

Термодинамический анализ карботермического синтеза (U, Pu)N

© И. В. Пешкичев^{*a}, А. А. Бочкарёва^a, В. Ф. Куропатенко^{a,b}, И. Р. Макеева^{a,b}, О. В. Шульц^a

^a Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. акад. Е. И. Забабахина, 456770, Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, д. 13; *e-mail: i.v.peshkichev@vniitf.ru

^b Южно-Уральский государственный университет, 454080, Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Получена 27.08.2018, после доработки 26.11.2018, принята к публикации 28.11.2018

УДК 544.344

Для исследования и оценки поведения физико-химической системы, характерной для карботермического синтеза мононитридов урана и плутония, проведена работа по термодинамическому моделированию. С использованием программ HSC Chemistry 7.1 и TeDy рассчитаны химически равновесные составы системы для различных температур, давлений и количества азота в системе. Для ряда возможных реакций рассчитано изменение энергии Гиббса. На основе полученных значений изменения энергии Гиббса вычислены константы равновесия химических реакций. По полученным величинам констант равновесия и их зависимости от температуры проведена термодинамическая оценка реакций.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, химическое равновесие, TeDy, карботермический синтез, HSC Chemistry 7.1, нитридное ядерное топливо.

DOI: 10.1134/S0033831119050046

Смешанное нитридное уран-плутониевое ядерное топливо выбрано в России в качестве перспективного для реакторов на быстрых нейтронах [1]. Интерес к данному виду топлива объясняется его свойствами. Нитридное топливо обладает хорошей теплопроводностью, радиационной стойкостью и относительно высокой плотностью, что позволяет повысить линейную и удельную мощности, снимаемые с твэлов.

В рамках проектного направления «Прорыв» отрабатывается технология получения мононитридов урана и плутония из оксидов карботермическим синтезом [1, 2], который представляет собой высокотемпературную обработку смеси порошков оксидов урана и плутония с графитом в потоке азота. Детальный механизм химической реакции карботермического синтеза недостаточно изучен. В связи с этим целесообразно проведение термодинамического моделирования для исследования и оценки поведения физико-химической системы, характерной для карботермического синтеза, на основе данных о химически равновесных составах. Анализ результатов термодинамического моделирования позволяет определять направления экспериментальных и теоретических исследований по изучению механизма и кинетики процесса.

Расчет термодинамически равновесных составов системы

Для расчета термодинамически равновесных химических составов системы использовался программный продукт HSC Chemistry 7.1 [3]. Расчет зависимости термодинамически равновесного состава системы от температуры проводился в следующей постановке:

– список веществ, входящих в систему и в базу данных программы: $\text{CCN}_{(\text{r})}$, $\text{CH}_{4(\text{r})}$, $\text{CN}_{(\text{r})}$, $\text{C}_2\text{N}_{2(\text{r})}$, $\text{CNN}_{(\text{r})}$, $\text{CO}_{(\text{r})}$, $\text{H}_{2(\text{r})}$, $\text{HCN}_{(\text{r})}$, $\text{N}_{2(\text{r})}$, $\text{NCN}_{(\text{r})}$, $\text{NH}_{3(\text{r})}$, $\text{Pu}_{(\text{r})}$, $\text{PuO}_{(\text{r})}$, $\text{PuO}_{2(\text{r})}$, $\text{U}_{(\text{r})}$, $\text{UO}_{(\text{r})}$, $\text{UO}_{2(\text{r})}$, $\text{UO}_{3(\text{r})}$, PuO_2 , UO , U_3O_8 , UO_2 , PuN , UN , $\text{UN}_{1.5}$, $\text{UN}_{1.51}$, $\text{UN}_{1.55}$, $\text{UN}_{1.59}$, $\text{UN}_{1.69}$, $\text{UN}_{1.73}$, UN_2 , U_2N_3 , PuC , PuC_2 , Pu_2C_3 , UC , U_2C_3 , C , Pu , PuH_2 , UH_3 ;

– соотношение исходных веществ: С 2 моля, UO_2 0.8 моля, PuO_2 0.2 моля, N_2 + 8% $\text{H}_{2(\text{r})}$ 2 моля;

– интервал температур от 1300 до 2000°C;

– давление 1 атм.

Результат расчета в виде зависимости равновесного количества вещества от температуры представлен на рис. 1.

Анализ результатов расчета показывает, что при температурах выше 1300°C равновесие начинает смещаться в сторону продуктов карботермического синтеза, а при 1850°C в равновесном составе системы остаются только продукты реакции синтеза мононитридов.

