

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТВАЛАМИ ОБЕДНЕННОГО UF₆.

В.Т.Орехов, А.А.Власов*, Е.И.Козлова**, Ю.А.Колесников**, А.В.Парфёнов, В.А.Середенко, В.В.Шаталов.

RU0210710


Государственное унитарное предприятие
Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии
Россия, 115230, Москва, Каширское шоссе, д. 33,
факс (095) 324 54 41 e-mail: shatalov@vniiht.ru

*Министерство Российской Федерации по атомной энергии
101000, Москва, Главпочтamt, а/я 911, факс (095) 239 4641

**ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142190, г. Троицк московской обл., факс (095) 334 5660 e-mail: kolesnik@triniti.ru

I. Введение Обеднённый гексафторид урана (ОГФУ).

Рабочим соединением в процессе обогащения урана является **гексафторид урана - UF₆** [1-7]. В зависимости от содержания изотопа – ²³⁵U различают три вида гексафторида урана: **сырьевой** – используемый для изотопного обогащения с содержанием ²³⁵U ~ 0.7%, **обогащенный** – получаемый в процессе обогащения с содержанием ²³⁵U более 0.7%, и **отвальный – обеднённый гексафторид урана (ОГФУ)** – с содержанием ²³⁵U менее 0.7%.

В результате обогащения только малая доля участующего в процессе гексафторида урана становится обогащенным продуктом, основная часть – обеднённый по целевому изотопу UF₆ – уходит в отвал. В зависимости от эффективности метода обогащения концентрация изотопа ²³⁵U в отвальном UF₆ в основном находится в пределах 0,20% - 0,35%, и соответственно, на каждую единицу продукта - низкообогащенного урана приходится 6 - 8 единиц отвала - обедненного урана.

За полувековой период производства ядерных материалов в мире скопились более 1.5 млн.тонн обеднённого гексафторида урана с ежегодным приростом ~70 тыс. тонн (Таблица 1). Многолетнее хранение и утилизация таких количеств UF₆ представляет очень серьёзную и чрезвычайно сложную проблему [8].

Гексафторид урана – летучее порошкообразное вещество с насыпной массой ~5 г/см³ с давлением насыщенных паров ~100 мм рт.ст., устойчивое при условии содержания в контролируемой сухой среде. При температуре 55,7°C давление насыщенных паров становится равным атмосферному [9-10]. Гексафторид урана, попав в атмосферу, активно реагирует с водяным паром в воздухе, производя уранилфторид (UO₂F₂) в виде мелкодисперсного золя и газообразный фтористый водород (HF). Реакция идёт с выделением большого количества тепла. Химическая токсичность преобладает над радиационной опасностью. Допустимые уровни для водно-растворимых продуктов урана определяются химической токсичностью молекул UO₂F₂, которые оседают в легких, и действием урана как тяжелого металла (ядра), поражающего почки. Кислотный пар фтористого водорода может при концентрированном воздействии причинять кислотные ожоги на коже или легких. Вдох около 1 грамма воднорастворимого урана может быть фатальным.

Обедненный UF₆ проявляет те же самые химические свойства, что и природный UF₆ и поэтому представляет серьезную потенциальную опасность для окружающей среды и персонала в случае утечки.

Кроме этого, конечные продукты переработки ОГФУ отнесены к радиоактивным материалам (www.antenna.nl/wise), чем обуславливается значительная стоимость обслуживания отвалов, в которую включена стоимость захоронения радиоактивных материалов. При такой трактовке общая стоимость обслуживания ОГФУ значительно превосходит стоимость услуг по обогащению.

Как уже отмечалось, гексафторид урана при комнатной температуре - твёрдое вещество с давлением насыщенных паров ~ 100 мм рт.ст. При температурах выше ~ 50°C давление насыщенного пара может превышать атмосферное. Таким образом, при складировании и хранении ОГФУ в условиях значительных перепадов температур давление в контейнерах с ОГФУ может быть и меньше, и больше атмосферного. Такие перепады давления в сочетании с высокой химической активностью UF₆ и потенциальной экологической опасностью, связанной с возможной разгерметизацией контейнеров предъявляют жёсткие требования к материалу контейнеров и их герметизации. Пока официально зарегистрированных в мировой практике

случаев разгерметизации контейнеров за десятки лет не настолько много, чтобы причинить ощутимый ущерб.

Таблица 1. Количество накопленного ОГФУ по странам мира [8]

Разделительные производства, страна	Накоплено ОГФУ (тыс. тонн)	Ежегодный прирост запасов ОГФУ, (тыс.тонн)	Форма хранения обедненного урана
USEK / DOE (США)	700	30	UF ₆
EURODIF (Франция)	200	18	U ₃ O ₈ , UF ₆
URENCO (Германия, Нидерланды, Англия)	43	6	UF ₆
BNFL (Англия)	44	0	UF ₆
МИНАТОМ (Россия)	640	15	UF ₆
JNFL, PNC (Япония)	38	0.7	UF ₆
SA AEC (Южная Африка)	3	0	UF ₆
CNNC (Китай)	30	1.5	UF ₆
Другие (Южная Америка)	< 1.5		
Всего	~1700	~70	UF ₆ , (U ₃ O ₈)

Вторым проблемным фактором является высокое содержание целевого изотопа в отвале [8]. Поэтому, конверсия гексафторида урана в формы, более удобные и безопасные для хранения, не вполне логична из-за необходимости обратной конверсии этой формы в гексафторид урана при доизвлечении целевого изотопа из отвалов. Переработка отвального UF₆ становится целесообразной только после извлечения урана-235 из ОГФУ до уровня экономической целесообразности его обогащения. Практически полностью обеднённый отвальный UF₆ можно рассматривать как потенциальный источник фтора, фтористого водорода и как уникальный фторирующий агент для синтеза ценных фторсодержащих органических и неорганических веществ.

