

ФТОРИДНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ УРАН-ПЛУТОНИЙ НИТРИДНОГО ТОПЛИВА РЕАКТОРА «БРЕСТ»

В.А. Карелин, М.В. Попадейкин

Северский государственный технологический институт

E-mail: karelin@seversk.tomsknet.ru

Проведено термодинамическое и кинетическое обоснование процесса фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора «БРЕСТ» элементным фтором. Обсуждены вопросы создания комплекса технологических процессов, позволяющих осуществить переработку отработавшего ядерного топлива. Приведены преимущества газофторидной технологии.

Стратегией развития атомной энергетики России в первой половине XXI в., одобренной Правительством РФ, предусматривается, что разработанные ведущими научными институтами Минатома концептуальные проекты АЭС на базе быстрых охлаждаемых жидким металлом (свинцом) реакторов на быстрых нейтронах «БРЕСТ» (Быстрый реактор естественной безопасности) с уран-плутоний нитридным топливом составят в будущем основу крупномасштабной ядерной энергетики России [1, 2].

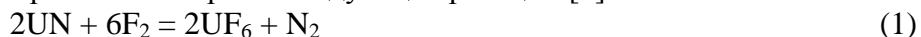
Следует отметить, что предстоит еще длительная, поэтапная работа всей отрасли по разработке замкнутого ядерного топливного цикла и реализации этой стратегии.

Технология замкнутого топливного цикла определяется выбором метода регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Естественно возникает желание использовать для переработки нового вида ОЯТ реакторов «БРЕСТ» хорошо освоенный и широко применяемый в промышленности экстракционный метод переработки оксидного ядерного топлива реакторов, работающих на тепловых нейтронах. В то же время стоит признать, что объективно существующие недостатки водных методов переработки ОЯТ, особенно с большим выгоранием, вряд ли могут быть экономически и экологически успешно преодолены при осуществлении замкнутого ядерно-топливного цикла реакторов «БРЕСТ» [3].

Разрабатываемая схема переработки уран-плутоний нитридного топлива включает следующие стадии: измельчение топливных таблеток, двухстадийное фторирование с отделением летучих фторидов от нелетучих, электролитическое восстановление U, Pu и Np во фторидном расплаве, получение нитридов целевых компонентов методом азотирования, выделение их из расплава [4].

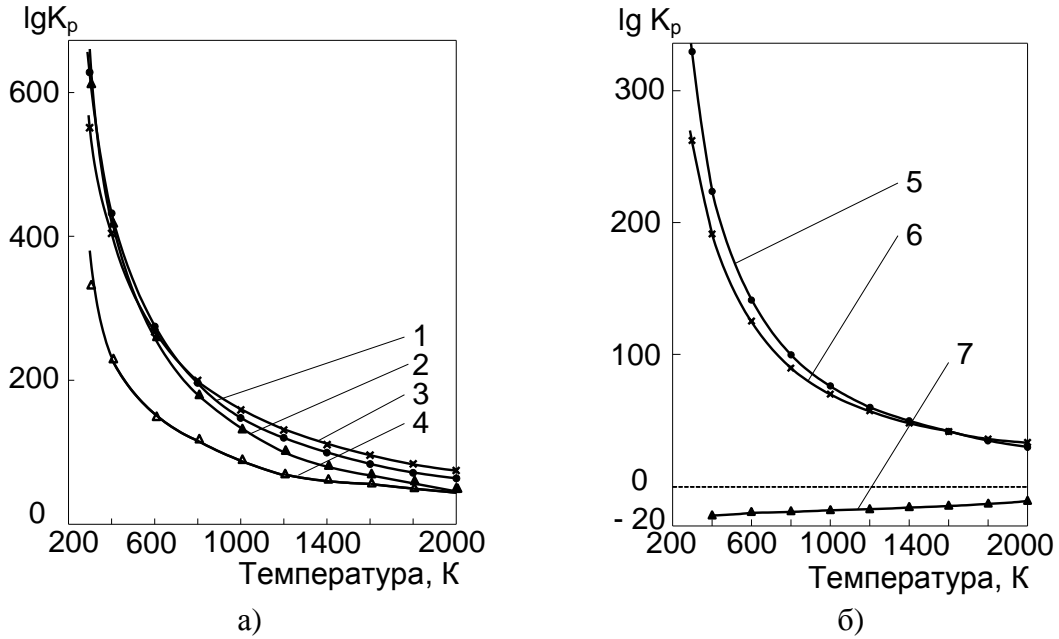
Основным компонентом нитридного топлива реакторов «БРЕСТ» является нитрид урана (UN), поэтому настоящая работа посвящена исследованию процесса фторирования UN элементным фтором (F₂).

