

УДК 621.039.7:539.174:546.718

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО РУТЕНИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ТРАНСМУТАЦИИ ^{99}Tc

Козарь А.А., Перетрухин В.Ф. (ИФХ РАН)

^{99}Tc является одним из наиболее долгоживущих продуктов деления ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^5$ лет) и обладает значительным выходом при делении ядерного топлива нейтронами ($\sim 6\%$ по массе). Его содержание в отработавшем топливе тепловых реакторов ~ 1 кг/т, быстрых — может увеличиваться в 2—3 раза. Исходя из суммарного производства электроэнергии в энергетических реакторах всех стран, составившего 252 ГВт·год в 1994 г. [1], накопление ^{99}Tc можно оценить $\sim 7,5$ т/год. Несмотря на многолетние поиски областей применения технеция, сегодня мировые потребности в нем не превышают нескольких сот граммов в год, предназначенных главным образом для научных исследований. Поэтому в некоторых зарубежных программах и российских концепциях по обращению с радиоактивными отходами этот радионуклид предполагается выделять в отдельную фракцию и хранить до разработки методов его обезвреживания [2—5].

Единственным радикальным из предложенных сегодня способов решения проблемы ^{99}Tc является его трансмутация, что нашло отражение в указанных программах, где этот нуклид и некоторые другие продукты деления планируется сжигать наряду с актиноидами. Основанием этому служат высокое сечение захвата ядром ^{99}Tc нейтронов теплового и промежуточного спектра и низкая радиоактивность образующихся продуктов трансмутации. В настоящее время доказана принципиальная возможность сжигания ^{99}Tc в различных реакторах — в энергетических легководных, тяжеловодных, быстрых и находящихся пока в стадии концептуальной разработки специальных трансмутационных, а также на генерирующих нейтроны линейных ускорителях [6—11]. Однако вопрос о практическом применении продуктов трансмутации ^{99}Tc , главным из которых является рутений, принадлежащий к подгруппе платиноидов, почти не затрагивался.

Рутений, имеющий высокую рыночную стоимость около 10 дол./г [12], в основном применяется в электротехнической и электронной промышленности. Мировая потребность в этом элементе составляет 7,4 т/год при запасах около 3100 т [13] и могла бы полностью удовлетворяться за счет трансмутации накапливаемого в энергетических реакторах ^{99}Tc . Несмотря на большое число исследований, проводимых в разных странах для разработки методов выделения платиновых металлов из отработавшего топлива реакторов, и в силу ограниченности достигнутых здесь успехов [13] до сих пор трансмутация ^{99}Tc не рассматривалась как способ получения платиноидов, имеющих промышленное значение.

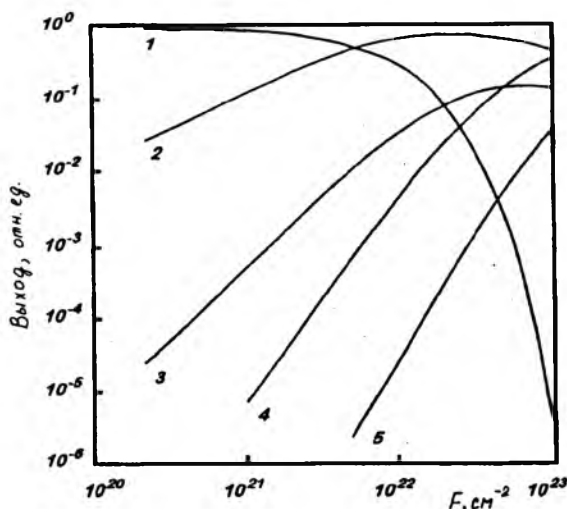
В настоящей статье рассмотрено облучение и переработка технециевой мишени для получения пригодного к практическому использованию рутения.

