ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРО РАН

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, доцент
Потапов Алексей Михайлович

Екатеринбург – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1. ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 13
1.1 Лабораторные боксы с инертной атмосферой 13
1.2 Материалы 13
1.3 Основные методы исследования 15
1.3.1 Синхронный термический анализ 15
1.3.2 Контроль концентрации кислорода в составе отходящих газов 17
1.3.3 Рентгенофазовый анализ 20
1.3.4 Метод восстановительного плавления 20
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 21
2.1 Программный комплекс HSC Chemistry 21
2.2 Оценка недостающих термодинамических данных и их самосогласованности 22
2.3 Результаты моделирования 25
2.3.1 Элементный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо 26
2.3.2 Вещественный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо 27
2.3.3 Фазовый состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо 30
2.4 Выводы по главе 2 36
3. АЗОТИРОВАНИЕ И ДЕАЗОТИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ НИТРИДОВ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ 37
3.1 Азотирование системы, имитирующей нитридное ядерное топливо 37
3.1.1 Литературный обзор 37
3.1.2 Расчетный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после азотирования 40
3.1.3 Кинетика азотирования мононитрида урана 43
3.2 Деазотирование системы, имитирующей нитридное ядерное топливо 54
3.2.1 Литературный обзор 54
3.2.2 Термическое разложение высших нитридов урана 56
3.2.3 Расчетный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после деазотирования 57
3.2.4 Кинетика деазотирования мононитрида урана 60

3.3 Выводы по главе 3 64
4. ОКИСЛЕНИЕ СИСТЕМЫ НИТРИДОВ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ РАЗЛИЧНЫМИ ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ 65
4.1 Литературный обзор 65
4.2 Окисление системы, имитирующей нитридное ядерное топливо 65
4.3 Равновесный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после последовательных азотирования-деазотирования и окисления 68
4.4 Кинетика окисления мононитрида урана кислородными смесями 70
4.4.1 Аргонокислородные смеси 70
4.4.2 Азотнокислородные смеси 95
4.5 Высокотемпературная обработка нитридного облученного ядерного топлива 99
4.6 Разложение оксидов урана в инертной атмосфере 108
4.7 Выводы по главе 4 113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 115
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ 117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 118

ВВЕДЕНИЕ

Развитие инновационной атомной энергетики в Российской Федерации в рамках энергетической стратегии на период до 2050 года основано на внедрении замкнутого ядерного топливного цикла, включающего в себя реакторные установки на быстрых нейтронах [1–3]. В рамках проектного направления «Прорыв» Госкорпорации «Росатом» в г. Северск идет строительство опытно-демонстрационного энергокомплекса на основе реактора БРЕСТ-ОД-300 [4]. Этот реактор будет работать на смешанном нитридном уран-плутониевом (СНУП) топливе, которое превосходит оксидное по плотности тяжелых атомов (14,3 г/см^3 против 10,6 г/см^3) и теплопроводности (18,0 Вт/м·К против 2,7 Вт/м·К) [5–7]. Недостатком нитридного топлива является образование экологически опасных изотопов углерода-14 (^{14}C) и трития (^{3}H) [8]. Использование изотопа азота ^{15}N в производстве нитридного топлива позволит полностью исключить образование радиоуглерода.

Актуальность и степень разработанности темы. Согласно данным Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) на июнь 2026 года, во всём мире на хранении находится более 322000 тонн отработавшего ядерного топлива. В Российской Федерации в бассейнах выдержки и пунктах сухого хранения сосредоточено 27364 тонны ОЯТ, тогда как оставшаяся часть от общего объема выгруженного в стране топлива (3700 тонн) частично переработана [9]. Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена необходимостью кардинального усовершенствования имеющихся технологий переработки отработавшего ядерного топлива. Внедрение пирохимического способа переработки позволит сократить объемы образующихся жидких радиоактивных отходов за счет исключения водных сред, существенно повысить производительность и компактность оборудования, а также обеспечить многократное снижение рисков при транспортировке топлива за счет создания пристанционных модулей переработки. Разрабатываемая технология предполагает замыкание ядерного топливного цикла путём выделения из отработавшего топлива невыгоревших урана и плутония и их повторное использование при изготовлении топлива.

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, в рамках проектного направления «Прорыв», разрабатывается пирохимическая схема переработки нитридного облученного ядерного топлива (ОЯТ) реакторов на быстрых нейтронах. Первой стадией разрабатываемой технологии является высокотемпературная обработка (ВТО) СНУП ОЯТ окислительными газовыми смесями (N_2, $Ar+O_2$, N_2+O_2), которая обеспечивает перевод нитридного топлива в оксидную форму, что необходимо как для последующих стадий пирохимического процесса, так и для создания универсальной схемы переработки, применимой для обоих типов облученного ядерного топлива (оксидного и нитридного). Помимо этого, процесс ВТО позволяет отделить ОЯТ от оболочек тепловыделяющего элемента (твэл) за счет диспергирования топливной композиции, а также удалить летучие продукты деления из матрицы топлива.

Высокотемпературная обработка ОЯТ 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.

Нитридное ОЯТ после глубокого выгорания представляет собой сложную гетерогенную систему, содержащую уран, плутоний и широкий спектр продуктов деления (более 64 химических элементов) [10]. Прямое экспериментальное исследование таких высокоактивных материалов сопряжено с техническими трудностями и рисками. В связи с этим фундаментальное понимание процессов переработки и обращения с ОЯТ невозможно без детального изучения модельных систем.

Поскольку основную массу продуктов деления составляют редкоземельные металлы, в качестве модели нитридного ОЯТ в настоящей работе рассматриваются системы нитридов актинидов и лантанидов.

До настоящего времени физико-химические основы протекания процессов высокотемпературной обработки оставались изученными неполно, а результаты большинства существующих работ носят фрагментарный характер. В связи с этим

актуальной задачей является установление кинетических закономерностей процессов ВТО на мононитриде урана в сочетании с термодинамическим моделированием составов системы актинидов, лантанидов и др. элементов, имитирующих нитридное ОЯТ на каждом этапе ВТО и последующей апробацией полученных режимов на образцах облученного ядерного топлива.

Ранее процессы ВТО не рассматривались как единая технологическая операция, направленная на диспергирование и отделение топливной композиции от стальных оболочек твэлов, а также на перевод нитридов актинидов и продуктов деления в оксидную форму.

Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей азотирования, деазотирования, окисления и восстановления систем актинидов и лантанидов, моделирующих состав нитридного ОЯТ. Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Выполнено термодинамическое моделирование вещественного и фазового состава 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 температура начала окисления, 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, использовался для определения вещественных составов системы актинидов, лантанидов и др. элементов, имитирующей нитридное ОЯТ на всех этапах высокотемпературной обработки. Метод синхронного термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) 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 использовался для идентификации образующихся газообразных продуктов реакций, а твердооксидный сенсор активности кислорода – для контроля концентрации кислорода в отходящих газах. Метод рентгенофазового анализа 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.

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» в присутствии автора.

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.

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); 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 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.

Структура и объем работы

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.

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.

В первой главе приведено обоснование выбранных методов исследования взаимодействия азот- и кислородсодержащих газовых сред с мононитридом урана. Описано использование перчаточных боксов с контролируемой инертной атмосферой аргона, синхронных термоанализаторов серии Netzsch STA, совмещенных с квадрупольным масс-спектрометром, твердооксидного сенсора активности кислорода, дифрактометра и газоанализатора. Приведены методики подготовки образцов и приготовления рабочих газовых смесей.

Во второй главе приведены результаты термодинамических расчетов вещественного и фазового составов многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо центральной зоны реактора БРЕСТ-ОД-300 с выгоранием 10 % тяжелых атомов после 1 года выдержки во внереакторном хранилище. С использованием полуэмпирических критериев растворимости Бенедикта произведена оценка фазового состояния системы и установлены границы существования твердого раствора замещения на основе смешанного нитрида урана и плутония.

Третья глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов азотирования мононитрида урана и последующего деазотирования образующихся высших нитридов урана. На основании полученных данных термического и рентгенофазового анализа определены температурные интервалы реакций и обоснован механизм фазовых превращений в системе U-N, обуславливающий диспергирование исходного компактного образца.

В четвёртой главе приведены результаты кинетических исследований процесса окисления мононитрида урана различными газовыми смесями и восстановления продуктов окисления в инертной атмосфере. Установлено влияние

парциального давления кислорода, температуры и природы газа-носителя на температуру начала и скорость гетерогенного взаимодействия. Методом термодинамического моделирования рассчитаны вещественные составы многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ после последовательных операций азотирования, деазотирования, окисления и восстановления. Представлены результаты высокотемпературной обработки облученного нитридного топлива, подтвердившие эффективность отделения топливной композиции от стальных оболочек твэлов и перевода актинидов в оксидную форму.

В заключении изложены главные выводы диссертационной работы.

1. ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Лабораторные боксы с инертной атмосферой

Несмотря на то, что компактный UN при комнатной температуре не окисляется, тонкодисперсные порошки UN размером частиц менее 12 мкм пирофорны и на воздухе при комнатной температуре способны самовозгораться [6]. В связи с этим пробоподготовку проводили в герметичном перчаточном боксе с контролируемой инертной атмосферой аргона с содержанием влаги не более 1 ppm и кислорода не более 10 ppm (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Лабораторный перчаточный бокс с инертной атмосферой для пробоподготовки образцов UN

1.2 Материалы

Мононитрид урана. В качестве исходного материала был использован спрессованный в таблетки мононитрид урана на основе обедненного урана производства ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. Академ. Е.И. Забабахина». Таблетки имели следующие характеристики: диаметр 6,55 ± 0,1 мм; высота 5,9 ± 0,7 мм; плотность 11,3 г/см^3 (79 % от теоретической) и масса 2,17 ± 0,1 г. Согласно паспорту UN имел

следующие примеси: кислород 0,07-0,1 мас. %; углерод 0,06-0,1 мас. %; молибден 0,14 мас.%. Рентгенофазовый анализ исходного мононитрида урана представлен на рисунке 1.2.

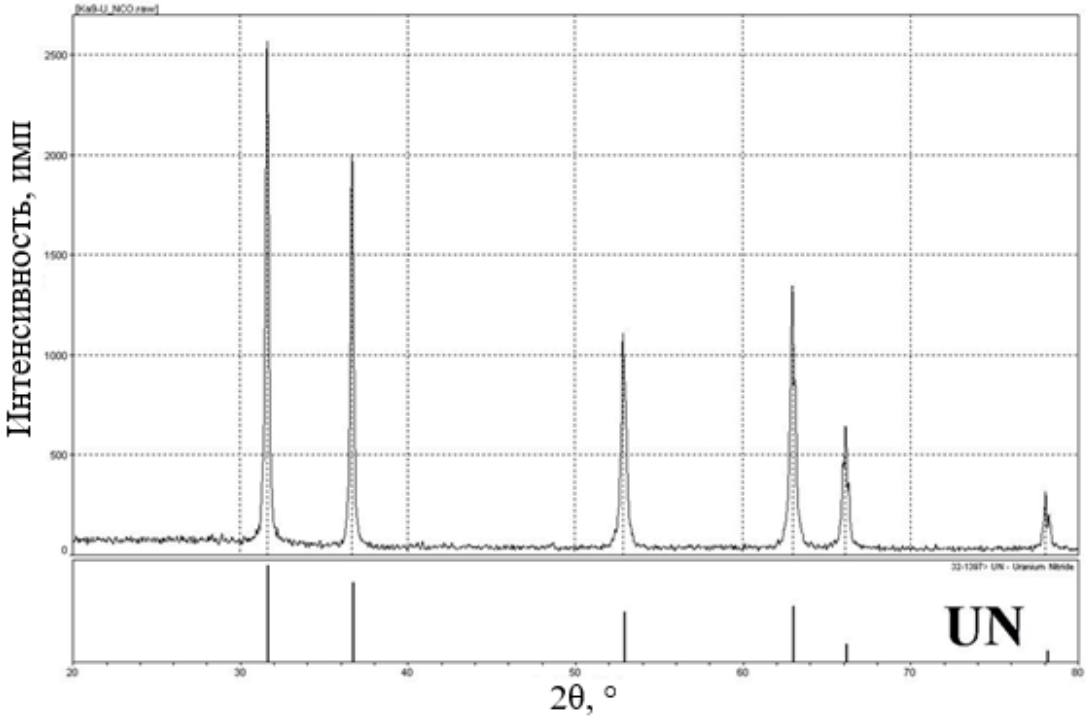


Рисунок 1.2 – Дифрактограмма мононитрида урана

Также в работе использовали мононитрид урана, полученный карботермическим синтезом, на основе обедненного урана. Согласно результатам эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой UN имел следующие примеси: железо 0,353 мас. %; молибден 0,13 мас. %; титан 0,0006 мас. %. Крупный фрагмент дробили в агатовой ступке на более мелкие части, либо перетирали в порошок, после чего рассеивали на лабораторных ситах, для получения нужной фракции.

Облученное ядерное топливо. Для проведения процессов ВТО на облученном топливе использовали фрагменты твэлов из сборки КЭТВС-7 с глубиной выгорания 6 % т.а. Изотопный состав нитридного ОЯТ согласно данным, представленным в работе [11], приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Изотопный состав нитридного топлива, облученного в реакторе БН-600 в составе сборки КЭТВС-7

Изотоп	Массовая доля изотопа, %	Изотоп	Массовая доля изотопа, %
^{3}H	–	^{142}Nd	0,464(3)
^{14}C	–	^{143}Nd	25,86(24)
^{232}U	–	^{144}Nd	22,27(30)
^{234}U	<0,01	^{145}Nd	18,04(20)
^{235}U	0,113(6)	^{146}Nd	16,43(24)
^{236}U	0,037(8)	^{148}Nd	10,38(23)
^{238}U	99,85(3)	^{150}Nd	6,55(18)
^{236}Pu	–	^{241}Am	95,26(2)
^{238}Pu	0,09(2)	^{242m}Am	1,01(1)
^{239}Pu	86,66(3)	^{243}Am	3,73(1)
^{240}Pu	12,42(2)	^{242}Cm	2,04(2)
^{241}Pu	0,72(2)	^{243}Cm	66,33(4)
^{242}Pu	0,11(2)	^{244}Cm	31,63(3)

Азот. Для исследования процесса азотирования UN использовали высокочистый азот (N_2) с содержанием основного вещества более 99,9999%. Согласно сертификату, азот содержал не более 0,000065 % кислорода. По данным масс-спектрального анализа, содержание кислорода – менее 0,001%. Паспорт на баллонный азот приведен на рисунке А.1 приложения А.

Аргон. При проведении деазотирования и окисления аргонокислородными смесями использовали аргон особой чистоты марки «5.0» с содержанием основного вещества не менее 99,999 %. Согласно сертификату, содержание кислорода составляло не более 0,0004 %, а влаги не более 0,0001 %. Паспорт баллонного аргона представлен на рисунке А.2 приложения А.

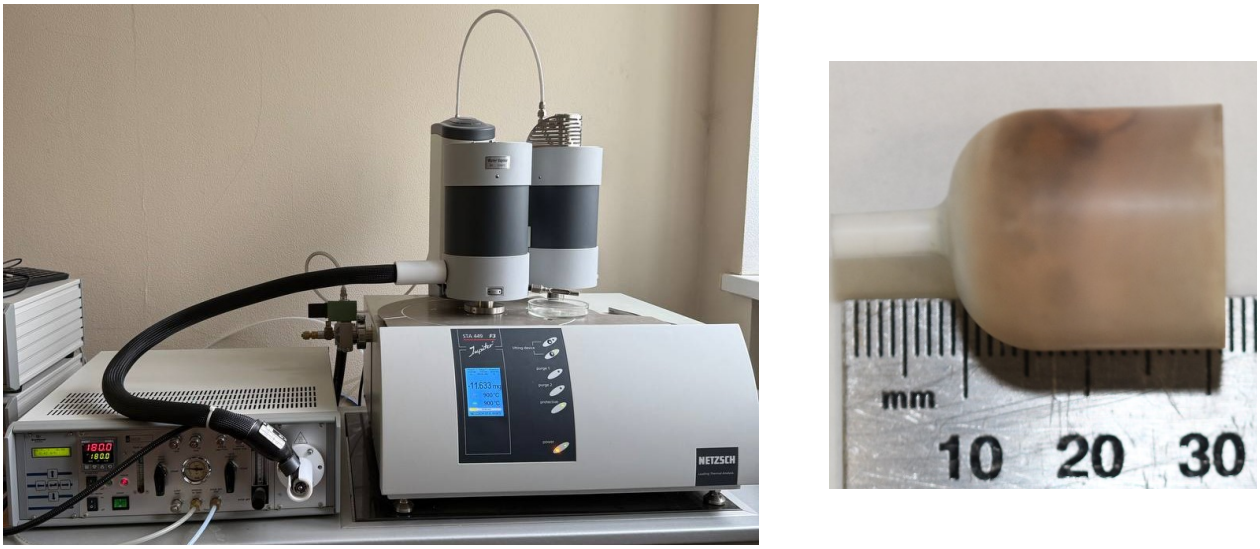
1.3 Основные методы исследования

1.3.1 Синхронный термический анализ

Процессы азотирования, деазотирования и окисления мононитрида урана были исследованы с использованием термогравиметрического анализа, совмещенного с дифференциальной сканирующей калориметрией. Образцы UN готовили и загружали в тигель в инертном боксе, после чего их доставляли до места

проведения анализа в герметичном контейнере. Процесс загрузки тигля в аппарат занимал не более 1 минуты, после чего в аппарат подавали аргон.

Исследования проводились с использованием трех модификаций синхронных термоанализаторов серии Netzsch STA. Эксперименты с образцами массой более 50 мг проводили в режиме термогравиметрии на установке STA 449 F3 Jupiter (рисунок 1.3, а) с использованием алундовых тиглей объемом 5 мл (рисунок 1.3, б).



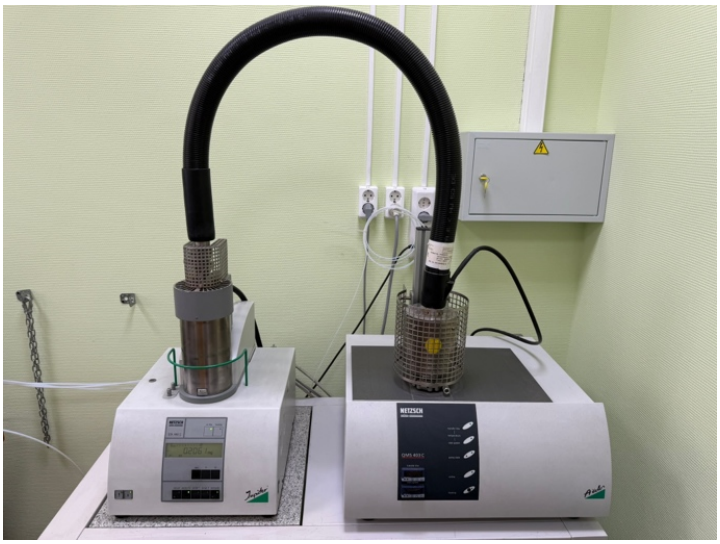
а) б)

Рисунок 1.3 – Общий вид синхронного термоанализатора Netzsch Jupiter F3 (а), алундовый тигель для измерений (б)

Исследования кинетики окисления в режиме ТГ/ДСК с одновременным анализом состава отходящих газов осуществляли на измерительном комплексе STA 449 C, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (рисунок 1.4, а) в платинородиевых тиглях с перфорированной крышкой (рисунок 1.4, б). Для образцов малой массы анализ выполняли на приборе STA 449 F5 Jupiter.

Рабочие газы (аргон, азот, кислород) подавали в аппарат при помощи встроенных регуляторов расхода газа.

При окислении мононитрида урана кислородсодержащими смесями разного состава кислород смешивали с несущим газом (аргоном или азотом) непосредственно в синхронном термоанализаторе. Контроль состава газовой смеси осуществляли при помощи сенсора активности кислорода в отходящих газах.



а)



б)

Рисунок 1.4 – Общий вид синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 C с подключенным квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (а), платинородиевый тигель с перфорированной крышкой (б)

1.3.2 Контроль концентрации кислорода в составе отходящих газов

Содержание кислорода в составе отходящих газов анализировали при помощи электрохимического сенсора активности кислорода.

В основе метода определения состава отходящих газов лежит точное определение содержания свободного кислорода с помощью электрохимического кислородного датчика. Датчик представляет собой трубку, выполненную из иттрий-допированного кубического оксида циркония, характеризующегося преимущественно кислород-ионной проводимостью. На внешней и внутренней поверхностях вышеописанной трубки нанесены тонкие слои из порошка металлической платины, выполняющие роль электрода. К этим слоям прикреплены платиновые зонды, предназначенные для определения величины напряжения между платиновыми электродами. Внутренняя часть датчика непрерывно продувается отходящими газами, в то время как внешняя – обдувается атмосферным воздухом. Датчик помещён в печь и нагрет до 800 °C. Контролируемым параметром датчика является напряжение U, которое связано с парциальным давлением кислорода в анализируемом газе $p(O_2^{анализ})$ согласно уравнению Нернста по формуле (1.1):

$$U=\frac{R\cdot T}{4F}\ln\left(\frac{p(O_2^{возд})}{p(O_2^{анализ})}\right), \quad (1.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); Т – температура датчика, 1073 К; F – постоянная Фарадея, 96 485 Кл/моль; $p(O_2^{возд})$ – парциальное давление кислорода в воздухе, 0,2095 атм; $p(O_2^{анализ})$ – парциальное давление кислорода в анализируемом газе, атм.

В дополнение к определению остаточного содержания кислорода в случае использования воды в качестве окислителя может быть выполнен расчет содержания водорода как маркера степени протекания процесса окисления. В используемом методе расчет содержания водорода опирается на следующие выкладки.

Сумма парциальных давлений компонентов отходящих газов равна атмосферному давлению по формуле (1.2):

$$p(H_2)+p(O_2)+ p(Ar)+p(H_2O) = 1 \text{ атм}, \quad (1.2)$$

где $p(H_2)$ – парциальное давление водорода, атм.; $p(O_2)$ – парциальное давление кислорода, атм.; $p(Ar)$ – парциальное давление аргона, атм.; $p(H_2O)$ –парциальное давление воды, атм.

При окислении нитридного топлива с влажными смесями выделяется водород, остаточное количество кислорода мало и его парциальное давление на фоне остальных газов незначительно, получаем, что сумма объёмных долей остаточной воды и выделившегося водорода определены исходным объёмным содержанием воды по формуле (1.3):

$$p(H_2)+ p(H_2O) = 1 - p(Ar) = \varphi(H_2O), \quad (1.3)$$

где $p(H_2)$ – парциальное давление водорода, атм.; $p(H_2O)$ – парциальное давление воды, атм.; $p(Ar)$ – парциальное давление аргона, атм.; $\varphi(H_2O)$ – объемное содержание паров воды в исходной смеси газа.

При высоких температурах в объёме датчика протекает обратимая реакция диссоциации воды, в ходе которой часть воды распадается на водород и кислород по реакции (1.4):

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2. \quad (1.4)$$

Соотношение газовых компонентов зависит от равновесной константы реакции K, связанной с температурой датчика по уравнению (1.5):

$$K = \frac{p(H_2)\cdot\sqrt{p(O_2)}}{p(H_2O)}. \quad (1.5)$$

При этом конечное соотношение зависит от исходного соотношения воды и водорода на входе в датчик. Подставляя уравнение (1.3) в уравнение (1.5) и выражая объемное содержание водорода $p(H_2)$, получаем:

$$p(H_2) = \frac{\varphi(H_2O)}{\frac{\sqrt{p(O_2)}}{K} + 1}. \quad (1.6)$$

Вид сенсора активности кислорода с печью сопротивления и блоком управления представлен на рисунке 1.5.

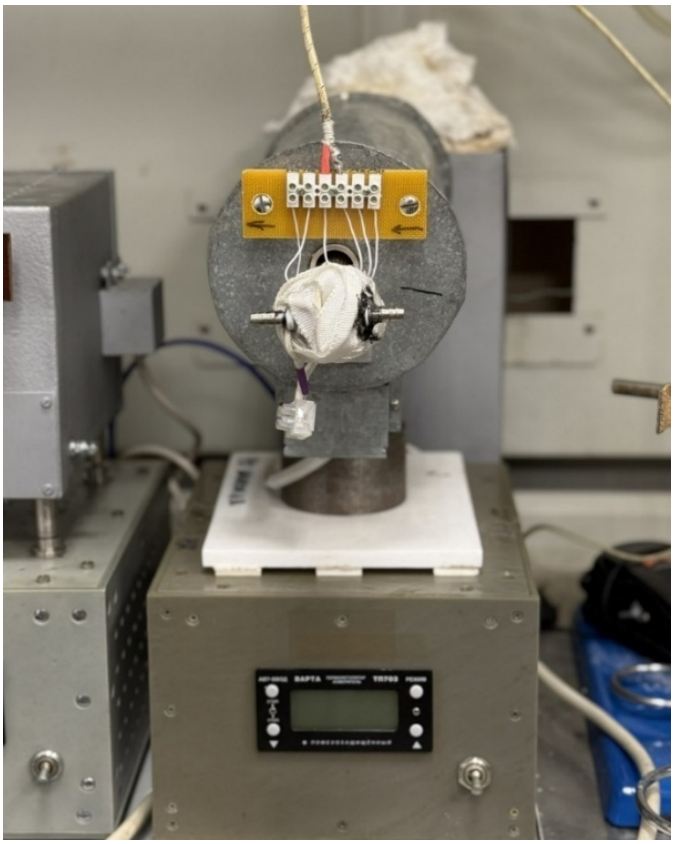


Рисунок 1.5 – Общий вид сенсора активности кислорода в печи сопротивления на подставке с блоком управления

1.3.3 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав порошков после экспериментов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Процесс пробоподготовки проводили в инертном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Порошок нитрида или оксида урана после эксперимента перетирали в агатовой ступке и размещали ровным слоем в герметичную кювету, которая сохраняла над образцом инертную атмосферу (рисунок 1.6). После подготовки образца кювету накрывали куполом и доставляли до аппарата.

Расшифровку полученных рентгенограмм проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием кристаллографической базы данных PDF-2 2019.



Рисунок 1.6 – Герметичная кювета для РФА с кремниевой подложкой

1.3.4 Метод восстановительного плавления

Контроль содержания кислорода и азота в образцах производили с помощью метода восстановительного плавления пробы в потоке газа-носителя (гелия).

Образец массой 10–15 мг помещали в никелевую или оловянную капсулу, которую затем в графитовом тигле нагревали до высоких температур. Выделяющиеся при этом газы детектировали в потоке гелия. При восстановительном плавлении кислород пробы выделяется в виде монооксида углерода (CO), который затем окисляется в приборе до диоксида углерода (CO_2) и определяется с помощью инфракрасного детектора. Азот детектировали в виде N_2 с помощью детектора по теплопроводности.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2.1 Программный комплекс HSC Chemistry

Термодинамическое моделирование вещественных составов многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ, было выполнено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 9.9 [12] в модуле «Equilibrium compositions» в основу которого заложен метод минимизации свободной энергии Гиббса (выражение 2.1):

$$G(x)^* = \sum_{a=1}^{f} \sum_{j=1}^{n_a} x_{j,a} \left(c_{j,a} + \ln\left(\frac{x_{j,a}}{X_a}\right) + \ln(\gamma_{j,a}) \right) \Rightarrow G(x)^*_{min}, \quad (2.1)$$

где $G(x)^* = \frac{G(x)}{RT}$, f – общее число фаз системы; n_a – число компонентов в фазе *a*; $c_{j,a}$ – стандартный термодинамический потенциал *j*-го компонента при заданной температуре; X_a – общее число молей фазы *a* в системе; $x_{j,a}/X_a$ – мольная доля зависимого *j*-компонента в фазе *a*; $\gamma_{j,a}$ – коэффициент активности *j*-компонента.

Экстремум находится с учетом ряда ограничений, таких как уравнение баланса масс вещества (уравнение 2.2):

$$\sum_{a=1}^{f} \sum_{j=1}^{n_a} a_{ij,a} x_{j,a} = b_i, \quad (2.2)$$

где *i* – индекс элемента (от 1 до *k*, где *k* – число элементов), $a_{ij,a}$– число атомов элемента *i* в веществе *j* фазы *a, b_i* – общее число молей независимого элемента *i* в системе. А также условий нормировки (уравнение 2.3):

$$\sum_{j=1}^{n_a} x_{j,a} = X_a, \quad a = 1,\ldots, f. \quad (2.3)$$

Параметры равновесия системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом ограничений, приведенных выше. Для вычислений используется метод последовательных приближений Ньютона. При

создании алгоритма расчета в данном программном комплексе приняты следующие допущения математической модели [13]:

– рассматриваются закрытые термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена с окружающей средой;

– считается, что исследуемая система является гетерогенной, состоящей из нескольких однородных частей (фаз), отделенных границами раздела, при переходе через которые свойства веществ скачкообразно изменяются;

– газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;

– поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных фазах отсутствует;

– конденсированные фазы описываются в приближении взаимно нерастворимых чистых индивидуальных веществ (компоненты не образуют твердых или жидких растворов. Коэффициенты активности по умолчанию принимаются равными единице ($\gamma_j = 1$), однако могут быть изменены на усмотрение пользователя.

Более подробное математическое описание используемого алгоритма минимизации потенциала приведено в фундаментальных работах [14-18].

2.2 Оценка недостающих термодинамических данных и их самосогласованности

Программный комплекс HSC Chemistry 9.9 обладает обширной встроенной базой термодинамических свойств веществ, насчитывающей 28569 позиций. Однако, в базе отсутствуют данные по некоторым важным для нашего расчета соединениям. К их числу относятся мононитриды минорных актинидов и редкоземельных элементов, а именно нитриды америция (AmN), кюрия (CmN), прометия (PmN) и диспрозия (DyN).

На основании литературных данных [19-22] и с использованием модуля оценки HSC Estimates была выполнена оценка недостающих термодинамических функций (стандартной энтальпии образования, энтропии и теплоемкости) для мононитридов америция, кюрия, прометия и диспрозия. Для подтверждения

самосогласованности всего ряда оцененных значений были построены графики зависимостей этих величин лантанидов и актинидов от обратного ионного радиуса.

Совместный анализ расчетных и литературных данных позволил сделать вывод о необходимости отбраковки данных Т. Огавы по энтальпии образования и данных И. Виксмана по энтропии [20, 23]. В результате проведенной интерполяции были получены оценки стандартной энтальпии образования, энтропии и изобарной теплоемкости AmN, CmN, PmN, TbN, приведенные в таблице 2.1. Погрешность термодинамических величин составляет ± 15 кДж.

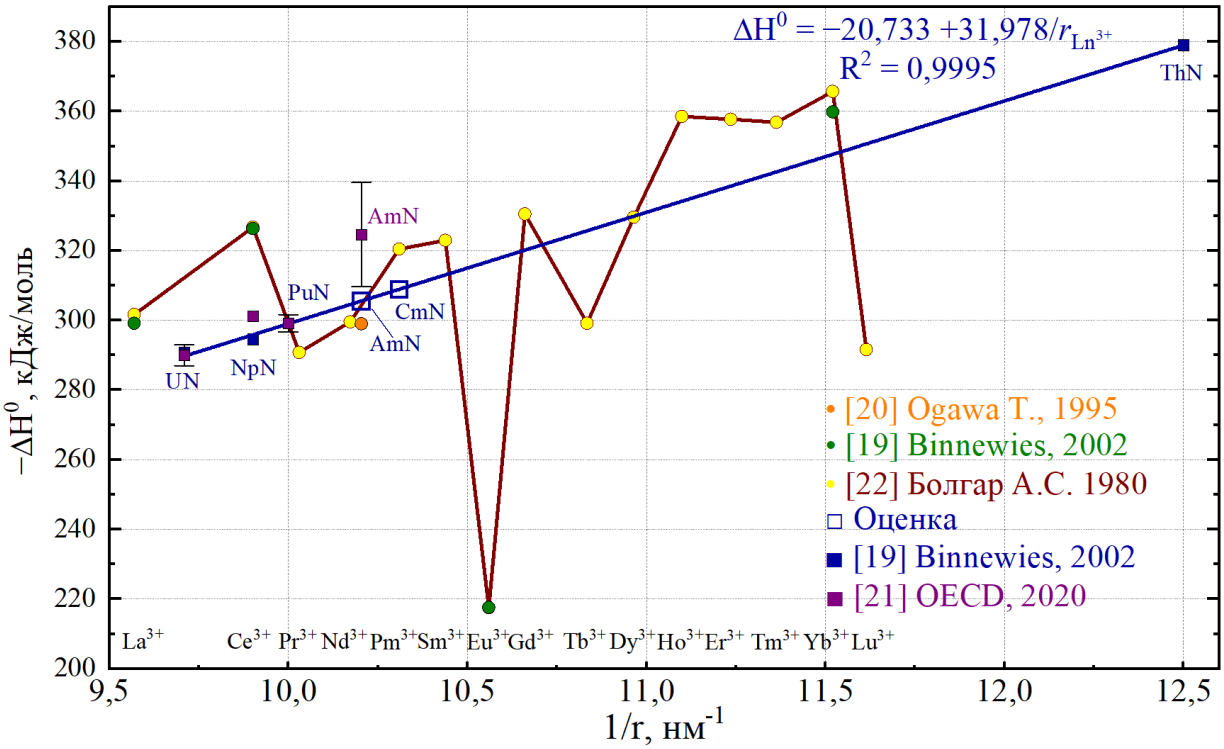


Рисунок 2.1 – Зависимость стандартной энтальпии образования мононитридов актинидов и лантанидов от обратного ионного радиуса катионов

Тот факт, что данные по европию сильно отклоняются от общей зависимости, не является ошибкой. Аномальное поведение характерно для большинства соединений европия [24-27]. Оно обусловлено повышенной стабильностью его двухвалентного состояния, по сравнению с типичной для большинства лантанидов валентностью +3. Отклонение значений для лютеция от общей зависимости указывает на вероятную ненадежность литературных данных.

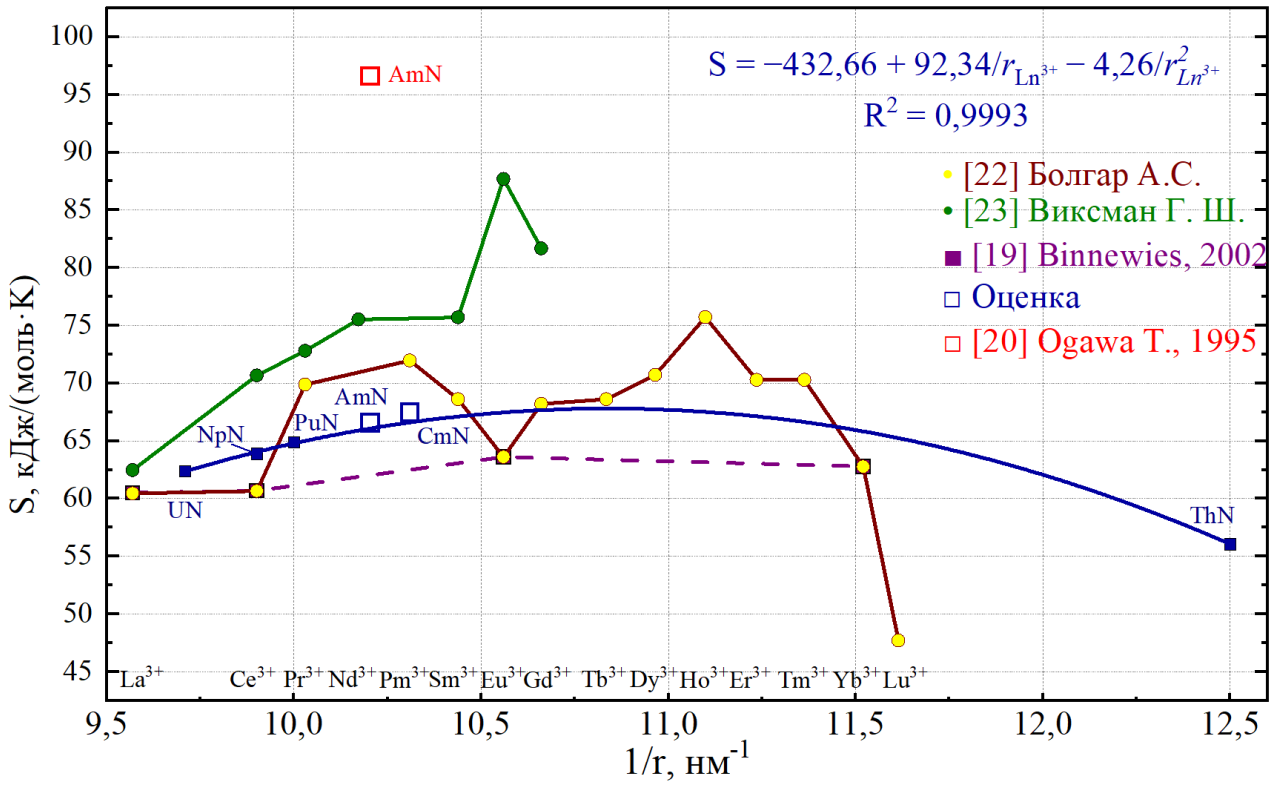


Рисунок 2.2 – Зависимость полной энтропии мононитридов актинидов и лантанидов от обратного ионного радиуса катионов

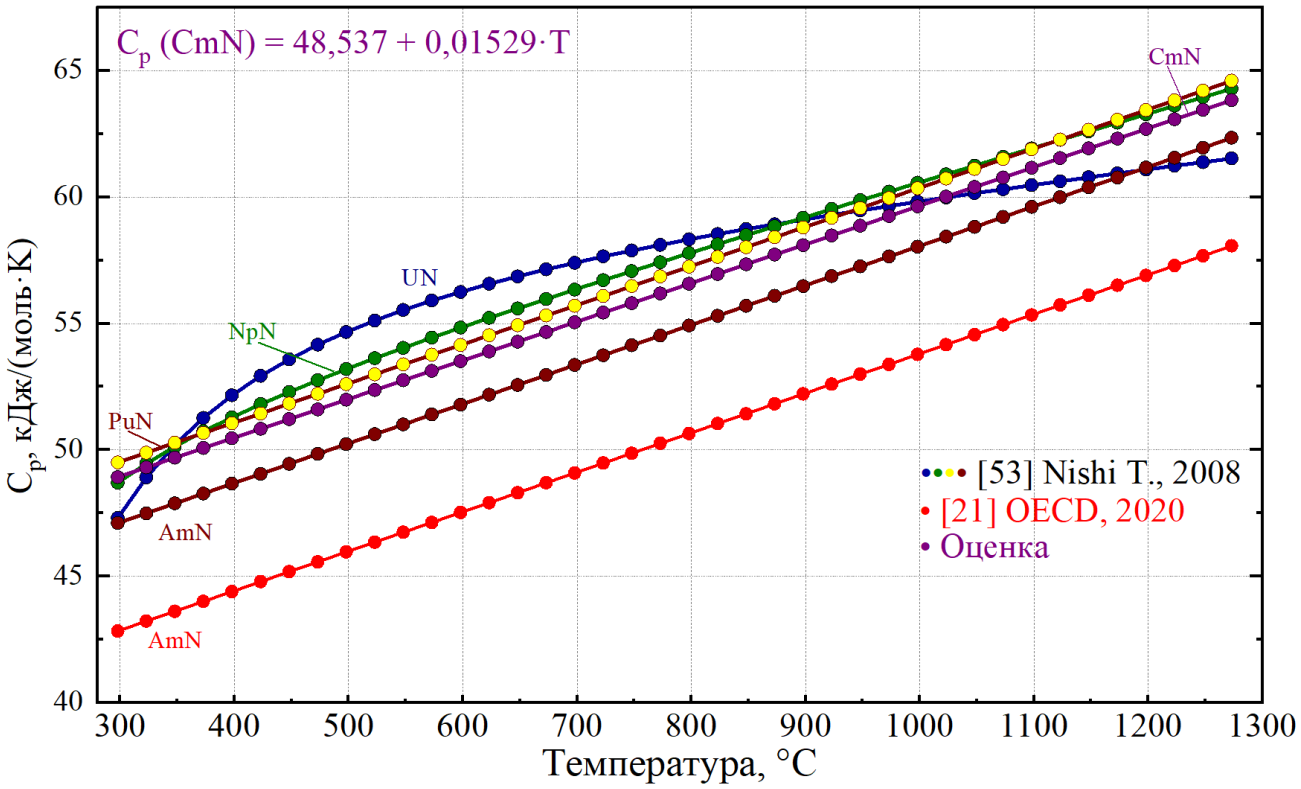


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость теплоемкости мононитридов актинидов

На основании проведенного сравнения нами были выбраны значения термодинамических потенциалов, которые были внесены в базу данных ПК HSC Chemistry. Оцененные значения термодинамических величин представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Оцененные значения термодинамических величин, которые были использованы в дальнейших расчетах

Соединение	Энтальпия образования $\Delta_f H^0$ при 298,15 К, кДж/моль	Стандартная энтропия S^0, Дж/(моль·К)	Теплоёмкость Ср при 298,15 К, Дж/(моль·К)
AmN	−306,06	66,23	47,09
CmN	−309,38	67,78	48,91
PmN	−306,30	74,67	47,67
DyN	−333,00	80,00	51,40

Также в базу данных были внесены недостающие термодинамические потенциалы интерметаллических соединений урана с благородными металлами (UPd_3, URu_3, URh_3), которые были заимствованы из работы [28]. Значения стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий интерметаллидов редкоземельных металлов ($CePd_3$, $NdPd_3$) приняты по данным работы [29, 30]. Ввиду отсутствия в литературе экспериментальных данных, температурные зависимости теплоемкости для указанных интерметаллидов РЗМ были оценены самостоятельно с использованием аддитивного метода Неймана–Коппа.

2.3 Результаты моделирования

Результатом термодинамического расчета в программном комплексе HSC Chemistry 9.9 является вещественный состав системы при заданной температуре и фиксированном давлении (10^5 Па). В качестве исходных данных могут выступать количества вещества, массы или объемы элементов или веществ имеющихся в базе данных программы или добавленных в неё пользователем. При выполнении расчета важно распределить вещества по фазам.

2.3.1 Элементный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо

Для формирования исходного элементного состава системы, имитирующей нитридное ОЯТ были использованы данные по изотопному составу топлива из центральной зоны реактора БРЕСТ-ОД-300 с выгоранием 75 ГВт·сут/т (~10% тяж. ат.), приведенные работе [10]. Указанный в источнике изотопный состав облученного топлива был рассчитан авторами [31] по коду MCU-BR с моделированием кампании реактора в режиме ежегодных частичных перегрузок. На основе этих исходных данных с помощью программы ORIGEN 2 [32] авторы смоделировали состав нитридного ОЯТ после реакторной кампании и одного года выдержки во внереакторном хранилище, который мы использовали для расчетов. Поскольку химические свойства изотопов идентичны, массу каждого элемента находили суммированием масс всех его изотопов. В таблице 2.2 представлены массовые доли химических элементов и вклад их активности в общую активность тепловыделяющей сборки.

