

53,7 кВт и группы максимально напряженных твэлов средней мощностью 75,4 кВт. Обогащение топлива 4,4%, среднее выгорание 30 МВт-сут/кг. Анализ показывает, что результаты расчетов для штатного топлива почти не отличаются от расчетных данных для регенерированного как для ВВЭР-440, так и ВВЭР-1000. Это означает, что радиационное воздействие АЭС на население и окружающую среду при переходе на топливо из регенерата урана не меняется.

Сопоставление расчетных данных и данных допустимой суммарной активности изотопов иода и допустимой активности ^{131}I в теплоносителе работающего ВВЭР-440, -1000 показывает, что при использовании регенерата урана указанные пределы не нарушаются.

Заключение. Анализ показывает, что основные нейтронно-физические характеристики удовлетворяют ограничениям, принятым в проектах ВВЭР-440 (проект В-230) и ВВЭР-1000 (проект В-320), радиационное воздействие на население и окружающую среду при переходе на топливо из регенерата урана такое же, как и при использовании штатного оксидного топлива, радиационные последствия в проектных и запроектных авариях при переходе с штатного топлива на топливо из регенерата урана не возрастают.

Поступила в Редакцию 10.07.03

УДК 621.039.526

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, РАДИАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ МОНОНИТРИДНОГО ТОПЛИВА

*Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М. (ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара),
Бергман Г.А. (ИТЭС ОИВТ РАН), Прошкин А.А. (ИЯР РНЦ «Курчатовский ин-т»)*

Термодинамические свойства моонитридов урана, плутония и продуктов деления являются важными характеристиками, определяющими термохимическую стабильность и изменение фазового состава моонитридного топлива в процессе облучения при разной температуре. Термохимическая стабильность моонитридного топлива влияет на выбор температурного режима его эксплуатации в быстрых реакторах, методов изготовления и регенерации. Вместе с тем только радиационные испытания твэлов с таким топливом позволяют объективно оценить совокупность всех свойств, выбрать конструкцию твэла и наиболее благоприятные условия его эксплуатации в промышленном реакторе. Отсюда важно обобщить результаты радиационных испытаний твэлов разной конструкции, исследований по изготовлению топлива из оксидов и сплавов урана с плутонием, а также регенерации отработавшего топлива посредством гидрометаллургического и пироэлектрохимического процессов.

Термохимическая стабильность. Под термохимической стабильностью понимают устойчивость химического соединения без заметной диссоциации при разной температуре и равновесном давлении паров соединения и элементов, входящих в его состав. Термохимическая стабильность определяется энергией Гиббса образования нитридов урана, плутония и продуктов деления. Из анализа табл. 1 следует,

что нитриды делящихся элементов и основных продуктов деления обладают высокой энергией образования в широком интервале температуры, т.е. есть основание предполагать, что облученное топливо также будет термохимически стабильно. В настоящей работе обобщаются экспериментальные и расчетные данные о термохимических свойствах в интервале температуры до 2373 К вследствие необходимости оценки поведения топлива и твэлов в аварийных ситуациях (табл. 2—4).

Т а б л и ц а 1. Термодинамические свойства нитридов урана и плутония и некоторых продуктов деления [1—13]

Нитрид	Реакции образования	Стандартная теплота образования ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , кал/(град.× г·моль)	$\Delta G = A + BT$, кал	T, К
Ba ₃ N ₂	3Ba (т)+ N ₂ (г) → Ba ₃ N ₂ (т)	-81,5±7,5	36,4±2,0	-90 700+57,5T	300—1000
CeN	Ce(т)+1/2 N ₂ (г) → CeN(т)	-78,0±6,0	—	-78 100+25,0T	300—1000
LaN	La(т)+1/2 N ₂ (г) → LaN(т)	-71,5±4,0	10,6±1,1	-72 100+25,0T	300—1000
Mo ₂ N	2Mo(т)+1/2 N ₂ (г) → Mo ₂ N(т)	-16,6±0,5	21,0	-15 900+14,0T	300—1000
NdN	Nd(т)+1/2 N ₂ (г) → NdN(т)	-71,6	—	-71 100+25,0T	300—1000
PrN	Pr(т)+1/2 N ₂ (г) → PrN(т)	-69,5	—	-75 000+25,0T	300—1000
Sr ₃ N ₂	3Sr(т)+1/2 N ₂ (г) → Sr ₃ N ₂ (т)	-93,4±5,0	29,5±2,5	-77 000	298
YN	Y(т)+1/2 N ₂ (г) → YN(т)	-71,5±5,0	9,0±1,2	-71 500+25,0T	300—1000
ZrN	Zr(т)+1/2 N ₂ (г) → ZrN(т)	-88,0±0,6	9,3±0,3	-87 000+22,3T	300—1130
ZrN	Zr(ж)+1/2 N ₂ (г) → ZrN(т)	—	—	-87 900+23,1T	1130—1500
UN	—	—	—	-71 070+20,6T	—
UN	U(т)+1/2 N ₂ (г) → UN(т)	-70,4±1,0	15,0±0,1	-70 000+20,5T	300—1405
UN	U(ж)+1/2 N ₂ (г) → UN(т)	-69,4±2,5	30,8±0,3	-71 200+21,5T	1405—2000
UN _{1,54}	UN(т) + 0,27 N ₂ (г) → UN _{1,54} (т)	—	—	-15 200+9,3T	600—1600
PuN	Pu(ж)+1/2 N ₂ (г) → PuN(т)	-71,5±1,6	17,3±0,6	-72 377+23,3T	298—2000
PuN	Pu(т)+1/2 N ₂ (г) → PuN(т)	-71,5±1,6	—	-70 640+21,6T	1600—2000
U _{0,8} Pu _{0,2} N	U _{0,8} Pu _{0,2} (т)+1/2 N ₂ (г) → U _{0,8} Pu _{0,2} N	—	—	-71 486+19,8T	298—2500
NpN	Np(ж)+1/2 N ₂ (г) → NpN(т)	—	—	-102 055,45+23,66T	1700—2100
AmN	Am(ж)+1/2 N ₂ (г) → AmN(т)	-70,268	—	—	1600
Cr ₂ N	→ Cr ₂ N	—	—	-24 100+13,7T	400—1400
Fe ₂ N	→ Fe ₂ N	—	—	-900+11,3T	300—1200
Fe ₃ N ₄	→ Fe ₃ N ₄	—	—	-2900+11,9T	300—1200

