

КАРЕЛИН А.И.¹, КАРЕЛИН В.А.², ДОМАСHEВ Е.Д.³, ДОМАСHEВ В.Е.³, АБУБЕКЕРОВ Р.А.⁴, ПОПАДЕЙКИН М.В.⁵

¹*НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», Россия*

²*Северский государственный технологический институт, Россия*

³*Институт технической теплофизики НАН Украины*

⁴*Украинская металлургическая корпорация*

⁵*Сибирский химический комбинат, Россия*

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ФТОРИДНЫМ СПОСОБОМ*

На Саммите тысячелетия 06 сентября 2000 года в ООН была выдвинута Инициатива по энергетическому обеспечению устойчивого развития человечества, кардинальному решению проблем нераспространения ядерного оружия и экологическому оздоровлению планеты Земля. Было предложено всем странам присоединиться к международному проекту под эгидой МАГАТЭ, направленному на развитие такой технологии производства ядерной энергии, которая не применяет и не вырабатывает ядерных материалов военного назначения, способная сжигать некоторые долгоживущие отходы отработавшего ядерного топлива и ядерного оружия с радиационно-эквивалентным захоронением радиоактивных отходов без нарушения природного радиационного баланса [1-4].

Прогнозируемый в перспективе значительный рост мировых потребностей в энергии сопровождается вероятным истощением дешевых ресурсов углеводородного топлива и достижением опасных пределов загрязнения атмосферы продуктами сгорания химических топлив.

Наиболее реалистическое решение этих проблем состоит в развитии ядерной энергетики большого масштаба, способной обеспечить основную часть прироста потребностей в энергии и топливе [5,6].

Общепризнанно, что ядерная энергетика на порядок большего уровня, чем нынешний, может быть развита только на основе бридеров, работающих в замкнутом топливном цикле.

Будущее ядерной энергетики сильно зависит от успехов в области разработки реакторов и топливных циклов нового поколения, которые обладали бы повышенной безопасностью, обеспечивали соблюдение режима нераспространения и являлись экономически конкурентоспособными.

Стратегией развития атомной энергетики России в первой половине XXI века, одобренной Правительством Российской Федерации, предусматривается, что разработанные ведущими научными институтами Минатома (НИКИЭТ и др.) концептуальные проекты АЭС на базе бы-

стрых, охлаждаемых жидким металлом (свинцом), реакторов естественной безопасности («БРЕСТ») с уран-плутониевым нитридным топливом составит основу крупномасштабной ядерной энергетики России.

Ядерный реактор нового поколения – одно из главных звеньев ядерного топливного цикла. Однако, судьба «большой» атомной энергетики не в меньшей степени зависит от выбора способа переработки отработавшего ядерного топлива, который бы обеспечивал реальное замыкание топливного цикла с соблюдением всех требований естественной безопасности, высказанных в указанной выше инициативе Президента РФ.

К настоящему времени ни в одной стране мира практически не осуществлено полное замыкание топливного цикла в ядерной энергетике (нет полного использования делящихся материалов). Действующие, хорошо отработанные «мокрые» или предлагаемые «комбинированные» способы переработки отработавшего топлива (даже с ядерных реакторов при низком выгорании) экономически невыгодны, приводят к наработке больших количеств радиоактивных отходов (фактически создаются «фабрики по наработке не используемых радиоактивных отходов») [6,7].

Все это привело практически к полной утрате доверия общественности к развитию ядерной энергетики [6].

Создавшееся положение может быть кардинально изменено только при использовании новых идей и подходов к разработке и созданию замкнутого топливного цикла действующих и перспективных реакторов [4,6,7,8].

На наш взгляд, такой новой идеей является использование для замыкания топливного цикла в качестве основного химического реагента самого сильного окислителя из простых веществ – **элементного фтора**, а в качестве промежуточных продуктов – **безводных фторидов актинидов (Ac), лантанидов (Ln) и продуктов деления (ПД)** [8]. Указанные вещества радиационно- и нейтронностойки, не образуют взрывчатых смесей и при правильных подходах к выбору компоновочных решений новых технологических процессов приведут к созданию экологически чистой, экономически выгодной технологии при полном замыкании ядерного топливного цикла.

Фторидный способ известен давно, рассматривался и изучался в ведущих странах мира США, Франции, Чехословакии, Японии как один из возможных методов переработки отработавшего ядерного топлива [9].

В СССР в Курчатовском институте, НИИАРе, на Сибирском химическом комбинате в 70-х годах XX века проводились исследования (в лабораторных условиях и на опытных укрупненных установках) фторидных процессов и оборудования для переработки облученного ядер-

ного топлива. К сожалению, из-за малых научных знаний на тот период и недостаточного финансирования, указанные работы не были доведены до логического завершения.

К настоящему времени в России накоплены современные научные знания и огромный промышленный опыт прямого фторирования элементарным фтором различных соединений урана, природного, обедненного и обогащенного (по урану-235) изотопного состава, оксидов редкоземельных и переходных элементов. Достигнутая высокая культура производства и коррозионная стойкость оборудования при осуществлении фторидных процессов подтвердили их высокую экономичность и позволили исключить загрязнение окружающей среды элементарным фтором и фторидами радиоактивных металлов на всех действующих производствах. Настало время использовать явные преимущества фторидных процессов и оборудования при создании **замкнутого топливного цикла нового поколения**.

