

УДК 621.039.543.466:[621.039.32:546.17.027*15]

EDN VDHUIY

Технологические особенности изготовления изотопно-модифицированного нитридного уран-плутониевого топлива с рециклом изотопа ^{15}N

В.Р. Тарасов, А.В. Давыдов, М.В. Скупов, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, А.С. Аникин
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва

Отмечены основные технологические особенности изготовления смешанного нитридного уран-плутониевого топлива при использовании азота, обогащённого по изотопу ^{15}N . Показана принципиальная возможность организации рецикла ^{15}N на операциях карботермического синтеза нитридов и спекания нитридного топлива. В условиях рецикла азотсодержащих технологических газов в лабораторных условиях изготовлена экспериментальная партия смешанного нитридного уран-плутониевого топлива с характеристиками, близкими к требованиям к топливу для реактора БРЕСТ-ОД-300.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, изотопы азота, смешанный нитрид, быстрый реактор, ядерное топливо, рецикл азота, карботермия, карботермический синтез, карботермическое азотирование

Technological features of manufacturing isotope-modified nitride ^{15}N

V.R. Tarasov, A.V. Davydov, M.V. Skupov, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, A.S. Anikin
JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

The key technological features of the fabrication of mixed uranium-plutonium nitride fuel using nitrogen enriched in the ^{15}N isotope are outlined. The fundamental feasibility of organizing ^{15}N recycling during the carbothermic synthesis of nitrides and sintering of nitride fuel is demonstrated. Under laboratory conditions, an experimental batch of mixed nitride uranium-plutonium fuel with characteristics close to the requirements for fuel for the BREST-OD-300 reactor was manufactured using the recycling of nitrogen-containing process gases

Keywords: mixed nitride uranium-plutonium fuel, nitrogen isotopes, mixed nitride, fast reactor, nuclear fuel, nitrogen recycling, carbothermy, carbothermic synthesis, carbothermic nitriding

Введение

В работе [1] выявлена возможность улучшения ядерного топливного цикла быстрых реакторов со СНУП топливом в случае использования ^{15}N . Это связано с крупномасштабным развитием в России атомной энергетики с реакторами на быстрых нейтронах, использующими смешанное нитридное уран-плутониевое топливо (СНУП топливо). ^{15}N , в отличие от азота природного изотопного состава, практически прозрачен для нейтронов в широком диапазоне их энергий, поэтому модификация СНУП топлива этим изотопом значительно улучшает его нейтронно-физические и эксплуатационные характеристики [1].

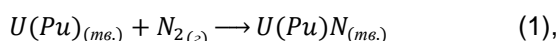
Применение высококонцентрированного ^{15}N (90 ат.% и выше) в качестве компонента СНУП топлива позволяет существенно сократить стартовую загрузку реактора, сохранив его мощность, а помимо этого на порядки сократить наработку высокотоксичных радиоизотопов углерода-14 и трития [2].

Поскольку ^{15}N дорог в производстве (его цена в несколько тысяч раз выше, чем у азота природного изотопного состава марки ОСЧ, используемого в классической технологии изготовления СНУП топлива, то процесс изготовления нитридного топлива следует организовывать таким образом, чтобы потери изотопно-обогащённого азота были минимальны. Большинство описанных в литературе

процессов получения нитридов топливных материалов проходят в проточном режиме, с последующим сбросом большого количества непрореагировавшего азота и газообразных продуктов реакции. Для снижения потерь ценного изотопа ^{15}N требуется модификация известных методов получения нитридов.

Методы-изготовления нитридного топлива

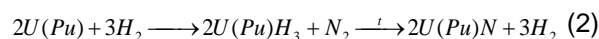
Прямое азотирование осуществляется по реакционной схеме (1):



взаимодействием элементарного азота с металлом в виде порошка, для получения развитой поверхности. Основное достоинство процесса применительно к тематике работы – возможность использования для синтеза, обогащенного по ^{15}N азота, причем экспериментально показано, что расходный коэффициент по азоту может достигать близких к 1 значений [3-5], что существенно упрощает сценарные условия для получения изотопно-модифицированного азота. Основные недостатки метода: необходимость использования металлических урана и плутония в качестве исходных материалов, обуславливающая технологическую сложность процесса, пиррофорность как исходных материалов, так и конечных продуктов синтеза – порошков смешанных нитридов, необходимость работы в инертной атмосфере и ряд других. Тем не менее, в работе [6] показано, что процесс сравнительно просто масштабируется и может быть использован в качестве промышленного варианта синтеза смешанных нитридов U (Pu).