Продукты трансмутации ^{99}Tc . Схема трансмутации ^{99}Tc следующая: $^{99}\text{Tc} \rightarrow ^{100}\text{Tc} \rightarrow ^{100}\text{Ru} \rightarrow ^{101}\text{Ru} \rightarrow ^{102}\text{Ru} \rightarrow ^{103}\text{Ru} \rightarrow$ короткоживущие и стабильные изотопы родия и палладия. Более экзотические реакции, такие, как $^{99}\text{Tc}(n, 2n)^{98}\text{Tc}$, $^{99}\text{Tc}(\gamma, p)^{98}\text{Mo}$, $^{99}\text{Tc}(n, p)^{99}\text{Mo}$, $^{99}\text{Tc}(n, \alpha)^{96}\text{Nb}$, а также реакции типа $^{99}\text{Tc}(\gamma, xn)^{99-x}\text{Tc}$ являются пороговыми, в большинстве обладающими крайне малым сечением [14, 15], поэтому в области энергии нейтронов, перспективной для трансмутации ^{99}Tc , их вклад в сжигание последнего незначителен.

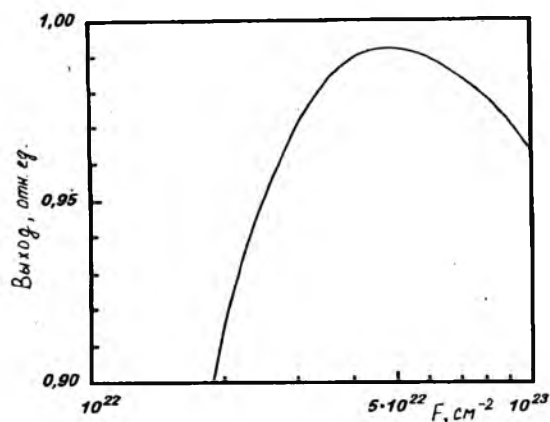
После короткоживущего ^{100}Tc ($T_{1/2} = 15,8$ с) следующие три члена трансмутационной цепи ^{99}Tc являются стабильными изотопами ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru . Самый долгоживущий среди нарабатываемых в реальных условиях облучения ^{103}Ru ($T_{1/2} = 39,3$ сут) переходит в стабильный ^{103}Rh . Таким образом, следующие за ^{102}Ru члены трансмутационной цепи ^{99}Tc можно рассматривать как примеси в образующемся при его сжигании стабильном рутении.

Сжигание ^{99}Tc в энергетических реакторах. Результаты расчетных исследований трансмутации ^{99}Tc в реакторах не являются достаточно утешительными. В быстрых и тяжеловодных реакторах эффективный период полураспада ^{99}Tc составляет 15—25 лет при загрузке $\sim 2,5$ —4 т и скорости трансмутации ~ 100 —140 кг/год с одновременной годовой наработкой в топливе около 20 кг, сжигание же в легководных реакторах еще менее эффективно [10]. Указанные сроки примерно в 2 раза меньше времени жизни реактора и могут увеличиться при радиохимическом рециклировании технециевых мишеней после кампаний облучения длительностью более года. Это уже ставит под сомнение целесообразность подобных проектов. Кроме того, при столь низкой скорости трансмутации для сжигания нарабатываемых ежегодно $\sim 7,5$ т ^{99}Tc потребовалось бы ориентировать на это нереально большое число реакторов. Поэтому для увеличения скорости трансмутации и глубины выгорания ^{99}Tc , а также получения попутного положительного эффекта в виде наработки заметного количества рутения необходимо создание специальных условий или устройств.

Условия повышения выхода рутения. Заметное выгорание ^{99}Tc (более 70%) достигается после набора флюенса тепловых нейтронов свыше $\sim 10^{22}$ см $^{-2}$ при типичном для тепловых реакторов γ -спектре 0,3 (рис. 1) [16]. Поэтому, чтобы рециклирование технециевой мишени происходило не реже одного раза в 1—3 года, необходима плотность потока тепловых нейтронов не менее $(1\text{--}3)10^{14}$ с $^{-1}$ ·см $^{-2}$ даже без учета блокировки потока мишенью, что уже находится на пределе возможностей современных энергетических реакторов. При этом существенным является то, что основную роль в сжигании ^{99}Tc играют присутствующие в относительно большом количестве в тепловых реакторах эпитепловые нейтроны (главные резонансы сечения ^{99}Tc находятся в области нейтронной энергии 2—20 эВ [10]), а не собственно тепловые. Выгорание ^{99}Tc ($\sim 4,5\%$), рассчитанное для случая его 193-суточного облучения на исследовательском высокопоточном реакторе HFR в Петтене (Нидерланды) до набора флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{22}$ см $^{-2}$ с тепловым компонентом $2,5 \cdot 10^{21}$ см $^{-2}$, оказалось ниже экспериментально полученного (по предварительным данным $\sim 7\%$). Это, по мнению авторов, обусловлено тем, что в расчетах не учитывалась составляющая нейтронного спектра именно в области резонансов ^{99}Tc [17]. Тем не менее соответствующий расчетный эффективный период полураспада ^{99}Tc в этом эксперименте составил $\sim 8,5$ года (при условии рециклирования мишени через указанный срок облучения), что заметно ниже упо-