Хотелось бы обратить особое внимание, что отдельными авторами и исследовательскими организациями предлагались к реализации различные технологические схемы с использованием фторидных процессов в комбинации с водными методами. В США в штате Иллинойс даже был построен завод по переработке отработавшего ядерного топлива с использованием так называемого аква-фтор процесса. Однако, уже на стадии пуско-наладочных работ, была показана несостоятельность комбинации «мокрой головы» и фторидного окончания технологической схемы, и завод был закрыт [10].

В технико-экономических исследованиях, выполненных ФГУП ВНИПИЭТ в 2000-2001 годах, по сравнению проектной технологии завода РТ-2 с комбинированной схемой, включающей фторирование ОЯТ в голове процесса и водно-экстракционную переработку фторидных осадков, также не выявлено преимуществ такой комбинации [11].

На наш взгляд, комбинирование известными процессами в принципе не может привести к каким-либо существенным результатам. Необходимы при разработке замкнутого ядерного топливного цикла новые идеи и подходы, новые фторидные процессы и оборудование.

На рис.1 представлен один из вариантов новой технологической схемы переработки отработавшего уран-плутониевого топлива ядерных реакторов на тепловых или быстрых нейтронах фторидным способом.

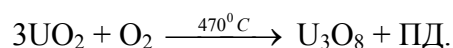
В основе предлагаемого фторидного способа регенерации ОЯТ лежит способность основных компонентов топливных композиций – урана и плутония – образовывать высшие фториды – гексафториды UF_6 и PuF_6 , обладающие высокой летучестью при сравнительно невысокой температуре (температуры кипения составляют соответственно 56,4 °С и 62,3 °С). При этом основная масса радионуклидов – продуктов деления (щелочные, щелочноземельные, редкоземельные и др. элементы) образуют нелетучие или малолетучие фториды, которые легко выводятся в твердом виде из процесса.

Надежное безопасное обращение с высокорadioактивными нелетучими фторидами продуктов деления (CsF, SrF₂, BaF₂, RaF₂, LaF₃, CeF₄, PrF₃, NdF₃, AmF₃, CmF₃ и др.) может быть обеспечено путем их иммобилизации в герметичные, высокопрочные капсулы и контейнеры, обладающие высокой теплопроводностью, из высококачественных конструкционных керамических материалов на основе диборида (TiB₂) и дисилицида титана (TiSi₂) [12].

Различие в температурах кипения летучих фторидов лежит в основе процессов глубокой очистки урана и плутония от летучих продуктов деления.

После выдержки в течение 3 – 6 месяцев отработавшее ядерное топливо поступает в герметичную камеру на расчехловку ОТВС, отделение концевых частей, рубку и сепарацию от оболочек. Металлические оболочки в виде кусков длиной 40 – 50 мм обрабатывают элементным фтором для очистки от урана и плутония, плавят и выводят из процесса в виде слитков. Шлак подсоединяют к нелетучим фторидам ПД. Выделившиеся при расчехловке и рубке ТВЭЛ газообразные продукты деления подсоединяют к газовой фазе процесса волоксидации.

Таблетки ОЯТ загружают в реактор волоксидации, в котором в кислородной атмосфере при 450 – 470 °С в течение 6 – 8 часов проводят окисление таблеток диоксида урана по реакции:



При перестройке структуры решетки оксидного топлива в связи с переходом UO₂ → U₃O₈ происходит выделение газообразных продуктов деления – трития, иода, рутения, благородных газов и др. При этом в газовую фазу выделяется около 99,5 % мас. трития, главным образом в виде НТО. Характер выделения благородных газов и иода существенно зависит от ряда факторов, относящихся как к самому топливу, так и к условиям окислительной обработки. Поведение их в процессе объемного окисления кислородом весьма сложно. Степень выделения в газовый поток непостоянна и составляет 40 – 70 % для криптона и 25 – 40 % для иода, одновременно происходит отгонка ~ 90 % рутения в виде RuO₄ [10]. Разрыхление топливного материала при выделении газообразных продуктов, а также при переходе диоксида урана в октатриоксид приводит к образованию порошка облученного материала, который может быть направлен в процесс фторирования.