Гидрирование-дегидрирование-азотирование

Процесс протекает по реакционной схеме (2) в две стадии:



Реакционная схема (2) условна и не отражает всей последовательности и механизмов процесса взаимодействия металлов с водородом при 200–250 °С, а затем с элементарным азотом: на первой стадии происходит образование гидрида делящегося материала (ДМ) при нагревании в атмосфере водорода до 200–250 °С; затем, в зависимости от варианта тех-

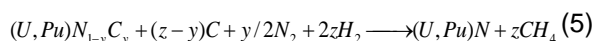
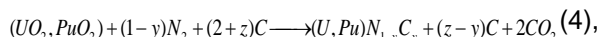
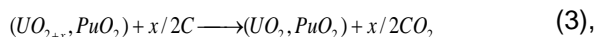
нологического оформления процесса, разложение гидрида до металла, при этом получают развитую реакционноспособную (свободную от оксидной пленки) поверхность, что способствует эффективному взаимодействию с элементарным азотом. В другом варианте технологического оформления отдельную стадию разложения гидрида до металла не используют и осуществляют взаимодействие непосредственно синтезированного гидрида с молекулярным азотом заменой атмосферы на молекулярный азот при температуре 300–350 °С. После стадии азотирования получают порошок, готовый к прессованию в таблетки.

В настоящее время процесс представляет в большей степени исторический интерес, поскольку хорошо отработаны и технологически апробированы иные варианты синтеза смешанных нитридов ДМ. Возможность организации рецикла азота в таком процессе вызывает вопросы. Расходные коэффициенты по молекулярному азоту неизвестны, но скорее всего они будут выше, чем для процесса прямого синтеза из элементов вследствие многостадийности процесса и наличия в системе других газов: водорода и его носителя (аргона или иного инертного газа), что усложняет рецикл в системе молекулярного азота, обогащенного по ^{15}N .

Карботермический синтез (КТС)

Синтез смешанных нитридов U(Pu) карботермическим методом принят в качестве основного способа производства СНУП топлива для реакторной установки БРЕСТ-ОД-300. Топливо предполагается изготавливать на модуле фабрикаци/рефабрикаци с использованием как рание наработанного плутония, так и плутония, полученного в процессе эксплуатации реакторной установки. В качестве стартового материала в процессе карботермического синтеза используются оксиды U(Pu), что технологически значительно удобнее, чем использование металлов. Для удаления кислорода, входящего в состав диоксидов ДМ, используется элементарный углерод, переходящий в химическую форму оксидов углерода. С целью предотвращения образования смешанного карбонитрида U(Pu) в процессе синтеза необходимо использовать элементарный водород для создания восстановительной атмосферы, при этом углерод, введенный в состав стартового материала на стадии (3) и перешедший в форму смешанного карбонитрида, количественно восстанавливается до метана CH_4 .

Процесс протекает по реакционной схеме (3-5):



где x, y, z — стехиометрические коэффициенты.

Карботермический синтез осуществляется при температуре $(1600 \pm 50)^\circ C$ сначала в атмосфере азота, затем в атмосфере азота и водорода. Исходный материал — смесь диоксидов U (Pu) шихтуют с газовой сажой. На первой стадии процесса U (Pu) из сверхстехиометрического состояния (соотношение C/U больше, чем требуется по стехиометрии реакции) переходит в стехиометрическое при взаимодействии с углеродом шихты по реакции (3). Далее реакционная смесь выдерживается при той же температуре в атмосфере азота, при этом протекает реакция (4). Побочный продукт карботермического синтеза — монооксид углерода, даже незначительное давление которого существенно затрудняет получение нитридов требуемой чистоты [7], как показано на рис. 1. В процессе синтеза содержание монооксида углерода меняется согласно рис. 2, присутствие этого газа в реакционном пространстве негативно сказывается на протекании процесса. Согласно рис. 1, при давлении 1 атм азота в системе, реакция образования мононитрида будет полностью останавливаться при достижении концентрации монооксида углерода ~15 % об.

