

# PALIWO TRISO: WYTWARZANIE, CHARAKTERYZOWANIE, KONTROLA JAKOŚCI, POSTĘPOWANIE Z ZUŻYTYM PALIWEM

## Doświadczenie zdobyte w projekcie GOSPOSTRATEG-HTR

### TRISO FUEL: MANUFACTURE, CHARACTERIZATION, QUALITY CONTROL, HANDLING OF USED FUEL

#### Experience gained in the GOSPOSTRATEG-HTR project

Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz, Danuta Wawszczak, Marcin Brykała, Leon Fuks, Katarzyna Kiegiel, Irena Herdzik-Koniecko, Agnieszka Miśkiewicz, Andrzej Pawelec, Ewelina Chajduk, Wojciech Starosta, Tomasz Smoliński, Marcin Rogowski

**Streszczenie:** Pomysłne zastosowanie reaktorów wysokotemperaturowych w przemyśle będzie uzależnione m.in. od opanowania na skalę przemysłową produkcji paliwa TRISO spełniającego rygorystyczne wymagania dotyczące składu chemicznego i parametrów fizycznych. W ramach prac realizowanych w projekcie GOSPOSTRATEG-HTR opracowano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej metodę otrzymywania prekursorów paliwa TRISO, ziaren sferycznych  $UO_2$ , o średnicy około 0,5 mm, przy wykorzystaniu autorskiej koncepcji modyfikacji standardowej metody zol-żel. Wyniki uzyskane w badaniach laboratoryjnych zostały wykorzystane do opracowania wstępnych założeń techniczno-ekonomicznych dla zakładu produkującego prekursorzy paliwa TRISO. Określono plan kontroli laboratoryjnej procesu oraz specyfikację niezbędnego wyposażenia laboratorium. Specyfika TRISO, znacznie różniącego się od paliwa do reaktorów wodnych, implikuje konieczność opracowania specjalnej strategii postępowania po wyjęciu paliwa z reaktora. W projekcie rozważono różne scenariusze postępowania z zużytym paliwem TRISO.

**Abstract:** The successful use of high-temperature reactors in industry will depend, among others on mastering the industrial-scale production of TRISO fuel that meets stringent requirements regarding chemical composition and physical parameters. As part of the work carried out under the GOSPOSTRATEG-HTR project, a method was developed at the Institute of Nuclear Chemistry and Technology for obtaining TRISO fuel precursors, spherical  $UO_2$  grains with a diameter of approx. 0.5 mm, using an original concept of modifying the standard sol-gel method. The results obtained in laboratory tests were used to develop preliminary technical and economic assumptions (ZTE) for the plant producing TRISO fuel precursors. A plan for laboratory control of the process and a specification of the necessary laboratory equipment were defined. The specificity of TRISO, which is significantly different from fuel for water reactors, implies the need to develop a special strategy for proceeding after removing the fuel from the reactor. The project considered various scenarios for dealing with spent TRISO fuel.

**Słowa kluczowe:** paliwo TRISO, HTGR, odpady promieniotwórcze, wypalone paliwo

**Keywords:** TRISO fuel, HTGR, radioactive waste, spent fuel

#### Wstęp

Wysokotemperaturowe reaktory chłodzone gazem (HTGR) są obiecującym rozwiązaniem technologicznym, oferując potencjalnie szersze zastosowania

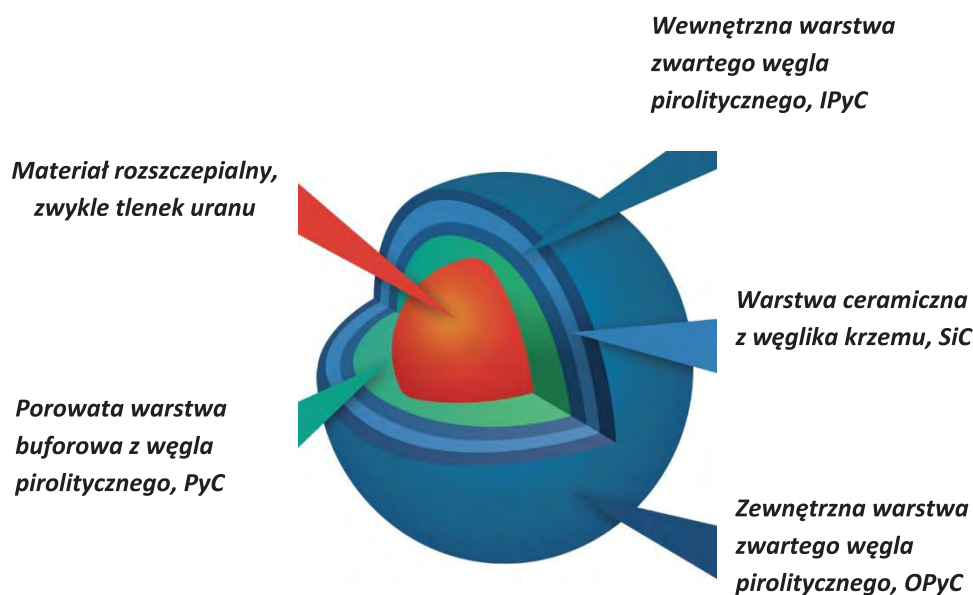
oprócz wytwarzania energii elektrycznej, np. wykorzystanie do produkcji wodoru. Wysokie temperatury reaktory te osiągają m.in. dzięki zwiększonej integralności paliwa uzyskanej poprzez powlekanie jego cząstek warstwami węgla pirolitycznego i węgla krzemu. Ta-

kie paliwo znane jest, jako trójstrukturalne izotropowe (Tri-structural ISotropic, TRISO).

Podstawowym elementem paliwowym w reaktorze HTGR jest mikrosfera z materiału rozszczepialnego, np. ditlenku uranu  $UO_2$ , tlenku uranu  $UO_3$ , węgla lub monoazotku uranu, bądź mieszanych tlenków. Mikrosfera o średnicy 500-700  $\mu m$ , pokryta jest czterema warstwami materiałów, odpowiadających za szczelność paliwa, jego wytrzymałość chemiczną i odporność na wysokie temperatury, przekraczające 1000°C. Pierwszą warstwą jest porowaty bufor z węgla pirolitycznego (PyC), którego zadaniem jest gromadzenie gazowych produktów rozszczepienia. Druga warstwa składa się ze zwartego węgla pirolitycznego, odpornego na wysokie temperatury i posiadającego wysoką wytrzymałość mechaniczną (IPyC). Odporność mechaniczną zapewnia również kolejna warstwa składająca się z węgla krzemu, SiC, bądź węgla cyrkonu (ZrC). Wysoka szczelność tej warstwy pozwala na zatrzymanie produktów rozszczepienia, niezależnie od ich postaci. Zewnętrzna warstwa węgla pirolitycznego (OPyC) o dużej gęstości, chroni mechanicznie całość podstawowego elementu paliwowego TRISO (rys. 1). Mikrosfery TRISO są spiekane z matrycą grafitową i formowane w większe elementy o kształcie zależnym od przyjętej koncepcji rdzenia. Mogą to być kule, o średnicy ok. 6 cm, stosowane w reaktorach ze złożem usypanym w cylindrycznym zbiorniku ciśnieniowym, zaproponowane w Niemczech, bądź walcowate elementy o wymiarach 39x26 mm umieszczone w prętach paliwowych, a następnie w heksagonalnych blokach grafitowych zastosowane w pryzmatycznych reaktorach blokowych rozwijanych w Stanach Zjednoczonych i Japonii.

