

которая может использоваться для уточнения и расширения диапазона измерений эффективной массы ^{240}Pu .

Исследования показали возможность развития того подхода к компактным образцам плутония для разработки методик измерений и оптимизации конструкции детекторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ensslin N., Harker W., Krick M. e.a. Application Guide to Neutron Multiplicity Counting. LA-13422-M, 1998.
2. Böhnel K. The effect of multiplication on the quantitative determination of spontaneously fissioning isotopes by neutron correlation analysis. — Nucl. Sci. Engng, 1985, v. 90, p. 75—82.
3. Горбунова А.Ю., Рогожкин В.Ю. Калибровочные коэффициенты в модели суперделений метода множественности нейтронов. — Атомная энергия, 2022, т. 132, вып. 3, с. 170—174.
4. Горбунова А.Ю., Рогожкин В.Ю. Калибровка детекторов множественности нейтронов. — Там же, 2015, т. 119, вып. 3, с. 168—173.
5. Горбунова А.Ю., Рогожкин В.Ю. Применение способа калибровки детекторов множественности нейтронов по плутониевым образцам. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2020, т. 102, вып. 1, с. 49—55.
6. Leppänen J. Serpent — a Continuous-energy Monte Carlo Reactor Physics Burnup Calculation Code, User's Manual. VIT Technical Research Centre of Finland, 2015.
7. АWCC установка для определения массы ^{235}U . Методические указания, руководство по работе на установке. Материалы учебных курсов. Обнинск, 2006.
8. Bowman S., Leal L. ORIGEN-ARP: Automatic Rapid Process for Spent Fuel Depletion, Decay, and Source Term Analysis. ORNL/NUREG/CSD-2/V1/R6, 2000.
9. Научно-методическая информационная база для ядерно-технологических расчетов. URL: http://ndc.gstu.by/data_rus.html (дата обращения: 14.11.2022).

Поступила в Редакцию 20.02.24

УДК 621.039.542.44

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИКВИДУСА РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ LiF—NaF—KF , МОДЕЛИРУЮЩИХ ТОПЛИВНУЮ СОЛЬ ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА ДЛЯ ТРАНСМУТАЦИИ Np , Am , Cm

Белоногов М.Н., Волков И.А., Дырда Н.Д., Рыкованов Г.Н., Санников И.В., Санникова П.А., Фазылов Р.Р., Хмельницкий Д.В., Шелан В.А. (ФГУП «РФЯЦ — ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск)
e-mail: m.n.belonogov@vniitf.ru

При разработке жидкосолевого реактора-сжигателя ЖСР-С для трансмутации Np , Am , Cm и обосновании его характеристик важное значение имеет растворимость соединений актиноидов в расплаве топливной соли при рабочей температуре эксплуатации. Относительно низкая растворимость фторидов актиноидов в расплаве LiF—BeF_2 ~2 мол. доля, % PuF_3 при 650°C не позволяет реализовать в ЖСР-С с такой солью эффективную трансмутацию: для сжигания ~250 кг Np , Am , Cm потребуется израсходовать 550—660 кг плутония, который наряду с ураном является основным компонентом топлива энергетических реакторов [1, 2]. С повышением концентрации актиноидов в топливной соли расход плутония уменьшается и возможна реализация оптимального режима трансмутации без потребления плутония: топливо подпитки содержит только Np , Am , Cm [3]. Именно высокой растворимостью фторидов актиноидов по сравнению с LiF—BeF_2 характери-

зуются расплавы на основе эвтектики $46,5\text{LiF—}11,5\text{NaF—}42\text{KF}$, делая эту соль перспективной для использования в ЖСР-С [4]. Дополнительным преимуществом высокой растворимости является возможность эксплуатации ЖСР-С при более низкой рабочей температуре топливной соли, что снижает требования к коррозионной стойкости конструкционных материалов как реактора, так и модуля переработки.

