

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ UN С АЗОТОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Волоксидацией называют обработку отработавшего ядерного топлива газом-окислителем при повышенных температурах (500-1200 °С) с целью перевода топлива в мелкодисперсное состояние и удаления из него летучих компонентов [1]. Диоксид урана, UO_2 , через ряд промежуточных оксидов переходит в U_3O_8 . Поскольку при этом происходит ряд фазовых переходов, сопровождающихся существенным увеличением объёма, результирующий U_3O_8 получается в виде тонкого порошка, который может самопроизвольно высыпаться из оболочки и удобен для дальнейшей переработки. Традиционно под газом-окислителем понимается кислород или воздух [1, 2], однако это могут быть также азот, NO_2 [3], O_3 , O_2+Ar смеси.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия мононитрида урана, UN, с азотом при повышенных температурах.

При температурах 600-800 °С протекают следующие реакции:



Реакция (1) сопровождается увеличением исходной массы нитрида урана на 2.8% и увеличением объёма на 31 %. При протекании реакции (2) масса возрастает на 5.5 %, а объём на 29 %. Исходная ГЦК решётка UN переходит в ОЦК $\square$ - U_2N_3 и далее в ГЦК UN_2 . Согласно [4] реакция (2), при давлении азота 1 атм, не протекает полностью. UN_2 существует в равновесии с U_2N_3 . Исходная решётка UN разрушается, и таблетка рассыпается в порошок.

Нами было проведено термодинамическое моделирование процесса волоксидации UN азотом, а также поставлены соответствующие эксперименты в интервале температур 500 – 800 °С продолжительностью от 4 до 41 часа.

Моделирование было выполнено с помощью пакета программ HSC Chemistry 9.9. На рисунке 1 представлены результаты термодинамического моделирования равновесного состава системы $UN+N_2$. Они указывают на последовательное образование $UN_{1.5}$ стехиометрического, сверхстехиометрического состава и, далее, суммы $UN_{1.5} + UN_2$.

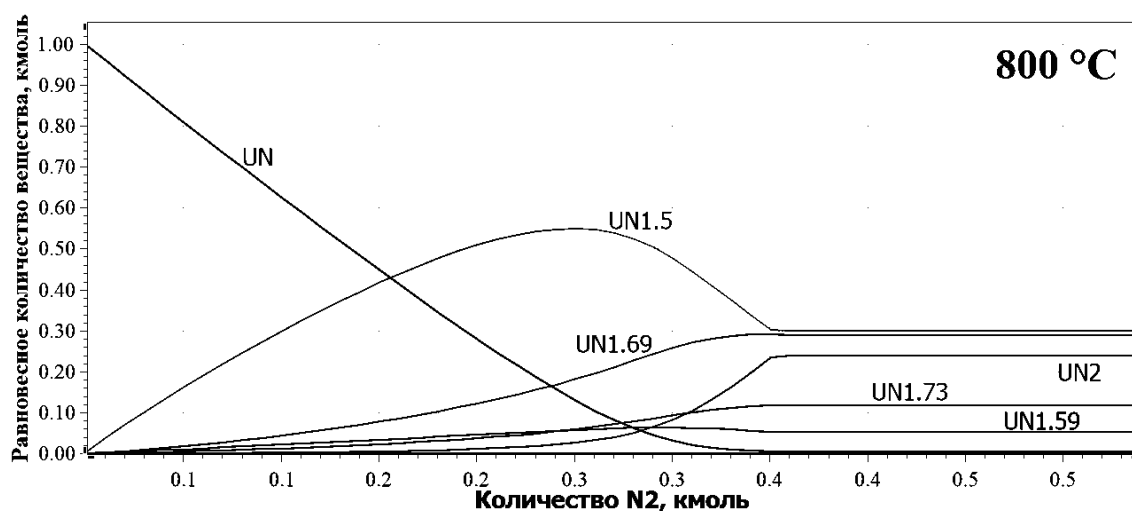


Рисунок 1 - Равновесный состав системы UN + N₂

Первая серия экспериментов заключалась в четырёхчасовой выдержке таблеток UN при температурах 500, 600, 700 и 800 °C. Таблетку UN помещали в MgO-тигель и выдерживали в токе азота при указанных температурах. Результаты показаны на рисунке 2 (a–d). При 500°C таблетка, в основном, сохранялась. При 600°C таблетка рассыпалась на относительно крупные агломераты. При более высоких температурах образовывался тонкий порошок. При 800 °C также наблюдается небольшое количество более крупных кусочков, но они легко рассыпаются при слабом воздействии.

Все порошки были подвергнуты рентгенофазовому анализу, который во всех случаях показал сумму двух фаз: U₂N₃ и UN₂ (Рис.3).

Чтобы определить скорость реакции были проведены термогравиметрические измерения на аппарате NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Полученная термограмма (ТГ), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рисунке 4. Как следует из рисунка увеличение массы образца начинается примерно через 20-30 минут после начала нагрева и продолжается в течение всего эксперимента. За время нагрева и изотермической выдержки (всего 440 мин) прирост массы составил 4.3 %, что соответствует образованию суммы фаз U₂N₃ и UN₂. Основные тепловые эффекты наблюдаются в интервале времени примерно 85–180 мин. Это начало изотермической выдержки. В это время протекают реакции (1) и, частично, (2). Далее тепловых эффектов не наблюдается, однако