Различия в экспериментальных результатах измерения равновесного давления паров над нитридами могут быть объяснены прежде всего разным содержанием примесей (кислорода и углерода) в исходных нитридах. Экспериментально показано [7], что при появлении в системе второй конденсированной фазы (урана или плутония) разложение мононитридов перестает происходить конгруэнтно, т.е. диссоциация уменьшается. Исследования по определению равновесного давления паров над мононитридным топливом, содержащим основные продукты деления, неизвестны. При атомной доле нитрида циркония в смешанном нитриде 0,02% равновесное давление азота немного снижается. Следует отметить высокую степень совпадения расчетных и экспериментальных данных. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

Т а б л и ц а 2. Давление паров над UN, PuN, $U_{0,8}Pu_{0,2}N$, полученное экспериментально, МПа

T, K	U _{0,8} Pu _{0,2} N [8]			UN [10]
	N ₂	Pu	U	N ₂
1400	1,19·10 ⁻¹¹	2,39·10 ⁻¹¹	3,57·10 ⁻¹⁶	4,13·10 ⁻¹¹ 9,27·10 ⁻⁹ 7,08·10 ⁻⁷ 2,47·10 ⁻⁵ 1,15·10 ⁻⁴
1600	1,11·10 ⁻⁹	2,23·10 ⁻⁹	2,19·10 ⁻¹³	
1800	3,76·10 ⁻⁸	7,51·10 ⁻⁸	3,17·10 ⁻¹¹	
2000	6,24·10 ⁻⁷	1,25·10 ⁻⁶	1,67·10 ⁻⁹	
2200	6,22·10 ⁻⁶	1,24·10 ⁻⁵	4,23·10 ⁻⁸	
2300				
2400	4,22·10 ⁻⁵	8,38·10 ⁻⁵	6,2 ·10 ⁻⁷	
UN [6]			PuN [6]	
	U	N ₂	Pu	N ₂
1200	7,4·10 ⁻¹⁸	3,7·10 ⁻¹⁸	1,66·10 ⁻¹³	8,29·10 ⁻¹⁴
1400	1,7·10 ⁻¹⁴	8,6·10 ⁻¹⁵	7,12·10 ⁻¹¹	3,56·10 ⁻¹¹
1600	5,6·10 ⁻¹²	2,8·10 ⁻¹²	6,64·10 ⁻⁹	3,32·10 ⁻⁹
1800	3,7·10 ⁻¹⁰	4,6·10 ⁻¹⁰	2,24·10 ⁻⁷	1,12·10 ⁻⁷
2000	10·10 ⁻⁹	2,9·10 ⁻⁸	3,72·10 ⁻⁶	1,86·10 ⁻⁶
2200	1,5·10 ⁻⁷	8,4·10 ⁻⁷	3,7·10 ⁻⁵	1,85·10 ⁻⁵
2400	1,4·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁴	1,26·10 ⁻⁴
2600	9·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁴	1,27·10 ⁻³	6,39·10 ⁻⁴
2800	4,6·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³	3,66·10 ⁻³
3000	1,9·10 ⁻⁴	6,7·10 ⁻³	1,17·10 ⁻²	2·10 ⁻²
UN [7]			PuN [7]	
	U	N ₂	Pu	N ₂
1773	2,2·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻¹⁰	1,46·10 ⁻⁷	7,3·10 ⁻⁸
2273	3,5·10 ⁻⁷	2,5·10 ⁻⁶	7,8·10 ⁻⁵	3,9·10 ⁻⁵

Т а б л и ц а 3. Равновесное давление паров над моонитридами урана и плутония, МПа

