

УДК 614.876

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

В.Л. Софронов, Е.Ю. Карташов

*Северский технологический институт – филиал Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск
vlsofronov@mephi.ru; kart.62@yandex.ru*

В.Ю. Селявский, Д.Г. Ходус

*АО «Сибирский химический комбинат», ГК «Росатом», Северск
shk@atomsib.ru; shk@atomsib.ru*

А.Г. Цовьянов, А.Е. Карев

*ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва
atsovyan@mail.ru; karev17@gmail.com*

В работе рассмотрена кинетика процесса взаимодействия порошков и аэрозолей нитридов урана и плутония с кислородом и влагой воздуха помещений по изготовлению смешанного нитридного уран плутониевого (СНУП) топлива, установлены типы образующихся при окислении химических соединений, а также приведена оценка типа химического соединения при ингаляции. Порошки для исследований отбирали на экспериментальном участке по изготовлению СНУП-топлива в процессе его работы. В результате проведенных исследований установлено, что реакционные свойства твердых частиц нитридов урана, плутония и их смесей зависят от многих факторов: размеров частиц; среды, в которой находятся частицы; влажности атмосферы; химического состава продуктов и многих других факторов. С помощью масс-спектрометрического и рентгеноструктурного анализов показано, что на поверхности частиц СНУП размерами 100-500 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами тетраоксида углерода, образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее окисление СНУП порошков. Частицы же СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также U_3O_8 . Результаты исследований типа соединения при ингаляции радиоактивных аэрозолей методом диализа в растворе Рингера показали, что относительное содержание в смеси химических соединений радионуклидов, принадлежащих к типу соединения при ингаляции М (медленно-растворимые соединения), составляет 76-86%.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, тетраоксид углерода, твердые микрочастицы, аэрозоли, тип соединения при ингаляции.

**STUDIES OF THE REACTION PROPERTIES OF MIXED NITRIDE URANIUM-
PLUTONIUM FUEL IN THE AIR ENVIRONMENT**

V.L. Sofronov, E.Yu. Kartashov

STI MEFPI

V.Yu. Selyavskiy, D.G. Hodus

Joint Stock Company «Siberian Chemical Combine»

A.G. Tsovyanov, A.E. Karev

SRC FMBC of FMBA, Moscow, Russia

The paper examines the kinetics of the interaction process between powders and aerosols of uranium and plutonium nitrides with oxygen and moisture in the air of production facilities for manufacturing dense mixed nitride fuel. It identifies the types of chemical compounds formed during oxidation and provides an assessment of the chemical compound type during inhalation. The powders for the research were collected from the experimental section of the SNUP (Mixed Nitride Fuel) production process during its operation. The conducted studies reveal that the reactive properties of solid particles of uranium, plutonium, and their mixtures depend on various factors, including particle size, the surrounding environment, atmospheric humidity, chemical composition of products, and other factors. Mass spectrometric and X-ray structural analyses demonstrate that stable and strong films of uranium and plutonium dioxides form on the surface of SNUP particles with sizes ranging from 100 to 500 μm , as well as on particles smaller than 10 μm , but isolated from the air atmosphere by carbon tetrachloride vapors. These films impede further oxidation of SNUP powders. On the other hand, SNUP particles with sizes smaller than 10 μm , not protected from the air atmosphere, undergo instantaneous oxidation to uranium and plutonium dioxides, as well as U_3O_8 . According to the results of the inhalation study on the type of compounds of radioactive aerosols using the dialysis method in Ringer's solution, it is shown that the relative content of the chemical compounds of radionuclides belonging to the type of slowly-soluble compounds (M type) is 76 - 86% in the compound mixture.

Keywords: mixed nitride uranium-plutonium fuel, MNUP, carbon tetrachloride, aerosol, lung absorption type.

Введение

Смешанный нитрид урана и плутония (СНУП) рассматривается в качестве перспективного топлива для реакторов на быстрых нейтронах [1]. Работа на экспериментальном участке по изготовлению СНУП-порошков связана с опасностью загрязнения радиоактивными веществами воздушной среды рабочей зоны, оборудования, полов, спецодежды и кожных покровов. К основным причинам, приводящим к загрязнению, относятся:

- дефекты камерных перчаток;
- россыпь радиоактивных веществ;
- проведение ремонтных и профилактических работ, связанных со вскрытием загрязненного оборудования;
- негерметичность боксов и др.

Свойства и поведение СНУП соединений при попадании в воздух рабочей зоны, при ингаляционном поступлении в организм, при контакте с кожей персонала на данный момент недостаточно изучены.

К основным физико-химическим характеристикам радиоактивных микрочастиц и аэрозолей, определяющих ожидаемую эффективную дозу внутреннего облучения при ингаляционном поступлении относятся: нуклидный состав, дисперсность, тип соединения при ингаляции.

Определение радионуклидного состава в зависимости от типа радионуклида и решаемых задач может проводиться с помощью гамма-спектрометрии, альфа-спектрометрии (с предварительной радиохимической пробоподготовкой), жидко-сцинтилляционной спектрометрии, а также масс-спектрометрии.

Исследование дисперсного состава радиоактивных аэрозолей, как правило, проводят с помощью импакторов. Работа данных устройств основана на принципе инерционного осаждения. Измеряя активность аэрозольных частиц, осажденных на подложках импактора, строят гистограммы распределения активности радионуклидов по аэродинамическим диаметрам (АД) и определяют параметры этого распределения – медианный по активности аэродинамический диаметр (АМАД) и стандартное геометрическое отклонение.

Определение типа соединения при ингаляции проводят методом диализа через мембранные фильтры в имитаторе легочной жидкости (например раствор Рингера) [2, 3], а при известном химическом составе аэрозольных частиц - в соответствии с приложением 3 к НРБ-99/2009 [4].

Целью работы являлось определение времени и кинетики процесса взаимодействия порошков нитридов урана и плутония с кислородом и влагой воздуха помещений по изготовлению плотного смешанного нитридного топлива и установление типа образующихся при окислении химических соединений, а также оценка типа химического соединения при ингаляции.