В присутствии водорода возможно образование синильной кислоты (рис. 2), способной ускорить синтез за счет появления дополнительного механизма транспорта углерода к реакционной поверхности. Также наблюдается тенденция к металлизации Pu и U при температурах выше 1400 и 1600°C соответственно.

При температурах выше 1400°C возможно образование дициана (рис. 3), способного обеспечивать дополнительный механизм транспорта углерода, как и в случае с образованием синильной кислоты.

Понижение давления в системе также смещает

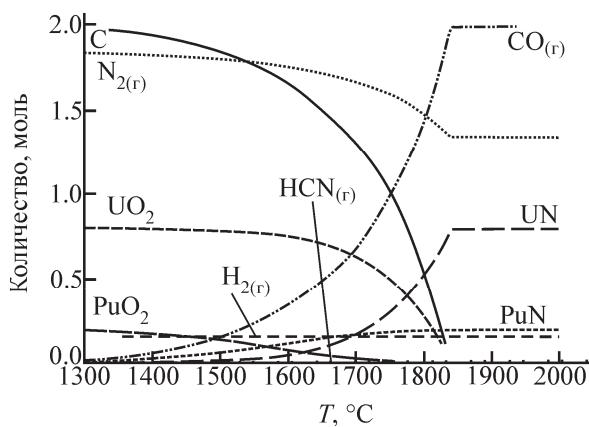


Рис. 1. Равновесный состав системы в диапазоне температур 1300–2000°C.

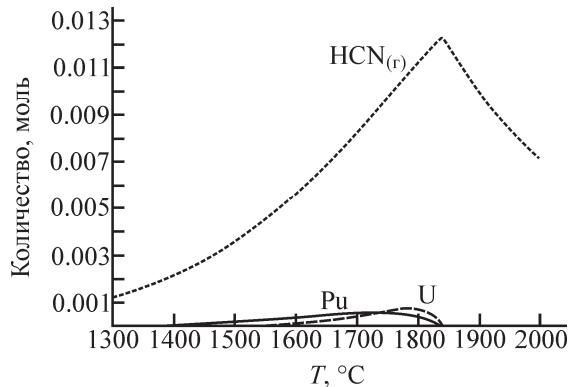


Рис. 2. Зависимость количества $\text{HCN}_{(r)}$ от температуры.

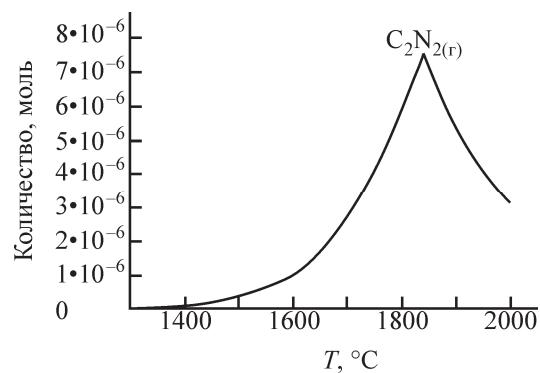


Рис. 3. Зависимость количества $(\text{CN})_{2(r)}$ от температуры.

равновесие в сторону образования мононитридов урана и плутония (рис. 4). Зависимость равновесного состава системы от давления построена для диапазона давлений 0.01–2 атм и температуры изотермической выдержки процесса 1750°C. Вещественный состав системы такой же, как и в первой задаче.

Влияние увеличения концентрации азота в системе можно наблюдать на графике зависимости равновесного состава системы от количества азота (рис. 5). Зависимость построена для температуры изотермической выдержки процесса 1750°C.

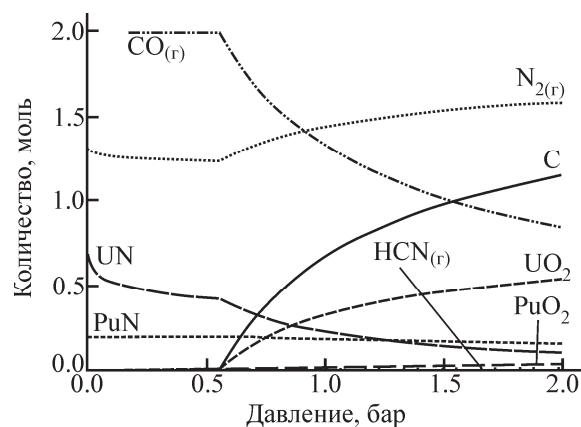


Рис. 4. Равновесный состав системы в диапазоне давлений 0.01–2 атм.

