

ЛЕВЕНЕЦЬ В. В., д.фіз.-мат.н.; РОЛІК І. Л., к.т.н.; УСІКОВ М. П.; ШИРОКОВ Б. М., д.т.н.;  
ХОВАНСЬКИЙ М. О.; ШИЯН О. В.; ЩУР А. О., к.фіз.-мат.н.  
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

## АНАЛІЗ ВИКИДІВ ГАЗОФТОРИДНОГО ФРАКЦІОНУВАННЯ ЯДЕРНИХ ВІДХОДІВ

*Досліджено газофторидну технологію переробки відходів підприємств атомно-промислового комплексу, що відпрацьована в ННЦ ХФТІ. Використано ядерно-фізичні методи аналізу. Визначено кількісні та якісні характеристики її потенційних негативних екологічних факторів, а саме викидів безпосередньо на робочому місці.*

**Ключові слова:** газофторидна технологія, ядерні відходи, екологічна безпека, ядерно-фізичні методи аналізу.

© Левенець В. В., Ролік І. Л., Усіков М. П., Широков Б. М., Хованський М. О., Шиян О. В., Щур А. О., 2016.

**Постановка проблеми.** Темпи розвитку сучасної радіохімічної промисловості відстають від темпів розвитку ядерної енергетики: у світі спостерігається дефіцит переробних потужностей. Ці проблеми є актуальними і для України. У нас відпрацьоване ядерне паливо і високоактивні відходи (ВАВ) вивозять для перероблення на заводи в Росію, лише частину ВАВ витримують у сухих сховищах Запорізької АЕС. Також невирішеними є проблеми поводження з низько- й середньоактивними відходами (НАВ, САВ). Насамперед, це стосується відходів уранового виробництва, накопичених у найбільших в Європі хвостосховищах, що розташовані поблизу від населених пунктів, не завжди мають чітко визначеного власника й потребують значних затрат для їхнього утримання й рекультивациі.

У світі не існує єдиної технології переробки відходів підприємств атомно-промислового комплексу. Розробляють методи концентрування відходів і вилучення з них корисних матеріалів (фракціонування відходів за хімічними властивостями й періодами напіврозпаду), що відіграють важливу роль у забезпеченні економічної та екологічної вигоди замкнутого паливного циклу. Запропоновані технології фракціонування відходів. Провідне місце серед них займають водо-екстракційні та інші методи з використанням хімічних реактивів на водній основі [1–3]. Проте, попри застосування цих методів у промисловому масштабі, вони мають низку недоліків: утворення великої кількості ВАВ, відсутність стабільності в разі довгострокового захоронення ВАВ, масштабна радіохімічна діяльність, затратний характер тощо. Тому більш перспективними вбачають неводні технологічні процеси, базовані на відмінній леткості компонентів системи, що переробляється (дистиляційні процеси), фракційна кристалізація з розплавів, екстракція розплавами солей, зонне плавлення тощо [4–6].

**Аналіз попередніх досліджень.** Найбільш вивченою й перспективною є газофторидна схема перероблення [7–9], що використовує високу реакційну здатність фтору та його сполук. Утворені під час оброблення фториди розділяють завдяки різній леткості, за необхідності додатково очищують і використовують, наприклад, для одержання чистих елементів. Застосування газофазних процесів істотно спрощує системи подачі, управління й регулювання. При цьому не потрібно використовувати великі обсяги лужно-кислотних розчинів – потенційних джерел забруднення навколишнього середовища. Основним чинником негативного екологічного впливу під час впровадження газофторидної технології є викиди в атмосферу легких фтористих сполук. Ці сполуки, як і сам фтор, уражають слизові оболонки й дихальні шляхи, що може призвести до серйозних захворювань, зокрема онкологічних. Невизначеність щодо екологічної безпеки газового фторування ядерних відходів є загальною науковою проблемою [10]. Тому вивчення екологічних наслідків використання газофторидного методу перероблення є важливим завданням. Щоб визначити потенційні негативні впливи на різних етапах досліджуваного процесу, насамперед слід установити перелік речовин, що можуть виділятися в повітря робочої зони та з викидами в навколишнє середовище під час реалізації технологічного процесу з урахуванням застосовуваної сировини, проміжних і кінцевих продуктів реакції.