Prowadzone do tej pory badania [1,2] wykazały wysoką odporność paliwa TRISO na promieniowanie neutronowe, korozję, utlenianie i wysokie temperatury, wyższą niż tradycyjnych paliw reaktorowych. Dzięki zastosowanym warstwom grafitowo-węglowym i z węgla krzemu, każda cząstka paliwa zamknięta jest we własnej „mikroobudowie bezpieczeństwa” zatrzymującej produkty rozszczepienia uranu w każdych warunkach działania reaktora. Jednocześnie warstwy te sprawiają, że nawet w ekstremalnych temperaturach, przekraczających próg bezpieczeństwa dla obecnych paliw jądrowych, paliwo HTGR nie może się stopić; rdzeń wychładza się samorzutnie dzięki konwekcji i wypromieniowywaniu ciepła, a wysoka odporność temperaturowa daje możliwość jego głębszego wypalenia.

Obecnie, najbardziej zaawansowane testy paliw TRISO są prowadzone w Idaho National Laboratory, INL (wcześniej: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL). Testy te wykazały, że w temperaturach dochodzących do 1800°C (ponad 3000°F), czyli w warunkach przewidywanych w najgorszym scenariuszu awarii dla wysokotemperaturowych reaktorów gazowych, nie zaobserwowano minimalnego uszkodzenia cząstek paliwa, przy pełnej retencji produktów rozszczepienia. W INL trwają badania kwalifikacyjne paliwa TRISO. Naukowcy z Idaho National Laboratory (INL) wyprodukowali niedawno komercyjne granulki paliwowe z niskowzbożonego uranu (HALEU) o wysokiej jakości, dla firmy General Electric, do wykorzystania w testach odporności na wypadki i zademonstrowania zdolności laboratorium do dostarczania paliwa dostosowanego do potrzeb partnerów przemysłowych i rządowych. Przy wsparciu DOE,



**Rys. 1.** Schemat podstawowego elementu paliwa TRISO (źródło: na podstawie ulotki opracowanej w ramach projektu GOSPOSTRATEG-HTR: „Paliwo TRISO” <http://www.ncbj.edu.pl/zasoby/ulotki/ulotka4.pdf>)

**Fig. 1.** Diagram of the basic TRISO fuel element (source: on the basis of the leaflet developed as part of the GOSPOSTRATEG-HTR project “TRISO fuel” <http://www.ncbj.edu.pl/zasoby/ulotki/ulotka4.pdf>)

Electric Power Research Institute (EPRI) opracował z INL i interesariuszami z branży atomowej raport licencjonowania przedkładany do amerykańskiej Komisji Dozoru Jądrowego (NRC) w celu przeprowadzenia oficjalnego przeglądu i oceny technologii. Wyniki testów zostaną przekazane do NRC w celu licencjonowania dostawców paliw TRISO i nowych reaktorów [3]. Niektórzy dostawcy reaktorów, tacy jak X-energy i Kairos Power, wraz z Departamentem Obrony, planują wykorzystać paliwo TRISO w swoich projektach, w tym w niektórych koncepcjach małych reaktorów modułowych i mikroreaktorów. DOE wspierał także wysiłki X-energy mające na celu zaprojektowanie i złożenie wniosku o licencję NRC na nowy zakład produkcyjny.

Ostatnio, TRISO-X LLC, spółka zależna będąca w całości własnością X-energy, rozpoczęła prace budowlane w pierwszym w Ameryce Północnej obiekcie produkującym zaawansowane paliwo jądrowe na skalę komercyjną w Oak Ridge w stanie Tennessee [4]. Budowa zakładu produkcji paliwa TRISO-X (TF3), który ma zostać oddany do użytku do 2025 r. da impuls do przyszłych innowacji i wdrażania zaawansowanych technologii energetyki jądrowej na komercyjną skalę. Instalacja w Oak Ridge będzie pierwszym w USA zakładem produkującym paliwo na bazie wysokogatunkowego, niskowzbożonego uranu (HALEU), pracującym częściowo przy wsparciu programu zaawansowanej demonstracji reaktorów (Advanced Reactor Demonstration Program, ARDP) Departamentu Energii USA (DOE). Paliwo ma być wykorzystane w przyszłych projektach wysokotemperaturowych reaktorów gazowych i na stopionych solach.

### Wytwarzanie paliwa TRISO

Sposób wytwarzania paliwa TRISO na bazie dwutlenku uranu został po raz pierwszy opracowany w Stanach Zjednoczonych i Wielkiej Brytanii w latach sześćdziesiątych XX wieku; prace nad technologią paliwa były prowadzone również w Niemczech. Od 2002 r. zainteresowanie Departamentu Energii (DOE) skupiło się na udoskonalaniu paliwa TRISO przy użyciu rdzeni z tlenowęgliku uranu oraz ulepszaniu właściwości i metod jego produkcji w celu dalszego rozwoju zaawansowanych wysokotemperaturowych reaktorów gazowych.

Pożądany kształt i właściwości paliwa TRISO były punktem wyjścia do prac nad technologią wytwarzania ziaren sferycznych. Duża odporność TRISO na wysokie temperatury związana jest m.in. z kształtem sferycznym pojedynczych elementów. Mała odległość chłodzonej gazowym chłodziwem powierzchni kulki paliwowej od środka materiału paliwowego, czyli środka ziarna  $UO_2$  umożliwia intensywne chłodzenie. W sytuacjach awaryjnych, przy utracie chłodziwa, możliwe jest stosunkowo szybkie wychłodzenie rdzenia poprzez wypromieniowanie ciepła i konwekcję. Spośród

wielu metod nadawania kulistego kształtu materiałowi paliwowemu do często stosowanych należy metoda zol-żel [5,6]. Jedną z największych jej zalet jest możliwość otrzymywania ziaren sferycznych o kontrolowanym składzie, powtarzalnym kształcie i rozmiarze o średnicy do 1,5 mm. Wytwarzanie ziaren polega na wkraplaniu zawiesiny lub roztworu koloidalnego do ciekłego medium, w którym następuje zestalenie materiału: transformacja zolu w żel. Ziarna paliwowe otrzymane tą metodą poddaje się następnie obróbce termicznej. Ważną zaletą zastosowania ziaren sferycznych otrzymanych metodą zol-żel jest obniżona temperatura ich spiekania. Jest to wynik dobrego stopnia zagęszczania zolu w trakcie jego żelowania [7, 8]. Metodę zol-żel zastosowano w Oak Ridge National Laboratory (tzw. proces ORNL) do produkcji ziaren sferycznych o średnicach do 600  $\mu\text{m}$  [9, 10].

