

Использование реакторного палладия для иммобилизации трансурановых элементов

© Ю. А. Похитонов*

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28;

** e-mail: ypokh@khlopin.ru*

Получена 02.04.2018, после доработки 18.05.2018, принята к публикации 22.05.2018 УДК 621.039.59+661.898.1

Для синтеза соединений, предназначенных для длительного хранения или захоронения трансурановых элементов, предлагается использовать продукты деления, которые содержатся в самом облученном топливе в достаточно больших количествах. Одним из таких элементов является Pd, содержание которого в топливе АЭС достаточно велико (очевидно, что природный Pd не может быть использован ввиду высокой стоимости и дефицитности). Отличительной чертой Pd является его способность растворяться в HNO_3 . Поэтому, если использовать материалы на основе Pd и возникнет необходимость извлечь ТПЭ, будет достаточно провести растворение с последующим извлечением интересующих элементов (например, Am, Cm). В работе проведен поиск технических решений, позволяющих использовать реакторный Pd в качестве материала для иммобилизации трансурановых элементов.

Ключевые слова: изоляция радиоактивных отходов, реакторный палладий, трансурановые элементы.

DOI: 10.1134/S0033831119020072

Введение

Экономическая целесообразность рециклирования делящихся материалов и надежная изоляция всех отходов являются ключевыми факторами развития радиохимической отрасли, связанной с переработкой облученного ядерного топлива (ОЯТ) [1]. К менее значимым задачам следует отнести выделение фракций продуктов деления, которые могут быть востребованы (Sr, Cs, металлы платиновой группы и другие). Отметим, что впервые предложения о целесообразности выделения отдельных продуктов деления были высказаны еще на первых конференциях по использованию атомной энергии в Женеве.

Очевидно, что любые технологии в ядерной отрасли должны внедряться с учетом всех дальнейших операций по окончательной изоляции РАО и затрат на их проведение. Выбор технологии (и материалов) для иммобилизации и окончательного захоронения отходов должен проходить с учетом сокращения затрат, возмещение которых ляжет на будущие поколения.

С 1980-х гг. и по настоящее время основное внимание при иммобилизации уделяется включению ВАО в керамические материалы различного состава. В противоположность стеклоподобной матрице, в которой радионуклиды гомогенно распределены по объему, в кристаллической керамике радионуклиды входят в кристаллическую решетку,

что обеспечивает их более прочное удерживание (кристаллические фазы керамики, как правило, являются синтетическими аналогами природных долгоживущих минералов).

В то же время для синтеза соединений, пригодных для длительного хранения или захоронения долгоживущих радионуклидов, представляет интерес идея использовать продукты деления, которые содержатся в самом облученном топливе в достаточно больших количествах и способны образовывать труднорастворимые соединения с наиболее опасными нуклидами. Одним из таких элементов является Pd, содержание которого в топливе реакторов ВВЭР в зависимости от выгорания составляет 1.0–1.8 кг/т. Очевидно, что природный Pd никогда не будет использован для обращения с РАО в силу его высокой стоимости и дефицитности.

Отличительной чертой Pd по сравнению с остальными платиноидами является его способность растворяться в HNO_3 . Поэтому, если использовать материалы на основе Pd и возникнет необходимость извлечь ТПЭ, то будет достаточно провести растворение в кислоте с последующим извлечением (и разделением) интересующих элементов (например, Am, Cm). Идея использования реакторного Pd для иммобилизации долгоживущих радионуклидов была высказана в работах [2, 3]. К другим преимуществам матриц на основе Pd можно отнести высокую электропроводность (и отсутствие зарядовых явлений, в частности электроэрозии,

разрушающей диэлектрики) и теплопроводность.

Отметим, что высокая химическая устойчивость синтетических аналогов природных минералов исключает возможность проводить из них извлечение трансураниевых элементов, которые в будущем могли бы быть использованы или направлены на переработку с использованием процесса трансмутации.

