

Газофазное объемное окисление моонитрида урана

© С. А. Кулюхин^{*а}, Ю. М. Неволин^б, А. В. Гордеев^а, А. А. Бессонов^а

^а Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; * e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

^б Кафедра радиохимии химического факультета Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 10

Получена 12.03.2018, после доработки 17.04.2018, принята к публикации 24.04.2018

УДК 546.799+546.65+ 621.039.72

Исследовано газофазное объемное окисление (волоксидация) UN в различных атмосферах. Показано, что окисление компактных образцов UN в условиях, характерных для волоксидации оксидного топлива, приводит к образованию оксидов урана. Использование кислородсодержащей атмосферы приводит к преимущественному образованию U_3O_8 , а паров воды – к образованию UO_2 . Основным газообразным продуктом конверсии, содержащим азот, по-видимому, является N_2 . Использование альтернативной окислительной атмосферы на основе NO_x -газов позволяет проводить конверсию при более низкой температуре. При этом образуются как UO_3 , так и гидраты $UO_2(NO_3)_2$. Максимальная степень конверсии UN в водорастворимые соединения, равная ~80%, достигается при температуре процесса ~565 К.

Ключевые слова: моонитрид урана, газофазное объемное окисление, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, ИК спектроскопия.

DOI: 10.1134/S0033831119020035

Одной из перспективных модификаций головной операции переработки ОЯТ является объемное окисление (волоксидация). В основе волоксидации лежит процесс окисления в газовой среде компонентов топлива и/или оболочек твэлов. При этом из объема топлива происходит практически полное удаление 3H и радиоактивных благородных газов, а также в зависимости от условий процесса – частичное удаление I, Cs и Ru [1–3]. Для конверсии топлива предложено использовать воздух, кислород, пары воды, углекислый газ, NO_x -газы и их смеси [1–4]. Следует отметить, что к настоящему времени процесс волоксидации в основном исследовался в отношении оксидного топлива [1–4]. С другой стороны, объемное окисление также может рассматриваться в качестве одного из перспективных путей модифицирования головных операций Пурекс-процесса при переработке нитридного топлива. Объемное окисление нитридного ОЯТ позволит не только полностью удалить 3H , но и в дальнейшем при растворении продуктов волоксидации нитридного ОЯТ в HNO_3 избежать образования труднолокализуемого гемиоксида азота N_2O .

В работах [6–22] приведены данные о взаимодействии UN с кислородом воздуха и парами воды. Показано, что окисление UN в кислородсодержащих атмосферах приводит к образованию оксидов урана и молекулярного азота. При этом скорость окисления, а также состав образовавшихся продуктов сильно зависят от поверхностных характери-

стик нитрида и состава используемых атмосфер. Гидролиз UN также приводит к получению оксидов урана, однако при этом возможно образование NH_3 и N_2 [10, 14]. Состав газовой атмосферы, используемой при волоксидации, и исходное состояние UN существенным образом влияют на процесс гидролиза. В работах [16, 18, 22] показано, что присутствие оксидных фаз, высших нитридов и силицидов в исходном материале существенно влияет на процесс окисления. Кроме того, наличие тонких оксидных пленок на поверхности UN значительно замедляет его окисление и гидролиз [19–21]. Помимо UN исследовано поведение PuN в атмосфере воздуха. В работах [11, 17] показана высокая реакционная способность PuN и имитаторов смешанного нитрида урана и плутония (СНУП) в кислородсодержащих атмосферах.

Следует отметить, что все процессы волоксидации оксидного ОЯТ проводили в газовой атмосфере, содержащей значительные количества кислорода. В данных условиях была велика вероятность неконтролируемого горения UN из-за его высокой пирофорности. Поэтому представляло интерес исследовать объемное окисление как в атмосфере водяного пара при практически полном отсутствии кислорода, так и в разреженной воздушной атмосфере. Кроме того, с учетом данных работы [4] представляло интерес исследовать возможность объемного окисления UN в атмосфере NO_x -воздух. Это и составило цель данной работы.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческий таблетированный мононитрид урана, поставленный ВНИИХТ. В связи с отсутствием спецификации качества продукт проанализировали рентгенофазовым методом. Дифрактограмма измельченного образца UN представлена на рис. 1. Анализ порошковой дифрактограммы показал наличие в продукте помимо основной фазы UN дифракционно различных количеств примеси UO_2 .

Азотная кислота, использованная в работе, была марки ч. Газообразные NO_x получали взаимодействием 2 г латуни марки Л68, содержащей 67–70% Cu и 30–33% Zn, с 10 мл 12 моль/л HNO_3 .

Газофазную конверсию UN в атмосфере водяного пара при практически полном отсутствии кислорода и в разреженной воздушной атмосфере проводили на установке, схема которой представлена на рис. 2. Установка состояла из стеклянного реактора 1 объемом 800 см³ и накопителя 2 объемом 1500 см³ для сбора газовой фазы. Реактор плотно закрывался тefлоновой пробкой, в которую были вмонтированы тоководы для нагревателя контейнера из кварца с образцом UN 3 и для нагревателя емкости для воды 4, а также термopара 5. Нагреватели для контейнера с образцом UN и емкости для воды изготавливали в виде спирали из нихромовой проволоки. Помимо ввода для тefлоновой пробки реактор также имел выход для эвакуации газовой смеси. К этому выходу в ходе опыта подсоединяли накопитель 2. В экспериментах с водяным паром между реактором 1 и накопителем 2 устанавливали колонку 6 с SiO_2 , прокаленным при ~450 К. Это необходимо для того, чтобы препятствовать попаданию влаги в газовые кюветы со стеклами из КВг для ИК спектpометрии.

