

с применением композиционных материалов на основе дисперсно-армированного бетона и унифицированных панелей стен. В первом случае расход железобетона, приходящийся на 1 т размещаемых отходов, составляет $0,128 \text{ м}^3/\text{т}$, во втором — $0,07 \text{ м}^3/\text{т}$.

В дальнейшем представляется целесообразным разработать на основе единого модуля унифицированный типоряд контейнеров и резервуаров для различных видов радиоактивных отходов и экспериментально апробировать эти решения.

Таким образом, установлено, что применение композиционных материалов на основе бетонных матриц, дисперсно-армированных высокопрочными волокнами, в контейнерах и резервуарах радиоактивных отходов эффективно. Используемые для дисперсного армирования волокна (фибры) могут выполнять функции не только армирующих элементов, но и дополнительных экранов, снижающих наряду с бетоном поток ионизирующего излучения до уровня, регламентируемого нормами. При разработке контейнеров и хранилищ целесообразно основываться на едином модуле в системе транспортное средство—контейнер—резервуар, унификации параметров, предопределяющей возможность доведения до типового исполнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Рабинович Ф.Н. Дисперсно-армированные бетоны. М.: Стройиздат, 1989.

Поступила в Редакцию 12.11.96

УДК 541.15

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРАЗИНА В УСЛОВИЯХ ПЕРВОГО КОНТУРА АЭС С ВВЭР

*Архипов О.П. (ОКБ «Гидропресс»), Бугаенко В.Л. (ГНЦ РФ — ИТЭФ),
Кабакчи С.А. (ГНЦ РФ — НИХФИ им. Л.Я. Карпова),
Пашевич В.И. (Международная академия информатизации)*

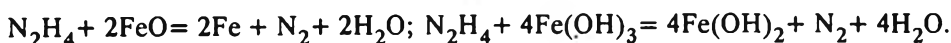
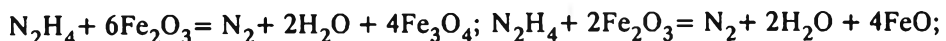
Гидразин, являясь сильным восстановителем, нашел широкое применение как в тепловой, так и в ядерной энергетике для удаления кислорода, растворенного в водяном теплоносителе. На некоторых АЭС с ВВЭР в качестве источника водорода, необходимого для подавления радиоллиза воды в теплоносителе первого контура, используется гидразин-гидрат.

Гидразин при прохождении по тракту подпитки первого контура и непосредственно внутри первого контура ВВЭР участвует в трех реакциях: окисления, термического распада и радиолитического разложения (преимущественно в активной зоне).

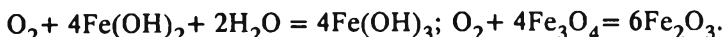
Окисление гидразина. В воде в отсутствие примесей, а также контактирующей с неокисленной металлической поверхностью, гидразин медленно окисляется в соответствии с бурто-реакцией



В водяном теплоносителе ТЭС или АЭС, содержащем кислород, взвесь оксидов железа и находящемся в контакте с окисленными металлическими поверхностями, процесс окисления носит сложный многостадийный характер и протекает следующим образом [1—5]: на первой стадии при достаточном количестве оксидов металлов (например, железа) преобладают реакции восстановления оксидов и гидроксидов



Только после этого кислород связывается в реакциях



В рамках такого механизма оксиды и гидроксиды металлов по существу являются катализаторами реакции окисления гидразина, формально также описываемой брутто-реакцией (1).

Сложность процесса, включающего гетерогенные стадии с участием оксидов и гидроксидов металлов, обуславливает непростую зависимость скорости взаимодействия гидразина с кислородом от концентрации реагентов, температуры и pH среды, наличия и количества катализаторов. Известно, что максимальная скорость этой реакции достигается при pH 9—13 [3, 4, 6, 7], при pH ≤ 7 гидразин не только не уменьшает, но и увеличивает скорость коррозии стали [3, с. 192, 6]. Скорость окисления пропорциональна произведению концентрации гидразина и кислорода [2] и существенно ускоряется с ростом температуры [3]. Незначительная концентрация ионов меди ($\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ М) оказывает исключительно сильное каталитическое действие на реакцию взаимодействия гидразина с кислородом [5], тогда как ионы железа подобного эффекта не дают [2]. Железные поверхности, не подвергавшиеся восстановлению, значительно ускоряют реакцию [3].