Ранее были выполнены расчеты нейтронно-физических характеристик матриц (контейнера) на основе «реакторного» Pd с точки зрения возможности его использования для внутриреакторного облучения [4]. Было показано, что, несмотря на то, что сечения захвата нейтронов палладием выше сечений конструкционных материалов активной зоны реактора, влияние контейнера будет не столь значительным. В то же время именно преимущества при переработке мишеней позволяют считать Pd вполне пригодным для указанных целей [4].

Принимая во внимание вышесказанное, в данной работе мы попытались обосновать возможность синтеза термохимически стойких матриц для иммобилизации ТПЭ с использованием «реакторного» Pd. Приведены результаты экспериментов по синтезу композиций на основе Pd и представлены физико-химические характеристики полученных образцов.

Экспериментальная часть

Таблетки из металлического Pd с наполнителем (оксид европия) получали на установке, которая включала высокочастотный генератор, форвакуумную камеру и пресс. Пресс-формы были изготовлены из графита марки АГ-1500, прессование проводили в среде аргона.

Взвешенные порции порошков металлического Pd и оксида европия загружали в пресс-форму, которую затем помещали внутри индуктора. Камеру вакуумировали и затем заполняли аргоном. Порошок прессовали в течение 1 ч при заданной температуре и давлении.

Полученные композиции анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с точностью ~5 мас%. Использовали дифрактометр Geigerflex D/max-RC (Rigaku). Структуру поверхности таблеток исследовали с использованием растрового электронного микроскопа JSM-35CF (JEOL). Для формирования электронно-микроскопического изображения использовали сигналы вторичных (ВЭ) и отраженных (ОЭ) электронов, позволяющие получить морфологический и композиционный контраст изображения соответственно. Элементный состав образцов определяли методом электронно-

зондового микроанализа с использованием рентгеновского микроанализатора энергодисперсионного типа Link 860, чувствительность метода ~0.5 мас%.

Твердость образцов определяли по методу Викерса (ГОСТ 2999–75), нагрузка 1 кгс.

Для характеристики химической устойчивости образцов был выбран статический метод определения скоростей выщелачивания в дистиллированной воде как наиболее простой по аппаратурному оформлению. За основу были взяты условия, изложенные в ГОСТ Р 52126–2003. Для анализа элементов использовали эмиссионный спектральный метод и масс-спектрометрию с индукционно связанной плазмой (ICP MS). При исследовании характеристик таблеток, подвергнутых палладированию, для определения толщины покрытий использовали метод Яковица–Ньюбери, основанный на зависимости так называемого K -фактора [отношение $I_{\Sigma}(\text{пленка})/I_{\Sigma}(\text{объем})$] от массовой толщины пленки.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследований проводили опыты по прессованию порошков Pd с целью выяснения влияния добавок связующего на механическую прочность спрессованных таблеток, которые предполагалось использовать в качестве композиции для включения ТПЭ. В качестве связующего использовали раствор парафина в гептане. Масса связующего составляла 0.2–3.0% от массы порошка металлического Pd.

Порошок металлического Pd содержал наряду с основной фазой ($C_{Pd} = 93\%$) небольшие количества оксидов (~3%) и гидроксидов Pd (<1%) и был практически одинаковой степени дисперсности ($D_{cp} \approx 0.35$ мкм). После холодного прессования в стальных пресс-формах полученные таблетки подвергали термообработке в муфеле. Далее оценивали состояние образцов по показателю их прочности.

Сравнение механической прочности образцов, полученных с разным количеством связующего, не выявило существенной разницы. Из способов компактирования только термообработка при 1000°C привела к пластической деформации образца. В остальных случаях происходило охрупчивание и разрушение таблеток.

Внешний вид таблеток после механических испытаний представлен на рис. 1.

Результаты механических испытаний некоторых образцов после прессования порошка металлического Pd и таблеток с Eu_2O_3 представлены в табл. 1.

