На правах рукописи

Мазанников Михаил Валерьевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРИДОВ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ С АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН).

Научный руководитель: **Потапов Алексей Михайлович**
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН

Официальные оппоненты: **Волкович Владимир Анатольевич**
кандидат химических наук, доцент кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Поляков Евгений Валентинович
доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «02» декабря 2026 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=25360.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим выслать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: n.p.kulik@ihte.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, Кандидат химических наук — Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Развитие инновационной атомной энергетики в РФ до 2050 года связано с внедрением замкнутого ядерного топливного цикла на базе реакторов на быстрых нейтронах (в частности, БРЕСТ-ОД-300) и смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива [1-3]. Рост объемов отработавшего ядерного топлива во всем мире и в России требует кардинального усовершенствования существующих технологий его переработки. Внедрение пирохимического способа вместо водных технологий позволяет исключить образование жидких радиоактивных отходов, повысить производительность оборудования и создать компактные пристанционные модули переработки.

В рамках проектного направления «Прорыв» в ИВТЭ УрО РАН разрабатывается пирохимическая схема переработки нитридного облученного ядерного топлива (ОЯТ). Ее начальной стадией является высокотемпературная обработка (ВТО) нитридного ОЯТ окислительными газовыми смесями. Процесс включает последовательное проведение операций азотирования (взаимодействия мононитрида урана с азотом при повышенной температуре с образованием высших нитридов), деазотирования (разложения образовавшихся высших нитридов урана до UN), последующего окисления делящихся материалов и продуктов деления различными кислородсодержащими газовыми смесями и восстановления высших оксидов урана до UO_2, необходимого для последующих стадий переработки. В результате происходит отделение топливной матрицы от оболочек твэлов за счет диспергирования, а также удаление летучих продуктов деления из топливной композиции. Таким образом, исследование стадий ВТО является критически важным для создания единой, экологически безопасной и экономически эффективной технологии замкнутого ядерного топливного цикла.

Нитридное ОЯТ после глубокого выгорания представляет собой многокомпонентную систему, поведение которой в окислительных газовых средах определяется комплексом конкурирующих реакций. До настоящего времени физико-химические основы протекания процессов высокотемпературной обработки

оставались изученными неполно, а большинство полученных результатов носит фрагментарный характер. В связи с этим возникает необходимость системного исследования, сочетающего термодинамическое моделирование фазовых равновесий систем, имитирующих нитридное ОЯТ на всех этапах ВТО и получение экспериментальных кинетических параметров взаимодействия основного компонента нитридного ОЯТ (мононитрида урана) с газовыми средами, используемыми в процессе ВТО.

Целью диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей азотирования, деазотирования, окисления и восстановления систем актинидов и лантанидов, моделирующих состав нитридного ОЯТ.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Выполнено термодинамическое моделирование вещественного и фазового составов систем актинидов, лантанидов и других элементов, имитирующих нитридное ОЯТ на всех стадиях его высокотемпературной обработки: азотировании, деазотировании, окислении и восстановлении до диоксида урана (UO_2).

2. Экспериментально определены кинетические параметры всех операций ВТО в зависимости от степени дисперсности порошка мононитрида урана и парциального давления кислорода. Определены температуры начала окисления, скорости и общее время реакций. Идентифицирован фазовый состав образующихся продуктов. Предложен механизм протекающих реакций.

3. Результаты термодинамического моделирования верифицированы в экспериментах по высокотемпературной обработке облученного ядерного топлива.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Впервые методом термодинамического моделирования определены равновесные вещественный и фазовый составы многокомпонентной системы актинидов, лантанидов и других элементов имитирующей нитридное облученное ядерное топливо, включающей 43 химических элемента. Установлено поведение основных компонентов модельного ОЯТ и продуктов деления на всех стадиях его высокотемпературной обработки.

2. Экспериментально определены кинетические параметры и предложены модели, описывающие гетерогенное взаимодействие мононитрида урана с азотом и кислородом в широком интервале температур. Впервые установлена зависимость температуры начала окисления мононитрида урана от дисперсности исходного порошка.

3. На основе сопоставления экспериментальных данных о вещественном и фазовом составах продуктов после каждой стадии высокотемпературной обработки мононитрида урана с результатами термодинамического моделирования обоснован и установлен механизм всех стадий протекающих реакций.

Практическая значимость работы

Полученные расчетные вещественные и фазовые составы системы актинидов, лантанидов и др. элементов, имитирующей нитридное ОЯТ необходимы для разработки способа переработки нитридного ОЯТ, т.к. экспериментальное установление состава затруднено вследствие высокой радиоактивности топливной композиции.

Установленные макрокинетические параметры взаимодействия мононитрида урана с газами (скорости превращения, константы скоростей реакций и время полной конверсии образцов) и зависимости температуры начала реакций от дисперсности порошка нужны для проектирования и оптимизации технологических режимов работы аппаратов высокотемпературной обработки СНУП ОЯТ.

Экспериментальная верификация разработанного процесса высокотемпературной обработки на облученном нитридном ядерном топливе реактора БН-600 подтвердила эффективность предложенных режимов для перевода актинидов и продуктов деления в оксидную форму и их полного отделения от стальных оболочек твэлов.

Методология и методы исследования

Методология работы базируется на сочетании термодинамического моделирования и его последующей экспериментальной верификации. Метод термодинамического моделирования, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса (ПК HSC Chemistry 9.9), использовался для определения

вещественных составов СНУП ОЯТ на всех этапах высокотемпературной обработки. Метод синхронного термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия Netzsch STA) использовался для определения кинетических параметров процессов высокотемпературной обработки (температур начала реакций, времени полной конверсии и скоростей превращения) образцов мононитрида урана в зависимости от их дисперсности и парциального давления газа-окислителя. Метод масс-спектрометрии отходящих газов (QMS Aëolos) использовался для идентификации образующихся газообразных продуктов реакций, а твердооксидный сенсор активности кислорода – для контроля концентрации кислорода в отходящих газах. Метод рентгенофазового анализа (Rigaku MiniFlex600, полнопрофильный анализ Ритвельда) использовался для идентификации фазового состава продуктов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты термодинамического моделирования реакций азотирования, деазотирования, окисления и восстановления систем актинидов, лантанидов и других элементов, имитирующих нитридное облученное ядерное топливо. Результаты оценки недостающих термодинамических данных. Самосогласованность термодинамических данных.

