

## К ВОПРОСУ О ГАЗОФТОРИДНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛАВООБРАЗНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОБЪЕКТА «УКРЫТИЕ»

А. А. Одинцов<sup>1</sup>, А. Е. Новиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль

<sup>2</sup>ГСП "Чернобыльская АЭС", Славутич

Рассмотрены вопросы целесообразности газофторидной переработки топливосодержащих материалов объекта «Укрытие». Показано, что кондиционирование лавообразных топливосодержащих материалов для длительного хранения и/или захоронения методом газофторидной отгонки кремния и кислорода не решает проблем, связанных с минимизацией количества и объемов высокоактивных отходов объекта «Укрытие».

В перспективных планах преобразования объекта «Укрытие» с целью повышения радиационной и ядерной безопасности предусматривается извлечение топливосодержащих материалов (ТСМ) из помещений разрушенного 4-го блока ЧАЭС (SIP, задача 20 [1]). Извлекаемые ТСМ представляют собой высокоактивные отходы (ВАО), содержащие облученный уран, продукты деления и долгоживущие альфа-излучающие трансурановые элементы (ТУЭ) [2]. Ядерная и радиационная безопасность объекта «Укрытие» практически полностью определяется состоянием лавообразных ТСМ (ЛТСМ). Деструкция и растворение ЛТСМ приводит к образованию, с одной стороны, радиоактивных аэрозолей различной дисперсности, а с другой - жидких радиоактивных отходов («блочной» воды).

На сегодняшний день не существует однозначной концепции по извлечению ЛТСМ из объекта «Укрытие» и переработки их с целью извлечения каких-либо компонентов (урана, продуктов деления, ТУЭ).

Представленные в статье «Газофторидная переработка лавообразной массы, имитирующей силикатную матрицу лавообразных топливосодержащих материалов 4-го блока ЧАЭС» [3] экспериментальные исследования проводились на модельных образцах, имитирующих ЛТСМ по нерадиоактивным компонентам. Следует отметить, что проблемы безопасности объекта «Укрытие» и трудности извлечения и переработки ЛТСМ в первую очередь связаны именно с радиоактивными материалами и источниками ионизирующего излучения.

Количество ЛТСМ оценивается примерно в 1200 т [2]. В настоящее время физические, химические, радиационные и ядерные свойства ЛТСМ достаточно хорошо известны [4 - 10]. Содержание урана в различных видах ЛТСМ изменяется от 5 до 10 %. Выгорание ядерного топлива во всех типах ЛТСМ практически одинаковое - 12,6 МВт · сут/кг урана [7]. По данным работ [6 - 8] консервативная оценка содержания облученного топлива в ЛТСМ дает примерно  $130 \pm 30$  т урана. Ядерная опасность ЛТСМ обусловлена присутствием в них делящихся изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ .

Удельная активность наиболее радиологически значимых радионуклидов в некоторых видах ЛТСМ приведена в табл. 1. Содержание долгоживущих  $\alpha$ -излучающих ТУЭ ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ), которые в основном определяют категорию радиоактивных отходов (РАО), составляет  $2 - 4 \cdot 10^6$  кБк/кг. Следует отметить, что активность  $^{241}\text{Am}$  возрастает за счет распада  $^{241}\text{Pu}$  и достигнет своего максимума в 2052 г.

Анализ материала ЛТСМ показал, что в основном он состоит из двуокиси кремния с примесью других соединений, в том числе и соединений урана. Уран, продукты деления и ТУЭ инкорпорированы в силикатную матрицу ЛТСМ, которая представляет собой твердый расплав.

ЛТСМ содержат большое количество, в том числе и особо опасных, радионуклидов, обладающих разнообразными ядерно-физическими, радиационными и физико-химическими свойствами. Задача заключается в том, чтобы для каждого из них найти такой способ обращения, который гарантировал бы безопасность для внешней среды на протяжении всего