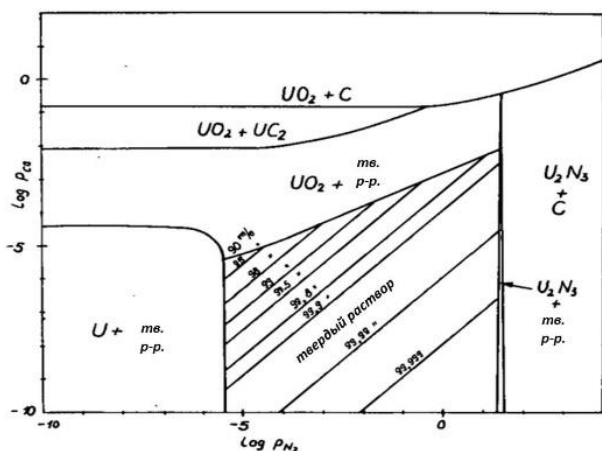


Рис. 1. Состав равновесных фаз урансодержащих соединений $UN_{1-x}C_xO_y$ в зависимости от давления N_2 и CO , % мол. UN ($x=y, 2000K$) [7].

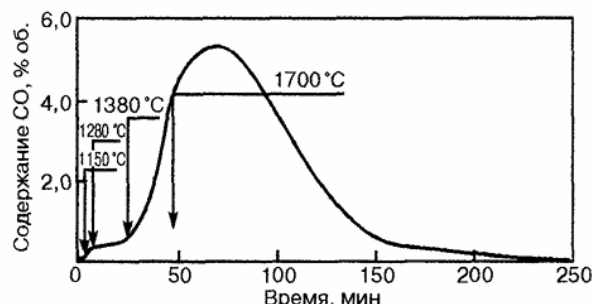
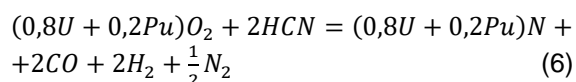


Рис. 2. Содержание монооксида углерода в потоке газа в зависимости от продолжительности карботермического азотирования [8]

Однако для получения нитридов делирующихся материалов требуемого качества давление CO в равновесной газовой смеси требуется понижать, что достигается непрерывной продувкой реакционного объема азотом с последующим сбросом отработанного газа. В итоге в состав нитрида переходит не более нескольких процентов от подаваемого в реактор потока азота, что неприемлемо при использовании высокообогащенного по изотопу ^{15}N азота.

Применение водорода в процессе КТС.

В целях недопущения образования уран-плутониевого карбонитрида вместо нитрида при избытке углерода, в газовую среду вводят водород, который, взаимодействуя с углеродом, образует метан CH_4 . Концентрация примесей C и O в продукте снижается при добавлении водорода на завершающей стадии синтеза с 0,1-0,2 %ат. до 0,02 %ат [4 с 49]. Принято считать [9], что образующийся при этом HCN является активным участником синтеза с высокой скоростью взаимодействия по уравнению (6), хотя концентрация HCN и других органических соединений в потоке выходящих газов составляет всего 0,001 % мол.



Вероятно, HCN позволяет достигать более высокой степени превращения и снижения количества примесного кислорода, поскольку циановодород проникает вглубь зёрен диоксида урана лучше, чем другие компоненты реакции. Кроме того, образование газообразного циановодорода может способствовать выводу из состава $CHUP$ топлива углерода. В источнике [8] обнаружено снижение энергии активации реакции образования нитридов при использовании водорода.

Аппараты с никелем, сорбирующие монооксид углерода, работали в периодическом режиме, отработанный металл регенерировали аргон-водородной смесью при 470-670К в течение 2 ч. Следует отметить, что карбонил никеля $Ni(CO)_4$ является легколетучим соединением (температура кипения 43°C) [14], которое при попадании в зону КТС с потоком азота приведёт к загрязнению топливной композиции никелем и вернёт в систему часть монооксида углерода. Вероятно, для этого на пути азота от блока очистки в реакционную зону КТС был установлен блок кондиционирования газового потока, но принцип его работы авторы [13] не поясняют.

