

## ГАЗОФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛАВООБРАЗНОЙ МАССЫ, ИМИТИРУЮЩЕЙ СИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ ЛАВООБРАЗНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ 4-ГО БЛОКА ЧАЭС

**В. Л. Капустин, В. В. Левенец, В. Г. Мартыненко, Н. А. Семенов, Н. А. Хованский,  
В. И. Шеремет, Б. М. Широков, А. А. Щур**

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий  
национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», Харьков*

Обсуждается метод газофторидной переработки лавообразных топливосодержащих материалов (ЛТСМ) 4-го блока ЧАЭС, позволяющий отделить от ЛТСМ нерадиоактивные элементы. Эксперименты по разделению проводились на образцах силикатной массы, по составу аналогичной силикатной матрице ЛТСМ. Установлено, что оборудование, разработанное для газофторидной переработки веществ, позволяет эффективно выделять из многокомпонентной силикатной массы кремний вместе с выделяющимся при фторировании кислородом. Этот результат имеет важное значение, поскольку доля этих нерадиоактивных элементов в ЛТСМ составляет около 70 % мас.

### Введение

Авария на ЧАЭС по масштабам превзошла все происходившие ранее аварии на атомных станциях. Разрушение реактора привело к образованию расплавленной массы, содержащей ядерное топливо, наработанные продукты деления и конструкционные материалы реактора. Растекание расплавленной массы по помещениям 4-го блока ЧАЭС привело к растворению в ней материалов строительных конструкций и оборудования. Застывшее вещество специфического состава впоследствии стали называть лавообразными топливосодержащими материалами (ЛТСМ). Общая масса ЛТСМ оценивается примерно в 1234 т [1]. Высокая радиоактивность представляет собой серьезную экологическую угрозу, пути устранения которой не определены до сих пор. Предлагаемая заливка всего блока бетоном не решает в полной мере задачу обеспечения экологической безопасности. В то же время захоронение такой огромной массы в специальных хранилищах невозможно по экономическим соображениям. Следовательно, возникает необходимость в переработке ЛТСМ с целью отделения от них нерадиоактивного вещества, которое составляет в них преобладающую часть (около 70 %).

Наиболее перспективным из предлагаемых вариантов переработки ЛТСМ является разделение смеси веществ газофторидным методом, который в настоящее время привлекает все большее внимание как метод переработки отработанного ядерного топлива [2]. Суть предлагаемого способа переработки ЛТСМ состоит в обработке измельченных масс элементарным фтором, который благодаря своей чрезвычайно высокой реакционной способности вступает во взаимодействие со всеми химическими элементами, входящими в состав ЛТСМ. Образующиеся при этом фториды разделяют, используя различия в их свойствах, в первую очередь различие в их летучести. Газообразные высоколетучие фториды, имеющие низкие температуры кипения, вымораживаются в криогенных ловушках (в случае переработки ЛТСМ это, главным образом,  $\text{SiF}_4$ , а также фториды кислорода); фториды с промежуточной летучестью ( $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{SbF}_5$  и др.) конденсируются в соответствующих температурных зонах, расположенных перед криогенными ловушками, а твердые нелетучие фториды собираются в приемном бункере в нижней части реактора. С экономической точки зрения важно то, что газофторидный процесс не требует больших количеств расходуемых материалов (главным образом, фтора) благодаря их постоянному возвращению в технологический цикл переработки ЛТСМ.

Помимо летучести для отделения элементов могут быть использованы также различия в физико-химических свойствах их фторидов. Известно, что экстракционные, ионообменные, адсорбционные и т. п. методики отделения веществ позволяют достаточно эффективно отде-

лять из отработанного ядерного топлива радиоактивные продукты деления и трансурановые элементы [2]. Таким образом, существуют известные предпосылки для отделения газофторидным методом нерадиоактивных кремния и кислорода от ЛТСМ.

Один из главных вопросов, подлежащих экспериментальной проверке, – насколько полно оборудование, разработанное для газофторидного разделения веществ, позволяет выводить фторид кремния и кислород из обработанных фтором ЛТСМ. В первом приближении ответ на этот вопрос можно искать, проводя эксперименты на образцах, не содержащих радиоактивных элементов. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование возможности отделения кремния и кислорода из приготовленной плавлением массы с относительным содержанием элементов, аналогичным содержанию этих элементов в силикатной матрице ЛТСМ.

### Экспериментальная часть

Состав и свойства ЛТСМ к настоящему времени известны достаточно хорошо. Результаты исследований в обобщенном и систематизированном виде изложены в работах [1, 3]. Входящие в состав ЛТСМ элементы находятся в них в виде окислов, а сами ЛТСМ представляют собой гетерогенный твердый раствор, «растворителем» которого является стеклообразная силикатная матрица с большим количеством пор, газовых пузырей и инородных включений. Анализ, проведенный в [1], показал, что основу стеклообразной силикатной матрицы составляет оксид кремния. В ее состав входят также оксиды урана, кальция, натрия, циркония, и других элементов (см. табл. 1).