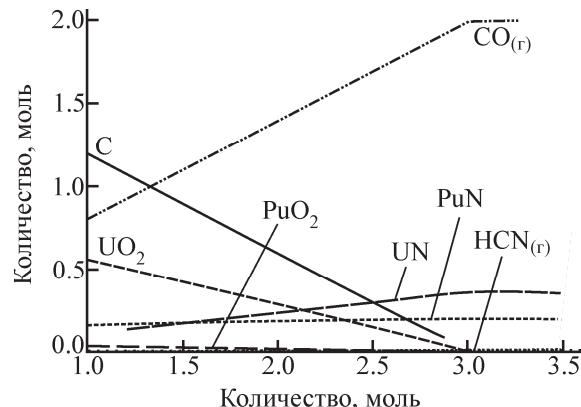
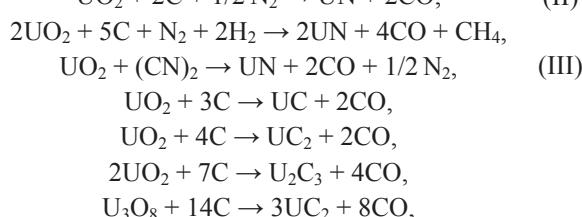
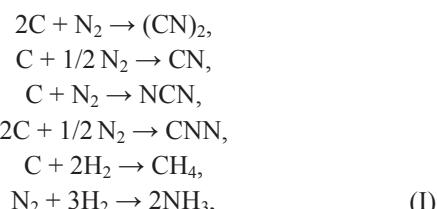
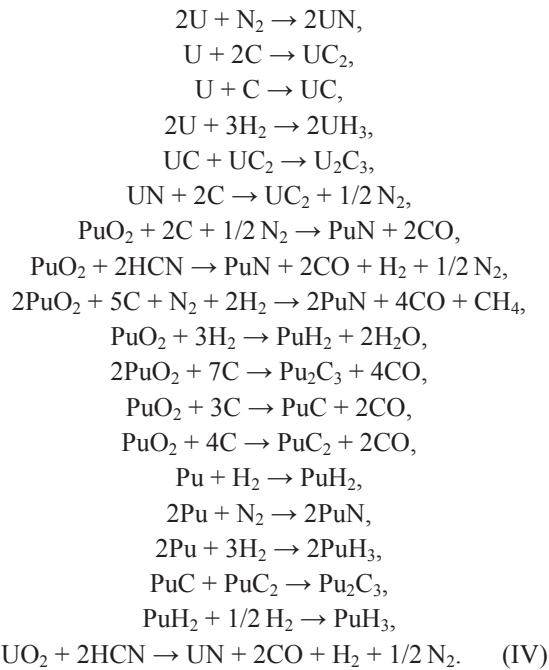


Рис. 5. Равновесный состав системы от количества $\text{N}_{2(r)}$ в системе.

Термодинамическая оценка возможных химических реакций

В процессе карботермического синтеза нитридного топлива из оксидов урана и плутония возможно протекание ряда химических реакций [2, 4–9]. С целью выявления наиболее вероятного механизма синтеза выполнена термодинамическая оценка следующего списка возможных реакций:





Список реакций сформирован из веществ, содержащих только элементы, присутствующие в рассматриваемой системе, с учетом наличия данных о термодинамических свойствах в исследуемом диапазоне температур. Также при формировании списка учтены данные, приведенные в работах [2, 4–9].

Термодинамический расчет реакций производили с использованием программного комплекса TeDy [10–14] на основе справочных данных [15] об энергиях Гиббса для реагентов и продуктов химических превращений. Изменение энергии Гиббса в ходе химических реакций рассчитывались по закону Гесса. На основе полученных значений изменения энергии Гиббса вычисляли константы равновесия химических реакций по уравнению изотермы Вант-Гоффа.

Результаты расчета констант равновесия химических реакций, возможных при карботермическом синтезе, приводятся в виде зависимостей от температуры на рис. 6.

По полученным значениям констант равновесия и их зависимости от температуры можно для каждой реакции определить равновесное соотношение реагентов и продуктов, а также влияние на него внешних факторов, таких как температура процесса, общее давление в системе, состав газовой смеси.