Р и с. 1. Динамика трансмутации ^{99}Tc при облучении тепловыми нейтронами: 1 — ^{99}Tc ; 2 — ^{100}Ru ; 3 — ^{101}Ru ; 4 — ^{102}Ru ; 5 — примеси



Р и с. 2. Выход стабильного $^{100,101,102}\text{Ru}$ при облучении ^{99}Tc тепловыми нейтронами

мянутых ранее аналогичных расчетных значений для энергетических реакторов [10] и подтверждает перспективность сжигания ^{99}Tc в высокопоточных реакторах с тепловым или промежуточным спектром.

Целесообразно получать платиноиды из продуктов трансмутации ^{99}Tc при наборе флюенса тепловых нейтронов около $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($\gamma = 0,3$), когда количество стабильного рутения в них достигает максимума и составляет примерно 99% всех ядер при содержании несгоревшего ^{99}Tc около 0,1—0,2% (рис. 2) [16]. Остальные продукты трансмутации примерно через год после облучения будут

представлены только стабильными изотопами платиноидов родия и палладия. Необходимая для указанного подхода (рецикл мишени не более чем через 3 года) плотность потока тепловых нейтронов должна быть не менее $10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, и для создания соответствующих трансмутационных устройств может быть использован опыт достижения потоков тепловых нейтронов плотностью $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ на исследовательских реакторах.

Один из рассматриваемых в настоящее время вариантов сжигания Np , Am , Cm также предполагает облучение последних потоками тепловых нейтронов плотностью свыше $10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ [2, 3, 18—21]. Так, в проекте АТW (США) планируется достичь одновременного сжигания ^{237}Np и ^{99}Tc , по-видимому, и других радионуклидов, в потоках тепловых нейтронов плотностью более $(2\text{—}3)10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ [2, 9, 11]. В рамках национальной программы Франции по обращению с радиоактивными отходами SPIN [22], в ее подпрограмме ACTINEX изучается возможность получения потоков тепловых нейтронов плотностью до $10^{16} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в водоохлаждаемых реакторах для Np , Am , Cm , ^{241}Pu и технеция, цезия и йода [3]. В этих условиях существенное снижение радиотоксичности актиноидов в $10^2\text{—}10^4$ раз достигается после набора флюенса нейтронов около 10^{23} см^{-2} [21], т.е. такого же, который требуется и для значительного выгорания ^{99}Tc . Последний факт, а также возможность с помощью одного устройства трансмутировать актиноиды и ^{99}Tc (и вероятно, долгоживущие ^{129}I и ^{135}Cs , имеющие заметные сечения захвата нейтронов тепловой и промежуточной энергии) позволяют оптимистично рассматривать перспективы реализации сжигания ^{99}Tc для получения пригодного к промышленному использованию рутения.

Хотя сжигание ^{99}Tc за один цикл облучения является привлекательным, нельзя не учитывать быстрое снижение скорости его трансмутации в мишени. Для решения этой проблемы могут быть предложены технические меры, в частности, одновременное облучение мишеней с разным выгоранием данного нуклида с непрерывной подпиткой трансмутационного устройства свежим технецием.

Выделение рутения из мишени. Различие химических свойств технеция и рутения позволяет достаточно просто разделять их механические смеси за счет растворимости металлического технеция в азотной кислоте и нерастворимости в ней металлического рутения. Однако образование твердых растворов $\text{Ru}\text{—}\text{Tc}$ в результате облучения, по-видимому, приведет к необходимости полного растворения мишени. Очистка рутения

от несгоревшего технеция может быть проведена в растворах различными радиохимическими методами, например, сорбцией Tc(VII) на анионообменной смоле.