2. Результаты термодинамического моделирования вещественного и фазового составов многокомпонентных систем актинидов, лантанидов и других элементов, имитирующих нитридное ОЯТ (43 химических элемента) на всех стадиях высокотемпературной обработки.

3. Закономерности изменения вещественного и фазового составов многокомпонентной системы актинидов, лантанидов и др. элементов, имитирующей нитридное ОЯТ при последовательном взаимодействии с газовыми средами на стадиях высокотемпературной обработки.

4. Кинетические параметры взаимодействия мононитрида урана с азотом и кислородом при повышенных температурах, а также зависимость температуры начала окисления от крупности исходного порошка.

5. Механизмы реакций азотирования, деазотирования и окисления мононитрида урана.

6. Экспериментальное подтверждение применимости выбранных режимов высокотемпературной обработки на образцах нитридного топлива, облученного в реакторе БН-600, обеспечивающих отделение топливной композиции от стальных оболочек твэлов и перевод нитридов актинидов в оксиды.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов обусловлена применением современных верифицированных программных комплексов для моделирования многокомпонентных систем и аттестованной самосогласованной базы данных. Выводы также подтверждаются результатами экспериментальных исследований, выполненных на сертифицированном и поверенном оборудовании (с применением методов совмещенного термического и рентгенофазового анализа) на основе фундаментальных законов физической химии.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, планировании и проведении экспериментальных работ и обработке результатов измерений. Постановка задач исследования, обсуждение и интерпретация полученных термодинамических и кинетических данных выполнены совместно с научным руководителем д.т.н. А. М. Потаповым.

Термогравиметрические исследования проведены совместно с Тарутиным А.П. и Корзун И.В. Рентгенофазовый анализ выполнен совместно с Мушниковым П.Н. и Каримовым К.Р. Экспериментальные работы с облученным ядерным топливом были выполнены на площадке АО «ГНЦ НИИАР» сотрудниками организации при непосредственном участии и в присутствии автора.

Апробация работы

Основные результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: научный семинар «Цифровизация научных исследований и

технологий» (г. Заречный, 2019); международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, 2020), 11-й Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии (г. Москва, 2020); научный семинар «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (г. Снежинск, 2020, 2022 и 2023), научный семинар «Разработка технологий и оборудования для пирохимической переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах» (г. Екатеринбург, 2020); XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 2020); всероссийский семинар (конференция) «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (г. Нальчик, 2022 и 2024); научно-технический семинар «Пирохимия в аспекте переработки ОЯТ» (г. Северск и г. Томск, 2022, 2023 и 2025); XIX российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленный и твёрдых электролитов» (г. Екатеринбург, 2023); «Реакторные материалы атомной энергетики» (г. Екатеринбург, 2023); всероссийская научно-практическая конференция «Новая технологическая платформа атомной энергетики» (г. Северск, 2024); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024); XI Российская конференция «Радиохимия-2025» (г. Красноярск, 2025).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 19 научных публикациях, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, 11 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях и 3 патентах на изобретение.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка обозначений и сокращений, списка используемой литературы и трех приложений. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включает 28 таблиц и 54 рисунка. Библиографический список содержит 99 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы; сформулированы цель и задачи исследования; определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту; обозначен личный вклад автора и дана информация об апробации работы.

В первой главе приведено детальное методическое обоснование выбранных методов исследования взаимодействия азот- и кислородсодержащих газовых сред с мононитридом урана. Описано использование герметичных лабораторных перчаточных боксов с контролируемой инертной атмосферой аргона для пробоподготовки и работы с пирофорными порошками нитридов урана.

Описаны устройство и возможности синхронных термоанализаторов серии Netzsch STA (модификации 449 C, F3 и F5 Jupiter), совмещенных с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos для одновременного проведения термогравиметрического, дифференциального термического анализа и идентификации состава отходящих газов. Изложена методика контроля парциального давления и активности кислорода непосредственно на выходе из реакционной зоны с помощью твердооксидного сенсора активности кислорода на основе диоксида циркония.

Представлены методики качественного и количественного определения фазового состава исходных веществ и продуктов их высокотемпературной обработки методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с применением герметичных кювет. Описано применение метода восстановительного плавления в токе гелия на газоанализаторе «МЕТАВАК-АК» для аналитического контроля содержания примесей азота и кислорода в образцах.

Во второй главе приведены результаты термодинамического моделирования вещественного и фазового составов системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо с выгоранием ~10 % тяжелых атомов после одного года выдержки во внереакторном хранилище.

Описаны математическая модель, допущения и алгоритмы программного комплекса HSC Chemistry 9.9, использующего метод минимизации свободной энергии Гиббса для установления равновесия в замкнутых системах. Изложен подход к оценке термодинамических функций недостающих соединений и выполнена интерполяционная оценка стандартных энтальпий образования, абсолютных энтропий и изобарных теплоемкостей мононитридов минорных актинидов (AmN, CmN) и редкоземельных элементов (DyN, PmN). Представлены результаты проверки самосогласованности оцененных величин на основе их корреляционных зависимостей от обратного ионного радиуса катионов.

Рассчитаны вещественные составы многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ при температурах 800, 900 и 1000 °С, включающей 43 ключевых химических элемента. С использованием полуэмпирических критериев растворимости Бенедикта произведена оценка фазового состава системы, имитирующей нитридное ОЯТ. Установлены границы существования и состав многокомпонентного твердого раствора замещения со структурой типа NaCl на основе смешанной нитридной матрицы $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ содержащей продукты деления, а также описаны самостоятельные фазы высших нитридов урана (U_2N_3, UN_2), индивидуальных благородных металлов, интерметаллидов и др.