Уран образует три нитрида: мононитрид UN, полуторный нитрид U_2N_3 и динитрид UN_2 . Отмечено, что нитриды легко окисляются: на воздухе при 150-200 °С воспламеняются и сгорают с образованием UO_3 или U_3O_8 . Нитриды медленно окисляются концентрированной HNO_3 , не взаимодействуют с горячими или холодными HCl , H_2SO_4 , разлагаются расплавами щелочей [5, 6]. В тонкоизмельченном виде (размер частиц менее 10 мкм) UN пирофорен при комнатной температуре [7]. В работе [8] также отмечено, что порошок UN с частицами крупностью 2-12 мкм способен самопроизвольно возгораться на воздухе.

С азотом плутоний образует одно соединение – моонитрид PuN, который представляет собой черное хрупкое вещество. Порошкообразный PuN реагирует с кислородом при 200 °С и воспламеняется при 280-300 °С с образованием PuO₂. Во влажном O₂ скорость окисления увеличивается: в присутствии водяного пара 500 частей на миллион при 279 °С процесс протекает в 3 раза быстрее [9].

Смешанные нитриды состава (U_{0,7}Pu_{0,3})N, полученные горячим прессованием при температурах около 1500 °С, значительно более устойчивы, чем чистый PuN, при воздействии атмосферной влаги. Отмечено, что смешанный нитрид (U,Pu)N менее коррозионностоек, чем UN. Сопротивление коррозии уменьшается с увеличением содержания Pu [10].

Для нитрида плутония отмечено, что порошкообразный PuN с размером частиц 80 меш (около 180-190 мкм) при комнатной температуре легко окисляется на воздухе, полностью превращаясь в оксид через 1-3 суток. Свежеприготовленный тонкий порошок PuN с частицами крупностью 1 мкм самопроизвольно возгорается на воздухе.

Материалы и методы исследований

Для исследований использовали три образца СНУП топлива после операции карботермического синтеза: СНУП-1: измельченный в ступке порошок с размерами частиц менее 500 мкм; СНУП-2 и СНУП-3: измельченный в аппарате вихревого слоя (АВС) порошок с размерами частиц менее 10 мкм. Причем пробу СНУП-2 хранили в среде жидкого тетраоксида углерода (CCl₄). Выбор тетраоксида углерода для пробы СНУП-2 обусловлен тем, что плотность его паров при испарении в 5,5 раза выше плотности воздуха, что обеспечивает изоляцию проб от контакта с воздухом.

Для исследований из каждой пробы СНУП отбирали в бюксы и взвешивали по 2 пробы порошков в количестве по 5,0 г. Первая проба – для проведения рентгеноструктурного анализа; вторая проба – для исследований морфологии частиц порошков.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD-7000». Исследования морфологии частиц порошков и элементного состава азота и кислорода в зависимости от времени проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta Inspect S с энергодисперсионным детектором EDAX. Анализ по определению массовой доли азота и кислорода проводили на анализаторе LECO; измерение содержания урана и плутония – на масс-спектрометре «TRITON+»; через 2, 6, 24, 48 и 96 часов проводили повторный анализ. Оценку типа соединения при ингаляции проводили методом диализа через мембранные фильтры в имитаторе легочной жидкости.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый и структурный анализ. Целью исследования являлось определение изменения фазового и структурного состава различных образцов СНУП топлива в процессе их хранения. Дифрактометр рентгеновский «Shimadzu XRD-7000» предназначен для измерения угловой зависимости интенсивности отражённого от вещества излучения для последующего вычисления значений параметров кристаллической решетки и оценки качественного фазового состава с использованием баз кристаллографических данных [11, 12].

Подготовку проб для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили в следующем порядке: пробы №1 (СНУП-1), №2 (СНУП-2), находящиеся в герметичной таре, загружали в защитный бокс с воздушной атмосферой разряжением 20 мм вод. ст. и производили вскрытие тары. Для исключения окисления СНУП-порошка пробы заливали CCl_4 и производили загрузку порошка в кювету для РСА, после чего кювету с пробой устанавливали в держатель дифрактометра. После испарения CCl_4 производили съёмку рентгенограмм. Через определенные промежутки времени производили повторные съёмки без извлечения анализируемой пробы из защитного бокса дифрактометра.

Методика проведения работы: съёмку рентгенограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $K\alpha$ излучения меди, которое представляет собой дублет α_1 - α_2 с длинами волн 1,54051 Å и 1,54433 Å. Скорость съёмки устанавливали $1^\circ 2\Theta/\text{мин}$ и проводили в углах от 10° до $80^\circ 2\Theta$ для определения фазового состава. Для обработки рентгенограмм использовали программы Crystallographica с картотекой PDF-2 – для анализа фазового состава и пакет прикладных программ PDWin – для определения положения и интенсивностей дифракционных $K\alpha_1$ пиков. При проведении съёмки рентгенограмм фактическая погрешность составляла $0,02...0,01^\circ 2\Theta$, которую определяли с помощью эталона, в качестве которого использовали порошок кремния.

РСА пробы №1 проводили от исходного состояния и после хранения в течение 2, 6, 24 и 96 часов. На рентгенограммах от исходного состояния (рис. 1, а) и хранения в течение 24 ч (рис. 1, б) наблюдались интенсивные дифракционные пики от гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки $(U, Pu)N$, также отмечено наличие дифракционного пика слабой интенсивности, положение которого соответствует линии (111) UO_2 . После хранения в течение 96 ч на рентгенограмме отмечен значительный рост дифракционных пиков, принадлежащих UO_2 (рис. 1, в).

На рентгенограммах пробы №2, снятых от исходного состояния и после хранения в течение 2 часов, присутствовали интенсивные дифракционные пики от ГЦК решетки $(U, Pu)N$. Дополнительно наблюдаются дифракционные пики слабой интенсивности, которые можно отнести к линиям (111) UO_2 и (200) U_2N_3 (рис. 2, а, б).

Анализ рентгенограммы пробы №2 после хранения в течение 96 ч показывает, что помимо интенсивных дифракционных отражений, принадлежащих $(U, Pu)N$, присутствуют пики UO_2 , интенсивность которых значительно возросла (рис. 2, в).