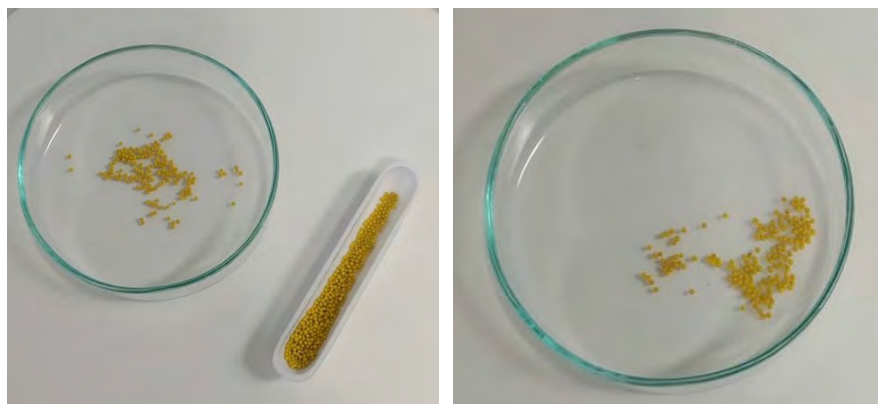
Koncepcja prac nad paliwem do reaktorów wysokotemperaturowych pojawiła się w ośrodku badawczym IBJ na Żeraniu już na przełomie lat 60. i 70. XX wieku. Świadczą o tym stare raporty z badań nad wytwarzaniem powłok węglowych na ziarnach sferycznych z tlenków uranowych oraz z doświadczeń prowadzonych w piecu wysokotemperaturowym [11,12]

Materiały ceramiczne o kształcie sferycznym były otrzymywane metodami zol-żel w Instytucie Badań Jądrowych – IBJ, a potem w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ). Opracowano wówczas oryginalne sposoby i techniki preparowania zarówno małych (poniżej 150  $\mu\text{m}$ ), jak i większych (200 – 700  $\mu\text{m}$ ), sfer składających się z pojedynczych lub mieszanych tlenków metali. W ostatnich latach, w IChTJ, w ramach badań prowadzonych w projektach krajowych i europejskich, doskonalono metodę otrzymywania prekursorów sferycznych paliw jądrowych. Uzyskiwano w ten sposób, takie związki jak:  $UO_2$ ,  $U_{1-x}MxO_2$ ,  $U_{1-x}ThxO_2$ ,  $ThO_2$ , UC czy UOC w postaci ziaren zarówno nieregularnych, jak i sferycznych, o średnicach 50-100  $\mu\text{m}$  [13-16]. We wszystkich tych pracach zastosowano autorską koncepcję modyfikacji standardowej metody zol-żel, tzw. Kompleksowy Proces Zol-Żel (CSGP, ang. *Complex Sol-Gel Process*).

W ramach prac realizowanych w fazie A projektu GOSPOSTRATEG-HTR [17] opracowano metodę otrzymywania prekursorów paliwa TRISO, ziaren sferycznych  $UO_2$ , o średnicy około 0,5 mm (rys. 2), przy wykorzystaniu metody CSGP (rys. 3, rys. 4). Na podstawie przeprowadzonych badań dobrano warunki i parametry prowadzenia konwersji termicznej dla otrzymanych ziaren żelu uranylowego gwarantujące uzyskanie produktu o pożądanym składzie oraz strukturze, przy zachowaniu postaci fizycznej, charakteryzującej się cechami takimi jak: sferyczność, wielkość, integralność ziarna, sympkość, niepopękana powierzchnia i stabilność mechaniczna.

Stosowana metoda składała się z trzech etapów (rys. 4):





**Rys. 2.** Kuleczki  $UO_2$  otrzymane w IChTJ Kompleksową Metodą Żel-Żel  
**Fig. 2.**  $UO_2$  microspheres obtained at IChTJ using the Comprehensive Sol-Gel Method

1. Otrzymywanie roztworu żelu uranylowego
2. Żelowanie żelu uranylowego metodą żelowania wewnętrznego (rys. 3, rys. 4)
3. Konwersja termiczna – kalcynacja, redukcja, spiekanie – do otrzymania finalnego sferycznego  $UO_2$

Wyniki uzyskane w badaniach laboratoryjnych zostały wykorzystane do opracowania w ramach projektu GOSPOSTRATEG-HTR wstępnych założeń techniczno-ekonomicznych (ZTE) dla zakładu produkującego prekursorzy paliwa TRISO [18]. Nominalną wydajność zakładu określono na 500 kg U/rok. Założono, że wytwarzane prekursorzy paliwa jądrowego do reaktorów HTR w postaci ziaren TRISO będą posiadały jądro o średnicy 500  $\mu m$ , gęstości  $\geq 10,4$  g/cm<sup>3</sup> i zawartości  $UO_2$

( $CH_4N_2O$ ), wodorotlenek amonu ( $NH_4OH$ ) oraz heksametylenotetraamina ( $C_6H_{12}N_4$ ). Do wytworzenia otoczki ochronnej stosuje się grafit oraz węgiel krzemu ( $SiC$ ).

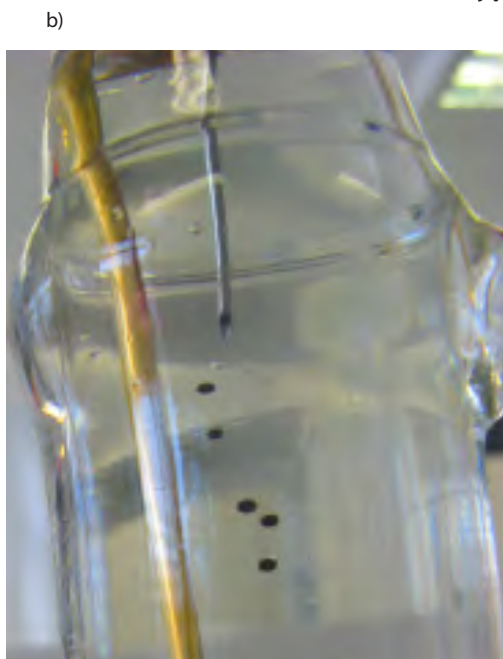
Wytwarzanie paliwa obejmuje następujące etapy: rozpuszczanie substratu (ditlenku uranu), przygotowanie żelu, żelowanie, mycie żelu, suszenie żelu, obróbka termiczna (kalcynacja, redukcja, spiekanie) oraz powlekanie warstwami ochronnymi, co znajduje swoje odzwierciedlenie w konstrukcji instalacji. Wszystkie powyżej wymienione operacje realizowane są w osobnych urządzeniach, połączonych w ciąg technologiczny. Instalacja składa się z następujących aparatów:

- mieszalnik 1 (rozpuszczanie substratu),
- mieszalnik 2 (przygotowanie żelu),
- kolumna żelująca (żelowanie),
- zbiornik myjący (mycie żelu),
- suszarka (suszenie żelu),
- piec (obróbka termiczna),
- reaktor CVD (powlekanie warstwami ochronnymi).

Ogólny schemat koncepcyjny ciągu technologicznego przedstawia rys. 5.