T, К	Моонитрид урана			Моонитрид плутония		
	N_2	U	UN	N_2	Pu	PuN
1000	$6,83 \cdot 10^{-23}$	$1,36 \cdot 10^{-22}$	$5,22 \cdot 10^{-33}$	$1,66 \cdot 10^{-17}$	$3,32 \cdot 10^{-17}$	$6,03 \cdot 10^{-26}$
1100	$2,62 \cdot 10^{-20}$	$5,24 \cdot 10^{-20}$	$2,27 \cdot 10^{-29}$	$1,73 \cdot 10^{-15}$	$3,46 \cdot 10^{-15}$	$5,80 \cdot 10^{-23}$
1200	$3,69 \cdot 10^{-18}$	$7,38 \cdot 10^{-18}$	$2,40 \cdot 10^{-26}$	$8,29 \cdot 10^{-14}$	$1,65 \cdot 10^{-13}$	$1,76 \cdot 10^{-20}$
1300	$2,40 \cdot 10^{-16}$	$4,81 \cdot 10^{-16}$	$8,62 \cdot 10^{-24}$	$2,17 \cdot 10^{-12}$	$4,34 \cdot 10^{-12}$	$2,21 \cdot 10^{-18}$
1400	$8,58 \cdot 10^{-15}$	$1,71 \cdot 10^{-14}$	$1,31 \cdot 10^{-21}$	$3,56 \cdot 10^{-11}$	$7,12 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-16}$
1500	$1,88 \cdot 10^{-13}$	$3,77 \cdot 10^{-13}$	$1,02 \cdot 10^{-19}$	$4,00 \cdot 10^{-10}$	$8,01 \cdot 10^{-10}$	$4,99 \cdot 10^{-15}$
1600	$2,80 \cdot 10^{-12}$	$5,61 \cdot 10^{-12}$	$4,56 \cdot 10^{-18}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$	$6,63 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{-13}$
1700	$3,02 \cdot 10^{-11}$	$6,05 \cdot 10^{-11}$	$1,29 \cdot 10^{-16}$	$2,13 \cdot 10^{-8}$	$4,27 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-12}$
1800	$2,49 \cdot 10^{-10}$	$4,99 \cdot 10^{-10}$	$2,53 \cdot 10^{-15}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-11}$
1900	$1,64 \cdot 10^{-9}$	$3,29 \cdot 10^{-9}$	$3,60 \cdot 10^{-14}$	$4,91 \cdot 10^{-7}$	$9,83 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-10}$
2000	$8,96 \cdot 10^{-9}$	$1,79 \cdot 10^{-8}$	$3,91 \cdot 10^{-13}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$
2100	$4,14 \cdot 10^{-8}$	$8,28 \cdot 10^{-8}$	$3,38 \cdot 10^{-12}$	$6,19 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$7,83 \cdot 10^{-9}$
2200	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$3,32 \cdot 10^{-7}$	$2,40 \cdot 10^{-11}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$3,92 \cdot 10^{-8}$
2300	$5,90 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-10}$	$5,02 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
2400	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$3,77 \cdot 10^{-6}$	$7,36 \cdot 10^{-10}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$6,55 \cdot 10^{-7}$
2500	$5,48 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-9}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4. Расчетное давление паров азота над UN, PuN и их твердыми растворами, МПа

T, K	UN	PuN	$U_{0,88}Pu_{0,12}N$	$U_{0,85}Pu_{0,15}N$	$U_{0,80}Pu_{0,2}N$	$U_{0,85}Pu_{0,15}Zr_{0,02}N_{1,02}$
1000	$6,83 \cdot 10^{-23}$	$1,66 \cdot 10^{-17}$	$4,04 \cdot 10^{-18}$	$4,69 \cdot 10^{-18}$	$5,68 \cdot 10^{-18}$	$4,63 \cdot 10^{-18}$
1100	$2,62 \cdot 10^{-20}$	$1,73 \cdot 10^{-15}$	$4,22 \cdot 10^{-16}$	$4,89 \cdot 10^{-16}$	$5,93 \cdot 10^{-16}$	$4,83 \cdot 10^{-16}$
1200	$3,69 \cdot 10^{-18}$	$8,29 \cdot 10^{-14}$	$2,01 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-14}$	$2,83 \cdot 10^{-14}$	$2,31 \cdot 10^{-14}$
1300	$2,40 \cdot 10^{-16}$	$2,17 \cdot 10^{-12}$	$5,29 \cdot 10^{-13}$	$6,13 \cdot 10^{-13}$	$7,43 \cdot 10^{-13}$	$6,05 \cdot 10^{-13}$
1400	$8,58 \cdot 10^{-15}$	$3,56 \cdot 10^{-11}$	$8,66 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,21 \cdot 10^{-11}$	$9,92 \cdot 10^{-12}$
1500	$1,88 \cdot 10^{-13}$	$4,00 \cdot 10^{-10}$	$9,74 \cdot 10^{-11}$	$1,13 \cdot 10^{-10}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$
1600	$2,80 \cdot 10^{-12}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$	$8,07 \cdot 10^{-10}$	$9,37 \cdot 10^{-10}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$9,24 \cdot 10^{-10}$
1700	$3,02 \cdot 10^{-11}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$	$6,04 \cdot 10^{-9}$	$7,31 \cdot 10^{-9}$	$5,96 \cdot 10^{-9}$
1800	$2,49 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{-8}$	$3,11 \cdot 10^{-8}$
1900	$1,64 \cdot 10^{-9}$	$4,91 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$
2000	$8,96 \cdot 10^{-9}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$4,53 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$	$6,36 \cdot 10^{-7}$	$5,18 \cdot 10^{-7}$
2100	$4,14 \cdot 10^{-8}$	$6,19 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
2200	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-6}$	$6,34 \cdot 10^{-6}$	$5,17 \cdot 10^{-6}$
2300	$5,90 \cdot 10^{-7}$	$5,02 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$
2400	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$3,52 \cdot 10^{-5}$
2500	$5,48 \cdot 10^{-6}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$8,30 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$8,19 \cdot 10^{-5}$

термохимическая стабильность смешанного мононитридного топлива при температуре до 2023—2073 К высокая и исключает диссоциацию нитридов при равновесном парциальном давлении азота $\leq 1,3$ Па;