Таблица 2.2 – Элементный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ центральной зоны реактора БРЕСТ-ОД-300 (выгорание 75 ГВт·сут/т, ~10% тяж. ат.) после 1 года выдержки, рассчитанный на основе изотопных данных [10]

№ п.п	Элемент	Массовая доля, %	Вклад в активность ОТВС, %	№ п.п	Элемент	Массовая доля, %	Вклад в активность ОТВС, %
1	U	$7{,}37 \cdot 10^{1}$	$4{,}11 \cdot 10^{-4}$	33	Cm	$1{,}46 \cdot 10^{-2}$	$8{,}24 \cdot 10^{-1}$
2	Pu	$1{,}32 \cdot 10^{1}$	16,97	34	Sb	$1{,}08 \cdot 10^{-2}$	1,14
3	N	5,52	–	35	Se	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$2{,}93 \cdot 10^{-5}$
4	Xe	$9{,}60 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-10}$	36	In	$4{,}23 \cdot 10^{-3}$	$4{,}16 \cdot 10^{-8}$
5	Cs	$7{,}97 \cdot 10^{-1}$	10,94	37	Br	$2{,}64 \cdot 10^{-3}$	–
6	Nd	$7{,}46 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-10}$	38	Tb	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$
7	Mo	$6{,}65 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-10}$	39	Dy	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-10}$
8	Ru	$6{,}29 \cdot 10^{-1}$	13,73	40	Ge	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-10}$
9	Zr	$5{,}54 \cdot 10^{-1}$	$5{,}20 \cdot 10^{-2}$	41	He	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	–
10	Pd	$5{,}06 \cdot 10^{-1}$	$1{,}72 \cdot 10^{-5}$	42	As	$6{,}83 \cdot 10^{-5}$	–
11	Ce	$4{,}52 \cdot 10^{-1}$	8,29	43	Er	$4{,}71 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-10}$
12	Ba	$3{,}20 \cdot 10^{-1}$	7,46	44	Ho	$3{,}45 \cdot 10^{-5}$	$3{,}21 \cdot 10^{-7}$
13	La	$2{,}47 \cdot 10^{-1}$	$4{,}73 \cdot 10^{-9}$	45	^{3}H	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$	$4{,}86 \cdot 10^{-2}$
14	Pr	$2{,}33 \cdot 10^{-1}$	$8{,}38 \cdot 10^{-1}$	46	Nb	$8{,}55 \cdot 10^{-6}$	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$
15	Sm	$2{,}15 \cdot 10^{-1}$	$2{,}51 \cdot 10^{-1}$	47	Tm	$8{,}19 \cdot 10^{-8}$	$1{,}48 \cdot 10^{-7}$
16	Rh	$1{,}95 \cdot 10^{-1}$	13,73	48	Li	$8{,}04 \cdot 10^{-8}$	–
17	Am	$1{,}75 \cdot 10^{-1}$	$1{,}81 \cdot 10^{-1}$	49	Be	$3{,}21 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{-10}$
18	Tc	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$	50	Th	$2{,}90 \cdot 10^{-8}$	$9{,}89 \cdot 10^{-6}$

Продолжение таблицы 2.2

№ п.п	Элемент	Массовая доля, %	Вклад в активность ОТВС, %	№ п.п	Элемент	Массовая доля, %	Вклад в активность ОТВС, %
19	Te	$1{,}35 \cdot 10^{-1}$	$3{,}04 \cdot 10^{-1}$	51	Yb	$7{,}23 \cdot 10^{-9}$	$< 10^{-10}$
20	Sr	$9{,}76 \cdot 10^{-2}$	2,93	52	Ga	$1{,}42 \cdot 10^{-9}$	–
21	I	$7{,}52 \cdot 10^{-2}$	$3{,}67 \cdot 10^{-6}$	53	Pa	$1{,}09 \cdot 10^{-9}$	$1{,}68 \cdot 10^{-5}$
22	Y	$5{,}30 \cdot 10^{-2}$	2,94	54	Pb	$4{,}77 \cdot 10^{-10}$	$4{,}01 \cdot 10^{-7}$
23	Kr	$5{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$	55	Zn	$8{,}46 \cdot 10^{-11}$	–
24	Ag	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	56	Ra	$6{,}85 \cdot 10^{-12}$	$4{,}01 \cdot 10^{-7}$
25	Rb	$4{,}50 \cdot 10^{-2}$	$1{,}41 \cdot 10^{-9}$	57	Bi	$7{,}35 \cdot 10^{-14}$	$4{,}01 \cdot 10^{-7}$
26	Cd	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$	58	Ac	$3{,}32 \cdot 10^{-15}$	$< 10^{-10}$
27	Sn	$3{,}54 \cdot 10^{-2}$	$9{,}86 \cdot 10^{-3}$	59	Tl	$1{,}29 \cdot 10^{-15}$	$1{,}44 \cdot 10^{-7}$
28	Pm	$2{,}84 \cdot 10^{-2}$	9,95	60	Rn	$1{,}15 \cdot 10^{-15}$	$4{,}01 \cdot 10^{-7}$
29	^{14}C	$2{,}82 \cdot 10^{-2}$	$4{,}75 \cdot 10^{-2}$	61	Cf	$2{,}47 \cdot 10^{-17}$	$< 10^{-10}$
30	Np	$2{,}76 \cdot 10^{-2}$	$4{,}80 \cdot 10^{-3}$	62	Bk	$1{,}65 \cdot 10^{-17}$	$< 10^{-10}$
31	Eu	$2{,}53 \cdot 10^{-2}$	1,26	63	At	$1{,}89 \cdot 10^{-25}$	$< 10^{-10}$
32	Gd	$2{,}39 \cdot 10^{-2}$	$3{,}34 \cdot 10^{-4}$	Сумма		100,00%	100,00%

Элементный состав системы, имитирующей нитридное ОЯТ содержит 63 элемента. Суммарная массовая доля продуктов деления от мышьяка до астата (в таблице 2.1) не превышает 10^{-4} мас.%. Суммарная активность элементов в строках с 42 по 63 таблицы 2.1 (за исключением трития) не превышает $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ % от общей активности сборки, а их общее содержание составляет менее $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Ввиду низкой активности и незначительного содержания эти элементы (за исключением трития) не были включены в расчет термодинамической системы. Высокая удельная активность трития ($3{,}57 \cdot 10^{14}$ Бк/г) требует его обязательного улавливания.

В термодинамических расчетах для моделирования поведения трития (Т) и углерода-14 (^{14}C) использовали свойства водорода (Н) и углерода (С) природного изотопного состава.

2.3.2 Вещественный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо

Для определения вещественного состава системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо было проведено термодинамическое моделирование в программном комплексе HSC Chemistry 9.9. В качестве исходных данных в расчетную схему были введены элементы с массовыми долями, соответствующими

элементному составу из таблицы 2.1. Расчет был выполнен для изотермических условий при температурах 800, 900 и 1000 °С. Такие температуры были выбраны на основании оценок температурных режимов работы реактора (находящихся в диапазоне 700–1300 °С в зависимости от подслоя) и с учетом экспериментальных данных о коэффициентах диффузии элементов в нитридном топливе [33–34].

При выполнении первичного расчета все возможные образующиеся соединения были распределены по фазам (нитридной, оксидной, металлической, иодидной, бромидной, селенидной). Компоненты внутри каждой фазы рассматриваются как образующие идеальный раствор, термодинамическое равновесие в котором рассчитывается с учетом вклада конфигурационной энтропии смешения при допущении, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице. Результаты моделирования при 900 °С представлены в таблице 2.3. Вещественные составы при 800 и 1000 °С приведены в приложении Б. Во всех случаях расчет произведен на 1 тонну смеси, имитирующей нитридное ОЯТ.

Таблица 2.3 – Расчетный вещественный состав системы, имитирующей нитридное ОЯТ центральной зоны РУ БРЕСТ-ОД-300 (выгорание 75 ГВт·сут/т) после 1 года выдержки во внереакторном хранилище при температуре 900 °С (составы при температурах 800 и 1000 °С приведены в приложении Б)

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
1	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	$4{,}52 \cdot 10^{1}$	$4{,}52 \cdot 10^{2}$	53	BaI_2 (ж)	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	$1{,}02 \cdot 10^{-1}$
2	UN	$3{,}58 \cdot 10^{1}$	$3{,}58 \cdot 10^{2}$	54	Rb (ж)	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	$1{,}02 \cdot 10^{-1}$
3	U_2N_3	5,92	$5{,}92 \cdot 10^{1}$	55	EuSe	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	$1{,}01 \cdot 10^{-1}$
4	PuN	4,71	$4{,}71 \cdot 10^{1}$	56	Cs_2 (г)	$7{,}45 \cdot 10^{-3}$	$7{,}45 \cdot 10^{-2}$
5	Xe (г)	$9{,}60 \cdot 10^{-1}$	9,60	57	BaTe	$5{,}56 \cdot 10^{-3}$	$5{,}56 \cdot 10^{-2}$
6	ZrN	$6{,}39 \cdot 10^{-1}$	6,39	58	NdPd	$5{,}04 \cdot 10^{-3}$	$5{,}04 \cdot 10^{-2}$
7	NdN	$6{,}09 \cdot 10^{-1}$	6,09	59	In	$4{,}23 \cdot 10^{-3}$	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$
8	$NdPd_3$	$5{,}64 \cdot 10^{-1}$	5,64	60	RbI	$3{,}87 \cdot 10^{-3}$	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$
9	URu_3	$5{,}08 \cdot 10^{-1}$	5,08	61	RbI (ж)	$3{,}87 \cdot 10^{-3}$	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$
10	Cs (г)	$4{,}58 \cdot 10^{-1}$	4,58	62	$BaBr_2$	$2{,}21 \cdot 10^{-3}$	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$
11	Mo	$4{,}55 \cdot 10^{-1}$	4,55	63	PrSb	$1{,}99 \cdot 10^{-3}$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$
12	CeN	$4{,}52 \cdot 10^{-1}$	4,52	64	Cs_2Br_2 (г)	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$	$1{,}83 \cdot 10^{-2}$
13	Ru	$3{,}44 \cdot 10^{-1}$	3,44	65	RbI (г)	$1{,}75 \cdot 10^{-3}$	$1{,}75 \cdot 10^{-2}$
14	LaN	$2{,}59 \cdot 10^{-1}$	2,59	66	TbN	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$
15	PrN	$2{,}54 \cdot 10^{-1}$	2,54	67	DyN	$1{,}52 \cdot 10^{-3}$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$
16	URh_3	$2{,}49 \cdot 10^{-1}$	2,49	68	CsBr	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$
17	SmN	$2{,}25 \cdot 10^{-1}$	2,25	69	CsRb (г)	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 2.3

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
18	UN_2	$2{,}02 \cdot 10^{-1}$	2,02	70	BaH_2	$5{,}33 \cdot 10^{-4}$	$5{,}33 \cdot 10^{-3}$
19	Cs_2Te	$1{,}89 \cdot 10^{-1}$	1,89	71	RbBr (г)	$5{,}28 \cdot 10^{-4}$	$5{,}28 \cdot 10^{-3}$
20	AmN	$1{,}85 \cdot 10^{-1}$	1,85	72	UC	$4{,}79 \cdot 10^{-4}$	$4{,}79 \cdot 10^{-3}$
21	Tc	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	1,66	73	Mo_2N	$4{,}13 \cdot 10^{-4}$	$4{,}13 \cdot 10^{-3}$
22	Ba (ж)	$1{,}60 \cdot 10^{-1}$	1,60	74	BaH_2 (ж)	$3{,}20 \cdot 10^{-4}$	$3{,}20 \cdot 10^{-3}$
23	Cs (ж)	$1{,}35 \cdot 10^{-1}$	1,35	75	PrSe	$2{,}72 \cdot 10^{-4}$	$2{,}72 \cdot 10^{-3}$
24	$CePd_3$	$1{,}35 \cdot 10^{-1}$	1,35	76	EuN	$2{,}69 \cdot 10^{-4}$	$2{,}69 \cdot 10^{-3}$
25	CsI (ж)	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	1,18	77	C	$2{,}64 \cdot 10^{-4}$	$2{,}64 \cdot 10^{-3}$
26	Ba_2Sn	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	1,17	78	Ba_3N_2	$2{,}27 \cdot 10^{-4}$	$2{,}27 \cdot 10^{-3}$
27	$Mo_2C_{0.4}N_{0.6}$	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	1,16	79	He (г)	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$
28	Mo_2C	$9{,}53 \cdot 10^{-2}$	$9{,}53 \cdot 10^{-1}$	80	Sr (г)	$1{,}70 \cdot 10^{-4}$	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$
29	SrTe	$9{,}28 \cdot 10^{-2}$	$9{,}28 \cdot 10^{-1}$	81	Ba (г)	$1{,}65 \cdot 10^{-4}$	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$
30	BaC_2	$8{,}10 \cdot 10^{-2}$	$8{,}10 \cdot 10^{-1}$	82	CePd	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$
32	Rh	$5{,}41 \cdot 10^{-2}$	$5{,}41 \cdot 10^{-1}$	84	Ge (ж)	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$
33	Kr (г)	$5{,}14 \cdot 10^{-2}$	$5{,}14 \cdot 10^{-1}$	85	SrI_2 (ж)	$8{,}37 \cdot 10^{-5}$	$8{,}37 \cdot 10^{-4}$
34	Ag	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$	$4{,}99 \cdot 10^{-1}$	86	RbBr	$5{,}82 \cdot 10^{-5}$	$5{,}82 \cdot 10^{-4}$
35	EuTe	$3{,}39 \cdot 10^{-2}$	$3{,}39 \cdot 10^{-1}$	87	Sr_3N_2	$5{,}51 \cdot 10^{-5}$	$5{,}51 \cdot 10^{-4}$
36	PmN	$3{,}11 \cdot 10^{-2}$	$3{,}11 \cdot 10^{-1}$	88	CsH	$5{,}31 \cdot 10^{-5}$	$5{,}31 \cdot 10^{-4}$
37	Rb (г)	$3{,}02 \cdot 10^{-2}$	$3{,}02 \cdot 10^{-1}$	89	Rb_2 (г)	$4{,}76 \cdot 10^{-5}$	$4{,}76 \cdot 10^{-4}$
38	Cd (г)	$2{,}95 \cdot 10^{-2}$	$2{,}95 \cdot 10^{-1}$	90	LaSe	$3{,}36 \cdot 10^{-5}$	$3{,}36 \cdot 10^{-4}$
39	NpN	$2{,}92 \cdot 10^{-2}$	$2{,}92 \cdot 10^{-1}$	91	USb	$2{,}63 \cdot 10^{-5}$	$2{,}63 \cdot 10^{-4}$
40	GdN	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$	92	$SrBr_2$	$2{,}53 \cdot 10^{-5}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$
41	Sr	$2{,}26 \cdot 10^{-2}$	$2{,}26 \cdot 10^{-1}$	93	SrH_2	$2{,}34 \cdot 10^{-5}$	$2{,}34 \cdot 10^{-4}$
42	Sr (ж)	$2{,}26 \cdot 10^{-2}$	$2{,}26 \cdot 10^{-1}$	94	UC_2	$7{,}62 \cdot 10^{-6}$	$7{,}62 \cdot 10^{-5}$
43	LaSb	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$	$2{,}10 \cdot 10^{-1}$	95	RbH	$3{,}10 \cdot 10^{-6}$	$3{,}10 \cdot 10^{-5}$
44	SrC_2	$1{,}83 \cdot 10^{-2}$	$1{,}83 \cdot 10^{-1}$	96	AgCd	$2{,}74 \cdot 10^{-6}$	$2{,}74 \cdot 10^{-5}$
45	UPd_3	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$1{,}67 \cdot 10^{-1}$	97	NdSe	$2{,}62 \cdot 10^{-6}$	$2{,}62 \cdot 10^{-5}$
46	CmN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$1{,}54 \cdot 10^{-1}$	98	PuSb	$1{,}54 \cdot 10^{-6}$	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$
47	NdC_2	$1{,}51 \cdot 10^{-2}$	$1{,}51 \cdot 10^{-1}$	99	$Mo_{0.43}Te_{0.57}$	$1{,}42 \cdot 10^{-6}$	$1{,}42 \cdot 10^{-5}$
48	SmSe	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}35 \cdot 10^{-1}$	100	$PuC_{0.84}$	$1{,}40 \cdot 10^{-6}$	$1{,}40 \cdot 10^{-5}$
49	MoC	$1{,}27 \cdot 10^{-2}$	$1{,}27 \cdot 10^{-1}$	101	USe	$1{,}23 \cdot 10^{-6}$	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$
50	Pd	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}20 \cdot 10^{-1}$	102	$PuC_{0.88}$	$1{,}10 \cdot 10^{-6}$	$1{,}10 \cdot 10^{-5}$
51	Cd (ж)	$1{,}18 \cdot 10^{-2}$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	103	Sb	$1{,}08 \cdot 10^{-6}$	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$
52	Cs_2I_2 (г)	$1{,}04 \cdot 10^{-2}$	$1{,}04 \cdot 10^{-1}$	Сумма		~100	~1000

Расчетный равновесный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ содержит 103 химических соединения и индивидуальных элемента, суммарное содержание которых составляет не менее 999,999 кг в расчете на 1 тонну ОЯТ. Остальные продукты деления не приводятся в таблице ввиду их незначительных концентраций (их суммарная масса составляет менее 0,687 г/т ОЯТ).

Основными соединениями являются смешанный нитрид урана и плутония $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$, мононитриды урана UN и плутония PuN и полуторный нитрид урана U_2N_3. Остальные актиниды находятся в виде нитридов PuN, AmN, CmN и NpN. Помимо нитридов уран присутствует в топливе в виде сплава с благородными металлами (UPd_3, URh_3, URu_3), сурьмой (USb), селеном (USe) и карбида UC.

Лантаниды в основном присутствуют в виде нитридов: NdN, CeN, LaN, PrN, SmN, PmN, GdN, TbN, DyN, EuN. Также встречаются соединения европия с теллуром EuTe, с селеном EuSe и самария с селеном SmSe.

Благородные металлы образуют сплавы с ураном URu_3, UPd_3 и URh_3, с редкими землями $CePd_3$, $NdPd_3$, но также присутствуют в виде индивидуальных веществ: Ag, Ru, Rh и Pd.

Щелочные металлы такие как цезий и рубидий образуют соединения с иодом CsI, RbI и в меньшей степени с бромом CsBr и RbBr.

Переходные металлы частично находятся в виде нитридов ZrN, YN, Mo_2N, NbN и карбидов Mo_2C, MoC, Mo_3C_2, NbC, и ZrC. В виде индивидуальных веществ остаются Tc и Cd.

Расчет вещественного состава позволил определить термодинамическую вероятность образования индивидуальных химических соединений в условиях равновесия. Однако многие компоненты способны образовать и образуют твёрдые растворы с соответствующим понижением их коэффициентов активности. В связи с этим был проведен кристаллохимический анализ с использованием полуэмпирических критериев Бенедикта, результаты которого изложены в следующем подразделе.

2.3.3 Фазовый состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо

Основной составляющей системы, имитирующей нитридное ОЯТ является фаза на основе мононитрида урана-плутония $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$. Данное соединение кристаллизуется в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке структурного типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки а = 0,48906 ±

0,00022 нм [35]. Продукты деления находятся в различных соединениях, которые могут образовывать твердый раствор с матрицей основного материала. Оценка фазового состояния гетерогенной системы и пределов взаимной растворимости компонентов проводилась на основе классических правил Бенедикта [36].

Согласно первому правилу, металл Me не растворим или проявляет ограниченную растворимость в матрице (U, Pu)X (где X = N, C) если соединение MeX не существует в термодинамически стабильном состоянии либо кристаллизуется в ином структурном типе, отличном от ГЦК-структуры U(Pu)X.

Согласно второму правилу, неограниченная изоморфная растворимость в твердом состоянии реализуется в изоструктурных системах в том случае, если относительная разница параметров элементарных ячеек растворителя и растворяемого компонента не превышает критических значений. Для систем на основе мононитридов актинидов установлено эмпирическое правило: соединение MeN со структурой типа NaCl образует непрерывный ряд твердых растворов с (U, Pu)N если относительная величина размерного несоответствия (δ) находится в диапазоне от −7,5 % до +8,5 % от параметра матрицы-растворителя (уравнение 2.4):

$$\delta = \frac{a_{MeN} - a_{матрицы}}{a_{матрицы}} \cdot 100\ \%. \qquad (2.4)$$

Таким образом, в качестве физико-химического допущения принимается, что непрерывная растворимость нитридов ПД в матрице $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ возможна для изоструктурных соединений, параметры решетки которых лежат в строгом интервале от 0,45238 нм до 0,53063 нм (от 4,524 Å до 5,306 Å).

На рисунке 2.4 пунктирной линией нанесена величина параметра решетки смешанного нитрида урана и плутония $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$, а линиями обозначена зона, внутри которой достигается полная растворимость соединений, попавших в нее в $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$.

Следуя правилам Бенедикта твердый раствор с $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ образуют (в порядке уменьшения содержания в ОЯТ): UN, PuN, NdN, CeN, LaN, PrN, SmN, AmN,

PmN, GdN, NpN, CmN, TbN, DyN, EuN. Нитриды переходных металлов: ZrN, NbN, YN.

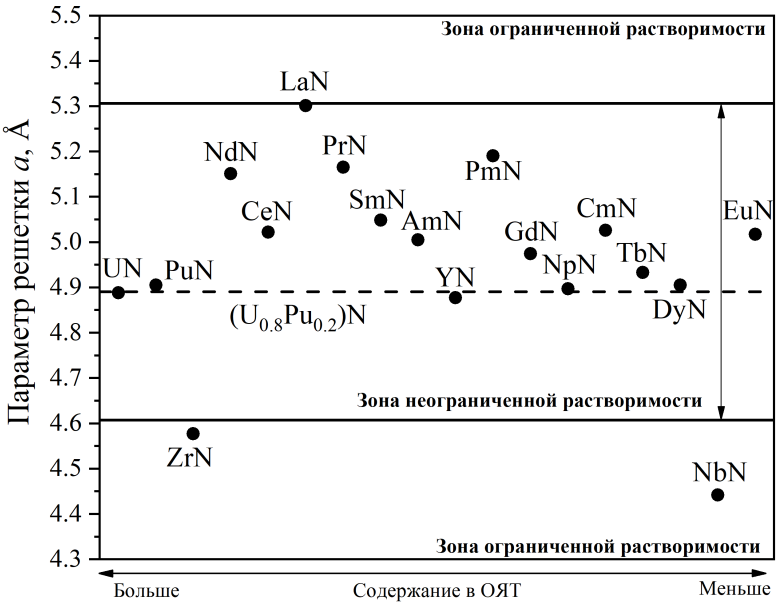


Рисунок 2.4 – Коридор растворимости продуктов деления с кубической структурой в $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$

Высшие нитриды урана образуют отдельный непрерывный ряд твердых растворов [7] от U_2N_3 до UN_2 и не растворяются в основной матрице $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$.

Согласно литературным данным [37-39] благородные металлы Pd, Ru, Rh, Ag будут находиться в металлическом виде образуя отдельную фазу с другими переходными металлами, такими как молибден и технеций. Хотя при температурах ниже 1000 °C молибден не образует двойных сплавов с Pd, Ru, Rh, Ag, в литературе упоминается образование сплава состава Mo:Ru:Tc:Rh = 4,6:3,3:1,3:1 [40].

В газовой фазе находится Xe, Kr, He, Cd, частично Cs, Rb, в малых количествах Sr и Ba, CsI, RbI и др.

Селениды продуктов деления и актинидов (SmSe, EuSe, PrSe, LaSe, NdSe и USe) обладают одинаковым типом кристаллической структуры. Все они кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке типа NaCl, как и нитриды актинидов. Все селениды образуют твердый раствор в основной матрице SmSe с параметром ячейки 0,620 нм [41]. Величины относительного размерного несоответствия, рассчитанные по уравнению (2.4) представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Параметр решетки и величина размерного несоответствия селенидов по уравнению (2.4)

Соединение	Параметр решетки (a), нм	Размерное несоответствие (δ), %
SmSe	0,6200	0
EuSe	0,6185	− 0,242
PrSe	0,5952	− 4,000
LaSe	0,6051	− 2,403
NdSe	0,5909	− 4,694
USe	0,5757	− 7,145

Максимальное отклонение параметра кристаллической решетки наблюдается для моноселенида урана и составляет −7,1 %. Тем не менее, все исследуемые халькогенидные соединения полностью удовлетворяют размерному критерию Бенедикта, что позволяет рассматривать их как единый многокомпонентный твердый раствор замещения.

Интерметаллические соединения урана с благородными металлами (UPd_3, URh_3, URu_3) образуют твердый раствор [42-43]. Также в кубической фазе твердого раствора растворяются $CePd_3$ и $NdPd_3$ [44].

Теллуриды бария, стронция и европия изоструктурны и удовлетворяют критериям растворимости Бенедикта.

В отдельные фазы были выделены монокарбиды актинидов и ПД (UC, PuC и MoC), а также дикарбиды UC_2, NdC_2, BaC_2 и SrC_2.

Антимониды актинидов и лантанидов (PuSb, PrSb, LaSb, USb) выделены в самостоятельную многокомпонентную фазу твердого раствора замещения. Данные соединения полностью изоструктурны и кристаллизуются в ГЦК-решетке типа NaCl. Вследствие значительного геометрического несоответствия с нитридной матрицей топлива (параметры ячеек антимонидов превышают 0,620 нм) данный раствор полностью изолирован от нитридной фазы по критериям Бенедикта. Однако между собой величины размерного несоответствия кристаллических ячеек не превышают 4,3 % относительно базиса LaSb.

Результат уточненного расчета фазового состава многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Расчетный фазовый состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ центральной зоны РУ БРЕСТ-ОД-300 (выгорание 75 ГВт·сут/т) после 1 года выдержки во внереакторном хранилище, рассчитанный для температуры 900 °С с учетом взаимной фазовой растворимости продуктов деления

Фаза	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
Основная нитридная фаза	1	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	$4{,}58 \cdot 10^{1}$	$4{,}57 \cdot 10^{2}$
	2	UN	$3{,}66 \cdot 10^{1}$	$3{,}66 \cdot 10^{2}$
	3	PuN	4,59	$4{,}59 \cdot 10^{1}$
	4	ZrN	$6{,}39 \cdot 10^{-1}$	6,39
	5	NdN	$6{,}48 \cdot 10^{-1}$	6,48
	6	CeN	$4{,}59 \cdot 10^{-1}$	4,59
	7	LaN	$2{,}59 \cdot 10^{-1}$	2,59
	8	PrN	$2{,}54 \cdot 10^{-1}$	2,54
	9	SmN	$2{,}34 \cdot 10^{-1}$	2,34
	10	AmN	$1{,}85 \cdot 10^{-1}$	1,85
	11	YN	$6{,}13 \cdot 10^{-2}$	$6{,}13 \cdot 10^{-1}$
	12	PmN	$3{,}11 \cdot 10^{-2}$	$3{,}11 \cdot 10^{-1}$
	13	NpN	$2{,}92 \cdot 10^{-2}$	$2{,}92 \cdot 10^{-1}$
	14	GdN	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$
	15	CmN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$1{,}54 \cdot 10^{-1}$
	16	EuN	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	$4{,}98 \cdot 10^{-2}$
	17	TbN	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$
	18	DyN	$1{,}52 \cdot 10^{-3}$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$
	Сумма фазы		$\mathbf{8{,}98 \cdot 10^{1}}$	$\mathbf{8{,}98 \cdot 10^{2}}$
Высшие нитриды урана	19	U_2N_3	4,60	$4{,}61 \cdot 10^{1}$
	20	$UN_{1.73}$	$3{,}50 \cdot 10^{-1}$	3,50
	21	UN_2	$1{,}51 \cdot 10^{-1}$	1,51
	Сумма фазы		**5,10**	$\mathbf{5{,}11 \cdot 10^{1}}$
Газовая фаза	22	Xe (г)	$9{,}60 \cdot 10^{-1}$	9,60
	23	Cs (г)	$7{,}03 \cdot 10^{-1}$	7,03
	24	Kr (г)	$5{,}14 \cdot 10^{-2}$	$5{,}14 \cdot 10^{-1}$
	25	Rb (г)	$4{,}31 \cdot 10^{-2}$	$4{,}31 \cdot 10^{-1}$
	26	Cd (г)	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$
	27	Cs_2I_2 (г)	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$1{,}59 \cdot 10^{-1}$
	28	Cs_2 (г)	$1{,}49 \cdot 10^{-2}$	$1{,}49 \cdot 10^{-1}$
	29	RbI (г)	$2{,}18 \cdot 10^{-3}$	$2{,}18 \cdot 10^{-2}$
	30	CsRb (г)	$2{,}08 \cdot 10^{-3}$	$2{,}08 \cdot 10^{-2}$
	31	Ba (г)	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$	$2{,}03 \cdot 10^{-2}$
	32	Sr (г)	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	$9{,}98 \cdot 10^{-3}$
	33	Cs_2Br_2 (г)	$6{,}45 \cdot 10^{-4}$	$6{,}45 \cdot 10^{-3}$
	34	RbBr (г)	$3{,}16 \cdot 10^{-4}$	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$
	35	He (г)	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$
	36	Rb_2 (г)	$8{,}20 \cdot 10^{-5}$	$8{,}20 \cdot 10^{-4}$
	Сумма фазы		**1,84**	$\mathbf{1{,}84 \cdot 10^{1}}$
Благородные металлы, молибден и технеций	37	Mo	$6{,}65 \cdot 10^{-1}$	6,65
	38	Ru	$6{,}22 \cdot 10^{-1}$	6,22
	39	Rh	$1{,}77 \cdot 10^{-1}$	1,77
	40	Tc	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	1,66

Продолжение таблицы 2.5

Фаза	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
Благородные металлы, молибден и технеций	41	Ag	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$	$4{,}99 \cdot 10^{-1}$
	42	Pd	$7{,}35 \cdot 10^{-2}$	$7{,}35 \cdot 10^{-1}$
	Сумма фазы		**1,75**	**$1{,}75 \cdot 10^{1}$**
Интерметаллические соединения	43	$NdPd_3$	$5{,}01 \cdot 10^{-1}$	5,01
	44	$CePd_3$	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$	1,14
	45	URh_3	$3{,}23 \cdot 10^{-2}$	$3{,}23 \cdot 10^{-1}$
	46	URu_3	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$
	47	UPd_3	$1{,}43 \cdot 10^{-2}$	$1{,}43 \cdot 10^{-1}$
	Сумма фазы		**0,67**	**6,73**
Индивидуальные соединения/элементы	48	CsI (ж)	$1{,}35 \cdot 10^{-1}$	1,35
	49	Ba_2Sn	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	1,17
	50	In (ж)	$4{,}23 \cdot 10^{-3}$	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$
	51	Ge	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$
	Сумма фазы		**$2{,}57 \cdot 10^{-1}$**	**2,57**
Теллуриды	52	SrTe	$1{,}98 \cdot 10^{-1}$	1,98
	53	EuTe	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$	$1{,}12 \cdot 10^{-1}$
	54	BaTe	$2{,}49 \cdot 10^{-2}$	$2{,}49 \cdot 10^{-1}$
	Сумма фазы		**0,23**	**2,34**
Дикарбиды	55	BaC_2	$1{,}64 \cdot 10^{-1}$	1,64
	56	SrC_2	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	$1{,}77 \cdot 10^{-1}$
	57	NdC_2	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$
	58	UC_2	$6{,}26 \cdot 10^{-8}$	$6{,}26 \cdot 10^{-7}$
	Сумма фазы		**$1{,}81 \cdot 10^{-1}$**	**1,81**
Низшие нитриды ЩЗМ	59	Ba_3N_2	$8{,}65 \cdot 10^{-2}$	$8{,}65 \cdot 10^{-1}$
	60	Sr_3N_2	$2{,}28 \cdot 10^{-3}$	$2{,}28 \cdot 10^{-2}$
	Сумма фазы		**$8{,}87 \cdot 10^{-2}$**	**$8{,}87 \cdot 10^{-1}$**
Селениды	61	EuSe	$2{,}23 \cdot 10^{-2}$	$2{,}23 \cdot 10^{-1}$
	62	SmSe	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$
	63	PrSe	$3{,}24 \cdot 10^{-5}$	$3{,}24 \cdot 10^{-4}$
	64	LaSe	$3{,}99 \cdot 10^{-6}$	$3{,}99 \cdot 10^{-5}$
	65	NdSe	$3{,}31 \cdot 10^{-7}$	$3{,}31 \cdot 10^{-6}$
	66	USe	$1{,}50 \cdot 10^{-7}$	$1{,}50 \cdot 10^{-6}$
	Сумма фазы		**$2{,}40 \cdot 10^{-2}$**	**$2{,}40 \cdot 10^{-1}$**
Антимониды	67	LaSb	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$	0,21
	68	PrSb	$1{,}99 \cdot 10^{-3}$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$
	69	USb	$2{,}69 \cdot 10^{-5}$	$2{,}69 \cdot 10^{-4}$
	70	PuSb	$1{,}50 \cdot 10^{-6}$	$1{,}50 \cdot 10^{-5}$
	Сумма фазы		**$2{,}31 \cdot 10^{-2}$**	**2,31 · 10-1**
Бромиды ЩЗМ	71	$BaBr_2$	$4{,}15 \cdot 10^{-3}$	$4{,}15 \cdot 10^{-2}$
	72	$SrBr_2$	$2{,}28 \cdot 10^{-5}$	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$
	Сумма фазы		**$4{,}18 \cdot 10^{-3}$**	**$4{,}18 \cdot 10^{-2}$**
Гидриды ЩЗМ	73	BaH_2	$8{,}90 \cdot 10^{-4}$	$8{,}90 \cdot 10^{-3}$
	74	SrH_2	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$	$1{,}86 \cdot 10^{-4}$
	Сумма фазы		**$9{,}09 \cdot 10^{-4}$**	**$9{,}09 \cdot 10^{-3}$**
	Сумма		100 %	1000

При уточненном расчете из состава полностью исчезли (расчетная массы равна нулю) целый ряд промежуточных карбидных, интерметаллических, гидридных и жидких галогенидных соединений, фиксировавшихся в первичном расчете механической смеси. Элементы перераспределились по различным фазам системы: молибден из промежуточных карбидов (MoC, Mo_2C), карбонитрида $Mo_2C_{0,4}N_{0,6}$ и нитрида Mo_2N полностью перешел в объем металлической фазы, как и палладий из интерметаллических соединений NdPd и CePd; лантаниды (Ce, Nd) и актиниды перешли в ГЦК-решетку нитридной матрицы. Результаты расчета указывают на то, что при 900 °C система, имитирующая нитридное ОЯТ характеризуется высокой степенью твердофазной взаимной растворимости компонентов.

2.4 Выводы по главе 2

1. Произведена оценка термодинамических свойств (энтальпии образования, стандартной энтропии и теплоёмкости) недостающих соединений америция, кюрия, прометия и диспрозия с азотом. Данные добавлены в базу данных программы HSC Chemistry 9.9 и использованы в дальнейших расчетах.

2. Впервые рассчитан вещественный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо включающий 43 элемента. Расчет выполнен методом термодинамического моделирования в программном комплексе HSC Chemistry 9.9.

3. С использованием полуэмпирических правил растворимости Бенедикта произведена оценка фазового состава системы, имитирующей нитридное ОЯТ. Согласно расчету, система на ~90 % состоит из твердого раствора мононитридов делящихся материалов (UN, PuN), содержащего нитриды минорных актинидов (AmN, CmN), редкоземельных элементов (LaN, NdN, CeN и др.) и циркония (ZrN). Остальные ~10 мас. % распределены между фазой твердого раствора высших нитридов урана (U_2N_3-UN_2) и другими продуктами деления.

3. АЗОТИРОВАНИЕ И ДЕАЗОТИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ НИТРИДОВ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ

3.1 Азотирование системы, имитирующей нитридное ядерное топливо

3.1.1 Литературный обзор

В классической металлургии под азотированием понимается технологический процесс химико-термической обработки, при котором поверхностный слой металлических изделий насыщается азотом при нагреве в азотсодержащей среде с целью повышения их твердости и износостойкости [45].

Однако в пирохимии и ядерной металлургии за термином “азотирование” исторически закрепилось значение, «взаимодействие с азотом» [46]. Таким образом, в рамках настоящей работы под азотированием понимается гетерогенный процесс высокотемпературного взаимодействия молекулярного азота с мононитридом урана, сопровождающийся фазовыми превращениями и образованием высших нитридных фаз.

В системе U-N установлено существование четырёх нитридов: UN, α-U_2N_3, β-U_2N_3 и UN_2 [47, 48]. Сведения о стабильности индивидуальных фаз $UN_{1.45}$, $UN_{1.55}$, $UN_{1.73}$, $UN_{1.75}$ (U_4N_7), $UN_{1.9}$ и ряде других [49-51] современными исследованиями не подтверждаются.

Фазы α-U_2N_3, β-U_2N_3 не являются полиморфными модификациями одного соединения так как у них разные составы [52, 53]. Фаза α-U_2N_3 всегда обладает избытком по азоту (α-U_2N_{3+x}), при этом отношение [N]/[U], по разным данным, простирается до 1,75–1,84. Фаза β-U_2N_3 является дефицитной по азоту (β-U_2N_{3-y}) и имеет узкую область гомогенности при отношении [N]/[U] ≈1,44–1,49.

Образование фазы β-U_2N_3 происходит из кубической α-фазы путем десорбции азота при нагревании выше 800–900 °C в токе инертного газа или при вакуумировании. Обратный переход β→α в отсутствие азота (вакуум, инертная атмосфера) не происходит даже при охлаждении β-фазы до комнатной температуры [54]. Переход β-U_2N_3 → α-U_2N_3 протекает исключительно при прямом поглощении газообразного азота по реакции (3.1):

$$\beta\text{-}U_2N_{3-y} + zN_2 = \alpha\text{-}U_2N_{3+x}, \quad (3.1)$$

где количество поглощенного азота равно: $z = \frac{x+y}{2}$.

В таблице 3.1 приведены некоторые свойства нитридов урана. В таблицу не включены свойства фазы β-U_2N_3, так как она не оказывает существенного влияния на кинетику азотирования, однако приведены данные для состава $UN_{1.76}$, интерпретируемого в некоторых работах как U_4N_7 [50, 55, 56]. Брутто формула $UN_{1.76}$ формально соответствует смеси 48 % $UN_{1.5}$ + 52 % UN_2, однако установлено, что область $UN_{1.5}$ – UN_2 представляет собой однофазный твердый раствор [58, 57-59]. Состав $UN_{1.76}$ имеет важное практическое значение, поскольку это соотношение [N]/[U] является предельно достижимым при давлении азота 1 атм согласно данным [53, 59].

Таблица 3.1 – Некоторые свойства нитридов урана согласно [47]

Свойство	UN	α-U_2N_3 ($UN_{1.5}$)	$UN_{1.76}$ (U_4N_7)	UN_2 [7, 60, с.318]
Температура плавления, °C	2850	~800[1] [7] ~975[2] [61]	–	675[2] [61]
Кристаллическая решётка	ГЦК, типа NaCl	ОЦК, типа Mn_2O_3	ОЦК, типа Mn_2O_3 [55]	ГЦК типа CaF_2
Период решётки, нм	0,4889	1,0678	1,0628	0,531
Плотность d, г/см^3	14,32	11,24	≈ 11,4 [62]	11,73
Мольный объём V_m, см^3/моль	17,60 17,59 [63]	23,05 22,9 [63]	≈ 23	22,68
Изменение мольного объёма, ΔV_m	1	+30,9 % ≈ 30 % [64]	+30,9 %	+28,9 %
Изменение массы, Δm	1	+2,78 %	+4,22 %	+5,56 %

Примечания:
1 – начало разложения в вакууме
2 – начало разложения в инертной атмосфере. Разложение растянуто по температуре и по времени. Подробности в [61].

Нитрид α-U_2N_3 характеризуется широкой областью гомогенности, и состав $UN_{1.76}$ всё ещё является сверхстехиометрической α-фазой с исходной ОЦК решёткой структурного типа Mn_2O_3 [49, 52, 57]. По другим данным решётка нитрида α-

U_2N_3 сохраняется до предельного соотношения [N]/[U] = 1,75, тогда как при [N]/[U] = 1,76 фиксируется ГЦК решётка динитрида UN_{2-x} [58].

Отмечено, что примесь кислорода стабилизирует фазу α-U_2N_3 и позволяет достичь большего отношения [N]/[U] без перехода в фазу UN_2 [53, 58]. Этим можно объяснить различие в результатах разных авторов относительно отношения [N]/[U] при котором происходит переход фазы α-U_2N_3 в фазу UN_2. Количественная оценка влияния кислорода затруднена, так как в большинстве публикаций его исходное содержание нитридах не приводится. В ряде работ представлен подробный элементный состав примесей, но без указания содержания кислорода [53, 65, 66]. Ограниченные данные [55, 67] свидетельствуют о том, что при содержании кислорода порядка 0,2 мас. %, фаза α-U_2N_3 сохраняется вплоть до отношения [N]/[U] = 1,84. В настоящей работе принято базовое соотношение [N]/[U] = 1,76, поскольку в условиях, отличных от лабораторных, нитриды UN или (U, Pu)N неизбежно будут содержать примесь кислорода.

Кристаллическая решётка α-U_2N_3 (ОЦК, типа Mn_2O_3) фактически является производной ГЦК-решётки UN_2 (тип CaF_2) из которой удалена часть атомов азота. Обратное тоже верно: UN_2 образуется при поглощении фазой α-U_2N_3 достаточного количества азота. Поэтому переход α-U_2N_3 → UN_2 протекает плавно, без скачка и обнаруживается только структурно-чувствительными методами (рентгеновская дифракция, нейтронография) [66-68]. Например, в работе [65] показано, что индивидуальные фазы α-U_2N_3, UN_2 и их твёрдый раствор были оптически неидентифицируемы.

Основные химические реакции, протекающие при взаимодействии мононитрида урана с азотом при температуре 700 °C, описываются уравнениями (3.2–3.4):

$$UN + \frac{1}{4}N_2 = \frac{1}{2}U_2N_3, \qquad \Delta G = -40{,}4 \text{ кДж/моль}, \qquad (3.2)$$

$$UN_{1.5} + 0{,}365N_2 = UN_{1.73}, \qquad \Delta G = -37{,}3 \text{ кДж/моль}, \qquad (3.3)$$

$$UN_{1.5} + \frac{1}{2}N_2 = UN_2, \qquad \Delta G = -45{,}9 \text{ кДж/моль}. \qquad (3.4)$$

В соответствии с данными, приведёнными в таблице 3.1, при протекании реакций (3.1) и (3.2) исходный мононитрид урана, имеющий ГЦК решётку, превращается в α-U_2N_3 с ОЦК-решёткой, характеризующейся меньшей плотностью упаковки атомов. Фазовый переход сопровождается увеличением мольного объема примерно на 31 %.

Значительное объемное расширение кристаллической решетки при переходе от ГЦК к ОЦК-модификации способствует диспергированию (самопроизвольному измельчению) топливной композиции. В случае облученного ядерного топлива этот процесс приводит к высвобождению газообразных и летучих продуктов деления [69, 70]. Увеличение объема топлива может приводить к разрыву оболочек твэлов и высыпанию из него порошка ОЯТ. При этом нептуний (Np), плутоний (Pu), америций (Am), кюрий (Cm) и большинство остальных продуктов деления, не образует высших нитридов и остается в виде мононитридов NpN, PuN, AmN, CmN.

Процесс азотирования ранее не применялся в переработке облученного нитридного топлива. На описанный подход к отделению нитридного ОЯТ от оболочек твэлов был получен патент [75].

3.1.2 Расчетный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после азотирования

В качестве исходных данных для моделирования взаимодействия системы, имитирующей облученное нитридное топливо с азотом, использовали фазовый состав, полученный ранее (таблица 2.5). В систему добавляли трехкратный мольный (относительно количества ОЯТ) избыток азота. Результаты термодинамического расчета состава системы, имитирующей нитридное ОЯТ с выгоранием 10 % т.а. после процесса азотирования представлены в таблицах 3.2–3.3.