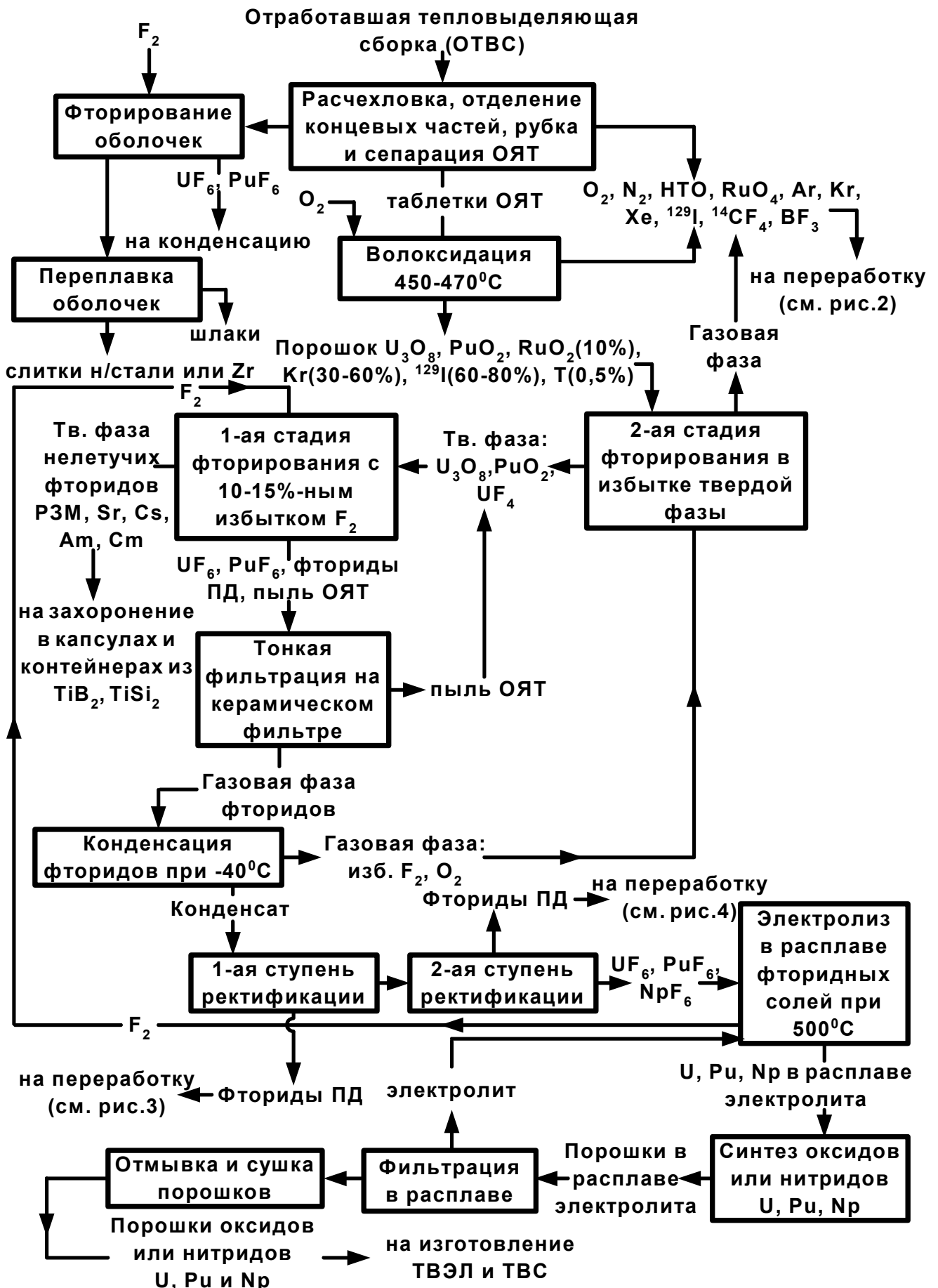
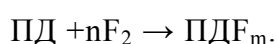
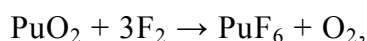
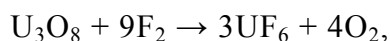


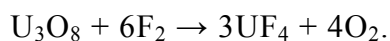
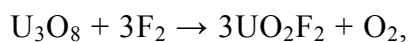
Рис.1 Принципиальная технологическая схема переработки ОЯТ фторидным способом

Фторирование проводят в 2-е стадии: на 1-ой стадии процесса в пламенном реакторе с 10 – 15 %-ным избытком элементарного фтора при температуре факела ≥ 2000 °С, на 2-ой стадии при 350 °С в избытке твердой фазы относительно стехиометрически необходимого количества для улавливания элементарного фтора.

Твердую фазу нелетучих фторидов РЗМ, Sr, Cs, Am, Cm (фторидный “огарок” пламенного реактора и шлаки процесса переплавки оболочек) направляют на захоронение в герметичных контейнерах и капсулах из керамических материалов TiB_2 или $TiSi_2$ [12]. В пламенном реакторе протекают реакции фторирования:



Газовую фазу после тонкой фильтрации на пористом фильтре конденсируют при минус 40 °С с выделением высших фторидов урана (UF_6), плутония (PuF_6), нептуния (NpF_6) и фторидов продуктов деления. Газовая фаза после процесса конденсации (избыток F_2 , O_2 , летучие фториды ПД) поступает на 2-ую стадию фторирования исходных окисленных порошков ОЯТ при 350 °С. При этом во фтораторе на 2-ой стадии фторирования происходит полное улавливание избытка элементарного фтора, поступающего с 1-ой стадии фторирования, по реакциям:



Со 2-ой стадии фторирования твердую фазу, состоящую из непрореагировавших порошков ОЯТ и образовавшихся уранилфторида и тетрафторида урана, подают в пламенный реактор на 1-ую стадию фторирования, а газовую фазу (кислород и летучие фториды ПД) подсоединяют к газовой фазе процессов рубки ОТВС, волоксидации таблеток и направляют на переработку, схема которой представлена на рис.2.