В табл. 1, составленной по опубликованным данным [1], приведены среднее содержание элементов в ЛТСМ и их масса, рассчитанная на основе оценки общей массы в 1234 т. Приведены также минимальная и максимальная концентрации элементов. В работе [1] не приводятся данные по содержанию кислорода, однако согласно оценочным расчетам в ЛТСМ содержится около 40 % мас. кислорода.

Таблица 1. Элементный состав ЛТСМ

Элемент	Среднее содержание, % мас.	Масса элемента, т	Минимальное содержание, % мас.	Максимальное содержание, % мас.
Si	31,0	382,2	19,0	36,0
U	7,0	86,3	4,7	8,4
Ca	5,2	64,1	3,4	13,0
Na	4,0	49,3	1,5	10,0
Al	3,8	46,8	2,8	8,1
Zr	3,6	44,4	1,6	6,0
Mg	3,0	36,0	0,9	6,2
Fe	1,2	14,8	0,3	8,4
Mn	0,37	4,6	0	0,8
Cr	0,19	2,3	0,04	0,45
Ni	0,18	2,2	0,04	0,3
Ba	0,13	1,6	0,03	0,18
Ti	0,12	1,5	0,06	0,19
O	-	~ 500	-	-

Как видно из табл. 1, элементы четко делятся по их содержанию в ЛТСМ на три группы. Первую группу представляют кремний и кислород, имеющие наибольшие концентрации по сравнению с остальными элементами, входящими в состав ЛТСМ. Суммарная масса этих нерадиоактивных элементов составляет ~ 900 т, т. е. около 70 % от всей массы ЛТСМ. Элементы второй группы (от урана до железа в таблице 1), содержатся в пределах от 1,2 до 7,0 % мас. Концентрации остальных элементов, в том числе и не указанных в табл. 1, составляют доли процента.



Рис. 1. Внешний вид плавленого образца-имитатора.

Эти данные послужили основой для изготовления образцов, имитирующих ЛТСМ по неактивным составляющим. В качестве материала шихты были взяты окислы основных составляющих элементов (кремний, цирконий, кальций, натрий, магний, алюминий и железо). Оксиды элементов размалывались до мелкодисперсного состояния и смешивались в соотношении, обеспечивающим концентрацию элемента в смеси, соответствующую его концентрации в ЛТСМ. Полученная шихта плавилась в графитовых тиглях в индукционной печи при давлении 0,05...0,07 МПа. Температура плавления составляла 1350...1700 °С в зависимости от состава смеси. Внешний вид полученных образцов (рис. 1) соответствует приведенному в литературе описанию внешнего вида ЛТСМ.

Так как скорость химической реакции на поверхности раздела "газ - твердое тело" существенно зависит от площади поверхности последнего, приготовленные плавлением образцы измельчались в порошок. Для того чтобы обеспечить полноту фторирования частиц порошка, использовали только фракции с размером частиц < 25 мкм. Далее порошок подвергался фторированию в реакторе (рис. 2). Основу реактора составляет труба диаметром 40 мм, выполненная из сплава монель. В верхней части реактора размещается дозирующее устройство, обеспечивающее равномерную подачу порошка в зону реакции, в которую снизу подается газообразный фторирующий агент. Для предотвращения возможного перегрева стенки реактора во время протекания экзотермических химических реакций по краям корпуса расположены две водоохлаждающие рубашки. Для инициирования процесса фторирования необходимо было «поджигать» порошок, просыпающийся в потоке идущего снизу фторирующего агента. Предварительный нагрев реакционного объема производился резистивным нагревателем, расположенным на внешней поверхности корпуса. Затем после образования факела нагреватель отключался и увеличивался расход воды в водоохлаждающих рубашках.

На установке для фторирования была проведена отработка методики фторирования, определены основные параметры процесса (скорость просыпания порошка ~ 1,7 г/мин, расход HF ~ 8,0 л/мин, начальная температура зоны реакции 600 °С, расход воды при охлаждении стенки реактора 12 л/мин).

Образующиеся в результате фторирования порошка газообразные продукты, состоящие, в основном, из легколетучего тетрафторида кремния, кислорода и фтора, удалялись из реакционной зоны. Нелетучие фториды остальных элементов, входящих в состав образцов-имитаторов (кальций, магний, цирконий и др.), собирались в приемном бункере. Часть нелетучих фторидов задерживалась на керамическом фильтре, установленном на выходе из реактора.