Таблица 3.2 – Состав твердой фазы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после азотирования. (трёхкратный избыток азота, температура 800 °С, давление 1 атм)

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
1	U_2N_3	$5{,}99 \cdot 10^{1}$	$6{,}01 \cdot 10^{2}$	25	Ag	$4{,}97 \cdot 10^{-2}$	$4{,}99 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы 3.2

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
2	$UN_{1.73}$	$1{,}89 \cdot 10^{1}$	$1{,}90 \cdot 10^{2}$	26	PmN	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	$3{,}11 \cdot 10^{-1}$
3	PuN	$1{,}36 \cdot 10^{1}$	$1{,}37 \cdot 10^{2}$	27	NpN	$2{,}91 \cdot 10^{-2}$	$2{,}92 \cdot 10^{-1}$
4	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	1,28	$1{,}28 \cdot 10^{1}$	28	GdN	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$
5	Mo	$6{,}63 \cdot 10^{-1}$	6,65	29	BaTe	$2{,}27 \cdot 10^{-2}$	$2{,}27 \cdot 10^{-1}$
6	ZrN	$6{,}37 \cdot 10^{-1}$	6,39	30	EuSe	$2{,}27 \cdot 10^{-2}$	$2{,}27 \cdot 10^{-1}$
7	Ru	$6{,}27 \cdot 10^{-1}$	6,29	31	LaSb	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$	$2{,}11 \cdot 10^{-1}$
8	NdN	$6{,}12 \cdot 10^{-1}$	6,14	32	SrC_2	$1{,}76 \cdot 10^{-2}$	$1{,}76 \cdot 10^{-1}$
9	$NdPd_3$	$5{,}99 \cdot 10^{-1}$	6,01	33	CmN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$1{,}54 \cdot 10^{-1}$
10	CeN	$4{,}52 \cdot 10^{-1}$	4,54	34	EuTe	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$	$1{,}13 \cdot 10^{-1}$
11	UN	$3{,}16 \cdot 10^{-1}$	3,17	35	EuN	$4{,}57 \cdot 10^{-3}$	$4{,}59 \cdot 10^{-2}$
12	LaN	$2{,}58 \cdot 10^{-1}$	2,59	36	In (ж)	$4{,}22 \cdot 10^{-3}$	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$
13	PrN	$2{,}54 \cdot 10^{-1}$	2,54	37	Sr_3N_2	$2{,}68 \cdot 10^{-3}$	$2{,}69 \cdot 10^{-2}$
14	SmN	$2{,}33 \cdot 10^{-1}$	2,34	38	Pd	$2{,}63 \cdot 10^{-3}$	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$
15	SrTe	$1{,}99 \cdot 10^{-1}$	2,00	39	PrSb	$1{,}96 \cdot 10^{-3}$	$1{,}97 \cdot 10^{-2}$
16	Rh	$1{,}94 \cdot 10^{-1}$	1,95	40	TbN	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$
17	AmN	$1{,}84 \cdot 10^{-1}$	1,85	41	DyN	$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$
18	Tc	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	1,66	42	SmSe	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$
19	BaC_2	$1{,}63 \cdot 10^{-1}$	1,64	43	Ge	$2{,}22 \cdot 10^{-4}$	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$
20	$CePd_3$	$1{,}28 \cdot 10^{-1}$	1,28	44	NdC_2	$2{,}07 \cdot 10^{-5}$	$2{,}08 \cdot 10^{-4}$
21	Ba_2Sn	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	1,17	45	PrSe	$2{,}06 \cdot 10^{-5}$	$2{,}07 \cdot 10^{-4}$
22	Ba_3N_2	$9{,}24 \cdot 10^{-2}$	$9{,}27 \cdot 10^{-1}$	46	LaSe	$1{,}41 \cdot 10^{-6}$	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$
23	CsI (ж)	$8{,}41 \cdot 10^{-2}$	$8{,}44 \cdot 10^{-1}$	47	NdSe	$1{,}15 \cdot 10^{-7}$	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$
24	YN	$6{,}11 \cdot 10^{-2}$	$6{,}13 \cdot 10^{-1}$		Сумма	100 %	1003,28

При азотировании системы, имитирующей нитридное ОЯТ выделяются летучие продукты деления, представленные в таблице 3.3. В таблице 3.4 приведен параметр W, описывающий массовую долю (%) компонента ОЯТ, удаляемого в газовую фазу, от его содержания в исходной системе, имитирующей нитридное ОЯТ.

Таблица 3.3 – Состав газовой фазы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после азотирования. (трёхкратный избыток азота, температура 800 °С, давление 1 атм)

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
1	Xe (г)	$5{,}09 \cdot 10^{1}$	9,60	12	Cs_2Br_2 (г)	$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	$1{,}89 \cdot 10^{-3}$
2	Cs (г)	$3{,}74 \cdot 10^{1}$	7,06	13	He (г)	$9{,}39 \cdot 10^{-3}$	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$
3	CsI (г)	3,04	$5{,}74 \cdot 10^{-1}$	14	RbBr (г)	$7{,}08 \cdot 10^{-3}$	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$

Продолжение таблицы 3.3

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
4	Kr (г)	2,72	$5{,}14 \cdot 10^{-1}$	15	Rb_2 (г)	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	$4{,}69 \cdot 10^{-4}$
5	Rb (г)	2,32	$4{,}39 \cdot 10^{-1}$	16	Ba (г)	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$2{,}01 \cdot 10^{-4}$
6	Cd (г)	2,19	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$	17	H_2 (г)	$7{,}04 \cdot 10^{-4}$	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$
7	Cs_2I_2 (г)	$5{,}53 \cdot 10^{-1}$	$1{,}04 \cdot 10^{-1}$	18	Rb_2I_2 (г)	$6{,}82 \cdot 10^{-4}$	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$
8	Cs_2 (г)	$4{,}27 \cdot 10^{-1}$	$8{,}06 \cdot 10^{-2}$	19	Sr (г)	$5{,}52 \cdot 10^{-4}$	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$
9	CsBr (г)	$3{,}54 \cdot 10^{-1}$	$6{,}68 \cdot 10^{-2}$	20	Rb_2Br_2 (г)	$2{,}45 \cdot 10^{-5}$	$4{,}63 \cdot 10^{-6}$
10	RbI (г)	$7{,}55 \cdot 10^{-2}$	$1{,}42 \cdot 10^{-2}$				
11	CsRb (г)	$6{,}06 \cdot 10^{-2}$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$		Сумма	100 %	18,88

Таблица 3.4 – Массовая доля компонента, удаляемого в газовую фазу (W), при азотировании системы, имитирующей нитридное ОЯТ

Элемент	Xe	Cs	Kr	Rb	Cd	I	Ba	Sr	Br	He	H
W, мас.%	100	94,58	100	100	100	45,18	0,01	0,01	100	100	100

Уран. При азотировании системы, имитирующей нитридное ОЯТ образуется твердый раствор высших нитридов урана U_2N_3 и $UN_{1.73}$.

Другие актиниды. Нептуний, плутоний, америций и кюрий высших нитридов не имеют и остаются в виде NpN, PuN, AmN и CmN.

Цезий. Влияние повышенной температуры приводит к удалению цезия из топлива на 94,58% в виде Cs (t_b = 688 °C), CsI (t_b = 1280 °C), CsBr (t_b = 1297 °C), Cs_2, Cs_2I_2, CsRb. Остальные 13,31% массы цезия остаются в топливе в виде CsI и Cs_2Br_2.

Рубидий. Согласно термодинамическим расчетам, при 800 °C полностью переходит в газовую фазу в виде Rb, Rb_2, RbI, RbBr, Rb_2Br_2, Rb_2I_2 и CsRb.

Благородные газы. В результате диспергирования модельного топлива при азотировании ксенон (Xe), криптон (Kr) и гелий (He) полностью высвобождаются из топливной композиции.

Благородные металлы. Серебро находится в индивидуальном виде. Палладий, рутений и родий, изначально находившиеся в сплавах с ураном, после азотирования находятся в топливной композиции в индивидуальном виде согласно реакциям 3.5–3.7 и в виде сплавов с неодимом ($NdPd_3$) и церием ($CePd_3$).

$UPd_3 + 0{,}75N_2\,(г) = 0{,}5U_2N_3 + 3Pd$, $\Delta G = -24{,}6$ кДж/моль при 800 °C, (3.5)

$URu_3 + 0{,}75N_2\,(г) = 0{,}5U_2N_3 + 3Ru$, $\Delta G = -91{,}1$ кДж/моль при 800 °C, (3.6)

$URh_3 + 0{,}75N_2\,(г) = 0{,}5U_2N_3 + 3Rh$, $\Delta G = -43{,}2$ кДж/моль при 800 °C. (3.7)

Кадмий и тритий возгоняются в виде Cd (г) (t_b = 764,9 °C) и T_2 (H_2) соответственно.

Иод переходит в газовую фазу в соединениях с цезием (CsI, Cs_2I_2) и рубидием (RbI, Rb_2I_2). По результатам расчета при температуре 800 °C в газовую фазу перешло 45,18 мас. % от всего иода, поступившего на азотирование в составе системы.

Бром нацело удаляется из модельной топливной композиции в виде бромидов цезия и рубидия (CsBr, Cs_2Br_2, RbBr, Rb_2Br_2).

В меньшей степени из топлива удаляются барий (Ba) и стронций (Sr). Остальные продукты деления не претерпевают изменений в ходе азотирования.

В результате поглощения азота нитридом урана и высвобождения летучих продуктов деления общая масса системы, имитирующей нитридное ОЯТ увеличилась на 3,28 кг.

3.1.3 Кинетика азотирования мононитрида урана

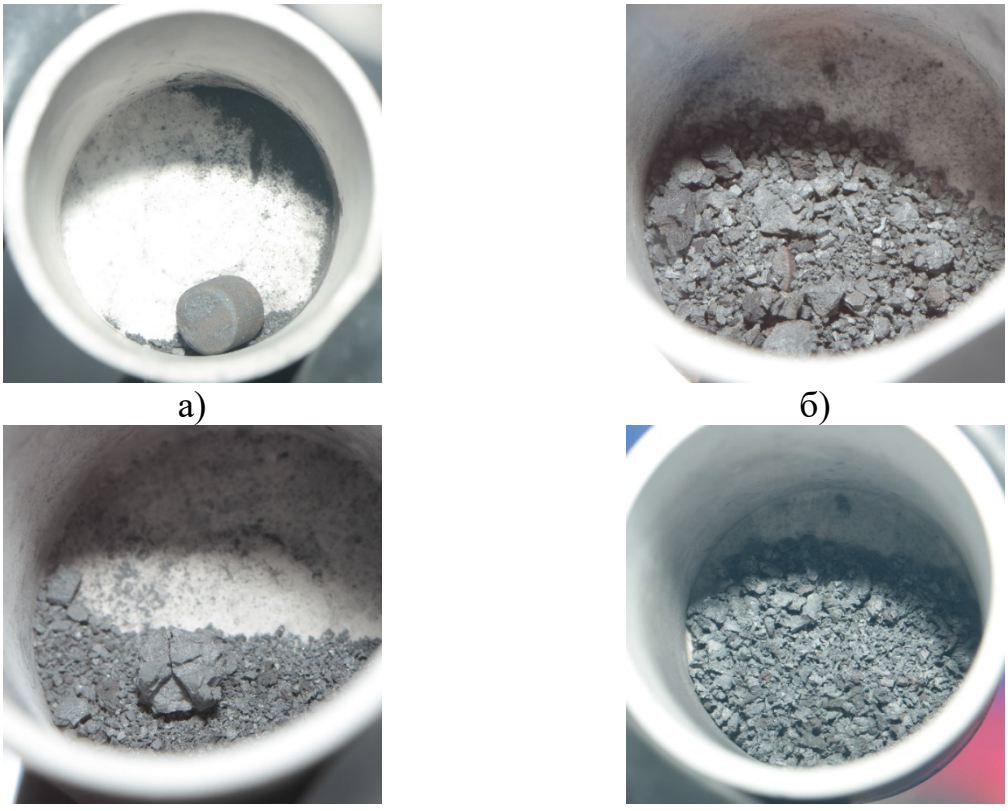
На компактных образцах мононитрида урана было проверено предположение о диспергировании таблетированных образцов UN при взаимодействии с азотом. Для этого образцы подвергали изотермическому азотированию в тиглях из MgO при температурах 500, 600, 700 и 800 °C. Нагрев и выдержку (в течение 4 часов) осуществляли в непрерывном токе высокочистого азота. Во избежание контакта продуктов с воздухом из атмосферы их охлаждение, извлечение и взвешивание проводили в перчаточном боксе с инертной атмосферой. Исходное состояние таблетки приведено на рисунке 3.1. Вид образующихся продуктов азотирования представлен на рисунке 3.2 при температуре 500 (а), 600 (б), 700 (в) и 800 °C (г).

Установлено, что в результате изотермической выдержки в течение 4 часов при температуре 500 °C таблетка UN сохраняет свою геометрическую форму. При повышении температуры до 600 °C и выше наблюдается разрушение прессованных

образцов UN. Продукты взаимодействия мононитрида урана с азотом во всех случаях представляют собой смесь, состоящую из мелкодисперсного порошка и более крупных агломератов.



Рисунок 3.1 – Вид исходного образца прессованного мононитрида урана производства ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. Академ. Е.И. Забабахина». Диаметр 6,55 мм; высота 5,9 мм; плотность 11,3 г/см^3 (79 % от теоретической), масса 2,17 г



а) б) в) г)

Рисунок 3.2 – Внешний вид продуктов азотирования мононитрида урана, полученных после изотермической выдержки в атмосфере азота в течение 4 ч при 500 (а), 600 (б), 700 (в) и 800 °С (г)

По данным рентгенофазового анализа полученных порошков продуктами взаимодействия являются высшие нитриды урана U_2N_3 и UN_2. Рефлексы, соответствующие исходной фазе UN в конечных продуктах не обнаружены, что свидетельствует о полноте протекания процесса. Рентгенограмма представлена на рисунке 3.3.

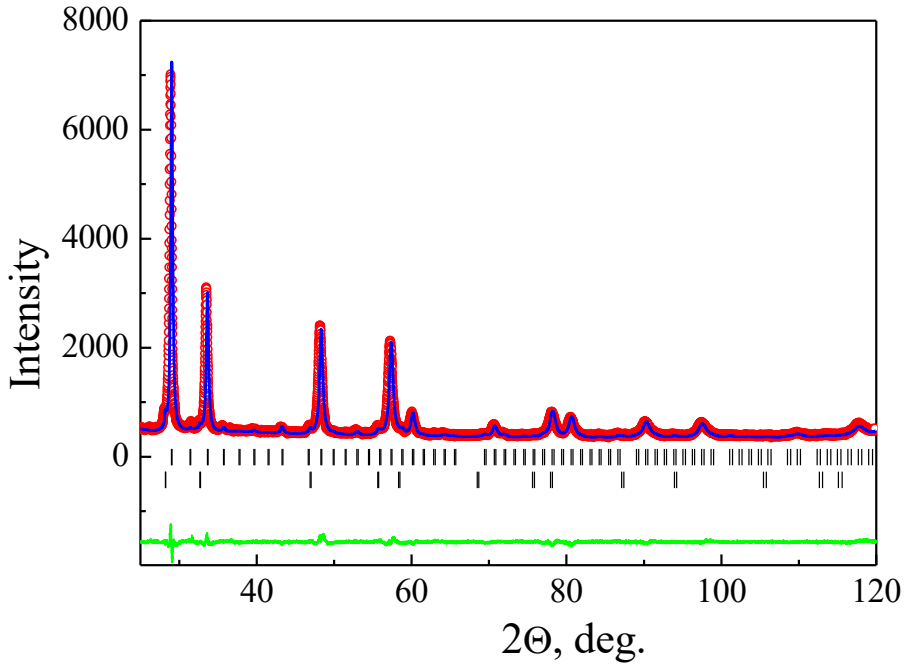


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма порошка, полученного в результате взаимодействия с азотом при 800 °C

Полнопрофильный анализ дифракционных данных по методу Ритвельда показал, что продукт азотирования при температуре 800 °C является гетерофазным и состоит преимущественно из кубической модификации полуторного нитрида урана α-U_2N_3 (пространственная группа $Ia\bar{3}$) параметр решетки a = 10,65175 ± 0,00005 Å, расчетная рентгеновская плотность $\rho_{выч}$ = 11,392 г/см^3, массовая доля которой составляет 97,69 ± 0,34 %.

Также зафиксирована фаза динитрида урана UN_2 со структурным типом флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 5,47621 ± 0,00031 Å, $\rho_{выч}$ = 10,757 г/см^3) в количестве 2,31 ± 0,11 мас. %. Факторы недостоверности Брэгга R_{Bragg} = 2,62 % и 4,80 % для основных фаз соответственно.

Сопоставляя полученные данные с характеристиками исходного мононитрида урана (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 4,89269 ± 0,00003 Å, $\rho_{выч}$ = 14,294 г/см^3), можно сделать вывод о том, что разрушение прессованных образцов UN происходит за счет снижения плотности матрицы на 20,3 % и 24,7 % при переходах UN→U_2N_3 и UN→UN_2 соответственно, что эквивалентно увеличению удельного объема кристаллической решетки.

Для проведения детальных кинетических исследований на синхронном термоанализаторе NETSCH STA 449 F3 Jupiter исходную таблетку UN измельчали в агатовой ступке на отдельные крупные фрагменты массой 100–900 мг. Выбранный фрагмент помещали в тигель из Al_2O_3 объемом 5 мл, который затем размещали на держателе образца в рабочей зоне термоанализатора. Внешний вид одного из таких фрагментов для термогравиметрических измерений представлен на рисунке 3.4.

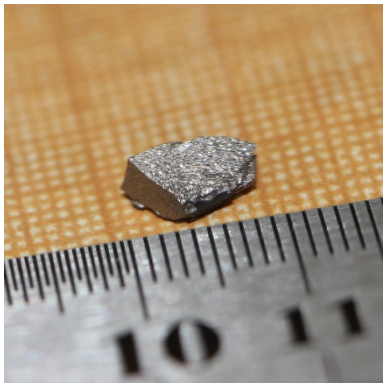


Рисунок 3.4 – Образец прессованного UN для термогравиметрических измерений

На основании результатов предварительных экспериментов для исследования кинетики процесса азотирования были выбраны температуры: 600 и 850 °C. Измерения проводили при постоянном объемном расходе азота 50 мл/мин. Скорость нагрева печи до рабочей температуры – 10 К/мин.

На рисунке 3.5 приведена термограмма взаимодействия мононитрида урана с азотом при 600 °C. Сплошная линия отражает изменение массы образца, а пунктирная – изменение температуры. Как видно из представленной термограммы, в течение первых 50 минут изменение массы образца практически не наблюдается, так как идёт разогрев печи до рабочей температуры. Интенсивный рост массы

образца наблюдается, на 60 минуте, что совпадает с моментом выхода печи на температуру 600 °С.

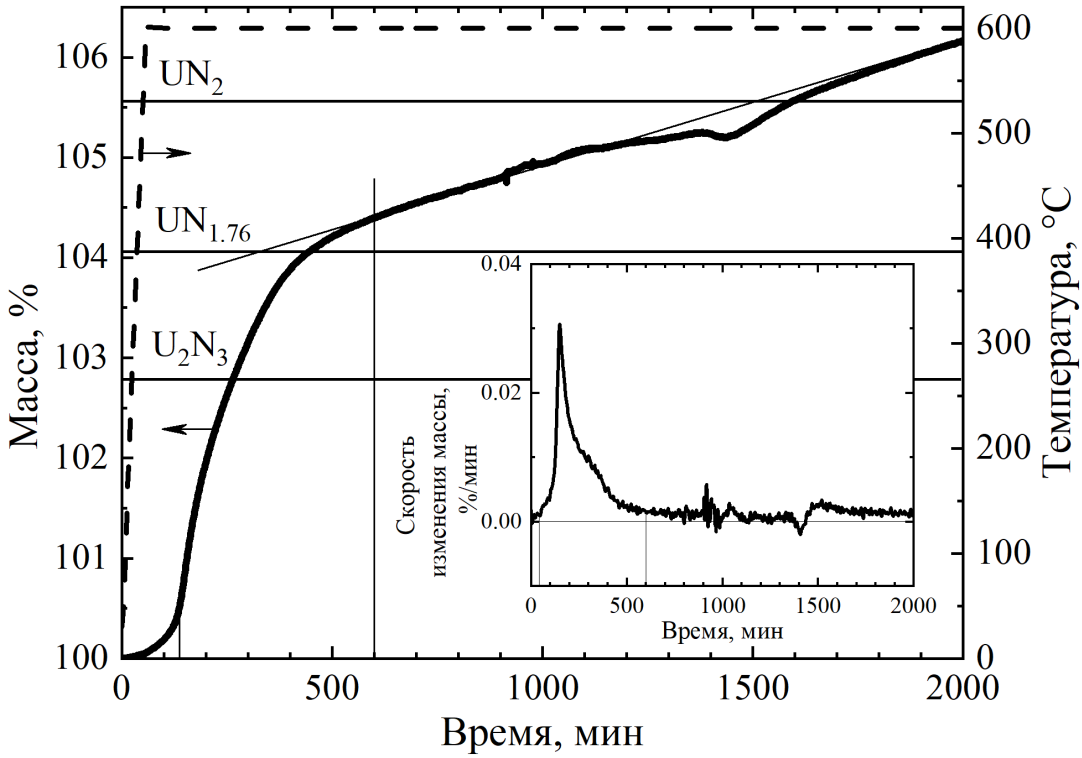


Рисунок 3.5 – Термограмма процесса азотирования UN при 600 °С (масса образца 89,65 мг, объёмный расход азота 50 мл/мин). На вставке приведена дифференциальной кривая (ДТГ) – скорость изменения массы во времени

Начиная с 600-й минуты кинетическая кривая изменения массы выходит на линейную зависимость от времени. Согласно расчету материального баланса, этот линейный участок обусловлен поглощением примесного кислорода (≤ 0,0001 об. %), содержащегося в азоте при заданном расходе 50 мл/мин. Таким образом, переход кинетической кривой к линейному участку характеризует завершение основного процесса азотирования мононитрида урана.

В изотермических условиях при 600 °С процесс протекает в течение 10 часов (включая этап нагрева печи). За это время изменение массы составляет около + 4,39 мас. %, что соответствует брутто-составу $UN_{1.77}$. Учитывая поглощение примесного кислорода в течение 10 часов эксперимента, расчетное содержание фазы диоксида урана в продукте составляет ~ 4 мас.%.

На вставке (рисунок 3.5) приведен график зависимости дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой от времени. Её физический смысл – скорость изменения массы образца в зависимости от времени. Пик скорости изменения массы соответствует точке перегиба ТГ-кривой и отражает максимальную интенсивность процесса. При 600 °С экстремум приходится на 150-ю минуту эксперимента, что соответствует 90 минутам изотермической выдержке. Согласно этому графику, скорость реакции значительно снижается в районе 600-й минуты. Максимальная скорость изменения массы составила 0,029 %/мин (или 294 мг/мин в пересчете на 1 кг исходного UN).

Несмотря на ожидаемое достижение равновесия при длительной выдержке, ТГ-кривая не выходит на плато постоянной массы даже после 2000 минут эксперимента, а суммарный привес составляет + 6,15 мас.%. Теоретическое увеличение массы образца при переходах $UN \rightarrow U_2N_3$ и $UN \rightarrow UN_2$ составляет + 2,78 % и + 5,56 % соответственно. Наблюдаемое в эксперименте изменение массы образца (+ 6,15 мас. %) связано с окислением порошка высших нитридов урана примесным кислородом из потока газа.

В результате эксперимента (по истечении 2000 минут) был получен порошкообразный продукт, который был охарактеризован рентгенофазовым анализом. Дифрактограмма полученного образца представлена на рисунке 3.6.

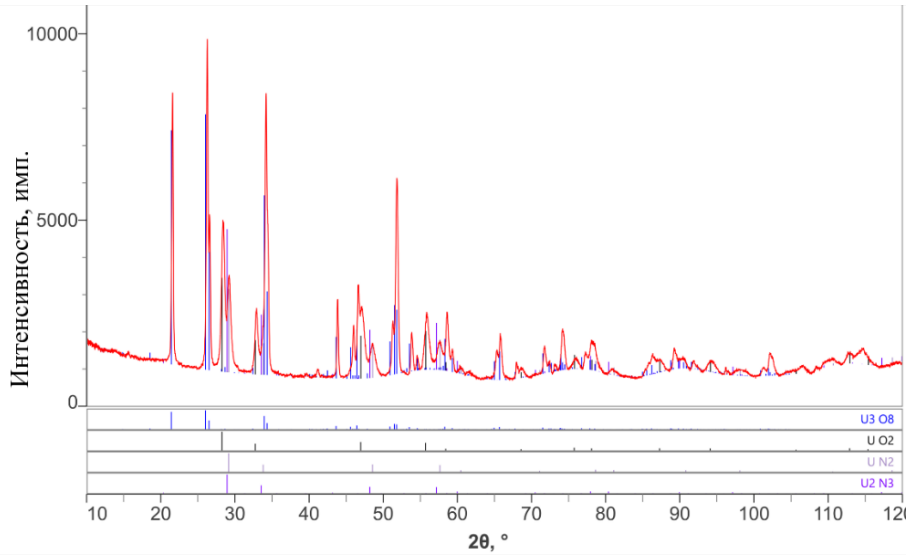


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма порошка, образовавшегося после обработки образца UN в течение 2000 минут в атмосфере азота при 600 °С

Согласно результатам полуколичественного анализа дифракционных данных, продукт взаимодействия состоит преимущественно из оксидных фаз: октаоксида триурана U_3O_8 (~ 65 мас. %) и диоксида урана UO_2 (~ 28 мас. %), в то время как суммарная доля высших нитридов составляет около 7 мас. % (UN_2 ~ 5 мас. % и U_2N_3 ~ 2 мас. %).

Согласно кинетической кривой при температуре 600 °С скорость взаимодействия UN с азотом относительно невелика, в то время как кислород, при этой температуре, полностью поглощается из газового потока.

На основании полученных данных сделан вывод о необходимости увеличения скорости взаимодействия нитрида урана с азотом, что позволит сократить продолжительность процесса и, как следствие, минимизировать поглощение примесного кислорода образцом. С целью интенсификации взаимодействия повторный эксперимент провели при 850 °С.

На рисунке 3.7 представлена термограмма (ТГ-кривая) процесса азотирования UN при температуре 850 °С. Изменение массы образца составило + 4,09 %.

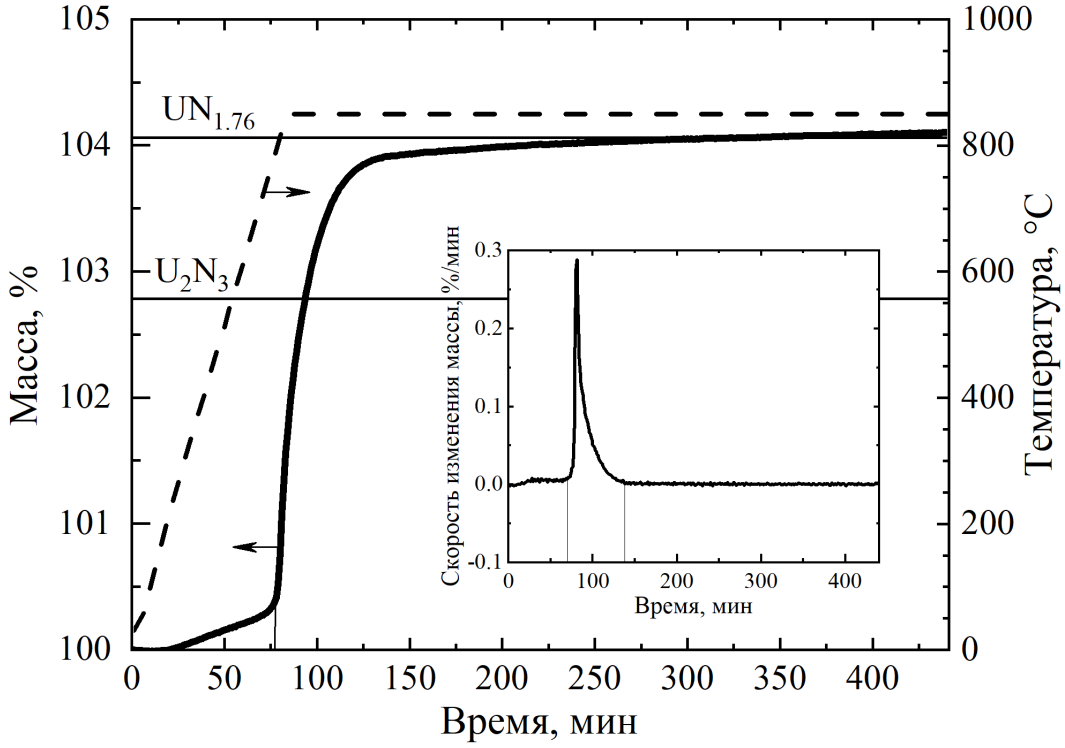


Рисунок 3.7 – Термограмма процесса азотирования UN при 850 °С (масса образца 147,67 мг, объёмный расход азота 50 мл/мин). На вставке приведена дифференциальной кривая (ДТГ) – скорость изменения массы во времени

На термограмме видно, что в течение первых 25 минут эксперимента (до достижения 280 °С), взаимодействия нет. Начиная с 70-й минуты наблюдается резкое увеличение скорости реакции, которое отчетливо видно на графике ДТГ (вставка на рисунке 3.7). Экстремум ДТГ-кривой приходится на 80 минуту, что соответствует температуре образца 800 °С. Активная стадия азотирования протекает в течение 70 минут (интервал с 70 по 140 минуты) и завершается с промежуточным привесом +3,91%. Такое изменение массы соответствует формированию высшего нитрида урана брутто-состава $UN_{1.70}$. Согласно расчету материального баланса, поглощение примесного кислорода за этот временной интервал приводит к образованию 0,57 мас. % фазы UO_2.

Общая продолжительность эксперимента составила 440 минут, а окончательный привес составил 4,10 %. Линейный прирост массы, наблюдаемый после 135-й минуты, характеризуется постоянной скоростью поступления примесного кислорода в реакционное пространство. К концу опыта расчетная доля примесной фазы UO_2 возрастает до 1,8 мас.%. Максимальная скорость изменения массы образца составила 0,288 %/мин (или 2,88 г/мин в пересчете на 1 кг исходного мононитрида урана).

В результате эксперимента был получен порошкообразный продукт, который был охарактеризован методом РФА. Дифрактограмма полученного образца представлена на рисунке 3.8. Сопоставляя привес и данные рентгенограммы, получаем $UN_{1.70} = (U_2N_3 + UN_{1.7} + UN_2)$ и, отдельно фазу UO_2.

По результатам экспериментов было установлено, что в результате взаимодействия UN с азотом образуется порошок, который состоит из высших нитридов урана таких как U_2N_3, $UN_{1.7}$ и UN_2. На основании производных ТГ-кривых на рисунках 3.5 и 3.7 можно сделать вывод о том, что наибольшая скорость изменения массы достигается в 1,875 раз быстрее при температуре процесса 850 °С, чем при 600 °С.

Из сравнения этих двух экспериментов видно, что процесс азотирования при 600 °С кинетически сильно затруднен. Если считать время эксперимента от начала

выхода на заданную температуру, то при 600 °C азотирование продолжалось 9 часов, а при 850°C – 70 минут. Чем больше длительность эксперимента, тем выше будет содержание UO_2. Для минимизации влияния примесного кислорода в газовую линию дополнительно был установлен блок очистки на основе меди.

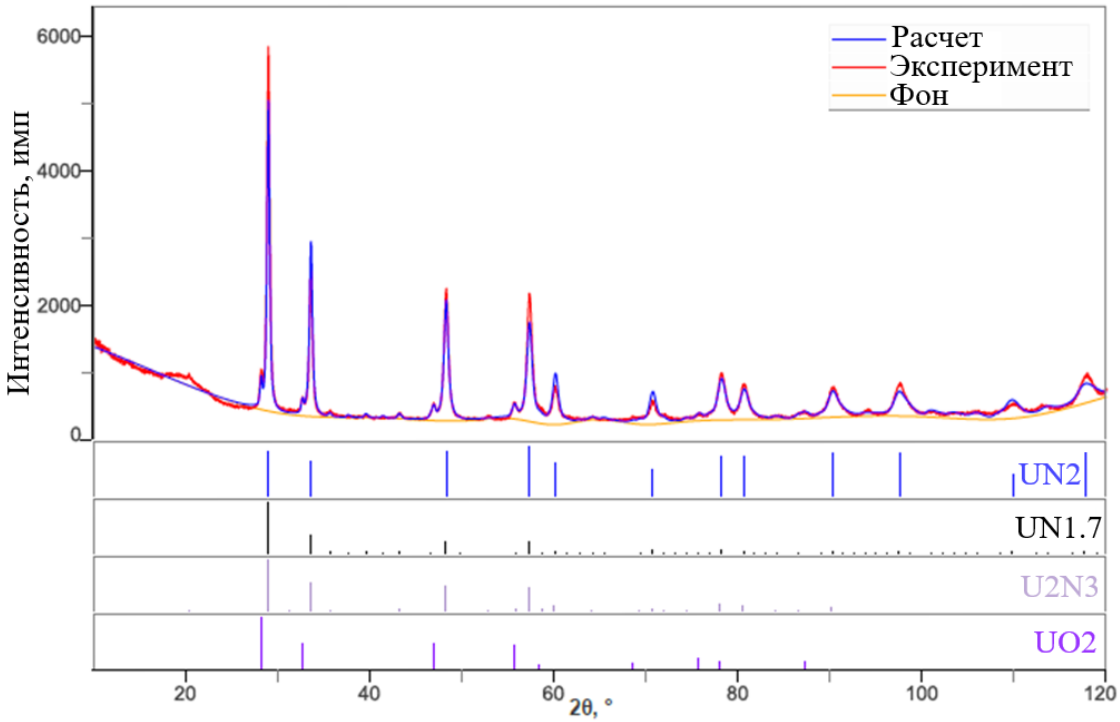


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма порошка, образовавшегося после обработки образца UN в атмосфере азота при 850 °C

Подробное изучение кинетики взаимодействия мононитрида урана с азотом при температурах 600, 700, 800 и 850 °C было проведено на образцах UN массой 600 ± 100 мг. Зависимости массы от времени были пересчитаны в степень превращения (α). Кинетические кривые представлены на рисунке 3.9.

Характер полученных кинетических зависимостей степени превращения от времени демонстрирует сильную температурную зависимость скорости процесса азотирования. С повышением температуры наблюдается смещение кривых в сторону меньших временных интервалов и резкое увеличение наклона начальных участков.

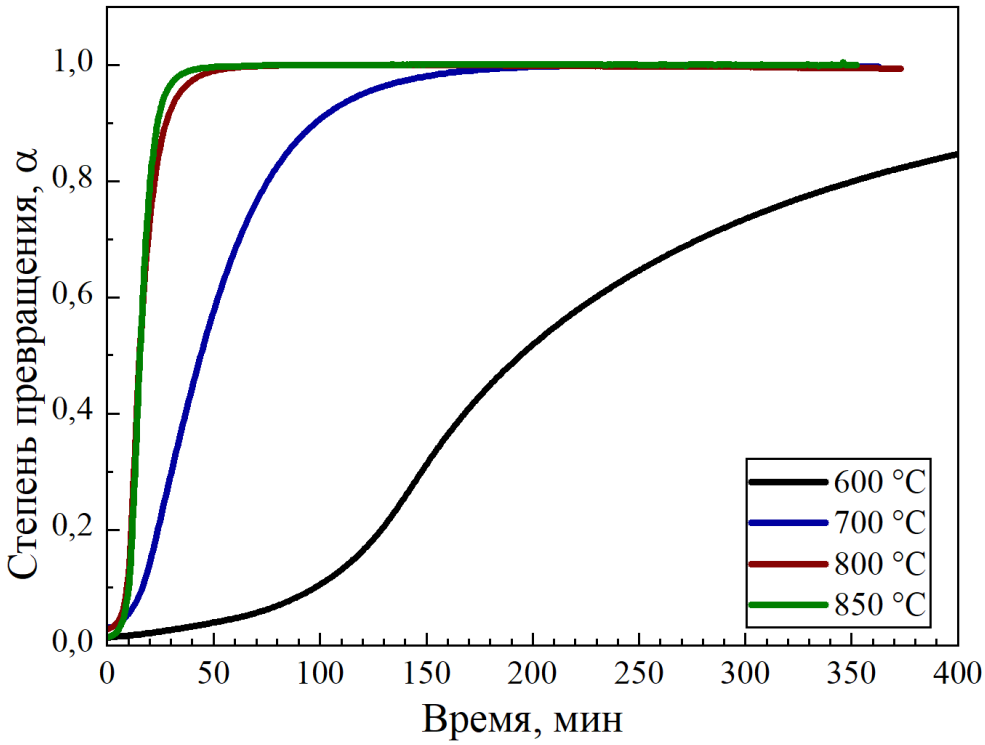


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые взаимодействия UN с азотом при разных температурах

Энергию активации процесса азотирования оценивали изоконверсионным (безмодельным) методом Фридмана [76]. Для этого по экспериментальным кинетическим кривым определяли время *t*, за которое достигались фиксированные степени превращения α = 0,1; 0,3; 0,6 и 0,9 при различных температурах. Соответствующие зависимости были построены в координатах ln(*t*) – 1/T, где тангенс угла наклона прямо пропорционален величине E_a/R. Полученные зависимости представлены на рисунке 3.10.

Зависимости имеют выраженный нелинейный характер с отчетливым изломом. Наличие двух участков с принципиально разным тангенсом угла наклона свидетельствует о смене лимитирующей стадии процесса азотирования при изменении температуры. В связи с этим расчет кажущейся энергии активации проводился для низкотемпературного участка (600–700 °C) и высокотемпературного (800–850 °C) по отдельности. В таблице 3.5 представлены расчетные значения кажущейся энергии активации.

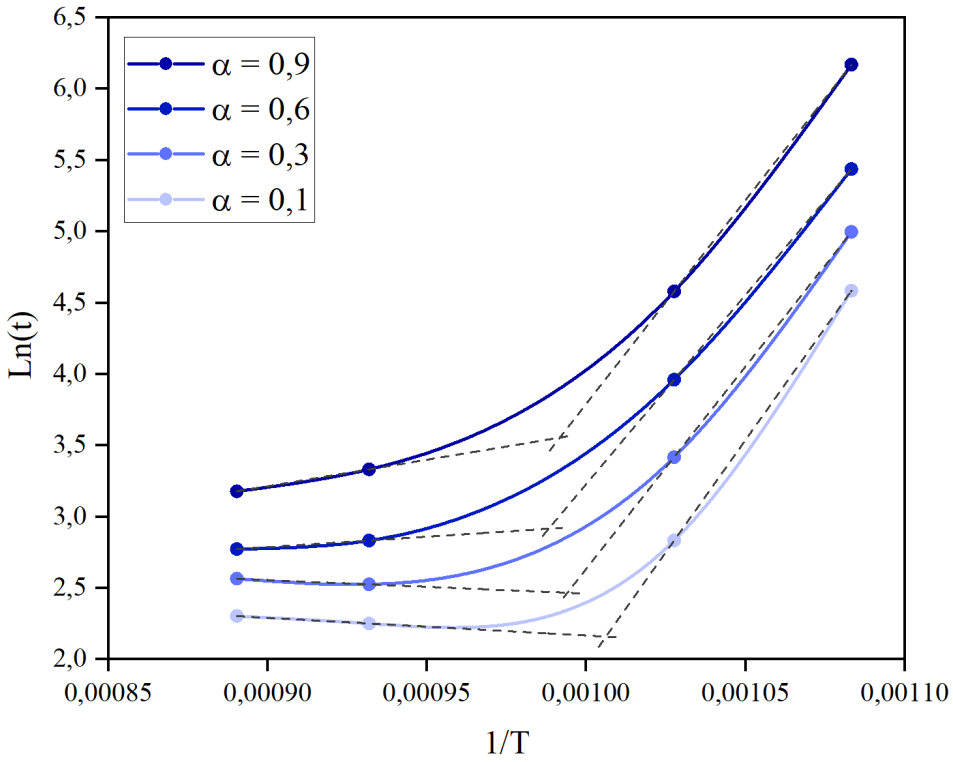


Рисунок 3.10 – Зависимости логарифма времени реакции азотирования мононитрида урана от обратной температуры при фиксированных степенях превращения

Таблица 3.5 – Кажущаяся энергия активации процесса азотирования мононитрида урана

Степень превращения, α	Наклон участка 600–700 °C	Энергия активации на участке 600–700 °C, кДж/моль	Наклон участка 800–850 °C	Энергия активации на участке 800–850 °C, кДж/моль
0,1	31474	262	−1236,5	−10,27
0,3	28379	236	−945,5	−7,86
0,6	26542	221	1461,4	12,1
0,9	28582	238	3716,0	30,9

В низкотемпературном интервале для всех степеней превращения наблюдается стабильный крутой наклон прямых. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации составляют 239 ± 23 кДж/моль. Постоянство величины E_a на протяжении всего процесса указывает на протекание реакции в кинетическом режиме.

В высокотемпературной области на начальных стадиях азотирования (α = 0,1 и α = 0,3) наблюдается отрицательный наклон изоконверсионных зависимостей, что формально приводит к отрицательной энергии активации. Данный факт может

быть связан с термодинамическими особенностями обратимой адсорбции азота на поверхности мононитрида урана, интенсивность которой снижается с ростом температуры.

С увеличением глубины превращения (α = 0,6 и α = 0,9) влияние обратимой адсорбции снижается и наклон прямых становится положительным. Энергия активации на этих участках составляет 12 и 30 кДж/моль, что является признаком перехода процесса в диффузионный режим. В этих условиях скорость азотирования лимитируется транспортом азота, через нарастающий слой продуктов реакции. Увеличение E_a с ростом степени превращения отражает рост диффузионного сопротивления по мере увеличения толщины слоя продукта.

Таким образом установлено, что лимитирующий механизм реакции азотирования мононитрида урана зависит от температуры процесса. В интервале 600–700 °C реакция протекает в кинетическом режиме с энергетическим барьером 239 ± 23 кДж/моль, в то время как при повышении температуры до 800–850 °C процесс ограничен скоростью диффузии азота через слой продукта и температурной зависимостью сорбционных процессов на поверхности раздела фаз.

3.2 Деазотирование системы, имитирующей нитридное ядерное топливо

3.2.1 Литературный обзор

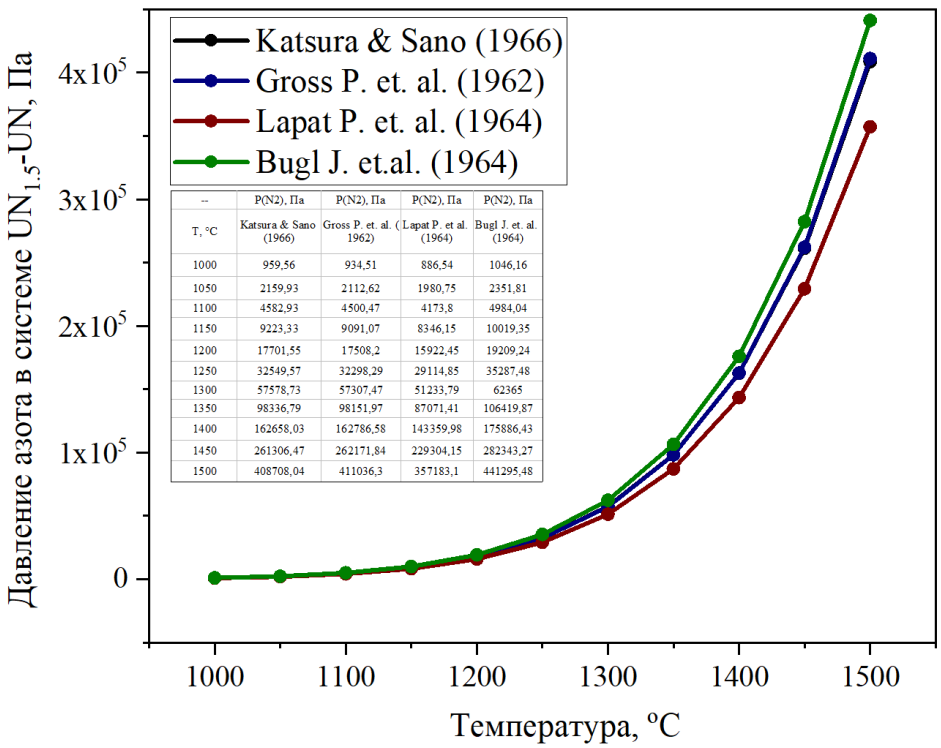
Операция деазотирования представляет собой термическое разложение высших нитридов урана до мононитрида, полученных на стадии азотирования. Процесс проводят в вакууме или в токе инертного газа при повышенной температуре.

