

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1033669C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92112598.4

[51]Int.Cl⁶

G21C 3/16

[45]授权公告日 1996 年 12 月 25 日

[24]颁证日 96.9.28

[21]申请号 92112598.4

[22]申请日 92.10.30

[30]优先权

[32]91.10.31[33]FR[31]9113714

[73]专利权人 核物质总公司

地址 法国维利泽-维拉克伯雷

共同专利权人 法玛通公司

[72]发明人 S·马索达 B·莫里尔

G21C 3/20

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 核燃料元件中产生的裂变产物放射性吸收剂

[57]摘要

辐照期间核燃料中出现的裂变产物放射性吸收剂，用烧结合铀氧化物制成，高温下稳定，其特征在于其中包括稳定的含氧化合物。至少两种金属氧化物和其放射性待吸收的放射性裂变产物的非放射性同位素的至少一种氧化物的混合物。

权 利 要 求 书

1.辐照期间核燃料中出现的由烧结合含铀氧化物制成的高温下稳定的且可视需要含 SiO_2 化合物的裂变产物放射性吸收剂，其特征在于其中包括稳定的含氧化合物，至少两种金属氧化物和其放射性待吸收的放射性裂变产物的非放射性同位素的至少一种氧化物的混合物。

2.按照权利要求 1 的吸收剂，其特征在于稳定含氧化合物中金属氧化物选自 Al_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , UO_2 , V_2O_3 , Y_2O_3 , 和 ZrO_2 。

3.按照权利要求 2 的吸收剂，其特征在于优选自 Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , UO_2 和 ZrO_2 。

4.按照权利要求 1 或 2 的吸收剂，其特征在于金属氧化物为硅铝酸盐。

5.按照权利要求 4 的吸收剂，其特征在于优选为硅锆酸盐，硅铈酸盐或硅铈酸盐。

6.按照权利要求 1 或 2 的吸收剂，其特征在于稳定含氧化合物为铯榴石或含 Cs 沸石，称为 Cs-F。

7.按照权利要求 1 或 2 的吸收剂，其特征在于稳定含氧化合物中除待吸收裂变产物外还含碱金属和 / 或碱土金属（或类似金属）的稳定化合物。

8.按照权利要求 7 的吸收剂，其特征在于对于 Cs，优选为 Rb, Na 和 K，而对于 Sr 优选为 Ca, Ba 和 Mg。

9.按照权利要求 1 或 2 的吸收剂，其特征在于该吸收剂包括在含金属包皮包裹的烧结合含铀氧化物的核燃料元件中。

10.按照权利要求 9 的吸收剂，其特征在于该吸收剂包括在烧结合含铀氧化物中，后者成颗粒状。

11.按照权利要求 9 的吸收剂，其特征在于用该吸收剂将烧结含铀氧化物涂层，后者呈颗粒状。

12.按照权利要求 9 的吸收剂，其特征在于用该吸收剂内涂包皮。

13.按照权利要求 9 的吸收剂，其特征在于烧结的含铀氧化物呈球粒状，吸收剂至少通过下述方式中的二种被引入核燃料：将其导入球粒，用其涂敷球粒或用其内涂壳层。

核燃料元件中产生的裂变产物
放射性吸收剂

本发明涉及燃烧过程中核反应堆燃料元件内产生的裂变产物放射性吸收剂。其中包括裂变产物的稳定含氧化合物。

该吸收剂特别适用于核反应堆中辐照期间产生的寿命长的放射性裂变产物如 Cs, Sr……。

PWR, BWR或用基本烧结氧化物 UO_2 或混合氧化物的燃料颗粒的快中子型反应堆就地产生裂变产物,其中一些并不特别在反应堆芯部呈气态。常规操作中固态裂变产物一般位于颗粒中,当然其中有些可出现迁移现象,原因是颗粒芯部和周边间从里向外存在温差,但即使在此情况下燃料颗粒中仍存有其大部分。

裂变产物在颗粒中以元素形式出现并可与粒状燃料氧化物一起形成反应堆芯部温度(300—900℃)下相当稳定的化合物。

但在反应堆芯部大量温升后损伤或甚至熔融或熔化的紧急情况下,这些化合物稳定性不够,导致裂变产物放出扩散而对环境造成严重威胁,而这些裂变产物寿命又长(几十年),因此这种威胁尤其严重,如Cs137或Sr90即如此。