**Метою роботи** є визначення переліку забрудників, що можуть виділятися в повітря робочої зони під час реалізації *газофторидного* чи *фторидно-дистиляційного* методів фракціонування ядерних відходів із відтворенням досліджуваної технології за лабораторних умов і визначені кількісних та якісних характеристик викидів безпосередньо на робочому місці.

**Виклад основного матеріалу.** Опрацьовування газофторидних методів фракціонування доцільно вести на радіаційно безпечних та аналогічних за фізико-хімічними властивостями об'єктах. Відходи уранового виробництва є відходами з оксидною матрицею, до яких належать відходи переробки корисних копалин, зокрема цирконію – основного конструкційного матеріалу в ядерній енергетиці. Цирконієвій галузі притаманні ті ж проблеми недостатнього вилучення корисних продуктів та їхнього високого вмісту у відвалах. Дослідження елементного складу відходів Вільногірського гідрометалургійного комбінату (ВГМК), що переробляє ільменіт-рутил-цирконієві руди, дозволило установити їхній склад і визначити можливість

їхнього використання для подальшого дослідження газофторидних методів фракціонування ядерних відходів. Хімічним аналогом урану в цих дослідженнях може бути вольфрам, що міститься у використаних відходах.

Загальна схема дослідження газофторидної технології перероблення відходів полягає в реалізації таких етапів:

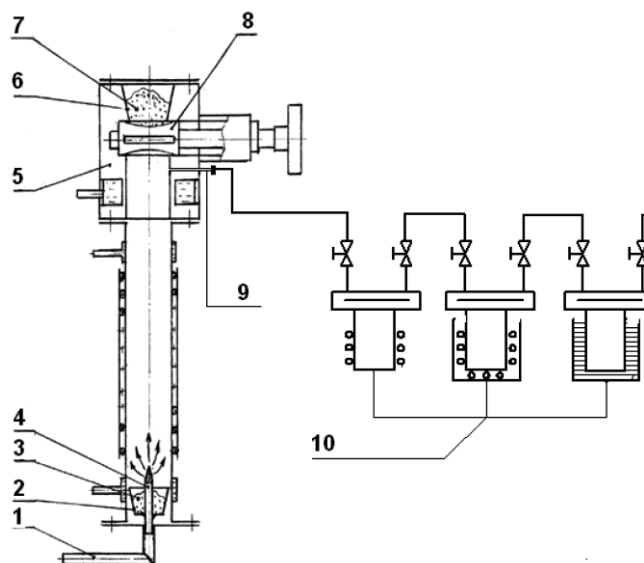
- термооброблення шихти в трубчастій печі за температури 300...350 °С для видалення вологи, газів та органічних сполук;
- окислення зневодненої й подрібненої шихти в плазмотроні за температури понад 2000 °С;
- фторування зразків шихти в газополум'яному реакторі з використанням елементарного фтору;
- уловлювання та виділення летких фторидів;
- розділення нелетких фторидів;
- отримання чистих елементів відновленням їхніх фторидів у низькотемпературній нерівноважній плазмі.

Цю технологію можна використовувати для вилучення з відходів майже всіх корисних компонентів [9, 10].

Лабораторні дослідження було спрямовано на вивчення процесу фторування зразків шихти, отриманої з відходів ВГМК, що є основним етапом технології.

Фторування здійснювали в установці, виготовленою і зібраною М. Хованським під керівництвом Б. Широкова (рис. 1). Її основними елементами є: завантажувально-дозуючий пристрій, що складається з корпусу 5, дозатора 8 і бункера 6, куди завантажують порошкоподібний зразок 7, що підлягає фторуванню; пристрій введення газоподібного фторувального агента в реакційний об'єм, що складається з лінії подачі 1 із соплом 4; пристрій збирання і вловлювання продуктів реакції, що складається із встановленого в нижній частині реактора піддону 2 для збирання нелетких фторидів 3 і блоку пасток 10 для вловлювання газоподібних фторидів, з'єднаного з реактором вихідним патрубком із фільтром 9.

Оптимальні параметри фторування (фракційний склад порошку, швидкість його розсіпання, витрату фторувального агента, початкову температуру в зоні реакції) визначав О. Шиян. Як фторувальний агент використовували зневоднений фтористий водень. Тиск пари HF на вході лінії подачі становив ~230 кПа. Розмір частинок шихти не перевищував 25 мкм, швидкість розсіпання порошку дорівнювала 1,7 г/хв, початкова температура в зоні реакції становила 300...350 °С.