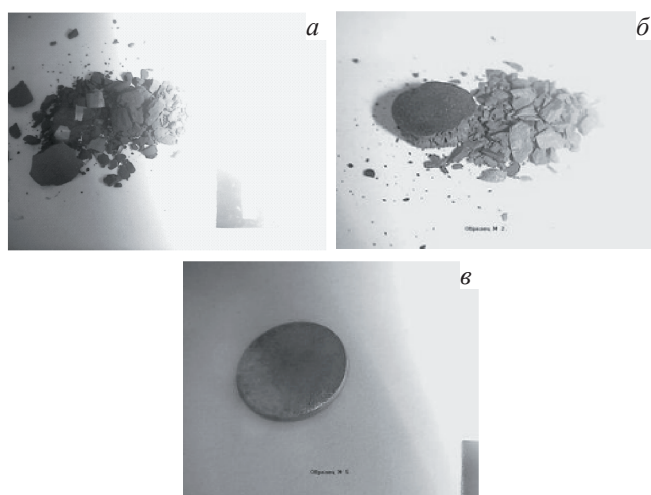


Рис. 1. Внешний вид таблеток, спрессованных из порошка металлического Pd, после механических испытаний. Таблетки получены прессованием с добавкой связующего (1% парафина в гептане) без термообработки (а) и с последующей прокалкой при 300 (б) и 1000°C (в).

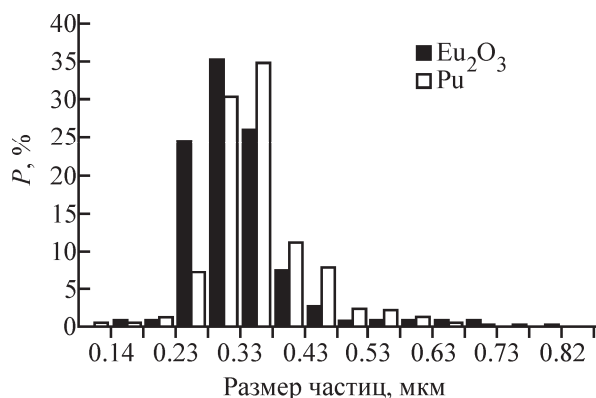


Рис. 2. Распределение порошков Pd и Eu₂O₃ по размерам.

Далее были проведены эксперименты по синтезу материалов на основе металлического Pd и оксида европия. В качестве исходных материалов были использованы порошки металлического Pd и Eu₂O₃, полученного путем оксалатного осаждения с последующей прокалкой осадка. Данные по распределению частиц по размерам в порошках представлены на рис. 2.

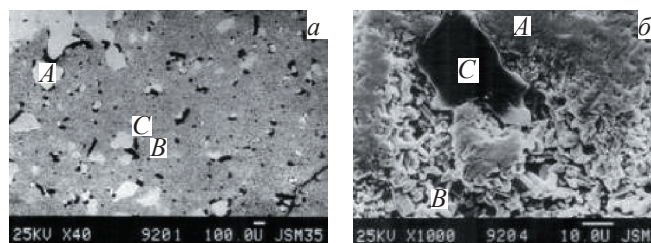


Рис. 3. Данные РЭМ для образца (50 мас% Pd + 50 мас% Eu₂O₃). а – ОЭ; фазы: А – Pd, относительная площадь, занимаемая фазой, $S/S_0 = 0.5$; В – Eu₂O₃, С – твердый раствор (Pd–Eu₂O₃, фаза X), $S/S_0 = 0.07$, $L_C = 40 \times 80$ мкм. б – ВЭ; С – фаза X, $L_B = 3 \times 7$ мкм (размер кристаллитов Eu₂O₃); интерфаза – твердый раствор (Pd–Eu₂O₃).

На основании результатов предыдущих опытов были выбраны следующие условия прессования: температура 900–1100°C, давление 300 кг/см², время 1 ч.