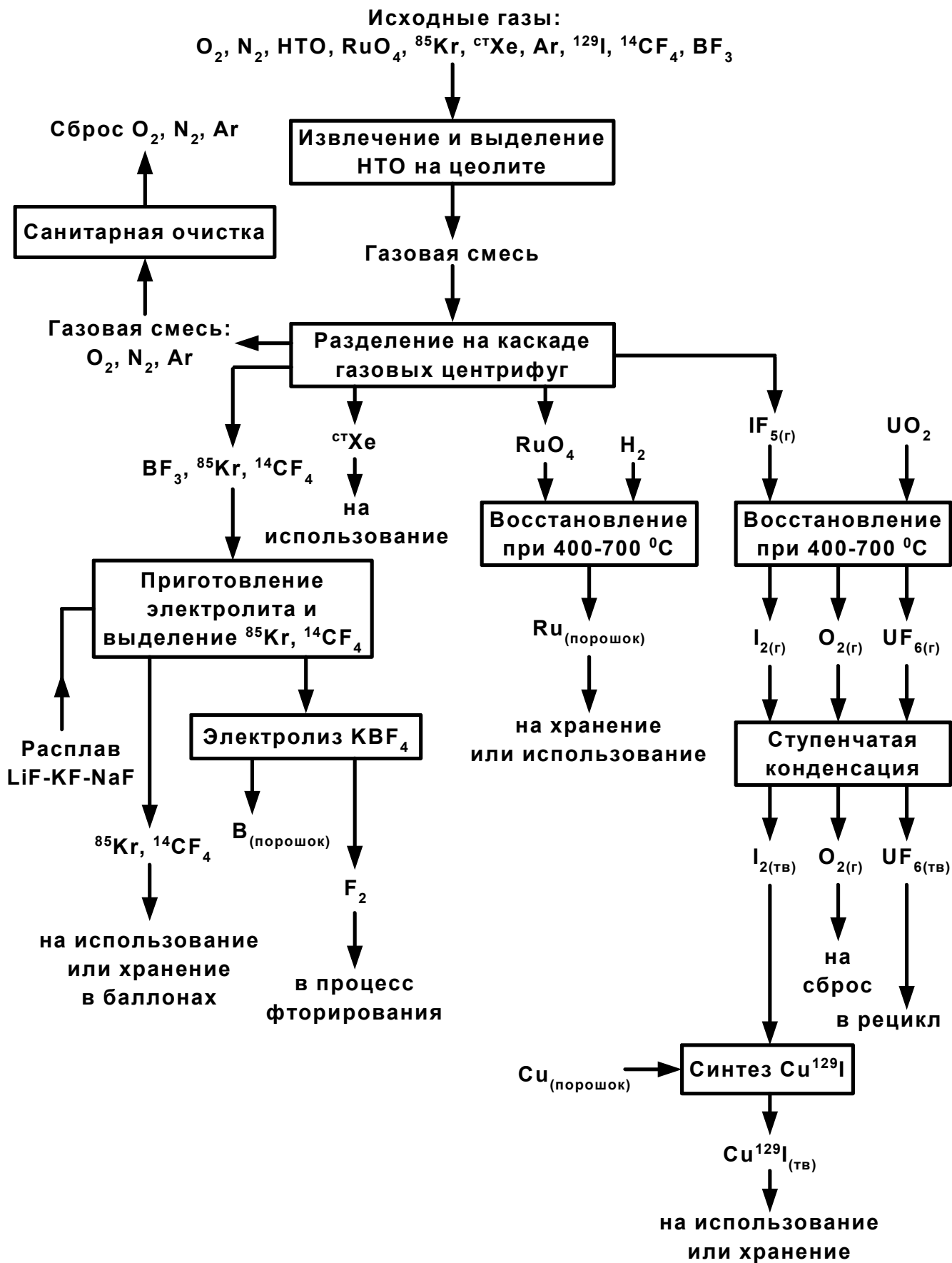


Рис.2. Принципиальная технологическая схема переработки газов, образовавшихся при осуществлении процессов рубки, сепарации и волоксидации ОЯТ

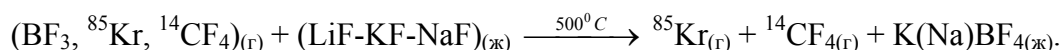
Газовую смесь, состоящую из кислорода, азота, трития (в виде НТО), тетраоксида рутения, криптона, ксенона, аргона, иода, тетрафторида углерода-14, трифторида бора и других летучих фторидов ПД, пропускают для улавливания и выделения из газового потока тритиевой воды НТО через высушивающий агент, например цеолит [13]. После выделения трития газовую смесь разделяют на индивидуальные компоненты или их группы по разности молекулярных масс на каскаде специальных газовых центрифуг, аналогичных газовым центрифугам, применяемым для разделения изотопов урана в виде их галогенфторидов.