До нынешнего времени вести процесс обогащения до ~ 90 % извлечения целевого изотопа из природного урана экономически не было оправдано. Исследования по разработке перспективных методов разделения изотопов урана дают основания для надежд, что в недалёком (по сравнению со временем хранения отвалов) будущем будет создана такая технология обогащения урана, которая даст возможность экономически выгодно обогащать и до достаточной глубины извлекать целевой изотоп не только из природного урана, но и из обеднённых отвалов. Если произвести обогащение всех накопленных в мире к настоящему времени отвалов, оставляя в хвостах ~ 0.07% ²³⁵U, то полученного обогащённого урана хватило бы для обеспечения топливом ~100 реакторов с суммарной мощностью 100 ГВт в течение ~ 17 лет.

И, наконец, до настоящего времени не разработана такая технология переработки обеднённых отвалов, которая удовлетворяла бы большинство основных производителей обогащённого урана (они же, естественно, складируют основную массу обеднённого урана).

Почти во всех странах мира, на территории которых расположены заводы по обогащению урана, законодательство достаточно терпимо к хранению отвалов обеднённого гексафторида урана. В основном характер отношения к ОГФУ определяется его квалификацией: является ли ОГФУ отходом ядерного топливного цикла (и в этом случае он подлежит вывозу и захоронению), либо это ценный потенциальный энергоресурс, подлежащий утилизации (сейчас или в будущем).

Ни в США, ни в трех странах URENCO - Англии, Германии и Нидерландах - обедненный уран формально не рассматривается в качестве отходов.

В США отвальный гексафторид урана квалифицируется как национально-стратегический резерв. Министерством энергетики США была выбрана альтернатива 100% использования обедненного гексафторида урана в виде окислов или металла, или в их комбинации. Фтор из ОГФУ также должен быть использован [8]. По определению URENCO, обедненный уран - ценный потенциальный ресурс. В настоящее время URENCO отправляет ОГФУ в Россию [11-12] для обогащения до уровня природной концентрации изотопа ²³⁵U.

На разделительных предприятиях Минатома России хранится значительное количество обедненного гексафторида урана. Ежегодно при выполнении плановых работ и обеспечении контрактов с иноfirmами это количество увеличивается. По мнению специалистов Минатома России ОГФУ является ценным сырьем для будущей ядерной энергетики и источником фтора. Однако хранение обедненного гексафторида урана связано с целым рядом проблем, в том числе с возрастающими требованиями по обеспечению экологической безопасности. В

настоящее время предприятиями осуществляются организационно-технические мероприятия, направленные на повышение безопасности хранения ОГФУ, а также определилось несколько направлений создания технологии его переработки с извлечением фтора и переводом гексафторида урана в экологически безопасные формы, пригодные для длительного хранения [12].

С целью выработки скоординированной политики по обращению с обедненным гексафторидом урана в Минатоме России с привлечением научных и проектных организаций, а также промышленных предприятий отрасли, разрабатывается «Концепция хранения, обращения и переработки обедненного гексафторида урана на период до 2010 г.» [12].

Совсем иное отношение к этой проблеме во Франции[13-16].

Административный суд в Лиможе (Limoges) отменил декабрьское разрешение 1995 года, данное COGEMA местным префектом, на хранение 200000 тонн обедненного урана в старой урановой шахте в Бессине (Bessines) сроком на 20 лет. Такое решение суда было принято под давлением местных защитников окружающей среды. Впервые обедненный уран квалифицирован как конечные отходы ядерного топливного цикла. COGEMA утверждает, что обедненный уран может быть обогащен в будущем одним из разрабатываемых перспективных методов (лазерным, например) для использования в качестве ядерного топлива. Обедненный уран теперь складируется на обогатительном заводе Eurodif в Трикастине (Tricastin) в виде ОГФУ. COGEMA объявила, что решение суда будет опротестовано в административном апелляционном суде в Бордо.

Тем не менее, следствием достаточно жёсткого законодательства Франции относительно обращения с ядерными материалами явилось создание единственного на данный момент в мире промышленного предприятия по переработке ОГФУ, принадлежащего COGEMA. На этом предприятии ОГФУ конвертируется в оксид урана (U_3O_8) и плавиковую кислоту (HF).

2. Формы обращения с ОГФУ. Программы

Основными формами обращения с ОГФУ являются:

- обслуживание контейнеров с ОГФУ;
- переработка ОГФУ;
- долгосрочное восстановимое хранение ОГФУ;
- захоронение продуктов переработки ОГФУ.

В первом случае необходимо проведение тщательной классификации и инвентаризации ОГФУ. Они должны проводиться исходя из марок исходного урана (природного - коммерческого, регенерированного и смешанного) и, естественно, по содержанию изотопа ^{235}U .

Во втором случае необходимо определиться с фирмой или заводами, заинтересованными в финансировании, строительстве и эксплуатации одного или двух заводов, работающих по технологиям, обеспечивающим выпуск коммерчески рентабельных соединений – безводного HF, плавиковой кислоты или озонобезопасных фреонов.

При третьей форме обслуживания – долгосрочном хранении - необходима конверсия ОГФУ в более приемлемые (более устойчивые) соединения урана. Таковыми могут быть тетрафторид или оксиды урана.

Четвёртая форма обслуживания – захоронение - предусматривает не только конверсию ОГФУ в более устойчивые соединения, но, при необходимости, их изоляцию, цементирование, размещение в соответствующих хранилищах.