Обобщенный расчетный фазовый состав системы, имитирующей нитридное ОЯТ после одного года выдержки, представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетный фазовый состав системы, имитирующей нитридное ОЯТ с выгоранием ~10 % тяжелых атомов после 1 года выдержки при температуре 900 °С

Наименование фазы	Основные компоненты фазы	Массовая доля фазы, %
Основная нитридная фаза	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$, UN, PuN, ZrN, NdN, LaN, AmN, CmN и др.	89,8
Высшие нитриды урана	Твердый раствор в интервале составов U_2N_3 - UN_2	5,10
Газовая фаза	Xe, Kr, Cs, Rb, Cd	1,84
Металлическая фаза благородных металлов	Mo, Ru, Rh, Tc, Ag, Pd	1,75
Интерметаллические соединения	$NdPd_3$, $CePd_3$, URh_3, URu_3, UPd_3	0,67

Продолжение таблицы 1

Другие фазы ПД	Теллуриды, селениды, бромиды и др	0,84
Итого:		100,00

Третья глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию физико-химических основ процессов азотирования мононитрида урана и последующего деазотирования (термического разложения) образующихся высших нитридов урана. Приведен обзор литературных данных по фазовым равновесиям и термодинамической стабильности индивидуальных соединений в системе (U-N).

Методом термодинамического моделирования рассчитаны вещественные составы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после процессов азотирования (800 °C) и деазотирования (1200 °C). Установлено, что при азотировании мононитрид урана образует твердый раствор высших нитридов (U_2N_3 и $UN_{1.73}$), в то время как плутоний и минорные актиниды не взаимодействуют с азотом и остаются в виде мононитридов (PuN, NpN, AmN, CmN).

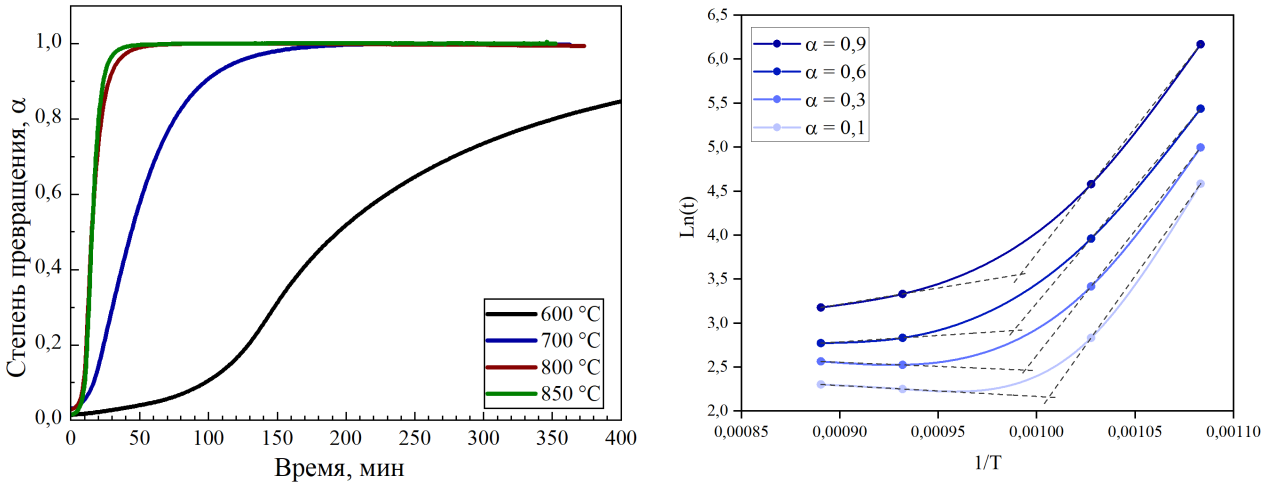
Рассчитаны количественные параметры удаления летучих продуктов деления в газовую фазу: газы Xe, Kr, He, а также элементы Rb, Cd, Br удаляются на 100 мас. %. Степень возгонки цезия составляет 94,6 мас. % при 800 °C и достигает 100 мас. % на стадии деазотирования при 1200 °C, преимущественно в виде газообразного CsI. Выход йода в газовую фазу составляет 100 мас. %.

Экспериментальное исследование кинетики процесса азотирования компактных прессованных образцов UN (плотностью 11,3 г/см^3, 79 % от теоретической) проводили методами синхронного термического анализа (ТГ/ДТГ) в изотермических условиях в диапазоне температур 600–850 °C.

Обнаружен эффект самопроизвольного диспергирования таблетированных образцов UN, который обусловлен локальными внутренними напряжениями, вызванными увеличением мольного объема на ~31 % при фазовом переходе UN (ГЦК) → α-U_2N_3 (ОЦК). Кинетические кривые превращения представлены на рисунке 1 (а).

Рентгенофазовый анализ продуктов азотирования при 850 °C подтвердил полноту превращения и зафиксировал смесь кубической модификации α-U_2N_3 (параметр решетки a = 10,65175 ± 0,00005 Å) в количестве 97,7 мас. % и фазы UN_2 (a = 5,47621 ± 0,00031 Å) в количестве 2,3 мас. %.

На основании безмодельного изоконверсионного метода Фридмана установлена смена лимитирующего механизма реакции азотирования в зависимости от температуры процесса. Зависимости логарифма времени реакции от обратной температуры при фиксированных степенях превращения приведены на рисунке 1, б. В низкотемпературной области (600–700 °C) процесс протекает в кинетическом режиме с постоянным энергетическим барьером, кажущаяся энергия активации составляет E_a = 239 ± 23 кДж/моль. При повышенных температурах (800–850) °C реакция переходит в диффузионный режим: на начальных стадиях α = 0,1–0,3 кажущаяся энергия активации формально отрицательная, а при глубоких степенях превращения α = 0,6–0,9 реакция лимитируется транспортом азота сквозь слой образующихся продуктов с ростом E_a от 12 до 30 кДж/моль.