Группы элементов после разделения	I			II			III	IV	V
	Элементы и химические соединения	O ₂ ,	N ₂ ,	Ar	BF ₃ ,	⁸⁵ Kr,	¹⁴ CF ₄	^{ст} Xe	RuO ₄
Молекулярные массы	32,	28,	40	67,8	89,8	90,0	131,3	165,0	224,0

Выделенные группы газов либо сбрасывают после санитарной очистки в атмосферу (I группа), либо направляют на использование в промышленности (группы III, IV), либо направляют на дальнейшую переработку (группы II, IV и V).

Переработка II группы газов.

Газы пропускают через расплав низкоплавкой эвтектики фторидных солей:



Расплав K(Na)BF₄ подвергают электролитическому разложению с выделением на катоде порошок бора, а на аноде элементного фтора. Порошок бора направляют для использования в промышленности, а элементный фтор – в собственный рецикл на фторирование ОЯТ.

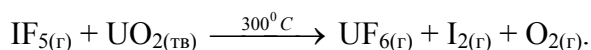
Выделенную газовую смесь ⁸⁵Kr и ¹⁴CF₄ используют в качестве изотопов или хранят длительное время в специальных баллонах.

Переработка IV группы газов.

Тetraоксид рутения используют в качестве изотопной продукции или перерабатывают до металлического рутения путем восстановления водородом при 400 – 700 °С.

Переработка V группы газов.

Пентафторид иода используют в качестве изотопной продукции или перерабатывают, например по реакциям:



Смесь газов подвергают ступенчатой конденсации с выделением индивидуальных веществ ¹²⁹I и UF₆ в твердом виде, а O₂ сбрасывают в атмосферу в газообразном состоянии.

$^{129}\text{I}_{(\text{ТВ})} + \text{Cu}_{(\text{порошок})} \rightarrow 2\text{Cu}^{129}\text{I}_{(\text{ТВ})} \rightarrow$ на использование или хранение.

Конденсат высших фторидов урана (UF_6), плутония (PuF_6), нептуния (NpF_6) и фторидов продуктов деления направляют в процесс ректификации на 2-х ступенях. На 1-ой ступени ректификации отделяют фториды, температуры кипения которых ниже, чем у UF_6 , PuF_6 и NpF_6 . На 2-ой ступени ректификации отделяют UF_6 , PuF_6 и NpF_6 от менее летучих фторидов примесей.

Принципиальная технологическая схема переработки фторидов ПД, образовавшихся на I ступени ректификации, приведена на рис.3.

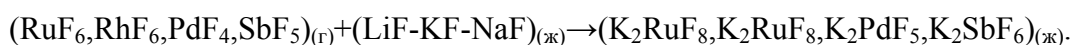
Газовая смесь, выделенная на I-ой ступени ректификации, состоит в основном из гексафторидов молибдена (MoF_6) и теллура (TeF_6), гептафторида технеция (TcF_7) и пентафторида иода ($^{129}\text{IF}_5$). Эту газовую смесь пропускают через расплав низкоплавкой эвтектики фторидных солей (LiF-KF-NaF) и выделяют ($^{129}\text{IF}_5$)_(г), а образовавшиеся комплексные соли $\text{K}_2(\text{Na}_2)\text{MoF}_8$ и $\text{K}_2(\text{Na}_2)\text{TeF}_8$ электролитически восстанавливают в низкоплавкой эвтектике с выделением на катоде индивидуальных порошков молибдена и теллура, а на аноде – элементного фтора. Полученные методами порошковой металлургии изделия из молибдена и теллура используют по назначению, а элементный фтор направляют на фторирование ОЯТ.

Выделенный пентафторид иода направляют на использование или перерабатывают вместе с V-ой группой газов.

Принципиальная технологическая схема переработки фторидов ПД, образовавшихся на II-ой ступени ректификации приведена на рис.4.

Фториды ПД, выделенные на II-ой ступени ректификации состоят, в основном, из фторидов благородных элементов – рутения (RuF_6), родия (RhF_6), палладия (PdF_4), а также пентафторида сурьмы (SbF_5).

Среднекипящие фториды RuF_6 , RhF_6 , PdF_4 и SbF_5 испаряют и подают в расплав низкоплавкой эвтектики фторидных солей (LiF-KF-NaF) в котором протекает реакция:



Комплексные фторидные соли Ru, Rh, Pd и Sb в расплаве эвтектики фторидных солей электролитически восстанавливают с выделением на катоде индивидуальных металлических порошков благородных металлов и сурьмы, а на аноде – элементного фтора. Порошки благородных металлов используются по назначению, а элементный фтор направляют на фторирование ОЯТ.

Очищенные от фторидов продуктов деления гексафториды урана, плутония и нептуния подвергаются электролитическому восстановлению в расплаве фторидных солей (LiF-KF-NaF) при 500 °С. При электролизе на катоде выделяются металлические порошки U, Pu и Np, а на аноде – элементный фтор. Образовавшиеся металлические порошки выводят из электролизера в виде расплава, состоящего из 30 % металлических порошков

и 70 % электролита. В расплав подают кислород или азот и синтезируют порошки оксидного или нитридного ядерного топлива. Расплав электролита отфильтровывают от порошков ядерного топлива.