a) 500°C



b) 600°C

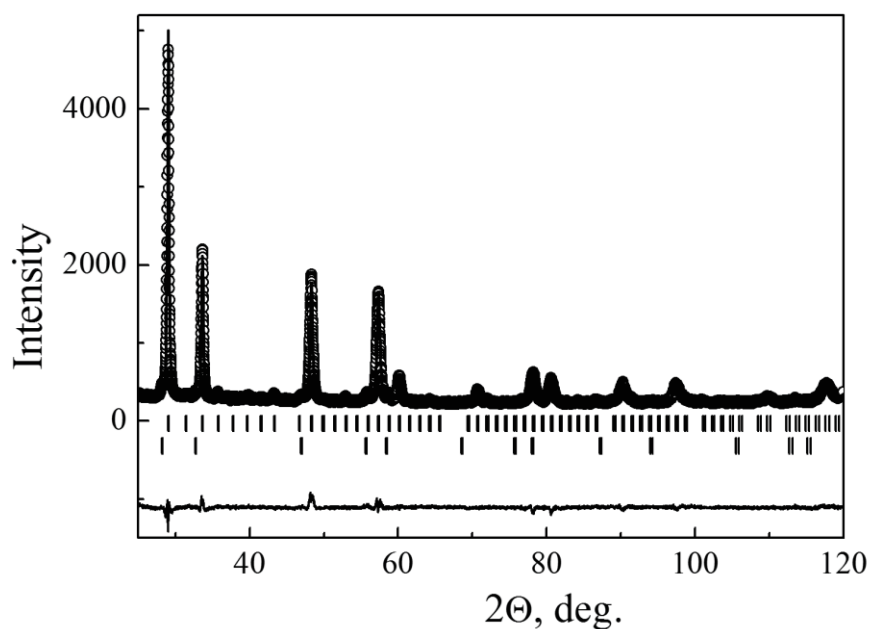


c) 700°C



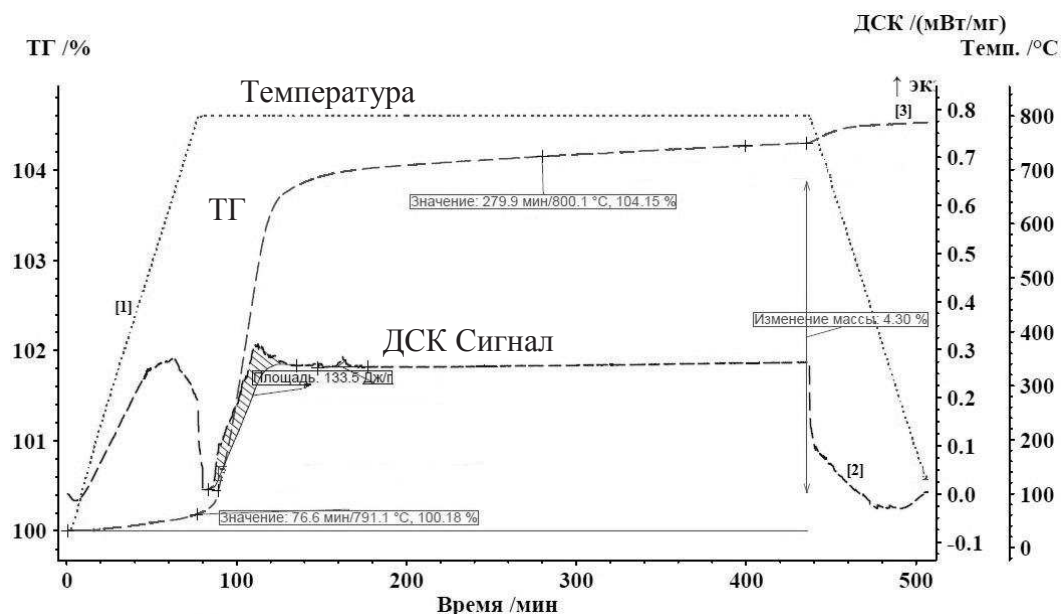
d) 800°C

Рисунок 2 - Результат нитрирования таблеток моонитрида урана при разных температурах



Нижняя линия - разность между расчетом и экспериментом. Штрихи - угловое местоположения рефлексов. Верхние - U_2N_3 , нижние - UN_2 .

Рисунок 3 - Рентгенограмма порошка, образовавшегося при выдержке таблетки UN в токе азота при 800 °C



1 - температура, 2 - ДСК сигнал, 3 - ТГ кривая (изменение массы).
Рисунок 4 - Термограмма взаимодействия мононитрида урана с азотом при 800°C

увеличение массы образца продолжается. Предположительно это связано с реакцией (3)



или образованием сверхстехиометрических по азоту форм $\text{UN}_{1.5}$ ($\text{UN}_{1.51}$, $\text{UN}_{1.55}$, $\text{UN}_{1.69}$, $\text{UN}_{1.73}$).

Показано, что обработка UN азотом при 700-800 °C приводит к измельчению исходных таблеток в тонкий порошок, удобный для извлечения из оболочек. Измельчение происходит в результате протекания реакций (1) и (2) и связанных с ними фазовых переходах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б., Криницын А.П., Любцев Р.И., Федоров Ю.С. Комбинированная схема переработки ОЯТ ВВЭР-1000. 1. Исследование процессов термохимического вскрытия оболочек твэлов и волоксидации топлива. Радиохимия (2007) 49 № 4, с. 334-338.

2. Goode J.H. "Voloxidation - removal of volatile fission products from spent LMFBF fuel", ORNL-TM-3723 (1973). 133 p.

3. Johnson J.A., Rawn C.J., Spencer B.B., Meisner R.A., Del Cul G.D. Oxidation kinetics for conversion of U_3O_8 to $\epsilon\text{-UO}_3$ with NO_2 . J.Nucl. Mat. (2017) 490 pp.211-215.

4. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для атомной энергетики. М.: Техносфера, 2013. - 240 с.