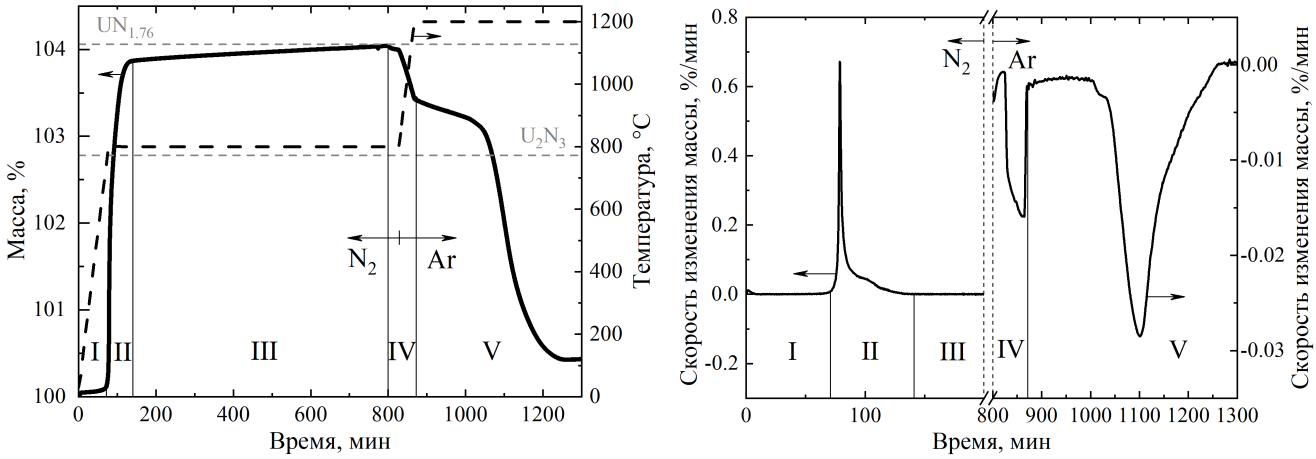
а) б)

Рисунок 1 – Кинетические кривые азотирования мононитрида урана при различных температурах (а) и зависимости логарифма времени реакции от обратной температуры при фиксированных степенях превращения (б)

В рамках главы также исследованы закономерности термического разложения (деазотирования) высших нитридов урана до мононитридной фазы в токе аргона.

Цикл высокотемпературной обработки UN, включающий последовательные стадии азотирования и деазотирования, приведен на рисунке 2, а. Соответствующая

ему зависимость скорости изменения массы образца на различных этапах процесса (стадии I–V), фиксирующая экстремумы скоростей при поглощении азота и разложении высших нитридов урана, представлена на рисунке 2, б.



а) б)

Рисунок 2 – Зависимость массы и температуры от времени в ходе цикла азотирования и деазотирования мононитрида урана (а) и кривые скорости изменения массы образца на соответствующих стадиях процесса (б)

Установлен двухстадийный ступенчатый характер разложения: первая стадия связана с быстрой десорбцией избыточного азота из твердого раствора высших нитридов урана α-U_2N_{3+x} с образованием полуторного нитрида урана состава $UN_{1.5}$; вторая стадия лимитируется структурной перестройкой ОЦК решетки стабильного α-U_2N_3 в ГЦК структуру UN.

РФА конечного продукта подтвердил образование фазы UN и примесной фазы UO_2 (6,02 мас. % за счет поглощения следового кислорода из потока газа). Рефлексы высших нитридов урана полностью отсутствуют.

Разработанный подход на основе циклического азотирования-деазотирования позволяет реализовать бесконтактное отделение топливной матрицы СНУП ОЯТ от фрагментов оболочек твэлов с одновременным удалением летучих продуктов деления, таких как ксенон (Xe), криптон (Kr), рубидий (Rb), кадмий (Cd), цезий (Cs), иод (I), бром (Br), гелий (He), стронций (Sr) и водород, имитирующий тритий (H).

В четвертой главе приведены результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования макрокинетики процессов окисления мононитрида урана и облученного нитридного ядерного топлива газовыми смесями различного состава.

Методом термодинамического моделирования при 500 °C установлено, что процесс окисления UN протекает через последовательное формирование высших нитридных фаз U_2N_3, $UN_{1.55}$, $UN_{1.59}$, $UN_{1.73}$, UN_2. В избытке кислорода конечными продуктами окисления системы, имитирующей нитридное ОЯТ являются высший оксид урана UO_3, уранат бария $BaUO_4$ и диоксиды актинидов PuO_2, NpO_2, AmO_2, CmO_2. Редкоземельные элементы находятся в виде оксидов (La_2O_3, CeO_2, Nd_2O_3, Y_2O_3 и др.) а также сложных молибдатов $Nd_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$ и теллуридов $Pr_2(TeO_3)_3$.

Методом ТГ/ДСК и экстраполяцией на нулевую скорость нагрева определена температура начала взаимодействия плотного UN с кислородом, составившая 371 ± 4 °C. Измеренный тепловой эффект окисления составляет 811–891 кДж/моль, что согласуется с расчетными энтальпиями реакций. Установлена зависимость температуры начала окисления UN от крупности порошка. Уменьшение размера частиц порошка UN с 500 мкм до 50 мкм смещает температуру начала взаимодействия с кислородом с 387 ± 1 до 296 ± 14 °C (рисунок 3).