Начальная масса образцов и масса собранных после фторирования нелетучих остатков определялись взвешиванием на весах ВЛКТ-200 с точностью до  $5 \cdot 10^{-5}$  г. Поскольку нелетучий остаток представляет собой смесь фторидов, значительную долю его массы составляет фтор. Для определения чистой массы, удаляемой с летучими продуктами реакции, из массы нелетучего остатка вычиталась масса фтора.

Содержание фтора и других элементов в нелетучих остатках, а также в исходных образцах определялось ядерно-физическим методом. Применялись аналитические методики, основанные на использовании характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.),

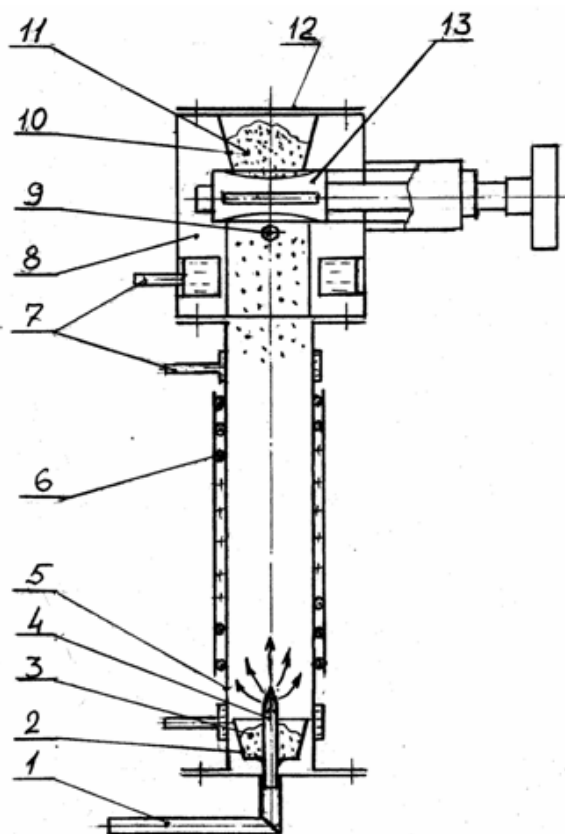


Рис. 2. Схема реактора: 1 – подача фторирующего агента; 2 – бункер приемный; 3 – нелетучие продукты; 4 – сопло; 5 – корпус реактора; 6 – электронагреватель; 7 – водяное охлаждение; 8 – корпус дозатора; 9 – отвод легколетучих продуктов; 10 – бункер загрузки; 11 – исходный порошок; 12 – крышка; 13 – вал дозатора.

возбуждаемого протонами, и мгновенного  $\gamma$ -излучения ядерных реакций, инициированных протонами. Основные элементы, обнаруженные в нелетучих остатках: фтор, кальций, магний, цирконий, алюминий и железо.

### Результаты и обсуждения

В табл. 2 приведены начальные массы образцов, массы их нелетучих остатков и содержание в них фтора, а также рассчитанная по этим данным чистая убыль массы при фторировании. Данные таблицы показывают, что чистая убыль массы образцов при фторировании примерно соответствует суммарному содержанию кремния и кислорода в образцах-имитаторах. В нелетучих остатках обнаруживается 1 - 2 % кремния, что свидетельствует о неполном удалении этого элемента при фторировании образцов-имитаторов. Причиной этого могла быть недостаточная высота лабораторного реактора, вследствие чего наиболее крупные частицы порошка не были профторированы полностью.

Подтверждением того, что летучие продукты состоят практически только из кремния и кислорода, является сравнение содержания остальных элементов в исходных образцах и в твердых остатках. Концентрация элементов (в % мас.), как указывалось выше, определялась ядерно-физическим методом. В табл. 3 и 4 в качестве примера приведены результаты расчета баланса для двух элементов – кальция и циркония.

Таблица 2. Определение чистой массы летучих продуктов

№ образца	Начальная масса образца М, г	Масса нелетучего остатка, М <sub>ост.</sub> , г	Концентрация F в остатке, % мас.	Масса фтора в остатке, М <sub>F</sub> , г	Чистая убыль массы, $\Delta M = M - (M_{ост.} - M_F)$ , г	$\Delta M$ , %
11	8,87120	6,96105	71,76	4,99525	6,90540	77,8
13	9,50875	6,84030	54,61	3,73550	6,40395	67,3
14	9,59470	6,65785	50,38	3,35422	6,29107	65,6
15	8,70780	6,57770	47,87	3,13917	5,28927	60,7
16	10,31845	7,69230	52,23	4,01768	6,64384	64,4

Из табл. 3 и 4 видно, что содержание кальция и циркония в твердых остатках незначительно отличается от их содержания в исходных образцах. Это свидетельствует о том, что эти элементы не уносятся летучими газообразными продуктами фторирования. Аналогичные результаты получены и в отношении других элементов, входящих в состав образцов-имитаторов.