FR2438319(西屋)已提出可以常规操作收集快中子反应堆中的Cs的方案,其中包括在可裂变和可增殖燃料颗粒间设置Cs吸收剂,为低密度颗粒,形状特殊,组成为 TiO_2 或 Nb_2O_5 。

这些氧化物常温将 Cs 固定在反应堆芯部并且颗粒形状使其可避免可能在反应堆正常操作期间在燃料元件包皮上出现的任何应力。在该方案中，似乎是 Cs 必须达到吸收剂颗粒才能被吸收并且实际上只有 Cs 迁移到足够程度才能被吸收。

在紧急情况下已发现该方案防止 Cs 扩散的有效性不够，事实上未被吸收但又存在于燃料颗粒中的所有游离 Cs 均可从包皮中逸出而污染环境，因为吸收速度不够高。另外，在吸收过程中形成的化合物，如 $CsNbO_3$ 或 $Cs_2Ti_2O_5$ 在极高温下（例如 $1600^\circ C$ 以上）的稳定性似乎不够。

这就是为什么申请人寻求尽可在极危险的裂变产物在辐射过程中，尤其是在燃料颗粒中一出现就将其吸收的方法。

但申请人尤其寻求稳定性高并且效率好的吸收剂，其中裂变产物即使在高温下（可达到或超过 $1600^\circ C$ 或在芯部熔化或熔融情况下）也不会泄漏，并且在任何情况下均比氧化铀和裂变产物（如 Cs）就地形成的化合物更稳定。

申请人还寻求在紧急情况下不会使燃料颗粒熔化或过早开始熔化的吸收剂，换句话说为不会起到颗粒熔化作用，即保持足够耐火性的吸收剂。

本发明为辐照期间核燃料中出现的裂变产物放射性吸收剂，用烧结合铀氧化物制成，高温下稳定，其特征在于其中包括稳定的含氧化物，至少两种金属氧化物和其放射性待吸收的放射性裂变产物的非放射性同位素的至少一种氧化物的混合物。

该吸收剂一般用于核燃料生产，其中常包括金属包皮包裹的针状或棒状或条状烧结合铀氧化物颗粒以及本发明吸收剂。

本发明一般定义的稳定含氧化合物在引入燃料元件之前一般呈粉状。

引入燃料操作一般操作如下：

将可产生稳定含氧化合物的粉或粉状成分在压成颗粒并烧结之前引入燃料氧化物粉中，得到含燃料氧化物和吸收剂并可用于燃料元件生产的烧结燃料颗粒；

或用该粉经本专业人员已知的任何方法（如浸涂，热喷……）将燃料氧化物颗粒涂层；

或经本专业人员已知的任何方法对含燃料颗粒的一般呈针状或棒状或条状的包皮内壁涂层。

可采用上述至少两种方式。

“稳定含氧化合物”一般指紧急情况下可能在核反应堆芯部出现的高温，即达到或超过 1600°C （或优选高于 2000°C ）温度下几乎不或完全不分解的化合物，包括芯部熔化或熔融的情形。

这些化合物尤其比氧化铀和铯间可形成的化合物更稳定，而且在含铀颗粒初始烧结时，如在还原气氛中必须惰性并且不挥发。

这些化合物一般选自 Al_2O_3 ， CeO_2 ， Nb_2O_5 ， SiO_2 ， TiO_2 ， UO_2 ， V_2O_5 ， Y_2O_3 ， ZrO_2 ，优选 Al_2O_3 ， Nb_2O_5 ， SiO_2 ， TiO_2 ， UO_2 和 ZrO_2 中至少两种与放射性裂变产物，如 Cs_2O 和/或 SrO 的非放射性同位素的氧化物的至少一种的混合物。

吸收性稳定含氧化合物可包括加入另一碱金属和/或碱土金属（或类似金属）的另一稳定化合物，如氧化物（如 Rb_2O ， Na_2O ）

或 K_2O ，或 BaO ， CaO ， SrO 或 MgO) 以提高经稀释作用而达到吸收效果。

本发明特别适宜于吸收 Cs ，但也可扩展到 Sr 或其它放射性裂变产物。

稳定含氧化合物因此为化合物混合物，为至少三元，但也可为四元化合物，即其中含至少三种或四种金属元素，包括例如非放射性 Cs 或待吸收裂变产物的稳定同位素，如可用铝硅酸盐（如高铝含量盐），铝钛酸盐（尤其是基于具有碱硬锰矿类结构的化合物的盐），铀锆酸盐，钛铌酸盐化合物，但优选为硅锆酸盐，硅铌酸盐，硅钽酸盐和非放射性 Cs ，可按本专业人员已知的任何工艺得达，包括氧化物（金属和非放射性同位素氧化物）相互直接反应，还可将稳定含氧化合物熔化并使其固化成玻璃相后粉碎成极细粉状并将其引入燃料元件中。