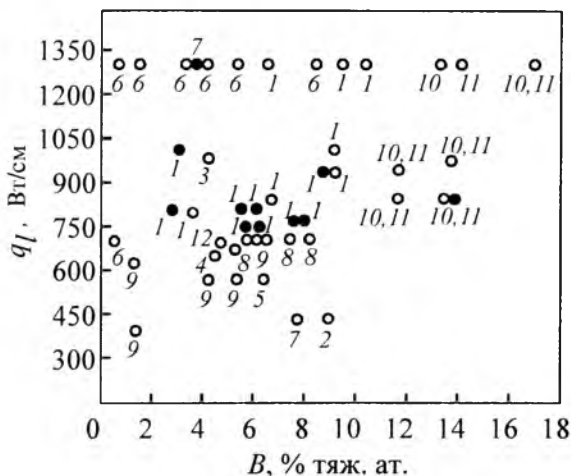
разница в результатах экспериментальных исследований объясняется, по-видимому, исходным составом нитридов, содержащих различное количество примесей углерода и кислорода. Радиационные испытания в реакторах, например, EBR II, MGR, ETR (США), DFR (Великобритания), БОР-60 (Россия), JMTR (Япония) и др. мононитридного уранового и смешанного топлива, в котором массовая доля не превышала 20%, при температуре в центре сердечника до 2073 К свидетельствует о достаточной термохимической стабильности [14, 15];

расхождения экспериментальных и расчетных данных не носят принципиального характера;

температура в центре сердечника не должна превышать 2023—2073 К для обеспечения безопасных условий эксплуатации твэлов с гелиевым подслоем и нитридным топливом.

Радиационные исследования. Радиационные испытания в основном проводились при линейной мощности не более 1300 Вт/см [14—19] (рис. 1). Твэлы с гелиевым и натриевым подслоями также испытывали при линейной мощности 1300—1900 Вт/см и температуре в центре топлива до 2473 К. Нитридное топливо для радиационных испытаний изготавливали из исходных оксидов и металлов.

В радиационных исследованиях использовали топливо с массовой долей кислорода и углерода от 0,05 до 0,6% каждого. В отдельных испытаниях сравнивали поведение мононитридного топлива с разным содержанием углерода и кислорода. В качестве материала оболочек твэлов использовали сталь ЭИ 847, 304, 316, 1.4919, ЭИ 68, ЭП 450, ЭП 823, НТ-9. Диаметральный зазор между топливом и оболочкой в различных твэлах составлял 0,2—0,5 мм, преимущественно он был равен 0,2—



Р и с. 1. Радиационные испытания твэлов с гелиевым (○) и натриевым подслоем (●) моноснитридного топлива в EBR II (1), БР-10 (2), БОР-60 (3), СМ-2 (4), МИР (5), DFR (6), «Рапсоди» (7), «Феникс» (8), JMTR (9), ETR (10), MTR (11), JOYO (12)

выход газообразных продуктов деления и распухание зависят от температуры в центре сердечника (линейной мощности), пористости, содержания кислорода и углерода. Большинство специалистов считают, что при одновременном присутствии массовая доля кислорода и углерода не должна превышать 0,15% каждого;

моноснитридное топливо хорошо удерживает продукты деления, в том числе иод, цезий, селен, теллур. Не сообщается о случаях разгерметизации твэлов по причине газовойделения, распухания и диссоциации при линейной мощности до 1000—1300 Вт/см и температуре 1973 К;

при температуре в центре сердечника выше 1673 К изменяется структура топлива с образованием повышенной пористости в центральной части. При этом не обнаружено заметной миграции плутония к поверхности сердечника;

для снижения распухания и газовойделения предлагается использовать в твэдах с гелиевым подслоем топливные сердечники плотностью 85% теоретической, с крупными порами в высокоплотной матрице;

наблюдавшаяся разгерметизация отдельных твэлов с гелиевым подслоем и полученным из оксидов моноснитридным топливом, в котором массовая доля примесей кислорода и углерода составляли 0,3—0,6% каждого, связана, скорее всего, с охрупчиванием оболочки вследствие науглероживания внутренней поверхности;

при массовой доле примесей кислорода и углерода каждого в топливе менее 0,15% не происходит заметного науглероживания оболочек твэлов из различной стали до выгорания 15—17% тяж. ат. при температуре оболочки 923 К;

все марки стали, из которой были изготовлены оболочки твэлов с нитридным топливом, подтвердили паспортные характеристики в условиях облучения в тепловых и быстрых реакторах до выгорания 16,8 и 10% тяж. ат. соответственно. Сталь совместима с нитридным топливом до 1173 К.

Изготовление топлива. Разрабатываются методы синтеза моноснитридного уранового и смешанного моноснитридного топлива из урана, сплавов урана с плу-

0,3 мм. Необходимо отметить успешную работу БР-10 в течение почти 18 лет с двумя активными зонами с моноснитридным урановым топливом, полученным карботермическим методом. Массовая доля примесей кислорода и углерода в таком топливе не превышала $0,5 \pm 0,1\%$ каждого.

Фазовый состав облученного моноснитридного топлива изучен недостаточно. Большинство продуктов деления, за исключением благородных металлов, находится в виде нитридных соединений, интерметаллидов и иодидов [14, 15, 19].

Суммируя результаты реакторных испытаний, можно сделать следующие выводы:

тением и их оксидов [14, 15, 20—28]. В зарубежных странах предпочтение отдается получению такого топлива из исходных оксидов [21—24, 25, 28].

