

Газофазная конверсия монокрида урана в нитрующей атмосфере

© С. А. Кулюхин^а, Ю. М. Неволин^б, А. В. Гордеев^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 05.03.2018, после доработки 17.04.2018, принята к публикации 18.04.2018

УДК 546.799+546.65+621.039.72

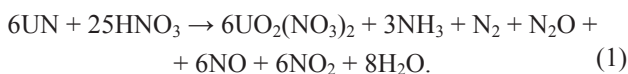
Исследована газофазная конверсия UN в водорастворимые соединения в атмосфере NO_x-воздух, NO_x-H₂O (пар)-воздух и HNO₃ (пар)-воздух (далее – нитрующая атмосфера) в интервале температур от 298 до 673 К. Использование окислительной атмосферы на основе NO_x-газов позволяет проводить конверсию при более низкой температуре. При этом образуются как UO₃, так и гидраты UO₂(NO₃)₂. Максимальная степень конверсии UN в водорастворимые соединения, равная ~80%, достигается при температуре процесса ~565 К. В процессе газофазной конверсии UN в атмосфере NO_x-H₂O (пар)-воздух и HNO₃ (пар)-воздух переходит в водорастворимые соединения (нитраты, гидроксинитраты). Газофазная конверсия UN в атмосфере NO_x-H₂O (пар)-воздух протекает с меньшей эффективностью, чем в атмосфере HNO₃ (пар)-воздух.

Ключевые слова: монокрид урана, газофазная конверсия, нитрующая атмосфера.

DOI: 10.1134/S0033831119010027

В настоящее время смешанное нитридное уран-плутониевое топливо рассматривается как потенциальное высокотемпературное плотное топливо для реакторов на быстрых нейтронах [1–3]. Переработка как некондиционного ядерного топлива (ЯТ), так и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предусматривает стадию растворения в HNO₃. При растворении нитридного топлива в HNO₃ образуются оксиды азота (N₂O, NO и NO₂), от которых требуется очистка газовой фазы. Использование различных жидких ловушек позволяет практически количественно очистить газовый поток от NO и NO₂. В то же время известно, что N₂O (парниковый газ) является несолеобразующим оксидом и практически не взаимодействует ни с щелочами, ни с кислотами. При растворении 1 моля UN в HNO₃ образуется около 1 моля N₂O [4, 5]. Помимо необходимости очистки газового потока от N₂O остаются проблемы коллоидообразования на стадии растворения ОЯТ в HNO₃.

Электрохимическая модель растворения UN в HNO₃ была предложена в работе [6], в соответствии с которой растворение описывается следующей реакцией:



В процессе растворения наблюдается образование различных газообразных продуктов, включая аммиак, азот и оксиды азота.

В работах [7–9] была исследована газофазная конверсия ряда соединений, имитирующих компоненты окисленного топлива, в нитрующей атмосфере в интервале температур от ~298 до ~423 К. Уста-

новлено, что в процессе газофазной конверсии некоторые соединения (U₃O₈, SrO, SrUO₄) переходят в водорастворимые соединения (нитраты, гидроксинитраты), в то время как другие (MoO₃, SrMoO₄) либо претерпевают частичное изменение, либо остаются без изменений. Для UO₂MoO₄, UMo_{1.7}O_{7.2} и UMo_{0.4}O_{3.4} газофазная конверсия в нитрующей атмосфере приводит к образованию водорастворимых соединений урана, а также нерастворимой в воде фазы MoO₃·2H₂O. Промывка продуктов конверсии UO₂MoO₄, UMo_{1.7}O_{7.2} и UMo_{0.4}O_{3.4} потоком воды в колонке позволяет эффективно переводить U в раствор, при этом Mo остается в колонке в виде нерастворимого осадка. В результате показана принципиальная возможность отделения U от Mo путем газофазной конверсии соединений в нитрующей атмосфере.

В работе [10] двухстадийный процесс волоксидации оксидного топлива проводили с использованием NO₂. На первой стадии осуществляли окисление UO₂ до UO₃ при температуре ~473–725 К, на второй – конверсию UO₃ в UO₂(NO₃)₂ при ~393–403 К. Данный подход имеет ряд преимуществ перед окислением UO₂ в воздушной атмосфере. Во-первых, данный процесс проводят при более низких температурах по сравнению с «классической» волоксидацией (~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 [10], позволяет в дальнейшем провести отделение U и Pu от Tc. В настоящее время в литературе отсутствует информация о поведении UN в процессе волоксидации с использованием NO₂. Представляло интерес исследо-

вать волоксидацию в атмосфере NO_2 при более высоких температурах, но в отсутствие паров воды.