Эксперимент проводили следующим образом. В контейнер из кварца 3 помещали образец UN. При необходимости в емкость 4 наливали рассчитанное количество H_2O . Контейнер с образцом UN и емкость с H_2O устанавливали в спиральные нагреватели. Реактор плотно закрывали тefлоновой пробкой с установленными емкостями с образцом UN и H_2O . Воздух из реактора откачивали с помощью форвакуумного насоса до $p = 0.1$ атм, закрывали кран А и подсоединяли накопитель 2. Включали нагреватели и проводили нагрев емкостей с образцом UN и H_2O до ~675–725 и ~385 К соответственно. Температуpу внутри реактора контролировали термopарой 5. Нагревание образца UN проводили в течение 10 мин. После этого нагрев выключали. Открывали кран А и проводили отбор газовой фазы в накопитель 2, который предварительно вакууми-

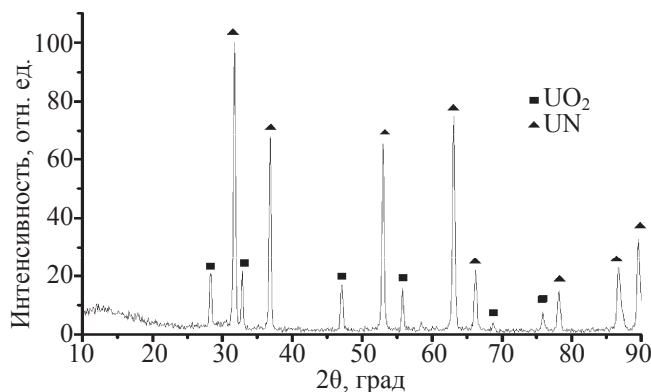


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма исходного мононитрида урана UN. Наблюдаемые рефлексы UN [23], UO_2 [24].

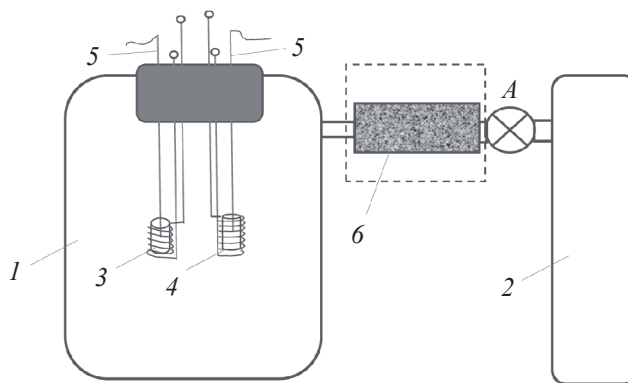


Рис. 2. Установка для изучения газофазного объемного окисления UN в статических условиях. 1 — реактор; 2 — накопитель для сбора газовой фазы; 3 — тоководы для нагревателя контейнера из кварца с образцом UN; 4 — тоководы для нагревателя емкости для воды; 5 — термopара; 6 — колонка с SiO_2 , прокаленным при ~450 К.

ровали. Отсоединяли накопитель и доводили давление внутри реактора до атмосферного. Извлекали продукты волоксидации UN и проводили их рентгенофазовый анализ.

Помимо проведения экспериментов в атмосфере водяного пара в статических условиях были проведены эксперименты по волоксидации UN в паровоздушном потоке. Для этой цели использовали установку, схема которой представлена на рис. 3. Установка содержала ротаметр 1, гидрозатвор 2, реактор 3, шахтную печь 4, барботер с водой 5, термopару 6, колонку 7 с SiO_2 , прокаленным при ~450 К, и накопитель для сбора газовой фазы 8. В реактор устанавливали контейнер с исследуемым образцом UN и подсоединяли к нему с одной стороны барботер 5, а с другой — колонку 7. К колонке подсоединяли накопитель 8 объемом 1500 см³. Эксперимент проводили следующим образом. Устанавливали реактор в шахтную печь и собирали установку. Затем включали нагрев и доводили температуру

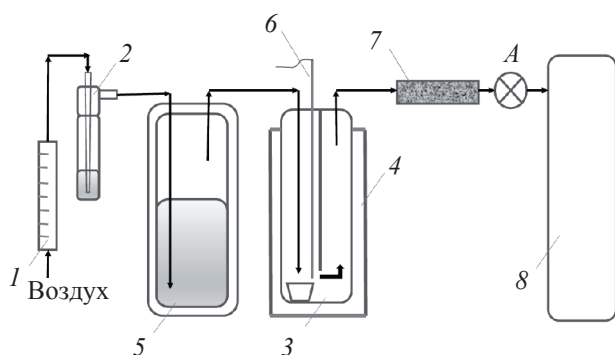


Рис. 3. Установка для изучения газовой фазы окисления UN в динамических условиях. 1 – ротаметр; 2 – гидрозапор; 3 – реактор; 4 – шахтная печь; 5 – барботер с водой; 6 – термopара; 7 – колонка с SiO₂, прокаленным при ~450 K; 8 – накопитель для сбора газовой фазы.

в печи до ~675–725 K. После этого открывали кран А и за счет вакуума в накопителе начинали пропускание паровоздушной смеси над образцом UN со скоростью 0.1–0.15 л/мин. Эксперимент проводили в течение 10–15 мин. После этого кран А закрывали и отсоединяли накопитель. Выключали нагрев. После полного охлаждения вынимали продукты волоксидации UN и проводили их рентгенофазовый анализ.

Поскольку вышеописанные установки не позволяли точно ответить на вопрос, образуется ли NH₃ в процессе волоксидации UN в присутствии водяного пара или нет, то для выяснения данного вопроса были проведены эксперименты по конверсии UN в атмосфере H₂O (пар)–N₂ в сосуде высокого давления. В стальной автоклав объемом 130 см³ помещали 2 мл воды в пробирке-вкладыше и компактный образец UN в танталовом тигле. Образец UN не контактировал с водой. Все операции по сборке автоклава проводили в боксе, заполненном N₂ марки х.ч. Автоклав помещали в нагревательную печь марки PortLab NF-81 (Япония) с принудительной эвакуацией газовой фазы и проводили нагрев до температуры ~565 K со скоростью 5°С/мин в течение 2 ч. Расчетное давление в автоклаве составляло 41.3 атм. После окончания эксперимента автоклав охлаждали, вскрывали и извлекали продукты волоксидации UN, которые анализировали методом РФА. Одновременно в водном конденсате из автоклава определяли содержание аммиака по методике [25].