При удалении из продуктов трансмутации $\sim 99\text{--}99,5\%$ несгоревшего ^{99}Tc (до содержания $\sim 10^{-5}$ г/г Ru) создаваемая им на поверхности полученного рутения β -активность не превысит допустимых норм для поверхности рабочих помещений и обогорудования в атомной промышленности ($2 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$). Следует, однако, учитывать, что каждый грамм технеция, получаемого в результате радиохимической переработки отработавшего топлива, в частности, на НПО «Маяк» (Россия) и в Центре ядерных исследований в Карлсруэ (Германия), содержит до $5 \cdot 10^{-8}$ г актиноидов, которые в указанных условиях трансмутации перейдут в продукты деления. Через год после облучения радиоактивность рутения, создаваемая накопившимися осколочными нуклидами, будет составлять около 10^5 Бк/г, в то время как для применения полученного продукта вне ядерного топливного цикла требуется, чтобы она не превышала 10^2 Бк/г. Следовательно, содержание актиноидов в мишени должно составлять не более $5(10^{-11}\text{--}10^{-10})$ г/г ^{99}Tc (последняя цифра относится к 10-летней выдержке продуктов трансмутации ^{99}Tc перед переработкой, что уменьшит радиоактивность содержащихся в них продуктов деления примерно в 10 раз). Требования к содержанию актиноидов в мишени перед облучением, вероятно, могут быть снижены, поскольку при переработке после трансмутации вместе с несгоревшим ^{99}Tc из нее, по-видимому, будет удалена значительная часть продуктов деления. Так, удаление $\sim 90\%$ осколочной радиоактивности (за исключением ^{106}Ru) приводит к соответствующему изменению указанных пределов содержания актиноидов в мишени до $2 \cdot 10^{-10}\text{--}5 \cdot 10^{-9}$ г/г ^{99}Tc . Достижение достаточной степени чистоты мишени ^{99}Tc является выполнимой задачей для современной радиохимической промышленности.

Следует отметить, что технеций отработавшего топлива быстрых реакторов содержит наряду с ядрами ^{99}Tc заметное количество ^{98}Tc , достигающее иногда до нескольких процентов общей массы этого элемента (в области высокой энергии нейтронов значительно возрастает сечение реакции $^{99}\text{Tc}(n, 2n)^{98}\text{Tc}$). Однако наличие ^{98}Tc не влияет на возможность получения рутения при трансмутации ^{99}Tc , поскольку ^{98}Tc почти не активируется тепловыми нейтронами и после трансмутации может быть значительно более просто отделен от рутения, чем до нее от ^{99}Tc . В то же время в случае рециклирования технециевых мишеней относительное количество ^{98}Tc в них будет повышаться, и при доминировании в будущей структуре ядерной энергетики быстрых реакторов это может поставить вопрос об изотопном разделении ^{99}Tc и ^{98}Tc . (Заметим, что стремление избежать такой необходимости является еще одним мотивом к сжиганию ^{99}Tc за один цикл облучения.)

Можно утверждать, что искусственный рутений будет значительно превосходить по чистоте природный, получаемый из анодных шламов при рафинировании меди и никеля из полиметаллических руд. Примесей платины, осмия и иридия, а также меди и никеля, обычно содержащихся в природном рутении, не будет в искусственном, а содержание родия и палладия в последнем будет ниже 1%, что удовлетворяет требованиям электротехнической промышленности.

Материалы мишени ^{99}Tc . Наиболее перспективными для трансмутации химическими формами технециевой мишени являются, по-видимому, металл и карбид TcC , которые в отличие от многих других соединений технеция обладают высокой устойчивостью при повышенной температуре в отсутствие кислорода. Химические соединения и сплавы технеция с различными конструкционными материалами, такими, как Zr , Al , Nb , Mo и другими, и изменение их характеристик при появлении в составе мишени продукта трансмутации рутения в настоящее время изучены мало.