В работе [61] авторы исследовали кинетику разложения динитрида урана UN_2 до мононитрида (UN) путем его нагрева в инертной атмосфере аргона до 1100 °C. Отмечено, что при температурах ≥ 675 °C UN_2 разлагается до α-U_2N_3, а полное разложение до мононитрида происходит при температурах выше 975 °C при давлении 10^5 Па. Хотя в работе не представлена ни одна кинетическая кривая разложения, авторы рассчитали энергию активации образования UN из UN_2, которая составила

423,8 ± 0,3 кДж/моль. Также исследователи указывают на присутствие в образцах после экспериментов фазы UO_2, содержание которой достигает 3,2 мас. %.

Авторы работы [62] исследовали термическую стабильность и фазовые превращения высшего нитрида урана UN_{2-x} методами термодесорбционной спектрометрии, РФА и сканирующей электронной микроскопии в условиях высокого вакуума ($5 \cdot 10^{-8}$ Па). Экспериментально был установлен двухступенчатый характер десорбции азота, позволивший определить последовательность фазовых превращений $UN_2 \rightarrow \alpha\text{-}U_2N_3 \rightarrow UN$. Первая стадия разложения ($UN_2 \rightarrow \alpha\text{-}U_2N_3$) протекает при температуре 449,8 °C, а вторая ($\alpha\text{-}U_2N_3 \rightarrow UN$) при 764,8 °C при давлении $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Несмотря на высокий вакуум авторы отмечают присутствие фазы UO_2 в образцах после экспериментов.

На рисунке 3.11 представлена температурная зависимость давления паров азота в системе UN – $UN_{1.5}$ по данным [63-65, 71, 77]. При температуре 1200 °C равновесное давление азота составляет 15,9–19,2 кПа, чего достаточно для его эффективного удаления из реакционного пространства в токе аргона.



--	P(N2), Па	P(N2), Па	P(N2), Па	P(N2), Па
T, °C	Katsura & Sano (1966)	Gross P. et. al. (1962)	Lapat P. et al. (1964)	Bugl J. et. al. (1964)
1000	959,56	934,51	886,54	1046,16
1050	2159,93	2112,62	1980,75	2351,81
1100	4582,93	4500,47	4173,8	4984,04
1150	9223,33	9091,07	8346,15	10019,35
1200	17701,55	17508,2	15922,45	19209,24
1250	32549,57	32298,29	29114,85	35287,48
1300	57578,73	57307,47	51233,79	62365
1350	98336,79	98151,97	87071,41	106419,87
1400	162658,03	162786,58	143359,98	175886,43
1450	261306,47	262171,84	229304,15	282343,27
1500	408708,04	411036,3	357183,1	441295,48

Рисунок 3.11 – Давление паров азота в системе UN - $UN_{1.5}$ в зависимости от температуры

Теоретически, разложение фазы $UN_{1.73}$ в инертной атмосфере при температурах выше 800 °C должно протекать через промежуточное образование гексагональной модификации β-U_2N_3, с последующим ее переходом в UN. Тем не менее, в работах [78, 66] отмечено, что при разложении высших нитридов β-U_2N_3 не был обнаружен. Вероятной причиной стабилизации α-фазы является присутствие примесного кислорода в исходных образцах. Так, по данным [66], содержание UO_2 в исследуемых образцах составляло 2,2–3,2 мас. %.

Согласно литературным данным, представленным в таблице 3.2 разложение высшего нитрида урана состава $UN_{1.73}$ до мононитрида UN сопровождается уменьшением мольного объёма на ~30 % и перестройкой объёмно-центрированной кубической решетки нитрида $UN_{1.73}$ на гранецентрированную кубическую решетку мононитрида UN. Этот переход приводит к диспергированию топливной композиции, что способствует её эффективному отделению от фрагментов оболочек твэлов и высвобождению летучих продуктов деления (цезия, рубидия, кадмия).

3.2.2 Термическое разложение высших нитридов урана

Разложение высших нитридов урана протекает по реакциям 3.8 и 3.9:

$$UN_{1.73} = UN_{1.5} + 0{,}115N_2, \qquad \Delta G = -18{,}7 \text{ кДж/моль при } 1200 \text{ °C}, \quad (3.8)$$

$$UN_{1.5} = UN + 0{,}25N_2, \qquad \Delta G = +13{,}9 \text{ кДж/моль при } 1200 \text{ °C}. \quad (3.9)$$

При температуре 1200 °C в замкнутой системе термодинамически возможно протекание только первой стадии разложения (реакция 3.8). Изменение свободной энергии Гиббса второй стадии (реакция 3.9) положительно, что делает дальнейшее разложение в равновесных условиях невозможным. Однако, поскольку одним из продуктов реакции является газообразный азот, его принудительный отвод из зоны реакции (путем вакуумирования или уноса потоком инертного газа) смещает химическое равновесие реакции вправо, обеспечивая полноту протекания разложения $UN_{1.5}$ до мононитрида урана (UN) [82].

Согласно реакции 3.9 константа равновесия равна корню четвертой степени из давления азота (реакция 3.10).

$$K = \frac{[UN]\cdot[N_2]^{0.25}}{[UN_{1.5}]} = \sqrt[4]{P(N_2)}. \quad (3.10)$$

Расчетное давление азота в системе $UN_{1.5}$-UN при 1200 °C составляет 430,3 Па, что почти в 40 раз меньше экспериментально полученных значений. Столь существенное расхождение обусловлено нестехиометричностью высших нитридов урана. В работе [71] U_2N_3 готовили, пропуская азот над мононитридом урана (UN) при 850 °C. Нами было показано, что такое азотирование приводит к образованию фазы полуторного нитрида урана, представляющей собой твердый раствор с широкой областью нестехиометрии ($UN_{1.5}$ – UN_2). При последующем нагревании до 1200 °C сначала протекает термическое разложение этой нестехиометричной фазы до полуторного нитрида урана (реакция 3.8). Именно этот процесс десорбции азота и формирует высокое давление, фиксируемое исследователями в работах [63-65].

3.2.3 Расчетный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после деазотирования

Принимая во внимание вышеизложенное, для моделирования процесса деазотирования была применена методика многостадийного квазиоткрытого реактора. Моделирование разбивалось на последовательные равновесные шаги, на каждом из которых из газовой фазы расчетной системы принудительно удалялся образующийся азот (N_2), что обеспечивало непрерывное смещение химического равновесия в сторону образования мононитрида урана в соответствии с принципом Ле Шателье. В результате термодинамического моделирования с пошаговым удалением азота из зоны реакции был получен равновесный состав системы, имитирующей нитридное ОЯТ, представленный в таблице 3.6. Состав газовой фазы приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.6 – Состав твердой фазы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после деазотирования. (температура 1200 °C, давление 1 атм)

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
1	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	$4{,}88 \cdot 10^{1}$	$4{,}77 \cdot 10^{2}$	21	YN	$6{,}27 \cdot 10^{-2}$	$6{,}13 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы 3.6

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
2	UN	$4{,}10 \cdot 10^{1}$	$4{,}01 \cdot 10^{2}$	22	Ag (ж)	$5{,}09 \cdot 10^{-2}$	$4{,}98 \cdot 10^{-1}$
3	PuN	4,29	$4{,}19 \cdot 10^{1}$	23	PmN	$3{,}18 \cdot 10^{-2}$	$3{,}11 \cdot 10^{-1}$
4	ZrN	$6{,}54 \cdot 10^{-1}$	6,39	24	NpN	$2{,}99 \cdot 10^{-2}$	$2{,}92 \cdot 10^{-1}$
5	NdN	$6{,}50 \cdot 10^{-1}$	6,35	25	EuN	$2{,}83 \cdot 10^{-2}$	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$
6	Ru	$6{,}43 \cdot 10^{-1}$	6,29	26	GdN	$2{,}66 \cdot 10^{-2}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$
7	$NdPd_3$	$5{,}23 \cdot 10^{-1}$	5,11	27	LaSb	$2{,}16 \cdot 10^{-2}$	$2{,}11 \cdot 10^{-1}$
8	Mo	$4{,}63 \cdot 10^{-1}$	4,53	28	CmN	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$	$1{,}54 \cdot 10_{-1}$
9	CeN	$4{,}38 \cdot 10^{-1}$	4,28	29	PrSe	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$	$1{,}52 \cdot 10_{-1}$
10	BaTe	$2{,}86 \cdot 10^{-1}$	2,79	30	Pd	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$
11	LaN	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$	2,54	31	NdC_2	$9{,}64 \cdot 10^{-3}$	$9{,}42 \cdot 10^{-2}$
12	PrN	$2{,}49 \cdot 10^{-1}$	2,44	32	LaSe	$7{,}28 \cdot 10^{-3}$	$7{,}11 \cdot 10^{-2}$
13	SmN	$2{,}40 \cdot 10^{-1}$	2,35	33	In (ж)	$3{,}91 \cdot 10^{-3}$	$3{,}82 \cdot 10^{-2}$
14	Mo_2C	$2{,}31 \cdot 10^{-1}$	2,25	34	PrSb	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$
15	$CePd_3$	$2{,}09 \cdot 10^{-1}$	2,05	35	TbN	$1{,}71 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$
16	Rh	$1{,}99 \cdot 10^{-1}$	1,95	36	DyN	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$
17	AmN	$1{,}89 \cdot 10^{-1}$	1,85	37	NdSe	$5{,}42 \cdot 10^{-4}$	$5{,}30 \cdot 10^{-3}$
18	Tc	$1{,}70 \cdot 10^{-1}$	1,66	38	Ge	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$
19	Ba_2Sn	$1{,}20 \cdot 10^{-1}$	1,17				
20	BaC_2	$9{,}32 \cdot 10^{-2}$	$9{,}11 \cdot 10^{-1}$		Сумма	100,00	977,60

Таблица 3.7 – Состав газовой фазы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после деазотирования. (температура 1200 °С, давление 1 атм)

№	Элемент	кг/т ОЯТ	Моль. %	№	Элемент	кг/т ОЯТ	Моль. %
1	N_2 (г)	$9{,}23 \cdot 10^{1}$	$2{,}37 \cdot 10^{1}$	8	Cs_2I_2 (г)	$5{,}41 \cdot 10^{-3}$	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$
2	Sr (г)	3,80	$9{,}76 \cdot 10^{-1}$	9	Ag (г)	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	$6{,}62 \cdot 10^{-4}$
3	CsI (г)	3,23	$8{,}30 \cdot 10^{-1}$	10	SrI_2 (г)	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$	$4{,}22 \cdot 10_{-4}$
4	Ba (г)	$6{,}05 \cdot 10^{-1}$	$1{,}55 \cdot 10^{-1}$	11	Sr_2 (г)	$7{,}67 \cdot 10^{-4}$	$1{,}97 \cdot 10^{-4}$
5	InI (г)	$3{,}38 \cdot 10^{-2}$	$8{,}68 \cdot 10^{-3}$	12	Se_2 (г)	$3{,}05 \cdot 10^{-4}$	$7{,}83 \cdot 10^{-5}$
6	Cs_2 (г)	$2{,}48 \cdot 10^{-2}$	$6{,}36 \cdot 10^{-3}$	13	Eu (г)	$1{,}79 \cdot 10^{-4}$	$4{,}60 \cdot 10^{-5}$
7	BaI_2 (г)	$7{,}20 \cdot 10^{-3}$	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$		Сумма	100,00	25,68

В таблице 3.8 приведен параметр W, для каждого из элементов, описывающий массовую долю (%) компонента модельного ОЯТ, удаляемого в газовую фазу при деазотировании, от его содержания в исходной системе.

Таблица 3.8 – Параметр W, для каждого компонента газовой фазы при деазотировании системы, имитирующей нитридное ОЯТ

Элемент	Ag	Ba	Cs	Eu	I	In	Se	Sr
W, мас. %	0,13	4,88	100	0,02	100	9,74	0,09	100

Уран. При деазотировании системы, имитирующей нитридное ОЯТ высшие нитриды урана U_2N_3 и $UN_{1.73}$ разлагаются с образованием мононитрида (UN).

Плутоний и минорные актиниды остаются в виде мононитридов плутония (PuN), нептуния (NpN), кюрия (CmN) и америция (AmN).

Цезий. При температуре 1200 °С оставшийся в топливе цезий после азотирования возгоняется в виде CsI, Cs_2I_2, Cs_2.

Температура кипения иодида цезия составляет 1280 °С. Однако, при температуре процесса деазотирования (1200 °С) давление насыщенного пара CsI составляет 424,7 мм.рт.ст [79]. Этого достаточно для того, чтобы CsI удалялся из зоны реакции потоком рабочего газа (Ar). Таким образом согласно расчетам в системе, имитирующей нитридное ОЯТ после последовательных операций азотирования-деазотирования, не остается соединений, содержащих цезий.

Стронций после азотирования находится в системе в виде теллурида (SrTe), карбида (SrC_2) и нитрида (Sr_3N_2). С ростом температуры эти соединения разлагаются, а стронций возгоняется в виде Sr, SrI_2, Sr_2.

Иод полностью удаляется из системы в составе иодидов цезия (CsI, Cs_2I_2), индия (InI), бария (BaI_2) и стронция (SrI_2).

Серебро при 1200 °С находится в расплавленном состоянии. Некоторая часть серебра возгоняется (температура плавления 960, 5 °С, кипения 2167 °С, давление паров 0,1 мм.рт.ст при 1163 °С, 1 мм.рт.ст. при 1330 °С), а часть остается в металлической фазе. Европий и селен в газовой фазе образуются при разложении моноселенида европия (EuSe) при рабочей температуре.

3.2.4 Кинетика деазотирования мононитрида урана

Литературные данные по термическому разложению α-U_2N_3 противоречивы, что обусловлено влиянием примесей, особенно кислорода, на температуру разложения. Согласно имеющимся экспериментальным данным, в условиях разряжения разложение начинается при температуре 800 °С, тогда как в инертной атмосфере начало процесса смещается в область 975 °С. Разложение протекает в широком температурном интервале и, в зависимости от парциального азота в системе, полностью завершается в интервале температур 1100-1250 °С [80, 81].

Кинетику деазотирования изучали при последовательном проведении процессов азотирования – деазотирования. Фрагмент исходной таблетки UN подвергали азотированию при температуре 800 °С и последующему деазотированию при 1200 °С. Полная термограмма циклического процесса представлена на рисунке 3.12.

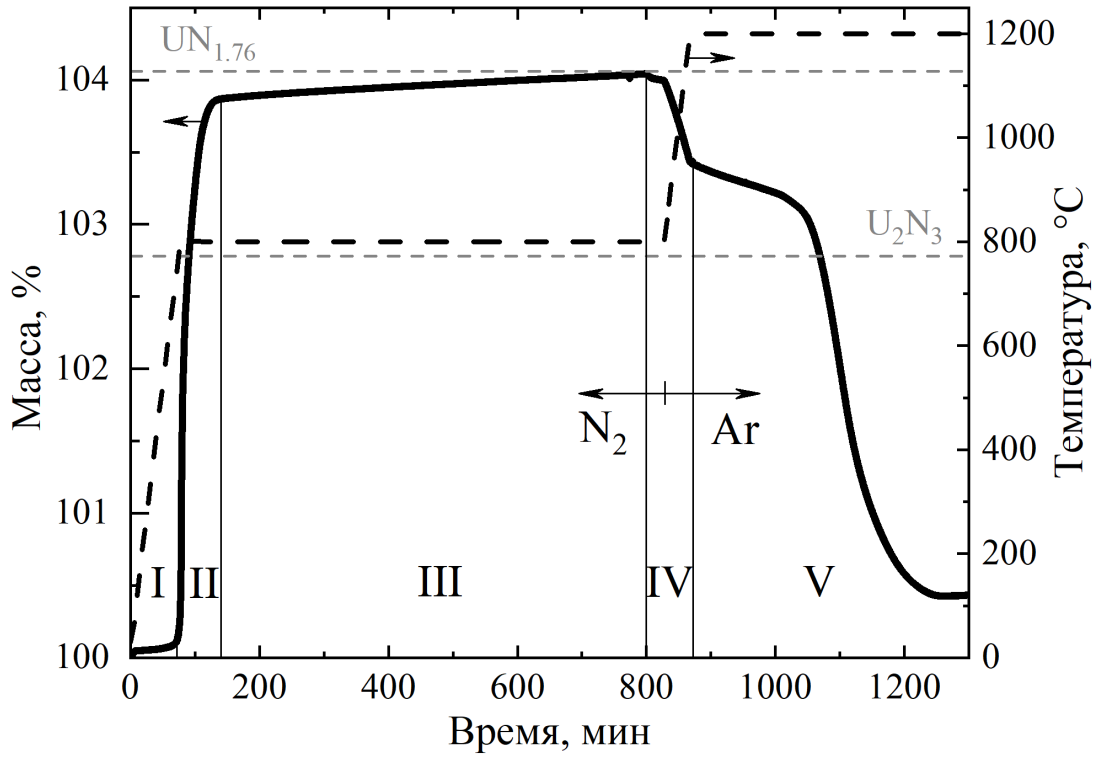


Рисунок 3.12 – Термограмма последовательных процессов азотирования UN при 800 °С (участки I–III) и деазотирования при 1200 °С (участки IV–V). Начальная масса образца *m*(UN) = 1009,95 мг. Расход азота и аргона – 50 мл/мин

На рисунке 3.12 римскими цифрами указаны основные стадии процесса.

Стадия I (интервал 0–70 мин). Характеризуется нагревом образца до рабочей температуры в токе азота. Взаимодействия нет.

Стадия II (интервал 70–130 мин) продолжительностью 60 минут отвечает протеканию реакции азотирования. На участке фиксируется скачкообразное изменение массы образца, которое составило + 3,85 % от исходной, что в пересчете на стехиометрический состав соответствует образованию высшего нитрида урана брутто-формулы $UN_{1.69}$. Скорость процесса отражена дифференциальной термогравиметрической кривой на рисунке 3.13. Экстремум приходится на 80-ю минуту эксперимента, что соответствует моменту выхода системы на изотермическую выдержку при 800 ºС и подаче азота в рабочую зону печи.

Участок III (интервал 130–800 мин). Представляет собой длительную изотермическую выдержку в атмосфере азота. На ТГ-кривой в течение 670 минут наблюдается линейный рост массы образца (дополнительно на 0,18 %). Данный эффект обусловлен поглощением образцом примесного кислорода из потока азота.

На 800-й минуте прекратили подачу азота в ячейку. Рабочее пространство печи начали продувать аргоном с тем же объемным расходом и запустили нагрев печи до 1200 ºС со скоростью 10 К/мин.

Участок IV (интервал 800–870 мин) соответствует росту температуры от 800 до 1200 ºС и началу термического разложения нитридов. Необходимо отметить, что в момент смены газа с азота на аргон, масса образца мгновенно уменьшается на 0,05 %. Это явление согласуется с представлениями о термодинамической нестабильности высших нитридов урана при низких парциальных давлениях азота даже при температуре 800 °С [6].

Участок V (870–1300 мин) отвечает изотермическому разложению высших нитридов урана при температуре 1200 ºС. Кинетика деазотирования носит ступенчатый характер. Разложение высших нитридов до полуторного состава $UN_{1.5}$ термодинамически разрешено (реакция 3.8), в то время как последующий переход $UN_{1.5}$ – UN характеризуется положительным изменением энергии Гиббса (реакция 3.9). В связи с этим полное разложение до UN инициируется не мгновенно.

Глубокое разложение начинается при снижении парциального давления азота в объеме порошкового слоя за счет его непрерывного уноса потоком аргона.

На рисунке 3.13 представлена дифференциальная термогравиметрическая кривая, отражающая скорость изменения массы образца в течение эксперимента.

На этапе азотирования (стадия II) максимум скорости был достигнут на 80 минуте и составил 0,67 %/мин. Этап деазотирования разделен на две стадии разложения. Первый локальный минимум скорости (–0,013 %/мин в районе 860 минуты) относится к разложению нитридов состава $UN_{1.73}$ до $UN_{1.5}$. Последующий выход скорости на плато характеризует индукционный период, в течение которого скорость деазотирования минимальна. Основной пик изотермического разложения приходится на 1100-ю минуту эксперимента, где скорость потери массы достигает –0,028 %/мин. Пик имеет симметричную форму с последующим выходом ДТГ-сигнала к нулевой линии, что свидетельствует о завершении процесса разложения.

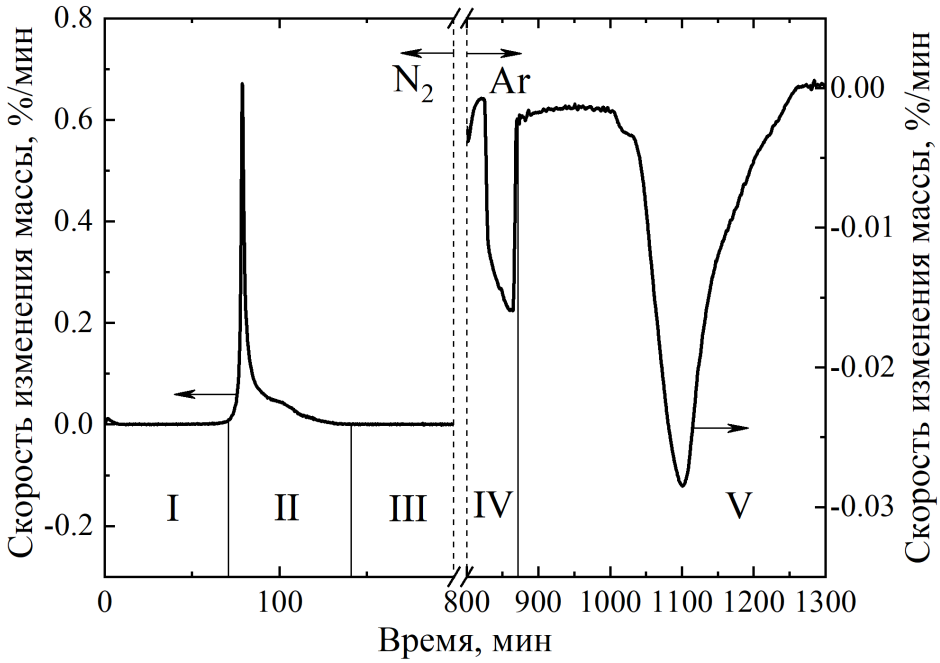


Рисунок 3.13 – Скорость изменения массы образца при его азотировании (800 °C, участки I–III) и последующим деазотировании (1200 °C, участки IV–V). Исходная масса образца *m*(UN) = 1009,95 мг. Объемный расход азота и аргона 50 мл/мин

Согласно полученным данным, суммарная продолжительность процесса деазотирования составила 450 минут, при этом изменение массы образца составило −3,61 %. Конечная масса образца не вернулась к исходному значению: в точке 1250

минут она превышает исходную на 0,43 %. Наблюдаемый остаточный привес обусловлен поглощением примесного кислорода из потоков азота и аргона, что в пересчете на диоксид урана соответствует 6,02 мас. % фазы UO_2.

Дифрактограмма порошка, полученного в результате последовательно проведенных циклов азотирования и деазотирования исходного мононитрида урана, представлена на рисунке 3.14.

Согласно результатам качественного рентгенофазового анализа конечный порошок представляет собой двухфазную систему, состоящую из мононитрида (UN) и диоксида урана (UO_2). Все дифракционные максимумы описываются указанными кристаллическими структурами. Рефлексы высших нитридов урана (α-U_2N_3, β-U_2N_3, UN_2) на рентгенограмме отсутствуют.

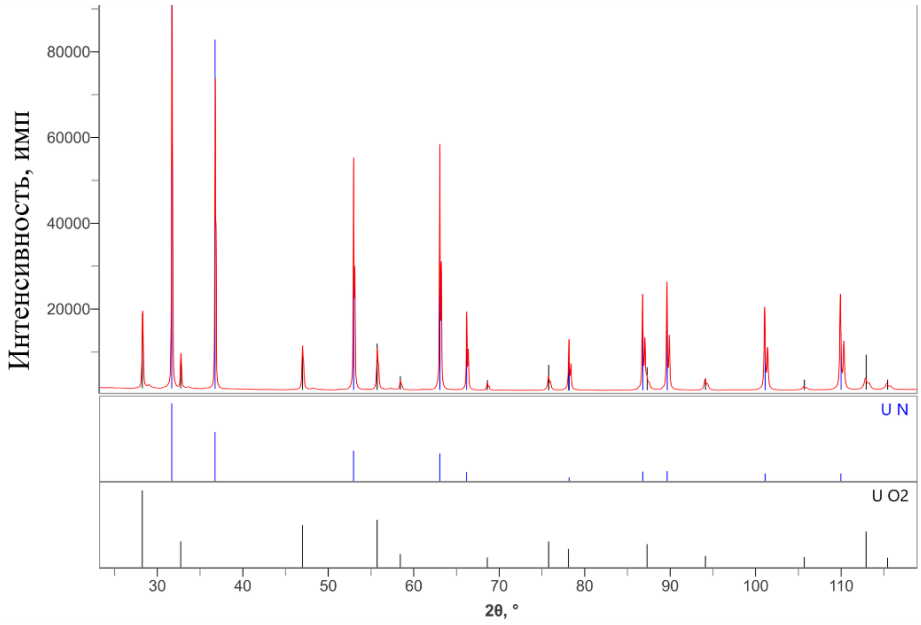


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма порошка, полученного после последовательных процессов азотирования (800 °C) и деазотирования (1200 °C) мононитрида урана

Наличие фазы двуокиси урана на рентгенограмме подтверждает предположение, связывающее линейный рост массы образца на термограмме с его медленным окислением.

Использование последовательных процессов азотирования и деазотирования в качестве метода отделения облученного нитридного ядерного топлива от фрагментов оболочек твэлов ранее не предлагалось, в связи с чем разработанная технология была защищена патентом [83].

3.3 Выводы по главе 3

1. Методом термодинамического моделирования рассчитаны вещественные составы системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо на последовательных операциях азотирования и деазотирования. Теоретически обосновано, что в ходе указанных процессов из модельной системы происходит полное удаление в газовую фазу летучих продуктов деления, таких как цезий, стронций, иод, ксенон, криптон, рубидий, кадмий, бром, гелий и водород (тритий).

2. Экспериментально установлено, что азотирование мононитрида урана сопровождается диспергированием прессованных образцов UN вследствие значительных внутренних напряжений, возникающих при перестройке кристаллической решетки и образованием нестехиометрической фазы высших нитридов урана состава UN_x ($1{,}5 \leq x < 2$).

3. Выявлено, что лимитирующий механизм реакции зависит от температуры. В интервале температур 600–700 °C реакция протекает в кинетическом режиме и характеризуется кажущейся энергией активации $E_a = 239 \pm 23$ кДж/моль, в то время как при повышении температуры до 800–850 °C процесс переходит в диффузионную область и лимитируется скоростью диффузии азота, через слой образующегося продукта.

4. Установлено, что процесс деазотирования полученной сверхстехиометрической фазы UN_x в инертной атмосфере (аргон) протекает в две последовательные стадии. Первая стадия связана с диссоциацией азота из фазы α-U_2N_{3+x}, тогда как вторая стадия лимитируется перестройкой объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры полуторного нитрида урана α-U_2N_{3+x} в гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку мононитрида UN.

5. Показана возможность полной диссоциации высших нитридов урана α-U_2N_{3+x} до исходного мононитрида UN при температуре 1200 °C в инертной атмосфере аргона. Установлена высокая чувствительность процесса к составу газовой среды: зафиксировано, что наличие микропримесей кислорода в инертном газе носителе приводит к образованию фазы диоксида урана в продукте деазотирования.

4. ОКИСЛЕНИЕ СИСТЕМ НИТРИДОВ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ РАЗЛИЧНЫМИ ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ

4.1 Литературный обзор

Необходимым этапом высокотемпературной обработки нитридного облученного топлива является его окисление. Основная цель процесса заключается в переводе нитридов делящегося материала и продуктов деления в оксидные формы, которые необходимы для следующего процесса в схеме переработки – электролитического восстановления.

Авторы работы [84] исследовали кинетику изотермического окисления порошков мононитрида урана кислородом при температурах 230–270 °C и установили энергию активации процесса, которая составила 30–32 ккал/моль. Промежуточными продуктами окисления являются U_2N_3–UO_2, а конечным продуктом UO_3. Установлено, что скорость окисления не зависит от давления кислорода. Работа была проведена на порошках мононитрида урана в узком температурном интервале.

В работе [85] авторы исследовали кинетику и механизм взаимодействия мононитрида урана, содержащего примеси UO_2 с кислородом и водяным паром методом неизотермического гравиметрического анализа. Авторами установлено, что конечным продуктом окисления на воздухе является октаоксид триурана U_3O_8, а пирогидролиз приводит к образованию двуокиси урана UO_2. Однако, несмотря на детальное описание фазовых переходов, в работе не рассматривалось окисление чистого UN, а эксперименты ограничены неизотермическим режимом.

4.2 Окисление системы, имитирующей нитридное ядерное топливо

Окисление мононитрида урана UN протекает по сложному многостадийному механизму [84-85]. При контакте UN с кислородсодержащей газовой средой поверхность образца мгновенно окисляется с образованием тонкого оксидного слоя по реакции (4.1):

$$UN + \frac{2+x}{2} O_2(г) = UO_{2+x} + \frac{1}{2} N_2(г), \quad (4.1)$$

при x = 0, ΔG = −718,8 кДж при 500 °C,

где интервал нестехиометрии оксидной фазы составляет $0 < x \leq 0{,}25$ [86]. Дальнейшее окисление лимитируется диффузией ионов кислорода сквозь образовавшуюся оксидную фазу вглубь матрицы под действием градиента химического потенциала. Азот, образующийся в ходе реакции 4.1 частично десорбируется в газовую фазу в виде N_2(г), а частично диффундирует (в атомарном виде) во внутренние слои ещё не прореагировавшего мононитрида урана, где вступает во взаимодействие с UN с образованием слоя U_2N_3 по реакции 4.2.

$$2UN + N = U_2N_3, \Delta G = -526{,}7 \text{ кДж при } 500 \text{ °C}. \quad (4.2)$$

При локальном повышении концентрации азота возможно его дальнейшее взаимодействие с полуторным нитридом с образованием высших нитридных фаз (реакция 4.3):

$$U_2N_3 + xN(г) = U_2N_{3+x}, \text{ при } x = 0{,}46, \Delta G = -200{,}4 \text{ кДж при } 500 \text{ °C}. \quad (4.3)$$

Последующее окисление высших нитридов урана протекает по реакции 4.4:

$$U_2N_{3+x} + \frac{4+2y}{2} O_2(г) = 2UO_{2+y} + \frac{3+x}{2} N_2(г), \quad (4.4)$$

при x, y = 0, ΔG = −1337 кДж при 500 °C,

где интервал нестехиометрии нитрида урана находится в интервале $0 < x \leq 0{,}52$, а оксида $0 < y \leq 0{,}25$. Молекулярный азот, образующийся по реакции 4.4 диффундирует в слой U_2N_3-UN, где за счет градиента концентраций, повторно образует U_2N_3 по реакции 4.2. На заключительной стадии процесса, после превращения всех нитридных фаз в промежуточный диоксид UO_{2+x} происходит окончательное доокисление продукта до термодинамически стабильного оксида при данной температуре U_3O_8 или UO_3.

Триоксид урана способен существовать в виде пяти кристаллических модификаций (α, β, γ, δ, ε). Наиболее термически стабильная γ-фаза, которая диссоциирует с образованием октаоксида-триурана U_3O_8 и выделением газообразного кислорода при температурах выше 650 °C [87]. Октаоксид-триурана U_3O_8 остается стабильным до 800 °C при атмосферном давлении и начинает разлагаться до $U_8O_{21\pm x}$ при повышении температуры [88].

На рисунке 4.1 представлен результат термодинамического моделирования равновесного состава замкнутой системы, в которую поместили 1 моль мононитрида урана UN и с каждым шагом добавляют 0,01 моль газообразного кислорода (O_2).

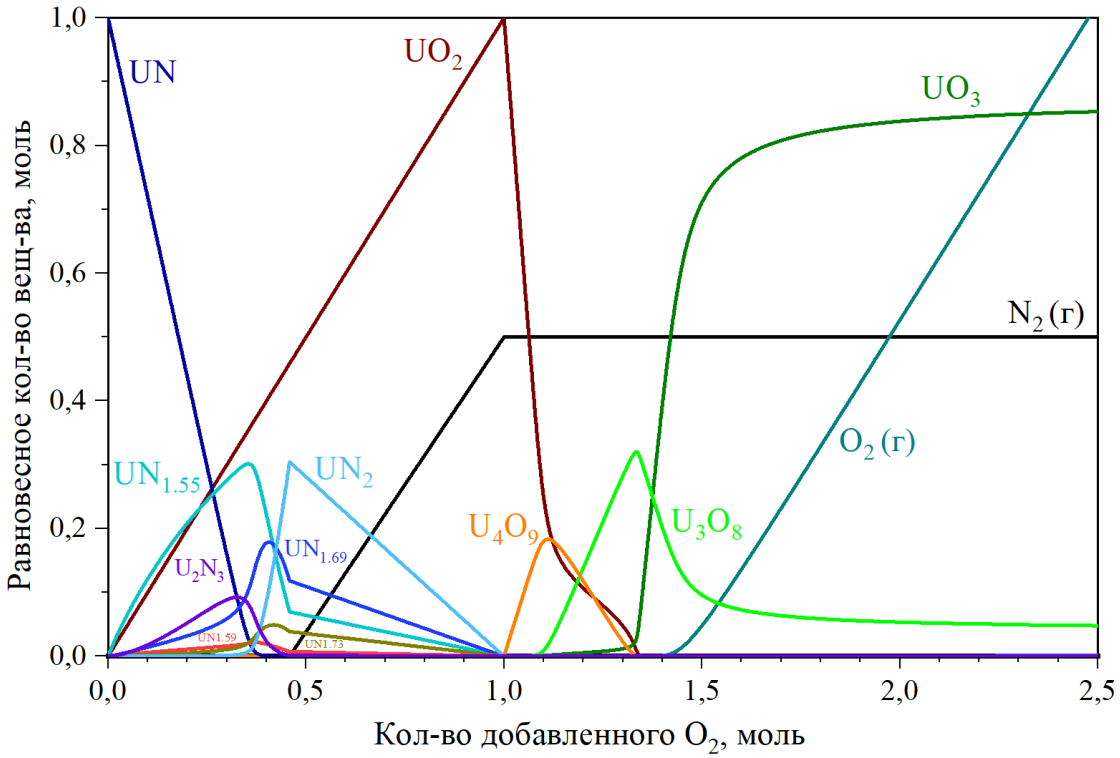


Рисунок 4.1 – Изменение равновесного состава системы, содержащей 1 моль мононитрида урана (UN) с добавлением в неё кислорода (O_2)

В начальной точке (при отсутствии кислорода в системе) система содержит 1 моль мононитрида урана (UN). По мере введения в систему кислорода происходит его взаимодействие с UN сопровождающееся ростом содержания диоксида урана UO_2, а также последовательным формированием фаз высших нитридов урана

U_2N_3, $UN_{1.55}$, $UN_{1.59}$, $UN_{1.73}$, UN_2. Выделение газообразного азота начинается только после полного превращения мононитрида в высшие нитриды урана и диоксид.

При достижении количества добавленного кислорода, равного 1 моль, все промежуточные нитридные соединения полностью переходят в диоксид урана UO_2, а количество выделившегося азота достигает теоретического максимума (0,5 моль) и далее остается неизменным. Последующее увеличение содержания кислорода в системе приводит к ступенчатому окислению диоксида урана с последовательным переходом в оксидные фазы высшей валентности: сначала образуется оксид U_4O_9, затем стехиометрический октаоксид триурана U_3O_8, и в итоге система переходит в состояние, представленное триоксидом урана (UO_3) и избыточным газообразным кислородом.

Реакция окисления обладает колоссальным тепловыделением, поэтому для снижения локальных перегревов и спекания нитридного топлива в ходе процессов ВТО необходимо использовать газовые смеси, более чем на 50 об. % состоящие из инертного газа-носителя. В настоящей работе рассмотрены азот- и аргонокислородные смеси [87, 88].

4.3 Равновесный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после последовательных азотирования-деазотирования и окисления

Поскольку окисление проводится после операций азотирования-деазотирования в качестве исходных данных для моделирования был взят расчетный состав модельной системы после деазотирования, представленный в таблице 3.8. На основании предварительных экспериментов и литературных данных расчет равновесного состава проводили при температуре 500 °С в трехкратном избытке кислорода. Составы твердой и газовой фаз по результатам расчета представлены в таблицах 4.1 4.2 соответственно.

Уран. В избытке кислорода в замкнутой системе при температуре 500 °С нитрид урана окисляется, образуя триоксид урана UO_3. Часть урана образует уранат бария $BaUO_4$.

Таблица 4.1 – Расчетный состав твердой фазы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после азотирования, деазотирования и окисления. (трёхкратный избыток кислорода, температура 500 °С, давление 1 атм)

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
1	UO_3	$7{,}99 \cdot 10^{1}$	$8{,}79 \cdot 10^{2}$	17	Ag	$4{,}52 \cdot 10^{-2}$	$4{,}98 \cdot 10^{-1}$
2	PuO_2	$1{,}35 \cdot 10^{1}$	$1{,}49 \cdot 10^{2}$	18	SnO_2	$4{,}08 \cdot 10^{-2}$	$4{,}49 \cdot 10^{-1}$
3	$Nd_2(MoO_4)_3$	1,11	$1{,}23 \cdot 10^{1}$	19	Pm_2O_3	$3{,}00 \cdot 10^{-2}$	$3{,}30 \cdot 10^{-1}$
4	$BaUO_4$	$8{,}79 \cdot 10^{-1}$	9,67	20	NpO_2	$2{,}85 \cdot 10^{-2}$	$3{,}13 \cdot 10^{-1}$
5	RuO_2	$7{,}52 \cdot 10^{-1}$	8,28	21	Eu_2O_3	$2{,}66 \cdot 10^{-2}$	$2{,}93 \cdot 10^{-1}$
6	ZrO_2	$6{,}80 \cdot 10^{-1}$	7,49	22	Gd_2O_3	$2{,}50 \cdot 10^{-2}$	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$
7	PdO	$5{,}29 \cdot 10^{-1}$	5,82	23	$Pr_2(TeO_3)_3$	$2{,}14 \cdot 10^{-2}$	$2{,}36 \cdot 10^{-1}$
8	$Sm_2(MoO_4)_3$	$5{,}07 \cdot 10^{-1}$	5,58	24	CmO_2	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	$1{,}65 \cdot 10^{-1}$
9	CeO_2	$5{,}04 \cdot 10^{-1}$	5,55	25	SbO_2	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	$1{,}36 \cdot 10^{-1}$
10	Nd_2O_3	$3{,}03 \cdot 10^{-1}$	3,34	26	SeO_2	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$1{,}15 \cdot 10^{-1}$
11	La_2O_3	$2{,}63 \cdot 10^{-1}$	2,89	27	In (ж)	$3{,}47 \cdot 10^{-3}$	$3{,}82 \cdot 10^{-2}$
12	$Pr_{12}O_{22}$	$2{,}46 \cdot 10^{-1}$	2,71	28	$BaCO_3$	$2{,}62 \cdot 10^{-3}$	$2{,}89 \cdot 10^{-2}$
13	AmO_2	$1{,}80 \cdot 10^{-1}$	1,98	29	$TbO_{1.72}$	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$	$1{,}81 \cdot 10^{-2}$
14	Rh	$1{,}77 \cdot 10^{-1}$	1,95	30	Dy_2O_3	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$
15	TeO_2	$1{,}40 \cdot 10^{-1}$	1,54	31	GeO_2	$2{,}92 \cdot 10^{-4}$	$3{,}21 \cdot 10^{-3}$
16	Y_2O_3	$6{,}11 \cdot 10^{-2}$	$6{,}73 \cdot 10^{-1}$		Сумма	100,00	1 100,83

Таблица 4.2 – Состав газовой фазы системы, имитирующей нитридное ОЯТ после азотирования, деазотирования и окисления. (трёхкратный избыток кислорода, температура 500 °С, давление 1 атм)

№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т	№	Элемент / соединение	Массовая доля, %	Содержание, кг/т
1	N_2 (г)	$9{,}36 \cdot 10^{1}$	$5{,}37 \cdot 10^{1}$	3	CO_2 (г)	1,79	1,03
2	Tc_2O_7 (г)	4,56	2,62	4	NO_2 (г)	$3{,}47 \cdot 10^{-7}$	$1{,}99 \cdot 10^{-7}$
					Сумма	100,00	53,30

Плутоний и другие актиниды. Нитрид плутония окисляется с образованием двуокиси плутония (PuO_2). Нептуний, америций и кюрий также образуют оксиды NpO_2, AmO_2, CmO_2.

Редкоземельные элементы такие как лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий и иттрий окисляются до своих стабильных оксидов La_2O_3, CeO_2, $Pr_{12}O_{22}$, Nd_2O_3, Pm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, $Tb_{1.32}$, Dy_2O_3

и Y_2O_3. Сложные оксиды образуют празеодим с теллуром $Pr_2(TeO_3)$, самарий и неодим с молибденом $Sm_2(MoO_4)_3$ и $Nd_2(MoO_4)_3$.

Благородные металлы. Согласно результатам термодинамического моделирования родий и серебро при окислении остаются в металлическом виде. Рутений и палладий окисляются до RuO_2 и PdO.

Радиоуглерод (^{14}C). В ходе окисления часть углерода возгоняется в виде CO_2, а часть образует карбонат бария $BaCO_3$.

Более наглядная информация о формах и содержаниях элементов после каждого этапа высокотемпературной обработки представлена в приложении В.

4.4 Кинетика окисления мононитрида урана кислородными смесями

4.4.1 Аргонокислородные смеси

Температура начала реакции

Для определения температуры начала реакции окисления образцы прессованного мононитрида урана нагревали с комнатной температуры до 700 °С со скоростями нагрева 3 и 10 К/мин в потоке аргонокислородной смеси (20 об. % O_2) с объемным расходом 25 мл/мин.

