

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕД ПРИ ТЕРМОНАГРЕВЕ

**В.Б. Юферов, В.В. Катречко, С.В. Шарый, А.С. Свичкарь, Т.И. Ткачёва, Е.В. Муфель,
В.О. Ильичева, С.Н. Хижняк**

**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина**

E-mail: v.yuferov@kipt.kharkov.ua

Рассмотрен многокомпонентный состав отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с учетом физико-химических свойств элементов и их окислов. Проанализирована возможность очистки ОЯТ от продуктов деления на стадии термического нагрева. Рассмотрены величины коэффициентов диффузии и энергии активации некоторых элементов для оценки параметров диффузии в ОЯТ.

ВВЕДЕНИЕ

Радиохимическая переработка ОЯТ позволяет отделить продукты деления (ПД) от ядерного топлива (ЯТ) и вторично использовать ЯТ. Однако при этом образуется большое количество жидких РАО и используются химические реагенты. Газофторидные технологии переработки ОЯТ уменьшают количество жидких РАО, но при этом образуются токсичные фториды. Альтернативой являются физические методы переработки ОЯТ без использования химических реагентов, например, плазменные методы, которые получили развитие в середине и конце 20-го столетия [1–6]. В ННЦ ХФТИ [7–9] предложена и исследуется очистка ОЯТ от ПД с использованием последовательных стадий: термического нагрева, ионизации, магнитоплазменного разделения (МПР) групп масс во вращающейся Е×Н-плазме [10, 11]. Отметим, что эксперименты целесообразно проводить на имитационных не радиоактивных средах (ИС), максимально приближенных по физико-химическим свойствам к ОЯТ. Цель работы – исследование физических процессов разделения ОЯТ на группы элементов термическим способом.

1. СОСТАВ ОЯТ

При облучении нейтронами урановое ядерное топливо (U-235 составляет 3...5% в загружаемом ЯТ) делится, в основном, на два осколка, с приблизительным соотношением масс 3:2:1, и превращается в такое же (по весу) количество продуктов деления (рис. 1) [12]. Часть изотопов U-238, поглощая нейтроны, превращается в делящийся Pu-239, вклад которого в энергетику реактора достигает ~30%. Появление Pu-239 сдвигает функцию распределения ПД в сторону больших масс. Энергия нейтронов влияет на функцию распределения масс отдельных ПД, однако их общее количество будет одинаковым вне зависимости от энергии нейтронов. На рис. 1 приведено количество ПД, % для различных изотопов ЯТ в зависимости от энергии нейтронов.

При выгорании 3...5% U-235 появляется ~6...10% ПД (по количеству ядер). Дополнительно к примесям нужно отнести и ПД плутония и малые актиноиды, МА, (Np, Am, Cm), т.е. в ОЯТ появляется около 12...15% примесей (по количеству

ядер), которые оказываются в виде ближайших соседей атомов урана и предположительно равномерно распределены по объему топлива.

В процессе распада ядер U-235 и Pu-239 появляются разлетающиеся со скоростью ~10⁹ см/с ПД, которые имеют одинаковые, но противоположно направленные импульсы и различные массы (рис. 2). При этом треки торможения отличаются для двух осколков разной массы. Например, для ядер U-235 и Pu-239 кинетическая энергия легкого и тяжелого осколков деления может составлять ~98, ~67 и ~100, ~72 МэВ соответственно, остальная энергия распределяется приблизительно равномерно между мгновенным излучением γ -квантов, нейтронами деления, β -излучением, γ -излучением ПД, γ -излучением при захвате нейтронов и энергией, уносимой нейтрино. Сечение лобовых столкновений ионов ПД с ядрами мишени (в основном урана) на 6–10 порядков меньше сечений ионизации, диссоциации и возбуждения, поэтому ионы ПД летят по прямолинейным траекториям.