На рис. 2, г показана зависимость интенсивности дифракционных отражений UO_2 от времени выдержки порошка пробы №2. Из рисунка видно, что интенсивность дифракционных отражений UO_2 в пробе ШУП-2 за 96 часов возросла в 10 раз.

При подготовке порошка пробы №3 (ШУП-3) (без использования CCl_4) произошло интенсивное окисление. РСА показал, что продуктами этого процесса явилась смесь диоксидов урана и плутония $(U, Pu)O_2$, а также U_3O_8 (рис. 1, г).

Микрорентгеноспектральный анализ. Целью исследования являлось определение микроструктуры и химического состава различных образцов ШУП в процессе их хранения. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на РЭМ Quanta Inspect S с энергодисперсионным детектором EDAX [13]. Получение и обработку данных МРСА проводили с помощью специализированного прикладного и лицензированного программного обеспечения. Пробы для анализа на электронном микроскопе подготавливали от соответствующих порошков, которые использовали для РСА. Для подготовки проб порошок наносили на чистую полированную поверхность, после чего порошок переносили на поверхность проводящего углеродного скотча, заранее приклеенного к переносному столику. Далее столик устанавливали в камеру электронного микроскопа. Условия проведения анализа:

- разгонное напряжение пучка электронов – 20 кВ;
- остаточное давление в камере электронного микроскопа – $2 \dots 3 \cdot 10^{-3}$ Па.

После проведения анализа столик с пробой извлекали из камеры электронного микроскопа и оставляли в защитном боксе для последующего изучения через заданные промежутки времени.

Морфология частиц порошка от проб №№1, 2 и 3 при различных увеличениях представлена на рис. 3, из чего следует, что основная масса порошка пробы №1 представлена частицами размером от 100 до 500 мкм, и в небольшом количестве наблюдаются частицы размером от 5 до 100 мкм (рис 3, а.). При большем увеличении видно, что на поверхности крупных частиц находятся фрагменты размером менее 5 мкм (рис. 3, б).

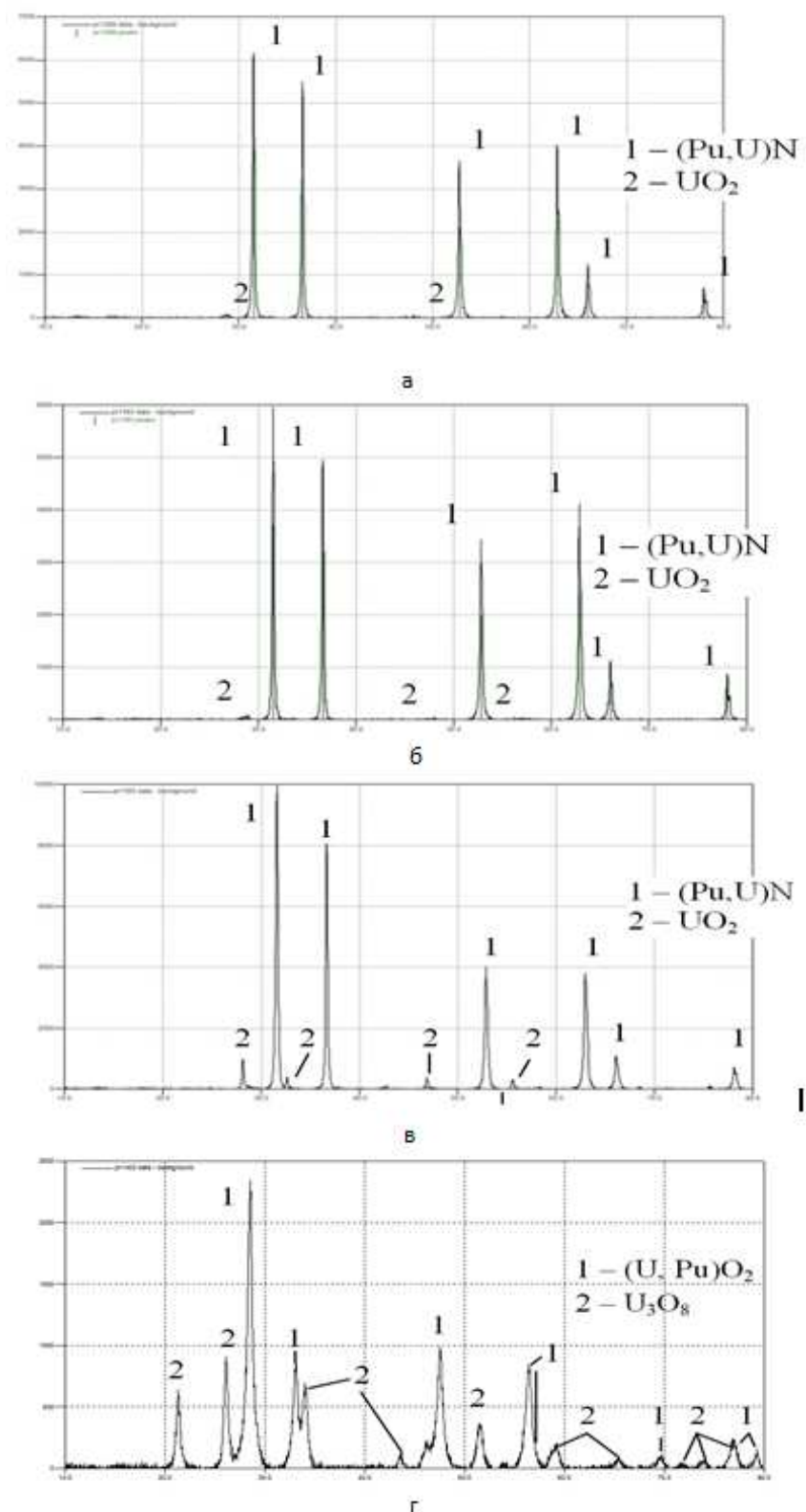


Рис. 1. Рентгенограмма частиц порошка пробы №1 (а-в) и пробы №3 (г): а, г – исходное состояние; б – после выдержки в течение 24 ч.; в – 96 ч