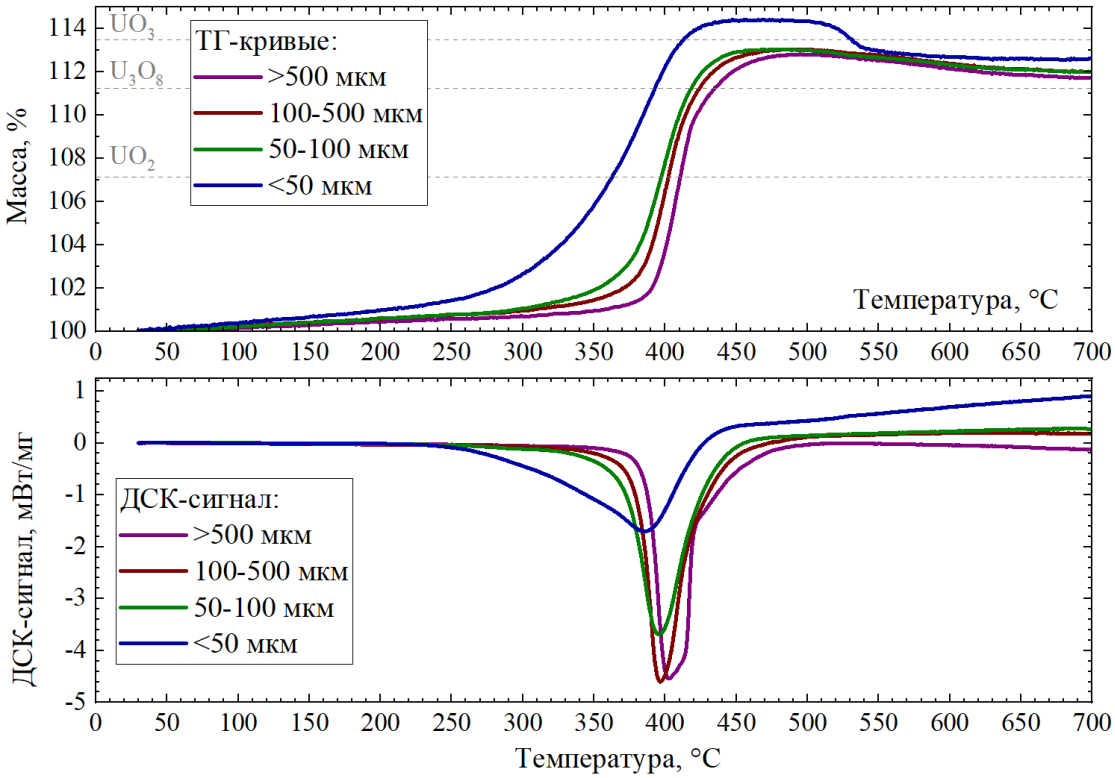
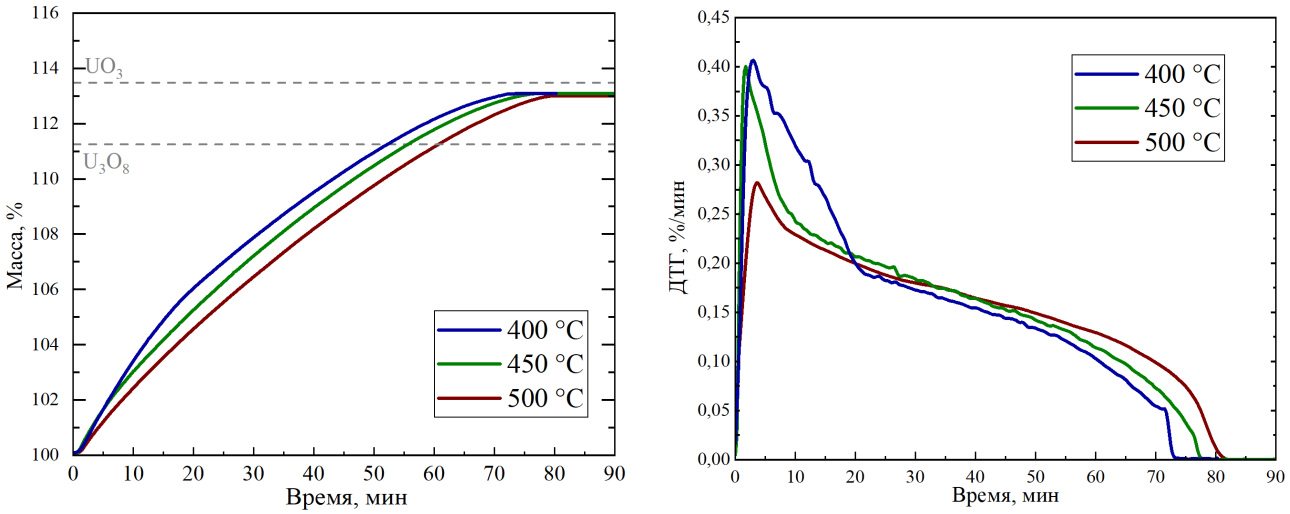


Рисунок 3 – Зависимости изменения массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) от температуры при окислении различных фракций мононитрида урана

В изотермических условиях (400–500 °C) обнаружен эффект замедления скорости реакции при увеличении температуры процесса. Так, время полной конверсии UN увеличивается с 72 до 82 минут, а величина локального перегрева образца снижается с +19 до +12 °C. На рисунке 4, а приведены экспериментальные ТГ-кривые, отражающие изменение массы во времени, а соответствующие дифференциальные зависимости, описывающие изменение мгновенной скорости процесса, представлены на рисунке 4, б.