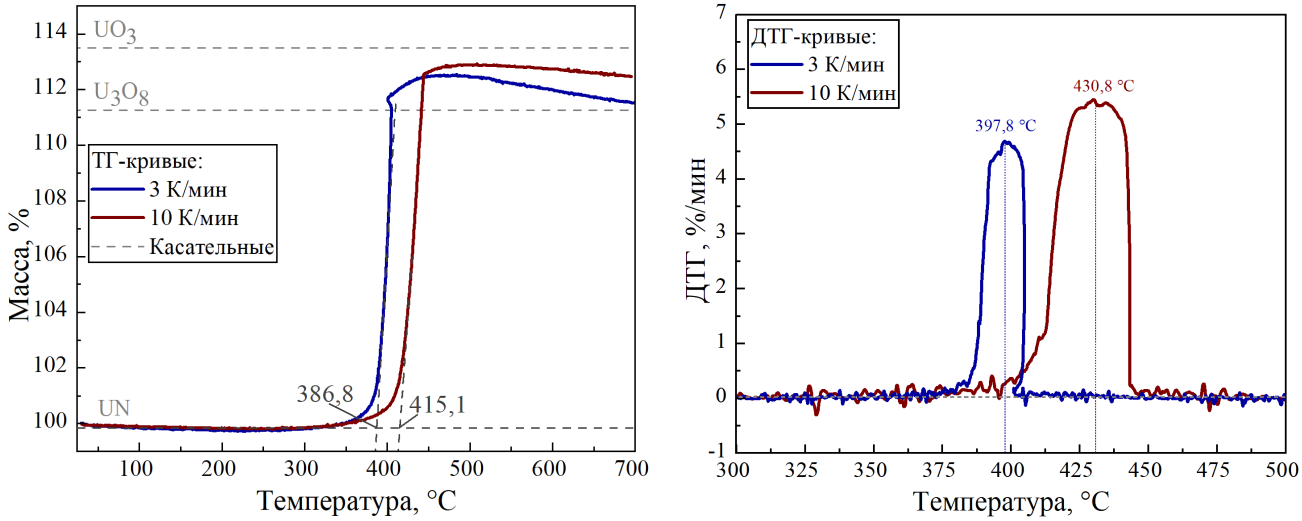
Эксперименты проводили с использованием синхронного термоанализатора. В ходе процесса фиксировали изменение массы образца и тепловой эффект реакции. Фрагменты прессованного мононитрида урана массой 10–40 мг размещали в платинородиевом тигле с перфорированной крышкой рисунок 4.2.



Рисунок 4.2 – Платинородиевый тигель для ТГ/ДСК измерений.
(масса тигля – 447 мг, диаметр – 6,9 мм, высота – 4 мм)

На рисунке 4.3 (а) представлены кинетические кривые окисления UN при скоростях нагрева 3 и 10 К/мин. Температуру начала реакции определяли методом касательных для каждой скорости нагрева [76]. Она соответствует точке пересечения двух прямых: базовой линии (стабильная масса образца до начала окисления) и касательной к участку наиболее резкого изменения массы.

На рисунке 4.3 (б) представлены производные кинетических кривых, отражающие скорость изменения массы. Пунктирной линией на графиках отмечена температура, при которой скорость окисления достигает максимума.



а) б)

Рисунок 4.3 – Кинетические кривые изменения массы (а) и скорости изменения массы (б) при окислении UN в потоке смеси Ar + O_2 (20 об. %) при скоростях нагрева 3 и 10 К/мин (объемный расход газа – 25 мл/мин, масса навески для 3 К/мин – 20,89 мг, для 10 К/мин – 20,47 мг)

В интервале температур от 25 до 350 °С масса образца остается постоянной, что указывает на отсутствие химического взаимодействия. В диапазоне 350–400 °С начинается медленный рост массы. При достижении температуры 386,8 °С (для скорости нагрева 3 К/мин) и 415,1 °С (для скорости 10 К/мин) происходит резкое увеличение массы образца, сопровождающееся интенсивным тепловыделением. На это указывает экзотермический пик на ДСК-сигнале (рисунок 4.4).

Площадь пиков в координатах «мВт–сек» пропорциональна количеству выделившейся теплоты. В эксперименте со скоростью нагрева 3 К/мин выделилось

64,53 Дж теплоты (что в пересчете на 1 моль исходного вещества составляет 891,07 кДж/моль), а для скорости 10 К/мин − 65,87 Дж (810,96 кДж/моль).

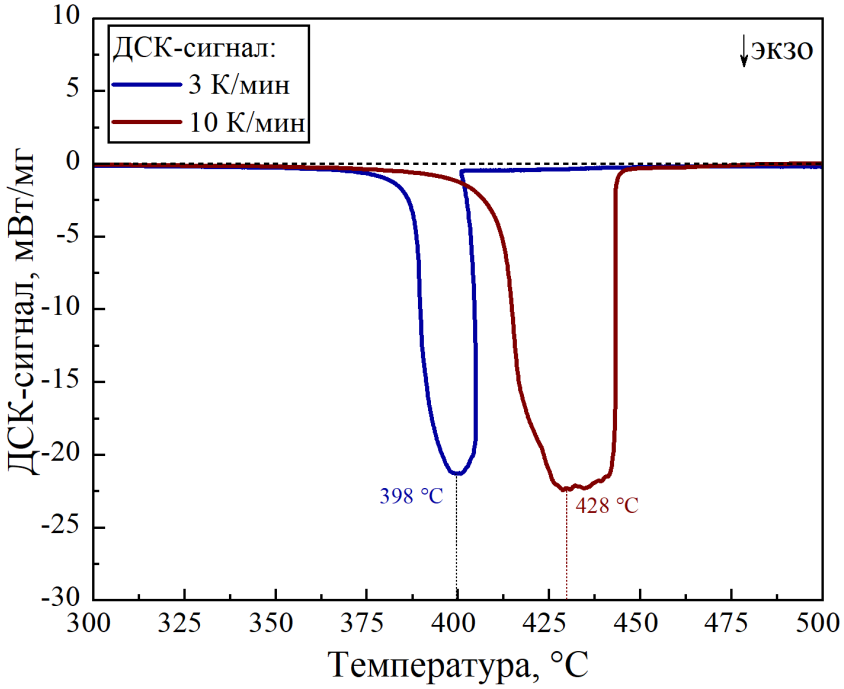


Рисунок 4.4 – ДСК-сигналы окисления UN смесью Ar + O_2 (20 об. %) при разных скоростях нагрева (объемный расход газа – 25 мл/мин, масса навески для 3 К/мин – 20,89 мг, для 10 К/мин – 20,47 мг)

Полученные экспериментальные значения по модулю согласуются с расчетным значениям энтальпии (ΔH) при протекании реакций (4.5) и (4.6).

$$UN + 1{,}33O_2 = 0{,}33U_3O_8 + 0{,}5N_2, \qquad \Delta H = -893{,}2 \text{ кДж/моль при } 400\ ^\circ\text{C}, \quad (4.5)$$

$$UN + 1{,}5O_2 = UO_3 + 0{,}5N_2, \qquad \Delta H = -926{,}8 \text{ кДж/моль при } 400\ ^\circ\text{C}. \quad (4.6)$$

Заниженное экспериментально значение тепловыделения обусловлено двумя факторами. Во-первых, протеканием медленного окисления UN в интервале температур от 100 до начала интенсивного окисления (386 и 415 °С для скоростей нагрева 3 и 10 К/мин соответственно). Тепловой эффект этого окисления нивелируется флуктуацией базовой линии ДСК-сигнала и не учитывается при интегрировании основного экзотермического пика, в то время как расчет удельной теплоты производился на исходную массу навески. Во-вторых, высокий экзотермический эффект приводит к локальному перегреву образца в тигле, при котором часть тепла рассеивается и не регистрируется измерительной системой прибора.

Максимальный прирост массы образцов достигается в интервале температур 450–500 °C и составляет +12,85 % (для скорости 10 K/мин) и +12,50 % (для скорости 3 K/мин). Полученные значения превышают теоретический привес при переходе $UN \rightarrow U_3O_8$ (+11,26 %), но не достигают предела, характерного для реакции $UN \rightarrow UO_3$ (+13,49 %). При дальнейшем нагреве выше 500 °C масса образца уменьшается и к концу эксперимента стабилизируется на уровне 112,46 % и 111,52 % от исходного значения соответственно.

Наблюдаемое изменение массы обусловлено следующими физико-химическими процессами. Интенсивное экзотермическое окисление мононитрида урана начинается при температуре 384–422 °C. При температурах ниже 500 °C продуктом взаимодействия является гетерофазная смесь оксидов $U_3O_8 + UO_3$, что подтверждается промежуточными значениями максимального привеса на ТГ-кривых. Поскольку триоксид урана (UO_3) термически нестабилен при температурах выше 500 °C [89] при дальнейшем нагревании он разлагается с выделением газообразного кислорода, что приводит к снижению массы образцов до уровня, близкому к чистому октаоксиду триурана.

Для проверки воспроизводимости результатов эксперименты при каждой скорости нагрева были выполнены дважды. Экспериментальные значения температур начала окисления составили 384,1 и 386,8 °C (при скорости 3 K/мин), а также 415,1 и 421,5 °C (при скорости 10 K/мин). С ростом скорости нагрева наблюдается сдвиг кажущейся температуры начала реакции, который подробно описан в работах [91-92]. Поэтому, для оценки истинной температуры начала взаимодействия (температура начала реакции при нулевой скорости нагрева) была проведена графическая экстраполяция полученных значений на нулевую скорость нагрева (рисунок 4.5). В исследуемом диапазоне зависимость температуры начала реакции от скорости нагрева удовлетворительно описывается линейным уравнением с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,978$.

В результате экстраполяции определена истинная температура начала взаимодействия мононитрида урана с кислородом, которая составила 371,4 ± 3,7 °C.

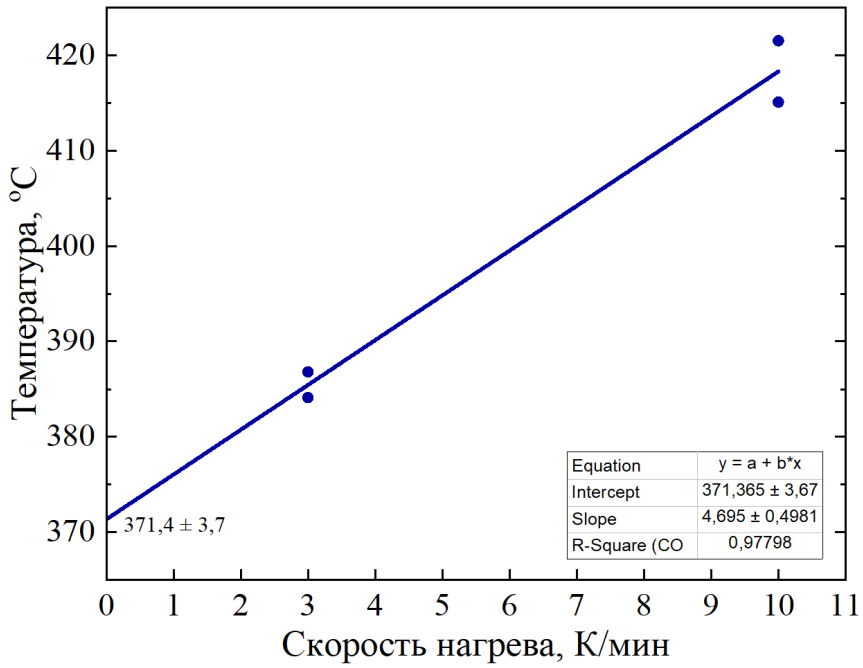


Рисунок 4.5 – Экстраполяция температуры начала окисления мононитрида урана на нулевую скорость нагрева

Зависимость температуры начала окисления от размера частиц UN

Предыдущие исследования температуры начала окисления проводили на единичных фрагментах прессованного мононитрида урана массой до 20 мг. При этом, при последовательных процессах азотирования-деазотирования UN диспергируется, превращаясь в порошок неравномерного гранулометрического состава.

Для исследования зависимости температуры начала реакции от крупности порошка, прессованный мононитрид урана измельчали в ступке и разделяли на фракции с помощью лабораторных сит с размером ячеек 50, 100 и 500 мкм. Навески порошков по 20–30 мг нагревали в аппарате NETZCH Jupiter F3 до 700 °C со скоростью 3 К/мин.

Для окисления порошка UN массой 30 мг требуется всего ~5 мл кислорода. Поскольку в рабочем объеме измерительной ячейки аппарата (~500 мл) изначально содержится избыточное количество газа, концентрацию кислорода в составе газовой смеси снизили до 5 об. %, а объемный расход уменьшили до 25 мл/мин.

Совмещенные результаты ТГ и ДСК анализа для различных размерных фракций порошка мононитрида урана представлены на рисунке 4.6. Точные количественные параметры приведены в таблице 4.3.

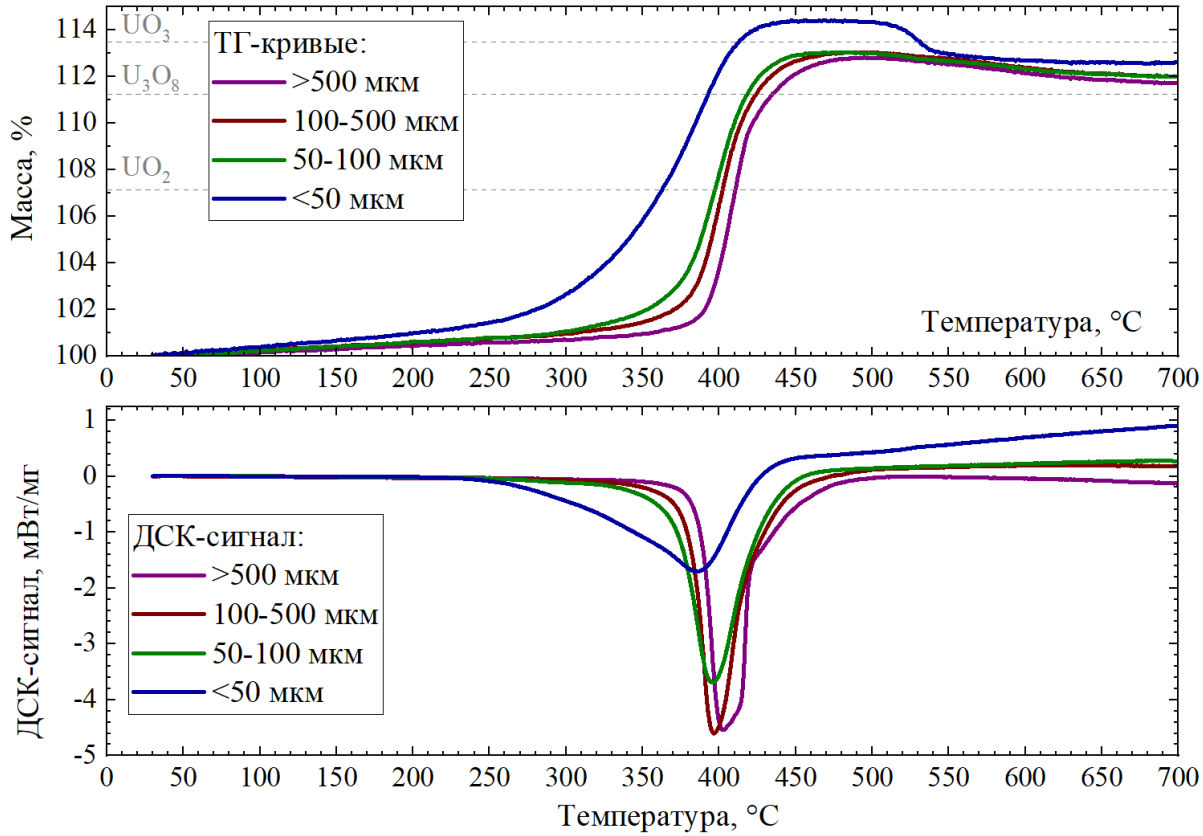


Рисунок 4.6 – Зависимости изменения массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) от температуры при окислении различных фракций мононитрида урана

Таблица 4.3 – Кинетические и тепловые характеристики окисления порошков UN различной крупности

Крупность, мкм	Серия	Δm, +%	$T_{начала}$, °C	T пика ДСК, °C	Площадь пика, Дж/г	T пика ДТГ, °C	Масса, мг
Больше 500	1	11,66	385,8	414,4	3299	409,5	29,70
	2	11,71	387,3	402,6	3277	414,5	22,60
100-500	1	12,01	380,4	396,2	3568	400,7	21,83
	2	12,21	379,9	397,5	3521	405,6	24,87
50-100	1	11,99	372,4	395,8	3396	394,6	23,17
	2	11,95	363,7	394,7	3359	395,7	27,34
Меньше 50	1	12,61	283,4	385,8	3693	386,7	18,88
	2	11,82	310,5	390,1	3671	390,5	18,25

Из полученных данных видно, что уменьшение размера частиц смещает начало химического взаимодействия в область более низких температур. Наиболее выраженный кинетический эффект наблюдается для мелкодисперсной фракции

крупностью менее 50 мкм (синяя кривая). Из-за большой удельной площади поверхности порошка температура начала взаимодействия снизилась до 283,4 °С. Экзотермический пик стал более пологим и размытым, в отличие от узких и интенсивных пиков крупных фракций, что отражает протекание реакции в широком температурном интервале.

На рисунке 4.7 представлен график зависимости температуры начала окисления от среднего размера фракции порошка UN. За средний размер частицы в каждой фракции принята полусумма размеров отверстий смежных лабораторных сит.

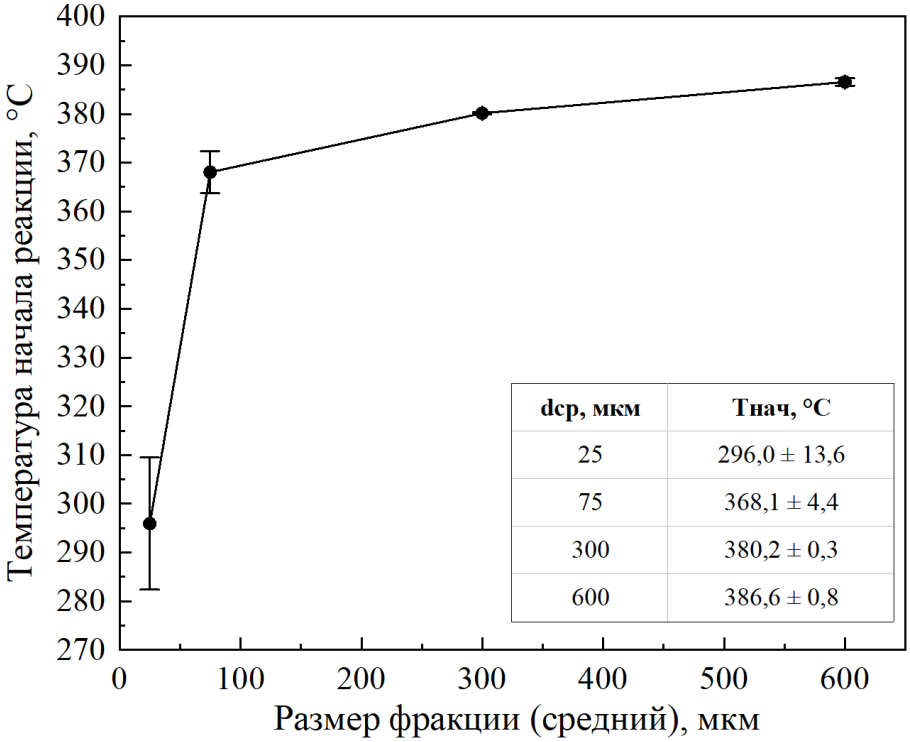


Рисунок 4.7 – Зависимость температуры начала реакции от крупности частиц мононитрида урана

Абсолютная ошибка сильно зависит от дисперсности материала. Для крупнодисперсных фракций (300 и 600 мкм) погрешность определения точки начала окисления минимальна и не превышает 0,8 °С. В то же время для самой мелкодисперсной фракции (25 мкм) разброс данных возрастает до 13,6 °С. Такой рост ошибки связан с неоднородностью порошка крупностью менее 50 мкм. Данная фракция является полидисперсной и содержит как относительно крупные микрочастицы, так и высокоактивную пыль. Наличие ультрадисперсного порошка приводит к

локальным очагам окисления, что вызывает статистический разброс момента фиксации начала реакции.

Кинетика окисления UN аргонокислородной смесью (20 об. % O_2)

Для оценки скорости и энергии активации процесса окисления UN образцы прессованного UN массой ~1 г обрабатывали аргонокислородной смесью, содержащей 20,2 об. % O_2 при трёх температурах: 400, 450 и 500 °C. Объемный расход газовой смеси составлял 100 мл/мин. Нагрев системы производили в токе инертного газа, аргона. При достижении рабочей температуры образцы выдерживали в течение 5 минут для стабилизации температуры, после чего в аппарат подавали аргонокислородную смесь.

Термограмма окисления образца массой 1096,6 мг при 400 °C приведена на рисунке 4.8. Черной сплошной линией показано изменение массы образца в ходе эксперимента, красной – изменение температуры, а серые горизонтальные пунктирные линии соответствуют теоретическому изменению массы при переходах $UN \rightarrow U_3O_8$ и $UN \rightarrow UO_3$.

При подаче окислителя в рабочий объем аппарата (42 минута) наблюдается резкий рост массы образца. Процесс сопровождается интенсивным тепловыделением, что приводит к повышению температуры в зоне реакции на 19,9 °C. Такой перегрев в лабораторных условиях указывает на неизбежность локального перегрева топливной композиции при масштабировании процесса до уровня промышленных аппаратов с килограммовыми загрузками нитридного ОЯТ.

Рост массы образца продолжался до достижения постоянного значения 113,1 % от исходной величины. Полученный привес превышает теоретический для перехода $UN \rightarrow U_3O_8$ (13,45 %), но оказывается недостаточным для полной конверсии $UN \rightarrow UO_3$ (11,25 %). Расчет фазового состава по конечной точке ТГ-кривой показал, что продукт представляет собой смесь оксидов, содержащую 82,1 мас. % фазы UO_3 и 17,9 мас. % фазы U_3O_8.

Рентгенофазовый анализ порошка после окисления подтвердил этот расчет. Дифрактограмма порошка представлена на рисунке 4.9.

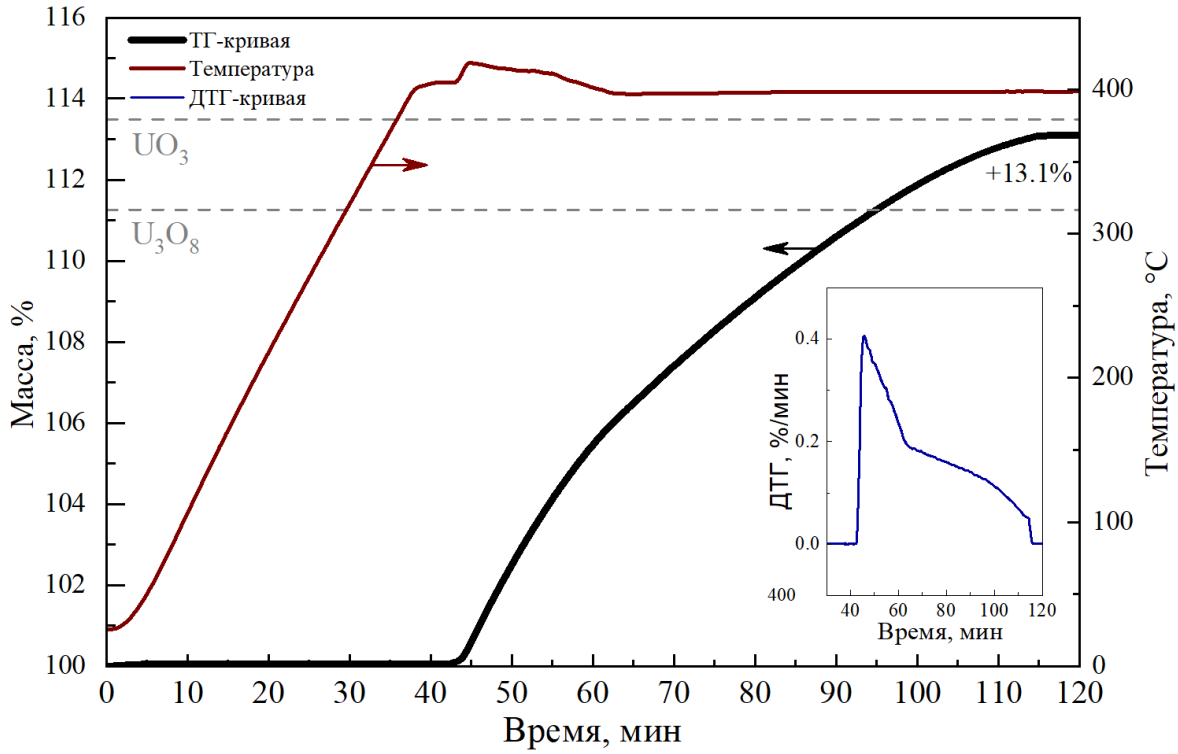


Рисунок 4.8 – Термограмма процесса окисления мононитрида урана аргонокислородной смесью при 400 °С. На вставке представлена ДТГ-кривая (объемный расход газа – 100 мл/мин, масса навески – 1096,6 мг)

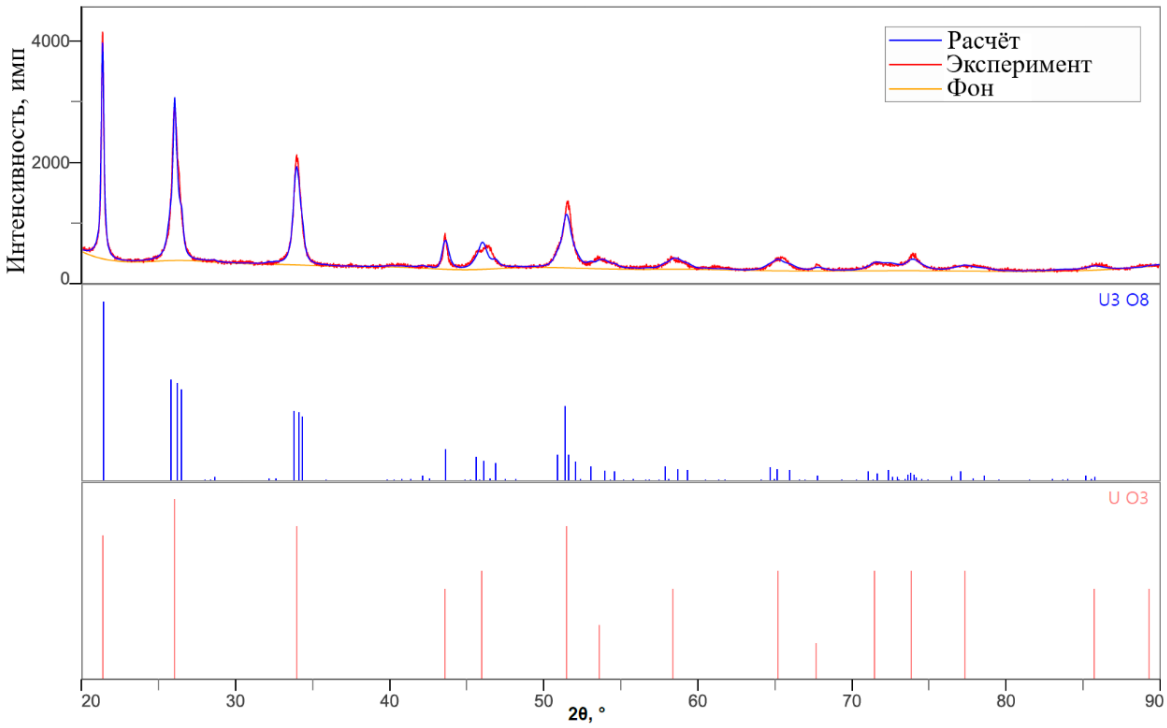


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма продукта окисления мононитрида урана при температуре 400 °С

Согласно результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда продукт окисления является двухфазным и состоит из гексагонального триоксида урана α-UO_3, массовая доля которого составляет 73,5 мас. % и α-U_3O_8 с массовой долей 26,7 мас. %. Фактор недостоверности R_{wp} = 7,96 %. Полученные данные согласуются с результатами термогравиметрического анализа.

Для детального анализа макрокинетики процесса ДТГ-кривая была разделена на шесть участков (рисунок 4.10).

Участок I (0–42 мин) соответствует этапу предварительного нагрева образца до рабочей температуры в инертной атмосфере аргона. Химическое взаимодействие отсутствует.

На участке II (42–46 мин) в аппарат начинает поступать смесь аргона с кислородом, который активно поглощается образцом. Масса образца резко увеличивается и достигается максимальная скорость процесса 0,4 %/мин. Этот участок характеризуется окислением поверхности образца с образованием слоя UO_{2+x}, а процесс лимитируется скоростью подвода реагента к поверхности образца.

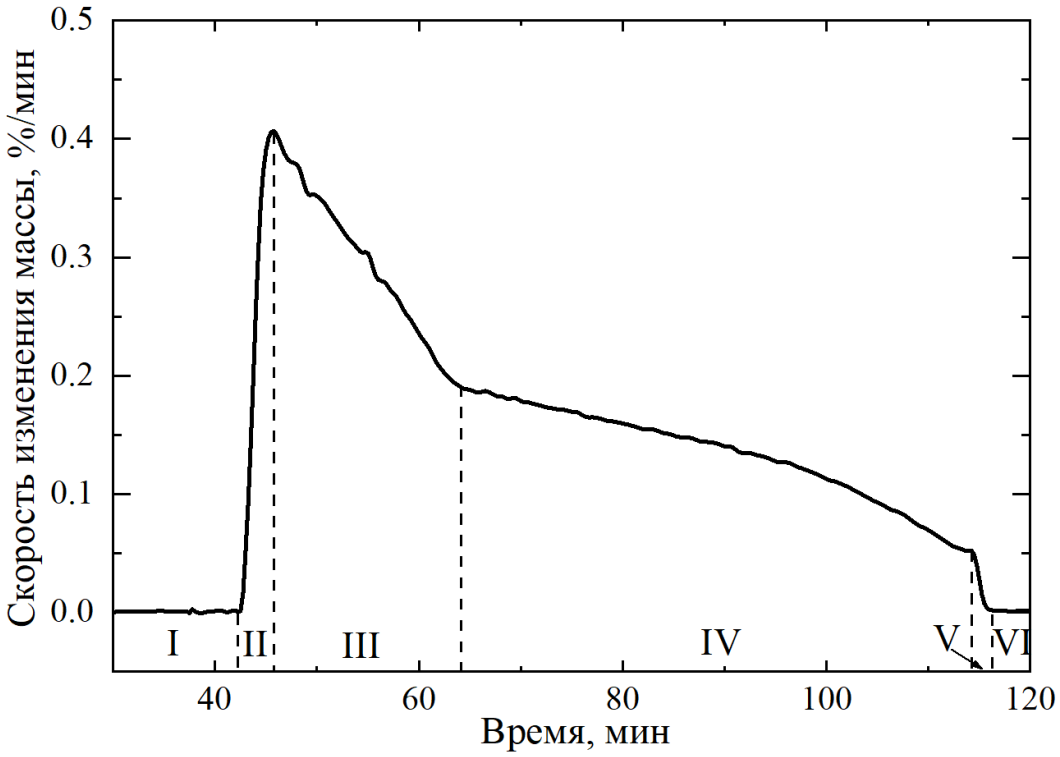


Рисунок 4.10 – Дифференциальная термогравиметрическая кривая окисления мононитрида урана аргонокислородной смесью при 400 °C

Участок III (46–64 мин) соответствует переходу процесса в диффузионный режим. Скорость окисления монотонно снижается по мере роста толщины поверхностной оксидной пленки, которая препятствует проникновению кислорода к непрореагировавшему нитриду. Однако из-за значительного увеличения объема образца в ходе реакции происходит интенсивное растрескивание и диспергирование исходной матрицы. Образование трещин облегчает доступ кислорода к свежим слоям нитрида. В конце участка (64 минута) на ДТГ-кривой отчетливо виден излом, который фиксирует окончательную смену структуры образца и завершение его разрушения.

Участок IV (64–114 мин) характеризуется дальнейшим нелинейным замедлением скорости процесса и описывает доокисление уже диспергированного продукта. Реакция на данном участке локализуется в порошковом слое, а скорость взаимодействия лимитируется медленной диффузией кислорода через пористую структуру слоя и сформировавшиеся оксидные пленки отдельных частиц.

Участок V (114–116 мин) соответствует резкому падению скорости реакции, указывающему на завершение процесса.

На участке VI (после 116 мин) химического взаимодействия нет. Скорость равна нулю, а ТГ-кривая выходит на плато. Суммарная продолжительность окисления образца составила 74 минуты.

Для определения константы скорости реакции был построен график зависимости степени превращения (α) от времени (рисунок 4.11). При этом начальная точка отсчета времени ($\alpha = 0$) была совмещена с моментом подачи аргонокислородной смеси в рабочий объем аппарата (42-я минута относительно временной шкалы рисунков 4.8 и 4.10).

Синей линией на графике представлена кривая превращения, а серыми пунктирными линиями – три касательные на участках II, III и IV рисунка 4.10. Видно, что у всех трех касательных разный наклон, это говорит о том, что механизмы реакции на этих участках разные и энергия активации будет рассчитана для каждого по отдельности.

Количественные параметры кусочно-линейной аппроксимации кинетической кривой окисления UN при температуре 400 °C представлены в таблице 4.4.

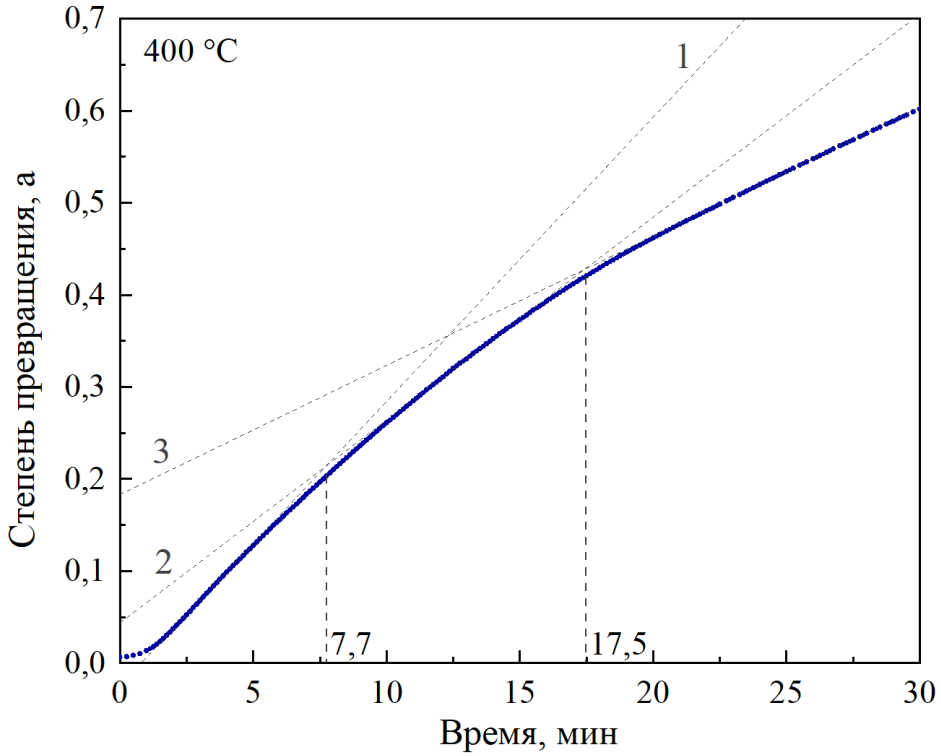


Рисунок 4.11 – График зависимости степени превращения мононитрида урана от времени окисления при 400 °C

Таблица 4.4 – Параметры линейной аппроксимации квазистационарных участков окисления мононитрида урана при 400 °C

Участок на рисунке 4.10	Наклон	R^2	Привес к концу участка
Участок II (прямая №1)	$0{,}03088 \pm 6{,}75 \cdot 10^{-5}$	0,99997	0,89 %
Участок III (прямая №2)	$0{,}02204 \pm 1{,}49 \cdot 10^{-4}$	0,99931	6,34 %
Участок IV (прямая №3)	$0{,}01403 \pm 3{,}33 \cdot 10^{-5}$	0,99992	13,04 %

Высокие значения коэффициента детерминации (R^2) подтверждают корректность разделения сложного процесса окисления на три этапа. Величина наклона аппроксимирующих прямых численно соответствует эффективной константе скорости реакции на каждом из выделенных интервалов превращения.

Анализ полученных данных указывает на снижение эффективной константы скорости по мере протекания процесса. Падение скорости более чем в два раза свидетельствует о нарастании диффузионного сопротивления за счет формирующихся оксидных фаз.

Кинетические кривые превращения и ДТГ-сигналы для температур 450 и 500 °C были обработаны по аналогичной методике кусочно-линейного приближения. Физический смысл стадий полностью сохраняется для всего изученного температурного интервала. Для корректного сопоставления ТГ и ДТГ-кривых на совмещенных графиках шкала времени была нормализована: за начальную точку отсчета во всех экспериментах принят непосредственный момент подачи аргонокислородной смеси в реакционную зону аппарата.

На рисунке 4.12 представлены кинетические кривые процесса окисления UN при трёх температурах.

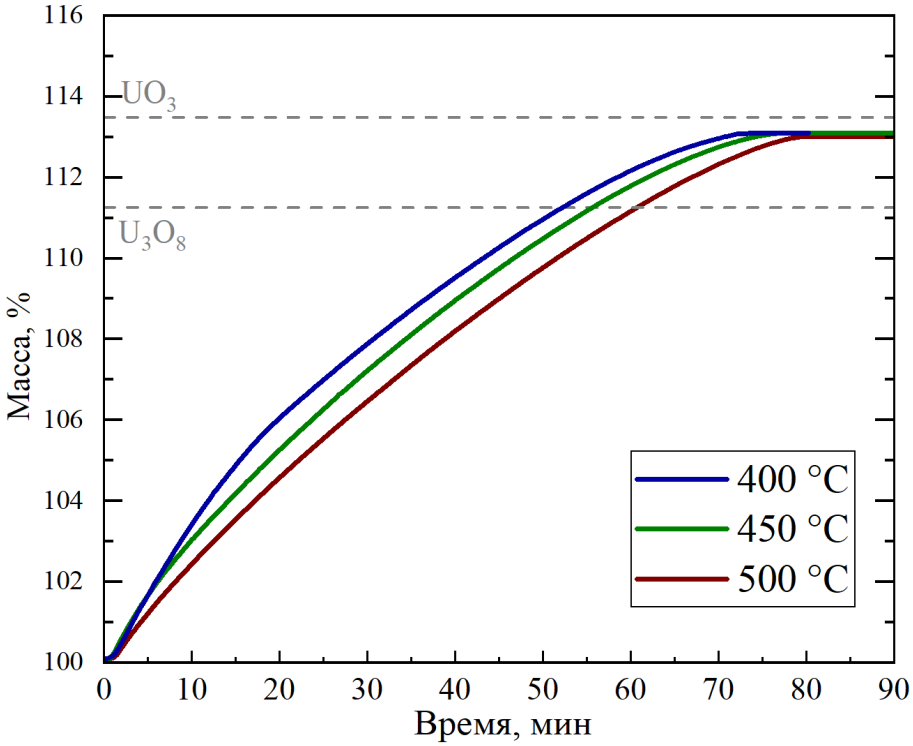


Рисунок 4.12 – Кинетические кривые изменения массы порошка мононитрида урана при окислении в интервале температура 400–500 °C

Сопоставление полученных ТГ-зависимостей отражает неожиданный характер кинетики процесса: с ростом температуры от 400 до 500 °C средняя скорость

процесса снижается. Время полного завершения процесса при 400 °С составляет 72 минуты, при 450 °С – 78 минут, а при 500 °С – 82 минуты. Можно предположить, что при повышении температуры увеличивается скорость образования поверхностных оксидов, что затрудняет проникновение кислорода вглубь образцов. Итоговое изменение массы образцов сопоставимо и составляет + 13,1 ± 0,1 %.

Экспериментальные профили изменения локальной температуры в зоне реакции для трёх исследованных режимов представлены на рисунке 4.13.

Установлено, что при базовой температуре печи 400 °С величина перегрева образца составляет + 19 °С, а при 450 °С увеличивается до + 20 °С. Однако, при дальнейшем повышении температуры печи до 500 °С наблюдается снижение локального тепловыделения. Величина перегрева снижается до + 12 °С.

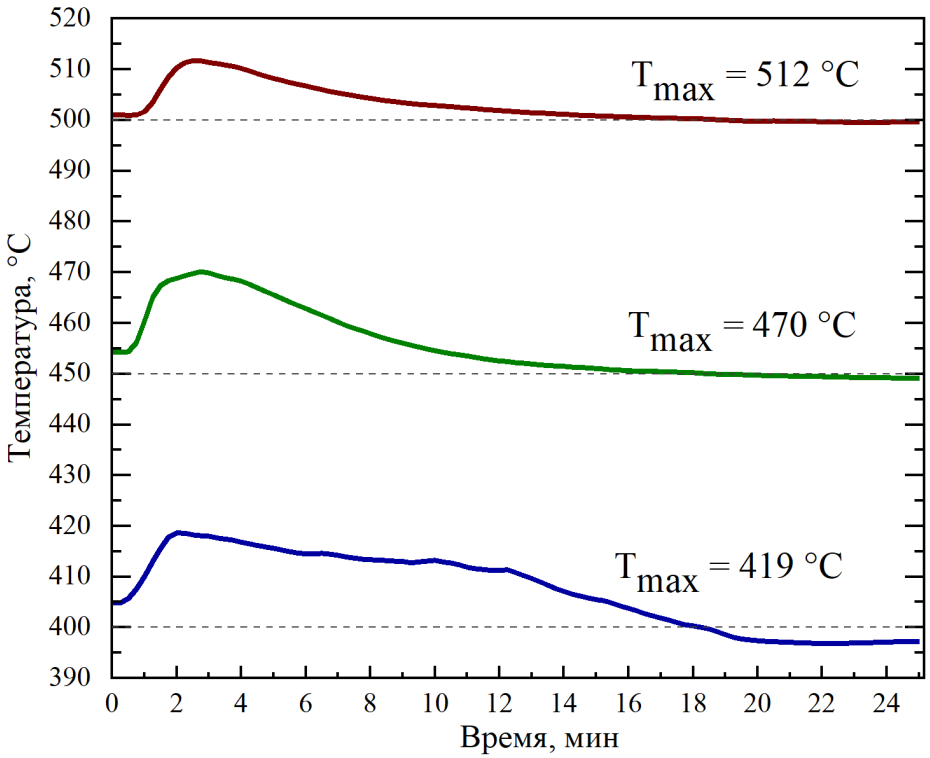


Рисунок 4.13 – Температурные профили локального перегрева образцов мононитрида урана в ходе окисления аргонокислородной смесью. Пунктирные линии соответствуют номинальным температурам изотермических выдержек (400, 450 и 500 °С)

Данный эффект обусловлен пассивацией реакционной поверхности образца при повышенных температурах. Быстрое формирование плотного оксидного слоя

затрудняет доступ кислорода к нитриду урана, что снижает интенсивность тепловыделения и приводит к увеличению длительности всего процесса окисления.

Дифференциальные кривые (рисунок 4.14) количественно описывают изменение мгновенной скорости процесса во времени.

В начальный период взаимодействия (интервал 0–10 мин) амплитуда пиков скорости снижается с ростом температуры: максимальная скорость достигается при 400 °С и составляет 0,41 %/мин, тогда как при 500 °С она уменьшается до 0,28 %/мин.

Такой характер зависимости подтверждает предположение о том, что интенсивный разогрев в начале процесса при температуре печи 500 °С приводит к быстрому окислению поверхности образца, что ограничивает доступ окислителя к реакционной зоне, снижая начальную скорость и увеличивая общую продолжительность процесса.

