

ПИРОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ОРУЖЕЙНОГО ПЛУТОНИЯ В МОНОНИТРИДНОЕ, МОНОКАРБИДНОЕ ПЛУТОНИЕВОО И СМЕШАННОЕ УРАН-ПЛУТОНИЕВОО ТОПЛИВО ДЛЯ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ

*Рогозкин Б.Д., Решетников Ф.Г., Степеннова Н.М., Федоров Ю.Е., Шишков М.Г.,
Глазовский Э.М., Рогожкин В.Ю. (ОАО «ВНИИИИМ», г. Москва)*

Оружейный плутоний рассматривается как важнейший исходный энергетический материал для изготовления топлива будущих промышленных ядерных энергетических установок. Обязательным условием перевода оружейного плутония в ядерное топливо является его регенерация из облученного и повторное изготовление, т.е. создание замкнутого топливного цикла. При отсутствии замкнутого топливного цикла использование оружейного плутония превращается в его фактическое уничтожение, теряется громадный возобновляемый источник энергии.

Наиболее перспективными экономически эффективными и обеспечивающими необходимый коэффициент воспроизводства ($K_{ВА} \geq 1,05$) для использования оружейного плутония являются быстрые реакторы с жидкометаллическим теплоносителем. Они дают возможность обеспечить неисчерпаемый ресурс для получения энергии и уменьшить экологическую нагрузку в результате замкнутого топливного цикла и сжигания долгоживущих продуктов деления. Только быстрые реакторы могут наиболее эффективно использовать громадные запасы отвалного урана, в том числе в сочетании с оружейным и энергетическим плутонием.

Для утилизации оружейного плутония рассматриваются и тепловые реакторы. Утилизация оружейного плутония в легководных реакторах приведет к значительным потерям (до 60%) энергетического потенциала и трехкратному мически обоснованным и эффективным использованием утилизации оружейного плутония в наибольшей степени отвечают быстрые реакторы. По совокупности всех свойств наиболее перспективным для быстрых реакторов является смешанное моонитридное уран-плутониевое топливо, использование которого обеспечивает безопасность, $K_{ВА}$

росту индекса радиотоксичности по сравнению с быстрыми реакторами.

Начиная с 1960-х годов, отмечается рост научно-технического интереса к созданию жидкосолевого реактора, в котором используется ядерное топливо в форме, допускающей непрерывную коррекцию состава и управление ядерно-физическими, химическими и теплофизическими процессами во время его эксплуатации. Исследования показали, что такие реакторы могут найти применение в электроэнергетике для трансмутации долгоживущих трансурановых актиноидов, сжигания наработанного энергетического плутония, в том числе оружейного и решения других задач.

Вид топлива, получаемого в результате переработки оружейного плутония, и требования к нему определяются выбранным типом реактора, наиболее перспективным видом топлива для него, а также экономичностью, эффективностью и безопасностью способа изготовления. Эконо-

~1,05, глубокое выгорание и регенерацию облученного топлива.

В строящемся БН-800 на первом этапе будет использоваться смешанное оксидное топливо. Поэтому переработка оружейного плутония в оксидное смешанное топливо становится актуальной. В ближайшие годы необходимо разработать технологию.

Кроме названных видов топлива для конверсии оружейного плутония в последние 20—25 лет рассматривается возможность его использования в виде плутониевого топлива с инертной матрицей (без урана), исключающего воспроизводство плутония и позволяющего вводить в него Np, Am, Cm и другие продукты деления для их трансмутации, а также в качестве топливного компенсатора выгорания. В настоящее время есть проект реактора-сжигателя Pu, Np, Am, Cm.

Периодически обсуждается трансмутация долгоживущих продуктов деления в быстрых реакторах в составе топливной композиции с инертной матрицей, разрабатывается технология. Проводятся радиационные испытания топлива PuC—ZrC, PuN—ZrN, PuO₂—MgO с положительными результатами до достижения выгорания 19,5% тяж. ат. и возможностью дальнейшей эксплуатации с минимальными распуханием, газовыделением и отсутствием коррозионного повреждения внутренней поверхности оболочек твэлов.

В оружейном плутонии, представляющем собой сплав плутония с галлием, содержится ²⁴¹Am, являющийся продуктом распада ²⁴¹Pu.