Для термодинамического описания процесса фторирования нитрида урана и выбора фторирующего реагента выбраны следующие реакции [5]:



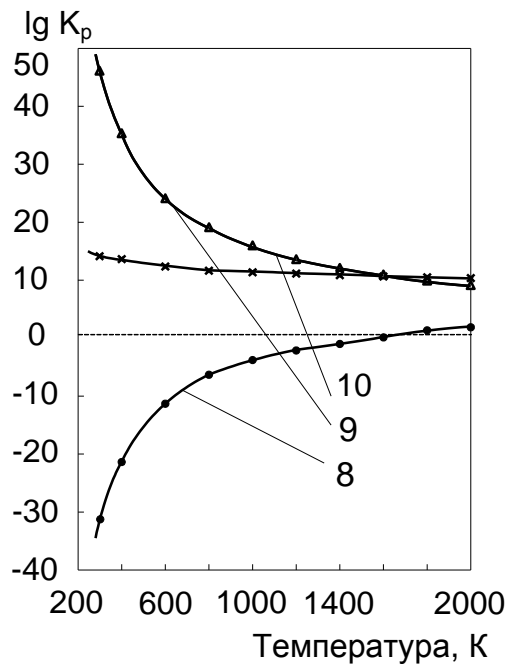


Зависимость изменения логарифма константы равновесия этих реакций от температуры $\lg K_p = f(T)$ представлена на рис. 1.



- а)
- 1) $2\text{UN} + 6\text{F}_2 = 2\text{UF}_6 + \text{N}_2$;
 - 2) $2\text{UN} + 8\text{F}_2 = 2\text{UF}_6 + \text{N}_2\text{F}_4$;
 - 3) $2\text{UN} + 4\text{F}_2 = \text{UF}_4 + \text{N}_2$;
 - 4) $\text{UN} + 1,5\text{N}_2\text{F}_4 = \text{UF}_6 + 2\text{N}_2$.

- б)
- 5) $\text{UN} + 4,5\text{F}_2 = \text{UF}_6 + \text{NF}_3$;
 - 6) $\text{UN} + 2\text{NF}_3 = \text{UF}_6 + 1,5\text{N}_2$;
 - 7) $\text{UF}_4 + 2\text{NF}_3 = \text{UF}_6 + \text{N}_2 + 2\text{F}_2$.



- в)
- 8) $2\text{NF}_3 = \text{N}_2 + 3\text{F}_2$;
 - 9) $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{F}_2 = 2\text{NF}_3$;
 - 10) $\text{N}_2\text{F}_4 = \text{N}_2 + 2\text{F}_2$.

Рис. 1. Зависимость изменения логарифма константы равновесия от температуры: а) реакций фторирования UN, б) взаимодействия UN и UF_4 со фторсодержащими реагентами, в) реакций синтеза и разложения фторидов азота, образующихся при фторировании UN

В результате термодинамического анализа установлено, что при обработке UN элементарным фтором все реакции за исключением процесса (7) могут протекать самопроизвольно, т.е. при определенных условиях равновесие исходных и конечных веществ сдвинуто в сторону образования продуктов приведенных реакций.

Реакции (1–6) протекают с выделением значительного количества тепла в режиме горения исходного материала. В результате сжигания UN в элементарном фторе с термодинамической точки зрения возможно образование фторидов азота (NF_3 , N_2F_4 и др.) по реакциям (2) и (5). Эти соединения – сильнейшие окислители, поэтому они будут активно окислять нитрид урана до гексафторида по реакциям (4) и (6) с выделением элементарного азота. Образование NF_3 , N_2F_4 и др. соединений непосредственно из элементов по реакциям (8–10) в условиях фторирования нитрида урана вряд ли возможно из-за высокой энергии активации этих реакций. В отсутствие внешних воздействий, таких как электрический разряд или ионизирующее излучение, фтор не реагирует с азотом [6]. Для получения фторидов азота NF_3 , N_2F_4 , N_2F_2 и N_3F обычно используют соединения, содержащие связанный азот. В то же время из термодинамического анализа [7] следует, что при температурах до 900 К возможен синтез NF_3 из элементов.