Таблица 1. Содержание радионуклидов в различных типах ЛТСМ, кБк/кг

Вид ЛТСМ	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{239+240}\text{Pu}$
Полихромная керамика	$(6,6\pm 1,0) \cdot 10^7$	$(3,4\pm 0,7) \cdot 10^7$	$(5,3\pm 0,3) \cdot 10^5$	$(1,7\pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,2\pm 0,1) \cdot 10^6$
Коричневая керамика	$(1,1\pm 0,6) \cdot 10^8$	$(3,9\pm 0,1) \cdot 10^7$	$(8,6\pm 0,1) \cdot 10^5$	$(2,9\pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,8\pm 0,1) \cdot 10^6$
Черная керамика	$(4,1\pm 0,7) \cdot 10^7$	$(1,6\pm 0,2) \cdot 10^7$	$(3,1\pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,2\pm 0,1) \cdot 10^6$	$(7,9\pm 0,1) \cdot 10^5$
Среднее	$(7,2\pm 3,2) \cdot 10^7$	$(3,0\pm 1,2) \cdot 10^7$	$(5,7\pm 2,7) \cdot 10^5$	$(1,9\pm 0,9) \cdot 10^6$	$(1,3\pm 0,5) \cdot 10^6$

времени его существования. Мировая практика переработки отработавшего топлива предусматривает выделение из него и очистку только урана и плутония с направлением основной массы радионуклидов в ВАО, которые подлежат захоронению. Ведется поиск особо прочных матриц, которые специфичны для каждой фракции радионуклидов, подлежащих длительному хранению и/или захоронению, и разработка технологии иммобилизации.

Ключевой операцией разделения долгоживущих радионуклидов ВАО является извлечение цезия, стронция, технеция, редкоземельных и ТУЭ, а также остатков урана, нептуния и плутония после пурекс-процесса. Как известно, в мировой практике для выделения этих компонентов разрабатываются разделительные процессы: осаждение, сорбция, экстракция, хроматография и др. Однако до промышленного масштаба в настоящее время доведена лишь экстракционная технология с использованием в качестве экстрагента хлорированного дикарболлида кобальта в полярном разбавителе. Одним из направлений работ является разработка способов иммобилизации подлежащих захоронению радионуклидов с выбором матриц, специфичных для каждого радионуклида и надежно удерживающих их в предполагаемых условиях захоронения. Так, для фракции Cs – Sr предусматривают использование компаундов на основе боросиликатного стекла. В соответствии с диаграммой плавкости многокомпонентной системы была установлена область состава стекол, устойчивых к выщелачиванию и содержащих 10 – 15 % по массе продуктов деления. При включении в боросиликатное стекло неразделенных отходов содержание оксидов цезия и стронция не превышает 2 % по массе. Перспективным типом матрицы является кристаллическая керамика на основе гранита и перовскита, которая может быть получена плавлением.

Одним из наиболее надежных методов иммобилизации РАО является их остекловывание. Свойства получаемых стеклоподобных материалов и их пригодность для долговременного хранения определяются их составом и условиями приготовления. Основное отличие остеклованных среднеактивных отходов от высокоактивных заключается в том, что эти продукты по составу, структуре и свойствам ближе к традиционным промышленным стеклам. Химический состав РАО и стекол на их основе следующий, %:  $\text{SiO}_2$  – 40 - 50,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 10 - 20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3 - 5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2 - 5, окислы отходов – 20 - 30,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 4 - 8. Химическая устойчивость оценивалась по скорости выщелачивания радионуклидов и компонентов в воде. Скорость выщелачивания компонентов боросиликатных стекол, содержащих РАО: Na -  $3 \cdot 10^{-6}$ , Ca -  $6 \cdot 10^{-7}$ , Fe -  $1 \cdot 10^{-7}$ , Si -  $7 \cdot 10^{-8}$ , В -  $1 \cdot 10^{-7}$  г · см<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup> [11].

Нерешенным до конца является сбалансированное использование продуктов регенерации отработавшего топлива. Если регенерированный уран отработавшего топлива реакторов типа ВВЭР-440 и транспортных ядерно-энергетических установок частично используется для изготовления топлива реакторов типа РБМК и быстрых реакторов, плутоний и другие продукты регенерации не находят применения вообще [12, 13]. Проблемным является обращение с отработавшим топливом РБМК, так как остаточное содержание  $^{235}\text{U}$  в нем крайне мало для дальнейшего использования. В ближайшее время необходимо провести технико-экономическое сравнение различных вариантов обращения с отработавшим топливом РБМК, включая технологию длительного мокрого и сухого хранения, переработки и захоронения. Необходимо решить вопрос о технической и экономической предпочтительности технологического варианта для максимального приближения к радиационно-миграци-

онной эквивалентности захораниваемых отходов и исходной природой составляющей топлива.