В полученном нитриде диспрозия в экспериментах с циркуляцией наблюдали повышенное содержание углерода (1,64-3,05% масс.) по сравнению с проточными экспериментами, выполненными на этой же установке (0,02-0,44% масс.). Данный факт в [13] объясняется, тем что на второй стадии в системе отсутствовал свободный водород, предположительно из-за образования и накопления HCN и CH_4 в процессе синтеза и очистки газового потока от монооксида углерода. При этом твёрдая фаза в блоке КТС (в зоне проведения реакции получения нитридов U (Pu)) состояла преимущественно из карбонитридов диспрозия, поэтому в системе почти отсутствовал кислород, который мог бы прореагировать с HCN и CH_4 . Решением проблемы отсутствия водорода на финальной стадии обработки нитридной композиции и загрязнения газового потока продуктами побочных реакций в [13] называют организацию системы подпитки газового потока водородом и установку блока дополнительной сорбционной очистки, однако экспериментально это подтверждено не было. Содержание примесей в полученном нитриде диспрозия при проточных экспериментах той же научной группы в их более ранней работе [15] согласуется с данными аналогичных экспериментов современной работы [13] в проточных экспериментах.

Таким образом, несмотря на удовлетворительные результаты по рециклу азота в процессе синтеза в вышеназванных работах остаётся неясным, происходит ли в данной системе загрязнение азотируемого сырья никелем. Неясна также эффективность предложенных узлов очистки газового потока от органических соединений при том, что количество примесей в

газовом потоке при синтезе с рециклом остаётся существенным, что хуже результатов проточных экспериментов.

Нами была поставлена задача по разработке простой и надёжной технологии изготовления нитридного топлива, модифицированного ^{15}N , с возможностью реализации максимального сохранения ^{15}N и соответствием получаемого смешанного уран-плутониевого нитрида требованиям, предъявляемым к топливу БРЕСТ-ОД-300. Для удаления из реакционной смеси монооксида углерода было использовано его окисление до диоксида с последующим его улавливанием в низкотемпературной конденсационной ловушке.

Первым этапом процесса КТС нитридов является синтез – превращение оксидов делящихся материалов в нитриды. Последующая стадия процесса направлена на удаление избыточного сверхстехиометрического углерода для доведения химического состава получаемого продукта до соответствия техническим требованиям.

Описание лабораторной установки для изготовления СНУП топлива с использованием метода карботермического синтеза и рециклом азота.

Задачу улавливания продуктов реакции (регенерации технологического газа) решили методом предварительного окисления углеродсодержащих газообразных продуктов реакции до диоксида углерода на гранулированном оксиде меди при температуре около 450 °С. Диоксид углерода улавливали в криогенной ловушке с использованием смеси «изопропанол-жидкий азот» при температуре около -90°C. На первом этапе синтеза использовали чистый азот, а на втором газообразную смесь азота с водородом.

Для осуществления термохимических процессов при изготовлении СНУП топлива с рециклом азота была выполнена модификация лабораторной установки на базе шахтной вакуумно-компрессионной электропечи типа СШВЭ.

Данное решение с точки зрения переноса на промышленное оборудование является технически легко осуществимым, при этом будет необходимо организовать систему переключения между разного типа ловушками при смене технологических газов

**Экспериментальное обоснование
возможности осуществления
технологического процесса
карботермического синтеза нитрида урана
с рециклом азота.**

Исходными компонентами для изготовления шихты, отправляемой на КТС, являлись диоксид обеднённого урана по 52000-35 ТУ [16], в качестве имитатора смеси оксидов урана и плутония, и углерод (сажа техническая) марки К-354 по ГОСТ 7885 [17]. Исходные компоненты КТС смешивали в аппарате вихревого размола (электромагнитном смесителе) АВС-150. На рис. 4 представлена фотография аппарата, на которой видна герметичная камера, выходящая внутрь герметичного перчаточного бокса. Внутри этой камеры происходит перемещение стакана АВС. В стакане находится измельчаемый материал и мелющие тела – ферромагнитные иглы. При вращении и соударении игл под действием вихревого электромагнитного поля, создаваемого АВС-150, происходило интенсивное измельчение и смешение частиц, обрабатываемого материала. Типичный вид обработанной шихты в стакане АВС представлен на рис. 5.