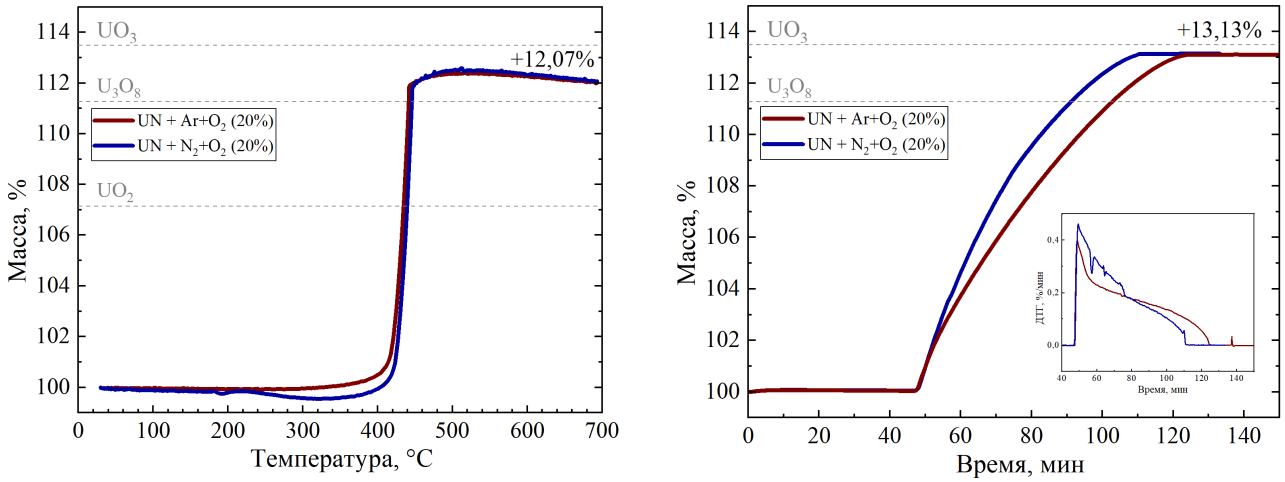
а) б)

Рисунок 4 – Кинетические кривые изотермического окисления мононитрида урана аргонокислородной смесью (20 об. % O_2) при температурах 400, 450 и 500 °C: а – изменение массы образцов (ТГ); б – скорость изменения массы (ДТГ)

Причиной этого эффекта является локальный перегрев, приводящий к формированию и спеканию плотного оксидного слоя, препятствующего массопереносу окислителя вглубь образца. Таким образом, было показано, что в данных условиях процесс лимитируется не энергетическим барьером химического взаимодействия, а скоростью диффузии кислорода через непрерывно нарастающий оксидный слой.

Для снижения влияния локального перегрева на скорость процесса было изучено окисление UN, имитирующего нитридное ОЯТ азотнокислородной смесью, содержащей 20 об. % кислорода. Было установлено, что при переходе на азотнокислородную смесь максимальная скорость процесса увеличилась на 18 %, а общее время реакции сократилось на 14 минут (17 %). Одной из причин таких результатов является более высокая теплопроводность молекулярного азота,

которая обеспечивает эффективный отвод выделяющегося тепла в начале интенсивного взаимодействия, что минимизирует локальный перегрев и предотвращает спекание оксидной пленки на поверхности образца, блокирующей доступ окислителя к непрореагировавшему нитриду.



а) б)

Рисунок 5 – Сравнительные кинетические кривые окисления мононитрида урана в аргоно- и азотнокислородных смесях (20 об. % O_2: а – неизотермический режим (ТГ); б – изотермический режим при 450 °С (ТГ, на вставке – ДТГ)

Концентрацию кислорода в отходящих газах анализировали с использованием электрохимического сенсора активности кислорода на основе оксида циркония. На рисунке 6 представлен график зависимости концентрации кислорода в составе отходящих газов при окислении UN аргонокислородной смесью, содержащей 20 об. % кислорода при 500 °С от времени. В момент подачи окислителя в аппарат (63 минута) концентрация кислорода на выходе не достигает номинального значения, а скачкообразно увеличивается до 16 об. %, после чего следует затяжной рост до исходных 20 об. %.

Такой характер зависимости кислорода на выходе отражает интенсивное поглощение части кислорода в зоне реакции, в то время как остальной объем газового потока проходит через ячейку без взаимодействия. После достижения 20 об. % на кривой датчика регистрируется плато, которое характеризует окончание процесса окисления.

Площадь под полученной кривой позволяет оценить количество поглощенного кислорода навеской в ходе реакции. Таким образом сенсор

активности кислорода может применяться в качестве эффективного инструмента для онлайн-мониторинга и определения окончания процесса окисления UN.

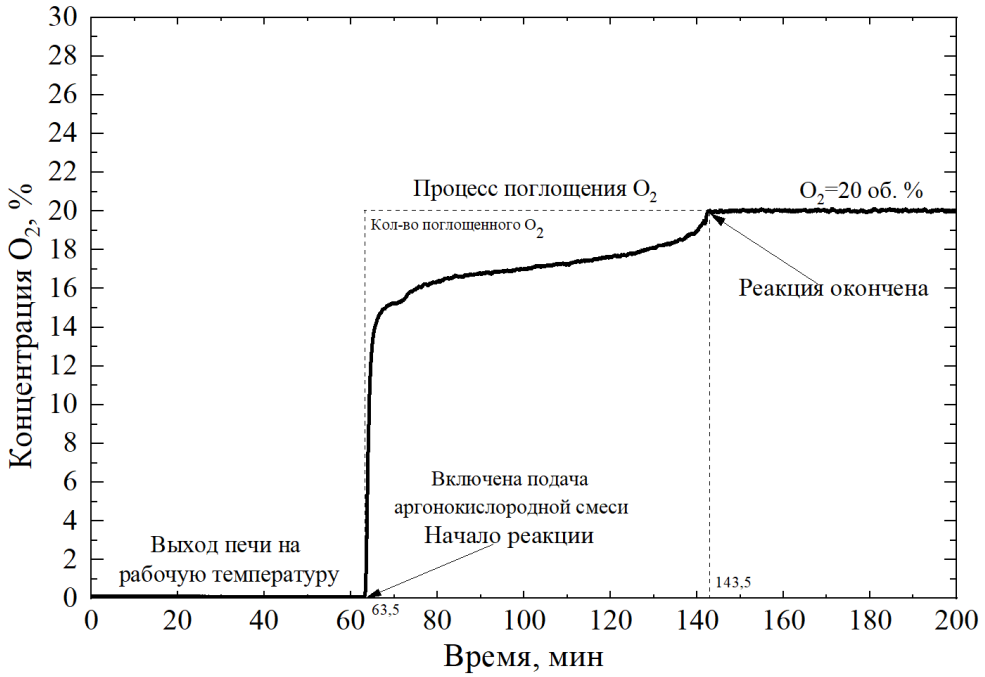


Рисунок 6 – Зависимость концентрации кислорода в отходящих газах от времени при изотермическом окислении мононитрида урана аргонокислородной смесью (20 об. %)

Методом масс-спектрометрического анализа отходящих газов установлено образование примеси оксидов азота (NO, NO_2) за счет частичного взаимодействия, выделяющегося в ходе окисления UN азота с кислородом, что необходимо учитывать при проектировании систем газоочистки.