Известно, что металлический галлий, использующийся в качестве легирующей добавки в оружейном плутонии, активно взаимодействует с многими металлами. Но влияние соединений галлия, находящихся в топливе, на коррозию конструкционных сталей и циркония в до- и реакторных условиях изучено недостаточно. Поэтому в некоторых странах принято решение не превышать содержание галлия в топливе и прежде всего в смешанном оксидном более 0,001% по массе. Для радиационной безопасности в процессе производства и обращения оксидное ядерное топливо должно быть на предварительной стадии изготовления очищено от ²⁴¹Am.

Утилизация оружейного плутония в топливо, пригодное для применения в реакторах, может быть осуществлена гидрометаллургическим, пирохимическим, пироэлектрхимическим и смешанными способами.

Гидрометаллургическая технология используется на заводах по изготовлению

плутония, смешанного оксидного топлива и переработке облученных твэлов со смешанным топливом. Она может быть применена для перевода металлического плутония в диоксид, пригодный после очистки от ²⁴¹Am и галлия для изготовления топлива.

Гидрометаллургическая технология характеризуется многостадийностью, длительностью технологического процесса, объемом оборудования. Растворение плутония сопряжено с трудностями, обусловленными размерами деталей и кинетикой процесса, кроме того, образуется значительное количество высокоактивных отходов.

Альтернативу гидрометаллургической переработке составляют пирохимический и пироэлектрхимический методы, основными достоинствами которых является компактность аппаратурного оформления, скорость процессов, универсальность и минимизация радиоактивных отходов. Оценки американских специалистов, основанные на значительном объеме экспериментальных данных, указывают, что при пирохимической переработке плутония в диоксид образуется примерно в 6 тыс. раз меньше радиоактивных отходов по сравнению с водной технологией [1—4].

Пирохимические методы переработки оружейного плутония периодически использовали во ВНИИНМ с конца 1960-х годов в основном в целях получения порошков монокристаллов, монокристаллов плутония, смешанных монокристаллов и монокристаллов урана и плутония и изготовления из них топливных сердечников для экспериментальных твэлов быстрых реакторов. С середины 1990-х годов разрабатывается пирохимический процесс получения оксида плутония и уран-плутониевого оксида из оружейного плутония.

Российские специалисты предложили для безопасного хранения и обеспечения принципа нераспространения перерабатывать оружейный плутоний в монокристалл плутония или уран-плутониевый монокристалл, которые являются перспективными видами топлива для быстрых реакторов и в случае необходимости могут быть переведены в смешанное оксидное топливо для быстрых и тепловых реакторов. В предложенном способе переработки в топливо

для быстрых реакторов заложено обязательное условие создания замкнутого топливного цикла [5].

Получение карбидонитридного и оксидного видов смешанного топлива будет отличаться в том числе из-за различных требований к содержанию примесей в конечном продукте. При использовании мононитридного (монокарбидного) топлива в быстрых реакторах не требуется глубокая очистка от ^{241}Am , а после облучения и от некоторых продуктов деления, поскольку они слабо влияют на реактивность и могут быть использованы для трансмутации продуктов деления. Однако при выборе метода регенерации необходимо учитывать требуемую степень очистки от продуктов деления для безопасного изготовления топлива из-за увеличения мощности дозы и создания необходимой защиты.

В настоящей статье представлены результаты исследований пирохимической переработки оружейного плутония в монокарбид и мононитрид плутония и смешанные нитриды, монокарбиды урана и плутония.

Достоинствами пирохимических способов перевода оружейного плутония в порошок любого вида топлива требуемого гранулометрического и морфологического состава, в том числе оксида являются:

компактность аппаратного и приборного оборудования;

возможность гидрирования оружейного плутония, карбидизации, окисления или нитрирования полученного гидроксида в одном аппарате без перегрузок;

получение порошков оксида, нитрида и монокарбида заданного состава изменением параметров режима;

незначительное количество отходов и твердых оборотных материалов, исключение образования жидких отходов;

простота и надежность контроля за процессами;

высокая скорость протекания процессов при температуре не выше $600\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и возможность корректировки состава;

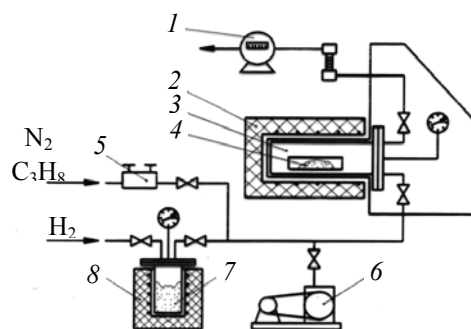
возможность вписаться в действующие технологические процессы изготовления

сердечников оксидного топлива, в том числе и смешанного.