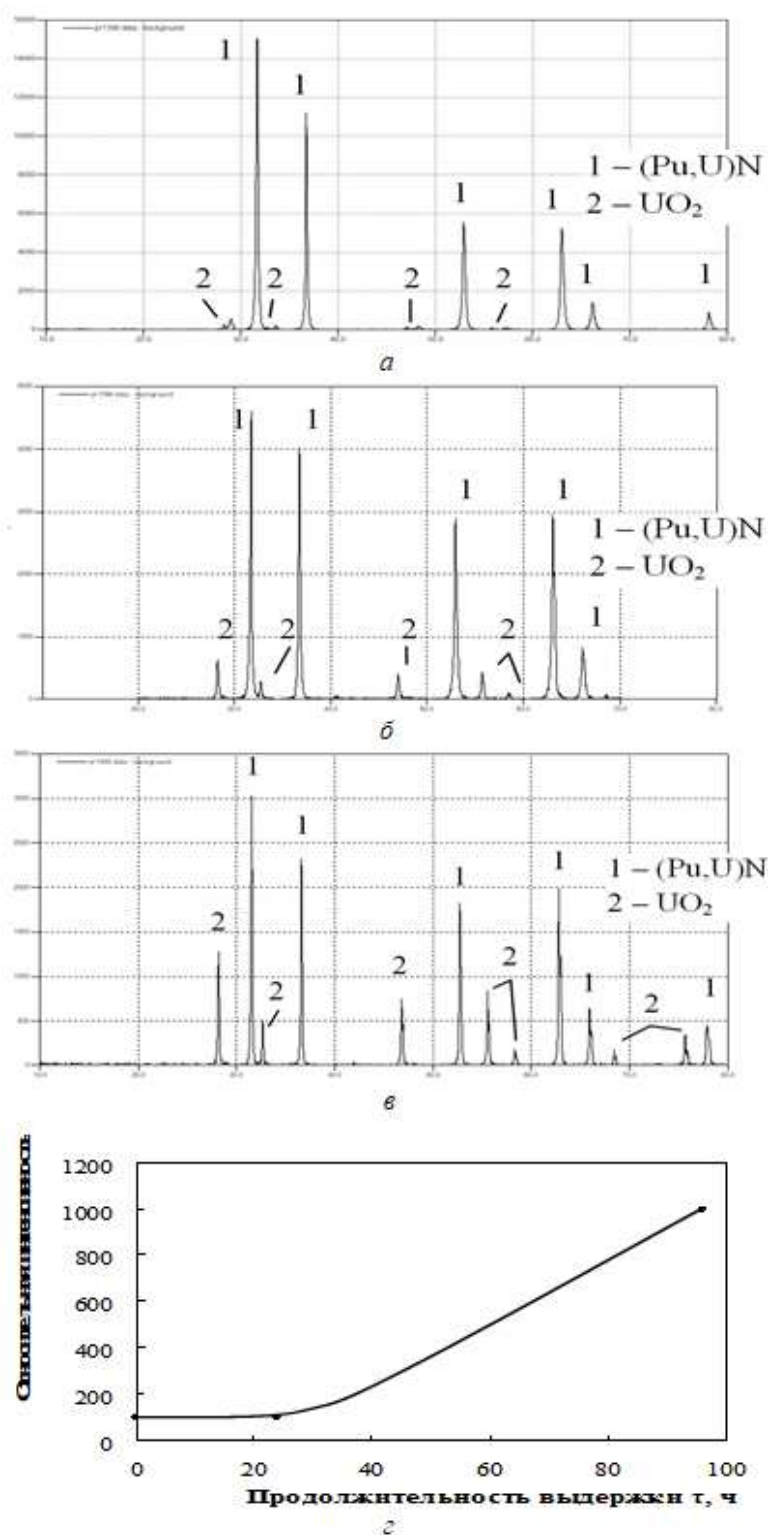


Рис. 2. Рентгенограмма частиц порошка пробы №2 (а-в) и зависимость интенсивности дифракционных отражений UO₂ от времени (г):

а – исходное состояние; б – после выдержки в течение 2 ч.; в – 96 ч.

Частицы порошка проб №№2, 3 имеют размер от 3 до 7 мкм, также присутствуют частицы размерами менее 3 мкм (рис. 3, в-г).