10 ноября 1994 г. DOE выступило с предложением о внесении в **Федеральный Регистр программы по долгосрочному обслуживанию и использованию обедненного UF₆ (Depleted UF₆ Management Program)**. Для реализации этого предложения в сентябре 1997 года Ливерморской Национальной Лабораторией им. Лоуренса (Lawrence Livermore National Laboratory – LLNL) для Министерства энергетики США (DOE) был выпущен аналитический отчет по долгосрочному обслуживанию обедненного гексафторида урана (**ENGINEERING ANALYSIS REPORT for the Long-term Management of Depleted Uranium - EAR**). Первая часть Программы содержит технологическую оценку и анализ инженерных проблем, оценку стоимости обслуживания, и результаты изучения воздействия на окружающую среду, вторая часть - план реализации отдельных предложений [17-21].

Принципиальные программные положения подкреплены **инженерным анализом**.

Для каждой формы обслуживания ОГФУ проведена идентифицированная технологическая оценка и были выполнены следующие разработки:

- проектные решения для установок;
- описание предлагаемых химических и технологических процессов;
- подбор материалов и других необходимых ресурсов;

- методика сертификации отходов технологии, излучений и сопутствующих продуктов;
- анализ предполагаемой опасности.

Копии доклада по технологической оценке имеются в читальных залах трех газодиффузионных заводов и в штаб-квартире DOE.

При разработке проектов технологии обращения с ОГФУ в качестве ориентиров, в частности выбираются:

- полное время реализации проекта – 20 лет;
- количество перерабатываемого ОГФУ – 20 тыс. т /год;

Кроме этого вводятся ограничения на вероятность прогнозируемых несчастных случаев, связанных с выбросом радиоактивных и/или токсичных веществ: случай считается невероятным, если вероятность его повторения не превышает единицу на 1 – 10 млн. лет.

Одной из самых проблемных форм обслуживания обеднённого гексафторида урана является конверсия ОГФУ в другие более безопасные и пригодные для использования и хранения химические формы. Особенно тщательно проанализирована конверсия в оксиды - UO_2 (гранулы) и U_3O_8 (порошок), а также металлический уран. Поскольку оксиды очень устойчивы и медленно растворяются в воде, они наиболее удобны для длительного хранения и захоронения. Уплотнённый UO_2 и металлический уран – одни из самых эффективных защитных экранов от гамма-излучения.

Полномасштабное конверсионное предприятие должно работать ~ 7000 часов в год.

По поводу методов конверсии обеднённого гексафторида урана в разное время было сделано несколько заслуживающих внимания предложений. Однако в мире действует только одна промышленная установка фирмы Cogema (Франция) по конверсии ОГФУ пирогидролизным методом. Этот факт объясняется не столько совершенством метода, сколько жестким законодательством Франции относительно хранения на её территории ядерных материалов. Альтернативные предложения находятся, в основном, в стадии разработки. Основное внимание уделяется экономичности процесса, большей гибкости, снижению количества стадий процесса, минимальному воздействию на окружающую среду, снижению стоимости и получению высокой прибыли.

3. Обслуживание контейнеров с ОГФУ

Обеднённый гексафторид урана хранится на Западе - в стальных цилиндрах длиной 3.7 м, диаметром 1.2 м, вместимостью 10-14 тонн (рис.1), в России - в стальных емкостях объемом 2,5 м³ - на открытых, специально построенных, охраняемых складах предприятий. Сроки хранения части емкостей с ОГФУ достигли 40 лет.

В США 57700 контейнеров с ОГФУ с содержанием ^{235}U ~ 0.3%, (более 40% от содержания ^{235}U в природном уране) размещены на трех газодиффузионных заводах [13-14] и контролируются в соответствии с Программой обслуживания цилиндров: в Падьюке (Paducah, штат Кентукки) – 37000, в Портсмуте (Portsmouth, штат Огайо – рис.3) – 16000 и в Ок-Ридже (Oak-Ridge, штат Теннесси) – 4700 контейнеров.

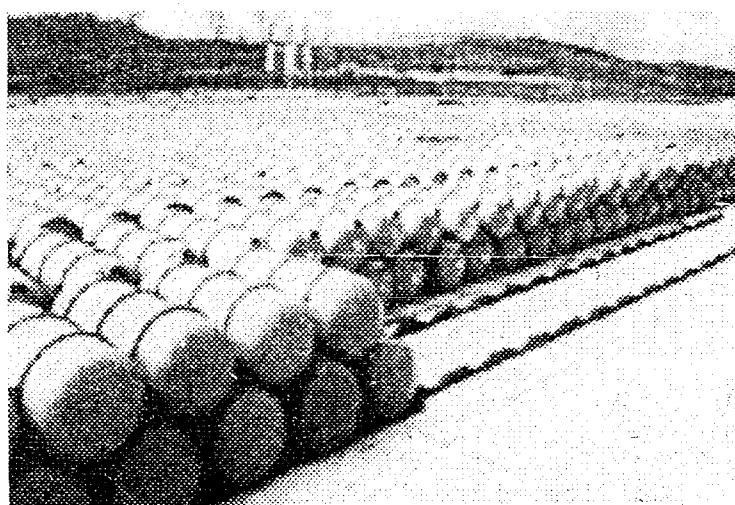


Рис. 1. Хранение цилиндров обеднённого UF_6 в Портсмуте, США

Программа предусматривает осмотр, контроль, и другие действия, необходимые для гарантированной сохранности цилиндров: техническую оценку состояния цилиндров, замену дефектных клапанов и пробок, перекрашивание цилиндров, контроль за скоростью коррозии и принятие мер к её минимизации, техническую эксплуатацию территории, безопасность, инвентарный контроль, исследования по совершенствованию технологии хранения.