Попытки теоретического расчета скорости реакции гидразина с кислородом, обсуждавшиеся в работе [2], из-за недостаточной изученности и сложности процессов успехом не увенчались. При необходимости оценки скорости реакции в каких-либо конкретных условиях обычно используют результаты экспериментов, проведенных в сходных условиях. Такой подход является в принципе нестрогим, а сделанная в его рамках оценка может рассматриваться в лучшем случае как качественная. Проиллюстрируем этот вывод следующим примером.

В соответствии с данными работ [1, 3, 4, 6] для полного устранения кислорода при 103—105 °С, pH 9—9,5 и избытке гидразина 20 мкг/кг требуется всего лишь 2—3 с. По данным [3] при 130 °С и контакте с железом, pH 11 реакция заканчивается менее чем за 3 мин. Казалось бы, при температуре теплоносителя первого контура ВВЭР ~ 300 °С, pH_{25°} 8—9 реакция должна идти еще быстрее, и концентрация кислорода в контуре при наличии гидразина должна быть маленькой. Однако в работах [2, 3] не указано, до какого значения снижается концентрация кислорода за время реакции, т.е. неизвестно, при какой концентрации кислорода считалось, что реакция закончилась и кислород полностью устранен. Кроме того, имеются данные, что при эксплуатации блоков ТЭС сверхкритического давления при гидразинной обработке на участке деаэратор—парогенератор высокого давления (аналогичные результаты получены также для конденсатного тракта) гидразин даже в избытке 500 мкг/кг снижает концентрацию кислорода всего лишь до 10 мкг/кг [4].

Термическое разложение гидразина. Гидразин при температуре выше комнатной разлагается по реакции



О механизме этой реакции имеется множество предположений [8]. Считается, что она представляет собой гетерогенно-каталитическую реакцию, причем в роли катализатора могут выступать различные металлы (в частности, платина, никель, железо, медь), их оксиды и гидроксиды, накипь и, по-видимому, стекло [1, 5, 6]. Коэффициенты x , y и z уравнения (2) не всегда воспроизводимы и зависят как от типа катализатора, так и от условий опыта. Известно, что в условиях ТЭС гидразин разлагается на аммиак и азот [1, 2, 6], т.е. $z = 0$. Аналогичный результат получен при термическом разложении гидразина в условиях, имитирующих первый контур АЭС с ВВЭР [9].

О кинетике разложения гидразина в условиях контура циркуляции ТЭС известно, что реакция — первого порядка по гидразину, логарифм времени полуразложения пропорционален обратной величине абсолютной температуры, скорость разложения обратно пропорциональна pH [6]. К сожалению, количественные данные о кинетике разложения гидразина, как правило, не согласуются. Например, в работе [10] указывается, что разброс значений периода полуразложения гидразина по различным данным может достигать около 100.

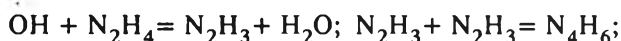
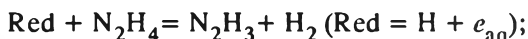
Радиолиз растворов гидразина. Детального описания механизма радиолиза водных растворов гидразина на сегодняшний день нет. Предполагается, что разложение протекает с участием многочисленных промежуточных частиц радикальной природы, содержащих от одного до четырех атомов азота. Их кинетические свойства существенно зависят от pH среды. В литературе приведены сведения об идентификации различных частиц, предложен механизм отдельных элементарных реакций и определены некоторые константы скорости реакций (см., например, работу [11]). Об энергии активации реакций промежуточных частиц данных нет.

Для консервативной оценки радиационно-химического выхода разложения гидразина знания детального механизма не требуется. Облучение деаэрированных водных растворов гидразина приводит к его разложению с образованием в качестве конечных продуктов аммиака, азота и водорода в следующем соотношении [12]: $G(-N_2H_4) = G(NH_3) = 2G(N_2) = 2G(H_2)$.

Добавка в водный раствор гидразина конечных молекулярных продуктов его радиационно-химического разложения — аммиака (сульфата аммония) и водорода не приводит к заметным эффектам [7, 12]. Исследования проводили при концентрации добавок, близкой к начальной концентрации гидразина (заметим, что в условиях первого контура ВВЭР, как правило, концентрация продуктов радиолиза гидразина — аммиака и водорода — превышает концентрацию гидразина примерно в 1000 раз).