Топливная соль ЖСР-С содержит фториды Pu , Np , Am , Cm , а также накапливающиеся при эксплуатации реактора фториды урана, продукты деления и коррозии конструкционных материалов. Условием использования топливной соли в жидкосолевом реакторе является отсутствие в ней при рабочей температуре твердой фазы в виде нерастворимого осадка соединений актиноидов. Для выполнения этого условия требуются данные о фазовой диаграмме расплава топливной соли в диапазоне возможного изменения ее состава и условий эксплуатации. С уче-

том многокомпонентности состава и высокой сложности проведения экспериментов с Np, Am, Cm выполнить такие исследования не представляется возможным. Поэтому для исследования фазового состояния топливной соли ЖСР-С в лабораторных экспериментах необходимо использовать системы, моделирующие целевые. Полученную в таких экспериментах температуру ликвидуса расплавов — минимальную температуру, при которой в расплаве отсутствует твердая фаза, с учетом некоего консерватизма, связанного с отличием исследуемых систем от целевых, предлагается использовать при выборе и обосновании состава топливной соли и условий ее эксплуатации в ЖСР-С. Цель работы — определение температуры ликвидуса расплавов на основе LiF—NaF—KF, моделирующих по составу топливную соль ЖСР-С.

Изучению растворимости фторидов актиноидов и их имитаторов в LiF—NaF—KF посвящены работы [4, 5] — в первой методом изотермического насыщения определяли растворимость в расплаве этой соли PuF₃, AmF₃, CeF₃ и NdF₃, во второй — методом дифференциального термического анализа измеряли температуру ликвидуса расплавов, содержащих имитаторы основных топливных компонентов CeF₃, NdF₃, UF₄.

В настоящей работе при выборе и обосновании модельных расплавов на основе LiF—NaF—KF ориентировались на состав топливной соли ЖСР-С, соответствующий оптимальному режиму трансмутации Np, Am, Cm без потребления плутония.

Выбор и обоснование расплавов на основе LiF—NaF—KF, моделирующих топливную соль ЖСР-С. В общем случае состав топливной соли ЖСР-С и его эволюция в процессе эксплуатации будут определяться многими факторами: размером и конфигурацией корпуса реактора и топливного контура в целом, выгоранием и временем выдержки отработавшего топлива тепловых реакторов как источника Pu, Np, Am, Cm, технологией приготовления и переработки топливной соли и др. В отсутствие конкретного проекта ЖСР-С для выбора характерного состава топливной соли моделировались разные варианты жидкосолевого реактора на основе LiF—NaF—KF при реализации в нем оптимального режима трансмутации Np, Am, Cm [6]. Варьировались характеристики реактора — объ-

ем активной зоны и топливного контура, толщина отражателя и его топливного цикла, состав отработавшего топлива ВВЭР-1000 выгоранием 15—70 МВт·сут/кг и временем выдержки 5—9 лет, периодичность переработки топливной соли, ее длительность и степень извлечения продуктов деления. Расчеты проводились с использованием программ «Арктика» с нейтронными константами ENDF-B VII.1 для решения уравнения переноса в диффузионном приближении и РИСК для решения уравнений нуклидной кинетики [7, 8]. Тепловая мощность ЖСР-С принималось равной 800 МВт, что обеспечивает трансмутацию ~250 кг Np, Am, Cm за 300 эф. сут. Такая скорость трансмутации примерно соответствует содержанию этих элементов в отработавшем топливе ВВЭР-1000, которое планируется переработать за год в ОДЦ ФГУП «ГХК» [9].