Если происходит утечка ОГФУ из цилиндра, вышедший UF_6 взаимодействует с водяным паром в воздухе, образуя фторид ураната (UO_2F_2) и фтористый водород (HF). Фторид ураната – твердое вещество, которое закупоривает канал утечки, ограничивая дальнейший выброс UF_6 . Выброс фтористого водорода в атмосферу также замедляется при формировании пробки.

За прошедшие 40 лет в США семь цилиндров с обедненным UF_6 были повреждены, главным образом из-за трещин в корпусе цилиндра: пять из нарушений были от неправильного ухода и два, очевидно, были от внешней коррозии. Рабочие, обслуживающие цилиндры, и окружающая территория вокруг цилиндров постоянно контролируются с целью принятия своевременных мер по предотвращению потенциальных радиационных и химических воздействий. В случае превышения предельно допустимых норм информация об этом поступает к подразделению, контролирующему состояние оборудования, и принимаются соответствующие меры. При обнаружении утечки ОГФУ через клапан производят его замену. При коррозии стенки цилиндра целостность последней восстанавливается заплатой при помощи сварного стального шва.

Приблизительно четвертая часть цилиндров осматривается каждый год на вращающейся платформе, так что все цилиндры осматриваются, по крайней мере, один раз в четыре года.

4. Основные направления в технологии конверсии ОГФУ.

Из-за своих термодинамических и химических свойств любая форма хранения ОГФУ представляет серьёзную потенциальную экологическую опасность, и вполне естественны разработки различных методов конверсии ОГФУ в более пригодные для хранения формы. Использование ОГФУ пока возможно только в иных формах, за исключением его дообогащения.

Конверсия гексафторида урана в зависимости от содержания в нем изотопа ^{235}U преследует несколько отличные цели. Так, переработка низко- и высокообогащенного UF_6 обеспечивает получение UF_4 , отвечающего требованиям металлургических плавок. Переработка отвального UF_6 определяется спросом промышленности на HF и хладоны. Но в этих случаях предпочтительно в качестве конечного урансодержащего соединения получать закись-окись, как экологически более безопасное для хранения соединение урана.

К настоящему времени известны и применяются несколько способов переработки UF_6 (в основном обогащённого), используемых главным образом для получения металлического оружейного урана и при изготовлении урансодержащих таблеток ТВЭЛ'ов:

- гидролиз UF_6 в водной среде;
- конверсия UF_6 в двуокись урана в кислородо-водородном пламенном реакторе;
- восстановление UF_6 четырёххлористым углеродом;
- восстановление UF_6 водородом до UF_4 в пламенных горячестеночных и холодностеночных реакторах;
- восстановление UF_4 кальцием или магнием до урана (кальцие- и магниетермия).

Каждый из перечисленных методов имеет серьёзные недостатки, сравнительно дорог и применяется в силу необходимости за неимением альтернативы при переработке обогащённого UF_6 .

К настоящему времени в мировой практике переработки отвального UF_6 наметилось несколько направлений. Одни из них проверены в полупромышленном варианте, другие эксплуатировались и эксплуатируются, выполняя поставленные задачи по сокращению запасов отвального UF_6 и обеспечению химической промышленности плавиковой кислотой.

В таблице 2 представлены основные разработанные и разрабатываемые технологии переработки гексафторида урана.

Рассматриваются пять направлений разработок:

- пирогидролиз (п. 1 и 2);
- восстановление во фтороводородном пламени (п. 3);
- восстановление органическими соединениями (п. 4 и 5);
- плазмохимическая конверсия (п. 6);
- радиационно-химическое восстановление UF_6 (п. 7)

Таблица 2. Технологии переработки гексафторида урана

Способ переработки	Конечные продукты
1. Пирогидролиз $UF_6 + H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$ $3UO_2F_2 + 3H_2O \rightarrow U_3O_8 + 6HF + 1/2O_2$	Закись-окись урана и фтороводородная кислота (20 ÷ 50 % HF)
2. Пирогидролиз в кипящем слое (на гранулах UO_2)	Двуокись урана (гранулированная) плотность до 6 г/см ³ и фтороводородная кислота (до 90 % HF)
3. Восстановление водородом $UF_6 + H_2 \xrightarrow{F_2} UF_4 + 2HF$ $UF_6 + H_2 \xrightarrow{\text{этилон, } NH_3} UF_4 + 2HF$	Тетрафторид урана и фтороводород
4. Восстановление органическими соединениями ($CHCl$) $UF_6 + CHCl = CCl_2 \rightarrow UF_4 + CHClF - CCl_2F$	Тетрафторид урана, хладоны, в том числе озонобезопасные (Х-122)
5. Восстановление органическими соединениями (CCl_4) $UF_6 + CCl_4 \rightarrow UF_4 + CF_2Cl_2 + Cl_2$	Тетрафторид урана и хладоны метанового ряда
6. Плазмохимическая конверсия $UF_6 + 3H-OH \rightarrow 1/3U_3O_8 + 6HF + 1/6O_2$	Закись-окись урана плотность 4,5-4,7 г/см ³ и фтороводород
7. Радиационно-химическое восстановление UF_6 $UF_6 + 2e^- \rightarrow UF_4 + 2F^-$	Тетрафторид урана и фтор.

5. Разработанные технологии и действующие установки по конверсии обеднённого гексафторида урана.

5.1. Установка пирогидролиза фирмы «Cogema» (Франция).