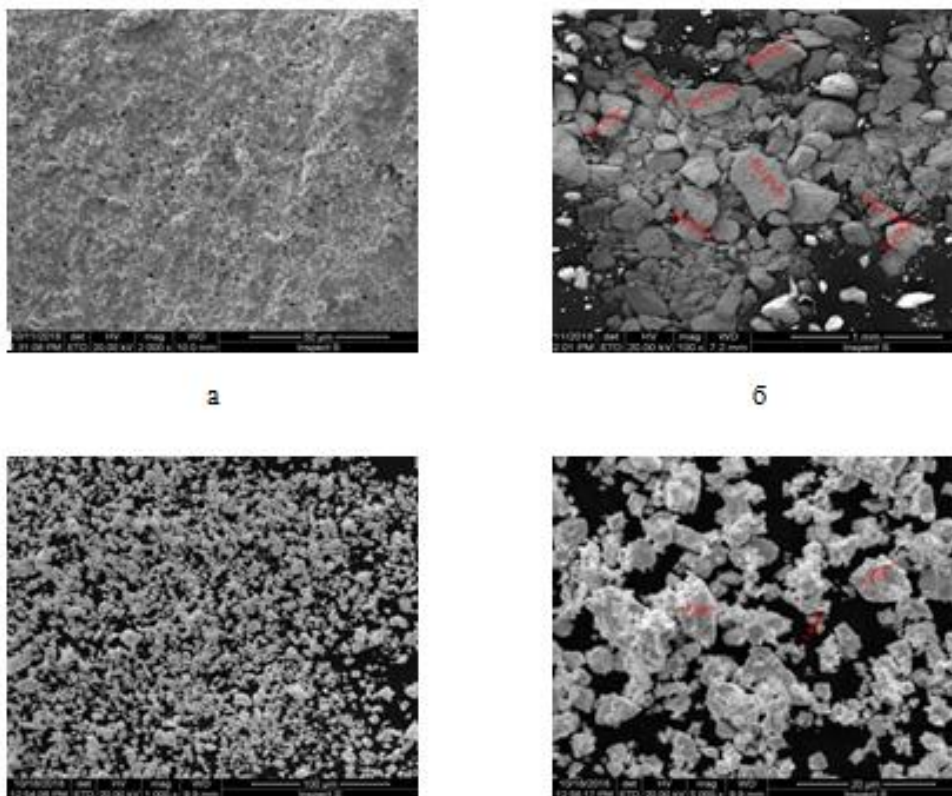


Рис. 3. Морфология частиц порошка проб: а – пробы № 1, увеличение 100 х; б – увеличение 2000 х; в – пробе №2, №3: увеличение 1000 х; г – увеличение 5000 х

МРСА от порошка пробы №1 проводили от исходного состояния после хранения в течение 2, 6, 24, 96 и 192 часов. Динамика окисления порошка пробы №1 наблюдалась на частицах размером менее 5 мкм, расположенных на поверхности значительно более крупной частицы (не менее 100 мкм). Результаты картирования поверхности исходного материала представлены на рис. 4,(а-д). После его хранения в течение 24 ч обнаружены незначительные изменения по наличию кислорода (рис. 4, е), а после хранения материала СНУП в течение 96 и 192 ч картирование в характеристическом излучении кислорода показало наличие крупных окисленных частиц (рис. 4, ж-з).

МРСА от порошка пробы №2 не удалось провести, так как в состав клеящей основы углеродного проводящего скотча входит кислород, интенсивность характеристического излучения которого перекрывает интенсивность излучения кислорода, находящегося на микроразмерных частицах порошка.

В ходе подготовки порошка пробы №3 для МРСА произошло полное окисление нитридов урана и плутония до их диоксидов и октаоксида триурана.

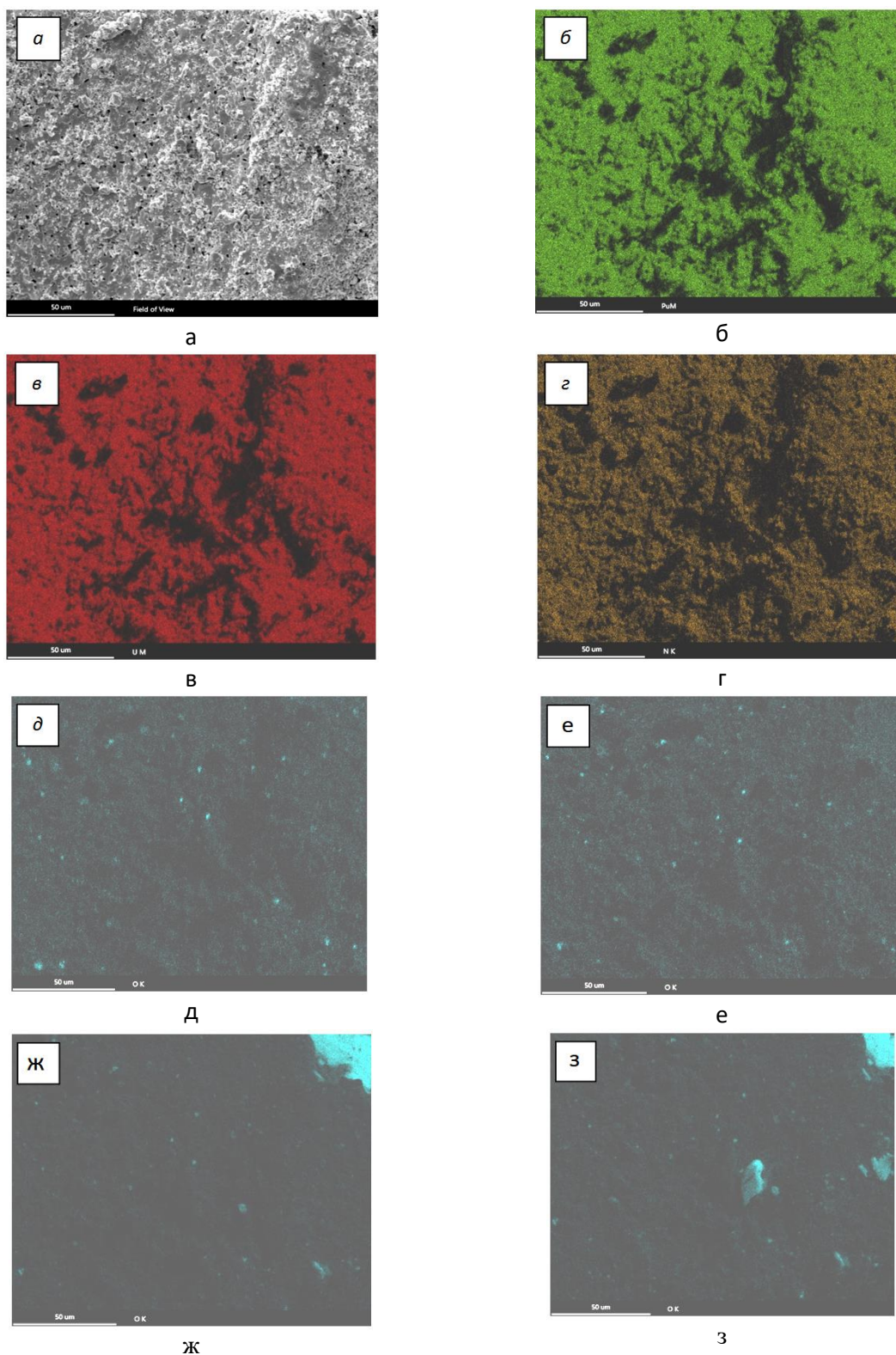


Рис. 4. Картирование поверхности частиц пробы №1: а – исследуемая поверхность; б – характеристическое излучение Pu; в – характеристическое излучение U; г – характеристическое излучение N; д – характеристическое излучение O; е - после хранения в течение 24 ч; ж – 96 ч.; з – 192 ч