По результатам расчетов определены диапазон молярной концентрации фторидов актиноидов в расплаве 10—15%, при котором реализуется оптимальный режим трансмутации, и характерный состав актиноидов, усредненный по всем вариантам (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Характерный состав топливной соли ЖСР-С на основе LiF—NaF—KF

Параметр	U	Pu	Np	Am	Cm
Среднее содержание, мол. доля, %	9,9	48,8	14,3	18,1	8,9
Среднеквадратичное отклонение, мол. доля, %	4	1,2	1,6	1,6	4,5

При оценке концентрации в расплаве продуктов коррозии ее скорость принимали равной 30 мкм/год [10]. Для выбранной конструкции теплообменника, состоящего из 21 тыс. трубок длиной 4,9 м и диаметром 8 мм, с расходом соли 3,7 м³/с, оцененная консервативно концентрация продуктов коррозии в топливной соли составит 2,05 мол. доля, % [6]. Концентрацию продуктов деления 0,44 мол. доля, % оценили из условия их наработки ~250 кг за 300 эф. сут и полного растворения в топливной соли.

В экспериментах в качестве компонентов исследуемых модельных расплавов на основе LiF—NaF—KF использовали:

PuF₃ — основной компонент топливной соли ЖСР-С содержанием ~50% (см. табл. 1) и имитатор AmF₃, CmF₃;

UF₄ — нарабатываемый в топливной соли при эксплуатации ЖСР-С и являющийся имитатором NpF₄;

NdF₃ — имитатор фторидов продуктов деления, в составе которых преобладают лантаноиды;

NiF₂ — имитатор фторидов продуктов коррозии конструкционных материалов на основе никеля и молибдена.

Модельный состав исследовали в четырех сериях экспериментов. В первой серии расплав содержал только PuF₃ как компонент с максимальной концентрацией в топливной соли ЖСР-С. Состав актиноидов во второй серии 24UF₄ + 76PuF₃ (базовый состав) моделирует их усредненный состав. Состав фторидов актиноидов для третьей серии 34UF₄ + 66PuF₃ с изменением по отношению к базовому составу соотношением PuF₃ и UF₄ выбран для исследования чувствительности температуры ликвидуса к неопределенностям в составе топливной соли. В четвертой серии в расплав, соответствующий базовому с молярной концентрацией фторидов актиноидов 13%, добавляли NdF₃ и NiF₂ для исследования по отдельности и совместного влияния продуктов деления и коррозии конструкционных материалов на температуру ликвидуса расплава.

Эксперименты. Для очистки от кислорода и влаги соль 46,5LiF—11,5NaF—42KF обрабатывали HF. Аналитический контроль ее состава, выполненный волновым рентгенофлуоресцентным методом, методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и восстановительного плавления, показал, что содержание примесей металлов не превышает 0,009% по массе, кислорода — 0,024% по массе при погрешности не более 30%.

Фторид плутония изготавливали из металлического плутония безводным способом [11]. Гравиметрические измерения подтвердили стехиометрический состав конечного продукта с содержанием PuF₃ не менее 99,8% по массе. UF₄, NdF₃ и NiF₂ для удаления влаги и примесей подвергали вакуумной сушке. Рентгеноструктурные исследования приготовленных PuF₃, UF₄, NdF₃, NiF₂ показали отсутствие в них других соединений и фаз.

Эксперименты по определению температуры ликвидуса выполняли путем последовательного увеличения содержания добавляемого компонента в исследуемом расплаве. Расплав с

заданным содержанием компонентов нагревали в стеклоуглеродном тигле до 700 °С и выдерживали до полного растворения в течение 8 ч. Из расплава отбирали пробу, которую после затвердевания направляли на аналитический контроль состава и определение температуры ликвидуса.

Аналитический контроль U, Nd и Ni в пробах расплава проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с предварительным отделением урана, плутония и сопутствующего америция методами ионообменной и экстракционной хроматографии на смолах (СПС-SBA)—UTEVA—TEVA—TRU. Погрешность определения концентрации составила Ni ≤5%, Nd ≤5%, U ≤8%.