Франция является одной из трёх стран, где уже более трех десятилетий работают заводы по обогащению гексафторида урана. Первый был введен в эксплуатацию в 1965 г. и выполнял сугубо оборонные заказы. Это предприятие было закрыто в 1996 г. Второй завод, расположенный в Пьерлате, выпускает UF_6 с содержанием ^{235}U менее 5 %. Он был введен в эксплуатацию в 1979 г. и продолжает работать по настоящее время. Завод входит в корпорацию EUORODIF; фирме «Cogema» принадлежат 59,7 % акций завода.

За время работы газодиффузионных заводов во Франции было наработано свыше 190 тыс. тонн обедненного гексафторида урана с содержанием изотопа ^{235}U от 0,20 до 0,35 %. Большая часть этих запасов ОГФУ имела природное происхождение урана, поэтому обедненный UF_6 содержал ~ 2·10⁻³ % изотопа ^{234}U . Изотопы ^{232}U и ^{236}U спутники отвалов дообогащения невыгоревшего в реакторах рециклируемого топлива в этих запасах ОГФУ отсутствуют.

Обеднённый гексафторид урана хранится в стандартных контейнерах типа 48Y.

В законодательстве Франции содержатся жёсткие ограничения, касающиеся обращения с ядерными материалами. В связи с этим фирмой «Cogema» разработана и успешно эксплуатируется с 1984 г. промышленная установка по переработке отвального гексафторида урана. За время с 1984 г. по 1998 г. было переработано ~ 130 тыс. тонн ОГФУ (по некоторым данным до 200 тыс. тонн) с долей ^{235}U в диапазоне от 0,2 до 0,5 % в экологически безопасную и экономически выгодную для временного хранения форму – U_3O_8 (меньше занимаемая для складирования площадь). Этот процесс назван «дефлюоритацией - отщеплением фтора». В соответствии с уровнем рыночной цены урана, этот оксид может быть позже восстановлен в UF_6 для повторного обогащения.

В основе единственной в мире промышленной установки по конверсии отвального UF_6 лежит технология пирогидролиза гексафторида урана парами воды или их смесью с незначительным количеством HF. Процесс осуществляется в две стадии. Вначале UF_6 переводят в оксофторид (UO_2F_2). Затем UO_2F_2 при повышенной температуре (~ 500 °C) переходит в U_3O_8 с плотностью 3 – 4 г/см³. В результате пирогидролиза фтор переводится в 70% плавиковую кислоту, которая имеет устойчивый сбыт для нужд химической промышленности. На рынке фтористо-водородной кислоты COGEMA - один из ведущих Европейских производителей.

Созданием завода COGEMA достигла двух целей:

- заслуживающий внимания вклад в защиту окружающей среды (рециклирование восстановленного сырья и безопасное хранение ценного энергетического продукта);
- продажа фтора (HF), содержащегося в UF_6 .

Установленная производительность завода по переработке ОГФУ оценивается в ~14 тыс. тонн по UF_6 и ~ 10 тыс. тонн по 70 % HF. Получаемая закись-окись урана хранится в стальных кубических контейнерах вместимостью 3 м³ (масса U_3O_8 в контейнере достигает ~ 10 т).

Контейнеры складываются в три уровня в модульных антисейсмических ангарах, расположенных на территории газодиффузационного завода. Каждый ангар площадью 2600 м² может вмещать до 220 контейнеров. Заводу выдана лицензия на хранение до 199,9 тыс. тонн окиси-закиси U_3O_8 , содержащей обедненный уран с максимально разрешенной активностью $2,11 \cdot 10^4$ Бк/гУ.

Окончательное захоронение U_3O_8 фирмой «Согета» не планируется, так как она рассматривает этот материал как ценный потенциальный источник изотопа ^{235}U . Уже в настоящее время обедненный UF_6 с содержанием изотопа ^{235}U до 0,35 % дообогащается на газодиффузционном заводе EURODIF. Вторичный отвал с содержанием изотопа ^{235}U до ~ 0,2% подвергается переработке в U_3O_8 и HF. «Согета» считает, что и из таких отвалов возможно доизвлечение целевого изотопа при использовании соответствующей высокоеффективной технологии обогащения урана (например, лазерной).

Данных, характеризующих технико-экономические показатели технологии переработки ОГФУ фирмой «Согета» в открытых публикациях не обнаружено. Однако известно, что «Согета» предлагала свои услуги по конверсии отвального UF_6 американской фирме «LES» (штат Луизиана). Эксперты определили, что стоимость конверсии UF_6 в U_3O_8 составит 4,86 доллара США за 1 кг урана (3,29 доллара США за 1 кг UF_6). [22]

5.2. Установка пирогидролиза фирм Allied Signal – General Atomics (США).

В США анализируется и разрабатывается конверсия обеднённого гексафторида урана в оксиды урана (U_3O_8 и UO_2) с получением фтористого водорода.

При конверсии ОГФУ в U_3O_8 предполагается использование двухступенчатого процесса, в котором обедненный UF_6 реагирует с паром при высоких температурах. Такой процесс называется "сухим" в противоположность "мокрым" процессам, в которых основные реакции происходят в воде. В результате образуется обедненный U_3O_8 в виде пушистого порошка и концентрированный HF, с содержанием ~ 70% HF и ~ 30% воды. При уплотнении U_3O_8 его насыпная масса составляет приблизительно 3 г/см³. Уменьшение содержания воды в концентрированном HF до одного процента или меньше (безводный HF – AHF) достигается с помощью дистилляции. Предполагается, что содержание урана в AHF при таком способе конверсии ОГФУ будет достаточно низким для его коммерческого использования. При необходимости AHF может быть нейтрализован с получением CaF_2 либо для коммерческих целей, либо для дальнейшего хранения или захоронения.