Комбинированная схема преработки [12] оксидного топлива может включать газофторидную переработку с выделением гексафторида урана, очистку плутония и фракционирование продуктов деления водным и неводным методом. Газофторидный метод ранее рассматривался как перспективный, и несколько организаций в России работало над этой проблемой. На установке «Фрегат» был проведен комплекс исследований по переработке реального облученного уранового и смешанного уран-плутониевого топлива быстрых реакторов. Результаты по выделению и очистке гексафторида урана позволяют рассматривать эту технологию как возможный вариант рецикла урана. Однако этот метод на сегодняшний день не вышел из стадии лабораторных проверок.

В начале 70-х годов испытания фторидных процессов в США, Великобритании и других странах были почти полностью прекращены. В России разработка фторидных процессов регенерации отработавшего оксидного топлива продолжалась до конца 80-х годов. Исследования проводили главным образом применительно к регенерации топлива быстрых реакторов.

Образующиеся при переработке отработавшего топлива фториды обычно разделяют на летучие и труднолетучие, очистку от которых можно осуществлять на стадии фторирования. В табл. 2 приведены температуры плавления и кипения (возгонки) фторидов основных радионуклидов, определяющих радиационную и ядерную безопасность ЛТСМ.

Таблица 2. Температурные характеристики фторидов урана, продуктов деления и ТУЭ [14, 15]

Продукты деления			Уран и ТУЭ		
Фторид	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Фторид	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
SrF <sub>2</sub>	1190	2490	UF <sub>4</sub>	1003	1418
CsF	684	1252	UF <sub>6</sub>	64 (под давлением)	57
EuF <sub>3</sub>	1276	2280	PuF <sub>4</sub>	1037	927
SbF <sub>5</sub>	6	143	PuF <sub>6</sub>	52	62
PmF <sub>3</sub>	1410	2330	AmF <sub>3</sub>	1427	2067
YF <sub>3</sub>	1136	2230	CmF <sub>3</sub>	1406	
RuF <sub>6</sub>	32	46			
RhF <sub>6</sub>	70	74			

Тетрафторид плутония PuF<sub>4</sub> – единственный устойчивый галогенид четырехвалентного плутония. По отношению к кислороду тетрафторид плутония устойчив до 600 °С. Тетрафторид плутония плохо растворим в воде, но довольно легко растворяется в водных растворах, содержащих ионы Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и другие катионы, образующие с ионами фтора устойчивые комплексы. Сходство в летучести и методах получения гексафторидов урана и плутония определяет подобие этих химических соединений. При нормальном давлении температура кипения равна 62,3 °С. Гексафторид плутония термодинамически неустойчив и диссоциирует на фтор и низшие фториды плутония. Гексафторид плутония реагирует с водой с образованием фторида плутонила PuO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

При разработке газофторидных технологий переработки ТСМ необходимо в первую очередь разработать технологии очистки сбросных технологических газов от ядерноопасных UF<sub>6</sub>, PuF<sub>6</sub> и токсичных веществ F<sub>2</sub>, HF, F<sub>2</sub>O.

В работе [14] отмечается, что при фторировании диоксида урана окисленного до U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> наблюдается большой пылеунос и большая нагрузка на фильтры. При фторировании оксидов урана и плутония при 350 - 550 °С происходит избирательное выделение PuF<sub>6</sub> на заключительной стадии фторирования. В настоящее время в целях нераспространения ядерного оружия не допускается выделение чистого плутония.

Предлагаемая в работе [3] газофторидная технология переработки ЛТСМ с целью уменьшения массы и объема, подлежащих захоронению ВАО, не отвечает выше изложенным требованиям. В табл. 3 приведены некоторые данные изменения массы образцов ЛТСМ после фторирования по данным работы [3].

Таблица 3. Изменение массы образцов ЛТСМ, г/образец

Номер образца	Начальная масса образца, г	Остаточная масса образца, г	Масса фтора в остатке, г	Относительное уменьшение массы образцов, %
11	8,871	6,961	4,995	22
13	9,508	6,840	3,735	28
14	9,594	6,657	3,354	31
15	8,708	6,578	3,139	24
16	10,318	7,692	4,018	25

Как следует из табл. 3, в результате газофторидной переработки образцов силикатной матрицы, имитирующей ЛТСМ по нерадиоактивным компонентам, средняя убыль массы составляет  $26 \pm 4$  %. В результате взаимодействия фторирующего агента с измельченными до диаметра 25 мкм образцами имитатора силикатной матрицы ЛТСМ образуются высокодисперсные фториды летучих и нелетучих соединений.