Для изучения поведения UN в атмосфере NO_x–воздух применяли систему эксикаторов, используемую в экспериментах по газовой конверсии U₃O₈ в водорастворимые соединения в атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух [26]. Однако в отличие от экспериментов работы [26] во внутреннем эксикаторе, содержащем UN, создавалась атмосфера без-

водного NO_x. Данную атмосферу получали следующим образом. Создавали систему из двух эксикаторов, соединенных между собой через трубку, заполненную SiO₂, прокаленным при ~450 K. В первом эксикаторе создавали атмосферу NO_x–H₂O (пар)–воздух. Второй эксикатор, содержащий UN, вакуумировали. Затем оба эксикатора соединяли и перекачивали NO_x из первого эксикатора во второй за счет разницы давления. В результате эксикатор с UN заполнялся безводными NO_x. Далее эксикатор с UN помещали в эксикатор большего размера и проводили дальнейший эксперимент по методике, представленной в работе [26]. Окисление образцов UN проводили в интервале температур ~403–673 K и времени выдержки 5–10 ч. Конечные продукты взвешивали и отбирали навески для рентгенофазового анализа. Оставшуюся часть конечного продукта обрабатывали дистиллированной водой. При неполной конверсии в системе оставался нерастворимый в воде осадок, который отделяли от маточного раствора центрифугированием. Осадок сушили до воздушно-сухого состояния и взвешивали. В маточном растворе определяли содержание U(VI). Зная исходное количество UN и содержание U(VI) в растворе, рассчитывали степень конверсии UN в водорастворимые соединения.

Количество U(VI) в воде определяли методом спектрофотометрии. Спектры поглощения растворов UO₂²⁺ в воде снимали на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1–5 см. Концентрацию UO₂²⁺ рассчитывали по полосе 414 нм [$\epsilon = 7.8$ л/(моль·см)].

Порошковые рентгенограммы исходного UN и продуктов его окисления в различных атмосферах получали на дифрактометре ADP-10 (Philips) с излучением CuK _{α} .

ИК спектры газовой фазы измеряли на спектрометре Specord M 80 (Carl Zeiss). Газовые кюветы для ИК спектроскопии с окнами из KBr имели объем 125 см³ и длину поглощающего слоя 100 мм. Полосы в ИК спектрах идентифицировали по данным, приведенным в работах [27, 28].

Термогравиметрический анализ UN проводили на воздухе в платиновых тиглях с использованием дериватографа марки Q-1500 (MOM) при скорости нагрева 10°С/мин.

Результаты и обсуждение

Окисление UN в воздушной атмосфере

На рис. 4 приведены данные термогравиметрического анализа исходного UN. Как видно из рис. 4, процесс окисления UN является экзотермическим и сопровождается заметным выделением тепла. Окисление UN протекает в широком интер-

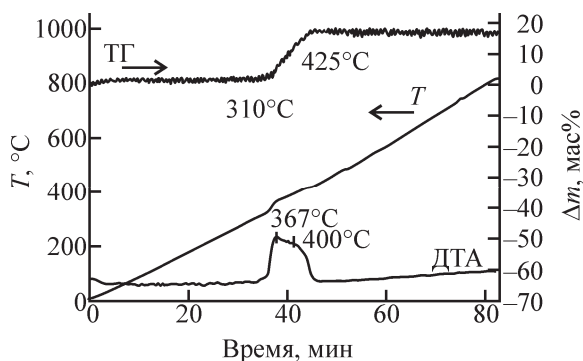


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа UN в воздушной атмосфере (масса навески 56.7 мг, скорость нагрева 10°C/мин).

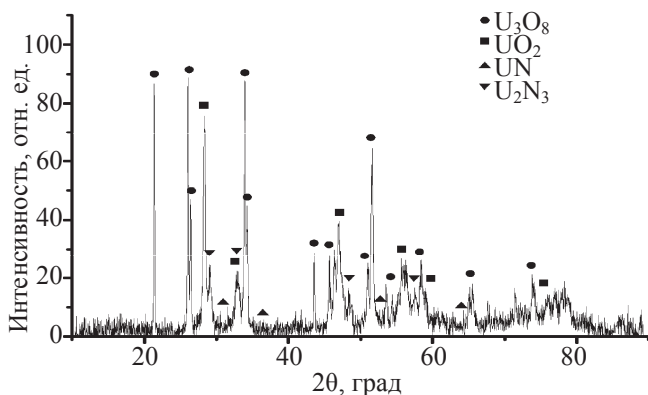


Рис. 5. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN на воздухе в течение 10 мин при ~725 К. Наблюдаемые рефлексы UO_2 [24], $\alpha-U_3O_8$ [29], UN [23], $\alpha-U_2N_3$ [30].

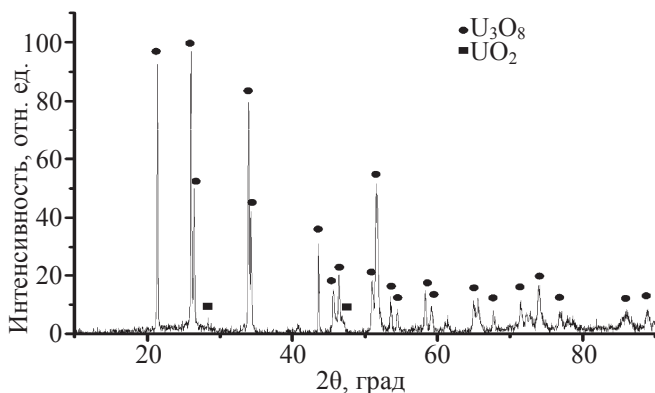


Рис. 6. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии 300 мг UN на воздухе в течение 30 мин при ~725 К. Наблюдаемые рефлексы $\alpha-U_3O_8$ [29], UO_2 [24].

вале температур (580–700 К) и сопровождается увеличением массы образца (на ~17%). Следует отметить, что ниже температуры 580 К не наблюдается изменения массы образца, как и выше температуры 700 К, т.е. весь процесс окисления UN до UO_x в атмосфере воздуха протекает в интервале температур от 580 до 700 К.

Как отмечалось выше, одной из проблем при обращении с UN является его пирофорность [8],

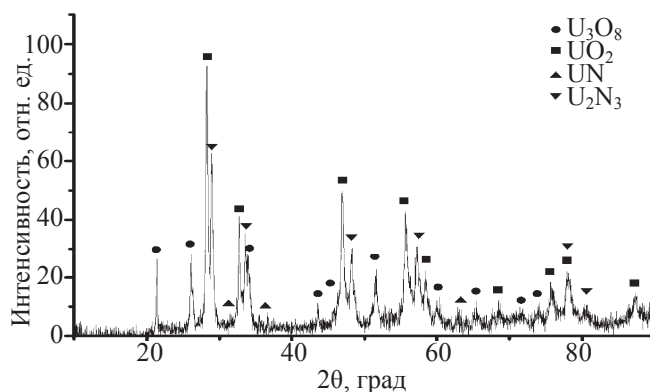


Рис. 7. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии 1800 мг UN на воздухе в течение 40 мин при ~725 К. Наблюдаемые рефлексы UO_2 [24], $\alpha-U_3O_8$ [29], UN [23], $\alpha-U_2N_3$ [30].