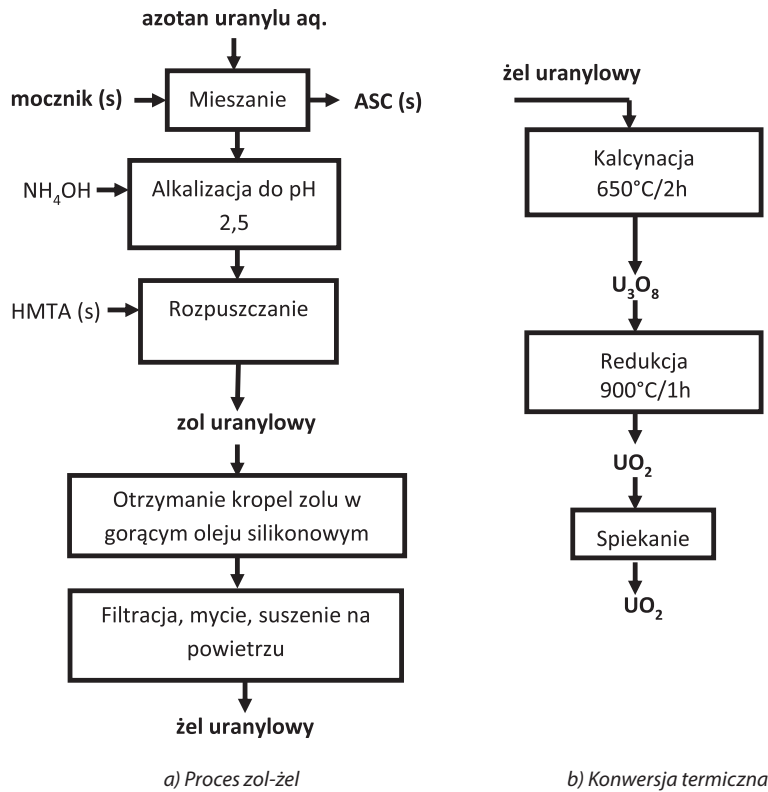
W ramach ZTE przedstawiono założenia dotyczące sterowania i monitoringu procesu jako wstępne wytyczne dla branży AKP. Ponadto przedstawiono założenia dotyczące ochrony środowiska, postępowania z odpadami i ochrony radiologicznej.

Przewiduje się kontrolę laboratoryjną procesu na etapie surowców, półproduktu oraz produktu końcowego w laboratorium kontroli jakości zlokalizowanym na terenie zakładu, przy zastosowaniu badanych w projekcie metod analizy che-

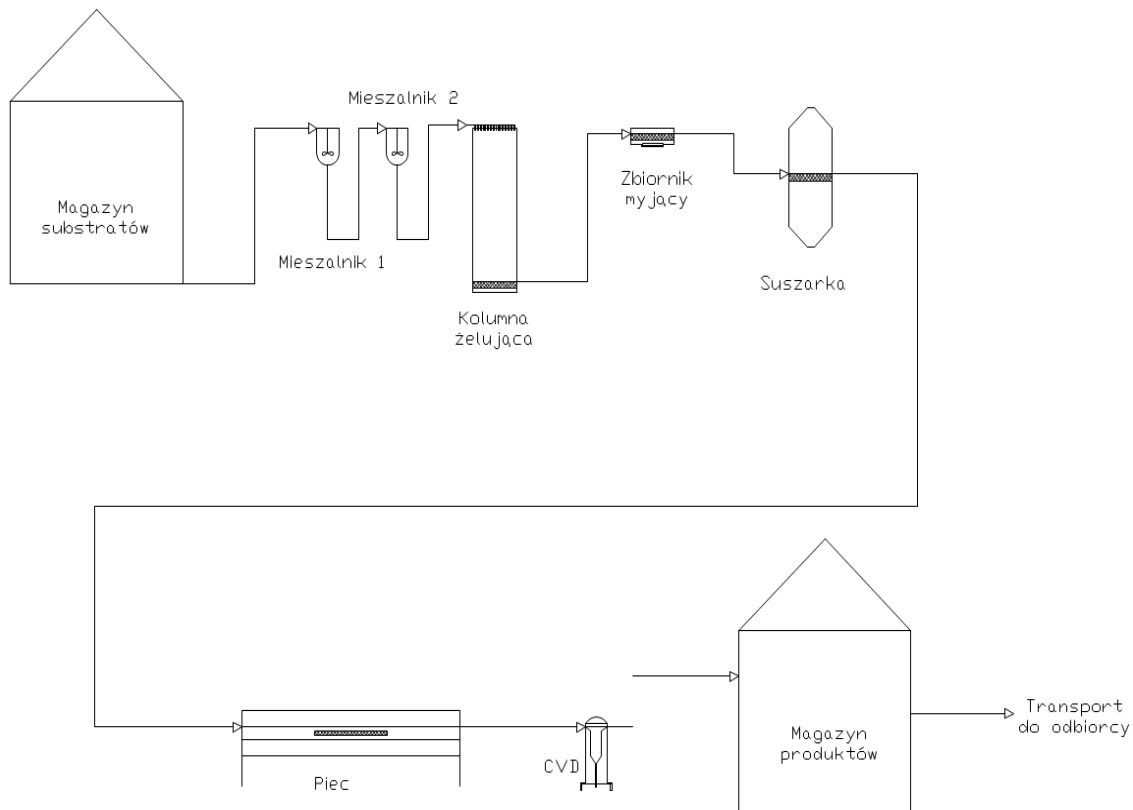


**Rys. 3.** Aparatura do otrzymywania ziaren sferycznych  $UO_2$  przy zastosowaniu połączonych metod CSGP i żelowania wewnętrznego stosowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (a). Formowanie kropelek żelu igłą ze stali nierdzewnej (b)

**Fig. 3.** Apparatus for obtaining spherical  $UO_2$  grains using combined CSGP and internal gelation methods used at the Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Forming sol drops with a stainless steel needle (b)



**Rys. 4.** Schemat procesu wytwarzania prekursorów paliwa TRISO, zaproponowany w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej  
**Fig. 4.** Diagram of the TRISO fuel precursor manufacturing process, proposed at the Institute of Nuclear Chemistry and Technology



**Rys. 5.** Schemat instalacji do produkcji Paliwa TRISO  
**Fig. 5.** Scheme of the installation for the production of TRISO Fuel

micznej i fizycznej [19, 20]. W projekcie określono plan kontroli laboratoryjnej procesu oraz specyfikację niezbędnego wyposażenia laboratorium.

Z uwagi na prototypowy charakter instalacji w ZTE wskazano również kierunki dalszych prac rozwojowych technologii. Według autorów opracowania dalsze prace powinny koncentrować się na ciągłym rozwoju i doskonaleniu samej technologii zol-żel, alternatywnych paliwach jądrowych (oksywęglik uranu, tor, dodatki do paliwa), rozwoju metod nakładania powłok na ziarna  $UO_2$  oraz metod formowania finalnych struktur paliwa, jak również badaniach nad cyklem paliwowym HTGR i postępowaniem z wypalonym paliwem.

Przewiduje się możliwość wykorzystania opracowanych założeń techniczno-ekonomicznych zakładu produkcji paliwa jądrowego do reaktorów wysokotemperaturowych jako wstępu do dalszych prac projektowych i wdrożeniowych opracowanej technologii.