Исследование газофазной конверсии UN в водорастворимые соединения в нитрующей атмосфере составило цель настоящей работы.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческий таблетированный мононитрид урана, поставленный ВНИИХТ. Анализ рентгеновской дифрактограммы (рис. 1) показал наличие в продукте примеси UO_2 помимо основной фазы UN.

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

Эксперименты по газофазной конверсии UN в атмосфере NO_x – H_2O (пар)–воздух и HNO_3 (пар)–воздух проводили по методикам, приведенным в работах [7–9]. Конечные продукты реакции взвешивали, заливали дистиллированной водой и оставляли на 10–15 мин. В результате происходило либо полное, либо частичное растворение. Полученные из UN желтые продукты быстро растворялись в воде с образованием желтого раствора. Образцы черного цвета не растворялись в воде. Осадки высушивали при температуре ~383 К на воздухе до воздушно-сухого состояния и взвешивали.

Поведение UN в атмосфере NO_x –воздух изучали с помощью системы эксикаторов, используемой в опытах по газофазной конверсии U_3O_8 в водорастворимые соединения в атмосфере NO_x – H_2O (пар)–воздух [7]. Однако в отличие от опытов работы [7] во внутреннем эксикаторе, содержащем UN, создавалась атмосфера безводного NO_x . Данную атмосферу получали следующим образом. Создавали систему из двух эксикаторов, соединенных между собой через трубку, заполненную SiO_2 , прокаленным при ~450 К. В первом эксикаторе создавали атмосферу NO_x – H_2O (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 [7]. Окисление образцов UN проводили в интервале температур ~403–673 К 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

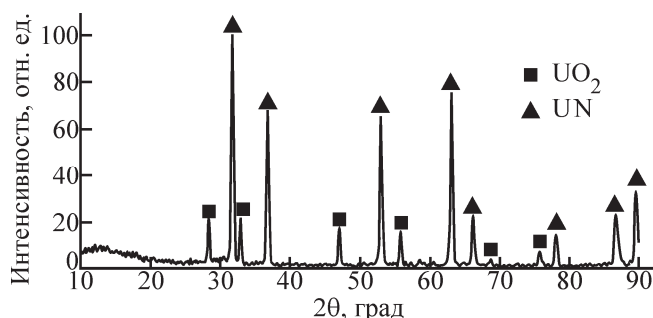


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма исходного мононитрида урана UN. Наблюдаемые рефлексы UN [11], UO_2 [12].

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 UO_2^{2+} в воде снимали на спектрофотометре Specord M40 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1–5 см. Концентрацию UO_2^{2+} рассчитывали по полосе $\lambda = 414$ нм [$\epsilon = 7.8$ л/(моль·см)].

Порошковые рентгенограммы исходного UN и продуктов его превращений в нитрующей атмосфере получали на дифрактометре ADP-10 (Philips) с излучением CuK_α .

ИК спектры газовой фазы измеряли на спектрометре Specord M 80. Газовые кюветы для ИК спектроскопии с окнами из KBr имели объем 125 см³ и длину поглощающего слоя 100 мм. Идентификацию полос в ИК спектрах проводили по данным, приведенным в работах [13, 14].

Результаты и обсуждение

Конверсия UN в атмосфере NO_x –воздух

Для проведения волоксидации UN в атмосфере NO_2 в отсутствие паров воды был выбран температурный режим от ~423 до ~725 К. Данный диапазон включал температуры, используемые в процессах волоксидации в работах [7, 9, 10]. Помимо рентгенофазового состава продуктов окисления UN определяли также 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 желтый продукт быстро растворялся с образованием бледно-желтого раствора. При этом оставался порошкообразный темный осадок. Фазовый состав отмытого темного осадка соответствовал исходному UN, а спектр оптического поглощения водного раствора имел полосу поглощения, харак-

Таблица 1. Конверсия UN в водорастворимые соединения в атмосфере NO_x-воздух

Номер опыта	Навеска			Δt		Время выдержки/ <i>T</i> , К	Растворимость в воде		Конверсия UN, % ^a
	исходная		после выдержки, г	г	%		У 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; то же в табл. 2.