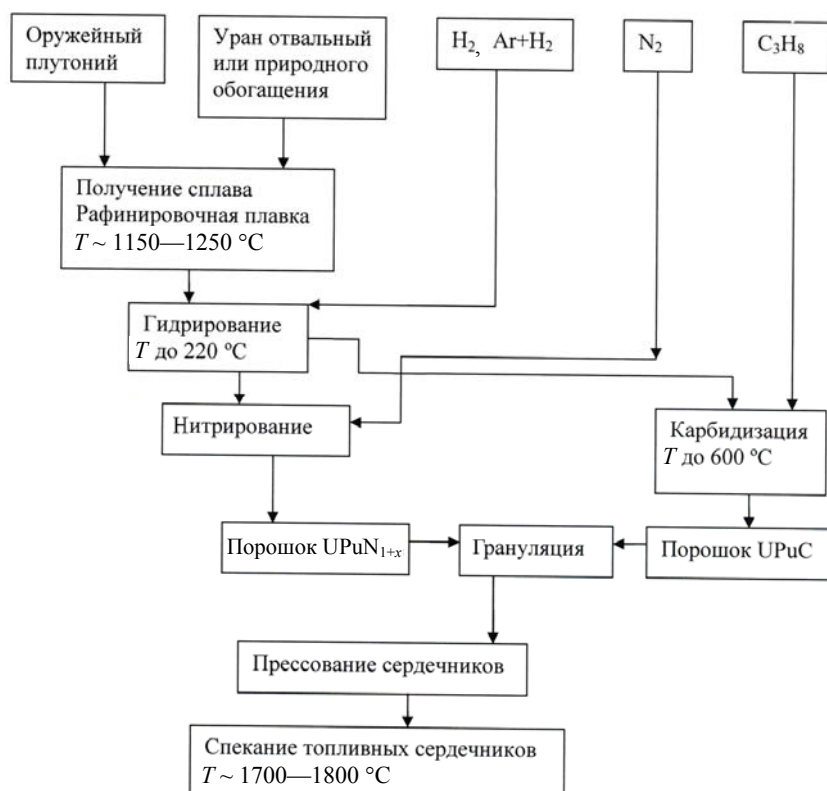
Изучение большинства пирохимических процессов переработки оружейного плутония в карбидонитридное и оксидное топливо во ВНИИНМ проводили на установках, представляющих собой последовательно соединенные стальные перчаточные камеры с инертной атмосферой и встроенным в них технологическим оборудованием. В состав технологического оборудования входили вакуумно-компрессионные печи, аппараты синтеза гидридов, карбидонитридов, оксидов из металлов и сплавов урана и плутония, пресс, печи для изготовления топливных сердечников. Для синтеза соединений из оружейного плутония и сплавов урана и плутония использовали горизонтальные аппараты (рис. 1).

Основные технологические схемы переработки оружейного плутония в смешанное монокарбидо-, мононитридное топливо для быстрых реакторов представлены на рис. 2, 3 [6]. Были разработаны неразрушающие методы контроля содержания кислорода, азота в карбидах и нитридах урана и плутония [7].

Максимальная загрузка плутония в аппараты синтеза на установках ВНИИНМ составляла 480 г. С учетом возможности создания в будущем крупномасштабной переработки оружейного плутония в наиболее перспективный и востребованный вид топлива необходимо замыкание топливного цикла при обеспечении



Р и с. 1. Установка для периодического получения порошков мононитридов, нитридов урана, плутония и смешанных карбидонитридов из исходных металлов (урана и оружейного плутония) и сплавов урана с плутонием: 1 — ротаметр и счетчик газа; 2 — электрическая печь; 3 — аппарат синтеза нитридов и монокарбидов урана и плутония; 4 — слитки урана и плутония или их сплавы; 5 — редуктор; 6 — вакуумный насос; 7, 8 — генератор водорода (UH_3)



Р и с. 2. Технологическая схема переработки оружейного плутония в смешанное монокарбидное и мононитридное топливо для быстрых реакторов

