

УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ОБЛУЧЕННОГО БЕРИЛЛИЯ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

Ю.Ю. Бакланова, В.М. Котов, А.В. Градобоев, А.А. Ситников

Рассмотрена технология очистки облученного бериллия от радиоактивных примесей с первичным переводом его в хлорид. Полученный хлорид бериллия очищается от твердых хлоридов кобальта и лития на фильтре с температурой поверхности ~500 °С. Хлорид трития удаляется с соляной кислотой, образованной при взаимодействии остатков хлора с водородом. Основным параметром, влияющим на качество и безопасность технологического процесса, является содержание хлора на выходе реакционной камеры.

Ключевые слова: Бериллий, очистка, хлориды, радионуклиды, фильтр, водород, кобальт-60, технология.

Введение

Известно, что сочетание малой атомной массы, малого сечения захвата тепловых нейтронов (0.009 барн на атом) и удовлетворительной стойкости в условиях радиации делает бериллий одним из лучших материалов для изготовления замедлителей и отражателей нейтронов в атомных реакторах. В концептуальных проектах некоторых энергетических термоядерных реакторов предусматривается применение сотен тонн бериллия. По данным Геологической службы США на 2012 год, объем добытого бериллия в мире составил всего 230 тонн [1]. Ограничивает применение этого металла в качестве замедлителя и его высокая стоимость (бериллий вдвое дороже серебра) [2]. Наличие технологии, обеспечивающей возврат в производственный цикл (рециклинг) этого металла являлось бы экономически и экологически оправданным шагом, но в настоящее время промышленная технология переработки облученного бериллия отсутствует, и он хранится в виде радиоактивных отходов.

Целью проводимых работ являлось создание демонстрационной установки для обработки промышленного производства по очистке облученного бериллия от радионуклидов до состояния, пригодного для повторного использования в ядерных реакторах.

Существующие методы и их недостатки

Работы в данном направлении были инициированы при поддержке компании Japan Atomic Energy Agency (JAEA). За осно-

ву промышленной технологии был взят один из методов очистки облученного бериллия, разработанный в JAEA, который заключается в переводе металла и основных его радионуклидов в хлориды, с последующим восстановлением бериллия до металлического (Рисунок 1). Основными радионуклидами в бериллии, облученном в ядерно-энергетических установках, являются тритий и кобальт-60. В лабораторной установке JAEA (

Рисунок 2), созданной для апробации данного метода, отсутствовал узел для осаждения хлорида кобальта, не был обеспечен равномерный нагрев реагентов, и она не позволяла выйти на производительность промышленной установки, так как с ростом производительности уменьшалась доля утечек тепла из реакционной камеры и в ней повышалась температура сверх требуемого значения.

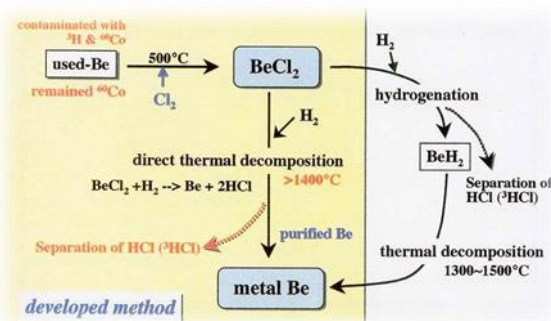


Рисунок 1 – Основные этапы переработки облученного бериллия [3]

При разработке проекта демонстрационной установки в филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК, учитывались недостатки лабораторной установки JAEA. Допол-

нительно были выявлены следующие проблемы и масса 960 г. Для удобства и безопасности отсутствие в литературных источниках данных о транспортировке из Японии в Казахстан, скорости взаимодействия хлора с бериллием и бериллиевый стержень был разделен на девять частей. высокая опасность работ, связанная с использованием частей. ванием в технологии соединения хлора и водорода при высоких температурах.