поэтому для снижения тепловыделения в ходе окисления процесс проводили при разрежении $p = 0.1$ атм при температуре ~675–725 К. В таких условиях окисление протекало спокойно, горения UN не наблюдалось, что согласуется с данными работ [8, 9] по реакционной способности компактных образцов в атмосфере разреженного воздуха.

Для определения скорости волокисации UN в воздушной атмосфере был проанализирован фазовый состав конечного продукта, образующегося при разных временах выдержки. Окисление в течение 10 мин протекало не полностью (рис. 5), оставался непрореагировавший UN (менее 5 мас%). На рентгенограммах наблюдались рефлексы UO_2 и U_3O_8 с интенсивностями, соответствующими массовому отношению $UO_2 : U_3O_8 \approx 1 : 2$. Кроме того, наблюдался сигнал фазы U_2N_3 , соответствующий ее содержанию менее 10 мас%. Увеличение времени выдержки до 30 мин (рис. 6) приводило к полному окислению UN, при этом единственным продуктом конверсии являлся U_3O_8 .

Увеличение размеров UN приводило к его неполному окислению. В этом случае на рентгенограмме (рис. 7) наблюдались рефлексы UO_2 , U_3O_8 и U_2N_3 с интенсивностью, соответствующей массовому отношению $UO_2 : U_3O_8 : U_2N_3 \approx 1.5 : 1 : 1$. Остаточное содержание исходного UN было менее 5 мас%. В то же время использование порошкообразного UN вместо компактного в тех же условиях не приводило к ускорению процесса и изменению фазового состава продуктов.

Изменение состава продуктов окисления UN с увеличением массы образца в целом согласуется с механизмом окисления, предложенным авторами работы [9]. Показано, что окисление UN начинается с поверхности, при этом образуется UO_2 по реакции



Образующийся атомарный азот реагирует с ни-

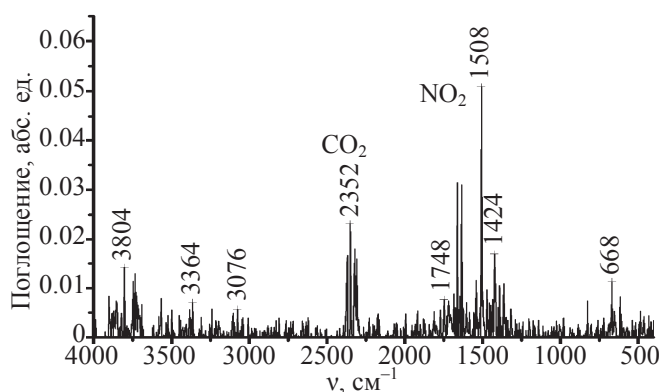


Рис. 8. ИК спектр поглощения газовой фазы в диапазоне 4000–400 см^{-1} , кювета КВг. Конверсия UN на воздухе в течение 30 мин при ~ 725 К. Наблюдаемые полосы поглощения CO_2 ($\nu = 2370\text{--}2330$ см^{-1}) и NO_2 ($\nu = 1628, 1598$ см^{-1}) [27].

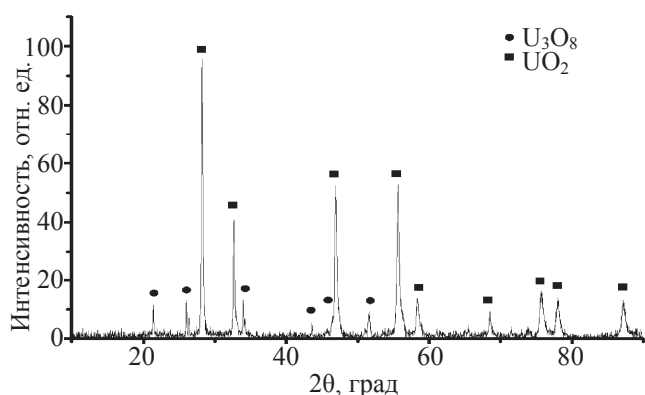


Рис. 9. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии 300 мг UN в атмосфере H_2O (пар)–воздух, содержащей 13 об% паров воды, в течение 30 мин при ~ 675 К в статических условиях. Наблюдаемые рефлексы UO_2 [24], $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [29].

железащим слоем UN с получением U_2N_3 по реакции



который далее окисляется до $\text{UO}_3(\text{N})$, представляющим собой раствор азота в $\alpha\text{-UO}_3$



Таким образом, важную роль в процессе окисления UN играют диффузия кислорода в глубь материала и диффузия азота наружу. Окисление образца UN с большей массой приводит к тому, что конечная скорость диффузии газов сквозь образец не позволяет окислить его за время эксперимента и, как следствие, образуется смесь продуктов окисления. Следует отметить, что в отличие от данных работ [9, 15] в наших экспериментах отсутствовала фаза $\text{UO}_3(\text{N})$ в продуктах окисления UN. Аналогичное поведение UN в процессе окисления описано в работах [12, 16]. В работе [14] показано, что при температуре выше 825 К единственной оксидной

фазой становится U_3O_8 . Таким образом, локальный нагрев окисляемого UN за счет собственного энерговыделения может привести к разложению $\text{UO}_3(\text{N})$ с образованием U_3O_8 , что, возможно, и наблюдалось в нашем эксперименте. Известно, что в процессе окисления UN наблюдается неполное выделение азота в виде N_2 из твердых продуктов реакции [9, 15]. Авторами работы [9] показано, что эффективное удаление азота происходит при конверсии $\text{UO}_3(\text{N})$ в U_3O_8 . Это делает факт образования U_3O_8 весьма важным, особенно при переработке U^{15}N с регенерацией ^{15}N .