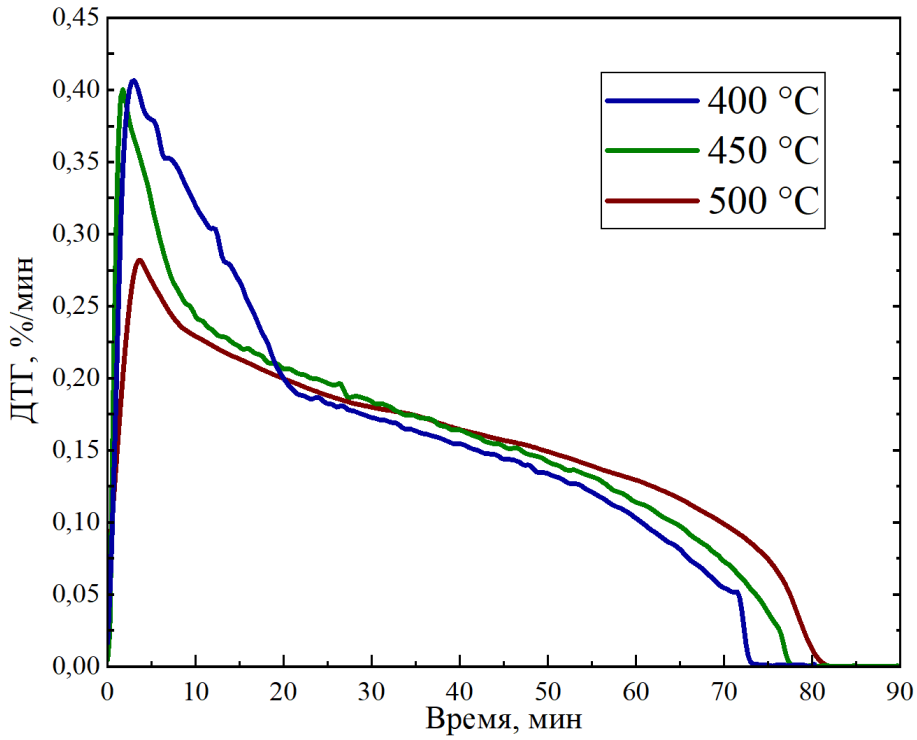
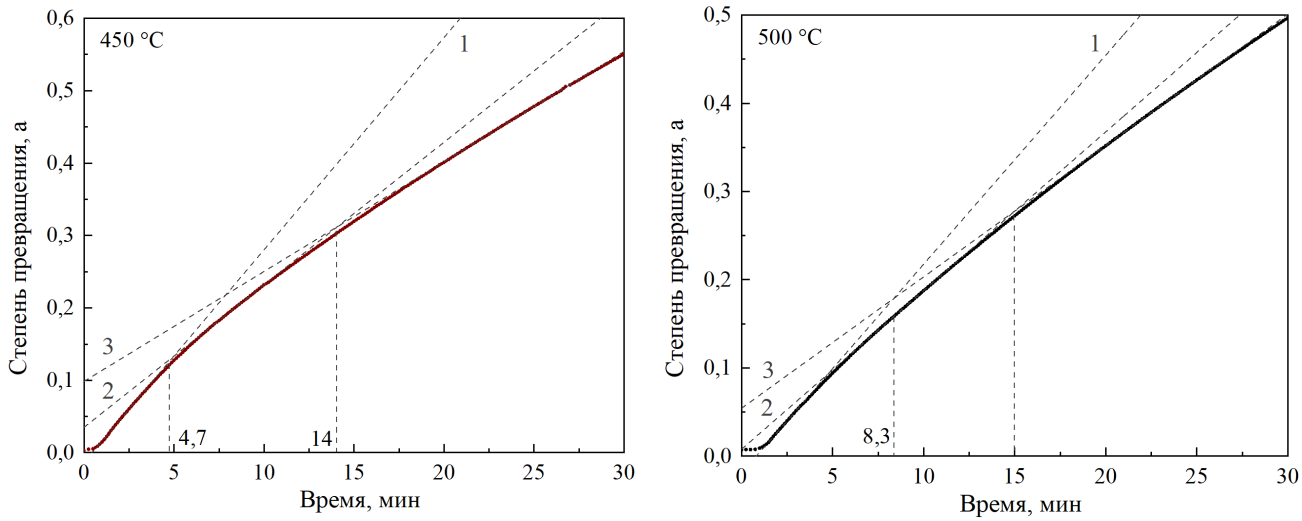


Рисунок 4.14 – Зависимости дифференциальной термогравиметрической скорости окисления мононитрида урана от времени в аргонокислородной среде при температурах 400, 450 и 500 °С

После 30-й минуты скорость окисления при 500 °С становится наиболее высокой и переходит в квазистационарный участок. Это свидетельствует о смене

лимитирующей стадии и переходе процесса в диффузионный режим, где скорость взаимодействия полностью определяется скоростью транспорта кислорода через плотный оксидный слой к непрореагировавшему мононитриду урана.

На рисунке 4.15 представлены кинетические кривые степени превращения мононитрида урана при температурах 450 °C (а) и 500 °C (б) в нормализованной шкале времени. Аналогично низкотемпературному эксперименту, на обеих зависимостях отчетливо выделяются три зоны, к которым были проведены линейные касательные 1, 2 и 3.



а) б)

Рисунок 4.15 – Степень превращения мононитрида урана в процессе окисления при температурах 450 °C (а) и 500 °C (б)

Сводные количественные результаты кусочно-линейной аппроксимации, включающие временные границы стадий, эффективные константы скоростей реакции и коэффициенты детерминации для всего исследованного интервала температур сведены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 – Сводные макрокинетические параметры квазистационарных стадий окисления UN в интервале температур 400–500 °C

Температура печи, °C	Участок процесса	Временной интервал стадии, мин	Эффективная константа скорости реакции, мин$^{-1}$	Коэффициент детерминации, R^2
400	Участок II (прямая №1)	0 – 4	0,0309 ± 0,00006	0,9999
	Участок III (прямая №2)	4 – 22	0,0220 ± 0,0002	0,9993

Продолжение таблицы 4.5

Температура печи, °С	Участок процесса	Временной интервал стадии, мин	Эффективная константа скорости реакции, мин$^{-1}$	Коэффициент детерминации, R^2
400	Участок IV (прямая №3)	22 – 72	0,0140 ± 0,00003	0,9999
450	Участок II (прямая №1)	0 – 4,7	0,0293 ± 0,0002	0,9996
	Участок III (прямая №2)	4,7 – 14	0,0197 ± 0,0001	0,9997
	Участок IV (прямая №3)	14 – 78	0,0152 ± 0,00003	0,9998
500	Участок II (прямая №1)	0 – 8,3	0,0237 ± 0,0002	0,9997
	Участок III (прямая №2)	8,3 – 15	0,018 ± 0,00005	0,9998
	Участок IV (прямая №3)	15 – 82	0,0149 ± 0,00003	0,9999

На начальной стадии взаимодействия (участок II, прямая №1) эффективная константа скорости монотонно снижается с 0,03088 до 0,02369 мин$^{-1}$ при повышении температуры с 400 до 500 °С. Аналогичный тренд наблюдается и на промежуточном диффузионном этапе (участок III, прямая №2), где величина константы скорости реакции уменьшается с 0,02204 до 0,018 мин$^{-1}$. Этот факт подтверждает, что резкое окисление при высоких температурах приводит к мгновенной пассивации реакционной поверхности.

На заключительной стадии доокисления порошкообразного продукта (участок IV, прямая №3) значения констант стабилизируются в узком диапазоне 0,01403–0,01519 мин$^{-1}$, что указывает на выравнивание теплового баланса системы и переход процесса в диффузионный режим.

Для определения кажущейся энергии активации выделенных стадий окисления мононитрида урана был выполнен расчет параметров линейной регрессии Аррениуса в координатах $\ln(k) - 1/T$. Полученные ранее значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых использовали в качестве экспериментальных констант скорости реакции. Расчет проводили обособленно для каждого из трёх

выделенных стационарных участков процесса. Полученные графические зависимости в аррениусовских координатах представлены на рисунке 4.16.

Характер полученных зависимостей в аррениусовских координатах имеет выраженный нелинейный вид. Проведение аппроксимирующих прямых методом наименьших квадратов приводит к положительным углам наклона, что выражается в получении отрицательных значений кажущейся энергии активации.

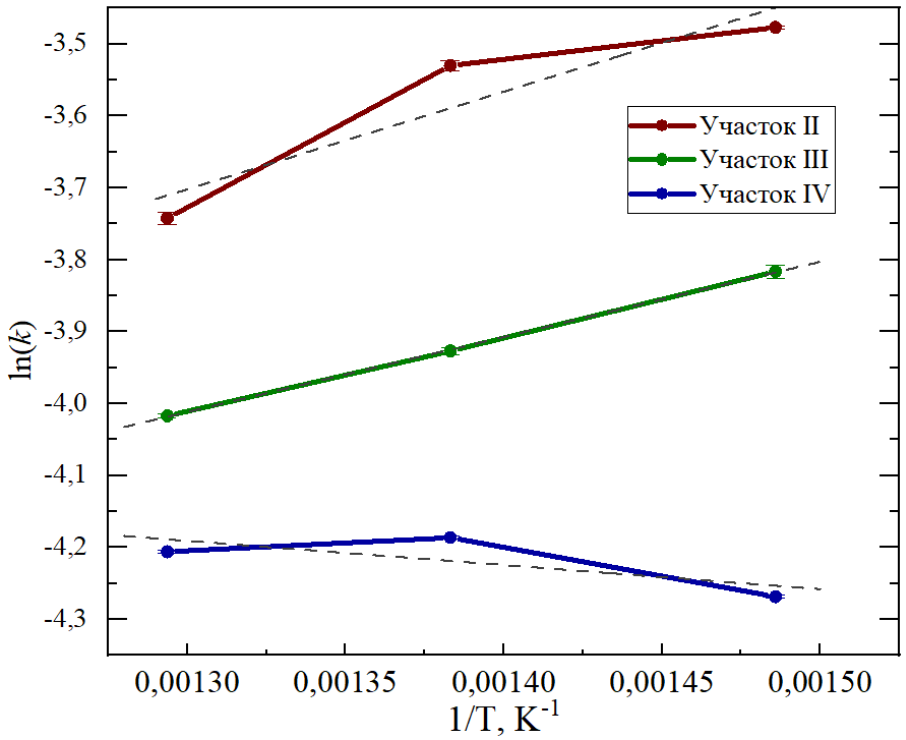


Рисунок 4.16 – Зависимости эффективных констант скоростей процесса окисления мононитрида урана от обратной температуры в аррениусовских координатах ($\ln(k) - 1/T$)

Наблюдаемый изгиб графиков является следствием того, что процесс окисления протекает в нестационарном режиме. С повышением температуры эксперимента в системе лавинообразно нарастает побочный эффект пассивации поверхностного слоя нитрида урана образующимися оксидами.

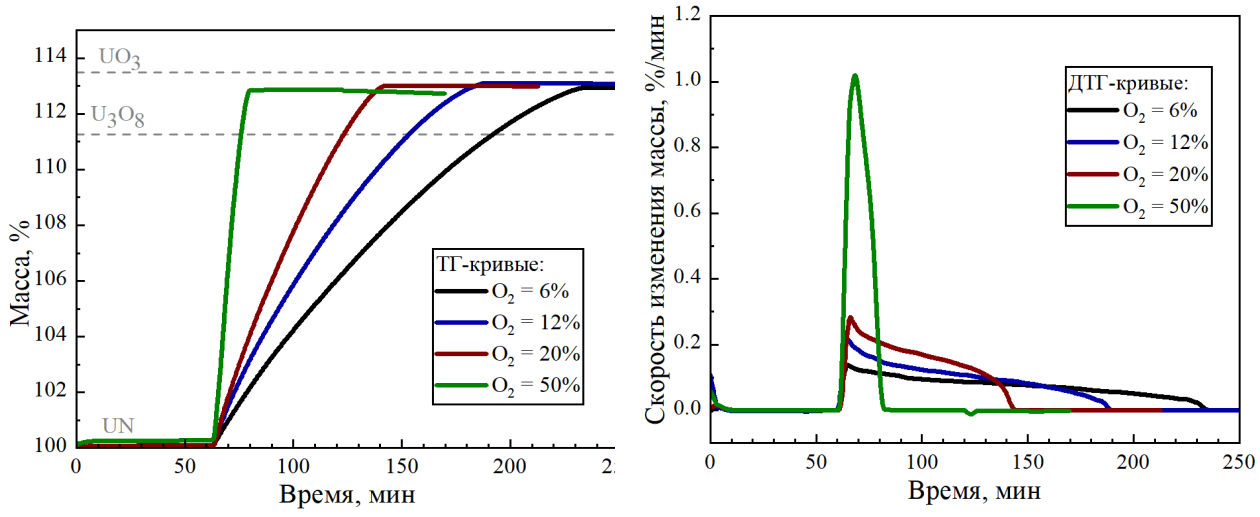
Таким образом, невозможность корректного извлечения фундаментальных значений энергии активации из термогравиметрических данных доказывает, что скорость окисления нитрида урана определяется не энергетическим барьером химического взаимодействия, а транспортными свойствами непрерывно изменяющейся пористой структуры оксидного слоя.

Влияние парциального давления кислорода в составе газовой смеси на скорость окисления UN

Для изучения влияния концентрации кислорода в составе газовой смеси на скорость процесса окисления фрагменты плотной таблетки UN массой 0,78–1,26 грамм, с площадью поверхности 1 см^2 ± 0,5 см^2 окисляли в синхронном термоанализаторе при температуре 500 °C.

Перед началом нагрева рабочую ячейку аппарата продували трехкратным объемом аргона для удаления следов атмосферных газов. Нагрев до рабочей температуры выполняли в потоке инертного аргона. Спустя 10 минут после выхода на рабочую температуру поток газа заменяли на аргонокислородную смесь. В ходе эксперимента непрерывно фиксировали изменение массы образца и изменение ЭДС твердооксидного сенсора кислорода, подключенного к линии отходящих газов на выходе из аппарата.

Полученные ТГ- и ДТГ-кривые приведены на рисунке 4.17 (а) и (б) соответственно. На графике (а) горизонтальными пунктирными линиями нанесены уровни, соответствующие теоретическому изменению массы при переходах UN → U_3O_8 и UN → UO_3.



а) б)

Рисунок 4.17 – Кинетические кривые изменения массы (а) и ДТГ-кривые скорости процесса (б) образцов мононитрида урана при изотермическом окислении (500 °C) в зависимости от объемной концентрации кислорода в составе газовой смеси

При концентрации кислорода 6 об. % (черная кривая) изменение массы происходит плавно, а общая продолжительность взаимодействия составила 170 минут. С ростом концентрации кислорода до 12 и 20 об. % наклон ТГ-кривых увеличивается, что свидетельствует об увеличении скорости процесса. Наиболее интенсивное взаимодействие происходит при концентрации кислорода в составе смеси 50 об. %, (зеленая кривая), где процесс полностью протекает в течение 16 минут.

Согласно дифференциальным термогравиметрическим кривым амплитуда начальных пиков скоростей возрастает с увеличением парциального давления окислителя в газовой смеси. Так, для концентраций кислорода 6, 12 и 20 об. % максимальные скорости составляют 0,138, 0,215 и 0,282 %/мин соответственно, после чего на кривых фиксируется диффузионные участки затухания процесса.

При окислении смесью, содержащей 50 об. % кислорода характер кинетики принципиально меняется: максимальная скорость скачкообразно увеличивается до 1,02 %/мин, а ДТГ-кривая принимает форму узкого симметричного пика. Это свидетельствует о переходе взаимодействия в режим интенсивного горения, при котором высокая концентрация реагента позволяет полностью завершить окисление до наступления стадии диффузионного лимитирования оксидными фазами.

Зависимости изменения концентрации кислорода в отходящих газах, построенные на основании показаний сенсора активности кислорода представлены на рисунке 4.18.

Анализ зависимостей кислорода в составе отходящих газов наглядно показывает динамику его поглощения. На примере эксперимента с использованием смеси 20 об. % O_2 зафиксировано, что в момент подачи окислителя в аппарат (65 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.

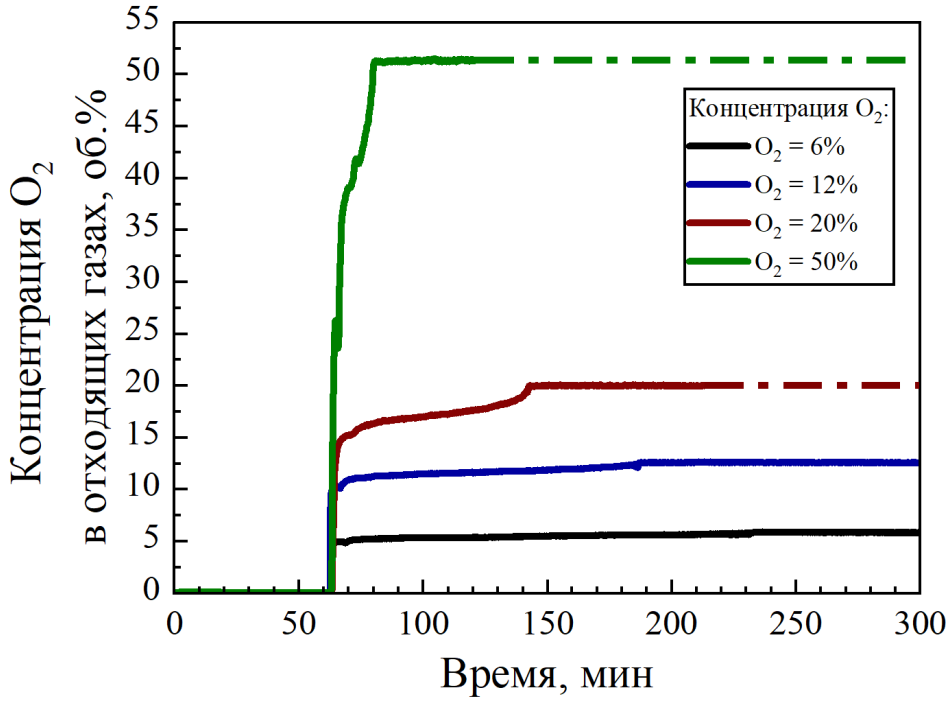


Рисунок 4.18 – Зависимости концентрации кислорода в потоке отходящих газов при изотермическом окислении мононитрида урана в зависимости от состава исходной аргонокислородной смеси

На основании полученных данных был выполнен расчет наблюдаемого кинетического порядка реакции по кислороду. Связь между максимальной мгновенной скоростью и объемной концентрацией газового реагента описывается уравнением 4.7:

$$\upsilon_{max} = k \cdot (P_{O_2})^n, \qquad (4.7)$$

где υ_{max} – максимальная скорость процесса (пик ДТГ-кривой); P_{O2} – парциальное давление кислорода в подаваемом газовом потоке; n – порядок реакции по кислороду.

В соответствии с методологией определения порядков реакции по скоростям (метод вант-Гоффа [92]), логарифмирование уравнения (4.7) позволяет определить величину n по тангенсу угла наклона аппроксимирующей прямой в координатах $\ln(\upsilon_{max})$ – $\ln(P_{O2})$. Зависимость логарифма максимальной скорости от логарифма парциального давления кислорода представлена на рисунке 4.19.

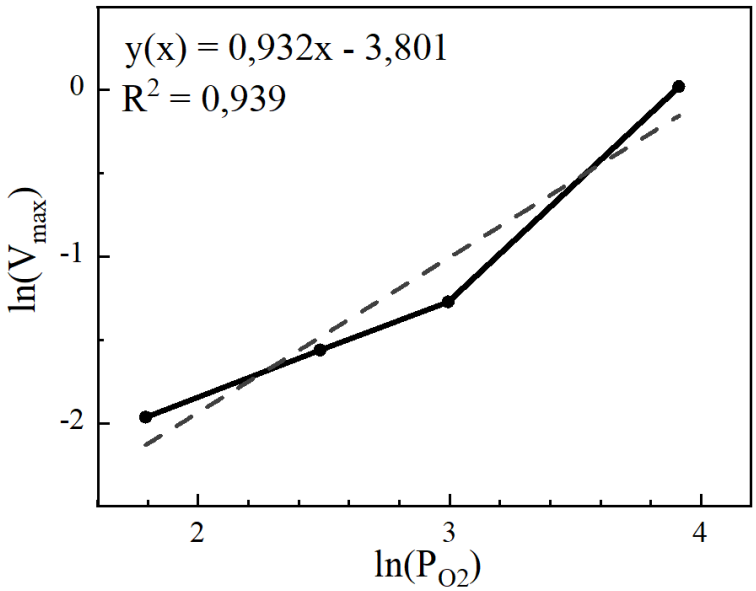


Рисунок 4.19 – График зависимости максимальной скорости процесса от концентрации кислорода в составе газовой смеси в логарифмических координатах

Формальный расчет по всем четырем точкам дает эффективный порядок реакции 0,93 ± 0,17. Однако детальный анализ зависимости позволяет выделить две разные области:

В интервале низких концентраций (6–20 об. %) аппроксимация по трем точкам дает пониженное значение порядка реакции n = 0,58, что подтверждает предположение о том, что процесс протекает в диффузионном режиме.

При переходе к смеси с высоким содержанием окислителя (50 об. %) максимальная скорость процесса значительно возрастает, что приводит к отклонению графика вверх. Избыток газового реагента полностью нивелирует диффузионные ограничения, в результате чего реакция переходит в режим безбарьерного взаимодействия.

Таким образом исследование влияния состава газовой среды на кинетику изотермического окисления мононитрида урана при 500 °С выявило возрастание мгновенной и средней скоростей реакции, при этом конечный фазовый состав продуктов во всем изученном интервале давлений O_2 остается неизменным (UO_3/U_3O_8).

Анализ порядка реакции по методу Вант-Гоффа показал смену лимитирующих стадий реакции: при концентрациях O_2 6–20 об. % порядок реакции по кислороду снижен (n=0,58), а при переходе к смеси с 50 об. % O_2 порядок реакции стремится к единице (n = 0,93).

Анализ отходящих газов при окислении мононитрида урана

Для установления состава отходящих газов при окислении мононитрида урана был проведен синхронный масс-спектрометрический анализ с использованием квадрупольного масс спектрометра, подключенного к выходу термоанализатора.

На рисунке 4.20 представлены совмещенные результаты неизотермического (скорость нагрева 10 К/мин) термогравиметрического и дифференциально сканирующего калориметрического анализа процесса окисления фрагмента UN массой 16,42 мг в токе аргонокислородной смеси (20 об. % O_2).

Полученные данные повторяют ранее приведенные результаты по поиску температуры начала реакции. Отметим лишь, что реакция инициируется при температуре 420 °С, а пик ДСК кривой приходится на 434 °С. Общее изменение массы составляет +11,9 %.

Результаты анализа состава выделяющихся газов, полученные методом синхронной масс-спектрометрии, представлены на рисунке 4.21.

Из полученных зависимостей видно, что в интервале температур 420–450 °С, наряду со стационарными потоками газов носителей со значениями m/z = 40 (Ar) и m/z = 32 (O_2), регистрируется интенсивное выделение продуктов взаимодействия мононитрида урана с кислородом. Основным азотсодержащим компонентом газовой фазы является молекулярный азот, фиксируемый по резкому скачку ионного

тока для соотношения массы к заряду 28 (N_2), максимум которого совпадает с пиком тепловыделения на ДСК-кривой.

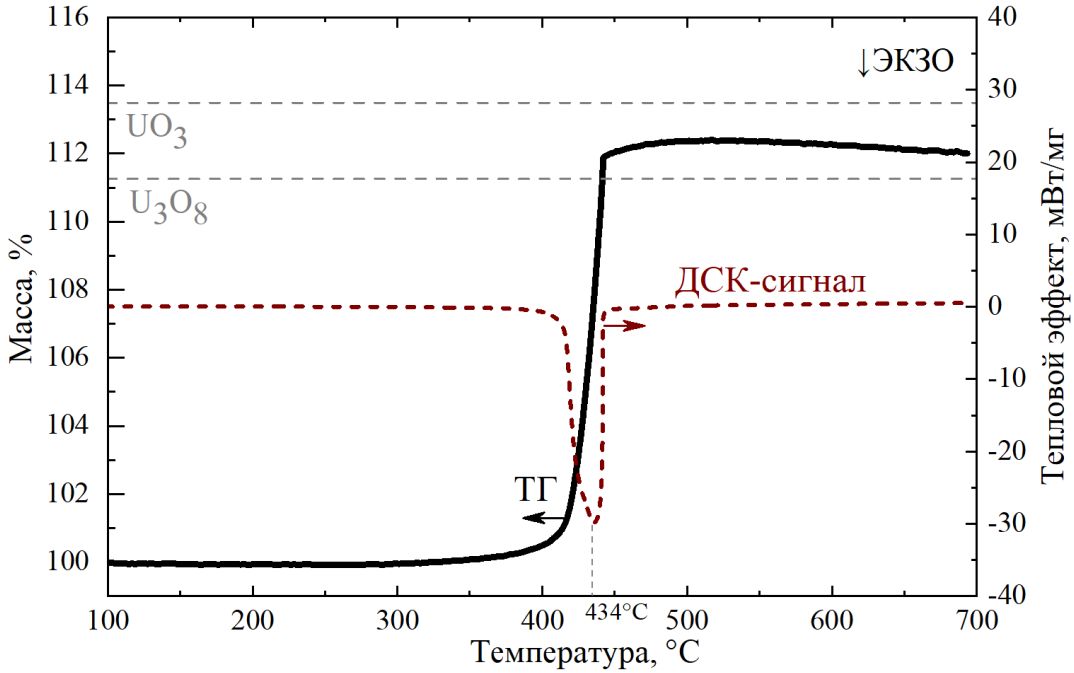


Рисунок 4.20 – Термограмма (ТГ/ДСК) неизотермического окисления мононитрида урана в потоке аргонокислородной смеси (объемный расход газа – 25 мл/мин, масса навески – 20,47 мг)

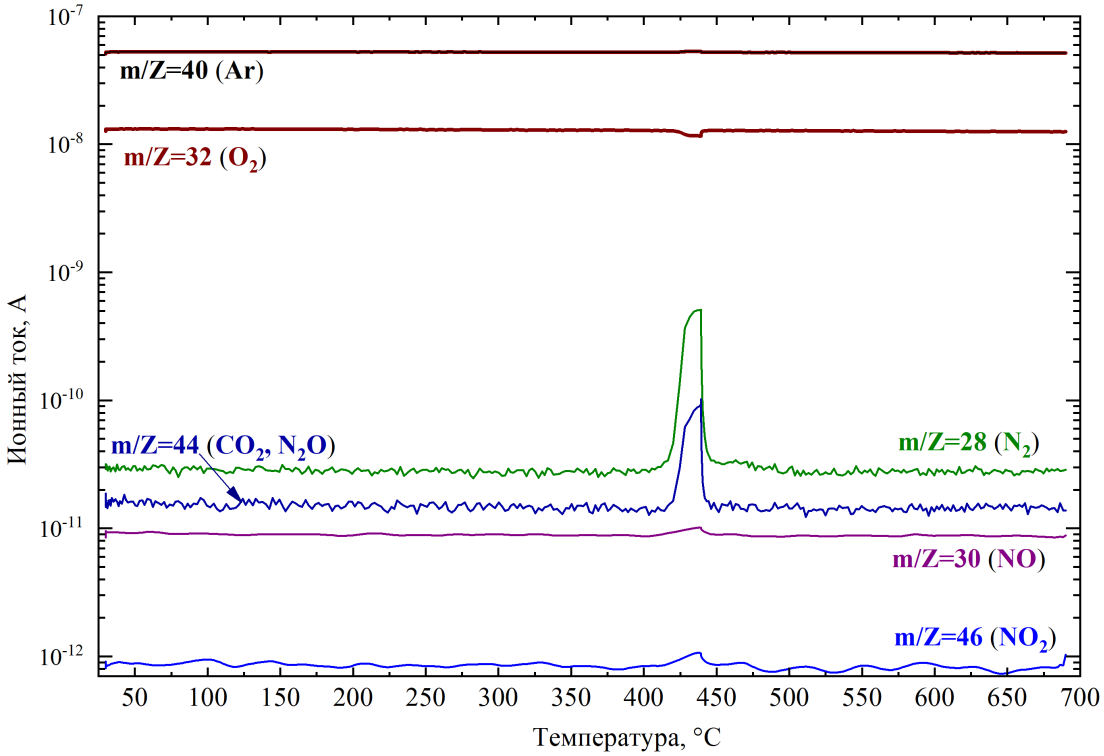


Рисунок 4.21 – Изменение ионных токов компонентов отходящей газовой смеси при неизотермическом окислении мононитрида урана

Важным результатом является наличие ионных токов m/z = 30 (NO) и m/z = 46 (NO_2). Наличие синхронных пиков малой интенсивности для данных отношений m/z свидетельствует о протекании параллельных реакций окисления мононитрида урана, представленных в таблице 4.6

Таблица 4.6 – Уравнения реакций окисления мононитрида урана с образованием оксидов азота

Уравнение реакции	Изменение энергии Гиббса (ΔG) при 420 °С, кДж
$UN + \frac{4}{3}O_2(г) = \frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{1}{2}N_2(г)$	−797,92
$UN + \frac{3}{2}O_2(г) = UO_3 + \frac{1}{2}N_2(г)$	−807,22
$UN + \frac{19}{12}O_2(г) = \frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{1}{2}N_2O(г)$	−731,26
$UN + \frac{7}{4}O_2(г) = UO_3 + \frac{1}{2}N_2O(г)$	−740,55
$UN + \frac{11}{6}O_2(г) = \frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{1}{2}NO(г)$	−716,27
$UN + 2\ O_2(г) = UO_3 + NO(г)$	−725,54
$UN + \frac{7}{3}O_2(г) = \frac{1}{3}U_3O_8 + NO_2(г)$	−721,97
$UN + \frac{5}{2}O_2(г) = UO_3 + NO_2(г)$	−731,24

Также фиксируется синхронный пик для соотношения массы к заряду 44, который отвечает либо выделению CO_2, либо оксиду азота N_2O, либо указывает на их совместное выделение. Образование углекислого газа обусловлено выгоранием остаточного углерода, находящегося в нитридной матрице в виде твердого раствора или карбидных включений после карботермического синтеза. Разрушение кристаллической решетки способствует выгоранию углеродных примесей и удалению их в газовую фазу.

4.4.2 Азотнокислородные смеси

На основе проведенных ранее исследований влияния состава газовой среды на процесс окисления было установлено, что концентрация кислорода на уровне 20 об. % является наиболее предпочтительной с точки зрения баланса между кинетическими параметрами процесса и интенсивностью экзотермического эффекта. Избыток окислителя (50 об. %) приводит к неконтролируемому перегреву, а дефицит (6 об. %) затягивает общее время процесса.

Наиболее распространенная газовая смесь, содержащая 20 об. % кислорода – это атмосферный воздух. Однако замена инертного аргона на азот в качестве газа-носителя может принципиально изменить кинетику процесса, поскольку азот является непосредственным продуктом реакции. В данном разделе проведено сравнение окисления мононитрида урана в аргоно- и азотнокислородных смесях.

Сравнительные ТГ-кривые неизотермического окисления мононитрида урана в средах аргонокислородной смеси и искусственного воздуха приведены на рисунке 4.22.

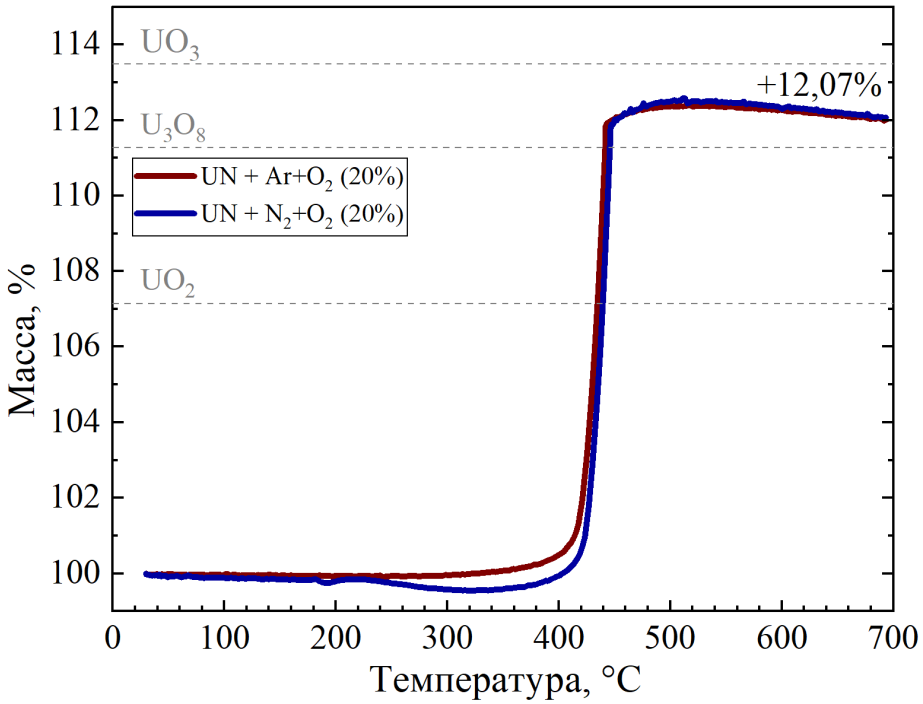


Рисунок 4.22 – Совмещенные ТГ-кривые окисления мононитрида урана в средах аргонокислородной и азотнокислородной смесей с концентрацией кислорода 20 об. % (объемный расход газа – 25 мл/мин, масса навески для Ar + O_2 – 16,42 мг, для N_2 + O_2 – 12,24 мг)

Из полученных данных видно, что замена инертного аргона на азот в качестве газа-носителя не оказывает принципиального влияния на кинетику процесса. В интервале температур 250–400 °C фиксируется незначительный индукционный период, который сдвигает начало интенсивного взаимодействия в область более высоких температур (на 10–12 °C относительно аргоновой смеси). Данный эффект может быть обусловлен парциальным давлением азота в потоке газа, создающем слабое термодинамическое торможение на начальном этапе окисления.

Однако, при достижении 420 °C обе кривые демонстрируют почти идентичный характер набора массы. Конечные плато ТГ-сигналов полностью совпадают, достигая значения 112,07 %.

Дополнительным подтверждением неизменности механизма взаимодействия служат результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, представленные на рисунке 4.23.

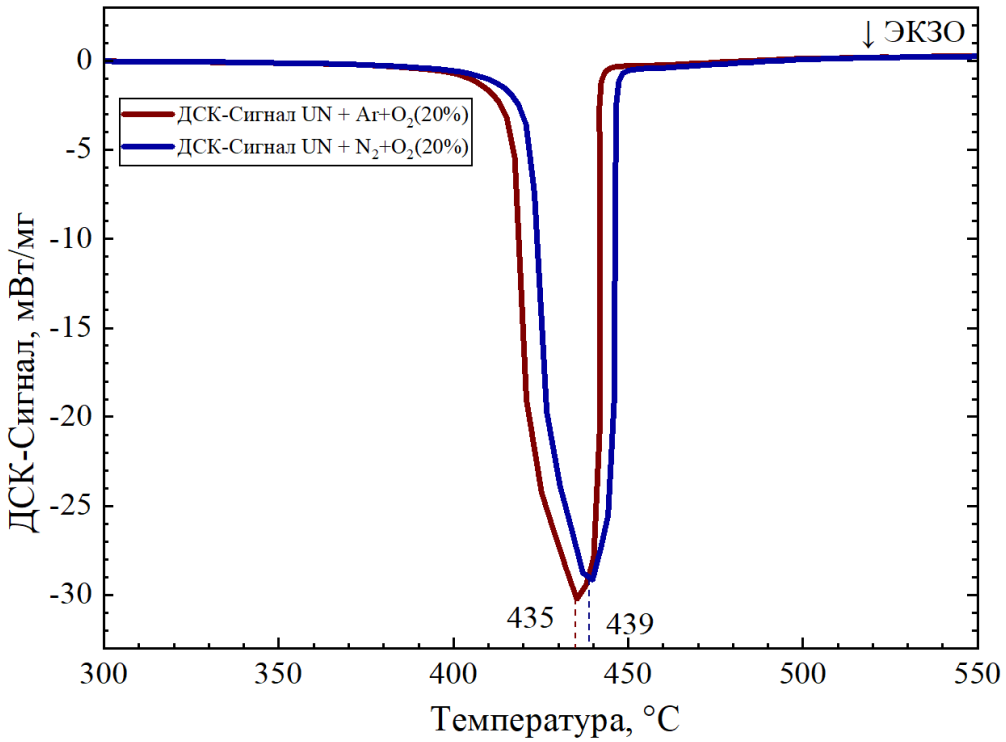


Рисунок 4.23 – Зависимости теплового потока от температуры при окислении мононитрида урана в азот- и аргонокислородных средах при объемном содержании кислорода 20 % (объемный расход газа – 25 мл/мин, масса навески для Ar + O_2 – 16,42 мг, для N_2 + O_2 – 12,24 мг)

Профили теплового потока для обоих случаев демонстрируют полную идентичность формы и амплитуды экзотермических эффектов. В аргонокислородной смеси максимум тепловыделения регистрируется при температуре 435 °C, тогда как в азотнокислородной атмосфере этот экстремум смещается к 439 °C.

Зафиксированный сдвиг на 4 °C согласуется с ТГ-данными и указывает на минимальное торможение начальной стадии окисления в избытке азота. При этом максимальное значение удельного теплового потока совпадает и составляет −29…−30 мВт/мг. Интегральные площади под кривыми сопоставимы и равны 908,2 и 891,8 кДж/моль для аргоно- и азотнокислородной смеси соответственно.

Также были проведены эксперименты по изотермическому окислению при 450 °C. Кинетические кривые изменения массы образца и мгновенной скорости процесса (вставка) представлены на рисунке 4.24.

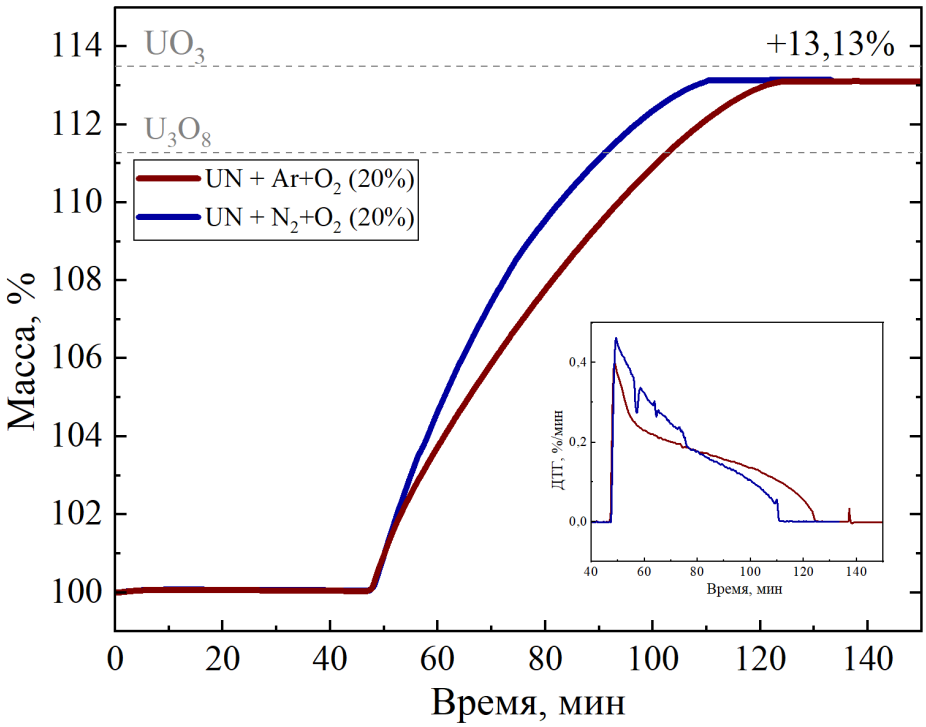


Рисунок 4.24 – Кинетические кривые изменения массы мононитрида урана при изотермическом окислении (450 °C) в средах Ar + 20 об. % O_2 и N_2 + 20 об. % O_2. На вставке приведены соответствующие ДТГ-зависимости (объемный расход газа – 90 мл/мин, масса навески для Ar + O_2 – 1025,4 мг, для N_2 + O_2 – 986,1 мг)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что начальный этап окисления протекает идентично в обоих газовых смесях. Однако максимальная скорость

процесса при окислении азотнокислородной смесью выше (0,46 %/мин) чем при окислении аргонокислородной смесью (0,39 %/мин). Помимо этого, плато в эксперименте с азотнокислородной смесью достигается на 14 минут раньше. Это связано с двумя факторами: исходная масса образца в эксперименте с аргонокислородной смесью составляла 1,0254 г, что на 6 % превышало массу навески в аргонокислородной среде; более высокая теплопроводность молекулярного азота 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.

Качественный и количественный состав продуктов был определен методом рентгенофазового анализа (рисунок 4.25).



Рисунок 4.25 – Сравнительные дифрактограммы продуктов окисления мононитрида урана в средах Ar + 20 об. % O_2 и N_2 + 20 об. % O_2

Экспериментальные дифракционные профили обоих образцов демонстрируют полную идентичность по положению и относительной интенсивности всех основных рефлексов во всем исследованном интервале углов.

Согласно результатам анализа, конечные продукты в обоих случаях представляют собой двухфазную смесь триоксида урана α-UO_3 и октаоксида триурана U_3O_8. Количественное соотношение фаз в аргонокислородной смеси – 52 мас. % UO_3 и 48 мас. % U_3O_8, а при окислении азотнокислородной смесью – 56 мас. % UO_3

и 44 мас. % U_3O_8. Наблюдаемое незначительное расхождение в долях фаз (4 мас. %) находится в пределах погрешности метода и хорошо согласуется со значениями экспериментального изменения масс образцов (+ 13,13 %).

Таким образом было показано, что продуктом окисления при 450 °С вне зависимости от газа носителя является смесь оксидных фаз (U_3O_8 + UO_3). Было установлено, что при переходе на азотнокислородную смесь максимальная скорость процесса увеличилась на 18 %, а общее время реакции сократилось на 14 минут (17 %).

4.5 Высокотемпературная обработка нитридного облученного ядерного топлива

Была выполнена экспериментальная проверка эффективности высокотемпературной обработки нитридного ОЯТ, направленная на отделение топливной композиции от оболочек тепловыделяющих элементов и удаление летучих продуктов деления [93]. Для проведения исследований использовали фрагменты твэлов с нитридным топливом, отработавшем в реакторе БН-600 в течение 589,2 эффективных суток в составе комбинированной экспериментальной тепловыделяющей сборки 7 (КЭТВС-7). При помощи дистанционного трубореза в воздушной радиационнозащитной камере твэл разделили на фрагменты длиной 15–20 мм. Основные характеристики исследованной партии фрагментов твэлов представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Основные характеристики исследуемой партии фрагментов твэлов КЭТВС-7 со СНУП ОЯТ [93]

Параметр	Значение
Наименование сборки	КЭТВС-7
Глубина выгорания топлива, % тяж. ат.	6,84
Массовая доля изотопов урана, %	75,3
Массовая доля изотопов плутония, %	12,7
Наружный диаметр и толщина стенки оболочки твэла, мм	6,9 × 0,4
Длина фрагментов твэлов, мм	15-20
Суммарная масса фрагментов твэлов, г	155,1
Расчетная масса СНУП ОЯТ, г	131,8

Высокотемпературную обработку фрагментов твэлов со СНУП ОЯТ проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 4.26.