терную для UO₂²⁺. Анализ показал, что при температурах менее ~473 К степень конверсия UN в водорастворимые соединения не превышает 12% (опыты 1–4 в табл. 1). 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 экспериментах 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·*n*H₂O (рис. 2). Как отмечено в работах [18, 19], 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 [18, 20]. С другой стороны, авторами работ [18, 20] 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 табл. 1). Порошковая дифрактограмма нерастворимого в воде красного осадка, представленная на рис. 3, содержит рефлексы, принадлежащие UO₃·0.8H₂O [21].

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. 4). Данные соединения могут быть продуктами как окисления исходного UN, так и превращения UO₃, образующегося в процессе волоксидации UN. Образование гидратов уранила UO₂(NO₃)₂·*n*H₂O при данной температуре маловероятно,

поскольку они разлагаются при температурах ниже ~575 К [23–27]. При взаимодействии продуктов конверсии UN с водой образовывался бледно-желтый раствор и оставался нерастворимый темный

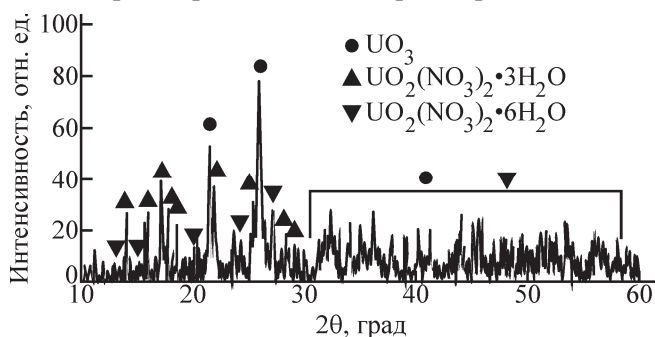


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-воздух в течение 5 ч при ~565 К. Наблюдаемые рефлексы ε-UO₃ [15], UO₂(NO₃)₂·3H₂O [16], UO₂(NO₃)₂·6H₂O [17].

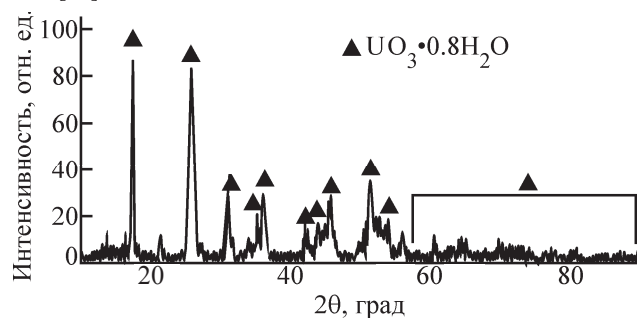


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма нерастворимого в воде красного осадка, образовавшегося после контакта продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-воздух в течение 5 ч при ~565 К с водой. Наблюдаемые рефлексы UO₃·0.8H₂O [21].

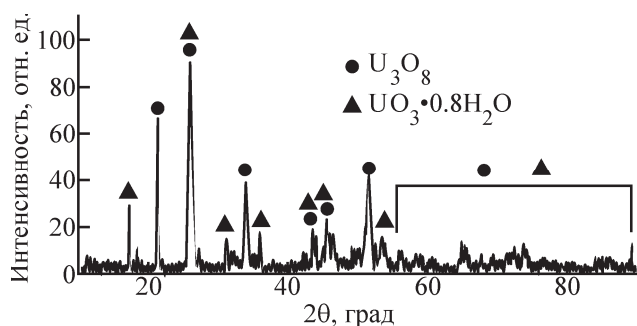


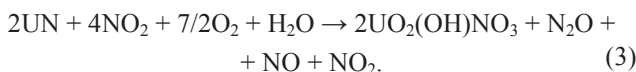
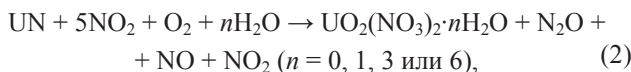
Рис. 4. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-воздух в течение 5 ч при ~675 К. Наблюдаемые рефлексы U₃O₈ [22], UO₃·0.8H₂O [21].