Для первых загрузок активных зон БРЕСТ-ОД-300 и БН-800 предполагается использовать смешанный нитрид, изготовленный из оксидов энергетического плутония и урана. Запасы оксида энергетического плутония позволяют обеспечить ядерную энергетику топливом на многие годы.

Создание замкнутого топливного цикла, отвечающего принципам самозащитности, безопасности, уменьшения отходов, нераспространения делящихся материалов, неразделения урана и плутония, требует разработки пирохимических (сухих) методов регенерации облученного мононитридного топлива. Одним из них является электрохимическая регенерация в расплавленных солях. Этот метод разрабатывается в нашей стране (ВНИИНМ, НИИАР) и Японии (JAERI). В качестве конечного продукта регенерации предполагается получать сплав урана с плутонием. Синтез смешанного мононитрида и изготовление топливных сердечников должны разрабатываться по двум базовым вариантам: карботермический метод получения из исходных оксидов и из исходных металлических урана и плутония или их сплава, образующегося после регенерации. При этом необходимо иметь в виду, что карботермический метод (или его вариант) должен присутствовать в любом замкнутом топливном цикле для эффективной сухой переработки отходов и оборотных материалов производства, которые целесообразно сжигать и превращать в смешанные оксиды.

Карботермический процесс получения смешанного мононитридного топлива из исходных оксидов урана и плутония во многих странах считается основным [20—25, 27, 28]. Другие варианты этого метода находятся в стадии поисковых исследований и в настоящей статье не рассматриваются. В нашей стране этот процесс разрабатывался в основном для получения мононитрида урана различной степени обогащения. Таким методом было изготовлено мононитридное урановое топливо для двух активных зон реактора БР-10 [14]. В настоящее время во ВНИИНМ разрабатывается технология получения смешанного мононитрида.

Карботермический метод основан на реакции $2 \text{MeO}_2 + 4 \text{C} + \text{N}_2 = 2 \text{MeN} + 4 \text{CO}$. При постепенном нагревании удаляется кислород и образуется мононитрид при 1973—2073 К. В качестве исходных материалов используются оксиды урана и плутония, углерод, аргон, азот и азотно-водородная смесь. Из полученной шихты прессуют брикеты, которые загружают в вакуумно-компрессионные печи с графитовым или вольфрамовым нагревателем. Были опробованы два варианта термообработки: 1) нагрев в вакууме до 1673 К с последующим повышением температуры в атмосфере азота, выдержкой при 1873—2073 К в течение 5—7 ч и охлаждением в аргоне; 2) нагрев до 2073 К в токе химически чистого азота, выдержка при этой температуре в течение 5—12 ч и охлаждение в аргоне. Последний вариант технологического процесса является базой для создания непрерывного синтеза смешанного мононитрида.

Для связывания и удаления остаточного углерода в виде газообразных углеводородов из смешанного мононитрида на последней стадии карботермического процесса при 1873—2073 К вводится азотно-водородная смесь с объемной долей водорода 6—8%. Это способствует снижению массовой доли углерода до 0,15—

0,2%. В результате синтеза образуется твердый однофазный раствор заданного состава, например, $U_{0,87}Pu_{0,13}N$ с параметром кристаллической решетки $a = 0,4891 \pm 0,0001$ нм и массовой долей кислорода 0,15—0,2%.

Поскольку после электрохимической регенерации облученного топлива предполагается получать уран-плутониевый сплав, в лабораторных условиях исходные металлические уран и плутоний сплавляют в вакууме при 1473 К в течение 30 мин. На этой стадии корректируется содержание урана в сплаве, полученном после регенерации, путем добавления отвального урана. В случае утилизации оружейного плутония может быть использован этот метод синтеза [14].

Синтез смешанного нитрида основан на реакциях $2 Me (\text{сплав}) + 3 H_2 = 2 MeH_3$, $MeH_3 + 1/2(1+x) N_2 = MeN_{1+x} + 1,5 H_2$. Смешанное нитридное топливо синтезируется в аппарате из нержавеющей стали, обогреваемом электропечью. Исходные слитки урана и плутония помещают на стальной противень или в тигель. Полученный сплав гидрируется очищенным водородом при температуре до 493 К, затем нитрируется химически чистым азотом при 493—823 К. Выбранный режим обеспечивает массовую долю азота в смешанном нитриде 6,4—6,7% при массовой доле углерода и кислорода менее 0,1%. Смешанный нитрид представляет собой порошок с частицами дендритной формы размером до 30—40 мкм, пригодный для дальнейшего изготовления из него топливных сердечников. Необходимо отметить, что операции гидрирования и нитрирования проводятся последовательно в одном аппарате без перегрузки промежуточных продуктов. Процесс проверен на оборудовании периодического действия.

Получение нитрида урана таким методом опробовано на установке непрерывного действия производительностью 1,5—2 кг/ч [26]. Это дает уверенность в возможности создания такого процесса и оборудования для синтеза порошка смешанного нитрида.

Изготовление топливных сердечников. Для получения сердечников моноснитрид, полученный карботермическим способом из оксидов, требует дополнительного дробления, измельчения до крупности частиц менее 40 мкм, последующего прессования и спекания. По другому варианту для изготовления сердечников плотностью $85 \pm 2\%$ теоретической предлагается губчатую массу без дробления прессовать в заготовки сердечников и затем направлять на спекание [14]. Такой вариант исключает операции дробления и измельчения. Порошок смешанного нитрида, синтезированный из исходных металлов (сплавов), пригоден для непосредственного изготовления сердечников.