Диоксид урана - UO_2 в виде керамики имеет сравнительно высокую плотность. В зависимости от формы и размера частиц его плотность может быть в 2 – 3 раза больше, чем у уплотненного порошка U_3O_8 . Более плотный продукт требует меньшего места для хранения или захоронения.

Для конверсии обедненного UF_6 в UO_2 используется сухой процесс (подобный описанному выше для U_3O_8). Порошок UO_2 спрессовывается в гранулы ~ 2 см в диаметре. Для увеличения плотности гранулы затем нагревают до ~ 1700°C. Печи должны быть гораздо больше, чем те, которые используются на заводах по производству ядерного топлива. Побочными продуктами процесса, как и при конверсии в U_3O_8 , могут быть безводный фтористый водород или продукт его нейтрализации.

Оксид UO_2 в виде очень плотно упакованных маленьких сфер диаметром 1мм или меньше может быть получен во "влажном" процессе, называемом "гелеобразование" при растворении U_3O_8 в кислоте. Раствор с добавлением различных химикалий проходит через насадки, которые дробят его на маленькие капельки. В результате при последующем нагревании до высоких температур образуются желеобразные сферы оксида урана UO_2 . Процесс гелеобразования не испытан в условиях промышленного производства и поэтому считается более рискованным в сравнении с более развитыми сухими процессами.

Рассматриваются также процессы конверсии ОГФУ в оксиды урана без производства фтористого водорода. В одном из них наряду с оксидом урана образуется твердый алюминий и соединение фтора, которое может использоваться в производстве металлического алюминия. В другом - образуются водород-фтор-углеродные соединения (hydrofluorocarbons). Эти

соединения могут использоваться вместо хлор-фтор-углеродных соединений (chlorofluorocarbons), которые, как полагают, уменьшают содержание озона в атмосфере.

Из действующих установок полупромышленного типа с производительностью 45 кг $\text{UF}_6/\text{ч}$ обращает на себя внимание своей детальной проработкой демонстрационная установка фирм Allied Signal и General Atomics. [22]

Технология Allied Signal/GA основывается на взаимодействии газообразного обедненного UF_6 с водяным паром и испарением азеотропа $\text{HF}\cdot2\text{H}_2\text{O}$ в разогретом реакторе с получением в качестве промежуточного продукта - оксофторида (UO_2F_2) и газообразного HF. Твердый UO_2F_2 попадает во второй реактор (разогретый вращающийся кальцинат), куда подается дополнительный пар и (или) азеотроп, в результате чего получается U_3O_8 и HF. При необходимости получения UO_2 (с более высокой плотностью, но склонного к дальнейшему окислению) во второй реактор подается водород. HF, который содержит избыточную воду, подвергается дистилляции для получения безводного HF. Азеотроп HF и вода возвращаются на цикл в реакторы, где разлагаются с выделением воды, используемой для реакции пирогидролиза. Рецикл азеотропа является ключевой стадией для полного выделения фтора и отличительной особенностью патента на технологический процесс.

Опытная установка была размещена на заводе компании Allied Signal по переработке гексафторида урана, была использована уже имеющаяся инфраструктура и системы обеспечения для сведения затрат к минимуму. В силу того, что химические свойства UF_6 не зависят от содержания ^{235}U , в опытной установке был использован для демонстрации природный UF_6 . В демонстрацию не был включен процесс разгрузки контейнера (через автоклавы или другим способом), поскольку такие операции хорошо известны.

Блок-схема установки представлена на рис. 2.

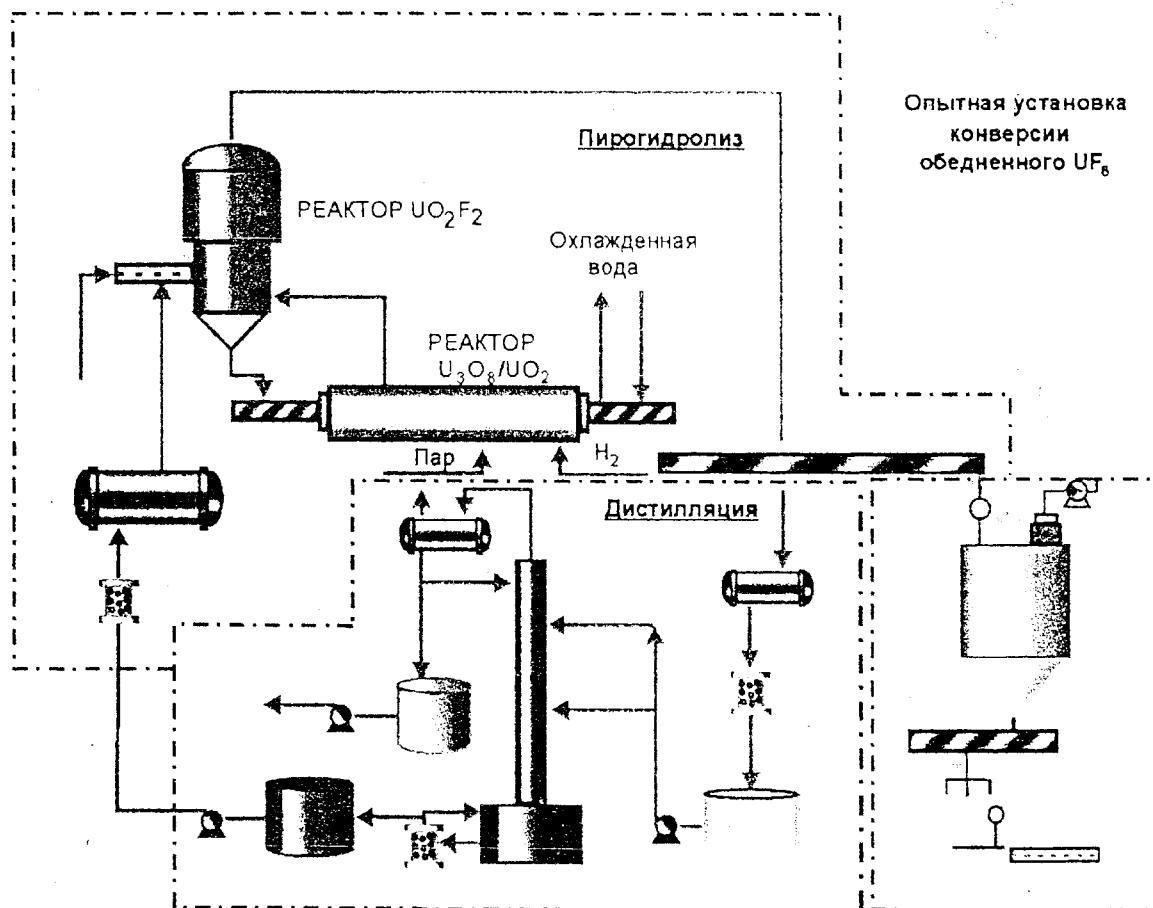
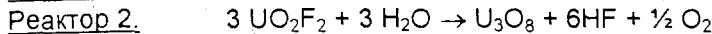
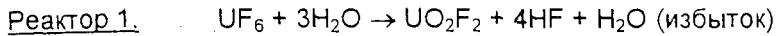