радиационной, ядерной безопасности, соблюдении принципа нераспространения и исключения разделения плутония и урана. При получении смешанного уран-плутониевого топлива исходные оружейный плутоний и уран отвалный или природного обогащения по ^{235}U сплавляли в вакууме при 1150—1250 °C в заданном соотношении (12—70% по массе плутония). Выравнивание состава по объему слитка при 1250 °C заканчивали в течение 30—60 мин. При плавлении некоторая часть галлия испарялась. Последующие операции гидрирования водородом (H_2 , $\text{Ar} + \text{H}_2$), нитрирования азотом (N_2) или карбидизации пропаном (C_3H_8) проводили в одном аппарате без перегрузки (см. рис. 1). Гидрирование плутония и уран-плутониевого сплава проходило с большой скоростью при температуре <250 °C и давлении водорода $\sim 10^5$ Па с образованием дисперсного порошка гидроксида уран-плутониевого сплава темно-серого цвета с размером частиц до 10 мкм, водородным коэффициентом, близким к 3 (2,8—3). Полученный порошок уран-плутониевого гидроксида обрабатывали химически чистыми

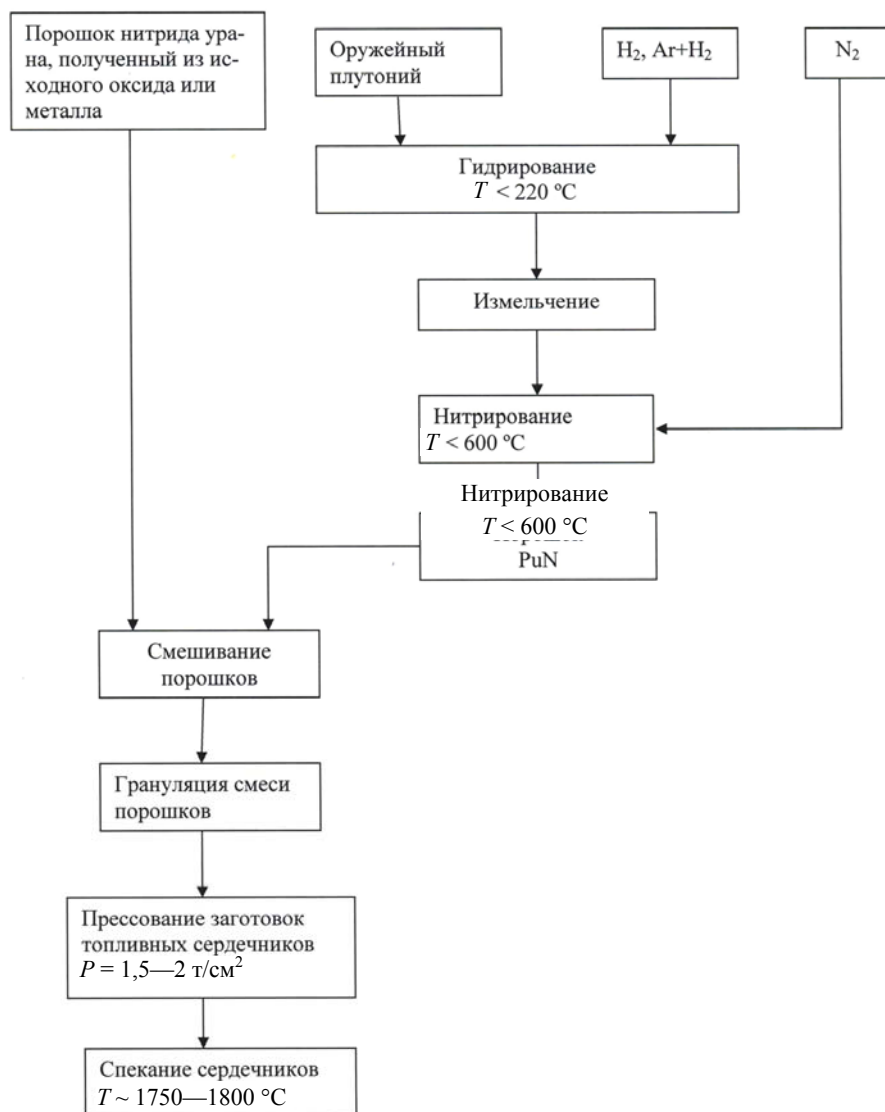
азотом или пропаном при температуре до 550—600 °C. Нитрирование азотом или карбидизацию пропаном проводили в потоке газа при избыточном давлении до 30 мм вод. ст. [6—12]. Массовая доля галлия в порошках нитридов, монокарбидов по сравнению с исходным количеством в результате проведенных операций уменьшалась на 0,2—0,3%.