Экспериментальная апробация разработанных режимов высокотемпературной обработки на образцах нитридного ядерного топлива, облученного в реакторе БН-600 (выгорание 6,8 % тяжелых атомов), подтвердила высокую эффективность отделения топливной композиции от оболочек твэлов за счет термического разрушения матрицы в циклах азотирования-деазотирования.

Доля извлечённых из топливной композиции нуклидов цезия составила менее 7 %. При этом большая часть от указанного извлечённого количества удалена на стадии деазотирования, а наиболее вероятным путем миграции цезия является образование летучих иодидов (CsI). Установлена высокая эффективность очистки

топливной матрицы от газообразных продуктов деления: степень удаления трития (^{3}H) составила 94,2 мас. %, а радиоуглерода (^{14}C) – 89,9 мас. %.

Суммарный унос изотопов рутения из топлива составил 87,4 мас. %, при этом 70,2 % локализуется на внутренних элементах установки, а 8,1 мас. % найдены в первой охлаждаемой ловушке.

Остаточное содержание изотопов плутония и америция на стальных оболочках твэлов составляет 1,2–1,3 мас. % от исходного количества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы решена важная научно-практическая задача, заключающаяся в установлении фундаментальных физико-химических и макрокинетических закономерностей взаимодействия мононитрида урана и нитридного ядерного топлива с азот- и кислородсодержащими газовыми средами. На основании полученных результатов сформулированы следующие основные выводы:

1. Впервые проведено комплексное термодинамическое моделирование вещественного и фазового составов многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное уран-плутониевое ядерное топливо на всех стадиях высокотемпературной обработки. Расчетная модель включает в себя 43 химических элемента (актиниды, лантаниды и другие продукты деления). Произведена оценка термодинамических функций для мононитридов америция, кюрия и других продуктов деления, ранее отсутствовавших в базе данных программного комплекса HSC Chemistry 9.9. Полученные данные были интегрированы в расчетную модель.

2. Экспериментально определены макрокинетические параметры и предложен механизм основных операций высокотемпературной обработки мононитрида урана, выступающего в роли имитатора топливной матрицы ОЯТ. Установлено, что азотирование компактных прессованных образцов UN приводит к их полному диспергированию. Процесс протекает в результате химического превращения мононитрида урана, имеющего гранецентрированную кубическую структуру (ГЦК, тип NaCl), в полуторный нитрид U_2N_3 с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК, тип Mn_2O_3), что сопровождается увеличением

мольного объема матрицы на 31 % и возникновением локальных внутренних напряжений.

Показано, что последующее термическое разложение высших нитридов урана в инертной среде (деазотирование) при температуре 1200 °C обеспечивает полный обратный переход фазы UN_x к исходной мононитридной структуре с соотношением N/U = 1,0.

3. Количественно описаны закономерности трёх стадий окисления мононитрида урана в интервале температур 400–500 °C и впервые обнаружен эффект замедления скорости реакции на начальной стадии окисления UN при повышении температуры процесса. Причиной этого эффекта является локальный перегрев, приводящий к формированию и спеканию плотного оксидного слоя, препятствующего массопереносу окислителя вглубь образца.

4. Методом масс-спектрометрического анализа отходящих газов установлено образование примеси оксидов азота (NO, NO_2) за счет частичного взаимодействия, выделяющегося в ходе окисления UN азота с кислородом, что необходимо учитывать при проектировании технологических систем газоочистки.

5. Показана эффективность применения азотнокислородных газовых смесей взамен аргонокислородных в качестве окислителя. Повышенная теплопроводность молекулярного азота обеспечивает эффективный отвод тепла из реакционной зоны, что минимизирует спекание образующегося оксидного слоя и сокращает время полной конверсии образца. Методом рентгенофазового анализа доказана идентичность фазового состава оксидов, формирующихся при окислении образцов UN в обеих газовых средах.

6. Впервые экспериментально подтверждена применимость разработанных режимов высокотемпературной обработки на образцах облученного нитридного ядерного топлива. Установлено, что разрушение матрицы в циклах азотирования-деазотирования обеспечивает эффективное отделение топливной композиции от стальных оболочек тепловыделяющего элемента с локализацией порошка ОЯТ в виде конгломератов.

7. Для дальнейшего совершенствования пирохимической схемы переработки ОЯТ рекомендуется рассмотреть подход с окислением ОЯТ на первом этапе с использованием азот- или аргонокислородных смесей, а также влажного аргона или воздуха.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2050 года: распоряжение Правительства Российской Федерации от 12 апреля 2025 г. № 908-р // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: pravo.gov.ru/document/0001202504140013.

2. Адамов, Е. О. Структура и параметры двухкомпонентной ядерной энергетики при переходе к замыканию ядерного топливного цикла / Е. О. Адамов, А. А. Каширский, Е. В. Муравьев, Д. А. Толстоухов // Известия Российской академии наук. Энергетика. – 2016. – № 5. – С. 14–32.