Расчет равновесного состава системы азот-фтор по термодинамическим данным показывает, что в температурном интервале 200...1000 К при суммарных давлениях 0,00267 или 0,101 МПа и атомных отношениях F:N = 1:3 или 3:1 основным фторидным компонентом равновесной системы является NF_3 [8], концентрация которого при 200...600 К максимально близка к 1 (в мольных долях). С ростом температуры до 700...1000 К концентрация NF_3 уменьшается в результате диссоциации, а при 1500 К – становится пренебрежительно малой [9, 10].

По этим причинам синтез фторазотных окислителей из элементов по реакциям (8–10) проводят в условиях электрического разряда или воздействия ионизирующего излучения [11].

Таким образом, из термодинамического анализа следует, что при обработке UN элементарным фтором происходит саморазогрев системы и его сгорание с образованием летучего UF_6 .

Кинетику процесса фторирования UN элементарным фтором изучали на порошках с гранулометрическим составом от $4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ м с площадью удельной поверхности $3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Эта реакция, протекающая на поверхности соприкосновения твердой и газообразной фаз, складывается из:

1. транспорта реагирующего газа к поверхности твердого;
2. хемосорбции газа на поверхности твердого;
3. химической реакции сорбированного газа с твердым;
4. десорбции газообразного UF_6 с поверхности твердого;
5. транспорта десорбированного UF_6 .

Скорость взаимодействия UN с фтором определяется наиболее медленным из этих процессов. Процессы 1 и 5 – диффузионного характера; для очень тонкого слоя материала роль их сравнительно невелика, поэтому скорость фторирования в основном определяется процессами 2, 3 и 4. В свою очередь, скорость всех этих процессов обуславливается температурой; скорость процесса 2 зависит как от величины поверхности твердого вещества, так и от парциального давления фтора в системе. Таким образом, скорость взаимодействия UN с фтором определяется температурой, парциальным давлением фтора и физико-химическими характеристиками исходного продукта.

Исследования проводили на образцах UN массой 150 мг с толщиной слоя навески до 3 мм. В ходе проведения реакции при контролируемых температуре и парциальном давлении фтора непрерывно фиксировали вес образца. Фторирование проводили техническим фтором, который очищали от HF сорбцией на таблетированном NaF при 370...380 К. Для отвода выделяющегося при фторировании тепла и создания изотермических условий фтор разбавляли инертным газом – аргоном.

Качественными наблюдениями установлено, что при температуре 520 К и ниже процесс фторирования протекает медленно, вероятно, с образованием нитридофторидов или тетрафторида, которые экранируют поверхность реагирования. При этом в остатке был обнаружен серый или черный продукт, неоднородный по составу: сердцевина окружена темной оболочкой, анализ которой показал присутствие в ней фтора. С заметной скоростью реакция протекает лишь при температуре 570 К, а при 670 К скорость реакции постепенно возрастает, и улетучивание урана в виде гексафторида заканчивается в течение 8...9 мин.

Кинетические исследования проводили в температурном диапазоне 670...850 К (рис. 2). Кинетические кривые фторирования нитрида урана фтором имеют S-образную форму, характерную для гетерогенных процессов “газ-твердое” [12]. На кинетических кривых можно выделить три участка: 1 – индукционный период, характеризующийся низкой скоростью и связанный с превращением исходного нитрида урана в нитридофториды или в тетрафторид. В течение индукционного периода происходит формирование поверхности раздела фаз, состоящей из промежуточного соединения (нитридофторидов или тетрафторида урана). Атомы фтора диффундируют внутрь исходного твердого реагента, образуя зародыши промежуточных соединений. На стадии 2 – по мере возникновения новых зародышей скорость возрастает, достигая максимального значения, и дальнейший ход кинетических кривых определяется продвижением поверхности раздела фаз. На стадии 3 – сокращение площади поверхности, за счет расхода твердого реагента приводит к уменьшению скорости превращения [13].