Порошки уран-плутониевых нитридов урана и плутония имели азотный коэффициент 1,1—1,3. Крупность таких порошков не превышала 15 мкм. Насыпная плотность составляла 2,8—4 г/см³. Содержание углерода в уран-плутониевом монокарбиде равнялось 4,8% по массе. Порошок смешанного монокарбида состоял из частиц дендритной формы размером до 6 мкм, насыпной плотностью 2,4—2,8 г/см³. По окончании

процесса для контроля за полнотой протекания реакции нитрирования и карбидизации использовали повторное гидрирование при 200—220 °C в замкнутом объеме. В случае поглощения водорода операции нитрирования или карбидизации повторяли.

Количество оборотных материалов в виде порошков карбидонитридов урана и плутония, рассыпавшихся при разгрузке аппаратов синтеза и прессовании топливных сердечников, составляло около 0,5% по массе.

Альтернативным вариантом уран-плутониевому смешанному монокарбидному, мононитриднему или карбонитриднему уран-плутониевому топливу является получение индивидуальных порошков UN_{1+x} , PuN , $\text{PuC}_{0,86}$, UC по тем же режимам и последующее их смешение в заданном соотношении перед изготовлением топливных сердечников с дальнейшими операциями грануляции, прессования и спекания сердечников (см. рис. 3). Аналогичная технологическая схема используется и для получения смешанного монокарбидного топлива. Необходимо отметить, что мононитрид и монокарбид урана могут быть заранее изготовлены карботермическим



Р и с. 3. Технологическая схема совмещенного процесса изготовления топливных сердечников из исходных индивидуальных порошков нитридов урана и плутония

методом из исходного оксида урана отвалного или природного обогащения по ^{235}U . Для удаления и связывания кислорода используются твердые виды углерода (сажа, измельченный или чешуйчатый графит и др.). При получении карботермическим методом моноснитрида урана процесс нитрирования проводится в атмосфере азота, при синтезе монокрида урана — в вакууме при $1700\text{—}1800\text{ }^\circ\text{C}$. Такой вариант технологии (совмещенный процесс) важен для сокращения продолжительности изготовления топлива исходных загрузок активных зон быстрых реакторов.

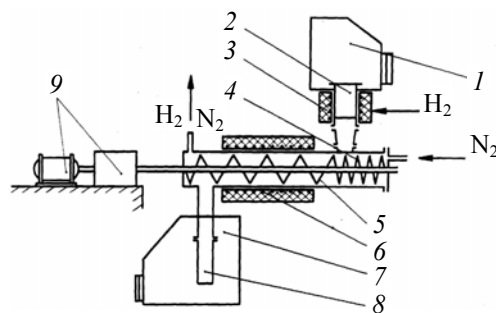
Для получения дисперсных порошков нитрида и монокрида урана были созданы установки непрерывного действия производительностью $\sim 2\text{ кг/ч}$ [8, 9] (рис. 4). При

соблюдении ядерно безопасной уран-плутониевой массы, соотношения $\text{UPu} : \text{H}_2$ и размеров аппарата возможно создание аналогичного оборудования непрерывного действия для получения UPuN_{1+x} или UPuC . Полученные порошки, обладающие высокой поверхностной активностью и дисперсностью, были пригодны после грануляции для непосредственного изготовления прессованием и спеканием при $1700\text{—}1800\text{ }^\circ\text{C}$ топливных сердечников, плотность которых составляет $83\text{—}96\%$ теоретической. Массовая доля галлия, определенная спектральным методом в спеченных сердечниках PuN , $\text{PuC}_{0,86}$, UPuN , UPuC плотностью $83\text{—}96\%$ теоретической, составляла менее $0,001$. Количество америция не изменялось по сравнению с исходным.

Расчетная общая площадь, занимаемая установкой для переработки оружейного плутония в смешанное моноснитридное или монокридное топливо

производительностью $\sim 0,3\text{ т}$ в месяц, составит $\sim 55\text{ м}^2$.

Твэлы с моноснитридным и монокридным топливом, изготовленным с использованием



Р и с. 4. Схема установки непрерывного получения монокрида и нитрида урана из исходного металла: 1 — загрузочная камера с аргонной атмосферой; 2 — вертикальный аппарат гидрирования слитков урана водородом; 3, 6 — электрическая печь; 4 — шнековый питатель; 5 — аппарат нитрирования азотом или карбидизацией пропаном гидрида урана; 7 — камера; 8 — приемный контейнер; 9 — мотор с редуктором

оружейного плутония, показали высокие эксплуатационные свойства при облучении в БОР-60, БР-10 при линейной мощности 450—1045 и 350—1200 Вт/см соответственно [13—15].