Известно, что окисление UN в основном сопровождается выделением N_2 [9]. Однако не исключена возможность образования различных оксидов азота, в том числе труднолокализуемого гемиоксида азота N_2O . Анализ ИК спектра газовой фазы, образующейся в процессе окисления UN в воздушной атмосфере, показал отсутствие N_2O ($\nu = 2238, 2207$ см^{-1} [27, 28]) (рис. 8). Наиболее интенсивными являются полосы поглощения, соответствующие CO_2 и NO_2 , при этом абсолютная интенсивность полос, а значит, и содержание этих компонентов в газовой фазе низки.

Появление CO_2 в газовой фазе объясняется окислением остаточного углерода, содержащегося в исходном UN после карботермического синтеза. Малая интенсивность полосы NO_2 указывает на то, что NO_2 не является основным газообразным продуктом волоксидации. Скорее всего, основным продуктом является молекулярный N_2 , который не имеет полос в ИК спектрах газовой фазы.

Окисление UN в атмосфере H_2O (пар)–воздух

Использование установок, приведенных на рис. 2 и 3, позволило проводить окисление UN в паровоздушной атмосфере при атмосферном давлении, температуре $\sim 675\text{--}725$ К и содержании паров воды от 13 до 40 об% в статическом и динамическом режимах.

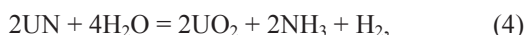
В работе [10] было показано, что гидролиз UN парами воды является более быстрым процессом по сравнению с его окислением. В перспективе это может оказаться главным преимуществом при выборе состава атмосферы для волоксидации UN.

На рис. 9 приведена порошковая рентгенограмма продуктов окисления UN в течение 30 мин в паровоздушной атмосфере, содержащей 13 об% паров воды. Данная рентгенограмма содержит рефлексы смеси оксидов U_3O_8 и UO_2 в соотношении $\text{UO}_2 : \text{U}_3\text{O}_8 \approx 2 : 1$. Рефлексы, соответствующие UN и U_2N_3 , в рентгенограмме отсутствовали.

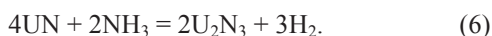
При увеличении массы исследуемого образца

UN возрастает вероятность неполного окисления UN. Действительно, несмотря на увеличение содержания водяного пара до 40 об%, порошковая рентгенограмма содержала рефлексы не только UO_2 и U_3O_8 , но также UN и U_2N_3 (рис. 10). При этом отношение $UO_2 : U_3O_8$ в продуктах окисления UN стало равным 7 : 1. Наблюдаемые рефлексы UN и U_2N_3 имели интенсивность, соответствующую их содержанию менее 5 мас%.

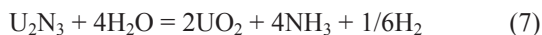
Считается, что гидролиз UN протекает по механизму, который может быть представлен уравнениями (4)–(7) [7, 10]



Аммиак, образующийся по реакции (4), реагирует с UN, давая U_2N_3



Заметный гидролиз U_2N_3 начинается лишь при температуре выше ~ 675 K



Скорость гидролиза UN, аналогично его окислению, определяется диффузией газообразных реагентов и продуктов окисления. Возможно, именно это и является причиной появления фаз UN и U_2N_3 при окислении более массивных образцов UN. Образование U_3O_8 в продуктах гидролиза, очевидно, связано с наличием остаточного количества воздуха в системе. При этом увеличение содержания паров воды в системе закономерно приводит к увеличению доли UO_2 в продуктах реакции.

Помимо исследований окисления UN в паровоздушной среде в статических условиях были также проведены эксперименты по окислению UN в динамических условиях, а именно, в паровоздушном потоке. Воздушный поток насыщали парами воды путем барботирования воздуха через воду, нагретую до 353 K. Согласно расчетам, объемная доля насыщенных паров воды в паровоздушном потоке составляла 30 об% [31]. Рентгенофазовым анализом продуктов окисления UN было установлено, что единственным продуктом конверсии является U_3O_8 (рис. 11). Отсутствие UO_2 в продуктах окисления связано, по-видимому, с тем, что в динамическом эксперименте в отличие от статического на процесс окисления влияло несколько факторов. Во-первых, в динамическом эксперименте содержание паров влаги в паровоздушном потоке было ниже, чем в условиях статического эксперимента. Во-вторых, время контакта паров воды с поверхно-

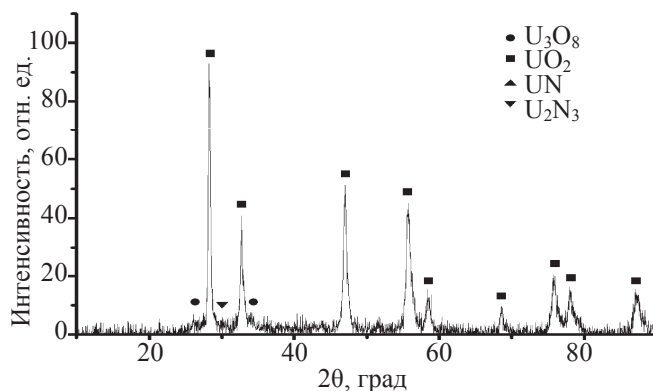


Рис. 10. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии 770 мг UN в атмосфере H_2O (пар)–воздух, содержащей 40 об% паров воды, в течение 30 мин при ~ 675 K в статических условиях. Наблюдаемые рефлексы UO_2 [24], α - U_3O_8 [29], UN [23], α - U_2N_3 [30].

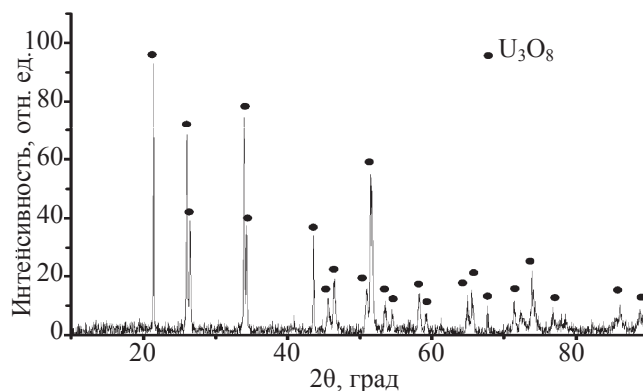


Рис. 11. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в потоке H_2O (пар)–воздух, содержащей 30 об% паров воды, в течение 60 мин при ~ 725 K в динамических условиях. Наблюдаемые рефлексы α - U_3O_8 [29].