1 – лінія подачі; 2 – піддон; 3 – нелеткі фториди;  
4 – сопло; 5 – корпус дозатора; 6 – бункер; 7 – зразок;  
8 – дозатор; 9 – вихідний патрубок з фільтром;  
10 – блок пасток

**Рис. 1 – Схема установки газофторидной переработки**

Зразки перед фторуванням і нелеткий залишок після фторування зважували на терезах ВЛКТ-200. Елементний склад зразків і нелеткого осаду досліджували ядерно-фізичними методами аналізу. Використовували методики, засновані на використанні характеристичного рентгенівського випромінювання, збуджуваного протонами, і миттєвого  $\gamma$ -випромінювання з ядерних реакцій, ініційованих протонами. Цю роботу виконали В. Левенець і М. Усіков.

А. Щур досліджував повітря робочої зони. Були встановлені короткочасні концентрації елементів [11]. Проби відбирали з використанням фільтра АФА-ВП-20 та аналізували рентгеноспектральним методом із протонним збудженням. Умови вимірювань для кожного зразка наведено у табл. 1.

Подальше оброблення результатів здійснила І. Ролік І. За допомогою методів аналізу рядів динаміки [12] було проаналізовано коливання концентрацій. Були розраховані базисні коефіцієнти росту, що відображають змінення концентрації в різні моменти роботи установки порівняно з їхнім початковим рівнем (умови

№ 2 у табл. 1). Це дозволило порівняти динаміку зміни концентрацій різних елементів під час фторування.

Небезпеку забрудників, наявних у повітрі робочої зони, оцінювали за методикою [13].

**Таблиця 1 – Характеристика умов відбору проб**

Номер проби	Умови відбору	Номер проби	Умови відбору
1	Установка не працює	5	Установку вимкнено, іде охолодження
2	Установку підготовлено до вмикання	6	Установку розбирають, виймають піддон
3	Вихід на робочий режим	7	Установка не працює
4	Іде фторування, увімкнено витяжку	8	Чистий фільтр

Елементний склад досліджуваних хвостів збагачувального виробництва наведено в табл. 2.

**Таблиця 2 – Елементний склад відходів ВГМК**

Елемент	Масова частка, %	Елемент	Масова частка, %
Ca	14,563	Cr	0,012
Zr	12,621	Ni	0,008
Fe	0,518	Hf	0,007
Ti	0,504	Si	10,611
W	0,495	C	7,583
K	0,271	Cl	4,582
Al	0,200	S	2,651
Mn	0,019	O	45,332

Установлено, що за всіма елементами досягнуто концентрацій, що задовольняють вимогам до вмісту забрудників у робочій зоні навіть за вимкненої витяжки й під час розбирання установки, а також при роботі з газоподібними й твердими фторидами, утвореними внаслідок фторування (табл. 3).

Спостерігається різке підвищення концентрації всіх елементів під час вмикання установки та її різке зменшення під час вимкнення витяжки. Подальше вимкнення очисного обладнання, прибирання плазмотрону та витяжки призводять до збільшення концентрації деяких елементів. Піки викидів під час роботи установки спостерігаються для Cr, Mn, F, W;

після вимкнення – для Zn, Ti. Для Fe і Ni спостерігаються майже однакові піки як під час роботи установки без витяжки, так і після вимкнення обладнання. Для Zr пік концентрації в повітрі робочої зони має місце під час розбирання устаткування й прибирання витяжки.

Повний аналіз причин утворення піків концентрацій за конкретними елементами в різні моменти роботи установки поки непотрібний, оскільки гранично допустимих концентрацій дотримано. Проте це необхідно в подальших дослідженнях із збільшеною потужністю переробки.