В нашей стране, Японии и других разрабатывается пироэлектрохимическая и пирохимическая регенерация мононитридного топлива (UN , $UPuN$) в расплавах галоидных солей [3, 4, 6]. В США создана установка пирохимической регенерации металлического уран-плутоний-циркониевого топлива, показавшая перспективность с обеспечением минимального количества отходов и требуемой степени очистки от продуктов деления [16, 17]. В нашей стране уже много лет работают установки пироэлектрохимической регенерации смешанного оксидного топлива, а также утилизации оружейного плутония [2]. Расчетные исследования показали, что такую технологию характеризуют наименьшие радиационные поля, компактность оборудования, возможность проведения операций в одном аппарате без специальной биологической защиты, небольшие протяженность и пространственная разветвленность коммуникаций [15]. К настоящему времени рассмотрена концепция замкнутого топливного цикла, основанная на компактных пирохимических процессах.

Разработанные процессы конверсии оружейного плутония в смешанное мононитридное и монокарбидное топливо отвечают принципу нераспространения делящихся материалов и исключают возможность в рамках предложенной переработки оружейного плутония разделение урана и плутония в условиях замкнутого топливного цикла [15].

Таким образом, предложенный пирохимический процесс перевода оружейного плутония в смешанное мононитридное ($UPuN$) и монокарбидное ($UPuC$) топливо для быстрых реакторов без его специальной очистки от галлия и америция экспериментально проверен в течение многих лет. Предложены и экспериментально проверены технологические процессы перевода оружейного плутония в смешанное мононитридное, монокарбидное топливо с использованием газовых реагентов H_2 , N_2 , C_3H_8 путем предварительного сплавления

урана и плутония и в совмещенном процессе, где сначала изготавливают индивидуальные порошки нитрида урана и мононитрида плутония или соответственно UC и $PuC_{0,86}$, затем на операции производства топливных сердечников их смешивают, прессуют в заготовки и спекают.

Все операции по конверсии оружейного плутония в нитридное или монокарбидное топливо проводят в одном аппарате без перегрузки промежуточных продуктов синтеза. Эти процессы характеризует незначительное образование оборотных материалов.

Разработано укрупненное лабораторное оборудование для получения карбидного, нитридного уранового, плутониевого и смешанного топлива. Проведены успешные радиационные испытания смешанного мононитридного топлива в БР-10, БОР-60 до выгорания ~ 7 и $>12\%$ тяж. ат. соответственно при линейной мощности 450—560 Вт/см. Топливо очищается от галлия до массовой доли менее 0,001.

Для получения дисперсных порошков $UN_{1,1-1,3}$, UC из исходного металла отвального или природного обогащения созданы установки непрерывного действия производительностью ~ 2 кг/ч, успешно прошедшие длительные многолетние испытания.

Результаты многолетних исследований и разработок конструкций оборудования, аналитических методов контроля, изложенных в настоящей статье, являются общим трудом большого коллектива сотрудников ВНИИНМ — О.А. Алексеев, В.А. Волкова, С.С. Сошина, В.В. Овечкин, В.И. Мелентьев, В.С. Руденко, Ю.В. Бондаренко, Н.А. Шорохов, Т.И. Евсеева и др., которым авторы выражают глубокую благодарность. Значителен вклад в разработку технологии получения карбидонитридного топлива и нового оборудования ушедших из жизни

