

отдельных почвенных горизонтов необходимо учитывать при планировании пробоотбора в радиационных и геохимических исследованиях.

Заключение

Распределение Ra-226, Th-232, K-40 в профилях дерново-подзолистых и дерново-подзолисто-глеевых почв в лесных биогеоценозах унаследовано от почвообразующей и подстилающей породы, а также связано с различной выраженностью элювиально-иллювиальных процессов. Увеличение удельных активностей ЕРН в нижних горизонтах характерно для

дерново-подзолистых почв на покровных суглинках, подстилаемых моренными суглинками, а уменьшение – для подстилаемых песчаными флювиогляциальными отложениями. В верхней толще агродерново-подзолистых почв распределение ЕРН проявляет элювиальные признаки и отражает интенсивность процессов постагрогенной трансформации.

Исследования проводилось в рамках НИОКТР № АААА-А21-121012290189-8, выполняемой по государственному заданию и при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М. В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

Литература

1. Безносиков В. А., Лодыгин Е. Д., Шуктомова И. И. Искусственные и естественные радионуклиды в почвах южно- и среднетаежных подзон Республики Коми // Почвоведение, 2017. – № 7. – С. 824–829.
2. Классификация и диагностика почв России. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 342 с.
3. Титаева Н. А. Ядерная геохимия. 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
4. Sources and effects of ionizing radiation. Vol. 1: Sources. United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation (UNSCEAR). – United Nations Publication, New York, USA, 2000. – 654 p.
5. VandenBygaart A. J., Protz R. Gamma radioactivity in podzolic soils of Northern Ontario, Canada // J. Environ. Radioact., 1998. – V. 42. – P. 51–64.

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИДОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Д. С. Лобков, В. А. Карелин, А. В. Малин

Томский политехнический университет

Томск, Россия, danil08041999@mail.ru, vakarelin@tpu.ru, avm9@tpu.ru

APPLICATION OF FLUORIDES FOR REPROCESSING SNF FROM POWER REACTORS

D. S. Lobkov, V. A. Karelin, A. V. Malin

Tomsk Polytechnic University

Tomsk, Russia, danil08041999@mail.ru, vakarelin@tpu.ru, avm9@tpu.ru

The aim of the research is to study the process of reprocessing spent nuclear fuel using fluorine reagents as well as pure fluorine. The article considers the gas fluoride processing method and the method based on the dissolution of metal fuel elements in liquid halogen fluorides. Scientific innovation is the exploration of promising SNF processing techniques.

Введение

В настоящее время основную роль в переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) играют водные методы, включающие экстракционные процессы с применением ТБФ или других экстрагентов. Вместе с тем нет недостатка в предложениях использовать для тех же целей неводные или «сухие» методы: пирохимические и пирометаллургические.

К пирометаллургическим методам можно отнести:

- 1) экстрагирование урана или плутония расплавами металлов или их бинарными и тройными сплавами;
- 2) экстрагирование с использованием расплавов солевых систем;
- 3) фракционную дистилляцию;
- 4) зонную плавку;
- 5) электрофенирование.

К пирохимическим методам, основанным на различной реакционной способности компонентов ТВЭЛов по отношению к фторирующим и хлорирующим реагентам и на различной летучести образующих фторидов или хлоридов, относятся:

- 1) возгонка фторидов;
- 2) возгонка хлоридов;
- 3) растворение металлических ТВЭЛов в жидких галогенфторидах ClF_3 , BrF_3 ;
- 4) растворение в солевых расплавах с последующим фторированием или хлорированием.

Предлагались также комбинированные методы, сочетающие гидрометаллургические и пирохимические процессы [1].

Из перечисленных методов представляют интерес газотригидный метод возгонки фторидов урана и плутония, перспективный для переработки облученных ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах, и растворение металлических ТВЭЛов в жидких галогенфторидах ClF_3 и BrF_3 , исключающий опасность перегрева реагирующей массы и ее воспламенения, благодаря высокой теплопроводности жидкостей и возможности достижения больших коэффициентов теплоотдачи от жидкости к стенке реактора.