Структуру поверхности спрессованных таблеток исследовали с использованием растрового электронного микроскопа. Полученные после прессования таблетки Pd + Eu₂O₃ имеют четко выраженную фазовую структуру, соответствующую исходным компонентам (Eu₂O₃, Pd), по данным рентгенофазового анализа. Однако наряду с ними, в образцах присутствует фаза (~3–5%), состав и природу которой установить не удалось. На снимках в ОЭ эта фаза представлена темными областями С (не путать с порами), имеющими размеры 20–80 мкм, занимающими ~3–5% площади и отличающимися от других фаз пониженным содержанием Eu и Pd.

На фотографиях (рис. 3) отчетливо видны три фазы: А, В, С, неравномерно распределенных по поверхности. Фаза А (белые области) содержит в основном металлический Pd, фаза В (серые области) – Eu₂O₃. Фаза С содержит, скорее всего, твердый раствор (Pd–Eu₂O₃) и рентгеноаморфное вещество, вероятно, следы углерода из графитовой матрицы.

Помимо образцов с Eu₂O₃ проводили эксперименты по прессованию композиций с оксидами

Таблица 1. Результаты механических испытаний таблеток Pd и матричных композиций с Eu₂O₃

Состав таблетки	<i>m</i> , г	<i>H</i> , мм	Диаметр, мм	ρ , г/см ³	HV1
Pd _{мет} , прессование при $P = 200$ кгс/см ²	1.93	7.6	10.0	3.23	1.85
Pd _{мет} , прессование при $P = 320$ кгс/см ²	2.03	6.8	10.0	3.80	4.13
Pd _{мет} , прессование при $P = 620$ кгс/см ²	2.01	5.6	10.0	4.57	8.05
Pd _{мет} + 0.2 мас% парафина, отжиг при 300°C	1.99	5.05	10.1	4.92	41.7
Pd _{мет} + 0.2 мас% парафина, отжиг при 1000°C	1.99	3.48	8.21	10.81	67.3
Pd _{мет} + 30% Eu ₂ O ₃	1.49	3.45	10.0	5.50	31.27
Pd _{мет} + 50% Eu ₂ O ₃	1.50	3.30	10.0	5.80	34.30

Таблица 2. Скорость выщелачивания Eu из металлокерамической композиции на основе Pd и Eu_2O_3

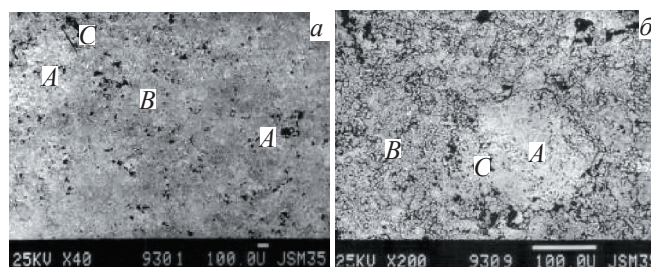
Отношение Pd/ Eu_2O_3	Время, сут	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)
70/30	1	$<4.3 \cdot 10^{-5}$
	5	$<1.2 \cdot 10^{-5}$
	37	$<1.7 \cdot 10^{-6}$
	67	$<1.6 \cdot 10^{-6}$
	128	$<7.7 \cdot 10^{-7}$
50/50	1	$<2.7 \cdot 10^{-5}$
	5	$<6.8 \cdot 10^{-6}$
	37	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	67	$2.2 \cdot 10^{-6}$
30/70	128	$9.0 \cdot 10^{-7}$
	1	$<1.6 \cdot 10^{-5}$
	5	$<4.0 \cdot 10^{-6}$
	37	$5.8 \cdot 10^{-7}$
	67	$5.5 \cdot 10^{-7}$
	128	$3.8 \cdot 10^{-7}$

лантана, церия и урана. В большинстве случаев нам не удалось получить образцы с удовлетворительной механической прочностью. Одной из причин неудачных результатов мы видим в том, что исходные порошки были получены плазмохимическим способом и их характеристики (распределение по размерам) сильно отличались от использованного в работе Eu_2O_3 . Поэтому мы эти образцы не анализировали и их химическая устойчивость не исследовали.