Właściwości paliwa jądrowego silnie zależą od jakości substratów i od warunków syntezy. Mikrosfery TRISO, stosowanego w reaktorach HTR, muszą spełniać bardzo rygorystyczne warunki składu chemicznego poszczególnych warstw. Przede wszystkim dotyczy to poziomu zanieczyszczeń, co w dużym stopniu zależy od jakości użytych substratów. Paliwo TRISO pracuje w trudnych warunkach; środowisko, w którym znajduje się cząstka paliwa cechuje się wysoką temperaturą, obecnością promieniowania neutronowego generującego defekty strukturalne, podwyższonym ciśnieniem wewnętrznym związanym z powstawaniem gazowych produktów rozszczepienia uranu itp. Niezbędne jest zatem monitorowanie procesu syntezy i prowadzenie odpowiedniej dokumentacji umożliwiającej w razie potrzeby odtworzenie przebiegu syntezy próby uznanej w późniejszych badaniach za wadliwą. Metody analityczne stosowane przy produkcji paliwa TRISO obejmują:

- metody charakteryzacji substratów, dodatków oraz materiałów paliwowych TRISO,
- metody stosowane do kontroli procesu produkcji paliwa TRISO.

## Metody charakteryzacji substratów, dodatków oraz materiałów paliwowych TRISO

W Tabeli 1 przedstawiono stosowane metody analityczne, które najczęściej znajdują zastosowanie w charakteryzacji substratów i odczynników chemicznych wykorzystywanych w produkcji paliwa TRISO.

Metodami najczęściej wykorzystywanymi do analiz izotopowych materiałów promieniotwórczych wykorzystywanych, jako paliwa jądrowe są metody spektrometrii mas, głównie spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS) oraz spektrometria mas z jonizacją termiczną (TIMS). Najważniejszymi przewagami metod spektrometrii mas nad klasycznymi metodami analizy są niskie limity detekcji, możliwość analizy składu izotopowego pierwiastków oraz podobna czułość przy oznaczaniu pierwiastków stabilnych i promieniotwórczych. Jednym z najważniejszych parametrów branych pod uwagę podczas oceny stosowalności materiału, jako paliwo jądrowe jest jego czystość. Jako narzędzie analityczne, oprócz wspomnianych już technik spektrometrii mas może służyć także neutronowa analiza aktywacyjna, zwłaszcza dla materiałów trudno roztwarzalnych w chemikaliach, jak np. węgiel krzemu SiC.

## Metody kontroli jakości paliwa TRISO

W przypadku podwyższonych temperatur oraz przy wysokim stopniu wypalenia paliwa, pojawiają się problemy ze szczelnością powłok ceramicznych, projektowanych jako hermetyczne zamknięcie produktów rozszczepienia uranu. Przykładem może być migracja srebra przez warstwę węgla krzemu, nie wykazującą objawów fizycznego uszkodzenia, rosnąca ze wzrostem temperatury. Nagromadzenie się produktów rozszczepienia uranu np. palladu może skutkować korozją warstwy węgla krzemu i jej pocienieniem. Niezbędne są zatem badania umożliwiające poznanie procesów zachodzących w paliwie w ekstremalnych warunkach, jakie panują wewnątrz kapsułki TRISO.

**Tabela 1.** Metody analizy substratów do produkcji paliwa, a także odczynników chemicznych wykorzystywanych podczas jego syntezy  
**Table 1.** Methods of analysis of substrates for fuel production, as well as chemical reagents used during its synthesis

Badany materiał	Parametr analiz	Technika analityczna
Związki uranu Czystość radiochemiczna, pierwiastki główne i śladowe		Spektrometria promieniowania gamma, spektrometria ICP-MS
Materiały stosowane do formowania powłok ochronnych	Czystość radiochemiczna, pierwiastki główne i śladowe	Spektrometria promieniowania gamma, neutronowa analiza aktywacyjna, spektrometria ICP-MS z odparowaniem laserowym LA-ICP-MS
Stosowane odczynniki chemiczne	Czystość radiochemiczna, pierwiastki główne i śladowe	Spektrometria promieniowania gamma, spektrometria ICP-MS

W badaniu defektów strukturalnych, takich jak migracja jądra, odspojenia warstw, pęknięcia w warstwach, redukcja ich grubości, powstawanie wydzielen, niesferyczność warstw, niezmiernie przydatna jest tomografia komputerowa promieniowania X. Umożliwia ona trójwymiarową wizualizację badanego obiektu, którym może być zarówno pojedyncza kulka paliwa, jak i gotowy element paliwowy. Możliwy jest pomiar istotnych parametrów warstw (grubość, gęstość, porowatość) w przypadku pojedynczych kulek, jak i rozkładu przestrzennego ziaren w przypadku elementów paliwowych. W badaniach kontrolnych ważne miejsce zajmują techniki mikroskopowe, głównie technika SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa.

Diagnostyka paliwa jest zagadnieniem złożonym. Z jednej strony w reaktorze znajduje się duża liczba cząstek paliwa sięgająca biliona. Z drugiej zaś, proces nanoszenia powłok prowadzony w sposób ciągły, warstwa po warstwie, w warunkach złoza fluidalnego (spouted bed) nie daje możliwości wglądu w dynamikę tego procesu. Kontrolowane są jedynie parametry zewnętrzne takie jak skład mieszanki gazowej, wydajność przepływu gazu i temperatura. Metody oceny jakości końcowego produktu opierają się zatem na zastosowaniu statystycznych metod kontroli. W tym celu z badanej porcji pobierana jest w sposób losowy statystycznie próba, która jest poddana szczegółowym badaniom metodami nieniszczącymi oraz metodami niszczącymi. Celem tych badań jest stwierdzenie zgodności parametrów paliwa z wymaganiami zawartymi w specyfikacji. Analizowane są zatem parametry strukturalne poszczególnych warstw, takie jak: grubość, kształt i w szczególności odstępstwo od sferyczności, gęstość warstwy buforowej, grafitu pirolitycznego i węgla krzemu, obecność defektów strukturalnych w warstwach takich, jak np. brak warstwy lub obecność makroporów oraz izotropowość warstw pirolitycznych. Na przestrzeni lat opracowano szereg metod selekcji cząstek pod względem kształtu oraz wymiarów zewnętrznych, opartych na zastosowaniu nachylonego stołu wibracyjnego, analizie sitowej, walców mikrometrycznych i metodach optycznych. Zbadanie struktury wewnętrznej warstw i pomiar ich parametrów strukturalnych w sposób nieniszczący są możliwe przy zastosowaniu radiografii rentgenowskiej i tomografii komputerowej lub w sposób niszczący, przy zastosowaniu ceramografii.

Rozważane ostatnio koncepcje zwiększenia stopnia wypalenia paliwa w reaktorach wysokotemperaturowych, jak i w postaci nowej formy paliwa (fully encapsulated ceramic fuel) dla reaktorów wodnych, stwarzają zapotrzebowanie na paliwo o wysokiej niezawodności i opracowanie metod umożliwiających automatyczną analizę większej liczby cząstek, z wydajnością rzędu 200 cząstek na sekundę i umożliwiających wykrywanie defektów krytycznych, takich jak brak warstwy buforowej lub obecność wadliwej warstwy węgla krzemu.

Badania prowadzone w ostatnich latach w PNNL (Pacific Northwest National Laboratory, USA) wykazały na możliwość zastosowania do tego celu czujników elektromagnetycznych [21].