осадок. Спектр оптического поглощения раствора продуктов конверсии содержал полосу, характерную для иона UO_2^{2+} . Степень конверсии UN в водорастворимые соединения составила ~12% (опыт 6 табл. 1). Фазовый состав нерастворимого в воде осадка практически полностью соответствовал составу продукта после конверсии UN за исключением слабых пиков нитратов или гидроксинитратов уранила.

Следует отметить, что при ~565 К наблюдалась максимально возможная степень конверсии UN в нитраты или гидроксинитраты уранила. Даже небольшие следы влаги существенно повышали степень конверсии UN в водорастворимые соединения. В связи с этим представляло интерес исследовать конверсию UN в атмосфере NO_x-H_2O (пар)–воздух и HNO_3 (пар)–воздух.

Конверсия UN в атмосфере NO_x-H_2O (пар)–воздух и HNO_3 (пар)–воздух

Газофазная конверсия UN в атмосфере NO_x-H_2O (пар)–воздух с образованием водорастворимых соединений может быть описана следующими уравнениями:



Газовая конверсия UN в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух с образованием водорастворимых соединений может быть описана реакцией (1).

Согласно реакциям (1)–(3), конверсия в нитрующей атмосфере должна приводить к изменению массы образцов. При этом образование новых фаз U может привести к изменению окраски образцов. Действительно, в результате конверсии UN в нитрующей атмосфере цвет образца менялся с черного на желтый. В ряде опытов одновременно присутствовали образцы черного и желтого цвета.

На рис. 5 и 6 приведены порошковые дифрактограммы продуктов конверсии UN в нитрующей атмосфере при температуре ~403 К и времени выдержки 5 ч. Полученные рентгенограммы продуктов конверсии содержат интенсивные рефлексы в области 2θ 12.97–15.50, 20.25–20.58, 26.77–27.15°, характерные для $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [17]. Наблюдаемые дополнительные рефлексы в области 2θ 17.24–18.68° на рентгенограммах образцов после конверсии в нитрующей атмосфере можно приписать гидроксинитратам уранила состава $(UO_2)_2(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [28] и $UO_2(OH)NO_3 \cdot 3H_2O$ [29].

При растворении в воде продуктов конверсии UN в нитрующей атмосфере образовывался желтый раствор, спектр оптического поглощения которого содержал полосу поглощения, характерную

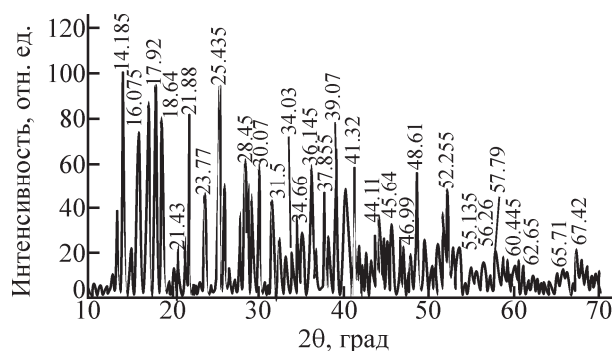


Рис. 5. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в атмосфере NO_x-H_2O (пар)–воздух при ~403 К в течение 5 ч.

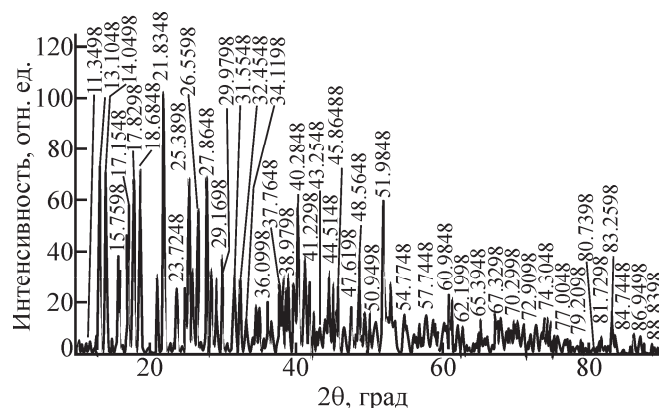


Рис. 6. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UN в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух при ~403 К в течение 5 ч.

для UO_2^{2+} . Из полученных спектров поглощения сделан вывод об образовании водорастворимых солей уранила. Также в ряде опытов оставался черный, нерастворимый в воде остаток UN.