Исходные порошки нитрида прессуют при давлении 100—800 МПа. Полученные заготовки имели плотность 45—55% теоретической. Сердечники спекают сначала в вакууме путем нагрева до 1673—1773 К, затем в атмосфере аргона, азота или смеси аргона с азотом при 1823—2173 К. В зависимости от исходной крупности порошка нитрида и требуемой плотности изменяется режим изготовления (рис. 2). Микротвердость зерна 6500—7000 МПа. Сердечники из смешанного моноснитрида, изготовленные с использованием в качестве исходных материалов оксидов и металлов, обладают высокой степенью однородности.

Исследования процессов получения смешанных нитридов из исходных оксидов и металлов (сплавов) в нашей стране и за рубежом показали возможность изготовления высокочистого моноснитридного топлива периодическим и непрерывным

способами. В случае использования в качестве исходного материала урана и плутония или их сплавов синтез топлива, изготовление топливных сердечников упрощаются, производительность и экономичность установки повышаются. Осложнений при синтезе и спекании в атмосфере аргона или азота при температуре до 2173 К не происходит.

Полученные результаты служат базой для разработки технологии и необходимого оборудования для дистанционного изготовления топлива из исходных оксидов и металлов (сплавов), полученных после регенерации.

По мнению российских и зарубежных специалистов, смешанное мононитридное топливо можно изготавливать на установках по получению оксидного топлива при условии создания инертной атмосферы (азота, аргона) [25].

Регенерация [14, 18, 28—41]. Изучение водно-химической регенерации пурекс-процесса показало, что необлученное мононитридное топливо растворяется в азотной кислоте полностью с большей скоростью и полнотой, чем оксидное, с количественным извлечением плутония и урана [14, 29]. Для осуществления такого процесса после проверки на облученном топливе могут быть использованы действующие производственные аппаратурно-технологические линии по регенерации оксидного топлива, например, завода РТ-1 (ПО «Маяк»).

Физико-химические и электрохимические свойства мононитридов урана и плутония, опыт рафинирования металлов и оксидов явились базой для разработки пирозлектрохимического метода регенерации мононитридного топлива. Основными аргументами в пользу электрохимической регенерации в расплавах солей служат:

самозащищенность процесса;

облегченное анодное растворение нитридов, поскольку облученное топливо состоит из электропроводных нитридов, энергия образования которых меньше энергии образования их галоидных солей;

компактность аппаратурного оформления и возможность многократного использования электролита после периодической очистки от продуктов деления;

ядерная, радиационная и пожаро-, взрывобезопасность;

отсутствие необходимости в длительной выдержке облученного топлива;

сокращение количества топлива, находящегося в обороте;

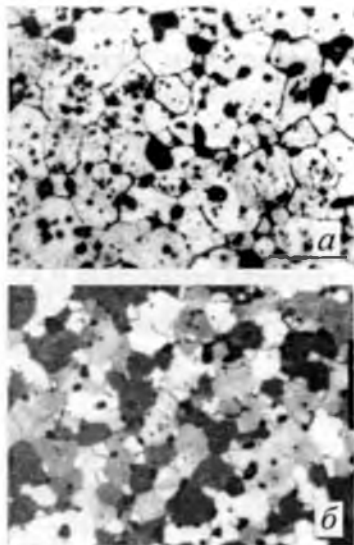
возможность фракционного выделения продуктов деления;

получение сплава урана с плутонием в качестве конечного продукта регенерации, представляющего собой удобный исходный материал для низкотемпературного синтеза нитридов;

использование электролизеров с твердым и жидким катодами;

возможность объединения процессов регенерации отработавшего топлива и рефабрикации в едином замкнутом ядерном топливном цикле.

Исследования процесса проводятся в нашей стране (ВНИИНМ, НИИАР) и Японии (JAERI). В качестве электролита используют смеси $KCl-LiCl$, близкие к



Р и с. 2. Микроструктура топливного сердечника из $U_{0,88}Pu_{0,12}N$ плотностью 83 (а) и 94% теоретической (б) $\times 300$

эквимольарному составу. Исследуют несколько вариантов. На первом этапе выбирают режимы растворения необлученного моонитридного топлива и совместного осаждения на катоде урана и плутония, конструкцию оборудования, а также изучают возможность получения нитридов урана и плутония в виде конечного продукта [40]. На основании проведенных во ВНИИНМ исследований был рекомендован следующий режим электролиза в среде аргона: температура 823—873 К, анодная плотность тока 0,05—0,1 А/см², катодная 0,3—0,6 А/см². Скорость анодного растворения составляла 0,45—0,6 г/(см²·ч). В специально проведенных экспериментах подтверждена возможность полного совместного осаждения на твердом катоде урана и плутония при массовой доле в расплаве $UCl_3 \sim 11\%$ и $PuCl_3 \sim 2\%$ [18]. Выполнили несколько последовательных циклов катодного осаждения, в результате которых массовую долю урана и плутония в электролите снизили до 0,04 и 0,004% соответственно. Соотношение урана и плутония в катодном осадке соответствовало их соотношению в исходном электролите. После накопления продуктов деления до массовой доли 10—15% электролит направляется на очистку и корректировку состава для повторного использования. Очистка от имитаторов продуктов деления при катодном осаждении урана достигалась при массовой доле, %: Cs 4, Sr 2,3, La 5,5. Массовая доля урана в электролите составляла 6%. Отсюда следует, что уран может быть очищен от редкоземельных элементов, если их массовая доля не превышает 3,6—5,6%. Достоинством электрохимической регенерации является отсутствие дополнительно вводимых в основной процесс реагентов одноразового применения, что исключает образование дополнительных отходов.