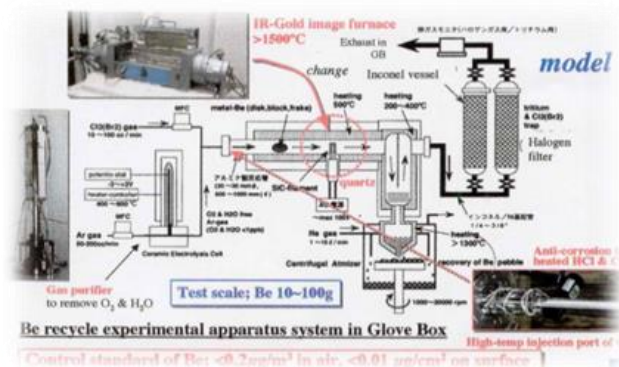


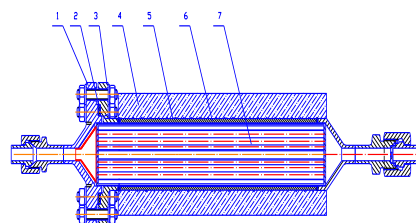
Рисунок 2 – Схема лабораторной установки JAEA [Ошибка! Залка не определена.]

Фильтр хлорида кобальта

Осуществление вывода кобальта из реакционной камеры было основано на разнице температур фазовых переходов хлоридов бериллия и кобальта (Ошибка! Источник ссылки не найден.). Для поддержания хлорида кобальта в газообразном состоянии в реакционной камере, температура в ней была установлена на уровне $\sim 727^\circ\text{C}$. Было разработано устройство для осаждения хлорида кобальта, представляющее собой цилиндр из нержавеющей стали с фланцевым креплением, заполненный прутками из никеля диаметром 6 мм длиной 270 мм в количестве 58 штук (Рисунок 3). Температура никелевых прутков фильтра, была определена выше температуры плавления хлорида бериллия (404°C [4-6]), но ниже температуры плавления хлоридов кобальта (727°C). В этом случае через него обеспечивается беспрепятственный проход хлорида бериллия, а хлориды кобальта, а также лития, цезия осаждаются на них. Расчетная средняя температура никелевых прутков равна 515°C [7].

Хлоратор и принцип работы установки

В экспериментах по очистке от радионуклидов использовался стержень из бериллиевой рамы исследовательского реактора JMTR. Длина стержня - 820 мм, диаметр 30



1 – крышка фильтра; 2 – уплотнительная прокладка (паронит); 3 – фланец корпуса фильтра; 4 – теплоизоляция; 5 – омический нагреватель; 6 – корпус фильтра; 7 – никелевые прутки

Рисунок 3 – Фильтр хлорида кобальта: а – конструкция; б – внешний вид

В ходе облучения бериллия потоком нейтронов, в нем были накоплены радиоактивные нуклиды, как от активации примесей, так и в результате ряда реакций с ядрами бериллия и дочерними продуктами. Основную часть составляют долгоживущие радионуклиды ^3H и ^{60}Co . Наряду с ними исследовалась возможность удаления из бериллия нуклидов ^6Li , ^{137}Cs и $^{118\text{m}}\text{Ag}$.

В связи с неопределенностью данных по скорости реакции хлора с бериллием, реакционная камера (хлоратор) была выполнена в виде замкнутого контура из коррозионно-стойкой стали. Циклический хлоратор позволяет регулировать полноту взаимодействия хлора с бериллием в широком диапазоне скоростей, путем изменения времени рабочего цикла. Равномерность нагрева камеры обеспечивалась конвекцией рабочего газа (аргона, затем хлора) по контуру хлоратора за счет диагонально расположенных нагревателя и холодильника. Создаваемая ими разность температур в 100°C , позволяет получить среднюю скорость реагентов в хлораторе $0,8\text{ м/с}$.

Принципиальная схема демонстрационной установка содержит систему подачи и отвода рабочих газов, хлоратор, фильтр хлорида кобальта, теплообменники узлов установки, емкости для сбора хлорида бериллия и соляной кислоты (Рисунок 4).

УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ОБЛУЧЕННОГО БЕРИЛЛИЯ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

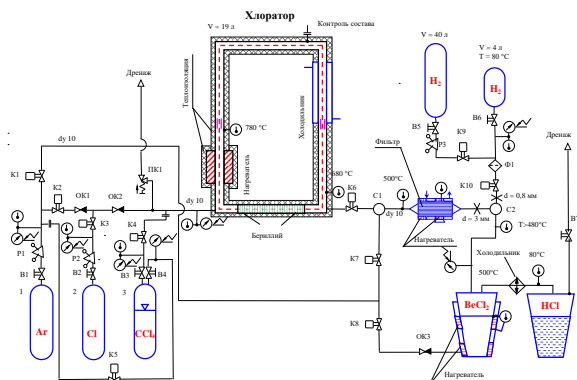


Рисунок 4 – Схема установки получения хлорида бериллия

Процесс хлорирования облученного бериллия реализуется путем введения хлора в разогретую до рабочих температур реакционную камеру со скоростью 1 г/с. Температура рабочего цикла (~727 °C) обеспечивает эффективное проведение реакции взаимодействия хлора с бериллием и газовое состояние хлоридов бериллия, кобальта и трития [Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.].

После сброса газа из хлоратора, смесь подается в фильтр, который обеспечивает осаждение хлорида кобальта и цезия, а хлорид бериллия, трития и свободный хлор беспрепятственно проходят устройство.

Подача водорода в газовую смесь осуществляется после прохождения фильтра, что позволяет достичь двух целей: нейтрализовать хлор с тем, чтобы исключить в выбросах экологически опасное вещество и создать носитель радиоактивного трития.

Очищенный таким образом хлорид бериллия и хлористый водород, пройдя ряд теплообменников, собираются в сборных емкостях установки.

Производительность установки и эффективность работы фильтра

Согласно общей схеме, приведенной выше, было проведено два эксперимента, в которых исследовалась эффективность взаимодействия бериллия с хлором и работа фильтра хлорида кобальта. Данный этап не включал стадию введения водорода в систему установки, поэтому продукты эксперимента были утилизированы как радиоактивные отходы.

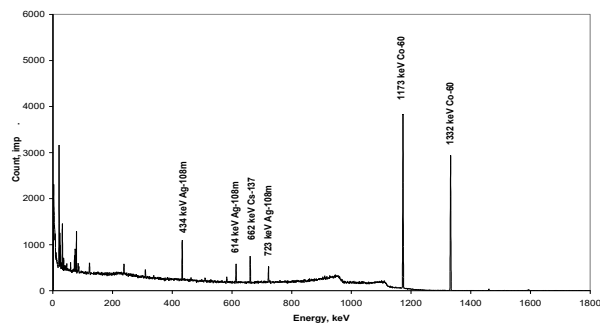
Взвешивание образцов бериллия после экспериментов показало потерю общей мас-

сы на 61 г. С учетом суммарной длительности рабочих тактов и времени напуска хлора в систему, расход бериллия на взаимодействие с хлором составил около 0,12 г/с (~0,4 кг/ч).

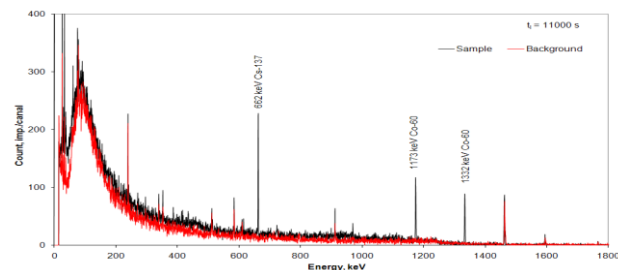
Наблюдаемые отложения на стенках хлоратора являлись в основном результатом активного взаимодействия стали (материалом корпуса) с хлором, а также присутствовало небольшое количество хлорида бериллия. Спектр гамма-излучения пробы отложенный показал наличие радионуклидов кобальта, цезия и серебра.

Максимальное осаждение радионуклидов наблюдалось на нижнем участке реакционной камеры и в районе размещения холодильника. Это связано с охлаждением и фазовым превращением части хлорида кобальта до фильтра. Жидкость из приемной емкости хлорида бериллия не содержала радионуклидов, а концентрация железа и бериллия в ней составило 18 мг/дм³ и 6,5 мг/дм³. По изменению мощности эквивалентной дозы, измеренной после эксперимента у фильтра, было очевидно, что другая часть хлорида кобальта была осаждена на никелевых прутках устройства.