Масс-спектрометрический анализ. Анализы по определению массовой доли азота и кислорода в пробах проводили на анализаторе LECO [14], по определению содержания урана и плутония – на масс-спектрометре «TRITON+». Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты исследований массовой доли азота и кислорода в пробах

| Продолжительность выдержки пробы, час | Проба №1 (СНУП-1), % мас. | | Проба №2 (СНУП-2), % мас. | | Проба №3 (СНУП-3), % мас. | |
|---------------------------------------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|
| | Азот | Кислород | Азот | Кислород | Азот | Кислород |
| 0 | 5,6±0,6 | 0,03 | 5,6±0,6 | 0,03 | 0 | 13,9 |
| 2 | 5,5±0,6 | 0,04 | 5,6±0,6 | 0,11 | 0 | 13,8 |
| 6 | 5,5±0,6 | 0,05 | 5,5±0,6 | 0,17 | - | - |
| 24 | 5,4±0,6 | 0,06 | 5,4±0,6 | 0,30 | - | - |
| 48 | 5,4±0,6 | 0,07 | 5,3±0,6 | 0,37 | - | - |
| 96 | 5,3±0,6 | 0,09 | 4,8±0,5 | 0,37 | 0 | 14,0 |

Таблица 2

Результаты исследований массовой доли урана и плутония в пробах

| Продолжительность выдержки пробы, час | Проба №1 (СНУП-1), % мас. | | Проба №2 (СНУП-2), % мас. | | Проба №3 (СНУП-3), % мас. | |
|---------------------------------------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|
| | Уран | Плутоний | Уран | Плутоний | Уран | Плутоний |
| 0 | 82,5 | 13,68 | 82,7 | 13,69 | 74,7 | 12,44 |
| 2 | 82,2 | 13,64 | 82,4 | 13,64 | | |
| 6 | 80,1 | 13,30 | 82,4 | 13,60 | | |
| 24 | 81,9 | 13,47 | 81,9 | 13,46 | | |
| 48 | 81,9 | 13,56 | 82,0 | 13,54 | | |
| 96 | 81,9 | 13,49 | 81,7 | 13,51 | | |

Примечание. Абсолютная погрешность при определении урана составляет ($\pm 0,7\%$), а плутония ($\pm 0,16\%$).

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что первая проба (СНУП-1) с размерами частиц 100-500 мкм практически не окисляется, и за 96 часов содержание кислорода достигает только значения 0,09%, т.е. содержание кислорода находится в пределах погрешности измерений.

Проба №2, состоящая из частиц менее 10 мкм, но изолированная от атмосферы воздуха парами тетраоксида углерода, вначале окисляется с большей скоростью и за 48 часов выходит на плато. Видимо, в первом и втором случаях на поверхности частиц образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее их окисление.

Проба №3 моментально и полностью окислилась в ходе подготовки порошка к анализу. Частицы СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также U_3O_8 .

Результаты анализов доказывают, что на поверхности частиц СНУП размерами более 100 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами тетрахлорида углерода, образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее их окисление. Результаты анализов полностью согласуются с данными рентгеноструктурных исследований.

Результаты исследования типа соединения при ингаляции

Тип соединения при ингаляции (оксидов или СНУП) – характеристика дисперсной фазы радиоактивного аэрозоля в классификации по скорости перехода радионуклида из легких в кровь, установленной в дозиметрической модели органов дыхания МКРЗ [15]:

- тип «М» (медленно растворимые соединения): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, наблюдается компонента активности радионуклида, поступающая в кровь со скоростью $0,0001 \text{ сут}^{-1}$;
- тип «П» (соединения, растворимые с промежуточной скоростью): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, основная активность радионуклида поступает в кровь со скоростью $0,005 \text{ сут}^{-1}$;
- тип «Б» (быстрорастворимые соединения): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, основная активность радионуклида поступает в кровь со скоростью 100 сут^{-1} .

В работе [16] процессы абсорбции и механического перемещения аэрозольных частиц рассматриваются отдельно. С учетом этого возможно применить способ соотнесения исследуемого вещества к одному из трех типов химического соединения при ингаляции. Для этой цели допустимо использование упрощенной методики *in vitro* [17]. В этом случае оценивается скорость диализа радиоактивных аэрозолей в модельной среде. Данный метод заключается в периодическом измерении доли исследуемого вещества, перешедшего в имитатор легочной жидкости (ИЛЖ) через мембрану.

В ходе анализа пробу с исследуемым аэрозолем (вырезанная из фильтра АФА-РСП-20 окружность диаметром ~20 мм) помещали в ячейку, образованную двумя тефлоновыми кольцами и двумя мембранами, пропускающими только объекты молекулярных размеров. В данной работе применяли мембранные фильтры Владипор марки МФАС-МА-2 с диаметром пор 0,25 мкм. Данная ячейка помещается в ИЛЖ (раствор Рингера) объемом 100 мл.

Для имитации температуры человеческого тела (37 °С) стаканы с диализными ячейками устанавливали в климатическую камеру Binder KBF 115. Динамику перехода

радионуклидов из аэрозольных фильтров в раствор изучали в течение 180 суток, с заданной периодичностью заменяя ИЛЖ (например, 0,125, 1, 2, 7, 15, 30, 60, 90, 140, 180 суток). Растворы упаривали до 20 мл.

Суммарную активность альфа-излучающих р/н, содержащихся в диализате, в настоящей работе измеряли на жидко-сцинтилляционном спектрометре Quantulus 1220. По результатам измерений рассчитывали суммарную долю активности, перешедшую в ИЛЖ, в зависимости от времени, прошедшего с начала эксперимента [18].

Критерии отнесения исследуемого вещества к одному из типов при ингаляции в схематическом виде представлены на рис. 5.