И.А. Самохвалова, И.Н. Галкина, К.И. Гущина, Л.М. Токарева, Р.Б. Котельникова. Авторы признательны сотрудникам Свердловского НИИхиммаша В.Н. Гузанову, Б.В. Шамарину, Г.А. Панову и др. за создание укрупненного лабораторного оборудования, обеспечивающего безопасные условия труда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов О.А., Суханов Л.П., Горбунов В.Ф. и др. Неводная технология регенерации нитридного топлива с использованием перекристаллизационных процессов. — Атомная энергия, 2006, т. 101, вып. 3, с. 236—238.
2. Porodnov P.T., Skiba O.V., Bychkov A.V. e.a. A pyrochemical procedure for the conversion of military origin metallic plutonium into MOX-fuel. — In: Global-1995, v. 2, p. 1346—1351.
3. Arai Y., Iwai T. e.a. Recent progress of nitride fuel development in JAERI — fuel property, irradiation, behaviour and application to dry reprocessing. — In: Global-97, v. 1, p. 664—668.
4. Рогозкин Б.Д., Устинов О.А., Сила-Новицкий А.Г. и др. Некоторые вопросы замкнутого топлива U—Pu цикла быстрых реакторов с мононитридным топливом равновесного состава. — В сб.: Современное положение дел и перспективы топливного цикла быстрых реакторов с жидкометаллическим теплоносителем (LMFR). Обнинск, 2005, с. 1—12.
5. Rogozkin B.D., Reshetnikov F.G., Stepennova N.M. e.a. Production and studies of U and Pu nitrides as nuclear fuel and forms of weapons grade plutonium storage. — In: Global-1995, v. 2, p. 1359—1366.
6. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Федоров Ю.Е. и др. Мононитридное смешанное U—Pu топливо и его электрохимическая регенерация в расплавленных солях. — В сб.: Межд. сем. «Быстрый реактор и топливный цикл естественной безопасности для крупномасштабной энергетики, топливный баланс, экономика, безопасность, отходы, нераспространение». М., Мин-во РФ по атомной энергии, 2000, с. 1—20.
7. Овечкин В.В., Мелентьев В.И., Рогозкин Б.Д. и др. Активационные методы определения содержания кислорода, азота и фтора в ядерном топливе. — Атомная энергия, 1983, т. 53, вып. 3, с. 153—156.
8. Решетников Ф.Г., Котельников Р.Б., Рогозкин Б.Д. и др. Исследование методов изготовления сердечников из мононитрида, монокарбида и карбонитрида урана для твэлов реакторов на быстрых нейтронах. — In: Intern. Proc. Symp. «Fuel and Fuels and Elements for Fast Reactors». Brussels, 1973, v. 2, p. 25—46.
9. Решетников Ф.Г., Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М. и др. Методы производства смешанного уран-плутониевого карбидного топлива для твэлов быстрых реакторов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение, 1983, № 2(118), с. 3—5.
10. Rogozkin B.D., Orlov V.V., Sila-Novitsky A.G. e.a. Properties and synthesis and reprocessing technology of mononitride fuel for inherently safe reactors. — In: ARS-94. Intern. Topical Meeting Advanced Reactors Safety. Pittsburg, USA, 1994, p. 382—389.
11. Zabudko L.M., Poplavsky V.M. Investigations of nitride fuels for fast reactors in Russia. — In: Proc. Symp. on Nitride Fuel Cycle Technology. Tokai, Japan, 2004, p. 1—14.
12. Stakebake J. Kinetics for the reaction of hydrogen with a plutonium-1 weight percent gallium alloys powders. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 11, p. 2383—2388.
13. Головченко Ю.М., Маершин А.А., Рогозкин Б.Д. и др. Изучение работоспособности твэлов с карбидным и карбонитридным топливом. М., ЦНИИАтоминформ, 1985, с. 35.
14. Головин И.С., Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М. и др. Радиационные исследования карбидонитридного уранового и смешанного уран-плутониевого топлива. — В сб.: Межд. конф. по радиационному материаловедению. Алушта, 1990, с. 30, 31, 45.
15. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Fedorov Yu.E. e.a. Mononitride mixed fuel for fast reactors. — In: Unconventional Options for Plutonium Disposition. IAEA-TECDOC-840, 1995, p. 229—236.
16. Chang Y., Till C. Advanced breeder cycle uses metallic fuel. — Modern Power Systems, 1991, v. 11, № 4, p. 59—63.
17. Till C., Chang Y. Progress and status of integral fast reactor (IFR). Fuel cycle development. — In: Proc. Am. Power Conf. Illinois Institute of Technology, 1993, p. 1070—1074.

Поступила в Редакцию 2.04.10

УДК 66.081.5+66.074.5

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ UF_6-HF

Фиськов А.А. (ОАО СПбАЭП, г. Санкт-Петербург), Макасеев А.Ю. (СТИ НИЯУ МИФИ, г. Северск)

Адсорбционные процессы находят широкое применение при получении и очистке летучих неорганических фторидов в технологии

ядерного топливного цикла [1]. Наиболее известен сорбент на основе порошкового или гранулированного фторида натрия —