J. Nucl. Mater., 2005, 346:244-252.
- [19] Peide Zhou. [J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2002, 22(3): 261 -267.
- [20] Huailin Li, Wentan Li, Bangyao Yin. [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2003, 37(suppl): 24 -28.