### Postępowanie z wypalonym paliwem

Specyfika paliwa TRISO znacznie różniącego się od paliwa reaktorów wodnych implikuje konieczność opracowania specjalnej strategii postępowania po wyjęciu paliwa z reaktora. Istotnym problemem przy zagospodarowaniu TRISO są duże objętości napromienionego grafitu, którego unieszkodliwienie, samo w sobie, stanowi poważną trudność, a w połączeniu z materiałem rdzenia paliwa stawia prawdziwe wyzwanie [22]. Struktura paliwa TRISO mająca gwarantować inherentne bezpieczeństwo technologii HTR, stwarza problemy przy jego zagospodarowaniu prowadzącym do redukcji objętości i zmniejszenia radiotoksyczności [23]. Stanowi poważne wyzwanie przy przerobieniu paliwa z recyklingiem składników rozszczepialnych. W literaturze można znaleźć trzy główne podejścia do postępowania z wypalonym paliwem z HTR, biorące pod uwagę jego złożoność (rys. 6). Są to:

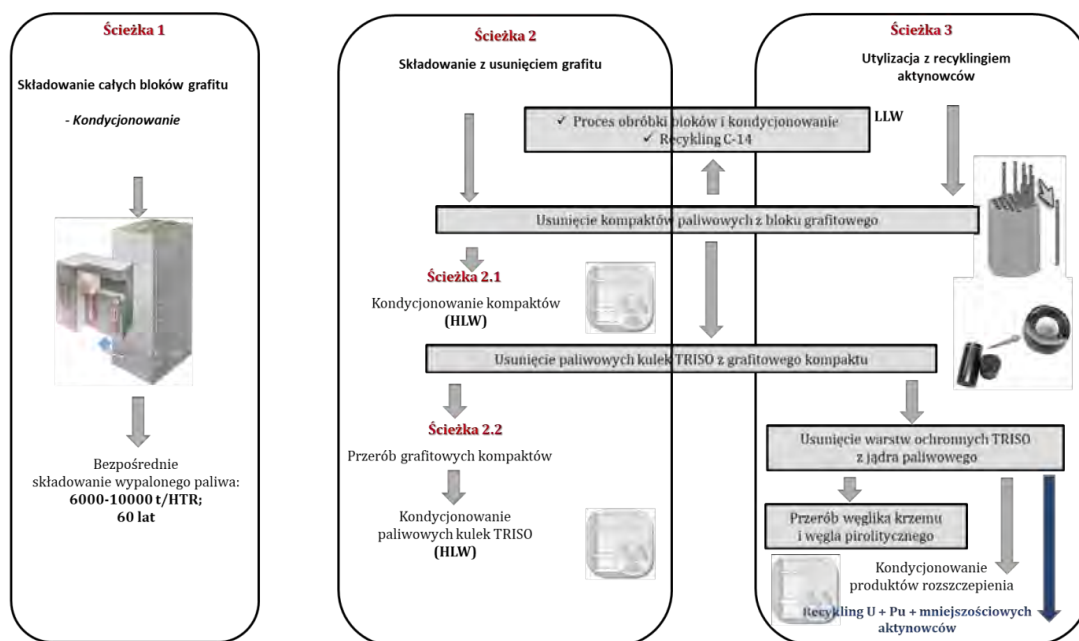
### Utylizacja całych bloków grafitu

Składowanie całych bloków napromienionego grafitu, bez ich demontażu jest najprostszym i bezpiecznym podejściem, choć wymaga dużych przestrzeni w przechowalniku lub składowisku ostatecznym (Ścieżka 1). Oprócz tego, wymusza stosowanie pojemników o dużych rozmiarach, gwarantujących pełne bezpieczeństwo przy czasowym przechowywaniu i transporcie do składowiska. Niemniej, należy spodziewać się na wszystkich etapach postępowania mniejszych efektów cieplnych i związanych z emisją promieniowania jonizującego w porównaniu z paliwem konwencjonalnym, z uwagi na strukturę paliwa.

### Składowanie z uprzednim usunięciem grafitu

Gdy nie dysponujemy dużymi przestrzeniami pozwalającymi na składowanie całych bloków grafitowych, bez demontażu komponentów paliwa, można oddzielić pręty paliwowe od bloku grafitowego moderatora. Wówczas do przetworzenia grafitu i kompaktów paliwowych można zastosować odrębne metody. Unieszkodliwianie napromienionego grafitu obecnie ogranicza się do kondycjonowania i czasowego składowania, choć z uwagi na jego duże ilości pochodzące z wcześniejszych reaktorów jądrowych, w szeregu laboratoriów na całym świecie prowadzone są intensywne badania rozwojowe. Proponowane metody postępowania to mechaniczna obróbka: kruszenie i mielenie, a następnie spalanie rozdrobnionego materiału, a także zastosowanie metod chemicznych i elektrochemicznych [24, 25]. W celu zmniejszenia objętości odpadów





Rys. 6. Strategie postępowania z użytym paliwem TRISO  
Fig. 6. Strategies for handling used TRISO fuel

grafitowych przeznaczonych do długoterminowego składowania, opracowywane są technologie mające na celu usunięcie zewnętrznych warstw napromienionego grafitu moderatora, w których stężenia zanieczyszczeń promieniotwórczych są wysokie [26]. Prowadzi się to zwykle metodami termicznymi [27, 28]. W tym ostatnim przypadku należy wziąć pod uwagę postępowanie z wydzielanym dwutlenkiem węgla zanieczyszczonym  $^{14}\text{C}$ . Oddzielone kompakt paliwowe można po odpowiednim kondycjonowaniu bezpośrednio składować bądź oddzielić od grafitowej matrycy kuleczki paliwa i składować oddzielnie, po uprzednim zestaleniu, co było badane w ramach projektu [29].

Do zestalania wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych, zasadniczo stosuje się spoiwa szklane lub materiały ceramiczne zwane SYNROC. W przypadku odpadów pochodzących z paliwa TRISO możliwe jest wykorzystanie zarówno szkła, jak i ceramiki do „kapsułowania” całych mikrosfer wchodzących w skład paliwa. Warunkiem koniecznym jest oddzielenie grafitu, w którym znajdują się mikrosfery. Najważniejszymi zaletami takich matryc zestalających są: bardzo wysoka odporność chemiczna, odporność na defekty radiacyjne matrycy, odporność mechaniczna oraz stosunkowo łatwa technologia wykonania i możliwość kondycjonowania z silnie zredukowaną objętością. Główną metodą zestalania odpadów promieniotwórczych w szklach jest proces wityfikacji. HLW poddaje się zeszkleniu poprzez zmieszanie z piaskiem kwarcowym i innymi składnikami szkłotwórczymi. Mieszanekę podgrzewa się

do ponad  $1150^{\circ}\text{C}$  aż do momentu stopienia, a następnie masa wylewana jest do stalowych pojemników [30]. W przypadku materiałów ceramicznych stosuje się metodę prasowania oraz spiekania proszków ceramicznych [31]. W instytucie Chemii i Techniki Jądrowej również podjęto badania nad możliwością zestalania mikrosfer TRISO zarówno w szkle, jak i w matrycach ceramicznych (rys. 7). Opracowana zol-żelowa metoda syntezy szkła [32] oraz związków tytanu [33, 34] umożliwiła bezpośrednie wbudowanie w strukturę matrycy określonych surrogatów odpadów promieniotwórczych przy jednoczesnym zachowaniu homogenicznego rozkładu odpadów w całej jej objętości. Metody te mogą znaleźć praktyczne zastosowanie do kondycjonowania odpadów HLW zarówno dla różnych technologii przetwarzania paliwa, jak i do bezpośredniego składowania.