Исследования дают основания рекомендовать использовать нитридное топливо в быстрых энергетических реакторах типа БРЕСТ, БН-800. Для подтверждения работоспособности твэла с нитридным топливом применительно к условиям эксплуатации быстрых реакторов необходимы дополнительные исследования полномасштабных ТВС в БН-600 и экспериментальных ТВС в реакторе БОР-60 при линейной мощности 420—450 Вт/см до выгорания 12—15% тяж. ат.

Выводы. Опыт облучения твэлов с моонитридным топливом в быстрых и тепловых реакторах показал их высокую работоспособность. Результаты исследования термохимических, теплофизических, механических, радиационных и технологических свойств моонитридного уранового и смешанного топлива дали основания приступить к проектированию энергетических быстрых реакторов со смешанным нитридным топливом. Исследования технологических процессов получения показали возможность изготовления высокочистого моонитридного топлива и его регенерации сухим или водно-химическим методами. Они должны быть продолжены для оптимизации режимов синтеза и изготовления топливных сердечников. Необходимо разработать дистанционные методы изготовления топлива с использованием в качестве исходных материалов энергетического оксида плутония и сплава урана с плутонием. Следует продолжить радиационные испытания твэлов различных конструкций с нитридным топливом в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.

Авторы выражают благодарность В.В. Орлову, А.Г. Сила-Новицкому, В.С. Смирнову, А.И. Филину и О.А. Устинову за советы и внимание, проявленное к работе, и Ю.Е. Федорову за творческое участие в совместных экспериментальных работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bauer A.** Nitride fuels: properties and potentials. — *J. Reactor Technol.*, 1972, v. 15, № 2, p. 87—104.
2. **Matsui T., Ohse R.** Thermodynamic properties of uranium nitride, plutonium nitride and U—Pu mixed nitride. — *J. High Temp. — High Pressures*, 1987, v. 19, № 11, p. 1—17.
3. **Hayes S., Thomas J., Reddicord K.** Material, property correlations for uranium mononitride. — *J. Nucl. Mater.*, 1990, v. 171, № 2, p. 262—318.
4. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ.** Справочник под ред. В.П. Глушко. Т. 1—4. М.: Наука, 1982.
5. **Chemical Thermodynamics of Uranium**, v. I, 1992. **Chemical Thermodynamics of Americium**, v. II, 1995. **Chemical Thermodynamics of Technetium**, v. III, 1999. **Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium**, v. IV. Ed. J. Grenthe, Amsterdam: Elsevier, 2001.
6. **Suzuki Y., Arai Y.** Thermophysical and thermodynamic properties of actinide mononitrides and their solid solutions. — *J. Alloys Compounds*, 1998, v. 271—273, p. 577—582.
7. **Kleykamp H.** Selection of materials as diluents for burning of plutonium fuels in nuclear reactors. — *J. Nucl. Mater.*, 1999, v. 275, № 1, p. 1—11.
8. **Alexander C., Oggden J., Pardue W.** Thermophysical properties of (UPu)N, plutonium and other actinides. — *J. Nucl. Metallurgy*, 1970, v. 17, № 1, p. 95—103.
9. **Nakajima K., Arai Y., Suzuki Y.** Vaporization behavior of NpN coloaded with PuN. — *J. Nucl. Mater.*, 1999, v. 275, № 3, p. 332—335.
10. **Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Глазунов М.П.** Масс-спектрометрическое исследование сублимации UN. — *Материаловедение*, 1998, № 9, с. 8—10.
11. **Potter P., Spear K.** Thermodynamic of nuclear materials. — *J. Nucl. Mater.*, 1979, v. 161, № 1, p. 46—55.
12. **Venugopal J.** Vapour pressures of uranium and uranium nitride over UN(s). — *Ibid.*, 1992, v. 186, № 3, p. 259—268.
13. **Ackerman R., Rauh E.** Thermodynamics of vaporization of Np and Pu. — *J. Chem. Thermodyn.*, 1975, v. 7, № 2, p. 211—213.
14. **Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Прошкин А.А.** Мононитридное топливо для быстрых реакторов. — *Атомная энергия*, 2003, т. 95, вып. 3, с. 208—221.
15. **Lyon W., Baker R., Leggett R. e.a.** Advanced liquid metals reactor technology with nitride fuels. — In: Intern. Conf. on Fast Reactor and Related Fuel Cycle, Oct. 28—Nov. 1, Kyoto, Japan, 1991, v. 2, p. 14.8.10—14.8.13.
16. **Mikailoff M., Lecler J., Kryger B. e.a.** Irradiation of mixed uranium and plutonium carbide and nitride fuels in the fast neutron loop «MERS». — In: CEA-N-1186, 1969.
17. **Baker A.** Mixed-nitride fuel irradiation performance. — In: Proc. ANS Conf. on Fast Reactor Fuel Element Technology, 1971, p. 785—791.
18. **Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Ustinov O.A. e.a.** Nitride fuel and its perspective use in fast reactors. — In: New Generation of Future Systems for Nuclear Energy, Emphasizing Proliferation Resistance issues. CEA—IBRAE—Kurchatov Workshop, Sacley, France, March 5—6, 2002.
19. **Benedict U.** Solid solubility of fission-product and other transition elements in carbides and nitrides of uranium and plutonium. — In: Proc. Thermodynamics of Nuclear Materials. Julich, Jan. 29—Feb. 2, 1979, p. 453—458.
20. **Arai Y., Fukushima S.** Fabrication of UPuN fuel pellets. — *J. Nucl. Mater.*, 1989, v. 168, № 2, p. 280—283.
21. **Bauer A., Cybulskis P., Green J.** Mixed-nitride fuel performance in EBR II. — In: Proc. Symp. Advanced FBR Fuels, Tucson, ERDA-4455, Oct. 10—13, 1977, p. 299—305.
22. **Blank H., Richter K., Coquerelle M. e.a.** Dense fuels in Europe. — *J. Nucl. Mater.*, 1989, v. 166, № 1—2, p. 95—104.
23. **Mattheus R.** Fabrication and testing of uranium nitride fuel for space power reactors. — *Ibid.*, 1988, v. 151, № 3, p. 334—338.
24. **Coquerelle M., Walker C.** Fission gas release and microscopic swelling in high rated advanced fuels. — *J. Nucl. Technol.*, 1979, v. 48, № 1, p. 43—47.
25. **Bernard H., Bardelle P., Warin D.** Mixed nitride fuels fabrication in conventional oxide line. — In: IAEA-TECDOC-466, 1988, p. 43—51.