При изготовлении мишени из металлического ^{99}Tc его слой толщиной всего в 2 мм ослабляет нейтронный поток достаточно заметно — примерно в 5 раз, однако при дальнейшем облучении ядерная плотность технеция уменьшается, а нарабатываемые изотопы взаимодействуют с нейтронами в значительно меньшей степени, чем ^{99}Tc , что уменьшает неравномерность его выгорания по объему мишени. Так, мишень толщиной ~ 5 мм, имеющая нуклидный состав, соответствующий набору флюенса тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, ослабляет нейтронный поток всего в 1,5 раза, и относительное изменение выхода стабильного рутения в объеме мишени не превысит 1% (см. рис. 2), однако остаточное содержание несгоревшего ^{99}Tc будет колебаться в пределах от 0,1—0,2 до 1—2% (см. рис. 1).

Мишени ^{99}Tc , особенно при облучении в устройствах с изначально нетепловым нейтронным спектром, планируется разбавлять замедлителями нейтронов — графитом [6, 7], гидридом кальция [10, 17], дейтериевой водой [9, 11]. При этом соответствующее уменьшение ядерной плотности ^{99}Tc в мишени будет способствовать более равномерному по объему выгоранию этого нуклида, а часть продуктов деления актиноидных примесей попадет в материал-разбавитель, что дополнительно повысит чистоту рутения, получаемого при дальнейшей переработке мишени.

Заключение. ^{99}Tc — единственный из радионуклидов-кандидатов на сжигание — дает в результате трансмутации продукт, представляющий интерес для промышленности, за счет чего может быть компенсирована часть затрат на данный процесс. Поэтому, несмотря на малоисследованность многих аспектов, трансмутация ^{99}Tc уже сегодня может рассматриваться не только как вынужденная мера по его обезвреживанию, но и как источник платиновых материалов, которые могут использоваться и вне ядерного топливного цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lamkin L. World nuclear status report'94. — Nucl. Europe Worldscan, 1995, № 7/8, p. 55—78.
2. Skalberg M., Liljezin J.-O. Partitioning and transmutation: the state of the art. — Nucl. Engng Intern., 1993, v. 38, № 463, p. 30—33.
3. Baudin G., Prunier C., Salvatores M. Le programme ACTINEX. — Rev. General Nucl., 1992, № 5, p. 408—413.
4. Kovan D. France looks to high technology to deal with high level waste. — Nucl. Engng Intern., 1993, v. 38, № 463, p. 34—36.
5. Благоволин П.П., Казарицкий В.Д., Киселев Г.В. и др. Ядерная трансмутация долгоживущих радиоактивных отходов ядерной энергетики. — В кн.: Радиоактивные отходы — проблемы и решения. Доклады и выступления, ч. 2. 2-я Ежегодная конференция Ядерного общества, 24—28 июня 1991 г. М., 1992, с. 450—456.
6. Ганев И.Х., Наумов В.В., Решетов В.А., Хрястов Н.А. Трансмутация актиноидов и продуктов деления в специализированных ядерных реакторах. — Там же, с. 460—462.
7. Shmelev A.N., Kulikov G.G., Apse V.A. On physical characteristics of nuclear reactors for fission products transmutation. — In: Proc. 4th Annual Sci. and Techn. Conf. of Nuclear Society «Nuclear Energy and Human Safety». Nizhni Novgorod, June 28—July 2, 1993, v. 4. Moscow, 1994, p. 654—660.
8. Chuvilo I.V., Kiselev G.V., Bergelson B.R. e.a. Potentialities of the nuclear power facilities using proton accelerators for the weapon-grade plutonium and nuclear transmutation. — Ibid., p. 626—641.
9. Hughes H., Engel L. Monte Carlo simulations of models for ATW. — Trans. Amer. Nucl. Soc., 1991, p. 87—88.
10. Kloosterman J., Li J. Transmutation of Tc-99 in fission reactors. — In: 3rd Intern. Inform. Exchange Meet. on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. 12—14 December 1994, Cadarache, France. 12 p.
11. Arthur E. Overview of a new concept for accelerator — based transmutation on nuclear waste. — Trans. Amer. Nucl. Soc., 1991, v. 63, p. 79—80.
12. Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes. Techn. Rep., Ser №308. Vienn, IAEA, 1989, p. 18—19.
13. Ренард Э.В., Величко А.В. Труднорастворимые остатки и осадки водно-экстракционной технологии регенерации отработавшего топлива АЭС (ПУРЕКС-процесс) как стратегический источник техногенных (осколочных) благородных металлов. — Атомная техника за рубежом, 1993, № 9, с. 3—9.