Кинетическая кривая фторирования при 670 К характеризуется большим индукционным периодом. Значительное увеличение скорости фторирования в диапазоне 720...850 °С можно объяснить тем, что реакция переходит в режим горения. Необходимо отметить, что реакции фторирования протекают со значительным выделением тепла, поэтому довольно трудно выдержать изотермические условия процесса.

Математическая обработка количественных данных по взаимодействию нитрида урана с фтором была проведена в соответствии с предположением об уменьшении в результате процесса фторирования поверхности отдельной сферической частицы нитрида урана (уравнение “сокращающейся сферы”) [14]:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt, \quad (11)$$

где k – константа скорости фторирования.

Если допущенное предположение о фторировании сферической частицы нитрида урана будет справедливым, то в координатах время – $1-(1-\alpha)^{1/3}$ экспериментальные точки должны ложиться на прямую. Данные рис. 2 пересчитаны таким образом и представлены на рис. 3.

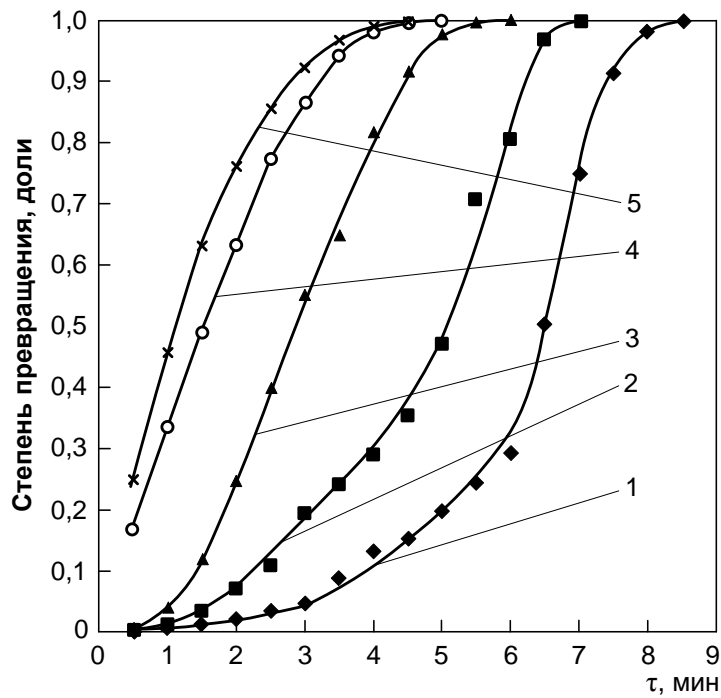


Рис. 2. Зависимость степени превращения в системе “нитрид урана-фтор” от времени и температуры фторирования: 1) 670; 2) 720; 3) 770; 4) 820; 5) 850 К