Результат расчета термодинамики суммарной реакции (II) между UO_2 , С и N_2 показывает, что такой процесс является термодинамически невыгодным вплоть до температуры 2200 К, а при 3000 К константа равновесия составляет $2.5 \cdot 10^3$. Следовательно, чтобы обеспечить полноту синтеза UN, необходим как можно более полный отвод продуктов из зоны реакции. Так как одним из продуктов реак-

ции является CO, при его эффективном отводе из зоны реакции можно постоянно поддерживать положительную движущую силу прямой реакции. Также для увеличения движущей силы прямой реакции можно повысить температуру процесса, вместе с этим возрастет и константа скорости реакции. Однако ограничением ускорения реакции таким способом является диффузионное торможение. С повышением температуры процесса скорость транспорта реагентов и продуктов к зоне реакции и из нее не будет расти в той же мере, что и константа скорости химической реакции; следовательно, диффузия ограничит скорость процесса, и дальнейшее повышение температуры будет неэффективным.

Результат термодинамического расчета реакций молекулярного азота с графитом показал возможность образования микроколичеств газообразных соединений азота с углеродом. Наиболее термодинамически выгодной из рассмотренных реакций является реакция образования дициана. Однако и для данной реакции константа равновесия при 2000 К составляет порядка 10^{-6} . При этом образующиеся микроколичества дициана могут тратиться по реакции взаимодействия с UO_2 (рис. 7) и, таким образом, выводиться из зоны реакции.

Соответственно, при таких взаимодействиях будет поддерживаться положительная движущая сила термодинамически невыгодного процесса образования дициана, который, в свою очередь, может обеспечить дополнительный механизм транспорта углерода к UO_2 без диффузии графита через слой образующегося UN.

В работе [2] была рассмотрена возможность синтеза мононитридов урана и плутония из оксидов в присутствии графита в токе азота с добавлением водорода. Термодинамический анализ реакции азота, углерода и водорода показывает возможность образования микроколичеств HCN [реакция (I)]. Константа равновесия этого процесса при 2000 К составляет порядка $2 \cdot 10^{-4}$, что на два порядка выше, чем для реакции образования $(CN)_2$. Образование HCN, как и $(CN)_2$, в таких условиях является термодинамически невыгодным процессом, однако и HCN может выводиться из зоны реакции с помощью взаимодействия с UO_2 [реакция (IV)]. Таким образом, введение в систему водорода должно обеспечить дополнительный механизм транспорта углерода, более эффективный, чем через образование дициана в отсутствии водорода. Соответствующее поведение системы при отсутствии и при наличии добавки H_2 наблюдалось авторами работы [5].

Так как в рассмотренных реакциях образования мононитрида [(II), (III), (IV)] газообразных продуктов реакции больше, чем реагентов, можно предпо-