стью UN в динамическом эксперименте было значительно меньше. Тем не менее, за время эксперимента наблюдалось полное окисление UN. Присутствие паров воды в паровоздушном потоке позволит не только увеличить скорость окисления UN, но и даст возможность локализовать 3H в виде 3H_2O или 3HNO в процессах волоксидации нитридного ОЯТ.

Следует отметить, что ИК спектры газовой фазы, образующейся после окисления UN как в статическом, так и в динамическом режимах, содержали только полосы поглощения паров H_2O и CO_2 (рис. 12). Как отмечалось ранее, появление CO_2 в газовой фазе объясняется окислением остаточного углерода, содержащегося в исходном UN после карботермического синтеза. При этом в отличие от экспериментов в воздушной атмосфере в данных экспериментах в ИК спектрах отсутствовала полоса поглощения NO_2 . Также в ИК спектрах отсутствовали полосы поглощения других оксидов азота, в том числе N_2O . Следует отметить, что в ИК спектрах газовой фазы также отсутствовали интенсив-

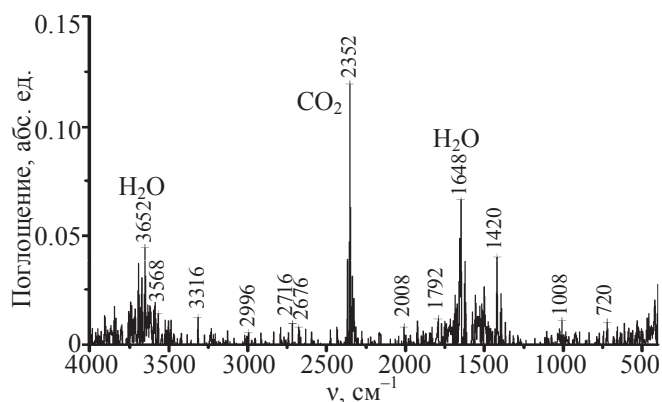


Рис. 12. ИК спектр газовой фазы, образующейся при окислении UN в атмосфере H₂O (пар)–воздух, содержащей 40 об% паров воды, в течение 30 мин при ~675 К. Наблюдаемые полосы поглощения CO₂ ($\nu = 2370\text{--}2330\text{ см}^{-1}$) и H₂O ($\nu = 3960\text{--}3450, 2000\text{--}1330\text{ см}^{-1}$) [27].

ные полосы поглощения аммиака [27] или его гидрата [32], которые должны быть основными продуктами гидролиза UN в паровоздушной атмосфере [7, 10, 14].

Известно [14], что доля азота, выделяющегося в виде N₂ при гидролизе UN, растет с повышением температуры процесса, причем значительные количества N₂ фиксируются при температуре процесса ~675 К. Можно предположить, что локальный разогрев образца UN в процессе окисления до температуры выше температуры проведения процесса приводит к образованию N₂ в ходе гидролиза в соответствии с реакцией (5). Присутствие O₂ в паровоздушной атмосфере могло быть дополнительным фактором, влияющим на образование N₂ в соответствии с реакциями (1)–(3). Кроме того, как было описано выше, используемые установки с колонками с SiO₂ не позволяли точно ответить на вопрос, образуется ли NH₃ в процессе волоксации UN в присутствии водяного пара или нет. С целью выяснения данного вопроса были проведены эксперименты по гидролизу UN в бескислородной атмосфере H₂O (пар)–N₂ при повышенной температуре и давлении. В результате были получены продукты гидролиза UN, представляющие собой смесь UN и UO₂ в массовом отношении UN : UO₂ = 3 : 1. Дополнительных фаз U₃O₈ и U₂N₃ в составе продуктов гидролиза не обнаружено. Анализ конденсата, извлеченного из автоклава, показал, что он представляет собой водный 0.06%-ный раствор NH₃. На основании степени окисления и содержания NH₃ в конденсате можно заключить, что в конденсате сконцентрировано не более 1% азота, содержавшегося в исходном UN. Таким образом, отсутствие O₂ в системе не вызывает рост количества NH₃ в конечных продуктах гидролиза UN. Вероятнее всего, основным продуктом реакции гидролиза UN явля-

ется молекулярный N₂. Кроме того, на ход гидролиза UN, возможно, влияет наличие примеси UO₂ в исходном UN. В работе [16] отмечено, что присутствие оксидной фазы способствует протеканию гидролиза UN в соответствии с реакцией (5). При этом необходимо заметить, что существует сложность в определении выхода N₂ в процессе гидролиза UN из-за присутствия в исходной газовой атмосфере N₂. Это может составить задачу отдельного исследования.

Конверсия UN в атмосфере NO_x–воздух

В работе [4] двухстадийный процесс волоксации оксидного топлива проводили с использованием NO₂. На первой стадии осуществляли окисление UO₂ до UO₃ при температуре ~473–725 К, а на второй – конверсию UO₃ в UO₂(NO₃)₂ при температуре ~393–403 К. Данный подход имеет ряд преимуществ перед окислением UO₂ в газовой атмосфере, содержащей кислород воздуха. Во-первых, его проводят при более низких температурах по сравнению с «классической» волоксацией (~725–775 К). Во-вторых, образующийся UO₃ является более реакционноспособным и не требует жестких условий для дальнейшего передела. В-третьих, данный процесс, по мнению авторов работы [4], позволяет в дальнейшем провести отделение U и Pu от Tc. В настоящее время в литературе отсутствует информация о поведении UN в процессе волоксации с использованием NO₂. В наших работах [26, 33] NO_x-газы в присутствии паров воды были использованы для конверсии UN и имитаторов продуктов его волоксации в водорастворимые соединения при температурах менее ~423 К. Представляло интерес исследовать волоксацию в атмосфере NO₂ при более высоких температурах, но в отсутствие паров воды.

Для проведения волоксации UN в атмосфере NO₂ в отсутствие паров воды был выбран температурный режим от ~423 до ~725 К. Данный диапазон включал температуры, используемые в процессах волоксации в работах [4, 26, 33]. В данных экспериментах помимо рентгенофазового состава продуктов окисления UN также была исследована степень его конверсии в водорастворимые соединения.