Рис 2. Блок-схема установки фирмы Allied Signal.

Главной целью опытной установки были демонстрация технологии переработки ОГФУ и определение масштабируемости её параметров в непрерывном режиме.

Электронагреваемые реакторы опытной установки, где взаимодействуют UF_6 и рециклируемый азеотроп, выполнены из высоколегированного никеля. Размер каждого реактора достигает 46 дюймов (1,2 м) в диаметре и 42 дюйма (1,1 м) в высоту.

По ходу газового потока UF_6 в реакторах осуществляются следующие реакции:



Вращающийся кальцинатор $\text{U}_3\text{O}_8/\text{UO}_2$ также сделан из высоколегированного никеля размером 24 дюйма (0,6 м) в диаметре и 26 футов (7,9 м) в длину. Здесь осуществляется реакция восстановления U_3O_8 : $\text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Охлаждаемый водой шнек транспортирует продукт из кальцинатора в закрытый упаковочный бункер, из которого и заполняются стандартные цилиндрические емкости объемом 55 галлонов.

Дистилляция водного HF происходит в колонне высотой 41,5 фута (12,6 м). Баки для хранения безводного HF и азеотропа HF, а также емкость с водородом расположены на площадке дистилляционной установки. Основные технические данные опытной установки представлены в Таблице 3. При выполнении программы на опытной установке не предпринимались попытки повышения плотности оксида урана, хотя повышение плотности является обычной процедурой для таких порошковых продуктов. В задачи проекта не входило уменьшение размера частиц, опять же вследствие известных доступных технологий, с использованием которых в промышленной установке предполагается получение более высоких объемных плотностей оксида с целью снижения количества емкостей для хранения.

Таблица 3. Технические данные опытной установки

Сроки проектирования / строительства	12 месяцев.
Срок эксплуатации	6 месяцев
Максимальная скорость подачи UF_6	100 фунтов/час (45 кг/ч)
Переработанный UF_6	30 000 фунтов (13500 кг)
Полученный U_3O_8	18 000 фунтов (8100 кг)
Полученный UO_2	6 000 фунтов (2700 кг)
Содержание фтористого оксида в HF	300-700 ч. на млн. растворим. F
Максимальное время работы	50 часов
Объемная плотность оксида при выгрузке	2,5 г/см ³
Размер частиц оксида	< 40 меш. (< 375 микрон)
Скорость коррозии оборудования	< 0,001 мм/год

Министерство энергетики США детально анализирует технико-экономическую сторону проблемы конверсии обедненного UF_6 [23-27].

В настоящее время разработка промышленных установок в США находится в стадии проектирования и патентования [22].

На рынке США имеются значительные трудности со сбытом фтороводорода из-за резкого сокращения производства фторхлоруглеродов - фреонов, растворителей и вспенивателей. Поэтому рассматривается возможность нейтрализации фторида водорода до CaF_2 , что может привести к увеличению стоимости переработки 1 кг обеднённого урана на ~ \$1,5. Для аналогичного варианта переработки фирма «COGEMA» оценивает стоимость конверсии до 8,4 доллара США за 1 кг обедненного урана [23].

В целом DOE [8, 27] предпочло перспективу 100%-ного использования ОГФУ в виде оксидов или металлического урана (фтор из ОГФУ также подлежит утилизации). Разработка технологии и переработка ОГФУ распределена на три периода в течение 1999-2039 гг:

- 1999 - 2009 гг - НИР, ТЭИ, проектирование и строительство завода по конверсии мощностью 28 тыс.т обедненного UF_6 в год и стоимостью 200-300 млн.долларов;
- 2009 -2029 гг - переработка обедненного UF_6 в количестве 560 тыс/т;
- 2029-2039 гг - мониторинг.

5.3. Обращение с ОГФУ в URENCO, Японии и Китае.

URENCO, хранит отвалы в Альмелю, Гроне и Капенхёрсте (до 30 тыс. т по урану).

Предполагается перевод обедненного UF_6 в форму более стабильной закиси-окиси урана. Поскольку отвал содержит 0,25 ÷ 0,35 % U-235 считается возможным его дообогащение и использование в традиционном ядерном цикле. Обедненный уран также может быть применен для изготовления МОХ-топлива. Если в приемлемое время отвальному продукту не находится экономически выгодное применение, то он помещается в долговременное хранилище.