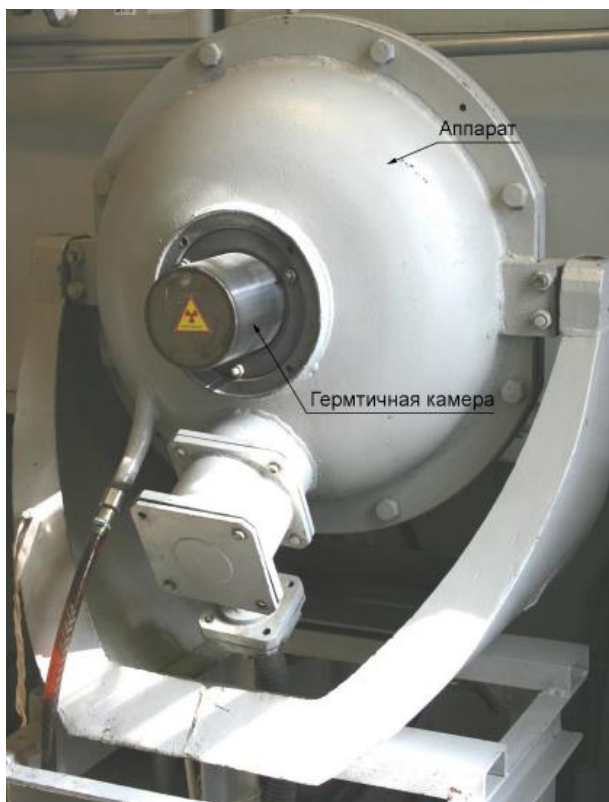


Рис. 4. Внешний вид аппарата АВС-150, надетого на герметичную камеру



Рис. 5. Обработанная в АВС шихта.

Отсев мелющих тел после обработки шихты в АВС-150 проводили на сите 1 мм с использованием вибропривода ВПТ/220. Для обеспечения максимально полного прохождения реакции синтеза и снижения пылеуноса обработанную в АВС-150 смесь исходных реагентов предварительно спрессовывали в цилиндрические брикеты (шашки) с использованием 10-тонного гидравлического пресс-автомата двустороннего прессования «10 ton automatic hydraulic powder press Н-10-2,5». На рис. 6 представлено фото пресса, установленного внутри герметичного перчаточного бокса.

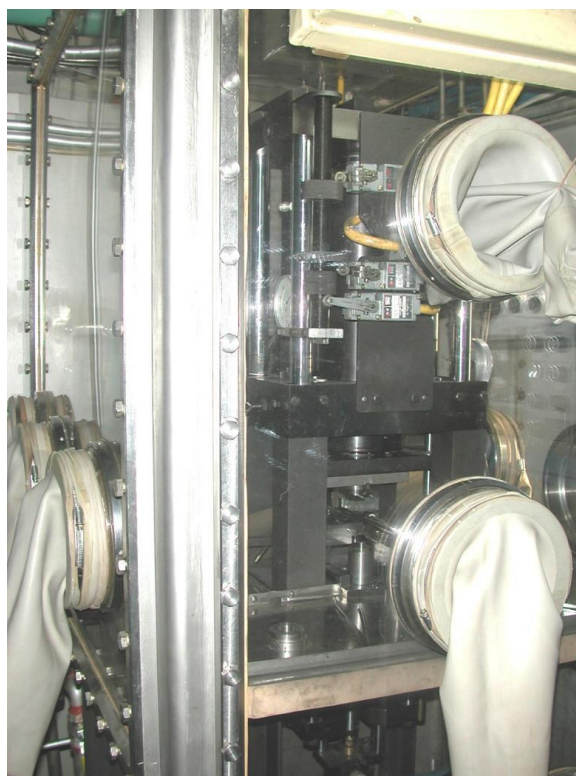


Рис. 6. Внешний вид пресса, установленного внутри герметичного перчаточного бокса

Далее в печи модифицированной лабораторной установки шашки термообработывали при температуре изотермической выдержки 1500-1550 °С в потоке азота, зацикленного по отношению к шихте исходных компонентов в течение 10 ч. Масса единовременно загруженных в печь шашек составила 60 г. Данное значение было ограничено техническими характеристиками использованного дополнительного оборудования: общей производительностью печи с оксидом меди, а также тем, что в побудителе расхода удельный поток проходящего через реакционную зону печи технологического газа должен составлять не менее 250 л/кг·ч.