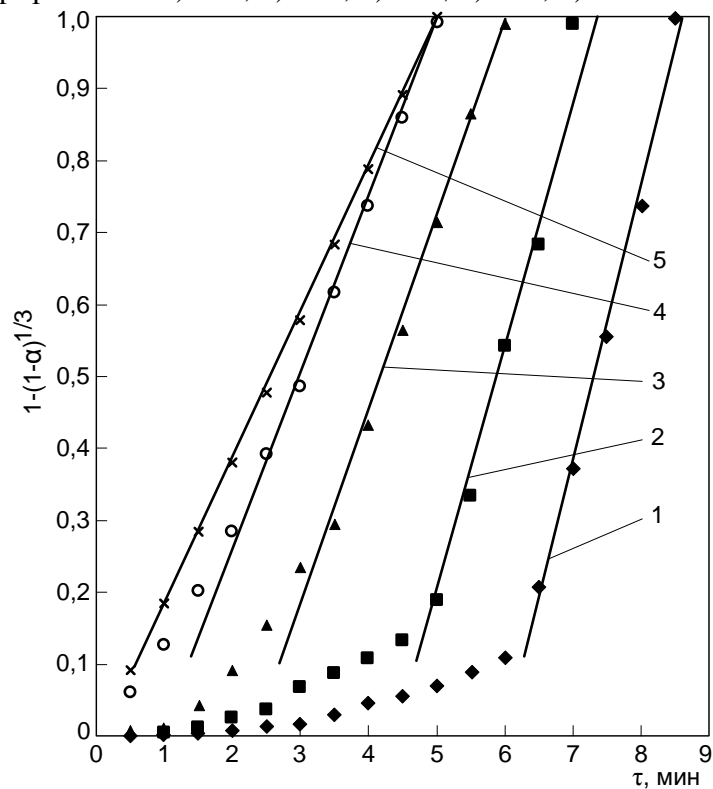


Рис. 3. Зависимость $1-(1-\alpha)^{1/3}$ от времени при температурах фторирования: 1) 670; 2) 720; 3) 770; 4) 820; 5) 850 К

Как видно из этих данных, прямо пропорциональная зависимость наблюдается на протяжении всего процесса фторирования за исключением начальной и конечной стадий. Отклонение от прямолинейной зависимости в начале процесса обусловлено заполнением системы азотом, который необходим для удаления воздуха из системы; в течение последней стадии процесса фторируется не нитрид урана, а образовавшиеся

промежуточные нитридофториды или тетрафторид урана. Таким образом, представленная модель фторирования сферической частицы UN довольно хорошо отражает истинную картину его взаимодействия с фтором.

Отклонение от линейной зависимости в системе координат время – величина $1 - 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, происходящее при завершении процесса фторирования объясняется тем, что нитрид взаимодействует со фтором с образованием UF_4 (реакция 3) значительно быстрее, чем полученный UF_4 превращается в UF_6 по реакции 7. Кроме того, превращение UF_4 в UF_6 – это лимитирующая стадия процесса. В табл. 1 приведены результаты фторирования промежуточных фторидов урана при температуре 720 К в зависимости от способа получения UN.

Таблица 1. Взаимодействие фтора с промежуточными фторидами урана*

Метод получения исходного UN	Температура синтеза UN, К	Состав промежуточных фторидов U		Константа фторирования $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	
		до обработки фтором	после обработки фтором	промежуточных фторидов	UN
$U_{\text{мет}} + N_2$	1270	$UF_{4,61}$	$UF_{4,92}$	7,99	19,2
$UCl_4 + NH_3$	1070	$UF_{4,35}$	$UF_{4,97}$	5,90	20,6
$U_3O_8 + Mg$ (в токе N_2)	1000	$UF_{4,32}$	$UF_{4,41}$	5,28	23,5
$UN_3 + N_2$	620	$UF_{4,16}$	$UF_{4,58}$	4,46	20,1

*Промежуточные фториды урана получены обработкой нитрида гексафторидом урана при 720 К и парциальном давлении 7,86 кПа; реакции промежуточных фторидов с фтором проводили при парциальном давлении F_2 , равном 46,66 кПа.

Как видно из этих данных, скорость фторирования промежуточных фторидов урана примерно в четыре раза меньше скорости фторирования нитрида.

Влияние температуры на скорость фторирования нитрида урана приведено на рис. 4.

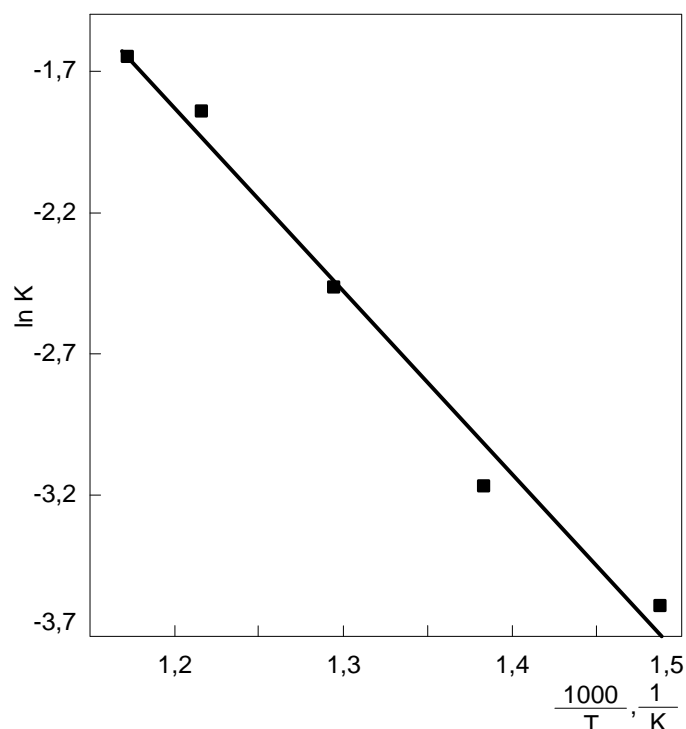


Рис. 4. Зависимость константы скорости процесса фторирования нитрида урана от температуры