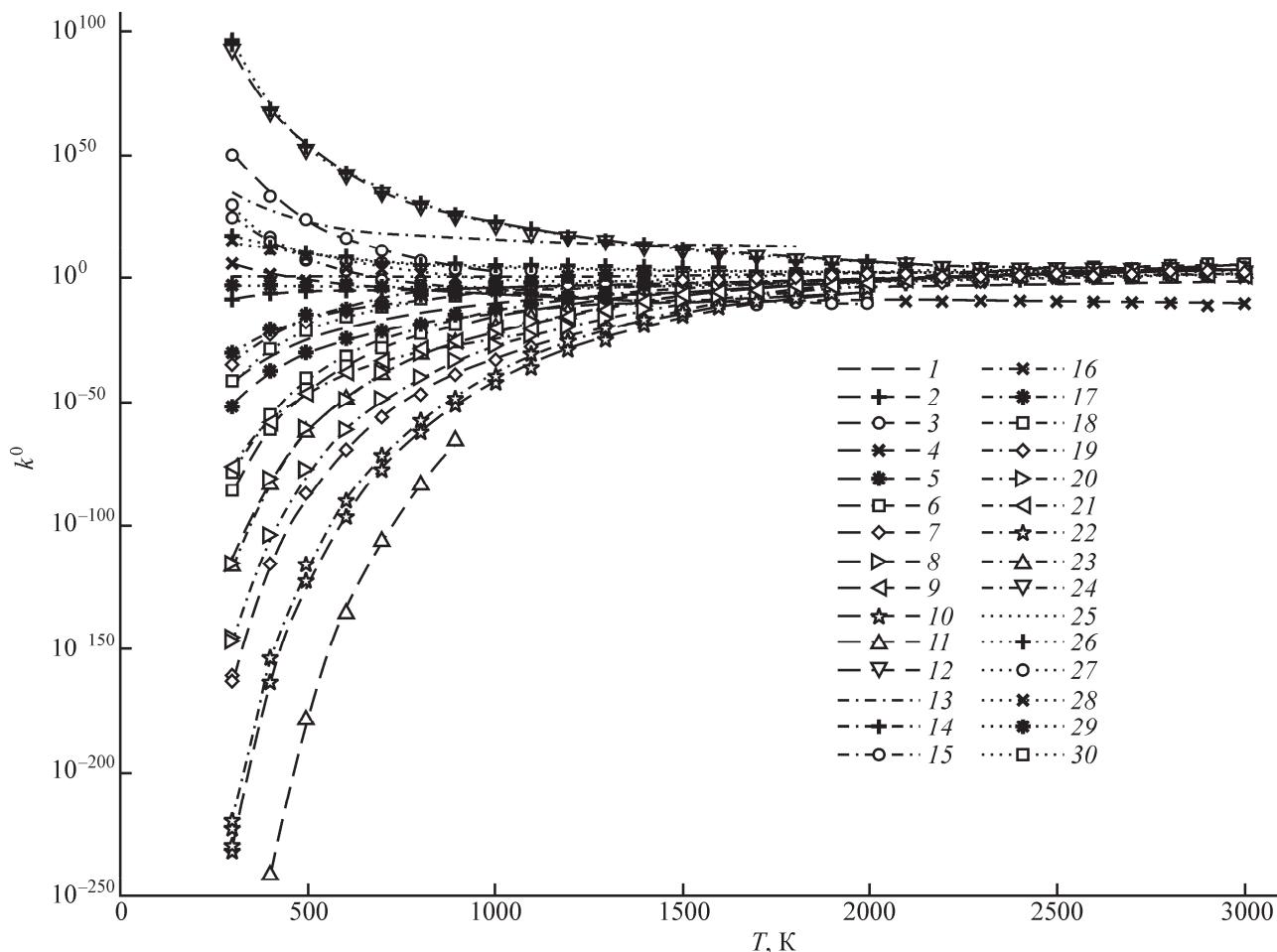


Рис. 6. Константы равновесия реакций. 1 – $N_2 + H_2 + 2C \rightarrow 2HCN$, 2 – $2HCN \rightarrow (CN)_2 + H_2$, 3 – $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$, 4 – $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, 5 – $2C + N_2 \rightarrow (CN)_2$, 6 – $UO_2 + 2C + 1/2 N_2 \rightarrow UN + 2CO$, 7 – $2UO_2 + 5C + N_2 + 2H_2 \rightarrow 2UN + 4CO + CH_4$, 8 – $UO_2 + 3C \rightarrow UC + 2CO$, 9 – $UO_2 + 4C \rightarrow UC_2 + 2CO$, 10 – $2UO_2 + 7C \rightarrow U_2C_3 + 4CO$, 11 – $U_3O_8 + 14C \rightarrow 3UC_2 + 8CO$, 12 – $2U + N_2 \rightarrow 2UN$, 13 – $U + 2C \rightarrow UC_2$, 14 – $U + C \rightarrow UC$, 15 – $2U + 3H_2 \rightarrow 2UH_3$, 16 – $UC + UC_2 \rightarrow U_2C_3$, 17 – $UN + 2C \rightarrow UC_2 + 1/2 N_2$, 18 – $PuO_2 + 2C + 1/2 N_2 \rightarrow PuN + 2CO$, 19 – $PuO_2 + 2HCN \rightarrow PuN + 2CO + H_2 + 1/2 N_2$, 20 – $2PuO_2 + 5C + N_2 + 2H_2 \rightarrow 2PuN + 4CO + CH_4$, 21 – $PuO_2 + 3H_2 \rightarrow PuH_2 + 2H_2O$, 22 – $2PuO_2 + 7C \rightarrow Pu_2C_3 + 4CO$, 23 – $PuO_2 + 3C \rightarrow PuC + 2CO$, 24 – $PuO_2 + 4C \rightarrow PuC_2 + 2CO$, 25 – $Pu + H_2 \rightarrow PuH_2$, 26 – $2Pu + N_2 \rightarrow 2PuN$, 27 – $2Pu + 3H_2 \rightarrow 2PuH_3$, 28 – $PuC + PuC_2 \rightarrow Pu_2C_3$, 29 – $PuH_2 + 1/2 H_2 \rightarrow PuH_3$, 30 – $UO_2 + 2HCN \rightarrow UN + 2CO + H_2 + 1/2 N_2$.