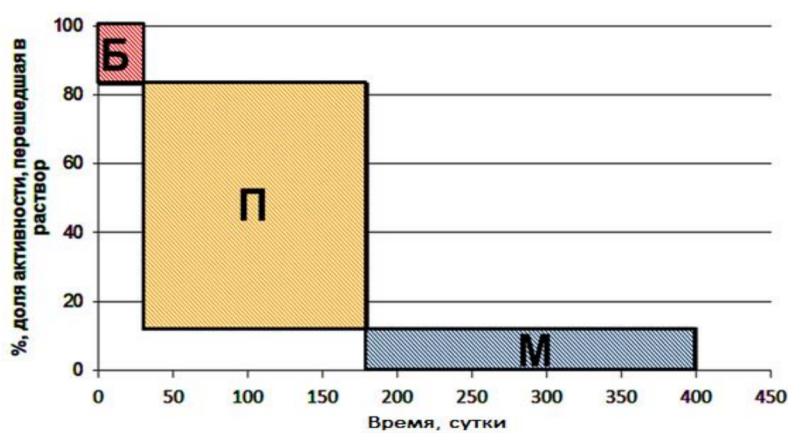


Рис. 5. Критерии отнесения вещества к одному из типов соединения при ингаляции

Для обработки результатов измерений использовали следующее аппроксимирующее уравнение:

$$Q = 1 - A/A_0 = 1 - (a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t}),$$

где Q – доля активности фильтра, перешедшая в раствор в момент времени t ;

A_0 – исходная активность фильтра;

A_t – активность фильтра в момент времени t ;

a_1, a_2, a_3 – коэффициенты, определяющие долевой состав фракций с разной скоростью перехода в раствор (Б, П, М);

k_1, k_2, k_3 – коэффициенты, определяющие скорости диализа вещества, сут⁻¹.

Динамика растворимости альфа-излучающих радионуклидов в ИЛЖ для проб аэрозолей, отобранных на экспериментальном участке изготовления СНУП-топлива, представлена на рис. 6. Характеристики растворения проб, полученные в результате аппроксимации экспериментальных точек методом покоординатного спуска, приведены в табл. 3.

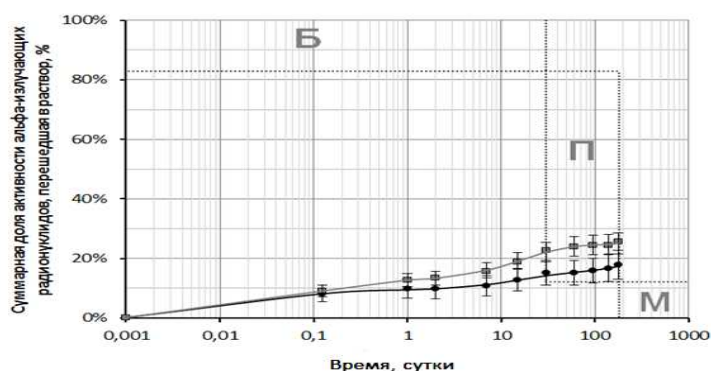


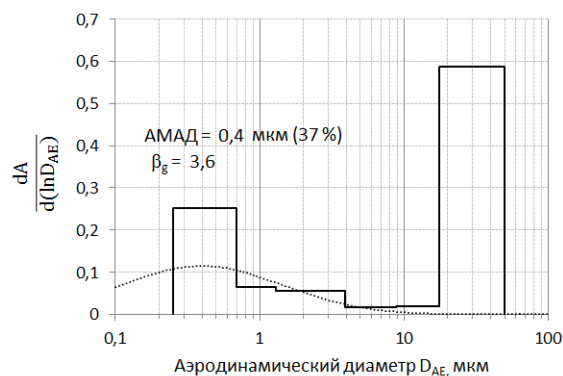
Рис. 6. Кинетика диализа проб аэрозолей в ИЛЖ на участке производства СНУП-топлива

Таблица 3

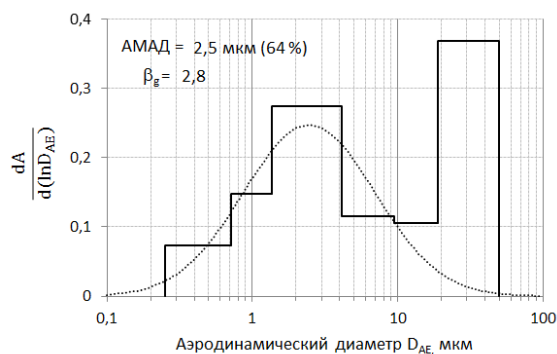
Характеристики растворения проб радиоактивных аэрозолей на экспериментальном участке производства СНУП топлива

| Зона | Доля фракций по растворимости | | | Скорости растворения | | |
|-----------|-------------------------------|-----|-----|----------------------|-------|----------------------|
| | Б | П | М | k_1 | k_2 | k_3 |
| Опер.зона | 9% | 5% | 86% | 17,82 | 0,067 | $1,99 \cdot 10^{-4}$ |
| Ремзона | 12% | 12% | 76% | 11,12 | 0,058 | $7,43 \cdot 10^{-5}$ |

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что в операторской и ремонтной зонах опытного участка преобладают медленнорастворимые соединения оксидов урана и плутония с вкладом 76-86%. Наличие быстрорастворимых соединений (9-12%) может быть обусловлено присутствием ультрадисперсной фракции радиоактивных аэрозолей. Гистограммы распределения активности радионуклидов по аэродинамическим диаметрам (АД) и параметры этого распределения – медианный по активности аэродинамический диаметр (АМАД) и стандартное геометрическое отклонение – в разные дни у электропечи синтеза и спекания (участок производства СНУП-топлива) представлены на рис. 7.