Для полученных образцов с разным содержанием Eu_2O_3 (30, 50 и 70 мас%) была определена скорость выщелачивания (табл. 2). Концентрация Eu в выщелатах была ниже или на пределе чувствительности метода анализа, поэтому полученные значения можно трактовать как оценочные. Значения рассчитанных скоростей выщелачивания находятся на уровне 10^{-6} – 10^{-7} г/(см²·сут). Следует заметить, что скорости выщелачивания U и Pu из известных матриц на основе стекла или керамики различных типов находятся на уровне 10^{-4} – 10^{-5} г/(см²·сут).

Полученные нами данные показывают, что химическая устойчивость изучаемых композиций не уступает стойкости известных матриц. Следовательно, их использование для долговременного хранения представляется вполне оправданным. Но при этом в случае необходимости радионуклиды, включенные в палладиевую композицию, могут быть легко извлечены с использованием известных методов. На способ получения композиции для долговременного хранения ТПЭ с использованием реакторного палладия был получен патент РФ [5].

Как и в случае экспериментов по иммобилизации ^{129}I [6], были проведены эксперименты по повышению химической устойчивости композиций

**Рис. 4.** Результаты электронной микроскопии образца с дополнительным покрытием (30% Pd + 70% Eu_2O_3)Pd. а – ОЭ, средний размер частиц фазы $D_C = 20$ мкм. б – ВЭ, средний размер пор $D_n \approx 3$ мкм. $S/S_0 = 0.20$.

путем нанесения дополнительного покрытия из Pd.

Сама идея нанесения защитных покрытий как метода увеличения химической устойчивости отвержденных форм ВАО заслуживает отдельного рассмотрения. По мнению автора, в будущем могут быть разработаны и востребованы технологии дополнительной изоляции отходов, которые окажутся менее затратными по сравнению с синтезом минералоподобных матриц. Наиболее ярким примером эффективного использования технологии нанесения покрытий является опыт получения топлива высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР). Микротрещины с покрытиями из пироуглерода и карбида кремния успешно выдержали реакторные испытания. Покрытия из этих материалов характеризуются структурой с низкой пористостью ($\approx 0.5\%$), низким коэффициентом диффузии радионуклидов и высокой устойчивостью к агрессивным средам. Первые публикации на указанную тему появились более 40 лет назад, но до настоящего времени эти достижения так и не были использованы в технологии переработки радиоактивных отходов.

Прессованные таблетки (Pd– Eu_2O_3) были подвергнуты химическому палладированию с использованием той же методики, описанной ранее в работе [6]. В проведенных экспериментах расчетная толщина слоя палладиевого покрытия составила 6.3 и 5.9 мкм для таблеток с содержанием Eu_2O_3 50 и 70% соответственно.

Результаты анализа капсулированных образцов (рис. 4) указывают на то, что палладиевое покрытие имеет блочную ($D_{\text{бл}} \approx 200$ мкм) пористую структуру ($D_n \approx 3$ мкм). Скорее всего, покрытие из металлического Pd не имеет сквозных трещин, и толщина покрытия варьируется в широких пределах – от 0.1 до 1.5 мкм.

Полученные образцы были испытаны на выщелачивание. Параллельно с таблетками, имеющими дополнительное покрытие, проводили опыты с

Таблица 3. Скорость выщелачивания R европия из капсулированных композиций

Состав таблетки	Время, сут	R , г/(см ² ·сут)
50% Pd + 50% Eu ₂ O ₃	202	$1.4 \cdot 10^{-5}$
(50% Pd + 50% Eu ₂ O ₃)Pd	202	$5.1 \cdot 10^{-6}$
30% Pd + 70% Eu ₂ O ₃	111	$2.3 \cdot 10^{-6}$
(30% Pd + 70% Eu ₂ O ₃)Pd	111	$4.6 \cdot 10^{-7}$

таблетками без покрытия (табл. 3).