Япония. Значительное количество обедненного урана в Японии образовалось в результате деятельности завода по обогащению урана в Нингайо Того. Из различных видов конверсии ОГФУ предлагается переработка UF_6 до закись-окиси урана с насыпной плотностью

4 г/см³ пирогидролизом в кипящем слое. Разбавленный фторид водорода превращается в безводный обработкой в концентрированной серной кислоте.

Китайская Народная Республика. Китайская Национальная Ядерная Корпорация сообщила, что до настоящего времени весь обедненный гексафторид урана со средним содержанием U-235 ~ 0,25 % хранится в ёмкостях в закрытом помещении, оборудованном вентиляционной системой [28]. Китай начал экономическое исследование проблемы конверсии обедненного UF₆ в закись-окись урана, однако, проблема рецикла HF из кислоты, содержащего до 20 % воды, пока не решена. Предполагается возможным использование обедненного урана в реакторах-размножителях. По мере увеличения количества обедненного гексафторида урана Китай сможет уделять больше внимания этой проблеме с целью выбора приемлемого решения.

Литература

1. Nikipelov B.V., Vlasov A.A. *Nuakno*, 1991.
2. Chernov A.G. and Nikipelov B.V. *Nuclear Europe Worldscan*, No 3-4, 1990, p. 9.
3. Аббакумов Е.И., Баженов В.А., Вербин Ю.В., Власов А.А., Дорогобед А.С., Калитиевский А.К., Корнилов В.Ф., Левин Д.М., Микерин Е.И., Сазыкин А.А., Сергеев В.И., Соловьев Г.С. Атомная энергия, 1989, т.67, вып. 4, стр.155-157.
4. Научно-экспериментальная база атомной промышленности зарубежных стран. Справочник. Под ред. А.К.Круглова, Ю.В.Смирнова. Москва, Энергоиздат, 1987.
5. А.К.Круглов. Как создавалась атомная промышленность в СССР. Москва, ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1995.
6. Zippe Gernot. "Historical review on the development of gas centrifuges for uranium enrichment". In "Sixth workshop proceedings" of Conf. "Separation Phenomena in Liquids and Gases". Nagoya University, Japan, 1998.
7. Tsukasa Takahashi, Tsunetoshi Kai, Fumio Yamamoto, Tomofumi Shibata, Yumio Yato. "History and Current Status of Development of Gas Centrifuge Uranium Enrichment Technology at Tokai Works, PNC". In "Sixth work proceedings" of Conf. "Separation Phenomena in Liquids and Gases". Nagoya University, Japan, 1998.
8. Обедненный уран из обогащенного – ценный источник или отвал. подлежащий захоронению? Семинар по урановому топливу, МАГАТЭ, Вена, 1998, И.Линдхольм.
9. Дж.Кац, Е.Рабинович. Химия урана. Пер. с англ. Изд. иностранной литературы. Москва, 1954.
10. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Москва, АТОМИЗДАТ, 1978.
11. *Urenco Communiqué*, 16 June 1996. *Urenco letter to Laka Foundation*, 31 August 1998.
12. Атомпресса, № 11(342), апрель 1999.
13. *Nuclear Fuel*, 15 August 1994.
14. *Nuclear Fuel*, 1 January 1996.
15. *Nuclear Fuel*, 16 June 1997.
16. *Nuclear Fuel*, 27 July 1998.
17. Dubrin, J.W., et al. *Engineering Analysis Report for the Long-Term Management of Depleted Uranium Hexafluoride*. UCRL-AR-124080. Lawrence Livermore National Laboratory. May 1997
18. Elayat, H., J.N. Zoller, and L. Szytel. *Cost Analysis Report for the Long-Term Management of Depleted Uranium Hexafluoride*. UCRL-AR-127650. LLNL. May 1997.
19. U.S. Department of Energy. *Draft Programmatic Environmental Impact Statement for Alternative Strategies for the Long-Term Management and Use of Depleted Uranium Hexafluoride*. Dec. 1997.
20. Zoller, J.N., et al. *The Technology Assessment Report for the Long-Term Management of Depleted Uranium Hexafluoride*. UCRL-AR-120372. LLNL. June 30, 1995.
21. Draft Programmatic Environmental Impact Statement for Alternative Strategies for long-term Management and Use of Depleted UF₆. V.1, U.S. Department of Energy. Dec. 1997.
22. Ларри Г. Дэвис, Джон Ванг. Комплексное решение по долгосрочному управлению обедненным гексафторидом урана. New Fuel Cycle 99, Техас, 11-14.04.1999 г.
23. Т.С. Мор, Р.Ф. Коул, Ф.Д. Шон. «Заключение департамента по лицензированию в отношении обогатительного центра в Клэборне (штат Луизиана)». 07.03.97, Реестр № 70-3070
24. C.E. Brodley «History and Status of the Depleted UF₆ Program», U.S. Department of Energy, 16.12.98.
25. Summary of the Cost Analysis report for the Long-Term Management of Depleted UF₆: U.S. Department of Energy, 1998
26. Final Programmatic Environmental Impact Statement for Alternative Strategies for the Long-Term Management and Use of Depleted Uranium Hexafluoride. Summary. DOE/EIS-0269. US DOE, Office of Nuclear Energy, Science and Technology, April 1999.
27. Preconceptual Design Studies and Cost Data of Depleted Uranium Hexafluoride Conversion Plant. DOE Manuscript date: July 26, 1999.
28. Y.Liu CNNC'S Depleted Uranium, CNNC, Beijing, P.R. China, 1999.