Для повышения достоверности аналитический контроль плутония в пробах расплава проводили двумя методами — гамма- и альфа-спектроскопическим. При гамма-спектроскопическом методе для регистрации фонового излучения ²³⁹Pu использовали гамма-спектрометр фирмы Canberra (США) с коаксиальным детектором из особо чистого германия. Активность ²³⁹Pu в пробах расплава массой 10—20 мг определяли путем математической обработки результатов измерений восьми линий γ-квантов в интервале энергии 129,3—451 кэВ с учетом поглощения в образце сферической формы. При альфа-спектроскопическом анализе после отделения плутония от америция и урана при его наличии методом ионообменной хроматографии массу плутония определяли по активности ²³⁹Pu и ²⁴⁰Pu с использованием радиоизотопного индикатора ²⁴²Pu. Погрешность обоих методов в исследуемом диапазоне концентрации плутония не превышала 8%.

Температуру ликвидуса расплава определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра фирмы NETZSCH (Германия) по точке начала изгиба кривой охлаждения, соответствующей началу кристаллизации твердой фазы (фаз). Погрешность определения температуры ликвидуса, оцененная по серии экспериментов с разным содержанием PuF₃, с учетом систематической составляющей равна ~2%. Отметим, что измеренная температура ликвидуса расплава эвтектического состава 46,5LiF—11,5NaF—42KF составила 450 ± 8 °С и согласуется с данными [12].

Температура ликвидуса $T_{\text{л}}$ расплавов на основе LiF—NaF—KF с разным содержанием PuF_3 и UF_4 приведена в табл. 2, расплавов с 13% фторидов актиноидов $76\text{PuF}_3 + 24\text{UF}_4$, содержащих NdF_3 и NiF_2 , — в табл. 3. В таблицах приведены целевой состав расплавов, содержащих PuF_3 , UF_4 , NdF_3 , NiF_2 , и результаты его аналитического контроля. Диаграмма дифференциально-сканирующей калориметрии расплава LiF—NaF—KF с разным содержанием PuF_3 показана на рисунке.

Таблица 2. Температура ликвидуса расплава LiF—NaF—KF с имитаторами фторидов актиноидов

Вариант	Концентрация, мол. доля, %, состав имитаторов	PuF_3^* , мол. доля, %	UF_4^* , мол. доля, %	$T_{\text{л}}, ^\circ\text{C}$
1	5 PuF_3	$5,0 \pm 0,3$	—	494 ± 8
2	10 PuF_3	$10,3 \pm 0,8$	—	509 ± 9
3	13 PuF_3	$12,7 \pm 0,9$	—	514 ± 9
4	15 PuF_3	$15,2 \pm 1,0$	—	533 ± 9
5	5 ($76\text{PuF}_3 + 24\text{UF}_4$)	$3,6 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	475 ± 8
6	10 ($76\text{PuF}_3 + 24\text{UF}_4$)	$7,1 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,2$	527 ± 9
7	13 ($76\text{PuF}_3 + 24\text{UF}_4$)	$9,3 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,3$	542 ± 9
8	15 ($76\text{PuF}_3 + 24\text{UF}_4$)	$10,8 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,3$	553 ± 9
9	5 ($66\text{PuF}_3 + 34\text{UF}_4$)	$3,2 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	480 ± 8
10	10 ($66\text{PuF}_3 + 34\text{UF}_4$)	$7,0 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,3$	529 ± 9
11	13 ($66\text{PuF}_3 + 34\text{UF}_4$)	$8,6 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,4$	553 ± 9
12	15 ($66\text{PuF}_3 + 34\text{UF}_4$)	$9,8 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,6$	569 ± 10

*Концентрация определена по результатам аналитического контроля.