3. Адамов, Е. О. Проект «ПРОРЫВ» – технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики / Е. О. Адамов, Р. М. Алексахин, Л. А. Большов [и др.] // Известия Российской академии наук. Энергетика. – 2015. – № 1. – С. 5–13.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи:

1. Potapov, A. M. Theoretical Foundations of the Nitriding–Denitriding of Nitride Spent Nuclear Fuel / A. M. Potapov, M. V. Mazannikov, Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2024. – Vol. 2024, No. 4. – P. 924–929.

2. Mazannikov, M. V. Kinetic Studies of the Nitriding–Denitriding of Uranium Mononitride / M. V. Mazannikov, A. M. Potapov, Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2024. – Vol. 2024, No. 4. – P. 930–940.

3. Mazannikov, M. V. Oxidation of Uranium Mononitride by ($Ar + O_2$) Mixtures. Thermodynamic Modeling and Kinetics / M. V. Mazannikov, A. M. Potapov, Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2025. – Vol. 2025, No. 1. – P. 10–19.

4. High-Temperature Treatment of Mixed Uranium–Plutonium Nitride Spent Nuclear Fuel / V. N. Momotov, D. E. Tikhonova, A. O. Makarov, M. V. Mazannikov, A. M. Potapov, Yu. P. Zaikov // Radiochemistry. — 2025. — Vol. 67, No. 6. — P. 712–720.

5. Potapov, A. M. High-Temperature Processing of Spent Fuel. Theoretical Foundations. Part I / A. M. Potapov, M. V. Mazannikov, Yu. P. Zaikov // Electrochemical Materials and Technologies. – 2024. – Vol. 5, No. 1. – P. 20265065.

Патенты:

1. Пат. 2775563 C1 Российская Федерация, МПК G21C 19/33. Способ окислительной обработки отработавшего нитридного ядерного топлива: № 2021138392: заявл. 21.12.2021: опубл. 04.07.2022 / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, А. И. Вылков, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом». – 12 с.

2. Пат. 2775564 C1 Российская Федерация, МПК G21C 19/33. Способ высокотемпературной обработки отработавшего нитридного ядерного топлива: № 2021138393: заявл. 21.12.2021: опубл. 04.07.2022 / А.Е. Дедюхин, М. В. Мазанников, А. М. Потапов, А. И. Вылков, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом». – 14 с.

3. Пат. 2732721 C1 Российская Федерация, МПК G21C 19/33. Способ отделения нитридного ядерного топлива от оболочки фрагментов тепловыделяющих элементов: № 2020111762: заявл. 23.03.2020: опубл. 22.09.2020 / А. Г. Осипенко, С. В. Абрамов, В. И. Воронин, А. М. Потапов, М. В. Мазанников, В. Н. Момотов; заявитель и патентообладатель АО «ГНЦ НИИАР».

Тезисы:

1. Термогравиметрическое изучение процесса азотирования мононитрида урана / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, А. И. Вылков, Ю. П. Зайков // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник научных трудов (Нальчик, 21-25 сентября 2020 г.). – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2020. – С. 217-221.

2. Мазанников, М. В. Оценка вещественного состава отработавшего нитридного ядерного топлива / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, Ю. П. Зайков //

Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов : сборник научных трудов XVIII Российской конференции (с международным участием), Нальчик, 21–25 сентября 2020 г. / отв. ред. О. Р. Рахманова. – Нальчик: Издательский дом «Ажур», 2020. – С. 215–217.

3. Мазанников, М. В. Взаимодействие UN с азотом при повышенных температурах: термодинамическое моделирование и экспериментальные данные / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, Ю. П. Зайков // Инновационные материалы и технологии – 2020 : материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09–10 января 2020 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 417–420.

4. Мазанников, М. В. Высокотемпературная обработка смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, А. И. Вылков // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова), Нальчик, 18–22 сентября 2022 г. / КБГУ им. Х. М. Бербекова, ИВТЭ УрО РАН. – Нальчик: Издательский дом «Ажур», 2022. – С. 84–86.

5. Потапов, А. М. Первые стадии переработки нитридного отработавшего ядерного топлива / А. М. Потапов, М. В. Мазанников, Ю. П. Зайков // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 г. – Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2023. – С. 123–126.

6. Мазанников, М. В. Оценка фазового состава нитридного отработавшего ядерного топлива / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, Ю. П. Зайков // Пирохимия в аспекте переработки ОЯТ: материалы конференции, Северск, 05–06 апреля 2023 г. — Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2023. – С. 16–17.

7. Потапов, А. М. Высокотемпературная обработка ОЯТ / А. М. Потапов, М. В. Мазанников, Ю. П. Зайков // Пирохимия в аспекте переработки ОЯТ: сборник

тезисов докладов Отраслевого научно-технического семинара (Северск, 05–06 апреля 2023 г.). – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. – С. 26–27.

8. Высокотемпературная обработка нитридного отработавшего ядерного топлива / А. М. Потапов, М. В. Мазанников, А. А. Самсонов [и др.] // ХимРеактор-25: сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам, Тюмень, 08–13 октября 2023 г. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2023. – С. 102–103.

9. Окисление мононитрида урана аргонокислородными смесями / М. В. Мазанников, А. М. Потапов, И. В. Корзун [и др.] // Новая технологическая платформа атомной энергетики: тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 75-летию со дня основания Сибирского химического комбината, Северск, 23–25 апреля 2024 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2024. – С. 112–113.

10. Высокотемпературная обработка смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива / В. Н. Момотов, Д. Е. Тихонова, А. Ю. Волков, А. О. Макаров, М. В. Мазанников, А. М. Потапов, Ю. П. Зайков // Радиохимия-2025 : сборник тезисов, Красноярск, 13–17 октября 2025 г. – Красноярск : ИХХТ СО РАН, 2025. – С. 129.

11. Потапов, А. М. Окисление нитридного отработавшего ядерного топлива различными газовыми смесями / А. М. Потапов, М. В. Мазанников, Ю. П. Зайков // Первый Всероссийский съезд по высокотемпературной электрохимии : сборник тезисов докладов, Екатеринбург, 01–03 июля 2026 г. – Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2026. – С. 45–46.