В табл. 2 приведены результаты, полученные при конверсии образцов UN в нитрующей атмосфере. Как видно из табл. 2, во всех опытах наблюдалось увеличение массы, что говорит об изменении химического состава образцов. Конверсия UN может протекать через образование на поверхности образца UO_2 , U_3O_8 и $UO_2(OH)_2$, которые в дальнейшем, по-видимому, подвергаются нитрованию с образованием нитрата или гидроксинитратов уранила.

Выдержка UN в атмосфере NO_x-H_2O (пар)–воздух при ~298 К в течение 6 сут не привела к значительной конверсии UN в водорастворимые соединения. Степень конверсии составила ~3.5% (опыт 1, табл. 2). По-видимому, NO_x реагирует с поверхностью монолитного образца UN крайне медленно. Кроме того, образующиеся на поверхности UN продукты конверсии мешают доступу NO_x к UN.

Для сокращения времени и повышения скорости конверсии были проведены эксперименты при повышенной температуре, но при более коротком времени выдержки системы. Сокращение времени процесса до 5 ч при одновременном повышении

Таблица 2. Данные по газофазной конверсии UN в нитрирующей атмосфере

Номер опыта	Навеска			Δm		Время выдержки/ T , °C	Растворимость в воде			Конверсия UN, %
	исходная		после выдержки, г	г	%		U в растворе, ммоль	остаток		
	г	ммоль						г	ммоль	
Смесь NO_x и H_2O (пар)										
1	0.57	2.26	0.59	0.02	~3.5	6 сут/25	0.08	0.55	~2.18	~3.5
2	0.85	3.37	0.87	0.02	~2.4	5 ч/70	0.07	0.83	~3.30	~2.1
3	0.83	3.29	0.88	0.05	~6.0	5 ч/110	0.29	0.76	~3.00	~8.8
4	0.76	3.02	0.92	0.16	~21.1	5 ч/150	0.82	0.56	~2.20	~27.2
HNO_3 (пар) ^a										
5	0.34	1.35	0.36	0.02	~5.9	6 сут/25	0.16	0.30	~1.19	~11.9
6	0.56	2.22	0.57	0.01	~1.8	5 ч/70	0.04	0.55	~2.18	~1.8
7	0.49	1.94	0.57	0.08	~16.3	10 ч/70	0.35	0.40	~1.59	~18.0
8	0.42	1.67	0.45	0.03	~7.1	3 ч/110	0.21	0.37	~1.47	~12.0
9	0.30	1.19	0.52	0.22	~73.3	5 ч/110	1.07	0.03	~0.12	~89.9
10	0.58	2.30	1.60	1.02	~175.9	10 ч/110	2.30	0	~0	~100
11	0.55	2.18	0.62	0.07	~12.7	3 ч/130	0.51	0.42	~1.67	~23.4
12	0.42	1.67	0.83	0.41	~97.6	5 ч/130	1.67	0	~0	~100
13	0.86	3.41	1.63	0.78	~90.7	5 ч/130	3.41	0	~0	~100
14	1.54	6.11	2.59	1.05	~68.2	5 ч/130	5.48	0.16	~0.63	~89.7
15	2.01	7.98	3.17	1.16	~57.7	5 ч/130	6.07	0.48	~1.91	~76.1
16	0.52	2.06	0.74	0.22	~42.3	3 ч/150	1.54	0.13	~0.52	~74.8

^a UN выдерживали в парах 12 моль/л HNO_3 .

температуры не привело к значимому увеличению степени конверсии. Так, при температуре ~343, ~383 и ~423 К за 5 ч выдержки UN в атмосфере NO_x - H_2O (пар)-воздух степень конверсии в водорастворимые соединения составляет ~2.1, ~8.8 и ~27.2% соответственно (опыты 2–4, табл. 2).

Следует отметить, что степень конверсии UN в водорастворимые соединения при его выдержке в атмосфере HNO_3 (пар)-воздух при ~298 К в течение 6 сут также невелика и составляет ~12% (опыт 5, табл. 2).

Однако постепенное увеличение температуры процесса с ~343 до ~403 К и времени с 3 до 10 ч приводит к заметному изменению степени конверсии UN в водорастворимые соединения. Так, при температуре ~343 К увеличение времени выдержки с 5 до 10 ч приводит к практически 10-кратному росту степени конверсии UN (с ~2 до ~18% соответственно, опыты 6 и 7, табл. 2).