ложить, что равновесие в реакции можно сместить в сторону продуктов снижением давления в системе. Однако следует ожидать, что снижение концентраций газообразных реагентов, вызванное снижением

давления в системе, вызовет снижение общей скорости процесса и металлизацию U и Pu [7].

Таким образом, с использованием программ HSC Chemistry 7.1 и TeDy нами исследовано поведение физико-химической системы, характерной для карбонтермического синтеза. Рассчитаны химически равновесные составы системы для диапазона температур 1300–2000°C, диапазона давлений 0.01–2 атм, а также для различных концентраций азота в системе. Проведена термодинамическая оценка возможных реакций. По результатам исследований можно отметить следующее:

- в присутствии водорода возможно образование синильной кислоты, способной ускорить синтез за счет появления дополнительного механизма транспорта углерода к реакционной поверхности, что согласуется с экспериментальными данными, описанными в работе [5];
- при температурах выше 1400°C возможно обра-

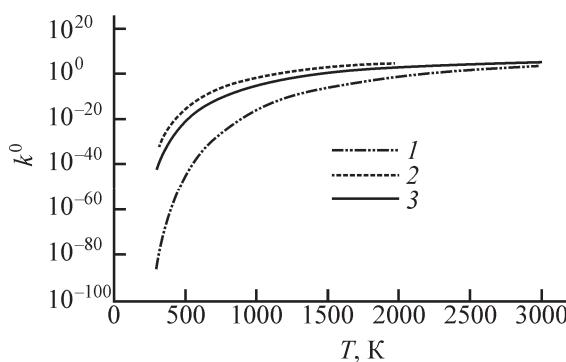


Рис. 7. Константы равновесия суммарной реакции синтеза мононитрида урана $UO_2 + 2C + 1/2 N_2 \rightarrow UN + 2CO$ (1), реакции синтеза мононитрида из дициана $UO_2 + (CN)_2 \rightarrow UN + 2CO + 1/2 N_2$ (2) и реакции синтеза мононитрида из синильной кислоты $UO_2 + 2HCN \rightarrow UN + 2CO + H_2 + 1/2 N_2$ (3).

зование дициана, также способного обеспечивать дополнительный механизм транспорта углерода;

– наблюдается тенденция к металлизации Pu и U при температурах выше 1400 и 1600°C соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-01-00873).

Список литературы

- [1] Zabudko L., Zozulya D., Ivanov Y. et al. // Proc. Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development: Book of Abstracts. Yekaterinburg (Russian Federation), June 26–29, 2017. P. 57.
- [2] Greenhalgh W. O. // J. Am. Ceram. Soc. 1973. Vol. 56. P. 553–557.
- [3] Roine A. HSC Chemistry 7.11. Pori (Finland): Outotec, 2011. <http://www.outotec.com/hsc>.
- [4] Pautasso G., Richter K., Sari C. // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 158. P. 12–18.
- [5] Bardelle P., Warin D. // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 188, P. 36–42.
- [6] Arai Y., Fukushima S., Shiozawa K., Handa M. // J. Nucl. Mater. 1989. Vol. 168. P. 280–289.
- [7] Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Каишанов А. И., Меньшикова Т. С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978. 432 с.
- [8] Miromura T., Tagawa H. // J. Am. Ceram. Soc. 1978. Vol. 61, N 1–2. P. 30–35.
- [9] Ogawa T. // J. Nucl. Mater. 1997. Vol. 247. P. 151–157.
- [10] Бочкарёва А. А., Шульц О. В., Пешкичев И. В. и др. // 5-я Междунар. конф.-школа по химической технологии ХТ'16: Тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (16–20 мая 2016 г.). Волгоград: ВолгГТУ, 2016. Т. 2. С. 370–372.
- [11] Бочкарёва А. А., Шульц О. В., Макеева И. Р. и др. // Забайкальские науч. чтения: Сб. материалов XIII Междунар. конф. (20–24 марта 2017 г.). Снежинск: ВНИИТФ, 2017. С. 244.
- [12] Бочкарёва А. А., Шульц О. В., Макеева И. Р. и др. // VII Междунар. симп. «Химия и химическое образование» (17–20 октября 2017 г.). Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2017. С. 57.
- [13] Пешкичев И. В., Шульц О. В., Макеева И. Р. и др. // VII Междунар. симп. «Химия и химическое образование» (17–20 октября 2017 г.). Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2017. С. 89.
- [14] Пешкичев И. В., Куропатенко В. Ф., Макеева И. Р. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. ММП. 2018. Т. 11, N 1. С. 84–94. DOI: 10.14529/mmp180108.
- [15] Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.