Выделенные порошки отмывают от остатков электролита подкисленной водой или раствором бикарбоната аммония, сушат при 120 °С и направляют на изготовление ТВЭЛ и ТВС. Образовавшийся на аноде элементный фтор направляют в собственный рецикл переработки в пламенный реактор на 1-бую стадию фторирования порошков ОЯТ.

В результате технологическая схема переработки ОЯТ становится практически безреагентной и высокоэкономичной, полностью исключается сброс огромных количеств органических и неорганических реагентов, загрязненных радиоактивными элементами. Фторидная схема обеспечивает суммарную очистку урана, плутония и нептуния от всех примесей более чем в 10^6 раз. Безвозвратные потери U и Pu с твердым нелетучим остатком (огарком) составляют 0,2 – 0,5 % [10].

В предлагаемой нами технологической схеме, при ее проработке, отдельные процессы и их компоновка возможно изменятся, но новые подходы останутся:

- полное исключение водных растворов кислот, щелочей и других химических веществ, их многочисленных упарок, разбавлений, смешений;
- полное исключение органических экстрагентов, разбавителей и восстановителя в виде гидразин-гидрата и др.;
- исключение процессов «размазывания» продуктов деления в больших воздушных и жидких объемах;
- объединение газовой фазы ПД (дейтерия, трития, криптона, ксенона, иода-129 и других) с газовой фазой фторидов ПД и их совместная переработка в концентрированном виде;
- измельчение таблеток ОЯТ в процессе волоксидации и герметичная переработка тонких порошков;
- исключение сальниковых уплотнений и вращающихся механизмов в реакторах фторирования ОЯТ;
- тонкая фильтрация газовой фазы на выходе из реактора фторирования;
- фторирование ОЯТ в две стадии с недостатком и избытком элементарного фтора;
- исключение процессов сорбции и гидролиза фторидов актинидов и ПД;
- использование электролитического способа восстановления высших фторидов урана, плутония, нептуния до металлов в низкотемпературной эвтектике расплавов фторидных солей LiF-KF-NaF с жидким металлическим катодом;
- многократное использование основного реагента – элементарного фтора в собственном рецикле на 1-ой и 2-ой стадиях фторирования ОЯТ;