При температуре ~383 К увеличение времени выдержки с 3 до 10 ч приводит к практически полной конверсии UN в водорастворимые соединения. Степень конверсии UN за 3, 5 и 10 ч выдержки составляет ~12, ~90 и ~100% соответственно (опыты 8–10, табл. 2). Заметное увеличение массы продуктов конверсии не исключает образования не только нитратов или гидроксинитратов, но и сольвата состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$.

Дальнейшее увеличение температуры процесса позволило достичь практически полной конверсии UN в водорастворимые соединения за более короткое время. Так, при температуре ~403 К за 3 и 5 ч выдержки UN в атмосфере HNO_3 (пар)-воздух степень конверсии UN в водорастворимые соединения

составляет ~24 и ~100% соответственно (опыты 12 и 13, табл. 2). Следует отметить, что по мере увеличения количества UN при сохранении количества HNO_3 , введенной в систему в виде паров, степень конверсии UN снижается. Так, при температуре ~403 К за 5 ч степень конверсии ~3.4, ~6.1 и ~8.0 ммоль UN в водорастворимые соединения составляет ~100, ~90 и ~76% соответственно (опыты 14–16, табл. 2). По-видимому, чем массивнее образец, тем более длительное время требуется для его полной конверсии.

Следует отметить, что увеличение температуры до ~423 К не позволило осуществить полную конверсию UN в водорастворимые соединения за более короткий промежуток времени выдержки системы. Так, степень конверсии UN в водорастворимые соединения в атмосфере HNO_3 (пар)-воздух при температуре ~423 К за 3 ч выдержки составляет ~75% (опыт 16, табл. 2). Это, по-видимому, связано с тем, что при данной температуре в газовой фазе из-за термического разложения HNO_3 присутствовали не ее пары, а смесь NO_x - H_2O (пар), обладающая меньшей химической активностью.

Согласно реакциям (1)–(3), в результате конверсии UN должны образовываться различные газообразные соединения азота, среди которых наиболее токсичными являются оксиды азота и аммиак. С целью выяснения механизма газовой конверсии UN в нитрующей атмосфере были изучены ИК спектры газовой фазы, образующейся после контакта UN с компонентами нитрующей атмосферы.

На рис. 7 и 8 приведены ИК спектры газовой фазы, образующейся после газофазной конверсии

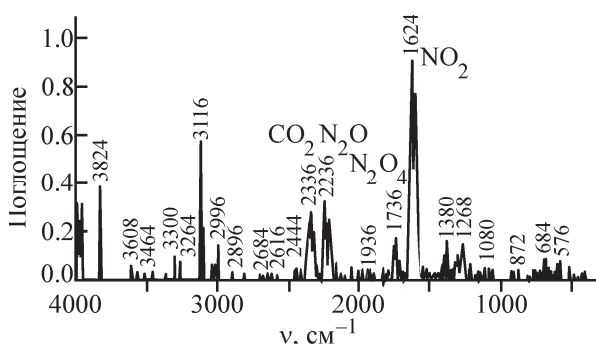


Рис. 7. ИК спектр газовой фазы, образующейся после газофазной конверсии UN в атмосфере HNO₃ (пар)–воздух при ~403 К в течение 5 ч.

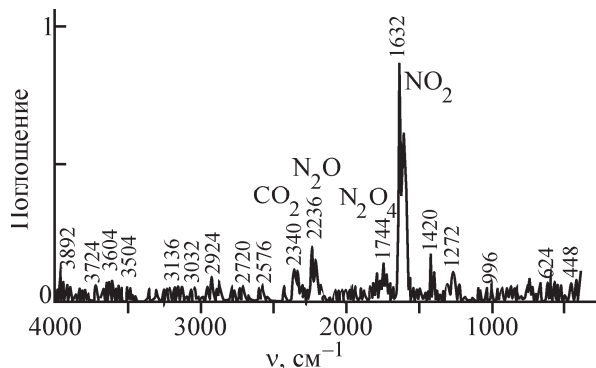


Рис. 8. ИК спектр газовой фазы, образующейся после газофазной конверсии UN в атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух при ~403 К в течение 5 ч.