26. Решетников Ф.Г., Котельников Р.Б., Rogozkin Б.Д. и др. Исследование методов изготовления сердечников из монокарбида, мононитрида, карбонитрида урана для твэлов реакторов на быстрых нейтронах. — In: Proc. Symp. «Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors», Brussels, 2—6 July, 1973, v. II, p. 25—46.
27. Arai Y., Suzuki Y., Iwai T. e.a. Fabrication of uranium-plutonium mixed nitrid fuel pins for irradiation tests in JMTR. — J. Nucl. Sci. Technol., 1993, v. 30, № 8, p. 98—104.
28. Arai Y. Research and development of nitride fuel and its fuel cycle for FR at JAERI. — In: Proc. of on Advisory Group Meeting, IAEA TECDOC-850, 1994.
29. Renard Ed.V., Rogozkin B.D. About applicability of PUREX-technology to fast breeder reactor mixed (U—Pu) monocarbide and mononitride fuels reprocessing. — In: Intern. Conf. Actinides-2001, Hayama, Japan, Nov. 4—9, 2001, p. 8-024.
30. Орлов В.В., Rogozkin Б.Д., Дубровин О.Н. и др. Способ пирохимической регенерации ядерного топлива. Патент № 2079909 от 20.05.97, приоритет 27.09.94.
31. Tomczuk Z. Electrorefining of uranium and plutonium from liquid cadmium. — J. Trans. Am. Nucl. Soc., 1985, v. 50, p. 204—205.
32. Iizuka M. Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods. — J. Nucl. Mater., 1997, v. 247, № 1—3, p. 183—190.
33. Sakamura Y. Distribution behaviour of plutonium and americium in LiCl—KCl eutectic/liquid cadmium systems. — J. Alloys Compounds, 2001, № 321, p. 76—83.
34. Koyama T. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing. — J. Nucl. Sci. Technol., 1997, v. 34, № 4, p. 384—393.
35. Chamberlain L. Future fuel cycle and reactor strategy. — In: IAEA Symp. on Nuclear Fuel Cycle and Reactor Strategies, June 1997.
36. Ogawa T., Akabori M., Suzuki Y. e.a. Nitride fuel cycle on pyrochemistry. — In: Global'97, p. 812—815.
37. Suzuki Y., Ogawa T., Arai Y. Recent progress of research on nitride fuel cycle in JAERI. — In: 5 Intern. Inform. Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium, Nov. 25—27, 1998.
38. Sacamura Y., Inoue T., Shirai O. e.a. Studies on pyrochemical reprocessing for metallic and nitride fuels: behaviour of transuranium elements in LiCl—KCl/liquid metal systems. — In: Global'99, paper № 1610.
39. Kobayashi F., Ogawa T., Takano M. e.a. Dissolution of metal nitrides in LiCl—KCl eutectic melt. — In: Global'99, paper № 1040.
40. Ogawa T. Actinide nitrides in high-temperature systems. — In: Intern. Conf. Actinides'97, Baden-Baden, Germany, 1997, Sept. 21—26.
41. Fusselman S. Dry separation process for actinide removal from purex waste. — In: Global'97, p. 816—819.

Поступила в Редакцию 22.11.02

УДК 621.039.58:621.039.516.4

РАДИАЦИОННАЯ ОБСТАНОВКА В ПРОЦЕССЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОПЫТНОЙ УСТАНОВКИ ПО РЕГЕНЕРАЦИИ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Серебряков В.В., Кириллович А.П., Курунов Ю.И., Правдин А.К. (ФГУП НИИАР)

В НИИАРе создана и успешно эксплуатируется опытная установка для регенерации отработавшего ядерного топлива различного состава пироэлектрохимическим методом [1, 2]. На ней в течение 2001—2002 гг. переработана партия отработавшего уранового и уран-плутониевого топлива реактора БОР-60 и конверсирован тетрафторид плутония в диоксид. Радиационная обстановка на стадиях подготовки