По наклону прямой в аррениусовских координатах определено значение кажущейся энергии активации (40990 Дж/моль) и константы скорости ($k=1,38 \text{ мин}^{-1}$) процесса фторирования нитрида урана элементарным фтором.

Таким образом, кинетическое уравнение фторирования UN имеет вид:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = 1,38 \cdot e^{\frac{40990 \pm 400}{RT}} \tau.$$

Исследовано также влияние площади поверхности образующегося в процессе фторирования тетрафторида урана и парциального давления фтора на скорость фторирования UN при температуре 720...770 К (табл. 2 и 3).

Таблица 2. Влияние площади поверхности UF₄ на скорость его фторирования*

Метод получения нитрида урана	Температура, К	Площадь удельной поверхности исходного UN S, м ² /г	Константа k, мин ⁻¹	Отношение $\frac{k}{S}$, г/м ² ·мин
2NaCl·UCl ₄ +NH ₃	1070	0,019	1,26	66,32
U _{мет} +NH ₃	1270	0,899	2,05	2,28
U _{мет} +N ₂	1270	2,037	1,38	0,68
UCl ₄ +NH ₃	1070	0,029	1,83	63,10
U ₃ O ₈ +Mg (в токе N ₂)	1170	0,976	1,29	1,32
UN ₃ +N ₂	620	2,053	2,46	1,19

* Фторирование проведено в токе азота; парциальное давление фтора – 37,33 кПа

Таблица 3. Влияние парциального давления фтора на процесс фторирования UN*

Соотношение (по объему) фтора и азота	Парциальное давление фтора, P, кПа	Константа k, мин ⁻¹	Отношение $\frac{k \cdot 100}{P}$
∞	101,32	1,380	1,362
1:1	50,66	0,603	1,190
1:3	37,33	0,386	1,034
1:10	11,99	0,079	0,659

*Исходный нитрид урана получен действием азота на U_{мет} при 1270 К; реакция взаимодействия нитрида урана с фтором – при 770 К

Как видно из этих данных, в исследованном интервале парциальных давлений скорость фторирования прямо пропорциональна парциальному давлению фтора.

Интенсивность подачи фтора (при его большом избытке) не влияет на скорость фторирования нитрида урана. Скорость возрастает с увеличением поверхности нитрида, но прямой пропорциональности их роста не наблюдается.

Необходимо отметить, что все описанные выше закономерности относятся к случаю, когда применяли большой избыток фтора. На практике целесообразно наиболее полное использование фтора. При образовании из UN промежуточных фторидов скорость процесса достаточно велика, и фтор можно использовать практически нацело. При получении же из промежуточных фторидов гексафторида урана можно добиться количественного использования фтора лишь при очень длительном соприкосновении твердой и газовой фаз; это возможно при противоточном процессе, когда свежий фтор подается на обработку частично профилированного продукта, а отходящие газы обрабатывают свежий нитрид урана.

Реакция образования гексафторида из нитрида урана и фтора сопровождается выделением значительного количества тепла, за счет которого частица твердого материала разогревается; ее температуру можно определить из соотношения:

$$T_{\text{част}} = \frac{T_{\text{реак}}}{1 + Sm} + T_{\text{газ}} \frac{Sm}{1 + Sm}, \quad (12)$$

где $T_{\text{част}}$, $T_{\text{газ}}$ – температуры частицы и газа, К; $T_{\text{реак}}$ – теоретическая калориметрическая температура реакции, К; Sm – критерий Семенова.