Из Рисунок 5 видно, что общее содержание радионуклидов уменьшилось после фильтра и соотношение между ними изменилось.



а



б

Рисунок 5 – Спектр γ -излучения: а – облученного бериллия, б – полученного хлорида бериллия

Расчетные значения степени очистки от нуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs и $^{118\text{m}}\text{Ag}$ полученного хлорида бериллия составили порядка 99.98% - 99.99%.

Обеспечение безопасности работ: система контроля количества хлора в технологическом процессе

Для оптимального выполнения операции вне реакционной камеры, достаточно, чтобы количество свободного хлора в смеси газов было в пределах 5-10 % от начального. Это обеспечит получение нужного количества соляной кислоты и безопасность взаимодействия хлора с водородом.

Сложность определения содержания хлора состояла в том, что при данном технологическом процессе недопустим пробоотбор смеси газа, применяемый во всех известных методах. Эта процедура затягивала бы время рабочего цикла и сделала управление им невозможным.

Во время поиска решения данной проблемы, возникла идея использовать для измерений такую характеристику хлора, как наличие цвета у него, в отличие от продуктов взаимодействия. Методика определения количества хлора была построена на измерении интенсивности зеленой составляющей спектра газа. Работоспособность методики была проверена на модельной установке [8].

Система регистрации хлора в смеси газов представляет собой расположенные на периферийной части, относительно оси хлоратора, светодиоды с интенсивным излучением зеленого цвета вокруг, и детектор отраженного излучения (фото(видео)- камера или люксметр). Световой поток подается в хлоратор несколькими светодиодами, детектором камеры регистрируется интенсивность отраженного излучения. По мере расхода хлора на химическое взаимодействие, интенсивность отраженного излучения будет снижаться. В видеорежиме такой прибор покажет реальную картину изменения состояния хлора в камере хлоратора. При цифровой обработке сигнала определяется распределение интенсивности отраженного светового потока в нужной области спектра в заданные моменты времени [9].

Данная система регистрации концентрации хлора на демонстрационной установке апробирована не была, в связи с тем, что метод может быть реализован на корпусе из прозрачного материала.

Пути модернизации демонстрационной установки

На основании полученных в ходе экспериментов результатов, были разработаны основные положения доработки конструкции установки получения хлорида бериллия:

- Взаимодействие хлора с бериллием, разогретым до $\sim 727^\circ\text{C}$, происходит с высокой скоростью, достаточной для реализации технологии в установке с прямоточным хлоратором.

- Корректировка полноты взаимодействия хлора в прямоточном хлораторе возможна путем изменения температуры бериллия.

- Для обеспечения безопасности работ, перед узлом подачи водорода, должен осуществляться контроль содержания свободного хлора в смеси газов.

- Оптимальным материалом для корпуса реакционной камеры является кварцевое стекло, которое инертно по отношению к хлору, работоспособно в диапазоне рабочих температур и позволит использовать систему регистрации хлора в корпусе хлоратора без дополнительных устройств.

- Продукты реакции перед подачей их в фильтр хлорида кобальта должны охлаждаться до температуры $\sim 515^\circ\text{C}$.

- Равномерность нагрева бериллия в кварцевом хлораторе может быть реализована применением ВЧ-нагревателя.

Согласно принятым положениям, схема установки очистки облученного бериллия была модернизирована [10], проработана конструкция узла «дожигания» хлора водородом, система регистрации хлора и теплообменников установки.

Режимы работы фильтра хлорида кобальта, накопителей хлорида бериллия и хлорида трития, соответствовали рассмотренным ранее в установке с циклическим хлоратором.

Заключение

В результате проведенных исследований, были получены следующие результаты:

- Разработана базовая конструкция установки по очистке облученного бериллия и переводу его в хлорид;

- Определена скорость взаимодействия реагентов, которая достаточно высокая, чтобы сделать оптимальным использование хлоратора с прямоточной схемой течения хлора и хлорида бериллия.