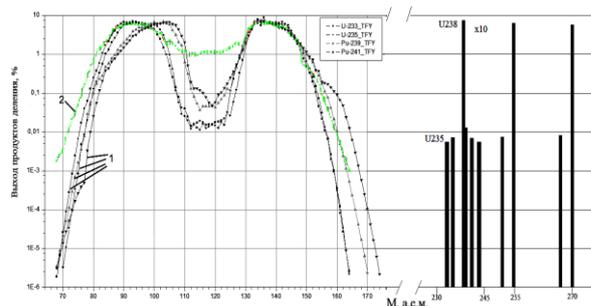


Рис. 1. Процентный выход по массам стабильных изотопов ПД при цепном распаде U для тепловых (1) и термоядерных (2) (14 МэВ) нейтронов и Pu для тепловых нейтронов

ПД представляют собой многозарядные ионы, которые имеют избыток нейтронов, поэтому они испускают нейтроны и гамма-кванты за время ~10⁻¹⁷...10⁻¹⁴ с. Вначале заряд ионов ПД может достигать 10–20, и их орбитальные электроны остаются в треке торможения, которое по длительности составляет ~10⁻⁹...10⁻¹² с. За это время осколки могут проходить в воздухе ~1 см, а в плотных средах ~10⁻³ см, что соответствует ~3·10⁴

монослоев (т.е. в тысячу раз меньше диаметра твэла). При этом образуется $\sim 5 \cdot 10^6$ ион-электронных пар с энергозатратами $\sim (1...3) \cdot 10^3$ эВ/монослой. Заряд осколков определяется процессами в ядре и электронной оболочке при торможении в мишени. Первичные электроны ионизации, образованные ПД, могут проводить ионизацию молекул и атомов мишени с энергией $E_e = (4 m/M)E \sim 10^3$ эВ, где M , m – массы ионов ПД и электронов; E – энергия ПД.

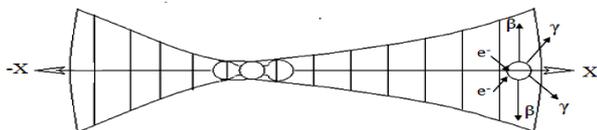


Рис. 2. Схематический вид треков ПД

После остановки ПД, растратившего кинетическую энергию на ионизацию, диссоциацию и возбуждение атомов и молекул в треке – плазменном канале диаметром в несколько десятков молекул, он продолжает излучать, проходя изотопные и элементные превращения.

Торможение ПД в матрице UO_2 приводит к накоплению в ней радиационных повреждений с образованием вакансий, межузельных атомов, дислокаций и др., а также к диссоциации молекул мишени на составляющие: U, O, UO, UO_2 , O_2 в возбужденном и ионизованном состояниях.

На рис. 3 схематически представлены элементы ЯТ размером в 10×10 элементарных ячеек UO_2 -мишени (а) и образование в ОЯТ примесей (б). При равномерном распределении в первом монослое из 100 молекул UO_2 при 5% выгорании U-235 должны присутствовать по 10 атомов ПД и кислорода. Одновременно с этим за счет деления Pu появляется приблизительно по 4 атома ПД и кислорода.

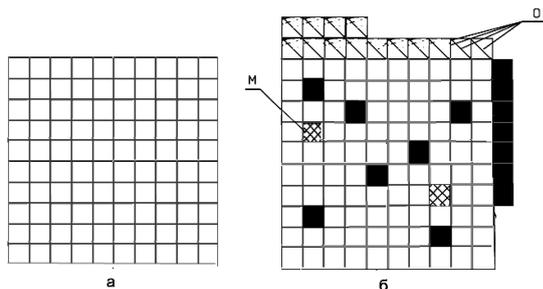


Рис. 3. Схематический вид монослоя свежего топлива и ОЯТ (ячейки: белые – UO_2 ; черные – ПД; заштрихованные одной линией – O; двумя линиями – малые актиноиды)

Атомы кислорода в UO_2 , появившиеся после распада ядер, приобретают кинетическую энергию, затем тормозятся и диффундируют в матрице UO_2 . Замедленные атомы ПД, кислорода и МА, диффундируя, могут далее соединяться в димеры и затем кластеризоваться. В зависимости от энергии связи с соседним атомом, кислород может переходить к атомам или молекулам других элементов. Заметим, что на рис. 3 все атомы и

молекулы имеют одинаковый размер, чего нет на самом деле. Распад ядер U-235 и Pu-239 происходит в каждом монослое, при этом ПД оказываются на расстоянии в десятки тысяч атомных слоев от места возникновения, импульсно нагревая область трека торможения на десятки тысяч градусов, поэтому трудно говорить о какой-то определенной структуре ОЯТ. Кроме того, из-за импульсного нагрева величины коэффициентов диффузии могут импульсно возрастать. Количество образованных ион-электронных пар, определяемое величиной dE/dx , возрастает по мере уменьшения энергии осколка E (в связи с ростом сечений ионизации – σ_i , диссоциации – $\sigma_{дис}$ и возбуждения – σ^*).

2. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

На рис. 4 представлены температуры испарения (1) и плавления (2), элементов, входящих в состав ПД, и температуры плавления окислов (вертикальные отрезки) с количеством атомов кислорода от 1 до 26. Горизонтальными линиями показаны температуры плавления окиси и двуокиси урана [13].

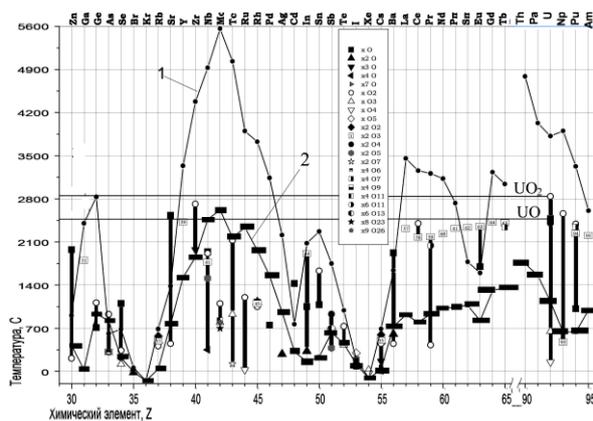


Рис. 4. Температуры плавления и испарения чистых элементов и окислов ПД

При достижении температуры плавления урана многие из элементов ПД её ещё не достигнут, но в атомном или молекулярном состояниях будут находиться в жидкой матрице. Для окислов ситуация иная. До плавления двуокиси урана плавятся большинство окислов ПД, но они внедрены в твёрдую матрицу. Более жаростойких, чем UO_2 – мало, это – окиси циркония, технеция и лантана. На рис. 5 показано, как с постепенным повышением температуры могут испариться чистые элементы. Горизонтальная прямая вблизи 2800 °C показывает возможный состав испаренных и оставшихся в ОЯТ элементов.

Кроме того, на рисунке приведены температуры, соответствующие упругостям пара элементов ~ 1 Торр, что соответствует скорости испарения $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ г/см² или 10^4 монослоев/с, необходимых для плазменного источника установки разделения ОЯТ [14].

Выделение водорода из металлов Ti, Zr, Ni и их сплава происходит в одну стадию [15] в области

температур 500...700 °С с максимумом ~ 600 °С. В то же время нет данных для термодесорбции водорода из UO_2 .

Термодесорбция He из тех же металлов (Fe, Ni, Cr) [16] достаточно исследована, она начинается при более высоких температурах, чем для водорода, имеет два характерных пика в области ~ 1000...1200 °С. Однако, как и для водорода, пока не найдены данные по его термодесорбции из UO_2 или ОЯТ. Аналогичная ситуация и с десорбцией Кг, Хе.

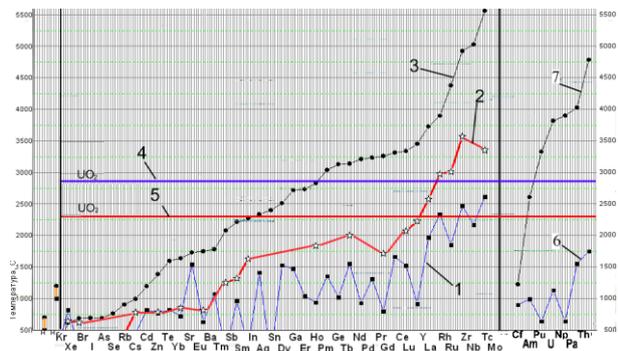


Рис. 5. Величины значений: 1, 6 – температуры плавления ПД и актиноидов соответственно; 3, 7 – температуры кипения ПД и актиноидов соответственно; 2 – упругости пара чистых элементов (~1 Торр); 4, 5 – температуры плавления и упругости паров в 1 Торр двуокиси урана

Для очистки ЯТ от ПД, где в качестве ЯТ используется двуокись урана, желательно также рассмотреть и энергию связи окислов ПД в молекулярной матрице ЯТ, которая может быть представлена как $Q_{исп} = \Sigma \phi_{12}$, где ϕ_{12} – потенциал парного взаимодействия ЯТ (ϕ_{11}) и ПД (ϕ_{22}).