Газотригидный метод переработки ТВЭЛов

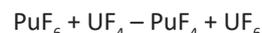
Газотригидный метод основан на образовании и возгонке образующихся в результате фторирования высоколетучих фторидов урана и плутония, что позволяет отделять их от основной массы продуктов деления (ПД). Такой высокой летучестью обладают высшие фториды урана и плутония – гексафториды урана и плутония. Поэтому из шести известных бинарных фторидов урана (UF_3 , UF_4 , UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17} и UF_6) наиболее важны гексафториды. Меньшую роль играют PuF_3 , PuF_4 и PuF_6 .

Гексафториды урана и плутония во многом схожи. Они являются летучими уже при сравнительно невысоких температурах, близки их точки плавления, кипения и теплоты испарения. Однако их хими-

ческие свойства существенно отличаются, из-за чего гексафторид плутония разлагается значительно легче, чем гексафторид урана.

Получить гексафториды урана и плутония можно используя различные фторирующие реагенты, например галогенфториды или элементный фтор. Элементный фтор – более подходящий реагент, поэтому на его применении основан газотригидный способ переработки облученных ТВЭЛов.

Скорость фторирования диоксида плутония значительно ниже скорости фторирования диоксида урана. Поэтому при фторировании смеси $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$, обычно применяемой в ТВЭЛх РБН, в первую очередь фторируется уран. И только после превращения большей его части в гексафторид начинается образование тетрафторида плутония. Это объясняется способностью гексафторида плутония вступать в обменную реакцию



Поэтому при фторировании можно рассчитывать на удаление в газовую фазу сначала основной массы урана, а затем плутония (и нептуния) или можно подобрать такие условия проведения процесса фторирования, при которых уран превращался бы в гексафторид урана, а плутоний оставался в виде тетрафторида плутония.

Ниже излагаются результаты опытной проверки газотригидной технологии, проведенной на установке «Фрегат». Исследован вариант возгонки гексафторида урана с последующим отделением сопутствующих продуктов деления сорбцией на твердых сорбентах.

Продукт после вскрытия ТВЭЛов методом термического оплавления состоит из гранул, имеющих форму правильных цилиндрических втулок, которые при слабом механическом воздействии легко рассыпаются, образуя крупку. В этой крупке встречаются частицы диаметром примерно 2 мм, состоящие из стали, содержание которой в разных образцах варьируется в пределах 1–5%. Исследования на установке выполнены, в двух вариантах: для топлива, прошедшего 3-месячную выдержку после выгрузки из реактора БОР-60, и для топлива после 6-месячной

Таблица 1. Радиохимическая характеристика отработавшего топлива реактора БОР-60

Время выдержки ТВЭЛов, мес	Удельное тепловыделение, Вт/кг	Удельная β-активность топлива, Ки/кг	Содержание радионуклидов, Ки/кг								
			^{144}Ce , ^{144}Pr	^{141}Ce	^{106}Ru , ^{106}Rh	^{103}Ru	^{137}Cs	^{134}Cs	^{95}Zr	^{95}Nb	^{90}Sr
3	95,8	28 740	6500	680	210	250	17,0	13,0	3150	6900	224,7
6	16,9	5600	2590	3,9	126	8	4,1	1,8	230	460	–

выдержки. Выгорание топлива в обоих случаях составляло 9,6 %. Удельная β -активность топлива 3-месячной выдержки достигала 28740 Ки/кг, удельная γ -активность $9,8 \cdot 10^3$ г-экв Ra/кг ^{235}U , удельное тепловыделение 95,8 Вт/кг. В результате топливо массой 1 кг, засыпанное в сосуд диаметром 100 мм, само разогревалось до 210 °С. Радиохимический состав исходного ядерного топлива после 3- и 6-месячной выдержки приведен в табл. 1.

Возгонке гексафторида урана из облученного материала массой 1 кг производили в реакторе трубчатого типа периодическим методом. Топливо помещали на насадку из никелевого сплава и фторировали потоком поступающего снизу элементарного фтора. Процесс фторирования осуществлялся вначале смесью фтора с азотом, а затем концентрированным фтором. Температуру поддерживали на уровне 400 °С, за исключением ее повышения до 552 °С в начальный момент вследствие саморазогревания, что потребовало включения искусственного охлаждения до достижения заданной температуры.