Rys. 7. Metody zestalania odpadów promieniotwórczych opracowane w IChTJ  
Fig. 7. Radioactive waste immobilization methods developed at INCT



### Utylizacja wypalonego paliwa połączona z recyklingiem aktywności

Postępowanie z recyklingiem aktywności jest prowadzone tak, jak w punkcie 2, z tą różnicą, że po etapie oddzielenia kulek od prętów paliwa konieczne jest jeszcze pozabawienie ich warstw osłonowych (węgiel pirolityczny, SiC). Wysoka trwałość powłok SiC jest przyczyną trudności w uwalnianiu jądra uranowego z cząstek paliwa TRISO.

W Pacific Northwest National Laboratory prowadzone są obecnie prace nad wykorzystaniem w skali przemysłowej metody prądu pulsacyjnego o wysokim napięciu wyładowania, do przetwarzania zużytych kuleczek paliwa TRISO [35]. Metoda ta polega na zastosowaniu impulsów wyładowań wysokiego napięcia/prądu na materiały, nieprzewodzące ciała stałe nieprzewodzące. Dostarczane w ten sposób napięcie (~400 kV i do 100 J/cm) do elektrod oddzielonych od tego ciała stałego cieczą, np. H<sub>2</sub>O, powoduje, że w materiale powstają impulsy wysokiego ciśnienia (do 1010 Pa) i temperatura (10 000 K), a w wyniku naprężeń mechanicznych następuje pękanie warstw na powierzchni kuleczek. Nie zidentyfikowano żadnych niemożliwych do pokonania barier technologicznych lub bezpieczeństwa, które uniemożliwiłyby pomyślne doprowadzenie technologii do czwartego poziomu TRL. Znaczącym jej atutem jest brak potrzeby stosowania dodatkowych odczynników chemicznych [36]. Warto również podkreślić, że energochłonność proponowanego procesu jest niewielka. Podobne badania nad uwalnianiem pokrytych cząstek i ich fragmentacją w instalacjach z wyładowaniami wysokiego napięcia (HV) prowadzono w Joint Research Centre, European Commission, Inst. for Energy, w Petten [35].

W kolejnych etapach wypalone paliwo TRISO będzie przetwarzane w procesie hydrometalurgicznego wydzielenia materiałów rozszczepialnych, a więc uranu i plutonu, np. w znanym procesie PUREX, albo przy zastosowaniu zaawansowanych schematów rozdzielczych do separacji aktywności mniejszościowych (Np, Am i Cm). Metody te wymagają jeszcze prac rozwojowych; są przedmiotem wielu projektów prowadzonych obecnie w ramach programów w dużych konsorcjach europejskich.

Analiza dostępnych w literaturze informacji na temat metod stosowanych w gospodarce odpadami zawierającymi napromieniony grafit jądrowy, ze szczególnym uwzględnieniem odpadów powstałych z działania HTGR, pozwala stwierdzić, że aktualnie nie istnieje jedna, powszechnie przyjęta, kompleksowa procedura, łącząca wymogi recyklingu aktywności, przerobu i składowania odpadów promieniotwórczych oraz postępowania z gazami odlotowymi powstającymi w trakcie przerobu grafitu. Przyjęte podejście do postępowania z odpadami z procesu wytwarzania paliwa do reaktorów wysokotemperaturowych zawierającymi grafit powinno uwzględ-

niać się wyżej opisane strategie. W ramach projektu GO-SPOSTRATEG-HTR przeprowadzono szczegółowe studia dotyczące zarówno postępowania z promieniotwórczym grafitem, jak i paliwem TRISO przy uwzględnieniu różnych cykli paliwowych i strategii postępowania z odpadami promieniotwórczymi [37, 38].

*prof. dr hab. Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz  
dr Danuta Wawszczak, dr Marcin Brykała, dr Leon Fuks,  
dr hab. Katarzyna Kiegiel, dr Irena Herdzik-Koniecko,  
dr hab. Agnieszka Miśkiewicz, dr Andrzej Pawelec,  
dr Ewelina Chajduk, dr Wojciech Starosta,  
mgr Tomasz Smoliński, mgr Marcin Rogowski  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Warszawa*

### Literatura:

- [1] D. E. Shropshire, J. S. Herring, Fuel-Cycle and Nuclear Material Disposition Issues Associated with High-Temperature Gas Reactors, ANES 2004 October 3-6, 2004, Miami Beach, Florida.
- [2] Heinz Nabelak, Development of Advanced HTR Fuel Elements, Nuclear Engineering and Design, 121, (2), 1990, pp. 199-210.
- [3] TRISO Particles: the Most Robust Nuclear Fuel Elements on Earth: <https://www.energy.gov/ne/articles/triso-particles-most-robust-nuclear-fuel-earth>: dostęp 28.01.2024
- [4] X-energy: News Release Date: 04/04/2022 TRISO-X Fuel Fabrication Facility Oak Ridge TN.
- [5] Sol-gel Processes for Fuel Fabrication, Proceedings of a Panel, organized by IAEA, IAEA-161, Vienna, 21-24 May 1973.
- [6] Nagarajan, K., Vaidya, V.N. (2012). Sol-Gel Processes for Nuclear Fuel Fabrication. In: Aparicio, M., Jitianu, A., Klein, L. (eds) Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1957-0\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1957-0_16).
- [7] D. L. Segal, Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates, J. Non-Crystalline Solids, 63, 183 (1984).
- [8] R. N. Nelson, J. D. Ramsay, J. L. Woodhead, J. A. Cairns, J. A. A. Crosley, Thin Solid Films 77, 329 (1981).
- [9] J. P. McBride, Laboratory Studies of Sol-gel Process at the Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-1980 (1967).
- [10] P. A. Haas, C. C. Haws, F. G. Kitts, A. D. Ryon, Engineering Development of Sol-gel Process at the Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-1978 (1968).
- [11] B. Kalinowski, R. Włodarski, L. Szterk. Badania nad wytwarzaniem powłok pirowęglowych na sferycznych ziarnach materiałów uranowych. 85/Ch-IV/69.
- [12] R. Włodarski, Z. Pierechod. Montaż i uruchomienie pieca wysokotemperaturowego z przeprowadzeniem wstępnych doświadczeń nad pokrywaniem pirografitem sferycznych ziaren materiałów tlenkowych w fazie fluidalnej. 117/IV/77.
- [13] M. Brykała, A. Deptuła, M. Rogowski, W. Lada, T. Olczak, D. Wawszczak, T. Smolinski, P. Wojtowicz, G. Modolo; Synthesis of microspheres of triuranium octaoxide by simultaneous water and nitrate extraction from ascor-