При фторировании образцов реальных ЛТСМ, отобранных из помещений объекта «Укрытие», будут образовываться фториды как неактивных, так и радиоактивных элементов ЛТСМ, а также урана.

Следует отметить, что наряду с радиационной опасностью большую роль играет макрокомпонентный состав РАО, химический состав матрицы РАО. Наиболее токсичен фторид-ион ( $F^-$ ), ПДК<sub>в</sub> которого составляет 1,5 мг/л, в то время как для нитрат-иона ( $NO_3^-$ ) – 44,3 мг/л [16]. Оценка зависимости индекса токсичности компонентов низкоактивных отходов от времени выдержки в хранилище показала, что токсичность радионуклидов и макрокомпонентов имеют один порядок. При хранении более 10 лет ряд токсичности компонентов низкоактивных отходов будет следующий:  $^{90}Sr > F^- > NH_4^+ > ^{239}Pu > ^{137}Cs > NO_3^-$  [16].

В результате предлагаемой технологии кондиционирования ЛТСМ перед длительным хранением или захоронением исходный компактный материал с хорошо известными свойствами преобразуется в высокодисперсный материал с недостаточно изученными характеристиками. В процессе фторирования силикатно-кислородная матрица ЛТСМ заменяется на фторидную. Получаемый остаток содержит от 40 до 70 % фтора, который сам по себе является наиболее вредным макрокомпонентом, содержащимся в РАО.

В разработке фторидной технологии переработки ЛТСМ, очевидно, необходимо рассматривать вариант с организацией хранения фторидного остатка («огарка») в алгоритме отложенного решения, что в свою очередь ставит под сомнение эффективность предлагаемого метода.

В табл. 3 и 4 работы [3] приведены сравнения содержания кальция и циркония в исходных образцах и твердых остатках после фторирования. Концентрация кальция в твердом остатке увеличилась почти в 1,5 раза, а циркония в 1,3 раза. Исходя из физико-химических свойств нелетучих фторидов продуктов деления и ТУЭ (см. табл. 2), можно предположить, что удельная активность (кБк/кг) радионуклидов  $^{90}Sr$ ,  $^{137}Cs$ ,  $^{154}Eu$ ,  $^{241}Am$  в полученных остатках после фторирования реальных образцов ЛТСМ увеличится в 1,3 - 1,5 раза.

Особого внимания требует вопрос поведения урана и плутония, которые в зависимости от условий фторирования могут образовывать легколетучие гексафториды. ЛТСМ содержат от 5 до 10 % урана с остаточным содержанием  $^{235}U$  приблизительно 0,9 - 1,1 % и  $^{239}Pu$ , определяющих ядерную опасность ЛТСМ. Очевидно, что в процессе реализации данной технологии возможно накопление продукта с делящими средами, следовательно, необходимо предусматривать обеспечение ядерной безопасности за счет создания безопасной геометрии на протяжении всей технологической цепочки.

Выводы, которые сделали авторы работы [3] очевидны и без проведения эксперимента, так как из взятых для изготовления лавообразной силикатной матрицы элементов (кремния, кальция, магния, циркония, алюминия и железа) только кремний образует летучее соединение  $\text{SiF}_4$ .

Следует отметить, что исследованные в статье образцы не являются имитаторами ЛТСМ объекта «Укрытие», а представляют собой силикатную матрицу с относительным содержанием кальция, магния, циркония, алюминия и железа аналогичным содержанию этих элементов в ЛТСМ объекта «Укрытия».