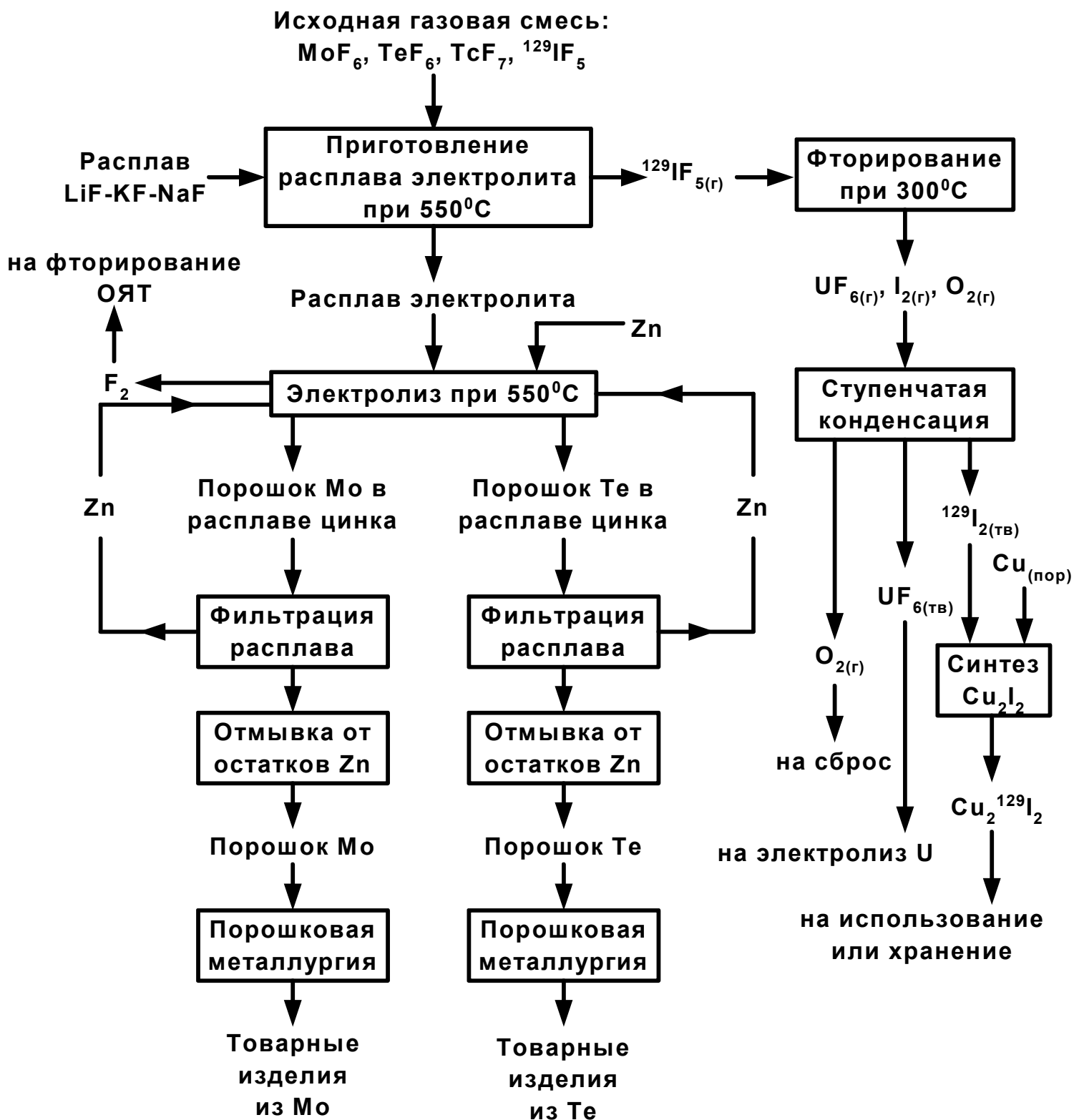


Рис.3 Принципиальная технологическая схема переработки фторидов продуктов деления, выделенных на 1-ой ступени ректификации

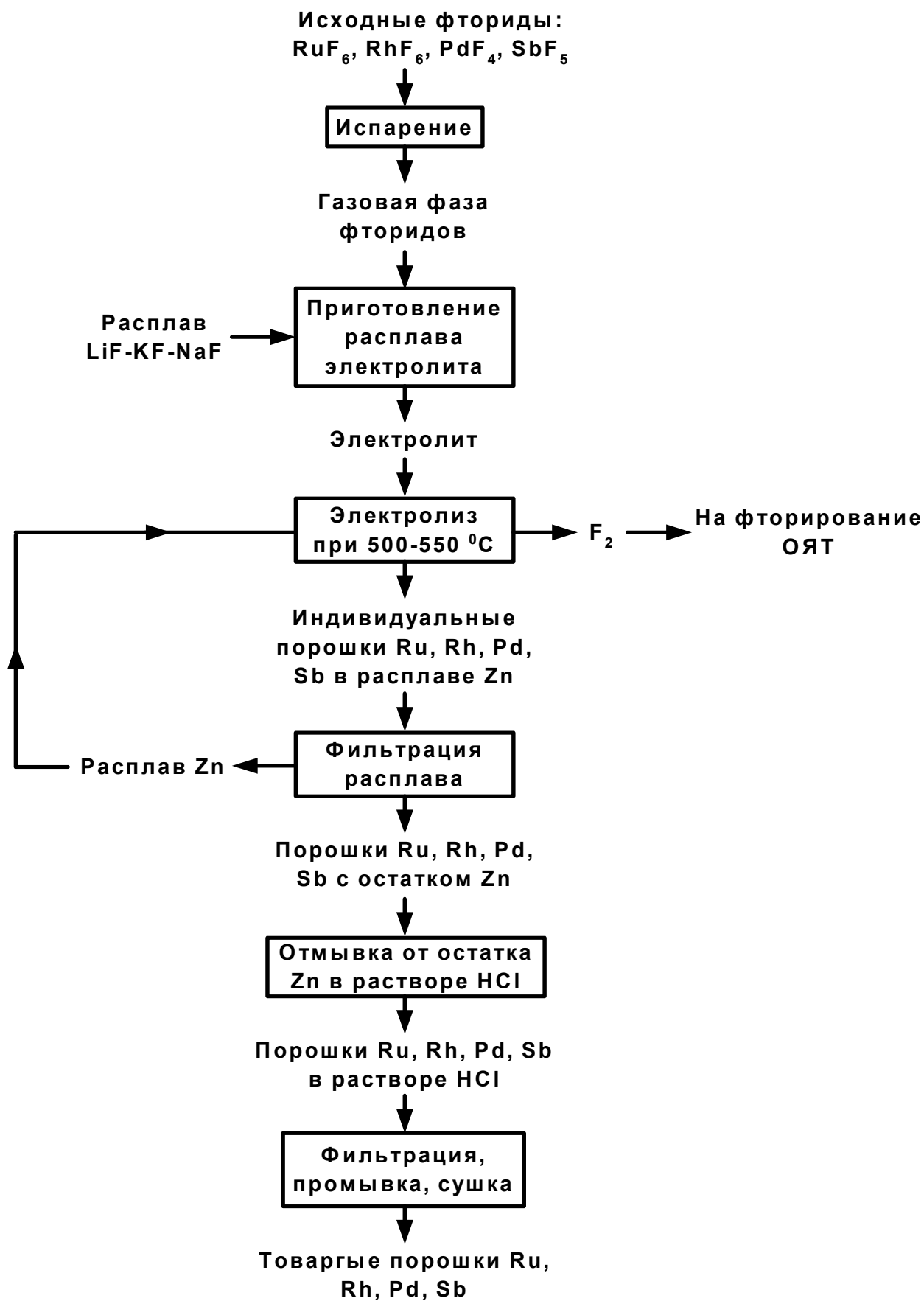


Рис.4 Принципиальная технологическая схема переработки фторидов продуктов деления, полученных на 2-ой ступени ректификации

- выделение, фракционирование летучих фторидов продуктов деления в концентрированном виде и их переработка до металлической формы с долговременным хранением в керамической матрице или использованием в технике;
- обеспечение постоянства исходного соотношения U:Pu на всех стадиях замкнутого технологического цикла и режима нераспространения плутония для военных целей.