Добавки кислорода существенно сказываются только при радиолизе щелочных растворов гидразина ($pH \geq 8$), где выход разложения гидразина резко возрастает при введении кислорода [7]. Кроме того, имеются экспериментальные данные [11] о выходе радиолиза гидразина при концентрации 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-2}$ М — 1,8—5,3 молекула/100 эВ соответственно при pH 6—9.

Введение в раствор гидразина перексида водорода заметно влияет на радиолиз. Авторы работы [12] объяснили наблюдавшееся ими влияние перексида водорода на радиационное разложение гидразина при комнатной температуре простейшим механизмом, включающим реакции



Реакция промежуточного димера N_4H_6 (предшественника аммиака при радиолизе растворов гидразина в отсутствие перексида) с перексидом водорода (4) снижает радиационно-химический выход гидразина, но не влияет на выход молекулярного азота. На основании экспериментальной зависимости выхода образования аммиака от концентрации добавленного перексида водорода вычислено отношение констант скоростей реакций (4) и (3), равное $k_4/k_3 = (3,5 \pm 2) 10^2 \text{ М}^{-1}$, свидетельствующее о большей эффективности взаимодействия димера с перексидом по сравнению с его мономолекулярным распадом [12].

Реакция (4) важна с точки зрения объяснения влияния гидразина на состав теплоносителя в первом контуре АЭС с ВВЭР. Можно предположить, что акцептирование

перексида водорода димером N_4H_6 , с одной стороны, должно вызывать снижение стационарной концентрации перексида водорода (т.е. окислителей), с другой, воспроизводство гидразина при взаимодействии димера с перексидом водорода должно замедлять скорость радиационного разложения гидразина.

Исследование поведения гидразина в первом контуре АЭС с ВВЭР-440. Для этого были обработаны результаты штатного контроля состава теплоносителя на АЭС «Пакш» в режиме работы на мощности за несколько кампаний. Полученный массив включает данные о концентрации аммиака, гидразина и водорода. К сожалению, о концентрации кислорода известно лишь, что она почти всегда меньше чувствительности метода измерения — 10 мкг/кг, поэтому невозможно сказать что-либо определенное о влиянии гидразина на концентрацию окислителей.

Для проверки корректности исходных данных был рассмотрен материальный баланс по гидразину и продуктам его радиолиза, а именно выполнение условия равенства поступления продуктов в первый контур и их вывода. Расчет проведен в приближении характерного для стационарного режима работы на мощности, т.е. такого, при котором параметры реакторной установки, расход подпитки и концентрация веществ в подпитке и теплоносителе первого контура стабильны и равны средним значениям. Из опыта эксплуатации известно, что концентрация аммиака в подпитке примерно равна концентрации аммиака в первом контуре (т.е. в продувке). Следовательно, концентрация гидразина в подпитке (в пересчете на водород) должна быть примерно равна концентрации водорода в продувке (в молярной шкале), т.е. в первом контуре. Средней концентрации гидразина в подпитке около 30 мг/кг должна соответствовать концентрация водорода 4 мг/л (45 н.мл/л), что согласуется с измеренными значениями.

Константа скорости разложения гидразина оценена в приближении стационарного режима. В этом случае изменение массы гидразина в первом контуре описывается дифференциальным уравнением

$$dM_{1к}/dt = QC_{подп} - QC_{1к} + dM_{разл}/dt = 0, \quad (5)$$

где $dM_{1к}$, $M_{разл}$ — масса гидразина в первом контуре и разложившегося соответственно; $C_{подп}$, $C_{1к}$ — концентрация гидразина в подпитке и теплоносителе первого контура соответственно; Q — расход подпитки, равный расходу продувки. Как уже упоминали [6], разложение гидразина происходит по экспоненциальному закону: $dC/dt = -kC$. Это позволяет с использованием уравнения (5) получить следующую формулу для расчета константы скорости разложения:

$$k = \frac{Q}{M} = \frac{C_{подп} - C_{1к}}{C_{1к}} \approx \frac{Q}{M} \frac{C_{подп}}{C_{1к}}, \quad (6)$$

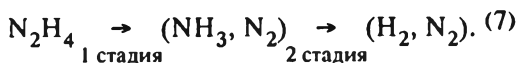
где M — масса теплоносителя в первом контуре.