При температуре процесса менее ~473 К продукт конверсии представлял собой компактный образец темного цвета, покрытый желтой пленкой. При контакте с водой продукт желтого цвета быстро растворялся с образованием раствора бледно-желтого цвета. При этом оставался порошкообразный темный осадок. Фазовый состав отмытого темного осадка соответствовал исходному UN, а спектр оптического поглощения водного раствора имел полосу поглощения, характерную для UO₂²⁺. Анализ результатов эксперимента показал, при

Конверсия UN в водорастворимые соединения в атмосфере NO_x-воздух

Номер опыта	Навеска			Δm		Время выдержки/ T, К	Растворимость в воде		Конверсия UN, % от исходного ^a
	исходная		после вы- держки, г	г	%		U в растворе, ммоль	остаток, г	
	г	ммоль							
1	0.23	0.91	0.23	—	—	5 ч/403	-	0.23	~0
2	0.23	0.91	0.23	—	—	5 ч/423	-	0.23	~0
3	0.38	1.51	0.42	~0.04	~10.5	5 ч/473	0.17	0.35	~11.3
4	0.39	1.55	0.40	~0.01	~2.6	10 ч/473	0.19	0.38	~12.3
5	0.65	2.58	0.75	~0.10	~15.4	5 ч/565	2.13	0.14	~82.6
6	0.13	0.52	0.15	~0.02	~15.4	5 ч/673	0.06	0.15	~11.5

^a Конверсию рассчитывают как отношение содержания U в растворе к его исходному количеству.

температурах менее ~473 К степень конверсия UN в водорастворимые соединения минимальна и не превышает 12% (опыты 1–4 в таблице). Таким образом, при температуре процесса менее ~473 К в присутствии NO_x происходила частичная конверсия UN в водорастворимые соединения уранила.

С целью увеличения степени конверсии UN в водорастворимые соединения были проведены эксперименты при температуре ~565 и ~675 К. В опытах при ~565 К продукт конверсии UN представлял собой кирпично-красный порошок. Его порошковая дифрактограмма содержала рефлексы, характерные для ε-UO₃ и гидратов UO₂(NO₃)₂·nH₂O

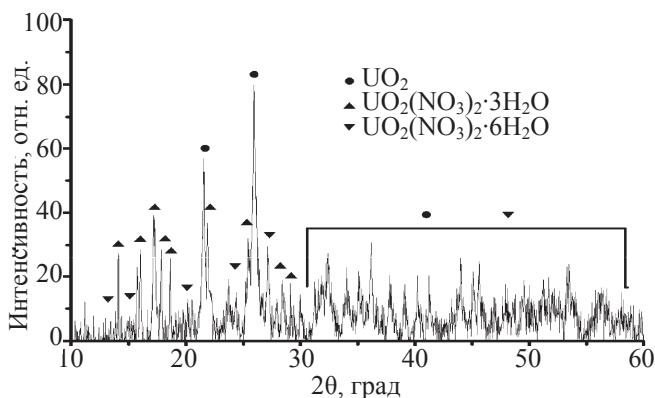


Рис. 13. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-воздух в течение 5 ч при ~565 К. Наблюдаемые рефлексы ε-UO₃ [38], UO₂(NO₃)₂·3H₂O [39], UO₂(NO₃)₂·6H₂O [40].

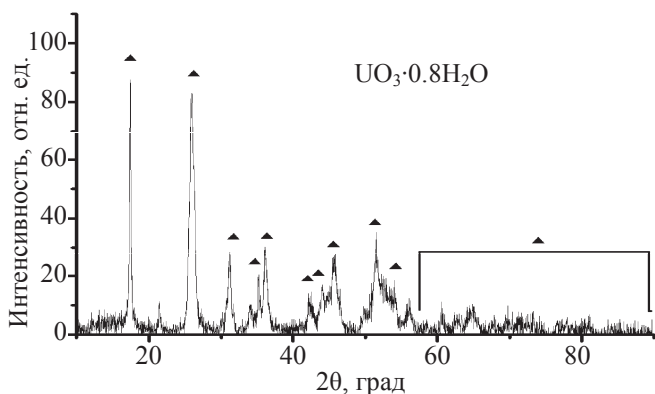


Рис. 14. Порошковая дифрактограмма нерастворимого в воде красного осадка, образовавшегося после контакта продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-воздух в течение 5 ч при ~565 К с водой. Наблюдаемые рефлексы UO₃·0.8H₂O [36].

(рис. 13). Как было отмечено в работах [34, 35], модификация ε-UO₃ образуется исключительно при окислении оксидов урана в атмосфере NO₂. Образование ε-UO₃ также было подтверждено в ходе экспериментов по волоксидации UO₂ в атмосфере NO_x [1, 34]. С другой стороны, авторами работ [1, 34] показано, что при полном отсутствии паров воды в NO₂ образования нитратов не происходит. Появление нитратов в продуктах конверсии в наших экспериментах может быть связано, по-видимому, с недостаточной степенью обезвоживания NO₂. При контакте продукта конверсии с водой образовывался желтый раствор и оставался нерастворимый красный осадок. Спектр оптического поглощения раствора содержал полосы, характерные для UO₂²⁺. При этом степень конверсии UN в водорастворимые соединения составляла ~80% (опыт 5 в таблице). Порошковая дифрактограмма нерастворимого в воде красного осадка, представленная на рис. 14, содержит рефлексы, принадлежащие UO₃·0.8H₂O [36].

Конверсия UN в атмосфере NO_x при ~675 К приводила к образованию темно-красных порошков с примесью порошков черного цвета. Фазовый состав продукта конверсии UN представлял собой смесь U₃O₈ и UO₃·0.8H₂O (рис. 15). Данные соединения могут быть продуктами как окисления исходного UN, так и превращений UO₃, образующегося в процессе волоксидации UN. Образование гидратов уранила UO₂(NO₃)₂·nH₂O при данной температуре маловероятно, поскольку они разлагаются при температурах ниже ~575 К [41–45]. При взаимодействии продуктов конверсии UN с водой образовывался бледно-желтый раствор и оставался нерастворимый темный осадок. Спектр оптического поглощения раствора продуктов конверсии содержал полосу, характерную для иона UO₂²⁺. Степень конверсии UN в водорастворимые соединения составила ~12% (опыт 6 в таблице). Фазовый состав нерастворимого в воде осадка практически полностью соответствовал составу продукта после конверсии UN, за исключением слабых пиков нитратов или гидроксинитратов уранила.