На рис. 6 приведены энергии диссоциации окислов ПД и их процентный выход при делении ядер урана и плутония.

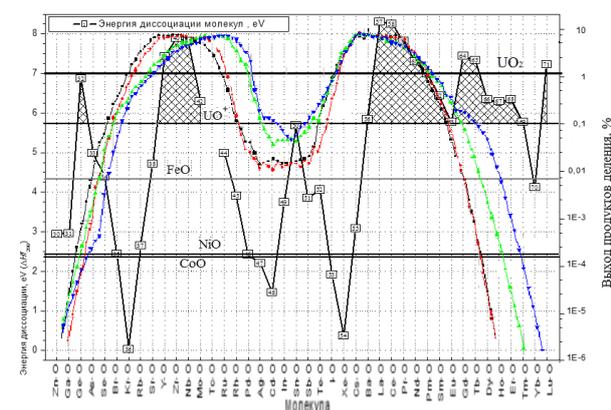


Рис. 6. ПД и энергии диссоциации их окислов. Горизонтальные линии – энергии связи UO_2 , FeO, NiO, CoO, а также энергия ионизации UO^+

Распределение окислов ПД в ОЯТ будет приблизительно соответствовать распределению чистых элементов. Так происходит потому, что окислы ПД с энергией связи $Q \geq Q_{UO_2}$ находятся в области максимумов выхода чистых ПД. Из рисунка

видно, что только небольшое количество окислов ПД имеют энергию связи больше, чем энергия связи окиси урана. Это окислы стронция, циркония и редкоземельных элементов – лантана, церия и неодима. Количество других лантаноидов в ПД не значительно.

3. ПАРАМЕТРЫ ДИФфуЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Удаление ПД из ОЯТ при термонагреве в основном определяется процессами диффузии [17] и испарения. Для увеличения потока диффузионный путь должен быть минимальным, а поверхность испарения – максимальной. Поэтому для уменьшения времени диффузии предварительно перед термонагревом потребуются измельчение материала ОЯТ [11]. Оценки показывают, что при времени диффузии 1...10 с и коэффициенте $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ диффузионный путь находится на уровне ~ 50...150 мкм. Появление ПД внутри топлива определяется выгоранием и сродни процессу внедрения. В силу большого разнообразия элементов ПД, широкого диапазона их концентраций, наличия окислов вопросы диффузии оказываются весьма сложными. При этом накопление ПД и их перемещение происходит в течение всего времени эксплуатации твэла из-за высокой температуры и радиационного воздействия.

В связи с большим количеством не систематизированных данных по параметрам диффузии, которые возможно использовать как имитационные процессы и имитационные среды ОЯТ, целесообразно рассмотреть некоторые данные по диффузии атомов (А), молекул (М) и ионов (A^+) в твердых (Тв-т) и жидких (Ж) средах.

Рассмотрим параметры диффузии в различных состояниях на основании данных [17, 18], приведенных в табл. 1–6.

Таблица 1
Величины коэффициента самодиффузии

Элементы	Температура Т, °С	D, см ² /с	Q, ккал/моль
αU	580...650	0,002	40
βU	700...755	0,0135	42
γU	800...1050	0,002	27
C	1995...2347	10	163
Ge	730...915	10,80	69
Zr	2273	$6,3 \cdot 10^{-5}$	–
Nb	1973	$6,85 \cdot 10^{-5}$	–
Ta	3400	$4,36 \cdot 10^{-5}$	–

Таблица 2
Диффузия Au в твердых и жидких (расплавы) средах

Элементы	Температура Т, °С	D, см ² /с $\times 10^{-5}$
Au-Bi	500 (Ж)	5,22
Au-Au	600...950 (Тв-т)	0,03
Au-Au	850...1050 (Тв-т)	0,10
Au-Sn	500 (Ж)	5,37