### Выводы

Газофторидная переработка ЛТСМ с целью уменьшения объема ВАО за счет выделения из них кремния и кислорода не эффективна. Реальное уменьшение массы ЛТСМ составляет 20 - 30 %. Макрокомпонентный состав матрицы ЛТСМ меняется с заменой менее токсичных элементов кислорода и кремния на значительно более токсичный фтор. Радиационные и ядерные характеристики получаемых остатков не улучшаются. Экономические затраты на подготовку образцов и очистку вторичных твердых и газообразных РАО несоизмеримо выше по сравнению с уменьшением затрат на хранение или захоронение остатков после фторирования ЛТСМ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shelter Implementation Plan. Version 3.0-31.05.1997.*
2. *Report SIP-EBPD-T20-R1 – Анализ потенциальной применимости существующих технологий для извлечения ТСМ и обращения с сопутствующими РАО. Т. 1. – 1999.*
3. *Капустин В.Л., Левенец В.В., Мартыненко В.Г. и др. Газофторидная переработка лавообразной массы, имитирующей силикатную матрицу лавообразных топливосодержащих материалов 4-го блока ЧАЭС // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобиля. – 2007. – Вып. 8. – С. 154.*
4. *Бегичев С.Н., Боровой А.А., Бурлаков Е.В. и др. Топливо реактора 4-го блока ЧАЭС (Краткий справочник). – М., 1990. – С. 21. – (Препр. / Ин-т атомной энергии им. И. В. Курчатова; 5268/3).*
5. *Боровой А.А., Довбенко А.А., Смолянкина М.В., Строганов А.А. Определение ядерно-физических характеристик топлива 4-го энергоблока ЧАЭС: (Отчет) / ИБРАЭ АН СССР, 52/11-20. – М., 1991.*
6. *Боровой А.А. Ядерное топливо в объекте «Укрытие» // Атомная энергия. – 2006. – Т. 100, № 4. – С. 258 - 267.*
7. *Пазухин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, № 2. – С. 97.*
8. *Ключников А.А., Краснов В.А., Рудько В.М., Щербин В.Н. Объект «Укрытие»: 1986 - 2006. – Чернобыль, 2006. – 168 с.*
9. *Жидков А.В. Топливосодержащие материалы объекта «Укрытие» сегодня: актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния // Проблемы Чернобиля. – 2001. – Вып. 7. – С. 23 - 40.*
10. *Одинцов А.А., Пазухин Э.М. Константы скорости растворимости лавообразных топливосодержащих масс объекта «Укрытие» в растворах различного состава // Сб. тез. 7-й Междунар. науч.-практ. конф. «Ядерная промышленность: проблемы и безопасность», 20 - 23 сентября 2005 г., Славутич. – С. 256.*
11. *Стефановский С.В., Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Дмитриев С.А. Микроструктура и химическая устойчивость стекол, содержащих радиоактивные отходы среднего уровня активности // Радиохимия. – 1988. – Т. 30, № 6. – С. 820 - 824.*
12. *Поляков А.С., Захаркин Б.С., Смелов В.С. и др. Состояние и перспективы технологии переработки отработавшего топлива // Атомная энергия. – 2000. – Т. 89, № 4. – С. 284 - 293.*
13. *Соломин М.И. Состояние и перспективы развития ядерного топливного цикла мировой и российской ядерной энергетики // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98, № 6. – С. 448 - 459.*
14. *Шатилов В.В., Серегин М.Б., Харин В.Ф., Пономарев Л.А. Газофторидная технология переработки отработавшего оксидного топлива // Атомная энергия. – 2001. – Т. 90, № 3. – С. 212 - 222.*
15. *Рабинович В.А., Хавкин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1976. – 361 с.*
16. *Косарева И.М., Савушкина М.К., Кабакчи С.А. и др. Оценка безопасности жидких радиоактивных отходов при долговременном нахождении в глубинных хранилищах // Атомная энергия. – 2006. – Т. 100, № 2. – С. 86 - 92.*

Поступила в редакцию 21.08.2007

**5 ЩОДО ПИТАННЯ ГАЗОФТОРИДНОЇ ПЕРЕРОБКИ ЛАВОПОДІБНИХ  
ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ОБ'ЄКТА «УКРИТТЯ»**

**О. О. Одінцов, О. Є. Новіков**

Розглянуто питання доцільності газофторидної переробки паливовмісних матеріалів об'єкта «Укриття». Показано, що переробка лавоподібних паливовмісних матеріалів методом газофторидної відгонки кремнію та кисню не вирішує проблем, пов'язаних із зменшенням кількості та об'ємів високоактивних відходів об'єкта «Укриття».

**5 TO A QUESTION ABOUT GAS-FLUORIDE PROCESSING LAVA-LIKE  
FUEL CONTENTS OF OBJECT "UKRYTTYA"**

**A. A. Odintsov, A. E. Novikov**

The questions of expediency gas-fluorid of processing fuel containing materials of object "Ukryttya" are considered. Is shown, that the preliminary conditioning lava-like fuel containing materials by a method gas-fluorid separation of silicon and oxygen does not decide problems of the quantity, connected to minimization, and volumes high level waster of object "Ukryttya".