УСТАНОВКА ОЧИСТКИ ОБЛУЧЕННОГО БЕРИЛЛИЯ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

– Получены высокие экспериментальные значения степени очистки хлорида бериллия от хлоридов кобальта и цезия, на основании чего можно говорить о работоспособности конструкции фильтра и основ его работы.

– Разработаны основные положения модернизации демонстрационной установки получения хлорида бериллия, обеспечивающие переработку 1 кг бериллия за 2 - 3 часа.

– Определены необходимые материалы и оборудование для создания модифицированной установки получения очищенного от радионуклидов хлорида бериллия.

Для проведения дальнейших работ по отработке технологии очистки облученного бериллия необходимо:

1. определить оптимальные режимы работы узлов установки с прямоточным хлоратором и оценить ее производительность;

2. определить необходимое оборудование информационно-управляющей системы для контроля параметров безопасной эксплуатации установки.

При выполнении поставленных задач, будут получены базовые данные по конструкции и принципу действия установки для промышленной очистки облученного бериллия от радионуклидов до состояния, пригодного для повторного использования в ядерных реакторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Мировой рынок бериллия**//Обзоры мировых товарных рынков. - 2013. - (<http://www.cmmarket.ru/markets/beworld.htm>).

2. **Редкомонопольный элемент**//Вестник Атомпрома, М.: Изд-во ООО «НВМ-пресс», 2014. – (<http://atomvestnik.ru/content-log/104-redkomonopolnyj-element.html>)

3. **Tsuchiya, K. Beryllium Recycle Technology: Presentation of working meeting/** K. Tsuchiya, K. Tatenuma, H. Kawamura. – Курчатова: 2007, - 10 с.

4. **Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник** /У. Д. Верятин [и др.]. М.: Атомиздат, 1965. - 460 с..

5. **Перельман, Ф.М. Кобальт и никель** / Ф.М. Перельман, А.Я. Зворыкин. - М.: Наука, - 1975. – 215 с.

6.Свойства хлора// Химик. (<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/4.html>).

7. **Бакланова, Ю.Ю. Температурные режимы установки получения хлорида бериллия.** / Ю.Ю. Бакланова, В.М. Котов, А.С. Сураев, Г.А. Витюк// Вестник НЯЦ РК, - Курчатова: 2013. - Вып 1. - С.70-77.

8. **Бакланова, Ю.Ю. Управление работой установки получения хлорида бериллия.** / Ю.Ю. Бакланова, В.М. Котов// Вестник НЯЦ РК, - Курчатова:, 2013. - Вып 3. - С.39-44.

9. **Способ измерения содержания хлора в потоке хлорида бериллия:** инновац. пат.: (19) KZ (13) A4 (11) 30009/ Бакланова Ю.Ю., Котов В.М; заявитель и патентообладатель РГП НЯЦ РК. № 2014/0121.1, заявл. 04.02.2014; опубли. 15.06.2015, Бюл. №6. – 5 с: ил.

10. **Устройство для получения хлорида бериллия из облученного бериллия и способ его работы:** инновац. пат.: (19) KZ (13) A4 (11) 30017/ Бакланова Ю.Ю., Котов В.М; заявитель и патентообладатель РГП НЯЦ РК. № 2014/0122.1, заявл. 04.02.2014; опубли. 15.06.2015, Бюл. №6. – 5 с: ил.

Бакланова Юлия Юрьевна – аспирант АлтГТУ им. И.И. Ползунова по направлению подготовки 22.06.01 Технология материалов; начальник аналитической группы лаборатории испытаний топливных и конструкционных материалов филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК; e-mail: basalai@nnc.kz, тел.: +77014483463

Котов Владимир Михайлович - начальник отдела разработки и испытаний реакторных устройств филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК, e-mail: KotovVM@nnc.kz

Градобоев Александр Васильевич - доктор технических наук, профессор кафедры естественно-научного образования (ЕНО) ЮТИ ТПУ; e-mail: gradoboev1@mail.ru

Ситников Александр Андреевич доктор технических наук, профессор кафедры наземных транспортно-технологических систем, исполнительный директор инновационно-технологического центра АлтГТУ им. И.И. Ползунова, sitalan@mail.ru, тел.: 8 (3852) 29-07-74