14. Yamagishi I., Kubota M., Sekine T., Yoshihara K. Nuclear reactions of ^{99}Tc with fast neutrons of reactor. — In: Proc. Top. Symp. on the Behaviour and Utilization of Technetium. Sendai, Japan, March 18—20, 1993. München, 1993, p. 33—36.
15. Lakosi L., Safar J., Veres A. e.a. Photonuclear reactions on ^{99}Tc , isomer excitation and deexcitation, implications in nucleosynthesis. — Ibid., p. 23—28.
16. Kozar A.A., Peretrukhin V.F., Silin V.I. Development of some techniques for immobilization and transmutation of long-lived neptunium and technetium. — In: Proc. 3rd Finnish-Russian Symp. on Radiochemistry. 19—20 October 1993, Helsinki, Finland, 1994, p. 133—144.
17. Konings R., Cordfunke E., Dassel J. e.a. Irradiation tests of transmutation of the fission products technetium and iodine. — In: Proc. Intern. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems «GLOBAL-95». September 11—14, 1995. Versailles, France, p. 1631—1637.
18. Davidson W., Letellier B. Neutronic performance regimes for a driven, actinide transmutation blanket. — Trans. Amer. Nucl. Soc., 1991, v. 63, p. 87—88.
19. Захаров М.А., Козарь А.А., Никифоров А.С. Перспективы обезвреживания долгоживущих актинидов методом трансмутации. — Докл. АН СССР, 1990, т. 314, № 6, с. 1441—1444.
20. Никифоров А.С., Захаров М.А., Козарь А.А. Перспективы трансмутационного обезвреживания ^{237}Np и ^{241}Am при облучении их тепловыми нейтронами внутри пористых иммобилизаторов. — Атомная энергия, 1991, т. 70, вып. 3, с. 188—191.
21. Козарь А.А. Повышение экологической безопасности отходов после облучения актиноидов тепловыми нейтронами. — Там же, 1993, т. 75, вып. 3, с. 188—194.
22. Ronyer H. Separation et transmutation des actinides: le programme SPIN. — Rev. Generale Nucl., 1992, № 5, p. 407.

Поступила в Редакцию 21.03.96

УДК 541.183+621.039

ИСПЫТАНИЯ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА Термоксид-3А ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ БАССЕЙНА ВЫДЕРЖКИ БЕЛОЯРСКОЙ АЭС

*Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Моисеев В.Е. (ПНФ «Термоксид»),
Сараев О.М., Морозов В.Г. (Белоярская АЭС)*

В результате длительного хранения отработавших ТВС в бассейнах выдержки первых двух энергоблоков Белоярской АЭС удельная радиоактивность теплоносителя достигла $\sim 3,7 \cdot 10^7$ Бк/дм³, что привело к высокому радиационному фону и создало опасность для персонала и окружающей среды в случае разгерметизации бассейнов, так как в каждом из них ~ 1800 м³ воды. Основной вклад в радиоактивность воды вносят ^{137}Cs (более 99%) и ^{134}Cs ($\sim 0,5\%$).

В работе [1] описаны свойства и результаты модельных испытаний по очистке имитата воды бассейна выдержки сферогранулированным фосфатом циркония Термоксид-3А. Результаты исследования показали высокую селективность, радиационную стойкость, хорошие динамические характеристики, а также возможность использования Термоксида-3А для дезактивации воды бассейнов выдержки Белоярской АЭС.

В настоящей статье описаны результаты испытаний Термоксида-3А при очистке от цезия воды бассейна выдержки первого энергоблока в режиме рециркуляции. Работа проведена в целях определения эффективности очистки, радиационной и химической устойчивости и других технологических характеристик сорбента, необходимых для создания промышленной системы очистки воды обоих бассейнов.

Термоксид-3А (химический состав $\text{Zr}[\text{H}_x\text{Na}_y\text{PO}_4]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $P/\text{Zr} = 2$, $x + y = 1$) по внешнему виду представляет собой стеклообразные гранулы сферической формы, его характеристики таковы: размер гранул 0,4—0,63 мм, насыпная плотность 1,1 г/см³, механическая прочность гранул 15 ± 3 МПа, влажность, определенная вы-