- bate-uranyl sols; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* Volume 299 (1), 651-655 (2014).
- [14] M. Brykała, M. Rogowski, T. Olczak, Carbonization of solid uranyl-ascorbate gel as an indirect step of uranium carbide synthesis; *Nukleonika* 60(4), 921-925 (2015).
- [15] M. Brykała, M. Rogowski, Preparation of microspheres of carbon black dispersion in uranyl-ascorbate gels as precursors for uranium carbide; *Progress in Nuclear Energy* 89, 132-139 (2016).
- [16] M. Brykała, M. Rogowski, Complex Sol-Gel Process for producing small ThO<sub>2</sub> microspheres; *Journal of Nuclear Materials* 473, 249-255 (2016).
- [17] A. Boettcher, A. Celińska, M. Frelek-Kozak, M. Migdał, M.P. Dąbrowski, P. Sęktas, A. Sidło, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, D. Wawszczak, M. Brykała, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, L. Fuks, I. Herdzik-Koniecko, E. Chajduk, W. Starosta, T. Smoliński, M. Rogowski, A. Pawelec, *Projekt Gospostrateg-HTR: rezultaty projektu*, *Postępy Techniki Jądrowej* 66(1), 2023, 9-19.
- [18] Założenia techniczno-ekonomiczne instalacji do produkcji paliwa do reaktorów wysokotemperaturowych. Opracowanie wykonane w ramach projektu „Przygotowanie instrumentów prawnych, organizacyjnych i technicznych do wdrażania reaktorów HTR” w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych – GOSPOSTRATEG. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, 2022.
- [19] Chajduk E., Kalbarczyk P., Dudek J., Pyszynska M., Bojanowska-Czajka A., Samczyński Z., Development of analytical procedures for chemical characterization of substrates for the production of TRISO coated particles as nuclear fuel in high temperature gas-cooled reactors. *Sustainability*, 12, 17, 7221 (2020).
- [20] Chajduk E., Kalbarczyk P. Critical comparison of INNA and ICP-MS applied in the characterization of purity of TRISO fuel and substrates to its production. *Nukleonika*, 66, 4, 121-126 (2021).
- [21] S.Ahmed et al. Innovative Low-Cost Approaches to Automating QA/QC of Fuel Particle Production Using On-Line Nondestructive Methods for Higher Reliability, PNNL-15668 Report. February 2006.
- [22] A. Wareing, L. Abrahamsen-Mills, L. Fowler, M. Grave, R. Jarvis, M. Metcalfe, S. Norris, A. W. Banford; “Development of integrated waste management options for irradiated graphite”, *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 49, pp. 1010-1018, 2017.
- [23] K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, I. Herdzik-Koniecko, L. Fuks, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, A. G.Chmielewski, *TRISO fuel management depending on the choice of the fuel cycle - research currently conducted at INCT in Poland*, in: Considerations for the Back End of the Fuel Cycle of Small Modular Reactors Proceedings of a Technical Meeting, IAEA-TECDOC-2040, p.126-132.
- [24] Li Junfeng, Treatment and Disposal of the Radioactive Graphite Waste of High-Temperature Gas-Cooled Reactor Spent Fuel, IAEA-TECDOC—1790, (COMPANION CD-ROM). International Atomic Energy Agency, Wiedeń, 2016; [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/47/090/47090155.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/090/47090155.pdf?r=1), dostęp 13.09.2021.
- [25] .M. Masson, S. Grandjean, J. Lacquement, S. Bourg, J. M. Delauzun, J. Lacombe, Block-type HTGR spent fuel processing: CEA investigation program and initial results, *Nucl. Eng. Des.*, 236 (2006),2006, 516-525, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2005.11.021>.
- [26] K.P. Skolo, P. Jacobs, J.H. Venter, W. Klopper, P.L. Crouse, Wet-chemical dissolution of TRISO-coated simulated high-temperature-reactor fuel particles, *J. Nucl. Mater.*, 420, 2012, 342-346.
- [27] LaBrier D., Dunzik-Gougar M.L., Identification and location of 14C-bearing species in thermally treated neutron irradiated graphites NBG-18 and NBG-25: Pre- and Post-thermal treatment, *Journal of Nuclear Materials*, 460, 2015, 174.
- [28] J. Fachinger, W. von Lensa, T. Podruzhina, Decontamination of nuclear graphite, *Nucl. Eng. Des.*, 238 (2008), pp. 3086-3091.
- [29] Smolinski Tomasz, Zhao Liang, Brykala Marcin, Rogowski Marcin, Wawszczak Danuta, Olczak Tadeusz, “Characterization of perovskite-rutile-type structure doped by Co, Cs, Nd and Sr”. *Arch. Metall. Mater.* 65 (2020), 4, 1417-1423.
- [30] Abdesselam Abdelouas, Samuel Noirault, Bernd Grambow, “Immobilization of inert TRISO-coated fuel in glass for geological disposal, *Journal of Nuclear Materials*”, Volume 358, Issue 1, (2006) pp 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.04.015>.
- [31] Ojovan, Michael I., Vladislav A. Petrov, and Sergey V. Yudinsev. 2021. “Glass Crystalline Materials as Advanced Nuclear Wasteforms” *Sustainability* 13, no. 8: 4117. <https://doi.org/10.3390/su13084117>.
- [32] Deptula Andrzej, Milkowska Magdalena, Lada Wiesława, Olczak Tadeusz, Wawszczak Danuta, Smolinski Tomasz, Brykala Marcin, Chmielewski Andrzej G., Zaza Fabio, and Goretta Kenneth C. “Vitrification of Nuclear Wastes by Complex Sol-Gel Process”. *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, Ltd., May 14, 2012. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.518-523.3216>.
- [33] Smolinski Tomasz, Deptula Andrzej, Olczak Tadeusz, et al. „Perovskite synthesis via complex sol-gel process to immobilize radioactive waste elements”. *J Radioanal Nucl Chem* 299, 675–680 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2835-x>.
- [34] Smoliński Tomasz, Deptula Andrzej, Lada Wiesława, et al. „Nuclear waste immobilization into structure of zirconolite by Complex Sol Gel Process”. *MRS Online Proceedings Library* 1683, 58–63 (2014). <https://doi.org/10.1557/opl.2014.593>.
- [35] S. T. Arm, S. Davidson, G. B. Hall, M. J. Iedema, A. P. Jivekas, G. J Lumetta, R. M. Pratt, M. S. Taubman, Feasibility of Pulsed Current Technology for Removing Bulk Carbon from TRISO-based Fuels. Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington 99352; Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC-05-76RL01830; June 2023; PNNL-34412.
- [36] M. A. Fütterer F. von der Weid, P. Kilchmann, A High Voltage Head-End Process for Waste Minimization and Re-processing of Coated Particle Fuel for High Temperature Reactors, Proceedings of ICAPP '10 San Diego, CA, USA, June 13-17, 2010 Paper 10219.
- [37] L. Fuks, I. Herdzik-Koniecko, K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Management of radioactive waste containing graphite: overview of methods, *Energies* 2020, 13(18), 4638; <https://doi.org/10.3390/en13184638>.
- [38] K.Kiegiel, I. Herdzik-Koniecko, L. Fuks, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Management of radioactive waste from HTGR reactors including spent TRISO fuel – state of the art, *Energies* 2022, 15(3), 1099.