Установка для проведения ВТО состояла из вертикальной печи сопротивления с диапазоном рабочих температур до 1200 °С и последовательного каскада из четырех ловушек. Внутри реакционной зоны на подвесе размещался алундовый тигель, предназначенный для образцов ОЯТ. Выходной патрубок реактора соединялся шлангом с системой ловушек.

Первая ловушка не имела жидкостного наполнения и снаружи охлаждалась проточной водой; её назначение заключалось в конденсации ЛПД на холодных внутренних стенках. Вторая барботажного типа была заполнена раствором азотной кислоты объемом (HNO_3, объемом 250 мл, концентрацией 1 моль/л) и служила для улавливания паров несконденсировавшихся продуктов деления. Третья и четвертая содержали водный раствор гидроксида натрия (NaOH, объемом 250 мл, концентрацией 1 моль/л) и предназначались для улавливания радиоуглерода (^{14}C) в форме растворимых карбонатов.

Экспериментальные условия отдельных этапов высокотемпературной обработки СНУП ОЯТ представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Условия проведения высокотемпературной обработки СНУП ОЯТ

Этап	Температура, °С	Время выдержки в изотермических условиях, ч	Газовая среда	Скорость подачи газов, мл/мин
Азотирование	850	10	N_2	525
Деазотирование	1200	5	Ar	525
Окисление	850	5	Ar + O_2 (10 об. %)	525

После окончания каждого этапа высокотемпературной обработки ловушку с водяным охлаждением трижды омывали раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л для перевода конденсированных на стенках ЛПД в жидкую фазу. Полученные промывочные растворы и растворы из барботажных ловушек анализировали на содержание альфа-, бета- и гамма-эмиттеров.

Количественные данные о распределении радионуклидов, обнаруженных в ловушках аппарата ВТО после этапа азотирования, представлены в таблице 4.9.

Полученные данные радиометрического анализа (таблица 4.9) свидетельствуют о минимальном выходе продуктов деления на этапе азотирования: индивидуальный унос каждого из исследованных нуклидов в газовую фазу на данной стадии не превышает 1,2 % от его исходного содержания в СНУП ОЯТ.

Таблица 4.9 – Распределение радионуклидов ПД по ловушкам аппарата ВТО после этапа азотирования СНУП ОЯТ [93]

Нуклид	Содержание в исходном СНУП ОЯТ КЭТВС-7, Бк	Доля от содержания в исходном ОЯТ, %				
		Сухая ловушка	Кислотная ловушка (HNO_3)	Щелочная ловушка-1 (NaOH)	Щелочная ловушка-2 (NaOH)	Итого
^{106}Ru	$1{,}9\times10^{11}$	1,1	0,1	–-	–	1,2
^{134}Cs	$1{,}4\times10^{11}$	0,06	0,17	0,09	0,09	0,41
^{137}Cs	$7{,}1\times10^{11}$	0,06	0,17	0,09	0,09	0,41
^{14}C	$2{,}0\times10^{9}$	–	–	1,0	–	1,0
^{3}H	$2{,}4\times10^{8}$	–	1,0	0,2	–	1,2

Наибольший выход среди металлических ПД демонстрирует рутений, итоговый унос которого составляет 1,2 %, при этом 1,1 % от его исходной активности локализуется в первой ловушке. Возгонка изотопов цезия на этапе азотирования минимальна и составляет 0,41 %. Равномерное распределение цезия между кислотным и щелочными барботерами свидетельствует о том, что нуклид возгоняется в виде ультрадисперсного аэрозоля иодида цезия (CsI), частично проскакивающего через каскад ловушек. Радиоуглерод (^{14}C) связывается в первой щелочной ловушке в виде растворимого карбоната натрия, в то время как тритий преимущественно улавливается в кислотной ловушке (1,0 %).

После замены системы ловушек топливную композицию подвергали деазотированию в соответствии с режимом, приведенном в таблице 4.8. После завершения процесса и охлаждения печи образцы извлекали из тигля для визуального осмотра.

В тигель изначально было загружено 35 фрагментов с ОЯТ. В результате последовательных процессов азотирования-деазотирования стальные оболочки твэлов были частично освобождены от топливной композиции; большинство оболочек подверглись деформации, имели продольные разрывы, вызванные объемным эффектом фазовых превращений основного компонента ОЯТ – мононитрида урана. В тигле было найдено 44 стальных фрагмента произвольной формы, схематичное изображение которых представлено на рисунке 4.26.

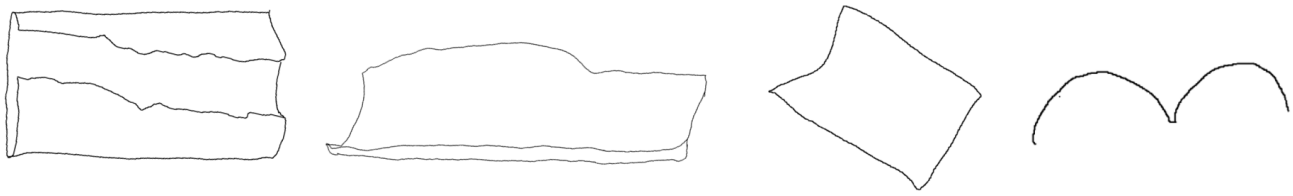


Рисунок 4.26 – Схематичное изображение деформированных стальных фрагментов, найденных в тигле после азотирования-деазотирования

Большая часть фрагментов твэлов содержала неотделившуюся топливную композицию, представляющую собой конгломерат темного цвета, который при минимальном механическом воздействии отделялся от оболочек. Самопроизвольно отделившаяся часть ОЯТ представляла собой крупнокристаллический порошок черного цвета.

Отделенные от оболочек порошок и конгломераты ОЯТ взвешивали, их суммарная масса составила 130,5 г. При этом масса порошка составила 117,5 г (90 % от общей массы отделенного ОЯТ), а масса конгломератов, отделенных механическим воздействием на твэлы – 13,0 г (10 % от общей массы отделённого ОЯТ). Полученные данные хорошо согласуются с расчетной массой топливной композиции (131,8 г, табл. 4.9).

Количественные результаты радиометрического анализа диспергированного порошка ОЯТ и растворов из ловушек аппарата ВТО после завершения стадии деазотирования представлены в таблице 4.10.

Экспериментально установлено, что в условиях высокотемпературной выдержки при 1200 °С топливная матрица удерживает большинство летучих

продуктов деления. Более 93 % изотопов цезия, ^{14}C и 91,8 % ^{3}H остаются локализованными внутри твердой топливной матрицы. При этом содержание этих нуклидов в растворах из ловушек не превышает 1 % от их исходного содержания.

Таблица 4.10 – Содержание компонентов ОЯТ в топливной композиции и ловушках аппарата ВТО после завершения деазотирования [93]

Нуклид	Содержание в исходном СНУП ОЯТ КЭТВС-7, Бк	Доля, найденная в порошке ОЯТ после деазотирования, от содержания в исходном ОЯТ, %	Доля, найденная в ловушках аппарата ВТО после деазотирования, от содержания в исходном ОЯТ, %
$^{238}Pu+^{241}Am$	$1,9\times10^{10}$	97,2	$\leq10^{-6}$
$^{239}Pu+^{240}Pu$	$7,1\times10^{10}$	101,2	$\leq10^{-6}$
^{154}Eu	$2,7\times10^{10}$	99,1	$\leq10^{-6}$
^{155}Eu	$8,7\times10^{10}$	99,3	$\leq10^{-6}$
^{144}Ce	$2,0\times10^{10}$	100,0	$\leq10^{-7}$
^{125}Sb	$2,9\times10^{10}$	100,0	$\leq10^{-7}$
^{106}Ru	$1,9\times10^{11}$	63,0	13,8
^{134}Cs	$1,4\times10^{11}$	93,2	0,5
^{137}Cs	$7,1\times10^{11}$	93,5	0,5
^{14}C	$2,0\times10^{9}$	93,3	0,6
^{3}H	$2,4\times10^{8}$	91,8	0,9

Остаточное содержание в топливной композиции ^{106}Ru составляет 63 %, при этом 13,8 % от исходного количества этого радионуклида обнаружено в ловушках аппарата ВТО. Необходимо отметить, что более 96 % от уловленного рутения, содержалось в первой ловушке с водяным охлаждением.

Дисбаланс по содержанию рутения в исходной топливной композиции и его суммарному содержанию в ОЯТ и ловушках аппарата ВТО после завершения стадии деазотирования, обусловлен конденсацией рутения на элементах аппарата ВТО, прежде всего крышке реактора и соединительных шлангах.

Отделенное от оболочек на стадии деазотирования ОЯТ были повторно помещены в аппарат ВТО для проведения окисления в соответствии с режимами, указанными в таблице 4.8. После завершения процесса и охлаждения печи, полученный продукт представлял собой порошок черного цвета.

Масса порошка ОЯТ после стадии окисления составила 141,9 г или + 9,7 % (относительно продукта деазотирования). Данное изменение обусловлено окислением нитридов урана и плутония.

Теоретическое изменение массы СНУП ОЯТ при количественном окислении нитридов урана и плутония до стехиометрического U_3O_8 и диоксида плутония PuO_2 соответственно составляет + 9,5 %. Полученный результат является косвенным доказательством количественного окисления урана и плутония в выбранных на стадии окисления режимах и отсутствия значимого количества оксидных фаз в исходной топливной композиции. Сводные данные об изменении массы топливной композиции на всех последовательных этапах ВТО представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Изменение массы топливной композиции СНУП ОЯТ на различных этапах высокотемпературной обработки [93]

Этап	Масса, г
Исходная (расчетная) масса ОЯТ	131,8
Масса ОЯТ после этапа деазотирования	130,5
Отобрано для проведения анализа после этапа деазотирования	1,1
Масса ОЯТ, поступившая на этап окисления	129,4
Масса ОЯТ после этапа окисления	141,9

Результаты анализа ОЯТ после завершения стадии окисления представлены в таблице 4.12.

Установлено, что массовые доли нуклидов плутония, америция, европия, церия и цезия в составе полученной оксидной топливной композиции остались неизменными в сравнении с величинами, полученными после этапа деазотирования (в пределах погрешности применяемых методик анализа). Данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что удаление перечисленных нуклидов из топливной композиции на этапе окисления не происходит.

Таблица 4.12 – Содержание компонентов ОЯТ в топливной композиции и ловушках аппарата ВТО после окисления [93]

Нуклид	Содержание в исходном СНУП ОЯТ КЭТВС-7, Бк	Доля, найденная в ОЯТ после окисления, от содержания в исходном ОЯТ, %	Доля, найденная в ловушках аппарата ВТО после окисления, от содержания в исходном ОЯТ, %
$^{238}Pu+^{241}Am$	$1{,}9\times10^{10}$	97,4	$\leq10^{-6}$
$^{239}Pu+^{240}Pu$	$7{,}1\times10^{10}$	100,3	$\leq10^{-6}$
^{154}Eu	$2{,}7\times10^{10}$	98,7	$\leq10^{-6}$
^{155}Eu	$8{,}7\times10^{10}$	99,3	$\leq10^{-6}$
^{144}Ce	$2{,}0\times10^{10}$	100	$\leq10^{-7}$
^{125}Sb	$2{,}9\times10^{10}$	93,1	5,2
^{106}Ru	$1{,}9\times10^{11}$	4,5	8,1
^{134}Cs	$1{,}4\times10^{11}$	93,3	0,6
^{137}Cs	$7{,}1\times10^{11}$	93,2	0,6
^{14}C	$2{,}0\times10^{9}$	10,1	86,7
^{3}H	$2{,}4\times10^{8}$	5,8	85,8

Доля изотопов цезия в топливной матрице остается высокой, а их унос не превышает 0,6 %. Этот факт связан с тем, что в конце эксперимента в результате частичной разгерметизации в ячейку попал кислород, что привело к образованию тугоплавких уранатов цезия $Cs_2U_2O_7$, Cs_2UO_4, которые образуются в ходе окисления топливной композиции по реакциям 4.8–4.11 [94].

$$UN + 2CsI + 2O_2(г) = Cs_2UO_4 + I_2(г) + \frac{1}{2}N_2(г), \qquad \Delta G_{800°C} = -709{,}3 \text{ кДж} \quad (4.8)$$

$$UN + CsI + \frac{7}{4}O_2(г) = \frac{1}{2}Cs_2U_2O_7 + \frac{1}{2}I_2(г) + \frac{1}{2}N_2(г), \qquad \Delta G_{800°C} = -787{,}2 \text{ кДж} \quad (4.9)$$

$$UN + 2Cs + 2O_2(г) = Cs_2UO_4 + \frac{1}{2}N_2(г), \qquad \Delta G_{800°C} = -1273 \text{ кДж} \quad (4.10)$$

$$UN + Cs + \frac{7}{4}O_2(г) = \frac{1}{2}Cs_2U_2O_7 + \frac{1}{2}N_2(г), \qquad \Delta G_{800°C} = -1069 \text{ кДж} \quad (4.11)$$

Сурьма при окислении демонстрирует умеренную летучесть с уносом в ловушки на уровне 5,2 %. Реакция взаимодействия с кислородом протекает с образованием промежуточного оксида Sb_2O_3, давление насыщенного пара которого при 574 °C составляет 1 мм.рт.ст. Однако, возможно дальнейшее окисление Sb_2O_3 до тугоплавкого и нелетучего SbO_2 (реакции 4.12–4.13).

$$Sb + \frac{3}{4}O_2(г) = Sb_2O_3, \qquad \Delta G_{800\,°C} = -214{,}0\ кДж, \quad (4.12)$$

$$Sb_2O_3 + \frac{1}{2}O_2(г) = SbO_2, \qquad \Delta G_{800\,°C} = -78{,}20\ кДж. \quad (4.13)$$

Авторы работ [73, 95–97] отмечают, что при проведении волоксидации оксидного ОЯТ в диапазоне температур 420–500 °С в течение 6–8 часов степень извлечения трития из топливной композиции составляет от 99,4 до 99,9 %. Однако при температуре процесса, превышающей 650–700 °С, выход газообразных продуктов деления может снижаться за счет спекания топливной композиции. В работе [98] показано, что с понижением температуры волоксидации ниже 480 °С степень диспергирования уранового оксидного топлива возрастает. Повышение температуры окисления способствует снижению степени дисперсности топливной композиции, что приводит к затруднению выхода летучих продуктов деления из объема ОЯТ.

Остаточное содержание рутения в порошке снизилось до 4,5 %, при этом в ловушках было найдено 8,1 %. Для проверки предположения о возможной конденсации рутения на внутренних поверхностях аппарата ВТО крышку и шланг отходящих газов подвергали выдержке в растворе азотной кислоты (1 моль/л). Полученные растворы проанализировали на содержание продуктов деления. Количественные данные представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Содержание продуктов деления на внутренних поверхностях аппарата ВТО [93]

Нуклид	Содержание на крышке аппарата ВТО, % от исходного	Содержание на внутренней поверхности соединительного шланга, % от исходного	Суммарное содержание на внутренних поверхностях аппарата ВТО, % от исходного
^{106}Ru	52,6	17,6	70,2
^{125}Sb	0,3	–	0,3
^{134}Cs	1,1	0,1	1,2
^{137}Cs	1,1	0,1	1,2

Представленные данные подтверждают сделанное ранее предположение о конденсации рутения на внутренних поверхностях аппарата ВТО. На крышке реактора и внутренней поверхности соединительного шланга обнаружено 52,6 % и 17,6 % соответственно ^{106}Ru от его исходного содержания в топливной композиции, взятой для проведения эксперимента. Суммарное количество рутения, обнаруженное на всех этапах проведения высокотемпературной обработки, составляет 98,5 % от его исходного количества в СНУП ОЯТ.

Кроме рутения на внутренних поверхностях аппарата ВТО обнаружены значимые количества сконденсировавшихся изотопов цезия. Полученные результаты согласуются с данными работы [95], авторы которой констатируют наличие сконденсированных на внутренней поверхности печи нуклидов ^{106}Ru, ^{125}Sb, ^{137}Cs, ^{144}Ce при проведении волоксидации уран-плутониевого оксидного топлива.

Для количественной оценки отделения топливной композиции от фрагментов оболочек твэлов одну из оболочек подвергали полному растворению в смеси кислот (HNO_3 с концентрацией 8 моль/л и HF концентрацией 0,1 моль/л) при температуре 95 ± 5 °С в течение 6 часов. Результаты анализа раствора, представлены в табл. 4.14.

Таблица 4.14 – Содержание компонентов ОЯТ в растворах, полученных после обмывки оболочек в % от исходного [93]

Нуклид	Содержание в исходном СНУП ОЯТ КЭТВС-7, Бк	Доля, найденная в растворе после отмывки оболочек, %
^{238}Pu+^{241}Am	$1{,}9\times10^{10}$	1,2±0,1
^{239}Pu+^{240}Pu	$7{,}1\times10^{10}$	1,3±0,1
^{154}Eu	$2{,}7\times10^{10}$	1,1±0,1
^{155}Eu	$8{,}7\times10^{10}$	1,1±0,1
^{144}Ce	$2{,}0\times10^{10}$	1,1±0,1
^{125}Sb	$2{,}9\times10^{10}$	0,8±0,1
^{106}Ru	$1{,}9\times10^{11}$	0,7±0,1
^{134}Cs	$1{,}4\times10^{11}$	1,2±0,1
^{137}Cs	$7{,}1\times10^{11}$	1,2±0,1
^{14}C	$2{,}0\times10^{9}$	≤0,3
^{3}H	$2{,}4\times10^{8}$	≤0,2

Данные, представленные в таблице 4.16, свидетельствуют о наличии на оболочках твэлов значимых количеств нуклидов америция и плутония. При этом остаточное содержание трития и радиоуглерода находится ниже пределов обнаружения применяемых методик анализа.

Таким образом, экспериментальная апробация разработанных режимов высокотемпературной обработки на образцах СНУП ОЯТ КЭТВС-7 реактора БН-600 подтвердила высокую эффективность отделения топливной композиции от оболочек твэлов за счет термического разрушения матрицы в циклах азотирования-деазотирования. При этом более 90 мас. % топлива образует крупнокристаллический порошок.

Доля извлечённых из топливной композиции нуклидов цезия составляет менее 7 %. Основная доля изотопов цезия удалена на стадии деазотирования. Наиболее вероятным путем миграции цезия представляется образование летучих иодидов (CsI). В результате процессов ВТО не произошло количественного отделения трития и радиоуглерода. В итоговом порошке ОЯТ было найдено 5,8 и 10,1 % от исходных величин соответственно.

Возгоняющийся рутений локализуется преимущественно в первой охлаждаемой ловушке (8,1 %) и на внутренних элементах реактора (до 70,2 %). Обнаруженное остаточное содержание изотопов плутония и америция на стальных оболочках на уровне 1,2–1,3 мас. %.

Последовательное проведение процессов азотирования, деазотирования и окисления в качестве метода отделения нитридной топливной композиции от фрагментов оболочек твэлов ранее не предлагалось. Разработанный способ был запатентован [99].

4.6 Разложение оксидов урана в инертной атмосфере

Согласно технологической схеме переработки нитридного топлива после этапа ВТО окисленный продукт должен быть спрессован в компактные шашки и передан на следующий этап переработки – электрохимическое восстановление (металлизация). Однако прессование порошков, в состав которых входят октаоксид

триурана (U_3O_8) и триоксид урана (UO_3) затруднено; полученные компактные образцы характеризуются низкой плотностью и неудовлетворительной механической прочностью.

Для получения компактных образцов с удовлетворительными характеристиками необходимо осуществить перевод высших оксидов урана, образованных при высокотемпературной обработке мононитрида (UN), в диоксид UO_2. Компактные образцы на основе диоксида урана удовлетворяют критериям, предъявляемым к исходному продукту последующего процесса электрохимического восстановления.

Согласно термодинамическому моделированию термического разложения октаоксида триурана до диоксида реакция возможна при температурах выше 2000 °C. На рисунке 4.27 представлена зависимость свободной энергии Гиббса и парциального давления кислорода реакции 4.14 в зависимости от температуры.

$$U_3O_8 = O_2(г) + 3UO_2, \qquad \Delta G_{2033\ °C} = -0{,}13\ кДж. \quad (4.14)$$

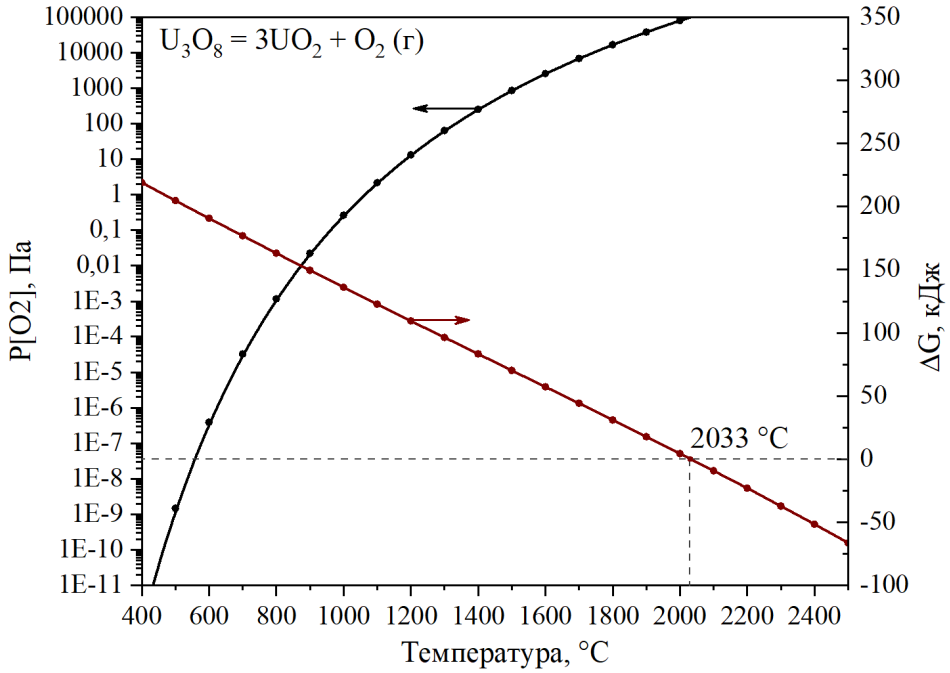


Рисунок 4.27 – Зависимость свободной энергии Гиббса и парциального давления кислорода реакции разложения октаоксида триурана U_3O_8 до UO_2 в зависимости от температуры

Состав системы, имитирующей нитридное ОЯТ после восстановления, отличается от состава модельной системы после окисления (таблица 4.1)

исключительно переходом высшего оксида урана UO_3 в диоксид UO_2 в связи с чем полный вещественный состав на данном этапе в работе не приводится.

Для исследования скорости разложения смеси оксидов урана, образующихся при окислении мононитрида (UN) в инертной атмосфере, были проведены эксперименты с использованием синхронного термоанализатора, в которых последовательно окисляли фрагмент UN аргонокислородной смесью (10 об. % O_2) при температуре 850 °C, после чего атмосферу заменяли на инертную (аргон), поднимали температуру и проводили изотермическую выдержку. В ходе эксперимента фиксировали изменение массы образца и температуры вблизи тигля.

Кинетическая кривая изменения массы образца массой 641,92 мг представлена на рисунке 4.28. Серыми пунктирными линиями изображены теоретические пределы изменения массы при переходах UN → UO_2 и UN → U_3O_8.

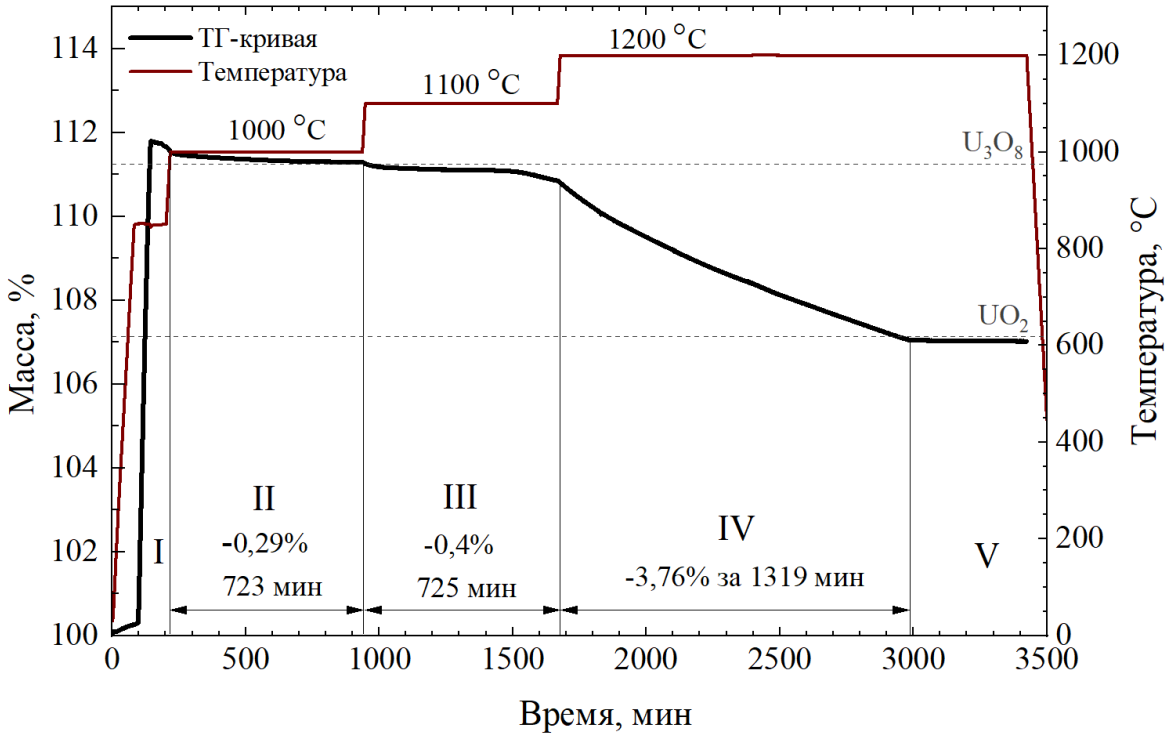


Рисунок 4.28 – Кинетическая кривая окисления и восстановления мононитрида урана (объемный расход газа – 50 мл/мин, масса навески 641,92 мг)

Участок I (0-215 мин) характеризуется окислением мононитрида урана при 850 °C. Изменение массы образца составляет +11,79 %. В конце участка, газ окислитель был заменен на поток аргона, а температуру увеличили до 1000 °C.

На участке II (216–939 мин) температура и объемный расход аргона поддерживались постоянными (1000 °C и 100 мл/мин). Масса образца уменьшилась на 0,29 мас. % за 723 минуты. Скорость разложения составила $3{,}97 \cdot 10^{-4}$ %/мин. В конце участка температуру в аппарате увеличили до 1100 °C.

Участок III (940–1665 мин) характеризуется изотермической выдержкой образца при температуре 1100 °C в течение 745 минут. Масса образца за время выдержки уменьшилась на 0,4 мас. %. Скорость разложения составила $5{,}37 \cdot 10^{-4}$ %/мин.

На IV участке (1666-2985 мин) температуру в аппарате подняли до 1200 °C. В результате изотермической выдержки в течение 1319 минут масса образца уменьшилась на 3,76 %, а скорость разложения возросла и составила $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ %/мин. В конце участка масса образца стабилизировалась на уровне теоретического изменения при переходе UN → UO_2 и составила 107,04 % от исходной.

На участке V (2986–3423 мин) масса образца остается неизменной в течение 1319 мин, что свидетельствует об окончании процесса термического разложения.

По окончании эксперимента в тигле находился порошок темно-коричневого цвета, который был проанализирован методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма представлена на рисунке 4.29.

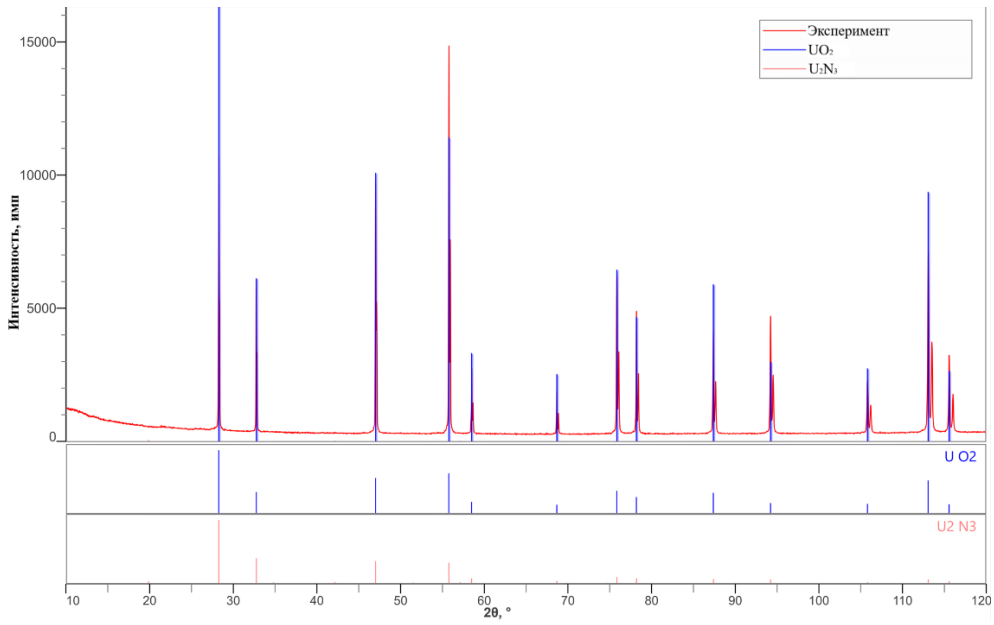


Рисунок 4.29 – Дифрактограмма порошка, полученного после окисления и восстановления мононитрида урана

По данным рентгенофазового анализа, полученная дифрактограмма порошка характеризуется набором интенсивных рефлексов, соответствующих кубической фазе диоксида урана UO_2. Однако, следует отметить, что положения основных пиков практически полностью совпадают с рефлексами кубического высшего нитрида урана U_2N_3.

Одним из индикаторов нитридной фазы является рефлекс в малоугловой области ($2\theta = 19$ °), который в нашем случае полностью отсутствует. Таким образом, по результату рентгенофазового анализа полученный порошок является диоксидом урана UO_2.

По результатам эксперимента было установлено, что термическое разложение продукта окисления мононитрида урана в инертной атмосфере при температурах 1000–1200 °C возможно, однако кинетически затруднено.

Эксперимент был проведен повторно, на образце мононитрида урана массой 567,29 мг в тех же условиях, но с фиксированной температурой разложения 1250 °C. Термограмма представлена на рисунке 4.30.

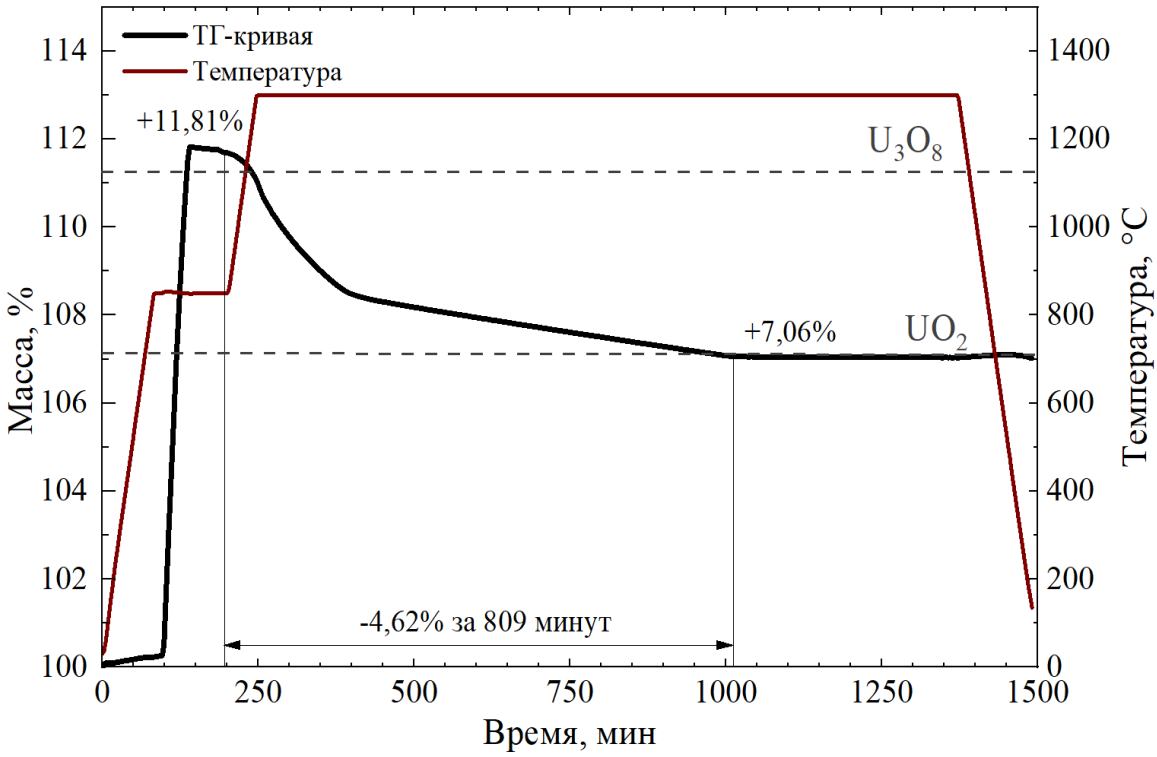


Рисунок 4.30 – Кинетическая кривая окисления и восстановления мононитрида урана (объемный расход газа – 50 мл/мин, масса навески 567,29 мг)

До температуры 850 °С образец нагревали в инертной атмосфере, затем включали подачу окислителя в рабочую зону. При окислении масса образца увеличилась на 11,81 %. Спустя 120 мин атмосферу в аппарате заменили на инертную (аргон), а температуру подняли до 1250 °С. Вес образца начала уменьшаться и через 809 минут вышел на постоянное значение 107,07 % от исходной величины. Скорость термического разложения составила $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ %/мин.

Таким образом была подвержена возможность восстановления смеси высших оксидов UO_3 и U_3O_8 образующихся при окислении мононитрида до диоксида урана UO_2 в инертной атмосфере при температурах 1200–1250 °С.

4.7 Выводы по главе 4

1. Методом термодинамического моделирования рассчитан вещественный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо после последовательных операций азотирования, деазотирования и окисления. Установлено, что в избытке кислорода, при температуре 500 °С, основными компонентами смеси являются оксиды урана UO_3 и плутония PuO_2.

2. Методом синхронного термического анализа (ТГ/ДСК) в сочетании с рентгенофазовым анализом (РФА) подробно исследован механизм окисления мононитрида урана в аргонокислородной атмосфере (20 об. % O_2). Установлена температура начала реакции взаимодействия UN с кислородом, которая зависит от крупности частиц и находится в диапазоне от 296 ± 14 до 387 ± 1 °С.

3. Выявлен стадийный механизм окисления UN, согласно которому скорость окисления нитрида урана определяется не энергетическим барьером химического взаимодействия, а транспортными свойствами непрерывно изменяющейся пористой структуры образующегося оксидного слоя.

4. Установлено влияние состава газовой среды на кинетику изотермического окисления мононитрида урана при 500 °С. Выявлено возрастание максимальной и средней скоростей реакции с увеличением концентрации кислорода в составе смеси. При этом конечный фазовый состав продуктов во всем изученном интервале давлений O_2 остается неизменным (UO_3/U_3O_8).

5. Методом масс-спектрального анализа отходящих газов было установлено образование оксидов азота (NO, NO_2) в результате взаимодействия мононитрида урана с кислородом.

6. Доказано, что применение азотнокислородных смесей не изменяет механизм окисления мононитрида урана и не приводит к образованию высших нитридных фаз. Использование азота в качестве газа-носителя приводит к увеличению скорости процесса на ~18 %.

7. Изучена кинетика разложения продуктов окисления UN. Показано, что при температуре 1250 °C возможно восстановление смеси оксидов UO_3-U_3O_8 до диоксида урана UO_2.

8. Экспериментально подтверждена эффективность процесса высокотемпературной обработки для отделения облученного нитридного ядерного топлива от фрагментов оболочек твэлов. Однако в результате эксперимента не произошло полного отделения летучих продуктов деления от топливной композиции. Доля извлеченного цезия составила менее 7 мас. %, рутения 98,5 %, трития 94,2 %, радиоуглерода 89,9 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ПД 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 азотно-кислородных 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 ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

СНУП-топливо	– смешанное нитридное уран-плутониевое (топливо)
ОЯТ	– облученное ядерное топливо
РУ «БРЕСТ-ОД-300»	– реакторная установка на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем мощностью 300 МВт
ВТО	– высокотемпературная обработка
ДМ	– делящиеся материалы
ПД	– продукты деления
РФА	– рентгенофазовый анализ
твэл	– тепловыделяющий элемент
ТГ	– термогравиметрия
ДТГ	– дифференциальная термогравиметрия
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ 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.

4. Проект «Прорыв» // АО «твэл». – URL: https://www.tvel.ru/activity/project-proryv/

5. Адамов, Е. О. Двухкомпонентная ядерная энергетика / Е. О. Адамов, В. Г. Асмолов, Л. А. Большов, В. К. Иванов // Вестник Российской академии наук. – 2021. – Т. 91. – № 5. – С. 450–458.

6. Котельников, Р. Б. Высокотемпературное ядерное топливо / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, А. И. Каштанов, Т. С. Меньшикова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Атомиздат, 1978. – С. 85.

7. Шимкевич А. Путем инноваций / А. Шимкевич, А. Прошкин, А. Седов; Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт Москва, ж. Главный калибр, 2011. - №10. – С. 36-41

8. Ватулин, А. В. Мононитридное уран-плутониевое топливо реакторов со свинцовым теплоносителем / А. В. Ватулин, Б. Д. Рогозкин, А. Г. Сила-Новицкий [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 4. – С. 167–170.

9. Global Spent Nuclear Fuel Inventory / International Atomic Energy Agency. – 2025. – URL: https://public.simopt.cz/iaea-sfm/?year=2025.

10. Хачересов, Г. А. Радиационные характеристики ОТВС РУ БРЕСТ-ОД-300 / Г. А. Хачересов, К. О. Белых; АО «НИКИЭТ». – Москва, 2014. – Инв. № Е214-4572 от 11.08.2014.

11. Момотов, В. Н. Радиохимический и элементный анализ смешанного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600 / В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков [и др.] // Радиохимия. – 2022. – Т. 64, № 1. – С. 53–59. – DOI: 10.31857/S003383112201004X.

12. Roine, A. HSC Chemistry® / A. Roine. – Version 9.9. – Pori: Outotec, 2018.

13. Пупышев, А. А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках / А. А. Пупышев. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. – 85 с. – URL: https://study.urfu.ru/Aid/ViewFiles/478

14. Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – Москва: Металлургия, 1994. – 352 с.

15. Коннолли, Дж. А. Д. Введение в минимизацию свободной энергии Гиббса для геофизиков / Дж. А. Д. Коннолли // Петрология. – 2017. – Т. 25, № 5. – С. 533–542. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=29967978

16. White, W. B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures / W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig // The Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 28, no. 5. – P. 751–755. – URL: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/28/5/751/78238/

17. Заика, Ю. В. Алгоритм минимизации энергии Гиббса : Расчет химического равновесия / Ю. В. Заика // Вычислительные технологии. – 2011. – Т. 16, № 2. – С. 45–54.

18. Koukkari, P. Constrained Gibbs energy minimization / P. Koukkari, R. Pajarre, K. Hack [and others] // International Journal of Materials Research. – 2007. – Vol. 98, no. 10. – P. 922–929. – DOI: 10.3139/146.101550.

19. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. – 2nd ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 928 p.

20. Ogawa, T. Vaporization behaviour of (Pu,Am)N / T. Ogawa, T. Ohmichi, A. Maeda [et al.] // Journal of Alloys and Compounds – 1995.– Vol. 224, No. 1. – P. 55–60.

21. Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium / G. Grivé, J. Martinez, E. G. Osset [et al.]; ed. by OECD Nuclear Energy Agency. – Issy-les-Moulineaux: OECD Publishing, 2020. – Vol. 14. – 1504 p.

22. Болгар, А. С. Термодинамические свойства нитридов / А. С. Болгар, В. Ф. Литвиненко ; отв. ред. В. В. Фесенко ; АН УССР, Ин-т проблем материаловедения. – Киев: Наукова думка, 1980. – 282 с.

23. Гордиенко, С. П. Термодинамика соединений лантаноидов: справочник / С. П. Гордиенко, В. В. Феночка, Г. Ш. Виксман; АН УССР, Ин-т проблем материаловедения. – Киев: Наукова думка, 1979. – 373 с.

24. Sinha, S. P. Europium / S. P. Sinha. – New York: Springer-Verlag, 1967 – 164 p.

25. Ferro, R. Systematics of lanthanide and actinide compound formation: remarks on the americium alloying behaviour / R. Ferro, G. Cacciamani, A. Saccone [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 320, No. 2. – P. 326–340.

26. Кулагин, Н. М. Электропроводность хлоридов редкоземельных металлов / Н. М. Кулагин, Д. М. Лаптев // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50, № 3. – С. 810–813.

27. Potapov, A. Electrical conductivity of molten rare earth chlorides. Pure chlorides and binary mixtures / A. Potapov, L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Proceedings of the International Symposium on Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard (Carry le Rouet, France, June 26–28, 2003). – Carry le Rouet, 2003. – P. 469–475.

28. Wang L. C. Developing a Thermodynamic Model for the U-Pd-Rh-Ru Quaternary System for Use in the Modelling of Nuclear Fuel: diss. Doctor of Philosophy (PhD) / Lian Cheng Wang; University of Ontario Institute of Technology. – Oshawa, 2018.

29. Guo Q., Kleppa O. J. Standard enthalpies of formation of neodymium alloys, Nd + Me (Me ≡ Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), by high-temperature direct synthesis calorimetry // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1995. – Vol. 26, № 2. – P. 275–279.

30. Selhaoui N., Kleppa O. J. Standard enthalpies of formation of cerium alloys, Ce + Me (Me = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) and of lutetium alloys, Lu + Me (Me = Rh, Pd, Ir, Pt) by

high-temperature calorimetry // International Journal of Materials Research. – 1993. – Vol. 84, № 11. – P. 744–747.

31. Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н. А. Доллежаля (Москва). Подготовка верификационного отчета ПК MCU-BR по экспериментальным исследованиям: отчет о НИР / ОАО «НИКИЭТ». – Москва, 2013. – Инв. № 211-168-10345.

32. Croff, A. F. A User's Manual for the ORIGEN2 Computer Code: report ORNL/TM-7175 A. F. Croff; Oak Ridge National Laboratory. – Oak Ridge (Tenn.), 1980. – 186 p.

33. Долгодворов, А. П. Моделирование поведения продуктов деления в нитридном топливе: специальность 05.14.03 «Ядерные энергетические установки»: дис. канд. техн. наук / Долгодворов Алексей Павлович; Ин-т проблем безопасного развития атомной энергетики РАН. – Москва, 2017. – 128 с.

34. Coquerelle, M. Fission Gas Release and Microscopic Swelling in Highly Rated Advanced Fuels / M. Coquerelle, C. T. Walker // Nuclear Technology. – 1980. – Vol. 48, no. 1. – P. 43–53. – URL: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.13182/NT80-A32446 (дата обращения: 14.06.2026). – DOI: 10.13182/NT80-A32446.

35. Tennery, V. J. Lattice parameters of (U, Pu)N solid solutions / V. J. Tennery // Journal of the American Ceramic Society. – 1971. – Vol. 54, no. 5. – P. 247–249.