а) 29.09 – 4.10.2021



б) 4 – 5.10.2021

Рис. 7. Примеры распределений активности ^{239}Pu по АД аэрозольных частиц в разные дни (АИП-2) у электропечи синтеза (а), спекания (б, участок производства СНУП-топлива)

Выводы

1. Для исследований реакционных свойств СНУП топлива в воздушной среде были подготовлены:

– измельченный в ступке после операции карботермического синтеза смешанный нитридный порошок (СНУП-1) с размерами частиц 100-500 мкм;

– измельченный в аппарате вихревого слоя (АВС-150) после операции карботермического синтеза смешанный нитридный порошок (СНУП-2), помещенный в жидкий CCl_4 , и порошок СНУП-3 (без CCl_4) с размерами частиц менее 10 мкм. Выбор жидкого CCl_4 обусловлен тем, что плотность его паров при испарении в 5,5 раза выше плотности воздуха, что предотвращает контакт проб порошков с воздухом в процессе подготовки пробы.

2. В результате рентгеноструктурного анализа порошков проб №1 и №2 на рентгенограммах от исходного состояния и хранения в течение 2-24 ч наблюдались интенсивные дифракционные пики от ГЦК решетки (U, Pu)N, отмечено наличие дифракционных пиков слабой интенсивности, соответствующих линиям UO_2 . На рентгенограммах после хранения в течение 96 ч интенсивности пиков UO_2 возросли в 10 раз. В ходе подготовки порошка пробы №3 для РСА произошло интенсивное окисление образца; продуктами этого процесса явились смесь диоксидов урана и плутония (U, Pu) O_2 , а также U_3O_8 .

3. Микрорентгеноспектральный анализ: результаты картирования поверхности частиц порошка пробы №1 от исходного состояния и хранения в течение 2-24 ч показали незначительные изменения по наличию кислорода, а после хранения материала в течение 96 и 192 ч показали наличие крупных окисленных частиц. МРСА от порошка пробы №2 не удалось провести, так как в состав клеящей основы углеродного проводящего скотча входит кислород, интенсивность характеристического излучения которого перекрывает интенсивность излучения кислорода, находящегося на микроразмерных частицах порошка. В ходе подготовки порошка пробы №3 для МРСА произошло его полное окисление.

4. Анализы по определению массовой доли азота и кислорода в пробах проводили на анализаторе LECO, определение содержания урана и плутония – на масс-спектрометре «TRITON+». Результаты анализов показывают, что на поверхности частиц СНУП размерами 100-500 мкм, а также частиц менее 10 мкм, но изолированных от атмосферы воздуха парами CCl_4 , образуется устойчивая прочная пленка из диоксидов урана и плутония, которая тормозит дальнейшее окисление СНУП порошков. Частицы СНУП порошка размерами менее 10 мкм, не защищенные от атмосферы воздуха, моментально окисляются до диоксидов урана и плутония, а также U_3O_8 . Результаты анализов по определению азота, кислорода, урана и плутония в пробах СНУП-1, 2 и 3 полностью согласуются с данными рентгеноструктурных исследований этих веществ.

5. По результатам исследований типа соединения при ингаляции радиоактивных аэрозолей методом диализа в растворе Рингера относительное содержание в смеси химических соединений радионуклидов, принадлежащих к типу соединения при ингаляции М (медленнорастворимые соединения – оксиды металлов), составило 76-86%.

6. Результаты проведенных исследований показывают, что реакционные свойства твердых частиц нитридов урана, плутония и их смесей зависят от многих факторов: размеров частиц; среды, в которой находятся частицы; влажности атмосферы; химического состава продуктов и многих других факторов.

Список литературы

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. *Нитридное топливо для ядерной энергетики*: Москва: Техносфера, 2013. – 240 с.
2. Хохряков В.В., Лагунова Н.Ю., Сырко С.А., Румянцева Е.Ю. *Исследование влияния дисперсного состава промышленных аэрозолей плутония на кинетику его диализа*, Бюллетень сибирской медицины, №2, 2005. С. 99-104.
3. Одинцов А.А., Огородников Б.И. *Растворимость радиоактивных аэрозолей объекта «Укрытие» в имитаторе легочной жидкости (Препринт 08-2)*. – Чернобыль, 2008. – 16 с.
4. *Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)*. СП 2.6.1.2523-09. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. – 100 с.
5. Жерин И.И. *Химия тория, урана, плутония: учебное пособие / Жерин И.И., Амелина Г.Н.* – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147 с.
6. Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. *Химическая энциклопедия. Т. 5.* – М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. – 783 с.
7. Вазюцук А.И., Гриб К.П., Ковтуж А.М. *Нитрид урана (состояние технологических разработок). Аналитический обзор.* – ХФТИ АН УССР, ХФТИ, Харьков, 1980. – 30 с.
8. *Высокотемпературное ядерное топливо // под ред. Р.Б. Котельникова.* – М.: Атомиздат, 1978. – 432 с.
9. Morss L.R., Eldstein N.M., Fuger J. (eds.) *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements. Vol. 1-6, 4th ed.* – Springer, 2010. – 4521 p.
10. Rama Rao G.A. et al. *Oxidation and hydrolysis kinetic studies on UN.* – *Journal of Nuclear Materials*, 185, 1991. – P. 231-241.
11. *Свидетельство об утверждении типа средства измерений «Дифрактометр рентгеновский «Shimadzu XRD-7000»*, 7 с.
12. Лиопо В.А. *Рентгеновская дифрактометрия: Учебное пособие / В.А. Лиопо, В.В. Война.* – Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.
13. *Руководство по эксплуатации «Сканирующий электронный микроскоп «Quanta Inspect S»*, 56 с.
14. <http://imet-skr.ru/oborudovanie/leco-tc-600/> Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, LECO TC-600.

15. МУ 2.6.1.065-2014 Дозиметрический контроль профессионального внутреннего облучения. Общие требования.
16. ICRP. Occupational Intakes of Radionuclides: Part 5, Inhalation Dose Coefficients. ICRP Publication 151. Annals of the ICRP, Vol. 51, №1-2, 2022. Elsevier Science Ltd., Oxford.
17. ICRP Human alimentary tract model for radiological protection. ICRP Publication 100. Annals of the ICRP, Vol.36, № 1-2, 2006, Pergamon, Oxford, 300 p.
18. Пат. RU 2239815 «Каскадный импактор» от 10.11.2004/ Цовьянов А.Г., Бадьин В.И., Молоканов А.А., Припачкин Д.А., Ризин А.И., Фертман Д.Е.