Расход азота за время нагрева и изотермической выдержки составил около 3 л. Далее полученный нитрид термообработывали при температуре изотермической выдержки 1500-1550 °С в потоке газовой смеси азота и водорода (8 % об. H₂), зацикленного по отношению к шихте исходных компонентов. Расход газовой смеси за время изотермической выдержки составил 2 л. Расход газа оценивали также косвенным методом по давлению добавляемого газа согласно показаниям мановакууметра

печи. Во избежание образования полупрозрачного нитрида процессы нагрева и охлаждения печи проводили в потоке аргона без его рециркуляции. Смену газа осуществляли методом откачки печи до -1 ати, при этом возвратные потери азота составили около 60 л. В данном эксперименте использовали только криогенное улавливание газообразных продуктов реакции. Печь с оксидом меди не была задействована, поскольку технологический газ содержал водород. Для предотвращения окисления нитридных материалов внутри боксов был организован проток азота. Источником азота служил газификатор EuroCyl 230, в котором вследствие естественного нагрева жидкий азот переходит в газообразный.

Контроль технологических примесей в полученных нитридах выполняли с использованием методов высокотемпературной экстракции по изменению теплопроводности, высокотемпературной экстракции по поглощению в инфракрасно-абсорбционном диапазоне и инфракрасно-абсорбционного метода на газоанализаторах МЕТАВАК-АК и МЕТАВАК-СS.

Данные о примесном составе нитридов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Примесный состав нитрида

№ опыта	Массовая доля примесей, %					
	1 стадия КТС ¹⁾			2 стадия КТС		
	С	О	N	С	О	N
1	1,61	0,50	4,75	0,24 ²⁾	0,16	5,41
2	1,69	0,52	4,68	0,27 ²⁾	0,18	5,42
3	1,42	0,45	4,91	0,24 ³⁾	0,16	5,48
4	1,35	0,42	4,92	0,13 ⁴⁾	0,11	5,49
5	1,42	0,45	4,91	0,15 ⁴⁾	0,13	5,52

1) Продолжительность изотермической выдержки 10 ч.
2) Продолжительность изотермической выдержки 30 ч.
3) Продолжительность изотермической выдержки 33 ч.
4) Продолжительность изотермической выдержки 40 ч.

Согласно результатам анализа, полученный после первой стадии КТС нитрид содержал в среднем 4,83 % азота, 1,50 % углерода и 0,48 % кислорода. После второй стадии процесса КТС по результатам первых экспериментов получен нитрид, практически пригодный

для изготовления СНУП топлива: 5,44 % азота, 0,25 % углерода и 0,17 % кислорода. Согласно требованиям технических условий, на топливную таблетку для реактора БРЕСТ-ОД-300 ЯЕМК.506234.706.01 ТУ, в СНУП топливе массовые доли примеси углерода и кислорода

должны быть не более 0,15 % каждая, а массовая доля азота должна составлять (5,2-5,6) %. Полученный результат подтверждает изначальное предположение о возможности проведения процесса КТС нитрида с рециркуляцией технологического газа. Некоторое несоответствие изначальным полученным нитрида техническим требованиям, как можно

видеть по данным таблицы 1, удалось устранить за счёт увеличения продолжительности стадии его доочистки в среде газовой смеси азота и водорода (8 % об. H_2).

На основании полученных результатов проведена оценка фактических затрат азота, при эксплуатации лабораторной установки синтеза нитрида урана, представленная в таблице 2.

Таблица 2

Материальный баланс процесса КТС с рециклом азота

Расход N_2 на процесс КТС, л/цикл	Расход N_2 на образование нитрида, л/цикл	Возвратные потери (сдувка) N_2 , л/цикл	Интегральная производительность по нитриду, г/цикл
5	4,4	60	50

Указанные значения затрат азота на сдувку относятся к «технологическим оборотам» газа. Несмотря на то, что в данной работе этот газ сбрасывали в спецвентиляцию, при организации установки опытно-промышленного или полупромышленного масштаба сдувка газа, содержащего ценный высококонцентрированный ^{15}N , будет осуществляться в промежуточные ёмкости с тем, чтобы затем вновь вовлекать его в процесс синтеза.