Таблица 3
Диффузия Ag^+ в различных средах

Ион	Диф. среда	Температура Т, °С	D, см ² /с	Q, ккал/моль
Ag^+	NaCl	<550	1,60	17
		>550	3,13	41
	$\alpha-AgI$	454	$1,7 \cdot 10^{-5}$	
		554	$2,8 \cdot 10^{-5}$	
		651	$4 \cdot 10^{-5}$	
$PbCl_2$	744	$4,85 \cdot 10^{-5}$		
	439...743	7,70	36	

Таблица 4
Диффузия в расплавленных солях

Молекула	Расплав	Т, °С	D, см ² /с × 10 ⁻⁵
$AgNO_3$	KNO_3	360	4,56
		390	4,86
$AgCl$	KCl	720	4,67
		780	5,10
KВ	KNO_3	360	3,01
K Cl	KNO_3	360	2,96

Таблица 5
Диффузия в Тв-т

Диф. вещество	Диф. среда	Т, °С	D, см ² /с × 10 ⁻¹¹
Ag_4Sn	Cu_4Sn	450	231,00
$BaMoO_4$	$BaWO_4$	950	9,61
$BaWO_4$	$BaMoO_4$	950	3,47
$MgMoO_4$	$MgWO_4$	800	2,31
$MgWO_4$	$MgMoO_4$	800	1,39
$SrMoO_4$	$SrWO_4$	950	9,14
$SrWO_4$	$SrMoO_4$	950	3,01

Таблица 6
Диффузия газов в Тв-т

Газ	Среда	Т, °С	D ₀ , 10 ⁻⁶ см ² /с	Q, ккал/моль
H_2	SiO_2	200	3,5...13,7	10,1
		500	8,3...14,5	
He	SiO_2	20	3,5...7,9	5,5
		500	0,64...5,2	
	Пирекс	20	1,3	8,7
NH_3	Анальцим	500	5,5	

Как видно, коэффициенты диффузии (см. табл. 1) находятся на уровне оценочных $D \sim 10^{-5}$ см²/с. Заметим, что при плавлении (см. табл. 2) коэффициенты диффузии увеличиваются, а коэффициенты диффузии ионов (см. табл. 3) сильно зависят от диффузионной среды. Коэффициенты диффузии в расплавленных солях (см. табл. 4) находятся на уровне оценочных, в то время как в стеклообразных средах коэффициенты диффузии малы (см. табл. 5). При этом диффундирующие

молекулы окислов велики и, предположительно, могут сравниться только с димерами и кластерами, образующимися в ОЯТ. Коэффициенты диффузии газов в Тв-т (см. табл. 6) близки к коэффициентам диффузии в расплавах. Приведенные выше данные по параметрам диффузии возможно использовать на стадии термонагрева при использовании имитационных сред. Однако для более точного моделирования процессов разделения необходимо получение параметров диффузии в реальных средах, поэтому в имитационных средах целесообразно использование нерадиоактивных изотопов элементов ОЯТ и их окислов.

ВЫВОДЫ

На стадии термического нагрева возможно вывести большое количество элементов ПД из ОЯТ, после чего, кроме окислов ЯТ, остаются окислы ПД: Sr, Zr и группа лантаноидов, которые при дальнейшей обработке составят молекулярную плазму ОЯТ. Для моделирования разделения ЯТ от ПД целесообразно использование нерадиоактивных изотопов этих элементов и их окислов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.М. Рожков, К.Н. Степанов, В.А. Супруненко, В.И. Фареник, В.В. Власов. Резонансное возбуждение ионно-циклотронных колебаний в плазме, находящейся в скрещенных электрическом и магнитном полях // *УФЖ*. 1969, т. 14, №11, с. 1856-1861.
2. В. Bonnevier. Experimental evidence of element and isotope separation in a rotating plasma // *Plasma Physics*. 1971, v. 13, p. 763-774.
3. В. Lehnert. Rotating Plasmas // *Nuclear Fusion*. 1971, N 11, p. 485-533.
4. J.M. Dawson et al. Isotop Separation in plasma by use of ion cyclotron resonance // *Phys. Rev. Lett.* 1976, v. 37, N 23, p. 1547-1550.
5. Ю.А. Муромкин. Разделение изотопов в плазме с помощью ионно-циклотронного нагрева // *Итоги науки и техники. Физика плазмы*. 1991, т. 12, с. 83-111.
6. О.М. Швец, В.Б. Юферов, Е.И. Скибенко и др. Научно-технические проблемы создания резонансного плазменного сепаратора изотопов // *Труды Украинского вакуумного общества*. Киев, 1995, т. 1, с. 195-198.
7. А.Н. Довбня, А.М. Егоров, О.М. Швец, В.Б. Юферов, С.В. Невструев. Концепционный проект плазменного резонансного сепаратора // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Плазменная электроника и новые методы ускорения»* (3). 2003, №4, с. 323.
8. А.Н. Довбня, О.С. Друй, А.М. Егоров и др. Сравнительный анализ проектов плазменных сепараторов изотопов, с колебаниями на циклотронных частотах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Плазменная электроника и новые методы ускорения»*. 2004, №4, с. 51-57.
9. V.V. Yuferov, A.S. Svichkar, S.V. Shariy, V.V. Katrechko, T.I. Tkachova. Dynamics ion flows in