Для расчета принимали следующие параметры ВВЭР-440: масса теплоносителя в первом контуре ~ 140 т, $C_{подп}$ ~ 30 мг/кг, $C_{1к}$ ~ 30 мкг/кг. При расходе подпитки ~ 8 т/ч примерно 1 т/ч уходит в организованную протечку запирающей воды ГЦН, остальное подается в первый контур. Подстановка этих значений в уравнение (6) дает $k \sim 0,015 \text{ с}^{-1}$, что соответствует периоду полуразложения гидразина ~ 50 с.

На рис. 1, кривые 1, 2 и рис. 2 приведены результаты линейной аппроксимации соотношений концентрация водород—аммиак, водород—гидразин и аммиак—гидразин. Видно, что наиболее явно выражена прямая пропорциональная зависимость концентрации аммиака от концентрации гидразина, менее явно — водорода от аммиака и хуже всего — водорода от гидразина.

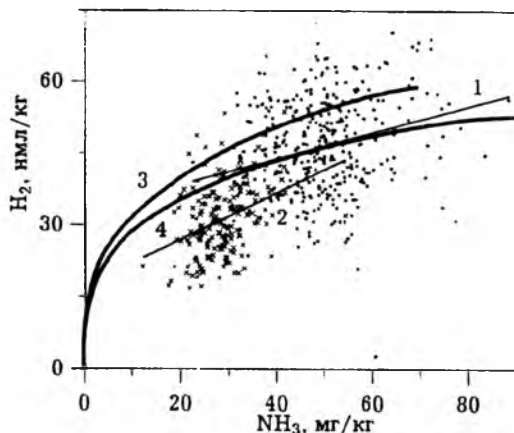
Очевидно, что чем дольше по времени цепочка разложения какого-то соединения, тем больший вклад в процесс вносят различные случайные факторы (в нашем случае изменение мощности реактора, расхода подпитки, концентрации аммиака и гидразина

в подпитке и т.п.) и тем менее явно выглядит зависимость концентрации продуктов разложения от концентрации разлагающегося соединения. Цепочка разложения гидразин—водород дольше по времени цепочки аммиак—водород, а та, в свою очередь, длиннее цепочки гидразин—аммиак. Это свидетельствует в пользу того, что гидразин является прямым источником аммиака и косвенным источником водорода, т.е. разложение идет по цепочке

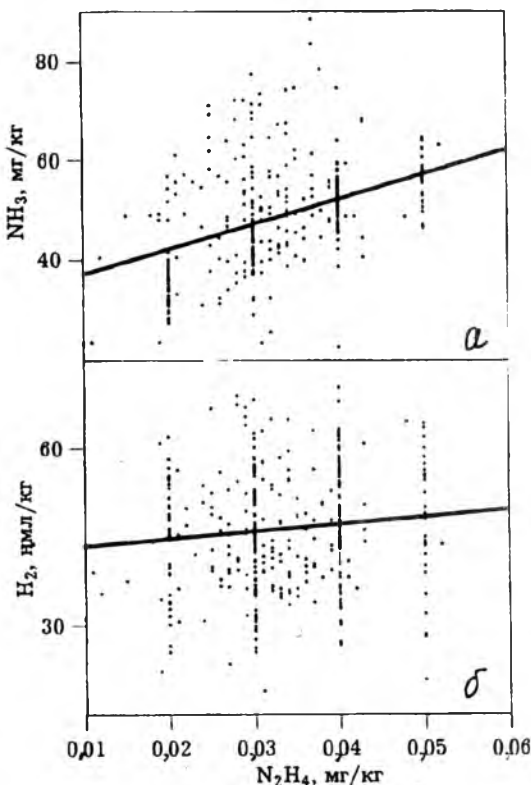


Вероятно, первая стадия этого процесса является как термически активированной, так и радиационно-химической, вторая — только радиационно-химической. Вторым возможным канал радиационно-химического процесса [12] $2\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$, при котором водород образуется непосредственно из гидразина, играет, на нашем мнению, второстепенную роль. Аргументацией в пользу этого вывода является расчет кривой стационарного соотношения концентрации аммиака и водорода теплоносителя и контура при работе АЭС в номинальном режиме. Расчет выполнен с использованием пакета программ МОРАВА-Н2, который разработан для моделирования поведения теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР с аммиачным водно-химическим режимом, верифицирован на основе данных контроля состава теплоносителя на Калининской АЭС [13, 14] и применен для расчета водно-химического режима с гидразином. Для расчета использованы параметры АЭС «Пакш».