В ходе выполнения настоящей работы подтверждена достаточная эффективность использованных методов регенерации рециркулируемого технологического газа.

Заключение

В настоящей работе рассмотрены некоторые технологические особенности и варианты изготовления изотопно-модифицированного по ^{15}N нитридного уран-плутониевого топлива, позволяющие экономить ценный высококонцентрированный ^{15}N .

Предложен и экспериментально подтверждён способ изготовления нитридного топлива с рециклом азота, который одновременно позволяет снизить потери азота в синтезе до 12% и при этом достигнуть близких к требуемым характеристик топливной композиции.

Список литературы

1. Семенов А.А., Лизунов А.В., Аникин А.С. Энергетические спектры сечения захвата нейтронов азотом различного изотопного состава. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2021. Вып. 5(111), С. 80-81
2. Тарасов В. Р., Лизунов А.В., Семенов А.А. и др.. Оценка перспектив использования смешанного нитридного топлива, обогащённого ^{15}N , в быстрых реакторах в замкнутом ядерном топливном цикле // Атомная энергия. – 2025. – Т. 138. – №. 4. – С. 190-194.
3. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. / Высокотемпературное ядерное топливо. Изд. 2-е – М.: Атомиздат, 1978, 432 с.
4. С.В. Алексеев, В.А. Зайцев / Нитридное топливо для ядерной энергетики – М., Техносфера, 2019, 240 с.
5. C. Ekberg, D. R. Costa, M. Hedberg, M. Jolkkonen / Nitride fuel for Gen IV nuclear power systems // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2018 – V.318, P. 1713–1725.
6. Grachev AF, Zabudko LM, Zvir EA, Zozulya DV, Ivanov YA, Kryukov FN, Mochalov YS, Skupov MV (2017) Development of innovative fast reactor nitride fuel in Russian Federation: State of-art (IAEA-CN245-062).
7. Imoto S., Stöcker H. J. Preparation of uranium mononitride by the reaction of uranium dioxide with carbon and nitrogen // Thermodynamics. Vol. II. Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids. – 1966.

8. Алексеев С., Зайцев В. *Нитридное топливо для ядерной энергетики: Москва: Техносфера, 2013 - 240с. + 8 с. цв. вкл.*
9. Bardelle P., Warin D. *Mechanism and kinetics of the uranium-plutonium mononitride synthesis // Journal of nuclear materials.* – 1992. – Т. 188. – P. 36-42.
10. Смирнов В.П., Павлов С.В., Иванов Д.В. и др. / *Установка карботермического синтеза нитридов для производства смешанного нитридного уран-плутониевого топлива // Атомная энергия – 2018 – Т. 125, В. 5, С.284–287.*
11. Muromura T., Tagawa H. *Formation of uranium mononitride by the reaction of uranium dioxide with carbon in ammonia and a mixture of hydrogen and nitrogen—I synthesis of high purity UN //Journal of Nuclear Materials.* – 1977. – Т. 71. – №. 1. – С. 65-72.
12. O'Sullivan S. *Novel oxides and nitrides in the nuclear fuel cycle: дис. – University of Sheffield, 2021.*
13. Iwasa T., Takano M., *Design and demonstration of the prototype nitrogen circulation refining system for nitride fuel fabrication (Contract research).* – Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki (Japan), 2021. – №. JAEA-Technology--2020-024.
14. Гадаскина И.Д., Лазарева Н.В. *Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей - 7-е изд. т.3 Л.: Химия 1976 стр. 551-554*
15. Takano M., Itoh A., et al. *Oxygen solubility in dysprosium mononitride prepared by carbothermic synthesis //Journal of alloys and compounds.* – 2001. – Т. 327. – №. 1-2. – С. 235-239.
16. ТУ 52000-35. *Диоксид (двуокись) урана с условной массовой долей изотопа урана-235 до 0,7 %. Технические условия. ОАО «МСЗ». 2010. – 23 с.*
17. ГОСТ 7885-86. *Углерод технический для производства резины. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов. 2002. – 23 с. 3*

Поступила в редакцию / Received 12.12.2025

Поступила после рецензирования / Revised 15.12.2025

Принята к публикации / Accepted 15.12.2025