Согласно результатам аналитического контроля концентрация всех компонентов в пробах расплавов с учетом погрешности измерения 2σ

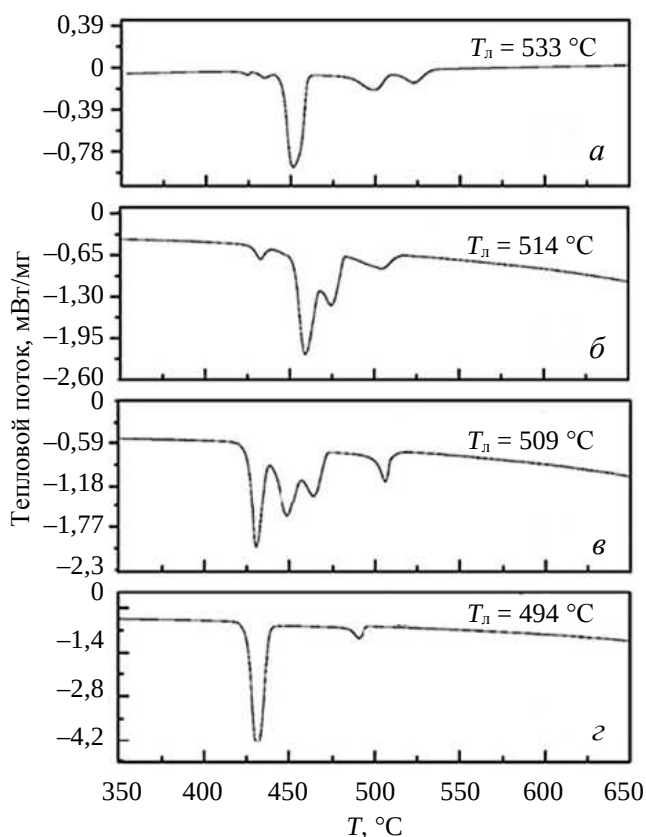


Диаграмма дифференциально-сканирующей калориметрии для LiF—NaF—KF с содержанием PuF_3 15 (а), 13 (б), 10 (в), 5 мол. доля, % (г)

соответствует заданному составу, что свидетельствует об их полном растворении и отсутствии в расплаве твердой фазы.

Для расплава на основе LiF—NaF—KF , содержащего 5—15% PuF_3 , температура ликвидуса составляет 490—540 $^\circ\text{C}$. Наличие в расплаве UF_4 до 34% в смеси с PuF_3 при суммарной концентрации актиноидов 5—13% в пределах погрешности измерений не влияет на температуру ликвидуса. При увеличении суммарной концент-

Таблица 3. Температура ликвидуса расплава на основе LiF—NaF—KF базового состава — 13% смеси $76\text{PuF}_3 + 24\text{UF}_4$ с добавлением имитаторов продуктов деления и коррозии

Вариант	Концентрация, мол. доля, %, состав имитаторов	PuF_3^* , мол. доля, %	UF_4^* , мол. доля, %	NdF_3^* , мол. доля, %	NiF_2^* , мол. доля, %	$T_{\text{л}}, ^\circ\text{C}$
1	0,44 NdF_3	$8,7 \pm 1,1$	$2,7 \pm 0,4$	$0,43 \pm 0,04$	—	539 ± 9
2	5 NdF_3	$8,4 \pm 1,0$	$2,6 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,5$	—	553 ± 9
3	2,05 NiF_2	$9,9 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,3$	—	$2,3 \pm 0,3$	567 ± 10
4	0,44 $\text{NdF}_3 + 2,05 \text{NiF}_2$	$9,6 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,3$	$0,45 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,1$	568 ± 10

*Концентрация определена по результатам аналитического контроля.

рации актиноидов до 15% температура ликвидуса возрастает до 560—580 °С.

Добавление в расплав NdF_3 в количестве 0,44 мол. доля, %, что моделирует накопление продуктов деления за 300 эф. сут работы реактора, не влияет в пределах погрешности на температуру ликвидуса. Для обнаружения эффекта дополнительно провели эксперимент, увеличив концентрацию NdF_3 до 5% (вариант 2 в табл. 3).