На рис. 1 на результаты измерения наложены расчетные кривые: кривая 3 получена в предположении разложения гидразина на аммиак, водород и азот, кривая 4 — на аммиак и азот. Видно, что кривая 4 проходит ближе к центру «облака» экспериментальных данных, т.е. более точно описывает экспериментальную зависимость. Расчет показывает также, что в регламентной области (30—60 мг/кг) концентрация аммиака в первом контуре прямо пропорциональна концентрации гидразина (см. рис. 2,а). Зависимость выражена явно и не оставляет сомнений в том, что непосредственным источником аммиака в контуре является гидразин, причем эта реакция — быстрая. Во всяком случае,



Р и с. 1. Зависимость концентрации водорода от концентрации аммиака в теплоносителе первого контура АЭС «Пакш» при гидразинном (○) и аммиачном водно-химическом режиме (×)



Р и с. 2. Корреляция концентрации аммиака и гидразина (а), водорода и гидразина (б) в теплоносителе первого контура ВВЭР-440: ○ — штатные измерения на АЭС «Пакш»; — — аппроксимация методом наименьших квадратов

гораздо быстрее реакции разложения аммиака на водород и азот. Об этом говорит также соотношение концентрации аммиак/гидразин (аммиака в 1000 раз больше) и более размытая зависимость водород—аммиак (в том числе на блоках с дозировкой аммиака) на рис. 1. В то же время концентрация водорода слабо зависит от концентрации гидразина (см. рис. 2, б).

Для сравнения гидразинного водного режима с аммиачным на рис. 1 нанесены также результаты измерения концентрации аммиака и водорода при работе с аммиачным водно-химическим режимом. Видно, что зависимости концентрации водорода от концентрации аммиака в обоих случаях близки: оба облака точек частично накладываются. Совпадение зависимостей будет еще более явным, если отбросить точки, соответствующие концентрации водорода менее 30 н.мл/кг, поскольку, как правило, они характерны для работы реактора на мощности ниже номинальной.

Исследование поведения гидразина в теплоносителе АЭС при низкой температуре. Предположение о двуступенчатом (см. схему химических реакций 7) процессе разложения гидразина в режиме работы на мощности позволяет вкуче с литературными данными непротиворечиво объяснить известные факты поведения гидразина в различных системах первого контура АЭС с ВВЭР в стояночном режиме.

Экспериментально установлено, что потенциал платинового электрода в системе гидразин—нитраты/нитриты ионов определяется концентрацией растворенного водорода: при длительном радиолизе он снижается и стабилизируется на уровне $-0,45$ В н.вод.эл., соответствующем расчетному потенциалу водородного электрода, а кривая изменения потенциала в процессе радиолиза повторяет кривую изменения концентрации водорода [11]. Заметим, что эти факты являются частным проявлением общего эффекта, обнаруженного в конце 50-х годов [15, 16]: при радиолизе потенциал платинового электрода в облучаемых водных растворах определяется концентрацией в них молекулярного водорода. При имитации условий бассейна выдержки (подавление синтеза нитратов ионов гидразином в условиях радиолиза раствора аммиака при доступе воздуха) потенциал платинового электрода при вводе гидразина резко снижается (примерно до $-0,4$ — $-0,45$ В), затем стабилизируется и длительное время после разложения гидразина остается постоянным [17]. Потом он начинает расти, и одновременно наблюдается синтез нитратов и нитритов ионов. Такое изменение потенциала можно объяснить единственным способом: гидразин косвенно предотвращает их образование, разлагаясь с образованием водорода, который связывает кислород, являющийся в присутствии аммиака причиной их генерации.

