

УДК 544.58

ПЕРВЫЕ СТАДИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.М. Потапов^{1,2}, М.В. Мазанников¹, Ю.П. Зайков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: A.Potapov_50@mail.ru

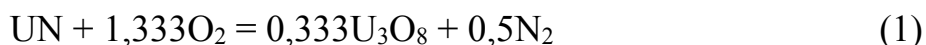
В настоящее время смешанное нитридное ядерное топливо (UN - PuN) рассматривается как наиболее перспективное топливо [1]. Оно сочетает в себе высокую теплопроводность, высокую концентрацию делящихся атомов, хорошую совместимость с материалом оболочек.

В ряде стран уже сейчас ведутся исследования по переработке нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [2–4].

Задачами первых стадий переработки нитридного ОЯТ являются:

1. отделение оболочки тепловыделяющего элемента от ОЯТ;
2. максимальное удаление летучих компонентов;
3. получение на выходе диоксида урана (UO₂), пригодного для изготовления таблеток для последующей операции металлизации.

Наиболее очевидный способ — это обработка нарубленных фрагментов ТВЭЛов аргон - кислородной смесью (Ar + O₂), как предлагается, например, в [5]. Рекомендуемая температура 300–450 °С. Окисление нитридного топлива идёт интенсивно и с большим выделением тепла:

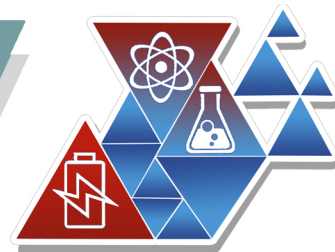


$$\Delta G = -801; \Delta H = -893 \text{ кДж/моль UN при } 400 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Плотность UN, $d = 14,32$, мольный объём, соответственно, $V_m(\text{UN}) = 17,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Плотность U₃O₈, $d = 8,395$, мольный объём, соответственно, $V_m(\text{U}_3\text{O}_8) = 33,44 \text{ см}^3/\text{моль}$ [6]. Увеличение мольного объёма составляет 90 %, почти вдвое. Очень вероятно, что такой прирост объёма разорвёт оболочку или приведёт к высыпанию образующегося U₃O₈ из фрагментов оболочки.

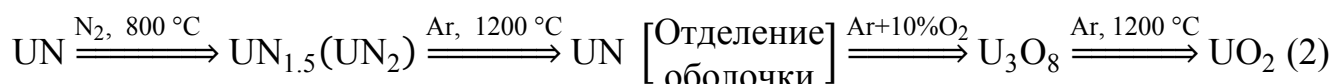
Обработка кислородсодержащей смесью приведёт к удалению инертных газов, а также трития в виде воды (T₂O), технеция (Tc₂O₇, $t_b = 311 \text{ }^\circ\text{C}$) и, возможно, рутения (RuO₄, $t_b = 40 \text{ }^\circ\text{C}$).

Недостатком использования кислородсодержащих смесей является возможное окисление оболочки (сталь ЭП823) и попадание компонентов этой стали (Fe, Cr, Ni, Mn) в топливо. Другой недостаток – окисление некоторых потенциально летучих компонентов в нелетучие оксиды. Особенно это относится к цезию. Он



будет окисляться даже не до Cs_2O , а сразу до нелетучих уранатов Cs_2UO_4 , $Cs_2U_2O_7$ и, возможно, в небольшой степени до молибдатов.

В данной работе предлагается другой способ [7]. Первоначальную обработку топлива проводить азотом. В этом случае всю схему от UN до UO_2 можно представить следующим образом:



Азотирование. Исходный мононитрид урана или нитридное ОЯТ выдерживают в токе азота при 800–850 °С. При этом протекает реакция:



$$\Delta G = -38, \Delta H = -100 \text{ кДж/моль при } 800^\circ C.$$

В избытке азота $UN_{1.5}$ может содержать примесь UN_2 :



$$\Delta G = -36, \text{ кДж/моль при } 800^\circ C.$$

При давлении азота 1 атм, брутто формула нитрида не превышает $UN_{1.76}$ [8]. Все термодинамические расчёты выполнены с использованием программного комплекса HSC Chemistry 9.9 [9].

Мононитрид урана, имеющий ГЦК решётку заменяется на $\alpha-U_2N_3$ с ОЦК решёткой с меньшей плотностью. Объём топлива увеличивается примерно на 30 %, что должно приводить к расширению или разрыву оболочки ТВЭЛа. Замена одной кристаллической решётки на другую способствует измельчению топлива и выделению летучих компонентов.