Нанесение покрытия из металлического Pd даже при наличии пористости в материале приводит к снижению скорости выщелачивания Eu, и полученные величины находятся на уровне значений 5×10^{-6} – $5 \cdot 10^{-7}$ г/(м²·сут).

В ряде экспериментов вместо Pd на поверхность таблеток было нанесено покрытие из металлической меди. Защитное действие медного покрытия было отмечено только для композиций только в начальные периоды (10–20 сут). При дальнейшей выдержке образцов содержания Eu в растворе, как и скорости выщелачивания, стабилизировались.

Автор готов согласиться с возражениями оппонентов, что использование палладия – не лучший пример применения принципа дополнительной защиты (изоляция) РАО от окружающей среды. Но, тем не менее, приведенные результаты наглядно показали, что использование защитных покрытий действительно дает положительный результат. И есть все основания считать, что при использовании вместо Pd других металлов (или углеродных покрытий) можно добиться значительного увеличения химической устойчивости. Остается только надеяться, что когда-то данный подход станет предметом более серьезного рассмотрения и будет востребован.

Заключение

Перспективы развитие того или другого направления определяются как появлением новых целей и задач, так и уровнем развития химии процессов, заложенных в основу конкретной технологии.

Наиболее подходящими материалами для иммобилизации долгоживущих радионуклидов по праву считаются различные виды кристаллической керамики, обеспечивающей их максимальную химиче-

скую стойкость. Но надо ли всегда стремиться получать материалы, из которых извлечение ТПЭ становится невозможным? По мнению автора, использование реакторного Pd позволяет получать материалы для иммобилизации ТПЭ, гарантирующие безопасное долговременное хранение, и одновременно сохраняется возможность их извлечения и использования при появлении спроса на эти нуклиды.

Палладий – далеко не единственный элемент, образующийся при переработке отработавшего топлива, который может быть использован в качестве исходного материала для иммобилизации радиоактивных отходов. При переработке топлива одним из видов твердых отходов становятся и оболочки твэлов, и наиболее распространенным способом их изоляции является цементирование и захоронение в металлических контейнерах. Казалось бы, что мешает использовать цирконий из оболочек для синтеза минералоподобных материалов, которые отвечают всем необходимым требованиям при иммобилизации ВАО?

В ближайшем будущем можно ожидать появления результатов работ, где в качестве материалов для длительного хранения (или захоронения) будут использованы другие продукты деления. Вполне вероятно, что и технеций может оказаться очень перспективным элементом с точки зрения его возможного использования для получения защитных покрытий отвержденных форм ВАО.

Список литературы

- [1] Похитонов Ю. А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 6. С. 481–487.
- [2] Похитонов Ю. А., Романовский В. Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, N 1. С. 3–14.
- [3] Pokhitonov Yu. A., Romanovski V. N., Strelkov S. A. Prospects on immobilization technologies of long-lived radionuclides with use of “reactor” palladium // Proc. Int. Conf. “Waste Management 2005.” Tucson (USA), Febr. 27–March 3, 2005.
- [4] Dushin V., Efimov A., Pokhitonov Yu. et al. Development of thermochemical stable matrices with the purpose of transuranium elements immobilization // Proc. Int. Conf. “Waste Management 2006.” Tucson (USA), Febr. 26–March 3, 2006.
- [5] Похитонов Ю. А., Стрелков С. А. Патент RU 2524930. Оpubл. 10.08.2014 // Б.И. 2014. N 22.
- [6] Похитонов Ю. А. // Радиохимия. 2012. Т. 54, N 1. С. 21–27.