**Таблиця 3 – Уміст елементів у повітрі робочої зони в різні моменти роботи установки**

Елемент	Уміст елементів, мг/м <sup>3</sup>					
	установку підготовлено до вмикання	вихід на робочий режим	іде фторування, увімкнено витяжку	установку вимкнено, іде охолодження	установку розбирають, виймають піддон	установка не працює
F	0,0052	0,025	0,0068	0,0047	0,012	0,007
Ti	0,058	0,141	0,067	0,278	0,087	0,015
Mn	0,0016	0,0128	0,005	0,0034	0,0008	0,007
Cr	0,0095	0,084	0,015	0,0061	0,0073	0,014
Fe	0,123	0,618	0,124	0,618	0,325	0,122
Ni	0,015	0,058	0,016	0,046	0,029	0,012
Zn	0,008	0,050	0,002	0,069	0,019	0,015
Zr	0,21	0,42	0,081	0,302	1,076	0,037
W	0,11	0,48	0,034	0,201	0,070	0,035

**Висновки.** За лабораторних умов відтворено основний етап газофторидного фракціонування ядерних відходів – фторування зразків шихти, одержаної з відходів ВГМК. Досліджено елементний склад зразків відходів. Визначено перелік забрудників повітря безпосередньо на робочому місці – F, Ti, Mn, Cr, Fe, Ni, Zn, Zr, W. Доведено, що технологічні процеси відбуваються в замкнутих системах і не призводять до викидів в робочу зону недопустимих концентрацій забрудників.

У подальшому планується дослідити фторування відходів різних підприємств уранової промисловості України, визначити остаточний склад викидів у робочу зону й навколишнє середовище.

#### Список використаної літератури

1. Kubota M. [w. n.] / M. Kubota, Y. Morita // Proc. of Global-97. – Vol. 1. – P. 458.
2. Тананаев И. Г. Современные технологии экстракционного фракционирования радиоактивных отходов высокого уровня активности [Электронный ресурс] / И. Г. Тананаев. – Режим доступа : <http://nuclearwaste.report.ru/material.asp?MID=393>
3. Fibrous aggregation of magnetite nanoparticles induced by a time-varied magnetic field / Jianfei Sun, Yu Zhang, Zhongping Chen, Jie Zhuu // Angewandte chemle. – Nanoportice aggregates. – 2007. – P. 4767–4770.
4. Pat. 1001450, EP. МРК (2009) В 01 J 19/08, Н 01 J 49/30, Н 01 J 49/26. Tandem plasma mass filter / Т. Ohkawa. – EP19990308652 ; appl. 18.08.2000 ; publ. 22.05.01.
5. Ковтун Ю. В. Магніто-плазмові сепараційні технології і їх можливе використання для переробки ВЯП і РАВ / Ю. В. Ковтун, Є. І. Скібенко, В. Б. Юферов. // Ядерні та радіаційні технології. – 2007. – Т. 7. – № 1–2. – С. 72–80
6. Плазмооптическая сепарация и диагностика результатов разделения отработанного ядерного топлива / Н. В. Астраханцев, В. М. Бардаков, Во Ныи Зан и др. // ВАНТ ; сер. «Плазменная электроника и новые методы ускорения». – 2010. – № 4. – С. 310–315.
7. Шаталов В. В. Новые подходы к переработке ядерного топлива газофторидным способом / В. В. Шаталов, М. Б. Серегин // Многосторонние технические и организационные подходы к ядерному топливному циклу для укрепления режима нераспространения ядерного оружия : тез. докл. междунар. конф. ; Москва, 13-15 июля 2005 г. – С. 17.

8. Фторидно-дистилляционный рецикл облученного ядерного топлива / В. К. Ежов, А. В. Загнитько, О. Г. Лебедев и др. ; ИАЭ – 6262/13. – М. : РНЦ «Курчатовский институт», 2003.
9. Газофторидная переработка отработавшего оксидного топлива / В. В. Шаталов, М. Б. Серегин, В. Ф. Харин, Л. А. Пономарев // Атомная энергия. – 2001. – Т. 90. – № 3. – С. 212–222.
10. Газофторидная переработка и минерализация радиоактивных отходов – новые экологически чистые технологии Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт» / В. П. Канцдал, В. Л. Капустин, И. М. Карнаухов [и др.] // Атомна енергетика та промисловість України. – 1999. – № 2. – С. 17–23.
11. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны : метод. указ. от 26 сент. 1985 г. № 3936-85. – М., 1985.
12. Статистика / под ред. М. Р. Ефимовой. – М. : ИНФРА-М, 2002. – 336 с.
13. СП 4696-88. Гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин в повітрі робочої зони, 1988. Надійшла до редакції 20.06.2015