В результате фторирования партии топлива массой 1,9 кг в реакторе осталось 0,28 кг твердого продукта – «шлака» светло серого темнеющего на воздухе сыпучего порошка плотностью 2,54 г/см³. В порошке сохранились первоначальные включения крупинки стали, мало изменившиеся во время фторирования. Удельное тепловыделение твердого остатка от фторирования достаточно велико: для ТВЭЛов 3-месячной выдержки 552,3 Вт/кг и для ТВЭЛов, выдержанных в течение 6 мес – 75,5 Вт/кг. Выход твердых остатков составил соответственно 14,7 и 18 %.

Радиохимический состав твердых остатков после фторирования свидетельствует о том, что в них сохраняется 85–82 % исходной β -активности ТВЭЛов, в том числе практически 100 % радионуклидов стронция и лантана, 70–80 % нуклидов циркония, цезия, церия, прометия и т. д.

Из технологических газов, образующихся в процессе фторирования, при их прохождении через форконденсатор с развитой ребристой поверхностью при температуре 27 °С частично осаждались фториды радионуклидов рутения, циркония, ниобия и цезия. Затем газы проходили через очистительную сорбционную колонку с фторидом натрия, в которой поддерживали температуру 360–400 °С, при которой обеспечивалась дополнительная очистка от циркония, ниобия и рутения. Поскольку улавливания гексафторида урана в этих условиях не происходит, газовый поток, содержащий практически весь уран из исходных ТВЭЛов и остающиеся еще неуловленные примеси, поступал в следующую сорбционную колонку, в которой полностью и избирательно при 100 °С сорбировался гексафторид урана в виде $\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$. В газовой фазе остается избыток непрореагировавшего фтора, ксенон, летучие фториды теллура, технеция, йода, соединения рутения и др. Они

поглощаются в следующей колонке, заполненной известковым химическим поглотителем (ХПИ) при 100 °С.

Гексафторид урана, поглощенный в сорбционной колонке, десорбируют при 400 °С смесью азота с 10 % фтора. При этом происходит его дополнительная очистка от остатков радионуклидов примесных элементов. Повторением цикла сорбция-десорбция с заключительной конденсацией гексафторида урана в твердый продукт достигается высокая степень