UN в атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух и HNO₃ (пар)–воздух. В ИК спектрах присутствуют полосы CO₂, N₂O, N₂O₄ и NO₂ [13, 14]. Отсутствие NO в газовой фазе связано, по-видимому, с образованием NO₂ в соответствии с реакцией



Образование дополнительного количества NO₂ из-за окисления NO объясняет присутствие в газовой фазе N₂O₄.

Следует отметить, что в ИК спектрах газовой фазы, образующейся после газофазной конверсии UN в атмосфере HNO₃ (пар)–воздух, отсутствуют полосы H₂O и NH₃ [13, 14]. Их отсутствие связано, по-видимому, с образованием NH₄OH, пары которого сконденсировались в колонке с SiO₂, используемой при отборе проб для защиты окон газовых кювет (KBr) от попадания влаги.

Таким образом, нами показана возможность газофазной конверсии UN в водорастворимые соединения в нитрующей атмосфере. Однако данный подход можно использовать только в технологических схемах по переработке некондиционного необлученного UN. Серьезным препятствием к применению в процессах переработки нитридного ОЯТ является проблема ³H, который будет входить в состав как гидратов уранилнитрата, так и гидроксинитратов уранила. В связи с этим необходимой операцией пе-

ред газофазной конверсией нитридного ОЯТ в нитрующей атмосфере является его объемное окисление (волоксидация) в различных атмосферах.

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

Список литературы

- [1] Алексеев С. В., Зайцев В. А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013.
- [2] *State-of-the-art report on innovative fuels for advanced nuclear systems*: NEA Report N 6895. 2014.
- [3] Richter K., Sari C. // *J. Nucl. Mater.* 1991. Vol. 184. P. 167–176.
- [4] Устинов О. А., Кулюхин С. А., Шадрин А. Ю., Воскресенская Ю. А. // *Атом. энергия*. 2016. Т. 120, N 2. С. 108–111.
- [5] Kulyukhin S. A., Shadrin A. Yu., Voskresenskaya Yu. A. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, N 1. P. 425–428.
- [6] Еришов Б. Г., Кулюхин С. А. // *Атом. энергия*. 2015. Т. 118, N 4. С. 207–210.
- [7] Кулюхин С. А., Неволин Ю. М., Мизина Л. В. и др. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, N 1. С. 15–29.
- [8] Кулюхин С. А., Неволин Ю. М., Коновалова Н. А. и др. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, N 2. С. 117–127.
- [9] Кулюхин С. А., Неволин Ю. М., Гордеев А. В. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59, N 3. С. 216–225.
- [10] Collins E. D., Delcul G. D., Hunt R. D. et al. Patent US 8574523. 2013.
- [11] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-5985, UN.
- [12] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-0285, UO₂.
- [13] *IR database*. IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH. <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 15.02.2018.
- [14] *NIST Chemistry WebBook*. NIST Standard Reference Database N 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 15.02.2018.
- [15] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-018-1429, ε-UO₃.
- [16] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-027-0937, UO₂(NO₃)₂·3H₂O.
- [17] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-077-0121, UO₂(NO₃)₂·6H₂O.
- [18] Johnson J. A., Rawn C. J., Spencer B. B. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 490. P. 211–215.
- [19] Hoekstra H. R., Siegel S. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. Vol. 18. P. 154–165.
- [20] Johnson J. A. *Studies of reaction process for voloxidation methods*: PhD Diss. Univ. of Tennessee, 2013.
- [21] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-010-0309, UO₃·0.8H₂O.
- [22] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-2101, α-U₃O₈.
- [23] Ondrejcin R. S., Garret T. P. // *J. Phys. Chem.* 1961. Vol. 65. P. 470–473.
- [24] Кац Дж., Рабинович Е. *Химия урана*. М.: Иностран. литература, 1954. 490 с.
- [25] Lister A. J., Richardson R. J. *The preparation of uranium trioxide by thermal decomposition of uranyl nitrate*: AERE C/R 1874. Harwell: Atomic Energy Research Establishment, 1954.
- [26] Галкин Н. П., Сударииков Б. Н., Верятин У. Д. и др. *Технология урана*. М.: Атомиздат, 1964. 309 с.
- [27] Schaal G., Faron R. Patent US 5628048. May 6, 1997.
- [28] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 29-1379, (UO₂)₂(OH)₂(NO₃)₂·4H₂O.
- [29] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 16-0204, UO₂(OH)NO₃·3H₂O.