36. Benedict, U. The solubility of solid fission products in carbides and nitrides of uranium and plutonium: Part II: Solubility rules based on lattice parameter differences: report EUR-5766 EN / U. Benedict. – Luxembourg: Commission of the European Communities, 1977. – 30 p.

37. Degueldre, C. Simulation of uranium mononitride spent fuel: A crystallographic approach / C. Degueldre, D. T. Goddard, G. Berhane [and others] // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – Vol. 562. – Art. 153612 (12 p.).

38. Bramman, J. Metallic fission-product inclusions in oxide fuels / J. Bramman // Journal of Nuclear Materials. – 1968. – Vol. 25, no. 2. – P. 201–215.

39. Naito, K. Chemical State, Phases and vapor pressures of FP Mo-Pd-U / K. Naito, T. Matsui, A. Tanaka // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – Vol. 154, no.1 – P. 3–13.

40. Bramman, J. I. Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels / J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom, G. Yates // Journal of Nuclear Materials. – 1968. – Vol. 25, No. 2. – P. 201–215.

41. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – Т. 3 Книга 2. – 448 с.

42. Oguchi, T. Hybridization, electronic structure and properties of uranium intermetallics: URu_3, URh_3, UPd_3, UIr_3 and UPt_3 / T. Oguchi, A. J. Freeman // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 61, Issue 3. – P. 233–245.

43. Volgin, M. Simulants of metal inclusions in spent fast reactor nuclear fuels: structural features and chemical properties / M. Volgin, S. Kulyukhin, A. Shiryaev, I. Nevolin // Proceedings of the International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR26), (Beijing, China, May 18–21, 2026). – Beijing, 2026. – P. 258–259.

44. Thakur, V. A FP-LAPW Study of Structural and Electronic Properties of $NdPd_3$ Intermetallic Compound / V. Thakur, G. Pagare, S. P. Sanyal // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2016. – Vol. 28. – P. 5–7. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/jmnm.28.5.

45. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов: учебник для металлургических специальностей вузов / Ю. М. Лахтин. – Москва: Металлургия, 1985. – 256 с.

46. 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.

47. Uranium / I. Grenthe, J. Drożdżyński, T. Fujino [et al.] // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / ed.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger. – 3rd ed. – Dordrecht: Springer, 2006. – Vol. 1, ch. 5. – P. 253–698.

48. Алексеев, С. В. Нитридное топливо для ядерной энергетики / С. В. Алексеев, В. А. Зайцев. – Москва: Техносфера, 2013. – 240 с.

49. Berthold, H. J. Darstellung und röntgenographische Untersuchung höherer Urannitride / H. J. Berthold, C. Delliehausen // Angewandte Chemie. – 1966. – Bd. 78, № 15. – S. 750–751.

50. Kim, W. J. Analyses of interaction phases of U-Mo dispersion fuel by synchrotron X-ray diffraction / W. J. Kim, J. M. Nam, H. J. Ryu [et al.] // Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting (Korea, October 25–26, 2012). – Gyeongju, 2012.

51. Thermal Constants of Substances: in 8 vols. / ed. V. S. Yungman; founding eds.: V. P. Glushko, V. A. Medvedev, L. V. Gurvich [et al.]. – New York: Wiley, 1999–6592p

52. Sasa, Y. Nonstoichiometric hexagonal close-packed uranium sesquinitride / Y. Sasa, T. Atoda // Journal of the American Ceramic Society. – 1970. – Vol. 53, № 2. – P. 102–105.

53. Uno, M. Thermodynamic and thermophysical properties of the actinide nitrides / M. Uno, T. Nishi, M. Takano // Comprehensive Nuclear Materials: in 5 vols. / ed.-in-chief R. J. M. Konings. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – Vol. 2, ch. 2.03. – P. 61–85.

54. Stöcker, H. J. Hexagonales Urannitrid / H. J. Stöcker, A. Naoumidis // Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. – 1966. – Bd. 43, H. 12. – S. 724–728.

55. Serizawa, H. Diffraction study on the nonstoichiometric α-U_2N_{3+x} phase / H. Serizawa, K. Fukuda, Y. Ishii, S. Funahashi // Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research «Neutrons as Microscopic Probes» (Korea, October 25–26, 1993). – Gyeongju, 1993. – Report P-156. – P. 522–529.

56. Pavliuk, A. O. Thermodynamic simulation of equilibrium composition of reaction products at dehydration of a technological channel in a uranium-graphite reactor / A. O. Pavliuk, V. S. Zagumennov, S. G. Kotlyarevskiy, E. V. Bespala // Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 65, № 1. – P. 51–56.

57. Matthews, R. B. Fabrication and testing of uranium nitride fuel for space power reactors / R. B. Matthews, K. M. Chidester, C. W. Hoth [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – Vol. 151, № 3. – P. 334–344.

58. Rundle, R. E. The structures of the carbides, nitrides and oxides of uranium / R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson, R. A. McDonald // Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Vol. 70, № 1. – P. 99–105.

59. Benz, R. U–UO_2–UN_2 phase diagram / R. Benz, G. Balog, B. H. Baca // High Temperature Science. – 1970. – Vol. 2, № 2. – P. 221–251.

60. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – Санкт-Петербург: НПО «Мир и Семья», 2002. – 1276 с.

61. Silva, G. W. C. Reaction sequence and kinetics of uranium nitride decomposition / G. W. C. Silva, C. B. Yeamans, A. P. Sattelberger [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol. 48, № 22. – P. 10635–10642.

62. Wang, Xiaofang. Study of the Decomposition and Phase Transition of Uranium Nitride under UHV Conditions via TDS, XRD, SEM, and XPS / Xiaofang Wang, Zhong Long, Ren Bin [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55, no. 21. – P. 10835–10838.

63. Bugl, J. Phase Relations in the System Uranium—Nitrogen / J. Bugl, A. A. Bauer // Journal of the American Ceramic Society. – 1964. – Vol. 47, no. 9. – P. 425–429.

64. Lapat P. E., Holden R. B. Thermodynamics of the uranium-nitrogen system // Int. Symp. on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology. Nuclear Metallurgy, IMD Special Report No. 13, 1964. P. 225–236.

65. Gross, P. Heats of Formation of Uranium Silicides and Nitrides / P. Gross, C. Hayman, H. Clayton // Thermodynamics of Nuclear Materials: Proceedings of the Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna, 21–25 May 1962. – Vienna: IAEA, 1962. – P. 653–665.

66. Tagawa, H. X-ray and density studies of nonstoichiometric uranium sesquinitride / H. Tagawa, N. Masaki // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1974. – Vol. 36, № 5. – P. 1099–1103.

67. Benz, R. U+N_2 reaction layer growths / R. Benz, W. B. Hutchinson // Journal of Nuclear Materials. – 1970. – Vol. 36, № 2. – P. 135–146.

68. Hoenig, C. L. Phase equilibria, vapor pressure, and kinetic studies in the uranium-nitrogen system / C. L. Hoenig // Journal of the American Ceramic Society. – 1971. – Vol. 54, № 8. – P. 391–398

69. Masaki, N. Diffraction study of α-U_2N_{3+x} / N. Masaki, H. Tagawa // Journal of Nuclear Materials. – 1975. – Vol. 57, № 2. – P. 187–192.

70. Arai, Y. Nitride fuel / Y. Arai //Comprehensive Nuclear Materials: in 5 vols. / ed.-in-chief R. J. M. Konings. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – Vol. 3, ch. 3.02. – P. 41–54

71. Katsura, M. Formation of a nitrogen-rich α-U_2N_{3+x} phase by the reaction of uranium with a stream of ammonia / M. Katsura, H. Serizawa // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – Vol. 187, № 2. – P. 389–399.

72. Tagawa, H. Nonstoichiometry in uranium sesquinitride: JAERI-M Report № 6874 / H. Tagawa. — Tokai-mura: Japan Atomic Energy Research Institute, 1976. – 22 p.

73. Землянухин, В. И. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС / В. И. Землянухин, Е. И. Ильенок, А. Н. Кондратьев. – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 280 с.

74. Cadieux, J. R. Voloxidation and dissolution of irradiated plutonium recycle fuels: Savannah River Laboratory Report DP-MS-80-10; Conf. Paper CONF-800943-12 / J. R. Cadieux, J. A. Stone. – Aiken: Savannah River Laboratory, 1980. – 15 p.

75. Пат. 2732721 Российская Федерация, МПК G21C 19/34, G21F 9/00. Способ отделения нитридного ядерного топлива от оболочки фрагментов тепловыделяющих элементов / А. Г. Осипенко, С. В. Абрамов, В. И. Воронин [и др.]; заявитель и патентообладатель АО «ГНЦ НИИАР». – № 2020111585; заявл. 23.03.2020; опубл. 22.09.2020, Бюл. № 27. – 13 с.

76. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado [et al.] // Thermochimica Acta. – 2011. – Vol. 520, Issues 1–2. – P. 1–19. – DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034.

77. Katsura, M. The uranium-nitrogen system / M. Katsura, T. Sano // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1967. – Vol. 4, № 6. – P. 283–288.

78. Tagawa, H. Phase relations and thermodynamic properties of the uranium-nitrogen system / H. Tagawa // Journal of Nuclear Materials. – 1974. – Vol. 51, № 1. – P. 78–89

79. Smithells Metals Reference Book / ed. by E. A. Brandes, G. B. Brook. – 7th ed. – London: Butterworth-Heinemann, 1992. – P. 8-54.

80. Bugl, J. Phase relations in the system uranium-nitrogen / J. Bugl, A. A. Bauer // Journal of the American Ceramic Society. – 1964. – Vol. 47, № 9. – P. 425–429.

81. Silva, C. M. Synthesis of phase-pure U_2N_3 microspheres and its decomposition into UN / C. M. Silva, R. D. Hunt, L. L. Snead, K. A. Terrani // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54, № 1. – P. 293–298.

82. 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.

83. 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.

84. Dell, R. M. Oxidation of uranium mononitride and uranium monocarbide / R. M. Dell, V. J. Wheeler, E. J. McIver. // Transactions of the Faraday Society. – 1966. – Vol. 62. – P. 3591–3606.

85. Rama Rao, G. A. Oxidation and hydrolysis kinetic studies on UN / G. A. Rama Rao, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 1991. – Vol. 185, № 2. – P. 231–241.

86. Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system / C. Gueneau, M. Baichi, D. Labroche [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Vol. 304, No. 2-3. – P. 161–175.

87. 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.

88. Mazannikov, M. V. Oxidation of Uranium Mononitride by (Ar + O2) 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.

89. Thein, S. M. Thermal Stabilization of $^{233}UO_2$, $^{233}UO_3$, and $^{233}U_3O_8$: ORNL/TM-2000/82 / S. M. Thein, P. J. Bereolos. – Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2000. – 15 p.

90. Hoekstra, H. R. The uranium-oxygen system at high pressure / H. R. Hoekstra, S. Siegel, F. X. Gallagher // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1970. – Vol. 32, No. 10. – P. 3237–3248.

91. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт; перевод с английского под редакцией В. А. Степанова. – Москва: Мир, 1978. – С. 159.

92. Пилоян, Г. О. Введение в теорию термического анализа / Г. О. Пилоян. – Москва: Наука, 1964. – С. 166.

93. High-Temperature Treatment of Mixed Uranium–Plutonium Nitride Spent Nuclear Fuel / V. N. Momotov, D. E. Tikhonova, A. Makarov [et al.] // Radiochemistry. – 2025. – Vol. 67, No. 6. – P. 712–720.

94. Mazannikov, M. V. Phase transformations in the $Cs_2U_2O_7$ cesium diuranate at temperatures up to 1000 °C / M. V. Mazannikov, A. M. // Russian Metallurgy (Metally). – 2024. – Vol. 2024, No. 11. – P. 1034–1041.

95. Goode, J. H. Head-end reprocessing studies with H. B. Robinson-2 fuel: ORNL/TM-6037 / J. H. Goode, R. G. Stacy. – Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1978. – 89 p.

96. Goode, J. H. Head-end reprocessing studies of H. B. Robinson 2 fuel: II. Parametric voloxidation studies: ORNL/TM-6888 / J. H. Goode, R. G. Stacy, V. C. A. Vaughen. – Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1980. – 63 p.

97. Cadieux, J. R. Voloxidation and dissolution of irradiated plutonium recycle fuels: Savannah River Laboratory Report DP-MS-80-10; Conf. Paper CONF-800943-12 / J. R. Cadieux, J. A. Stone. – Aiken: Savannah River Laboratory, 1980. – 15 p.

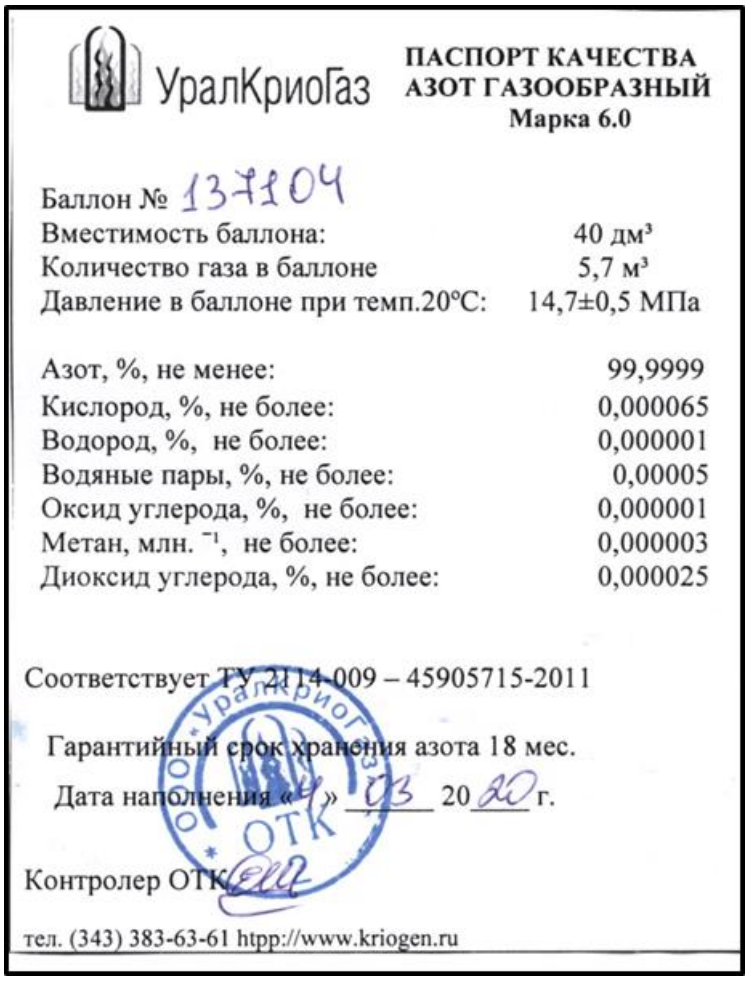
98. Безносюк, В. И. Экспериментальное обоснование технологии волоксидации оксидного отработавшего ядерного топлива / В. И. Безносюк, Б. Я. Галкин, А. Б. Колядин [и др.] // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, № 4. – С. 334–338.

99. 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

Приложение А

Паспорта используемых рабочих газов



УралКриоГаз

ПАСПОРТ КАЧЕСТВА
АЗОТ ГАЗООБРАЗНЫЙ
Марка 6.0

Баллон № 137104

Вместимость баллона:	40 дм³
Количество газа в баллоне	5,7 м³
Давление в баллоне при темп.20°С:	14,7±0,5 МПа
Азот, %, не менее:	99,9999
Кислород, %, не более:	0,000065
Водород, %, не более:	0,000001
Водяные пары, %, не более:	0,00005
Оксид углерода, %, не более:	0,000001
Метан, млн. $^{-1}$, не более:	0,000003
Диоксид углерода, %, не более:	0,000025

Соответствует ТУ 2114-009 – 45905715-2011

Гарантийный срок хранения азота 18 мес.

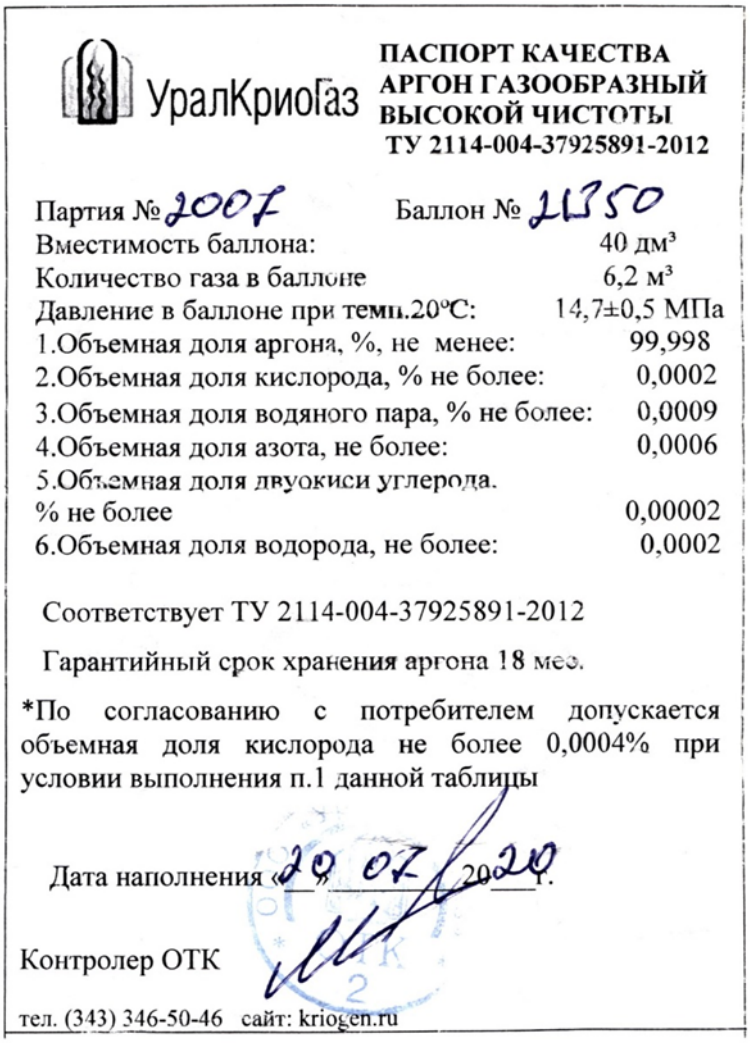
Дата наполнения «4» 03 2020 г.

ООО «УралКриоГаз» ОТК

Контролер ОТК

тел. (343) 383-63-61 htpp://www.kriogen.ru

Рисунок А.1 – Паспорт на использованный баллонный азот



УралКриоГаз

ПАСПОРТ КАЧЕСТВА
АРГОН ГАЗООБРАЗНЫЙ
ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
ТУ 2114-004-37925891-2012

Партия № 2007 Баллон № 21350

Вместимость баллона:	40 дм³
Количество газа в баллоне	6,2 м³
Давление в баллоне при темп.20°С:	14,7±0,5 МПа
1.Объемная доля аргона, %, не менее:	99,998
2.Объемная доля кислорода, % не более:	0,0002
3.Объемная доля водяного пара, % не более:	0,0009
4.Объемная доля азота, не более:	0,0006
5.Объемная доля двуокиси углерода. % не более	0,00002
6.Объемная доля водорода, не более:	0,0002

Соответствует ТУ 2114-004-37925891-2012

Гарантийный срок хранения аргона 18 мес.

*По согласованию с потребителем допускается объемная доля кислорода не более 0,0004% при условии выполнения п.1 данной таблицы

Дата наполнения «20» 07 2020 г.

Контролер ОТК

тел. (343) 346-50-46 сайт: kriogen.ru

Рисунок А.2 – Паспорт на использованный баллонный аргон

Приложение Б

Вещественный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ согласно результатам термодинамического моделирования

Таблица Б.1 – Расчетный вещественный состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ центральной зоны РУ БРЕСТ-ОД-300 (выгорание 75 ГВт·сут/т) после 1 года выдержки во внереакторном хранилище при температурах 800 и 1000 °С

№ п.п	Соединение / элемент	800 °С	1000 °С
		Массовая доля, %	Массовая доля, %
1	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	$4{,}59 \cdot 10^{-1}$	$4{,}57 \cdot 10^{-1}$
2	UN	$3{,}65 \cdot 10^{-1}$	$3{,}67 \cdot 10^{-1}$
3	U_2N_3	4,63	4,53
4	PuN	4,55	4,61
5	Xe (г)	$9{,}60 \cdot 10^{-1}$	$9{,}60 \cdot 10^{-1}$
6	Mo	$6{,}65 \cdot 10^{-1}$	$6{,}65 \cdot 10^{-1}$
7	ZrN	$6{,}39 \cdot 10^{-1}$	$6{,}39 \cdot 10^{-1}$
8	NdN	$6{,}28 \cdot 10^{-1}$	$6{,}70 \cdot 10^{-1}$
9	Ru	$6{,}19 \cdot 10^{-1}$	$6{,}25 \cdot 10^{-1}$
10	$NdPd_3$	$5{,}59 \cdot 10^{-1}$	$4{,}35 \cdot 10^{-1}$
11	Cs (г)	$5{,}58 \cdot 10^{-1}$	$7{,}83 \cdot 10^{-1}$
12	CeN	$4{,}62 \cdot 10^{-1}$	$4{,}58 \cdot 10^{-1}$
13	$UN_{1.73}$	$3{,}05 \cdot 10^{-1}$	$3{,}82 \cdot 10^{-1}$
14	LaN	$2{,}59 \cdot 10^{-1}$	$2{,}59 \cdot 10^{-1}$
15	PrN	$2{,}54 \cdot 10^{-1}$	$2{,}54 \cdot 10^{-1}$
16	SmN	$2{,}34 \cdot 10^{-1}$	$2{,}34 \cdot 10^{-1}$
17	Cs_2Te	$2{,}10 \cdot 10^{-1}$	0
18	AmN	$1{,}85 \cdot 10^{-1}$	$1{,}85 \cdot 10^{-1}$
19	Tc	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$
20	Rh	$1{,}60 \cdot 10^{-1}$	$1{,}86 \cdot 10^{-1}$
21	CsI (ж)	$1{,}53 \cdot 10^{-1}$	0
22	BaC_2	$1{,}42 \cdot 10^{-1}$	$1{,}65 \cdot 10^{-1}$
23	Ba_3N_2	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	$3{,}55 \cdot 10^{-2}$
24	Ba_2Sn	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$
25	UN_2	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$	$1{,}85 \cdot 10^{-1}$
26	$CePd_3$	$1{,}04 \cdot 10^{-1}$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$
27	SrTe	$1{,}02 \cdot 10^{-1}$	$1{,}97 \cdot 10^{-1}$
28	URh_3	$6{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$
29	YN	$6{,}13 \cdot 10^{-2}$	$6{,}13 \cdot 10^{-2}$
30	Kr (г)	$5{,}14 \cdot 10^{-2}$	$5{,}14 \cdot 10^{-2}$
31	Ag	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$
32	Rb (г)	$4{,}34 \cdot 10^{-2}$	$4{,}19 \cdot 10^{-2}$
33	Pd	$4{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы Б.1

№ п.п	Соединение / элемент	800 °C	1000 °C
		Массовая доля, %	Массовая доля, %
34	Cd (г)	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$
35	Sr_3N_2	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$6{,}96 \cdot 10^{-4}$
36	SrC_2	$3{,}26 \cdot 10^{-2}$	$1{,}68 \cdot 10^{-2}$
37	PmN	$3{,}11 \cdot 10^{-2}$	$3{,}11 \cdot 10^{-2}$
38	NpN	$2{,}92 \cdot 10^{-2}$	$2{,}92 \cdot 10^{-2}$
39	GdN	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$
40	EuSe	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$	$2{,}22 \cdot 10^{-2}$
41	LaSb	$2{,}11 \cdot 10^{-2}$	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$
42	URu_3	$1{,}74 \cdot 10^{-2}$	$7{,}22 \cdot 10^{-3}$
43	Cs_2 (г)	$1{,}63 \cdot 10^{-2}$	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$
44	CmN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$
45	UPd_3	$9{,}07 \cdot 10^{-3}$	$1{,}93 \cdot 10^{-2}$
46	EuTe	$7{,}29 \cdot 10^{-3}$	$9{,}09 \cdot 10^{-3}$
47	EuN	$6{,}69 \cdot 10^{-3}$	$6{,}33 \cdot 10^{-3}$
48	BaTe	$5{,}45 \cdot 10^{-3}$	$2{,}84 \cdot 10^{-2}$
49	$BaBr_2$	$4{,}46 \cdot 10^{-3}$	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$
50	In (ж)	$4{,}23 \cdot 10^{-3}$	$4{,}23 \cdot 10^{-3}$
51	CsRb (г)	$2{,}89 \cdot 10^{-3}$	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$
52	PrSb	$1{,}97 \cdot 10^{-3}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$
53	TbN	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$
54	DyN	$1{,}52 \cdot 10^{-3}$	$1{,}52 \cdot 10^{-3}$
55	SmSe	$8{,}69 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80 \cdot 10^{-3}$
56	BaH_2	$8{,}68 \cdot 10^{-4}$	$8{,}87 \cdot 10^{-4}$
57	RbI (г)	$5{,}52 \cdot 10^{-4}$	$5{,}38 \cdot 10^{-3}$
58	Cs_2Br_2 (г)	$4{,}23 \cdot 10^{-4}$	$7{,}32 \cdot 10^{-4}$
59	Sr (г)	$3{,}66 \cdot 10^{-4}$	$3{,}62 \cdot 10^{-3}$
60	Ba (г)	$3{,}30 \cdot 10^{-4}$	$8{,}26 \cdot 10^{-3}$
61	Ge	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$
62	He (г)	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$
63	Rb_2 (г)	$1{,}49 \cdot 10^{-4}$	$4{,}87 \cdot 10^{-5}$
64	RbBr (г)	$1{,}39 \cdot 10^{-4}$	$5{,}89 \cdot 10^{-4}$
65	NdC_2	$3{,}40 \cdot 10^{-5}$	$3{,}93 \cdot 10^{-4}$
66	SrH_2	$3{,}32 \cdot 10^{-5}$	$2{,}05 \cdot 10^{-5}$
67	$SrBr_2$ (ж)	$2{,}84 \cdot 10^{-5}$	$2{,}85 \cdot 10^{-5}$
68	PrSe	$1{,}44 \cdot 10^{-5}$	$3{,}99 \cdot 10^{-5}$
69	USb	$7{,}37 \cdot 10^{-6}$	$8{,}12 \cdot 10^{-5}$
70	Rb_2Br_2 (г)	$1{,}63 \cdot 10^{-6}$	$1{,}46 \cdot 10^{-6}$
71	BaI_2 (ж)	0	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$
	Сумма	100	100

Приложение В

Треки элементов на этапах высокотемпературной обработки системы, имитирующей нитридное облученное ядерное топливо

Таблица В.1 – Треки элементов на этапах высокотемпературной обработки системы, имитирующей нитридное ОЯТ

№	Элемент	Вещественный состав		Состав после азотирования		Состав после деазотирования		Состав после окисления	
		Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ
1	Ag	Ag	$4{,}99 \cdot 10^{-1}$	Ag	$4{,}99 \cdot 10^{-1}$	Ag (ж) Ag (г)	$4{,}98 \cdot 10^{-1}$ $6{,}62 \cdot 10^{-4}$	Ag	$4{,}98 \cdot 10^{-1}$
2	Am	AmN	1,75	AmN	1,75	AmN	1,75	AmO_2	1,75
3	Ba	BaC_2 Ba_2Sn Ba_3N_2 BaTe Ba (г) $BaBr_2$ (ж) BaH_2	1,39 $8{,}19 \cdot 10^{-1}$ $8{,}10 \cdot 10^{-1}$ $1{,}29 \cdot 10^{-1}$ $2{,}03 \cdot 10^{-2}$ $1{,}92 \cdot 10^{-2}$ $8{,}77 \cdot 10^{-3}$	BaC_2 Ba_3N_2 Ba_2Sn BaTe Ba (г)	1,39 $8{,}68 \cdot 10^{-1}$ $8{,}19 \cdot 10^{-1}$ $1{,}18 \cdot 10^{-1}$ $2{,}01 \cdot 10^{-4}$	BaTe Ba_2Sn BaC_2 Ba (г) BaI_2 (г)	1,45 $8{,}19 \cdot 10^{-1}$ $7{,}75 \cdot 10^{-1}$ $1{,}55 \cdot 10^{-1}$ $6{,}49 \cdot 10^{-4}$	$BaUO_4$ $BaCO_3$	3,02 $2{,}01 \cdot 10^{-2}$
4	Br	$BaBr_2$ (ж) Cs_2Br_2 (г) RbBr (г) $SrBr_2$ (ж) $Rb2Br_2$ (г)	$2{,}23 \cdot 10^{-2}$ $2{,}43 \cdot 10^{-3}$ $1{,}52 \cdot 10^{-3}$ $1{,}47 \cdot 10^{-4}$ $7{,}83 \cdot 10^{-6}$	CsBr (г) Cs_2Br_2 (г) RbBr (г) Rb_2Br_2 (г)	$2{,}51 \cdot 10^{-2}$ $7{,}09 \cdot 10^{-4}$ $6{,}46 \cdot 10^{-4}$ $2{,}24 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—
5	C	BaC_2 SrC_2 NdC_2 UC_2	$2{,}44 \cdot 10^{-1}$ $3{,}80 \cdot 10^{-2}$ $1{,}76 \cdot 10^{-4}$ $5{,}73 \cdot 10^{-8}$	BaC_2 SrC_2 NdC_2	$2{,}44 \cdot 10^{-1}$ $3{,}79 \cdot 10^{-2}$ $2{,}96 \cdot 10^{-5}$	BaC_2 Mo_2C NdC_2	$1{,}36 \cdot 10^{-1}$ $1{,}33 \cdot 10^{-1}$ $1{,}35 \cdot 10^{-2}$	CO_2 (г) $BaCO_3$	$2{,}80 \cdot 10^{-1}$ $1{,}76 \cdot 10^{-3}$
6	Cd	Cd (г)	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$	Cd (г)	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
7	Ce	CeN $CePd_3$	4,06 $4{,}62 \cdot 10^{-1}$	CeN $CePd_3$	4,13 $3{,}92 \cdot 10^{-1}$	CeN $CePd_3$	3,89 $6{,}24 \cdot 10^{-1}$	CeO_2	4,52
8	Cm	CmN	$1{,}46 \cdot 10^{-1}$	CmN	$1{,}46 \cdot 10^{-1}$	CmN	$1{,}46 \cdot 10^{-1}$	CmO_2	$1{,}46 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы В.1

№	Элемент	Вещественный состав		Состав после азотирования		Состав после деазотирования		Состав после окисления	
		Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ
9	Cs	Cs (г)	7,03	Cs (г)	7,06			—	—
		CsI (ж)	$7{,}74 \cdot 10^{-1}$	CsI (ж)	$4{,}32 \cdot 10^{-1}$				
		Cs_2 (г)	$1{,}49 \cdot 10^{-1}$	CsI (г)	$2{,}93 \cdot 10^{-1}$	CsI (г)	$4{,}25 \cdot 10^{-1}$		
		CsRb (г)	$1{,}27 \cdot 10^{-2}$	Cs_2 (г)	$8{,}06 \cdot 10^{-2}$	Cs_2 (г)	$6{,}36 \cdot 10^{-3}$		
		Cs_2Br_2 (г)	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$	Cs_2I_2 (г)	$5{,}34 \cdot 10^{-2}$	Cs_2I_2 (г)	$7{,}11 \cdot 10^{-4}$		
				CsBr (г)	$4{,}17 \cdot 10^{-2}$				
				CsRb (г)	$6{,}96 \cdot 10^{-3}$				
				Cs_2Br_2 (г)	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$				
10	Dy	DyN	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	DyN	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	DyN	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	Dy_2O_3	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$
11	Eu	EuSe	$1{,}47 \cdot 10^{-1}$	EuSe	$1{,}50 \cdot 10^{-1}$	EuN	$2{,}53 \cdot 10^{-1}$		
		EuTe	$6{,}07 \cdot 10^{-2}$	EuTe	$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	Eu (г)	$4{,}60 \cdot 10^{-5}$	Eu_2O_3	$2{,}53 \cdot 10^{-1}$
		EuN	$4{,}56 \cdot 10^{-2}$	EuN	$4{,}20 \cdot 10^{-2}$				
12	Gd	GdN	$2{,}39 \cdot 10^{-1}$	GdN	$2{,}39 \cdot 10^{-1}$	GdN	$2{,}39 \cdot 10^{-1}$	Gd_2O_3	$2{,}39 \cdot 10^{-1}$
13	Ge	Ge	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$	Ge	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$	Ge	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$	GeO_2	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$
14	H	BaH_2	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$	H_2 (г)	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
		SrH_2	$4{,}19 \cdot 10^{-6}$						
15	He	He (г)	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$	He (г)	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
16	I	CsI (ж)	$7{,}39 \cdot 10^{-1}$	CsI (ж)	$4{,}12 \cdot 10^{-1}$	CsI (г)	$4{,}05 \cdot 10^{-1}$	—	—
		RbI (г)	$1{,}30 \cdot 10^{-2}$	CsI (г)	$2{,}80 \cdot 10^{-1}$	InI (г)	$4{,}56 \cdot 10^{-3}$	—	
				Cs_2I_2 (г)	$5{,}10 \cdot 10^{-2}$	BaI_2 (г)	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$		
				RbI (г)	$8{,}51 \cdot 10^{-3}$	Cs_2I_2 (г)	$6{,}79 \cdot 10^{-4}$		
				Rb_2I_2 (г)	$7{,}70 \cdot 10^{-5}$	SrI_2 (г)	$3{,}14 \cdot 10^{-4}$		
17	In	In (ж)	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$	In (ж)	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$	In (ж)	$3{,}82 \cdot 10^{-2}$	In (ж)	$3{,}82 \cdot 10^{-2}$
						InI (г)	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$		
18	Kr	Kr (г)	$5{,}14 \cdot 10^{-1}$	Kr (г)	$5{,}14 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—

Продолжение таблицы В.1.

№	Элемент	Вещественный состав		Состав после азотирования		Состав после деазотирования		Состав после окисления	
		Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ
19	La	LaN LaSb LaSe	2,36 $1{,}12 \cdot 10^{-1}$ $2{,}54 \cdot 10^{-5}$	LaN LaSb LaSe	2,36 $1{,}12 \cdot 10^{-1}$ $9{,}01 \cdot 10^{-6}$	LaN LaSb LaSe	2,31 $1{,}12 \cdot 10^{-1}$ $4{,}54 \cdot 10^{-2}$	La_2O_3	2,47
20	Mo	Mo	6,65	Mo	6,65	Mo Mo_2C	4,53 2,12	$Nd_2(MoO_4)_3$ $Sm_2(MoO_4)_3$	4,59 2,06
21	Nd	NdN $NdPd_3$ NdC_2 NdSe	5,66 1,80 $1{,}06 \cdot 10^{-3}$ $2{,}05 \cdot 10^{-6}$	NdN $NdPd_3$ NdC_2 NdSe	5,59 1,87 $1{,}78 \cdot 10^{-4}$ $7{,}45 \cdot 10^{-7}$	NdN $NdPd_3$ NdC_2 NdSe	5,79 1,59 $8{,}08 \cdot 10^{-2}$ $3{,}42 \cdot 10^{-3}$	$Nd_2(MoO_4)_3$ Nd_2O_3	4,60 2,86
22	Np	NpN	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$	NpN	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$	NpN	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$	NpO_2	$2{,}76 \cdot 10^{-1}$
23	Pd	$NdPd_3$ $CePd_3$ Pd UPd_3	3,99 1,05 $1{,}31 \cdot 10^{-2}$ $6{,}20 \cdot 10^{-7}$	$NdPd_3$ $CePd_3$ Pd	4,14 $8{,}93 \cdot 10^{-1}$ $2{,}64 \cdot 10^{-2}$	$NdPd_3$ $CePd_3$ Pd	3,52 1,42 $1{,}18 \cdot 10^{-1}$	PdO	5,06
24	Pm	PmN	$2{,}84 \cdot 10^{-1}$	PmN	$2{,}84 \cdot 10^{-1}$	PmN	$2{,}84 \cdot 10^{-1}$	Pm_2O_3	$2{,}84 \cdot 10^{-1}$
25	Pr	PrN PrSb PrSe	2,31 $1{,}07 \cdot 10^{-2}$ $2{,}07 \cdot 10^{-4}$	PrN PrSb PrSe	2,31 $1{,}06 \cdot 10^{-2}$ $1{,}33 \cdot 10^{-4}$	PrN PrSe PrSb	2,22 $9{,}71 \cdot 10^{-2}$ $1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$Pr_{12}O_{22}$ $Pr_2(TeO_3)_3$	2,24 $8{,}22 \cdot 10^{-2}$
26	Pu	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ PuN PuSb	88,09 43,48 $1{,}01 \cdot 10^{-5}$	PuN $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	129,10 2,47	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ PuN	91,92 39,64	PuO_2	131,57
27	Rb	Rb (г) RbI (г) CsRb (г) RbBr (г) Rb_2 (г) Rb_2Br_2 (г)	$4{,}31 \cdot 10^{-1}$ $8{,}77 \cdot 10^{-3}$ $8{,}15 \cdot 10^{-3}$ $1{,}63 \cdot 10^{-3}$ $8{,}22 \cdot 10^{-4}$ $8{,}37 \cdot 10^{-6}$	Rb (г) RbI (г) CsRb (г) RbBr (г) Rb_2 (г) Rb_2I_2 (г) Rb_2Br_2 (г)	$4{,}39 \cdot 10^{-1}$ $5{,}73 \cdot 10^{-3}$ $4{,}48 \cdot 10^{-3}$ $6{,}91 \cdot 10^{-4}$ $4{,}69 \cdot 10^{-4}$ $5{,}18 \cdot 10^{-5}$ $2{,}39 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—

Продолжение таблицы В.1

№	Элемент	Вещественный состав		Состав после азотирования		Состав после деазотирования		Состав после окисления	
		Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ
27	Rb	Rb (г)	$4{,}31 \cdot 10^{-1}$	Rb (г)	$4{,}39 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
		RbI (г)	$8{,}77 \cdot 10^{-3}$	RbI (г)	$5{,}73 \cdot 10^{-3}$				
		CsRb (г)	$8{,}15 \cdot 10^{-3}$	CsRb (г)	$4{,}48 \cdot 10^{-3}$				
		RbBr (г)	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$	RbBr (г)	$6{,}91 \cdot 10^{-4}$				
		Rb_2 (г)	$8{,}22 \cdot 10^{-4}$	Rb_2 (г)	$4{,}69 \cdot 10^{-4}$				
		Rb_2Br_2 (г)	$8{,}37 \cdot 10^{-6}$	Rb_2I_2 (г)	$5{,}18 \cdot 10^{-5}$				
				Rb_2Br_2 (г)	$2{,}39 \cdot 10^{-6}$				
28	Rh	Rh	1,72	Rh	1,95	Rh	1,95	Rh	1,95
29	Ru	URh_3	$2{,}26 \cdot 10^{-1}$						
		Ru	6,21	Ru	6,29	Ru	6,29	RuO_2	6,29
		URu_3	$8{,}24 \cdot 10^{-2}$						
30	Sb	LaSb	$9{,}83 \cdot 10^{-2}$						
		PrSb	$9{,}23 \cdot 10^{-3}$	LaSb	$9{,}85 \cdot 10^{-2}$	LaSb	$9{,}86 \cdot 10^{-2}$	SbO_2	$1{,}08 \cdot 10^{-1}$
		USb	$9{,}09 \cdot 10^{-5}$	PrSb	$9{,}14 \cdot 10^{-3}$	PrSb	$9{,}07 \cdot 10^{-3}$		
		PuSb	$5{,}02 \cdot 10^{-6}$						
31	Se	EuSe	$7{,}63 \cdot 10^{-2}$	EuSe	$7{,}78 \cdot 10^{-2}$				
		SmSe	$5{,}72 \cdot 10^{-3}$	SmSe	$4{,}29 \cdot 10^{-3}$	PrSe	$5{,}44 \cdot 10^{-2}$		
		PrSe	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$	PrSe	$7{,}44 \cdot 10^{-5}$	LaSe	$2{,}58 \cdot 10^{-2}$	SeO_2	$8{,}21 \cdot 10^{-2}$
		LaSe	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$	LaSe	$5{,}12 \cdot 10^{-6}$	NdSe	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$		
		NdSe	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$	NdSe	$4{,}08 \cdot 10^{-7}$	Se_2 (г)	$7{,}83 \cdot 10^{-5}$		
		USe	$3{,}72 \cdot 10^{-7}$						
32	Sm	SmN	2,14	SmN	2,14	SmN	2,15	$Sm_2(MoO_4)_3$	2,15
		SmSe	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	SmSe	$8{,}17 \cdot 10^{-3}$			Sm_2O_3	$9{,}42 \cdot 10^{-8}$
33	Sn	Ba_2Sn	$3{,}54 \cdot 10^{-1}$	Ba_2Sn	$3{,}54 \cdot 10^{-1}$	Ba_2Sn	$3{,}54 \cdot 10^{-1}$	SnO_2	$3{,}54 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы В.1

№	Элемент	Вещественный состав		Состав после азотирования		Состав после деазотирования		Состав после окисления	
		Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ	Соединение/ элемент	Масса, кг/т ОЯТ
34	Sr	SrTe	$8{,}07 \cdot 10^{-1}$					—	—
		SrC_2	$1{,}39 \cdot 10^{-1}$	SrTe	$8{,}14 \cdot 10^{-1}$	Sr (г)	$9{,}76 \cdot 10^{-1}$		
		Sr_3N_2	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	SrC_2	$1{,}38 \cdot 10^{-1}$	Sr_2 (г)	$1{,}97 \cdot 10^{-4}$		
		Sr (г)	$9{,}95 \cdot 10^{-3}$	Sr_3N_2	$2{,}43 \cdot 10^{-2}$	SrI_2 (г)	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$		
		SrH_2	$1{,}82 \cdot 10^{-4}$	Sr (г)	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$				
		$SrBr_2$ (ж)	$8{,}06 \cdot 10^{-5}$						
35	Tb	TbN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	TbN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	TbN	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$TbO_{1.72}$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$
36	Tc	Tc	1,66	Tc	1,66	Tc	1,66	Tc_2O_7 (г)	1,66
37	Te	SrTe	1,17	SrTe	1,18			TeO_2	1,23
		BaTe	$1{,}20 \cdot 10^{-1}$	BaTe	$1{,}10 \cdot 10^{-1}$	BaTe	1,35	$Pr_2(TeO_3)_3$	$1{,}12 \cdot 10^{-1}$
		EuTe	$5{,}10 \cdot 10^{-2}$	EuTe	$5{,}16 \cdot 10^{-2}$				
38	U	UN	345,11	U_2N_3	552,20	UN	378,33	UO_3	731,79
		$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	343,75	$UN_{1.73}$	172,20	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	358,70	$BaUO_4$	5,24
		U_2N_3	43,31	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	9,64				
		$UN_{1.73}$	3,25	UN	2,99				
		UN_2	1,38						
		URh_3	$1{,}74 \cdot 10^{-1}$						
		URu_3	$6{,}47 \cdot 10^{-2}$						
		USb	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$						
		USe	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$						
		UC_2	$5{,}68 \cdot 10^{-7}$						
		UPd_3	$4{,}62 \cdot 10^{-7}$						
39	Xe	Xe (г)	9,60	Xe (г)	9,60	—	—	—	—
40	Y	YN	$5{,}30 \cdot 10^{-1}$	YN	$5{,}30 \cdot 10^{-1}$	YN	$5{,}30 \cdot 10^{-1}$	Y_2O_3	$5{,}30 \cdot 10^{-1}$
41	Zr	ZrN	5,54	ZrN	5,54	ZrN	5,54	ZrO_2	5,54