При ~565 К наблюдалась максимально возмож-

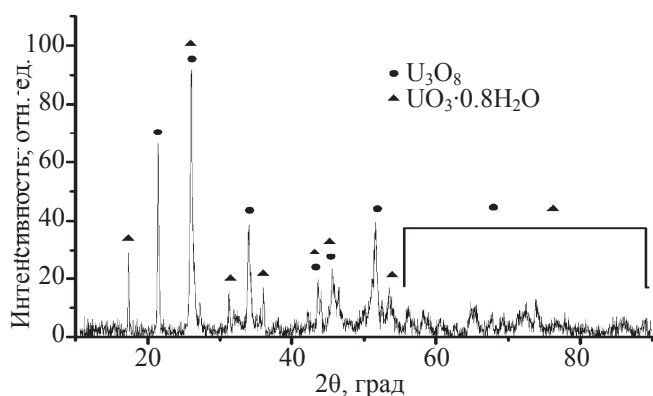


Рис. 15. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-воздух в течение 5 ч при ~675 К. Наблюдаемые рефлексы U₃O₈ [29], UO₃·0.8H₂O [36].

ная степень конверсии UN в нитраты или гидроксинитраты уранила. Даже небольшие следы влаги существенно повысили степень конверсии UN в водорастворимые соединения.

В заключение следует отметить, что проведение объемного окисления компактных образцов UN при низком содержании кислорода воздуха позволяет провести волоксидацию без воспламенения UN. В зависимости от состава газовой среды можно получать как U₃O₈, так и UO₂. При этом основным газообразным азотсодержащим продуктом конверсии UN является N₂. Использование альтернативной окислительной атмосферы на основе NO_x-газов позволяет проводить конверсию при более низкой температуре.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ (тема АААА-А16-116 021 990 023-6).

Список литературы

[1] Johnson J. A. Studies of reaction process for voloxidation methods: PhD Diss. Univ. of Tennessee, 2013.
 [2] Volk V. I., Veselov S. N., Dvoeglazov K. N. et al. // At. Energy. 2016. Vol. 119, N 5. P. 339–343.
 [3] Металлиды М. М., Шановалов С. В., Исмаилов П. В. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 1. С. 86–89.
 [4] Collins E. D., Delcul G. D., Hunt R. D. et al. Patent US 8574523. 2013.
 [5] Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Каштанов А. И., Меньшикова Т. С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978.
 [6] Antill J. E., Myatt B. L. // Corros. Sci. 1966. Vol. 6, N 9. P. 17–23.
 [7] Dell R. M., Wheeler V. J. // J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 21, N 3. P. 328–336.
 [8] Dell R. M., Wheeler V. J., McIver E. J. // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 3591–3606.
 [9] Dell R. M., Wheeler V. J., Bridger N. J. // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63. P. 1286–1294.
 [10] Allbutt M., Dell R. // J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 24, N 1. P. 1–20.
 [11] Ohmichi T., Honda T. // J. Nucl. Sci. Technol. 1968. Vol. 5, N 11. P. 600–602.
 [12] Sole M. J., van der Walt C. M. // Acta Metall. 1968. Vol. 16, N 4. P. 501–510.

[13] Ferris L. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 10. P. 2661–2669.
 [14] Sugihara S., Imoto S. // J. Nucl. Sci. Technol. 1969. Vol. 6, N 5. P. 237–242.
 [15] Paljevic M., Despotovic Z. // J. Nucl. Mater. 1975. Vol. 57, N 3. P. 253–257.
 [16] Rama Rao G. A., Mukerjee S. K., Vaidya V. N. et al. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 185, N 2. P. 231–241.
 [17] Dehadraya J. V., Mukerjee S. K., Rama Rao G. A. et al. // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 257, N 1–2. P. 313–321.
 [18] Rama Rao G. A., Jayanthi K., Mukerjee S. K. et al. // Thermochim. Acta. 1990. Vol. 159. P. 349–356.
 [19] Sunder S., Miller N. H. // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 568–572.
 [20] Liu K., Luo L., Luo L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 280. P. 268–272.
 [21] Lu L., Li F., Hu Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 480. P. 189–194.
 [22] Johnson K., Strom V., Wallenius J., Lopes D. A. // J. Nucl. Sci. Technol. 2017. Vol. 54, N 3. P. 280–286.
 [23] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-5985, UN.
 [24] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-0285, UO₂.
 [25] Wastewater and Biosolids Analysis Manual. Digestion and Selected Methods for Determining Metals, Minerals, and Other Related Parameters: Report 49088-88. Ames: Hach, 1999. Method 8038.
 [26] Кулюхин С. А., Неволлин Ю. М., Мизина Л. В. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 1. С. 15–29.
 [27] IR Database. IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH. <http://www.ansyco.de> (дата посещения: 28.02.2018).
 [28] NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database N 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата посещения: 28.02.2018).
 [29] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-2101, α-U₃O₈.
 [30] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-073-1712, α-U₂N₃.
 [31] Gallagher J. S., Kell G. S. // NBS/NRC Steam Tables. 1984.
 [32] Sethna P. P., Downing H. D., Pinkley L. W., Williams D. // J. Opt. Soc. Am. 1978. Vol. 68, N 4. P. 429–431.
 [33] Кулюхин С. А., Неволлин Ю. М., Гордеев А. В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 3. С. 216–225.
 [34] Johnson J. A., Rawn C. J., Spencer B. B. et al. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 490. P. 211–215.
 [35] Hoekstra H. R., Siegel S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 18. P. 154–165.
 [36] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-010-0309, UO₃·0.8H₂O.
 [37] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-030-1402, UO₂(OH)₂.
 [38] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-018-1429, ε-UO₃.
 [39] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-027-0937, UO₂(NO₃)₂·3H₂O.
 [40] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-077-0121, UO₂(NO₃)₂·6H₂O.
 [41] Ondrejcin R. S., Garret T. P. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P. 470–473.
 [42] Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. М.: Иностран. литература, 1954. 490 с.
 [43] Lister A. J., Richardson R. J. The Preparation of Uranium Trioxide by Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate. Harwell: Atomic Energy Research Establishment, 1954. AERE C/R 1874.
 [44] Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Верятин В. Д. и др. Технология урана. М.: Атомиздат, 1964. 309 с.
 [45] Schaal G., Faron R. US Patent 5628048. May 6, 1997.