特别是应用熔点高于 $1750^\circ C$ 的铯榴石或沸石类硅铝酸盐作为稳定的含氧化合物，这是特别吸引人的措施。

含裂变产物的非放射性同位素的稳定吸收剂可为大致组成为 $CsAlSi_2O_6$ 的铯榴石或含 Cs 沸石，称为 $Cs-F$ 。

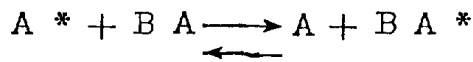
但 Cs 具有相当宽的中子吸收区段，可用另一稳定碱金属化合物（优选 Rb ， Na 或 K 并依此顺序）代替 Cs 或将其加入 Cs ，如可以已述的氧化物态或大致组成如 $RbAlSi_2O_6$ 的稳定化合物态和方沸石类结构或含 Rb 沸石，称为 $Rb-F$ 态加入，这些添加剂可经稀释作用提高吸收效果。

至于 Sr 的吸收，可用碱土金属氧化物，优选顺序为 Ca ， Ba 和 Mg 氧化物加料。

吸收放射性裂变产物在反应堆的正常操作期间出现，这不是经化学反应而形成稳定化合物。后者已存在于燃料中，而是放射性裂变产物出现时与存在于稳定化合物中的其非放射性同位素间进行同位素交换。这可达到平衡而使辐照过程中出现的激离裂变产物的大部分得以固定，并不须就地经化学反应而形成稳定化合物。

同位素交换反应倾于使相同裂变产物不同同位素（放射性或非放射性）在燃料中出现的不同物理化学形态之间分布均匀。

交换形式如下：



A^* 为裂变产物的放射性同位素，

A 为该裂变产物的非放射性同位素，和

B 为复合金属含氧化合物，与 A 一起形成稳定的含氧化合物 $B A$ 可以相同的稳定含氧化合物 $B A^*$ 形式吸收 A^* 。

同位素分布得到平衡，初始引入的 $B A$ 量与辐照过程中出现的 A^* 量之比可确定吸收效果，另一方面引入的 $B A$ 量又必须与燃料元件必然具有的中子特征相适应。

因此在 3.5% 富铀燃料以 33000 MW j/t 的速度放射并冷却 3 年的情况下，产生的铯 ($Cs134 + Cs135 + Cs137$) 量为铀总量的约 0.3%。为大致吸收 75% 该放射性铯，须用的吸收剂 $B A$ 量使 A 量为铀总量的约 0.5% (mol)。但待引入铯量可通过向 $B A$ 中加另一碱性化合物 ($B' A'$)，如基于 Rb 或 Na 的化合物而得以降低，因为这会达到额外的稀释作用。

为促进这种交换，可适当地向规定的化合物中加入三份氧化物的混合物，从而可使不同碱性化合物稳定化，三份氧化物可为上述金属

氧化物混合物。

为了说明这种同位素交换，已用 ^{137}Cs 作放射性示踪剂和易得到的氯化物态非放射性 ^{133}Cs 作为放射性校准液进行试验。

用 Inconel 坩埚，程序包括以规定比例将细粉碎合成铯榴石加入含溶解 $^{137}\text{CsCl} + ^{133}\text{CsCl}$ 的混合物的溶液。在溶剂慢蒸发后，光进行铯射线照射而测定初始 ^{137}Cs 量。然后用盖封住坩埚并在中性环境中 15 天将组件加热到 800°C ，之后进行第二次计量以保证无 ^{137}Cs 丧失并将整体在开口氧化铝坩埚内于干空气中加热到 1300°C 而使未固定铯（放射性和非放射性）蒸发，铯榴石在该温度下是稳定的，再进行最后的计量操作，表明铯榴石已成为放射性的并且该铯已与吸收在稳定化合物中的放射性铯 ^{137}Cs 交换，而且在不正常的紧急受热时不会再释放出来。