Из (12) следует, что разогрев частицы достигает максимума при $T_{\text{част}} \approx T_{\text{газ}}$, когда реакция протекает в диффузионной области (в статических условиях, когда $Sm \approx 0$). Температура твердой частицы в этом случае равна теоретической температуре реакции ($T_{\text{теор}}$), которая, в свою очередь, определяется концентрацией фтора в газовой фазе. Соответствующие расчеты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Теоретическая температура реакции фторирования нитрида урана фтором в зависимости от концентрации фтора (для начальной температуры реагирующих веществ 1000 К)

Концентрация фтора, об. %	100	75	50	25	10	5	2,5	1,0	0,5
$T_{\text{теор}}$, К	3612	3475	3276	2793	2219	1890	1663	1491	1445

Как видно из этих данных, в статических условиях (или при недостаточной интенсивности перемешивания) и при высоких концентрациях фтора может происходить значительное повышение температуры твердого материала. Так как промежуточные фториды урана, и примеси, присутствующие в исходном нитриде урана, обладают способностью спекаться, плохое перемешивание твердой и газовой фаз может привести к оплавлению материала и к еще большему ухудшению условий контакта фаз. Поэтому всегда выгоднее проводить процесс образования гексафторида урана в газовой взвеси. В этих условиях значение критерия Семенова достаточно велико ($Sm > 100$), и разогрев частицы весьма незначителен, т.к. ее температура практически равна температуре газа.

В результате исследования процесса:

- изучены термодинамические особенности процесса фторирования основного компонента нитридного топлива реакторов на быстрых нейтронах «БРЕСТ» – нитрида урана элементарным фтором; показано, что с термодинамической точки зрения процесс не имеет ограничений;

- определены кинетические закономерности процесса фторирования нитрида урана элементарным фтором, установлено, что реакция ограничена диффузионными факторами – энергия активации составляет 40990 Дж/моль;

- изучено влияние площади удельной поверхности образующегося при фторировании тетрафторида урана и парциального давления фтора на скорость его взаимодействия с UN; показано, что скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению фтора;

- для определения условий (когда не происходит слипания частиц твердой фазы при фторировании в факеле) определена теоретическая температура реакции фторирования нитрида урана фтором, изменяющаяся в пределах от 1445 до 3612 К в зависимости от его концентрации; показано, что фторирование целесообразно проводить в газовой взвеси, когда температура частицы практически равна температуре газа и ее перегрева не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е.О., Габараев Б.А., Орлов В.В., Филин А.И. Опытный-демонстрационный реактор БРЕСТ // Энергия (экономика, техника, экология). – 2003. – № 8. – С. 25–30.
2. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосолоевой ядерный реактор. – М.: Атомиздат, 1978. – 136 с.

3. Закиров Р.Я., Прусаков В.Н. Роль электрохимии в переработке топливной композиции жидкосолевого ядерного реактора. – М.: 1998. – 25 с. – (Препринт РАН. РНЦ “Курчатовский институт”, № ИАЭ-6061/13).
4. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Ковалев С.В., Попадейкин М.В. Обоснование процесса фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора «БРЕСТ» элементарным фтором // Промышленная теплотехника. – 2002. – Т. 24. – № 2–3. – С. 116–121.
5. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Ковалев С.В., Попадейкин М.В. Термодинамические особенности процессов фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора «БРЕСТ» // Промышленная теплотехника. – 2002. – Т. 24. – № 2–3. – С. 110–115.
6. Никитин И.В. Плазмохимические реакции фтора и фторидов. // Успехи химии. – 1982. – Т. 70. – № 1. – С. 57–71.
7. Панкратов А.В. Химия фторидов азота. – М.: Химия, 1973. – 264 с.
8. Мамян С.С., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ возможности получения нитридов и карбидов металлов из галогенидов в режиме горения. – Черногловка, 1978. – 21 с. – (Препринт АН СССР. Ин-т химической физики; № Т-15767).
9. Алексеев А.В., Никитин И.В. Жидкие и твердые химические ракетные топлива // II Всес. симп. по плазмохимии: Тез. докл. – Рига: Саласпилс, 1975. – Т. 2. – С. 166.
10. Использование плазмы в химических процессах. / Под ред. Р. Баддур, Р. Тимминс. – М.: Мир, 1970. – 201 с.
11. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. – Л.: Химия, 1983. – 318 с.
12. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.
13. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 622 с.
14. Технология урана / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин и др. – М.: Атомиздат, 1964. – 398 с.