Таблица 3. Сравнение содержания кальция в исходных образцах и твердых остатках

№ образца	Исходный образец			Нелетучий остаток		
	Масса, г	Концентрация, % мас.	Содержание кальция, г	Масса, г	Концентрация, % мас.	Содержание кальция, г
11	8,87120	6,8	0,60	6,96105	9,09	0,63
13	9,50875	10,14	0,96	6,84030	14,11	0,97
14	9,59470	5,09	0,49	6,65785	7,04	0,47
15	8,70780	6,79	0,59	6,57770	9,51	0,62
16	10,31845	4,46	0,46	7,69230	5,27	0,41

Таблица 4. Сравнение содержания циркония в исходных образцах и твердых остатках

№ образца	Исходный образец			Нелетучий остаток		
	Масса, г	Концентрация, % мас.	Содержание циркония, г	Масса, г	Концентрация, % мас.	Содержание циркония, г
11	8,87120	-	-	6,96105	-	-
13	9,50875	3,04	0,29	6,84030	3,96	0,27
14	9,59470	2,36	0,23	6,65785	3,81	0,25
15	8,70780	3,13	0,27	6,57770	3,46	0,23
16	10,31845	2,85	0,29	7,69230	3,88	0,30

### Выводы

В результате проведенных исследований на образцах, имитирующих ЛТСМ, экспериментально установлено, что разработанное нами лабораторное оборудование для газофторидной обработки веществ позволяет эффективно выделять из многокомпонентной силикатной массы кремний и кислород. Этот результат имеет важное значение, поскольку кремний и кислород нерадиоактивны, а доля этих элементов в ЛТСМ составляет около 70 % мас. Для реальных ЛТСМ, содержащих радиоактивные компоненты, потребуется специальное оборудование, обеспечивающее безопасную и экологически чистую переработку с дополнительным применением адсорбционных, экстракционных и других методик отделения веществ. Следует также отметить, что разработка газофторидной методики переработки ЛТСМ могла бы способствовать ускорению перехода атомной энергетики Украины к переработке отработанного ядерного топлива в рамках замкнутого топливного цикла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пазухин Э. М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. - 1994. - Т. 35, № 2. - С. 98 - 142.
2. Шаталов В. В., Серегин М. Б., Харин В. Ф., Понаморев Л. А. Газофторидная переработка отработанного оксидного топлива // Атомная энергия. - 2001. - Т. 90, № 3. - С. 212 - 222.
3. Боровой А. А., Галкин Б. Я., Крыницин А. П. и др. Распределение лавообразных топливосодержащих масс (ЛТСМ) в помещениях 4-го блока Чернобыльской АЭС // Радиохимия. - 1990. - Т. 32, № 6. - С. 103 - 113.

Поступила в редакцию 31.01.07

## 2 ГАЗОФТОРИДНА ПЕРЕРОБКА ЛАВОПОДІБНОЇ СИЛКАТНОЇ МАСИ, ЩО ІМІТУЄ СИЛКАТНУ МАТРИЦЮ ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ 4-ГО БЛОКА ЧОРНОБИЛЬСЬКОЇ АЕС

**В. Л. Капустін, В. В. Левенець, В. Г. Мартиненко, М. О. Семенов, М. О. Хованський,  
В. І. Шеремет, Б. М. Широков, А. О. Щур**

Обговорюється метод газофторидної переробки лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) 4-го блока ЧАЕС, який дозволяє відділити від ЛПВМ нерадіоактивні елементи. Експерименти по розділенню проводилися на зразках силікатної маси, склад якої аналогічний складу силікатної матриці ЛПВМ. Установлено, що устаткування, розроблене для газофторидної переробки речовин, дає змогу ефективно виділяти із багатокомпонентної силікатної маси кремній разом із киснем, що виділяється при фторуванні. Цей результат має важливе значення, оскільки частка цих нерадіоактивних елементів в ЛПВМ становить близько 70 % мас.

## 2 GAS-FLUORIDE PROCESSING OF LAVA-LIKE SILICATE MASS, WHICH SIMULATE SILICATE MATRIX OF LMCF OF 4-TH BLOCK CHERNOBYL'S APP

**V. L. Kapustin, V. V. Levenets, V. G. Martynenko, M. O. Semenov, M. O. Hovanskiy,  
V. I. Sheremet, B. M. Shirokov, A. A. Shchur**

The method of processing lava-like materials containing fuel (LMCF) of 4-th block CHAPP is considered, which allows to separate "cold" chemical elements from LMCF. The partitioning experiments were carried out on samples of silicate mass whose composition is similar to silicate matrix of LMCF. It is ascertained, that inventory, which was designed for processing substances by technology of fluorination, allows effectively to separate silicium together with oxygen, oozed at fluorination, from multicomponent silicate mass. This result has the important value, as the part of these "cold" elements in LMCF is about 70 % mass.