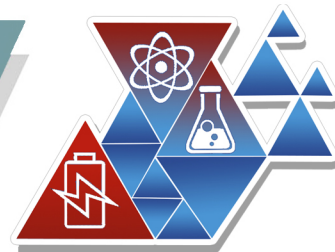
Эксперименты с необлучённым UN показали, что скорость азотирования практически не зависит от того, находятся ли таблетки UN в трубках или вне их. Это объясняется тем, что при протекании реакции (3) не образуется продуктов реакции, которые надо отводить из зоны реакции. Азот поглощается и создаёт разрежение, тем самым засасывая новые порции азота. Прирост массы при этом составляет ~ 3 %, что немного больше теоретического для реакции (3) (2,78 %). Превышение объясняется частичным протеканием реакции (4).

Деазотирование. Образовавшийся $UN_{1.5}$ нагревают в токе аргона при 1200 °С. Протекает реакция разложения:



$$\Delta G = +14, \Delta H = +108 \text{ кДж/моль при } 1200^\circ C.$$

Поскольку изменение энергии Гиббса при протекании реакции положительно, она может протекать только за счёт сдвига равновесия, связанного с удалением

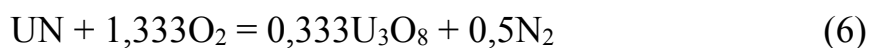


продукта реакции, то есть азота. Это гораздо более медленная реакция, чем азотирование. По окончании деазотирования объём топлива возвращается к исходному, а оболочка остаётся расширенной. Это должно приводить к лёгкому выпанию топлива из оболочки.

На этих двух этапах могут быть удалены летучие компоненты - инертные газы, цезий, рубидий, кадмий.

Отделение оболочки. На операциях азотирования и деазотирования материал оболочки, сталь ЭП823, не вступает ни в какие химические взаимодействия, не загрязняет топливо. Поэтому оболочки следует отделить от топлива на этом этапе, до начала окисления.

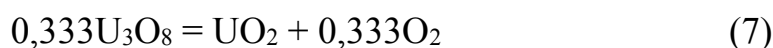
Волоксияция [10]. Конечной целью ВТО является получение диоксида урана. Однако известно, что окисление UN идёт до U_3O_8 [8]:



$$\Delta G = -786, \Delta H = -891 \text{ кДж/моль при } 500 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Реакция идёт быстро и с очень большим тепловыделением. Поэтому её следует искусственно тормозить, используя разбавленную по кислороду смесь газов, например, $Ar + 10\%O_2$. Поток инертного газа будет также отводить избыточное тепло. Оксид U_3O_8 плохо прессуется и спекается, поэтому для изготовления таблеток для последующей операции по электрохимическому восстановлению металлического урана на катоде необходимо его восстановить до UO_2 .

Восстановление. Восстановление проводят, выдерживая U_3O_8 в токе аргона при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$:



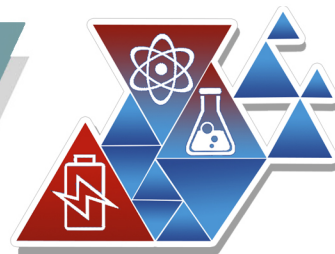
$$\Delta G = +36, \Delta H = +101 \text{ кДж/моль при } 1200 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Поскольку изменение энергии Гиббса при протекании реакции положительно, она идёт только за счёт сдвига равновесия, связанного с удалением кислорода из зоны реакции. При использовании фрагментов ТВЭЛов длиной 1-2 см, она может занимать сутки и более. Восстановление можно существенно ускорить и понизить температуру, если вместо аргона использовать аргон-водородную смесь:



$$\Delta G = -69, \Delta H = -60 \text{ кДж/моль при } 600 \text{ }^\circ\text{C}.$$

ДРУГИЕ СХЕМЫ. В докладе будут рассмотрены некоторые варианты описанной схемы, а также другие схемы. Схема с окислением без азотирования и комбинированная схема.



Список литературы

1. *Адамова Е.О.* Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами. М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2020.
2. *Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V.A., Gerasimenko M.N., Zhidkov A.S., Terent'ev S.G.* // Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17). 2017. P. 4.
3. *Hayashi H., Sato T., Shibata H., Kurata M., Iwai T., Arai Y.* // Sci. China Chem. 2014. V. 57. N. 11. P.1427–1431.
4. *Arai Y.* // In: Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier Ltd. 2012. V. 3. P. 41–54.
5. *Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Гордеева А.В., Бессонов А.А.* // Радиохимия 2019. V. 61 № 2. С. 108–116.
6. *Grenthe I., Drożdżyński J., Fujino T. et al.* // In: The chemistry of the actinide and transactinide elements. 3rd Ed. 2008. V. 1. P. 253–698.
7. *Мазанников М.В., Потанов А.М., Вылков А.И., Дедюхин А.Е., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.* Пат. 2775564 (Россия). 2021.
8. *Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А. И., Меньшикова Т.С.* Высоко-температурное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978.
9. HSC Chemistry. Version 6. Software.
10. *Мазанников М.В., Потанов А.М., Вылков А.И. Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.* Пат. 2775563 (Россия). 2022.