Более существенное влияние на температуру ликвидуса может оказывать накопление в расплаве продуктов коррозии. Добавление NiF_2 , в том числе совместно с NdF_3 в количестве ~2 мол. доля, % как основного продукта коррозии никель-молибденовых сплавов повышает температуру ликвидуса расплава на 25 ± 14 °С.

Заключение. Определена температура ликвидуса расплавов LiF—NaF—KF , содержащих PuF_3 , UF_4 , NdF_3 и NiF_2 и моделирующих по составу топливную соль жидкосолевого реактора для трансмутации Np , Am , Cm , в том числе с учетом накопления продуктов деления и коррозии. Полученные результаты показывают возможность реализации в ЖСР-С на основе соли LiF—NaF—KF эффективного режима трансмутации без потребления плутония в качестве топлива. При этом с учетом характерной для такого режима молярной концентрации фторидов актиноидов в расплаве 10—15% минимальная температура топливной соли может быть с некоторым запасом выбрана равной 580—610 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоногов М.Н., Дырда Н.Д., Рыкованов Г.Н. и др. Исследование растворимости фторида плутония в расплаве LiF—BeF_2 в обоснование жидкосолевого реактора для трансмутации Np , Am , Cm . — Атомная энергия, 2023, т. 134, вып. 1—2, с. 56—62.
2. Белоногов М.Н., Волков И.А., Модестов Д.Г. и др. Сравнительный анализ трансмутации в реакторе-сжигателе на основе солей LiF—NaF—KF и LiF—BeF_2 . — Там же, 2022, т. 132, вып. 4, с. 195—200.
3. Белоногов М.Н., Волков И.А., Модестов Д.Г. и др. Об оптимальном режиме трансмутации минорных актиноидов в жидкосолевом реакторе. — Там же, 2020, т. 128, вып. 3, с. 135—142.
4. Лизин А.А., Томилин С.В., Гневашов О.Е. и др. Растворимость PuF_3 , AmF_3 , CeF_3 , NdF_3 в расплаве LiF—NaF—KF . — Там же, 2013, т. 115, вып. 1, с. 11—16.
5. Мушников П.Н., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. и др. Исследования растворимости имитаторов фторидов ПД и ДМ в расплаве FLiNaK . Тезисы IX научного сем. «Моделирование технологий ядерного топливного цикла». Снежинск, РФЯЦ — ВНИИТФ, 2020, с. 17—18.
6. Белоногов М.Н., Волков И.А., Дырда Н.Д. и др. Расчетное обоснование постановки и результаты экспериментов по определению температуры ликвидуса расплавов на основе LiF—NaF—KF , моделирующих топливную соль жидкосолевого реактора-сжигателя минорных актиноидов: Препринт РФЯЦ — ВНИИТФ № 277, 2024.
7. Трапезников М.А., Попов И.С., Шереметьева У.Ф. Программный комплекс ЯРУС для моделирования различных режимов работы ядерных реакторов. Модуль нейтронно-физического расчета программа «Арктика»: Препринт РФЯЦ — ВНИИТФ № 246, 2015.
8. Модестов Д.Г. Программа решения задач ядерной кинетики РИСК-2014: Препринт РФЯЦ — ВНИИТФ № 243, 2014.
9. Пятый национальный доклад Российской Федерации о выполнении обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. М., 2017.
10. Половов И.Б., Абрамов А.В., Жиликов А.Ю. и др. Сплавы типа HM20 : структура, моделирование и свойства. Тезисы X научного сем. «Моделирование технологий ядерного топливного цикла». Снежинск, РФЯЦ — ВНИИТФ, 2022, с. 48.
11. Металлургия и металловедение плутония и его сплавов. Под ред. У. Уилкинсона. М.: Госатомиздат, 1962. 275 с.
12. Phase Equilibria in Molten Salt Breeder Reactor Fuels. ORNL-2896, 1961.

Поступила в Редакцию 09.04.24