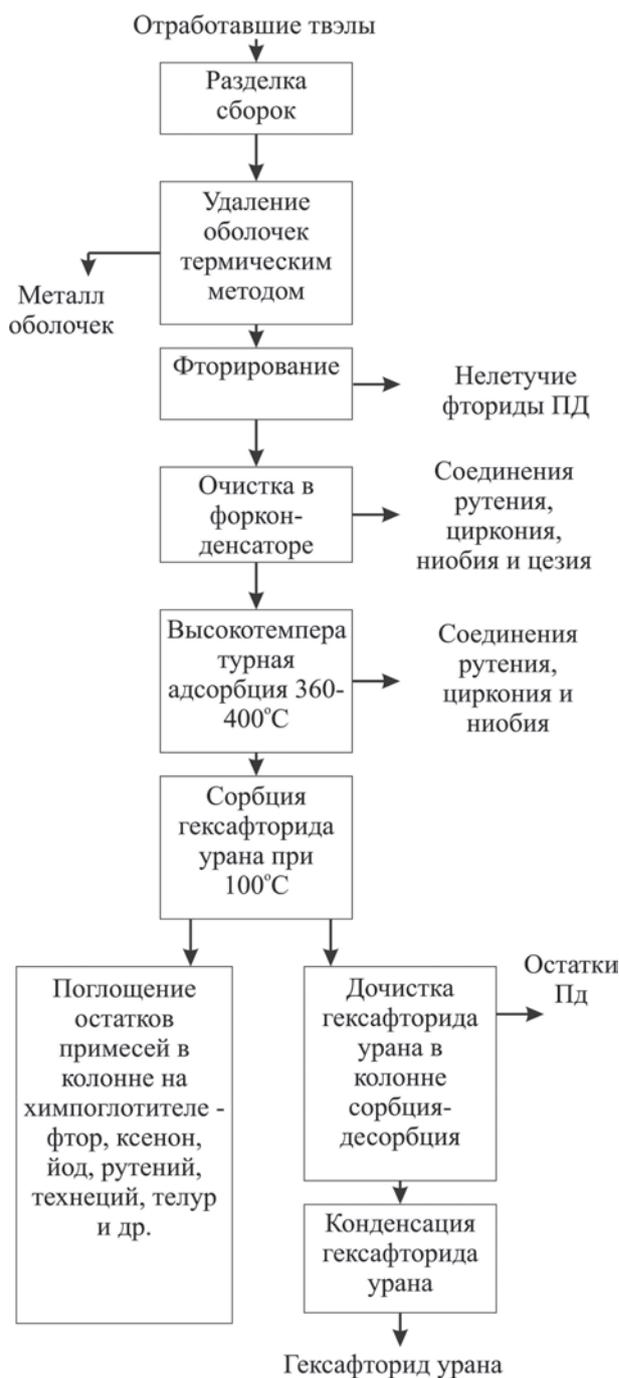


Рис. 1. Схема газофторидного метода переработки отработавших ТВЭЛов с применением очистки на твердых сорбентах [1]

очистки конечного целевого продукта – гексафторида урана. Следует подчеркнуть эффективность очистки гексафторида урана на стадии операции конденсации и переконденсации в транспортный контейнер. Принципиальная схема процесса регенерации ТВЭЛов реактора БОР-60 с использованием газофторидного метода показана на рис. 1.

Анализ распределения продуктов деления по аппаратам и промежуточным продуктам технологической схемы позволяет оценить примерный баланс такого распределения и сделать важные выводы с практической точки зрения. Из табл. 2 видно, что значительная часть радионуклидов, образующих нелетучие фториды, действительно накапливается в твердых отходах фторирования (до 85 %). При рассмотрении табл. 2 следует учитывать, что исследователям удалось свести баланс по большинству радионуклидов, за исключением рутения и ниобия. Замечено, что соединения ниобия осаждаются в основном на металлокерамическом фильтре, находящемся после реактора фторирования и в коммуникации до первой очистительной колонки. Фториды цезия мигрируют по технологической цепочке подобно газу. Максимальная активность в сбросных газах приходится на радионуклиды ксенона, минимальная – на радионуклиды циркония и ниобия. Активность радионуклидов, выбрасываемых с отходящими газами, не превышает 10–5 % от общей активности.

Количество извлеченного урана из облученного диоксида составило 99,4 %, а количество урана, извлеченного в очищенный гексафторид – 96,1 %. Потери урана с отходами 0,52 %. Суммарная β-активность гексафторида урана $3,5 \cdot 10^{-6}$ Ки/г урана, γ-активность 3,1 г-экв Ra/г U. Основную долю в γ-излучение гексафторида урана вносят ^{235}U и ^{237}U . Коэффициенты очистки урана от радионуклидов циркония и ниобия составляют 109, от цезия и пра-

зеодима 108, от цезия 107 и иода 105. Суммарный коэффициент очистки от всех β- и γ-излучателей более 106.

Таким образом газофторидный метод является перспективным процессом переработки облученного топлива реакторов на быстрых нейтронах со степенью выгорания 50 ГВт • сут/т. При этом за счет большой разности температур сублимации (кипения) обеспечиваются высокие коэффициенты очистки целевых фторидов урана и плутония как от фторидов продуктов деления, так и от фторидов трансплутониевых элементов.

Растворение металлических ТВЭЛов в жидких галогенфторидах

При переработке опытных твэлов энергетических реакторов, в которых используется уран, обогащенный изотопом ^{235}U , задача выделения плутония обычно не стоит, поскольку он образуется в очень незначительных количествах. Основными видами композиций твэлов являются смеси на основе UO_2 в оболочке из циркония, циркалоя, алюминия или нержавеющей стали. Цирконий и алюминий обладают устойчивостью к действию фтороводорода, элементарного фтора и галогенфторидов. Поэтому для их растворения разрабатывают процессы с применением фторидных расплавов, например $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, $\text{KF}-\text{LiF}$, $\text{NaF}-\text{LiF}$, $\text{KF}-\text{ZrF}_4$, $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$. Для растворения сплавов на основе циркония применяют также расплав $\text{KF}-\text{ZrF}_4-\text{LiF}$, а для с алюминиевых сплавов – $\text{KF}-\text{ZrF}_4-\text{AlF}_3$.