a rotating plasma // *East. Eur. J. Phys.* 2014, v. 1, N 2, p. 96-99.

10. US Patent N 6096220. *Plasma Mass Filter* /Tihiro Ohkawa // Опубликовано 01. 08.2000.

11. В.А. Жильцов и др. Применение методов плазменной сепарации элементов к обращению с ядерными материалами // *Атомная энергия*. 2006, т. 101, №4, с. 302-306.

12. V.B. Yuferov, S.V. Shariy, E.V. Mufel, V.O. Pichova. Peculiarities of the magnetoplasma separation of the groups of heated and ionized elements // *Issues of the Nuclear Science and Technology. Series "Nuclear and Physical Studies"*. 2014, v. 62, N 3(91), p. 222-226.

13. V.B. Yuferov, S.V. Shariy, V.V. Katrechko, et al. Features of molecular plasma SNF after heating and ionization // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2014, N 5(93), p. 63-68.

14. V.B. Yuferov, S.V. Shariy, M.O. Shvets, A.N. Ozerov. Gas-metal plasma source project for the

separation technology // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2014, v. 62, N 5(93), p. 184-187.

15. Р.В. Ажажа, Ю.П. Бобров, А.М. Бовда и др. Исследование процессов сорбции–десорбции водорода из быстрозакалённых сплавов системы Ti-Zr-Ni // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с. 129-132.

16. В.В. Ружицкий, Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, Б.С. Сунгуров. Влияние радиационных повреждений на термодесорбцию гелия из ферритно-мартенситной стали ЭП-450 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2012, №2(78), с. 16-21.

17. А.А. Востряков, Э.А. Пастухов, Н.И. Сидоров и И.С. Сипатов. Диффузия в расплавах Та, Nb и Zr // *Бутлеровские сообщения*. 2012, т. 30, №5, с. 20-24.

18. *Таблицы физических величин: Справочник* / Под ред. Кикоина И.К. М.: «Атомиздат», 1976, 1008 с.

Статья поступила в редакцию 11.02.2015 г.

ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ РОЗДІЛЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СЕРЕДОВИЩ ПРІ ТЕРМОНАГРІВІ

В.Б. Юферов, В.В. Катречко, С.В. Шарий, А.С. Свічкарь, Т.І. Ткачова, Є.В. Муфель, В.О. Ілічова, С.М. Хіжжяк

Розглянуто багатоконпонентний склад відпрацьованого ядерного палива (ВЯП) з урахуванням фізико-хімічних властивостей елементів і їх окислів. Проаналізовано можливість очищення ВЯП від продуктів поділу на стадії термічного нагріву. Розглянуто величини коефіцієнтів дифузії та енергії активації деяких елементів для оцінки параметрів дифузії у ВЯП.

PHYSICAL PRINCIPLES OF THE MULTICOMPONENT MEDIA' SEPARATION AT THERMOHEATING

V.B. Yuferov, V.V. Katrechko, S.V. Shariy, A.S. Svichkar, T.I. Tkachova, E.V. Mufel, V.O. Pichova, S.N. Khizhnyak

Multicomponent composition of spent nuclear fuel (SNF) in view of the physicochemical properties of the elements and their oxides is considered. The possibility of fission product removing from SNF at the stage of thermal heating is analyzed. The values of the diffusion coefficients and activation energies of some elements for SNF diffusion parameters estimation are presented.