Другой пример: при стояночном режиме ВВЭР-440 с корпусом без коррозионно-стойкой наплавки в теплоносителе содержится аммиак в высокой концентрации (более 100 мг/кг) и к нему возможен доступ воздуха. В этом случае конкурируют два процесса: окислительный — поступление в теплоноситель кислорода воздуха и выход радиолитического водорода вследствие массообмена на границе раздела фаз и восстановительный — генерация водорода при радиолизе аммиака. Индикатором окислительной или восстановительной среды является содержание в теплоносителе нитратов и нитритов ионов: в окислительной среде они синтезируются, восстановительной — разрушаются. Привлекая представления о конкуренции, легко объясняется известный факт синтеза в бассейне выдержки отработавшего топлива без дозировки гидразина нитратов и нитритов ионов (мощность дозы невысока и процессы выхода водорода через поверхность раздела и растворения кислорода воздуха преобладают), в реакторе они, как правило, не синтезируются, так как из-за высокой мощности дозы здесь преобладает процесс генерации водорода при радиолизе аммиака.

Из практики применения гидразина для разрушения нитратов и нитритов ионов в бассейне выдержки в стояночном режиме ВВЭР-440 с безнаплавочным корпусом известно, что существенную роль в этом процессе может играть мощность дозы излучения отработавшего топлива. При вводе гидразина в содержащий нитраты и нитриты ионов теплоноситель бассейна выдержки снижение концентрации последних идет

медленно. Если обеспечить обмен теплоносителем между бассейном выдержки и активной зоной реактора, где мощность дозы значительно выше (открыть задвижку), то их концентрация резко снижается. В данных условиях гидразин связывает нитраты и нитриты ионов тоже косвенно с выделением при радиолизе водорода, который восстанавливает их до азота. Мощность дозы в бассейне выдержки зависит от загрузки отработавшим топливом, и на разных блоках скорость связывания нитратов и нитритов ионов гидразином будет, по-видимому, различаться.

Описанные примеры показывают, что в стояночном режиме гидразин участвует в реакциях связывания нитратов и нитритов ионов преимущественно косвенно, восстанавливая их до азота продуктом своего радиолиза — водородом. Предотвращение их образования также происходит и благодаря быстро выделяющемуся при радиолизе гидразина водороду, который связывает растворенный кислород.

Заключение. Результаты расчетно-статистической обработки данных химического контроля на АЭС «Пакш» позволяют сделать вывод, что в режиме работы на мощности в теплоносителе первого контура АЭС с ВВЭР гидразин в результате радиационно-термического процесса разлагается на аммиак и азот, водород генерируется в результате последующего радиолиза аммиака. Константа скорости разложения гидразина в данных условиях приближенно оценивается $0,015 \text{ с}^{-1}$.

Разработанный пакет программ МОРАВА-Н2 позволяет удовлетворительно количественно описать поведение теплоносителя первого контура в режиме работы на мощности при эксплуатации в гидразинном водно-химическом режиме, если концентрацию гидразина в теплоносителе заменить эквивалентным количеством аммиака и азота.

Результаты анализа позволяют обоснованно предположить, что при гидразинном режиме по сравнению с аммиачным в теплоносителе будет ниже концентрация окислителей: кислорода — из-за термического связывания его гидразином (об этом свидетельствует наличие в теплоносителе гидразина хотя и малой, но детектируемой концентрации) и пероксида водорода (в отсутствие гидразина его расчетная концентрация $\sim 1,5 \text{ мг/кг}$) вследствие интенсификации разложения в присутствии гидразина. Не исключено также, что микроконцентрация гидразина в теплоносителе повлияет на форму, в которой присутствуют в теплоносителе продукты коррозии, их растворимость, состояние оксидной пленки и, таким образом, на скорость коррозии оборудования и процесс массопереноса продуктов коррозии.

Все эти предположения могут быть опровергнуты или подтверждены качественно и количественно только после анализа корреляции перечисленных параметров и реальной (не оценочной: меньше чувствительности метода анализа) концентрации гидразина в теплоносителе первого контура на действующем энергоблоке с гидразинным водно-химическим режимом или после экспериментального исследования на специализированном стенде со сходными условиями облучения, теплофизическими параметрами, отношением площади поверхности к объему, аналогичными конструкционными материалами и составом теплоносителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стырикович М.А., Мартынова О.И., Миропольский З.Л. Процессы генерации пара на электростанциях. М.: Энергия, 1969.
2. Шкроб М.С., Прохоров Ф.Г. Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1961.
3. Акользин П.А., Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водный режим паротурбинных блоков сверхкритических параметров. М.: Энергия, 1972.
4. Кот А.А., Деева З.В. Водно-химический режим мощных энергоблоков ТЭС. М.: Энергия, 1978.
5. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. М.: Иностран. лит., 1954.
6. Манькина Н.Н. Физико-химические процессы в пароводяном цикле электростанций. М.: Энергия, 1977.
7. Lefort M., Haissinsky M. Decomposition radiochimique de l'hydrazine en solution aqueuse. — J. Chim. Phys., 1956, v. 53, p. 527.
8. Коровин Н.В. Гидразин. М.: Химия, 1980.