Предлагаемая **фторидная технология** имеет следующие **преимущества**:

- высокая скорость фторирования ОЯТ элементарным фтором и последующих процессов переработки позволяет снизить стоимость затрат на создание завода по экспертной оценке в 4–5 раз относительно затрат на создание завода по схеме «ПУРЕКС»;
- при переработке ОЯТ может быть создан пристанционный радиохимический завод малой производительности, что позволит исключить перевозки ОЯТ на большие расстояния;
- технология безреагентна по основному химикату, элементарный фтор многократно рециклируется в собственных процессах, в результате достигается низкая стоимость переработки ОЯТ;
- высокая аффинажность фторидных процессов позволяет выделить и фракционировать ПД в концентрированном виде, что приводит к резкому снижению объемов ПД и гарантирует безопасность их хранения, захоронения или использования;
- на всех стадиях технологической схемы не образуется газовых водородо-кислородных взрывоопасных смесей, а также взрывоопасных нитратных солей;
- исключение радиоактивных сбросов в окружающую среду и экологическое оздоровление планеты;
- в связи с высокой радиационной стойкостью основного реагента, фторидов тяжелых металлов и фторидов продуктов деления возможно исключить длительное хранение ОЯТ до переработки;
- на всех стадиях технологического цикла не выделяются ядерные материалы военного назначения, что полностью исключает возможность хищения и распространения ядерного оружия для массового поражения человечества;
- реализация фторидной технологии переработки ОЯТ позволит реально осуществить замыкание ЯТЦ и вернуть доверие общественности к развитию атомной энергетики.

Предлагаемая фторидная технология переработки оксидного и нитридного ОЯТ с реакторов на тепловых и быстрых нейтронах находится в стадии патентования.

После патентования будет выполнен специализированной проектной организацией по нашим исходным данным сравнительный анализ технологий по предлагаемому фторидному способу и схеме «ПУРЕКС».

Представляется целесообразным включить в научно-техническую программу развития атомной энергетики Украины тему по разработке эскизного проекта модульной установки переработки отработавшего ядерного топлива реактора ВВЭР-1000 фторидным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выступление Президента Р.Ф. В.В. Путина на саммите тысячелетия. Нью-Йорк, ООН, сентябрь 2000.
2. Пресс-релиз «Инициатива Президента РФ по энергетическому обеспечению устойчивого развития человечества, кардинальному решению проблем нераспространения ядерного оружия и экологическому оздоровлению планеты Земля.» Нью-Йорк, ООН, сентябрь 2000.
3. Работнов Н.С., Ганев и.Х., Лопаткин А.В. Ядерная инициатива Президента России // Атомная энергия. – т.90. – в.4. – 2001. – с.320-323.
4. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д. О целесообразности сжигания плутония в реакторах на тепловых нейтронах и возможности фторидной переработки отработавшего топлива // Промтеплотехника. – 1998. – т.20. – с.58-62.
5. Рачков В.И. О стратегии развития атомной энергетики в России в XXI веке // Весник Укр. ядерного общества. – 2000. – № 3 – 4. – С. 8 – 9.
6. Абубекеров Р.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Карелин А.И., Карелин В.А. Ядерная и солнечная энергетика – проблемы и перспективы // Энергетика: Економіка, технології, екологія. 2002. – №3. – С. 25 – 30.
7. Карелин А.И. Проблемы и перспективы развития ядерной энергетики. – СПб. – Радиохимия. – 1996. – Т.38. Вып. 4. – С. 289 – 299.
8. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е. Д. и др. Обоснование процесса фторирования отработавшего уран-плутониевого нитридного топлива реактора “ БРЕСТ” элементным фтором // Промышленная теплотехника. Институт технической теплофизики НАН Украины. – 2002. – Т.24. – С. 116 – 121.
9. Громов Б.В., Судариков Б.Н. и др. Химическая технология облученного ядерного горючего.– М.: Атомиздат, 1971, С. 324 – 330.
10. Землянухин В. И., Ильенко Е. И. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1983, С. 136 – 145.
11. Сравнение проектной технологии завода РТ-2 с комбинированной фторидной технологией переработки ОЯТ: Отчет о НИР / Всероссийск. науч.-исслед. и преткн. ин-т энергетич. технол. (ФГУП ВНИПИЭТ). – СПб., 2001. – 132 с.
12. Карелин А.И., Карелин В.А., Абубекеров Р.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Попадейкин М.В. Новое стратегическое направление по безопасному обращению с отработавшим ядерным топливом и высокоактивными отходами атомных станций Украины // Промышленная теплотехника. Институт технической теплофизики НАН Украины. – 2004. - № 3. – т.26. – с.58-61.
13. Proceedings of the International Conference “Nuclear Power and its Fuel Cycle”, Salzburg, 2 – 3 May 1977. V. 1 – 3. – IAEA – CN – 36.