На рис. 2 приведена диаграмма растворения в системе $\text{KF}-\text{ZrF}_4-\text{AlF}_3$. Пунктиром показана область с температурой плавления 600 °С и ниже. Растворение проводят поэтапно, сначала в расплаве $\text{KF}-\text{ZrF}_4$ (соответственно 40 и 60 % мол.) при 600 °С до достижения мольного отношения 51 % KF – 34 % ZrF_4 – 15 AlF_3 (точка G). Затем в расплав добавляют фторид калия (линия GH) до достижения соотношения

Таблица 2. Баланс распределения радионуклидов продуктов деления по основным элементам аппаратуры при газофторидном процессе регенерации отработавшего топлива реактора БОР-60 (по отношению к исходному содержанию в топливе), %

Радионуклид	Твердые отходы фторирования	Форконденсатор	Очистительная сорбционная колонка	Колонка цикла сорбции-десорбции	Конденсатор
Ce + Pr	70	0,1	0,1	0,03–0,5	–
Cs	75	0,1	6	0,03–0,5	–
Zr	80	0,1	0,170	–	–
Ru + Rh	40	6	–	0,03–0,5	–
Nb	10	1	1	0,03–0,5	0,14
Sr	100	–	–	–	–
Ba	100	–	–	–	–
Остальные радионуклиды	–	–	–	$10^{-4}-10^{-3}$	$10^{-4}-10^{-3}$

60,6–27,3–12,1 % мол. и вновь проводят растворение керамических твэлов (линия HI). Линия IJ характеризует повторное введение фторида калия, а линия JK – растворение U–Al до образования состава 52,2–17,3–30,5 % мол. При таком проведении процесса на заключительных стадиях растворения твэлов с содержанием урана 5 % можно получить расплав с содержанием урана 0,3 %, который затем профторировать элементарным фтором.

Скорость растворения алюминия при 600 °C составляет 0,2–1,3 мм/ч. Для его полного растворения необходимо от 11 до 20 ч. В процессе взаимодействия со фтором остаточная концентрация урана снижается до $(1,2–2,0) \cdot 10^{-4}$ %. Коэффициент очистки урана от циркония при растворении топлива со степенью выгорания ^{235}U от 24 до 31 % и различном времени выдержки изменяется в пределах $10^8–10^9$.

Скорость растворения облученного топлива из UO_2 в оболочке из циркалоя в смеси LiF–NaF–ZrF_4 (31–24–45 % мол.) при 650 °C составила 0,2–0,4 мм/ч, что в 2–4 раза больше величины, полученной при растворении сплавов U–Zr в аналогичных условиях.

Фторирование в галогенфторидах считается одним из наиболее перспективных процессов переработки керамического оксидного ОЯТ, что подтверж-

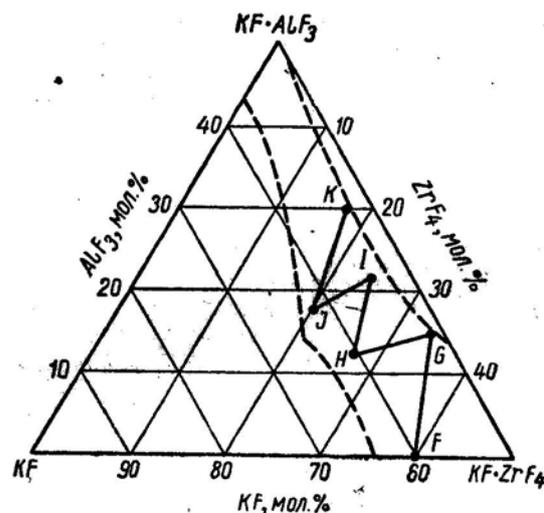


Рис. 2. Диаграмма растворения UF_6 в системе $\text{KF–ZrF}_4\text{–AlF}_3$

дают проведенные теоретические исследования. Низкая опасность перегрева и воспламенения реагирующей массы за счет особенностей метода также делает его конкурентноспособным, относительно уже существующих технологий.

Литература

1. Громов Б. В. Химическая технология облученного ядерного топлива / Б. В. Громов, В. И. Савельева. – Москва: Энергоатомиздат, 1983.