9. Burns W., Henshaw J., Kent M., Sims H. Radiation chemistry of reactor coolants — nitrogen chemistry. Chemistry in water reactors: operating experience and new developments. 24—27/04/94. Nice, France Nuclear Society, 1994.
10. Акользин П.А., Михайлова Н.М. Применение гидразина на электростанциях. — Теплоэнергетика, 1965, № 10, с. 13—17.
11. Михайлова Т.Л. Радиационно-химическое окисление аммиака и гидразина в водных растворах. Дис. на соискание степ. канд. хим. наук. М., 1991.
12. Dewhurst H.A., Burton M. Radiolysis of aqueous solutions of hydrazine. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 77, p. 5781.
13. Архипов О.П., Бугаенко В.Л., Кабакчи С.А. МОРАВА-Н2 (МОщность — Расхолаживание — АВАрия — молекулярный водород). Программный комплекс — модель химического состояния теплоносителя в элементах первого контура реакторов ВВЭР при нормальной эксплуатации и при аварии с потерей теплоносителя. ОФАП, РНЦ «Курчатовский ин-т», № 295, 1992.
14. Архипов О.П., Бугаенко В.Л., Кабакчи С.А. Радиолит теплоносителя реакторной установки с ВВЭР-1000. Экспериментальные исследования и математическое моделирование. — Химия выс. энергий, 1995, т. 29, № 4, с. 284—288.
15. Кокоулина Д.В., Долин П.И., Фрумкин А.Н. Действие излучения на потенциал Pt-электрода в растворе серной кислоты. — В кн.: Труды Всес. сов. по радиационной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 176.
16. Dolin P.I., Kokoulina D.V., Brusentseva S.A., Kabakchi S.A. Role of molecular products formed during the irradiation of aqueous solutions in electrode processes. — In: Proc. 1962 Tihany Symp. on Radiation Chemistry. Budapest: Akademiai Kiado, 1964, p. 353.
17. Пашевич В.И., Духовенская Л.Д., Мамонтова Н.Н. О применении гидразина для обескислороживания теплоносителя I контура ВВЭР в стояночном режиме. — Теплоэнергетика, 1987, № 4, с. 31.

Поступила в Редакцию 9.10.96

УДК 549.76:621.039.543.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАВШЕГО ОКСИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ В МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Устинов О.А. (ГНЦ РФ — ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)

Основным среди способов переработки ядерного топлива является водный пурекс-процесс, заключающийся в экстракционном выделении, очистке и разделении урана и плутония из азотно-кислых растворов органическим растворителем. К недостаткам этого процесса относятся большое количество жидких отходов, радиационная нестойкость и ядерная опасность водных растворов. В настоящее время остается целесообразной разработка альтернативных способов, лишенных упомянутых недостатков. К ним относятся безводные пирохимические способы, которые включают дистилляционные (газофторидные), осадительные (химические и электрохимические), экстракционные процессы (распределение между расплавами соли и металла).

Процесс, при котором растворяется и из раствора выделяется одно и то же вещество, и есть перекристаллизация. Выбор расплавов для перекристаллизации является важным. Анализ научно-технической литературы позволил исключить хлоридные, фторидные, сульфатные, нитратные и гидроксидные расплавы в пользу молибдатных систем.

Молибдатные расплавы применяются для перекристаллизации оксидов достаточно широко. Привлечение фундаментальных сведений о тройных диаграммах состояния позволяет предположить возможность наличия в тройных системах (оксид урана, плутония — триоксид молибдена — легкоплавкий молибдат) областей кристаллизации тугоплавкого оксида при «низкой» температуре ($< 1000^\circ\text{C}$). Для разработки процесса перекристаллизации из молибдатных расплавов нами изучены: