

Газофазная конверсия монокарбида 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 02.04.2018, после доработки 27.02.2019, принята к публикации 28.02.2019

УДК 546.799+546.65+ 621.039.72

Исследована газофазная конверсия UC в атмосфере NO_x–воздух, NO_x–H₂O (пар)–воздух и HNO₃ (пар)–воздух в интервале температур от 298 до 673 К. Показано, что в процессе газофазной конверсии в атмосфере NO_x–воздух UC переходит в оксиды и оксигидроксиды урана, в меньших количествах образуются нитраты и гидроксинитраты уранила. В атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух и HNO₃ (пар)–воздух основными продуктами конверсии являются гидраты нитратов уранила, при этом нитрование протекает при меньшей температуре, чем в атмосфере NO_x–воздух.

Ключевые слова: карбид урана, газофазная конверсия, нитрующая атмосфера, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.1134/S0033831119030055

Нитриды или карбиды урана и плутония рассматриваются как основные компоненты высокотемпературного плотного топлива для реакторов на быстрых нейтронах [1–5]. При этом переработка как некондиционного ядерного топлива (ЯТ), так и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предусматривает стадию растворения в HNO₃. При растворении карбидного топлива в HNO₃ образуются многоосновные органические кислоты, которые мешают экстракции Pu [6–8]. В настоящее время найдены перспективные пути решения проблем с локализацией органических кислот [9, 10]. Однако остаются закономерные проблемы коллоидообразования на стадии растворения ОЯТ в HNO₃.

В работах [11, 12] была исследована газофазная конверсия UN в атмосфере NO_x–воздух, NO_x–H₂O (пар)–воздух и HNO₃ (пар)–воздух (далее – нитрующая атмосфера) в интервале температур от 298 до 723 К. Показано, что в процессе газофазной конверсии в атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух и HNO₃ (пар)–воздух UN переходит в водорастворимые соединения (нитраты, гидроксинитраты). Установлено, что газофазная конверсия UN в атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух протекает с меньшей эффективностью, чем в атмосфере HNO₃ (пар)–воздух [11]. В атмосфере NO_x–воздух можно проводить конверсию при более низкой температуре. При этом образуются как UO₃, так и гидраты UO₂(NO₃)₂. Максимальная степень конверсии UN в водорастворимые соединения в атмосфере NO_x–воздух, равная ~80%, достигается при температуре процесса ~568 К [12].

Поскольку в настоящее время в литературе отсутствует информация о поведении UC в атмосфере NO_x–H₂O (пар)–воздух и HNO₃ (пар)–воздух, то представляло интерес изучить процесс газофазной конверсии UC в нитрующей атмосфере. Исследование данного процесса и составило цель настоящей работы.

Экспериментальная часть

Для получения плотного монолитного образца UC использовали метод дуговой плавки с нерасходуемым W-электродом на медном охлаждаемом поде [3]. Шихта состояла из графита реакторной чистоты и металлического урана технической чистоты. Основные примеси в уране приведены в табл. 1.

Синтез UC проводили следующим образом. Пруток графита дробили на фрагменты размером 1–2 мм. Одновременно для удаления пленки UO₂ пруток урана диаметром 1.5 мм подвергали электрополированию в смеси ледяной CH₃COOH, насыщенного раствора CrO₃ и H₂O, взятых в массовом отношении 1 : 1 : 2, при плотности тока 50–200 мА/см². После окончания процесса пруток U тщательно промывали дистиллированной деаэрированной водой и сушили в инертной атмосфере. Затем в боксе с атмосферой Ar из прутка нарезали фрагменты размером 1.5–2 мм. Смешивали фрагменты графита (0.26 г) и U (5.2 г), после чего смесь располагали на медном водоохлаждаемом поде дуговой печи. Перед плавкой проводили вакуумирование камеры

Таблица 1. Основные примеси в металлическом уране технической чистоты

Элемент	Содержание, мас%	Элемент	Содержание, мас%	Элемент	Содержание, мас%
Al	$6 \cdot 10^{-3}$	Fe	$6 \cdot 10^{-3}$	N	$5 \cdot 10^{-3}$
Cu	$3 \cdot 10^{-3}$	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$	C	$6 \cdot 10^{-2}$
Ni	$1 \cdot 10^{-3}$	Si	$6 \cdot 10^{-3}$	B	$2 \cdot 10^{-5}$

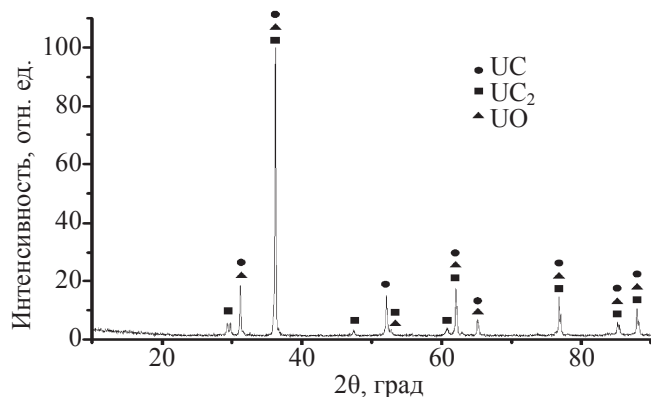
печи до $p = 3\text{--}3.5$ мм рт.ст. Затем камеру заполняли Ag марки ч. и снова вакуумировали камеру печи до $p = 3\text{--}3.5$ мм рт.ст. Процедуру заполнения камеры Ag и вакуумирования повторяли 4 раза с целью удаления из камеры следов O_2 и N_2 . После этого проводили первую дуговую плавку в атмосфере Ag в течение 40–50 с. После первой плавки камеру вскрывали, слиток переворачивали и производили второй переплав по аналогичной технологии с целью достижения однородности образца. После второго переплава масса образца составляла 5.2 г, т.е. потери, связанные с испарением, составили ~0.2 г.

Дифрактограмма измельченного образца UC представлена на рис. 1. Анализ рентгенограммы показал, что синтезированный образец представляет собой монокарбид урана UC [13, 14] с примесными фазами UC_2 [15] и UO_x (совпадает с рефлексами для UO [16]).

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 UC в атмосфере $NO_x\text{--}H_2O$ (пар)–воздух и HNO_3 (пар)–воздух проводили по методикам, приведенным в работе [11], а в атмосфере $NO_x\text{--}воздух$ – по методикам, приведенным в работе [12].

Количество U(VI) в растворе определяли методом спектрофотометрии. Спектры поглощения растворов UO_2^{2+} в воде снимали на спектрофотометре

**Рис. 1.** Порошковая дифрактограмма монокарбида урана. Наблюдаемые рефлексы UC [13, 14], UC_2 [15], UO [16].

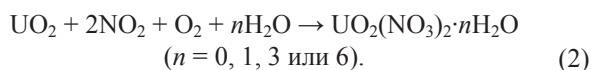
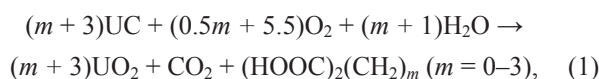
Specord M40 (Carl Zeiss) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1–5 см. Концентрацию UO_2^{2+} рассчитывали по полосе $\lambda = 414$ нм [$\epsilon = 7.8$ л/(моль·см)].

Порошковые рентгенограммы исходных UC, а также продуктов их конверсии в нитрующей атмосфере получали на дифрактометре APD-10 (Philips) с излучением CuK_{α} .

Результаты и обсуждение

Газовая конверсия UC в атмосфере $NO_x\text{--}воздух$

Известно, что окисная пленка UO_{2+x} на поверхности UC при его хранении на воздухе может достигать 0.6 мас% [3]. Поэтому можно предположить, что процесс конверсии UC в атмосфере $NO_x\text{--}воздух$ является двухстадийным, причем первая стадия заключается в окислении UC до UO_2 . В предположении образования многоосновных органических кислот [6–8] газофазную конверсию UC в атмосфере $NO_x\text{--}воздух$ с образованием водорастворимых соединений можно представить следующими реакциями:



Согласно реакциям (1) и (2), 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 UC в нитрующей атмосфере цвет образца менялся с черного на светло-желтый или коричневый.

При температуре процесса менее ~473 К продукт конверсии представлял собой компактный образец черного цвета. При контакте с водой продукт конверсии не растворялся, давая компактный черный осадок. Фазовый состав отмытого черного осадка соответствовал исходному UC. Анализ результатов эксперимента показал, что при температурах ниже ~473 К в присутствии NO_x конверсии UC не происходит (опыты 1 и 2, табл. 2).

При температуре процесса ~473 К продукт кон-

Таблица 2. Конверсия УС в нитрующей атмосфере

Номер опыта	Навеска		Δm		Время выдержки/ T , К	Растворимость в воде		Конверсия УС, % ^a	
	исходная		после выдержки, г	г		%	У в растворе, ммоль		нерастворимый остаток, г
	г	ммоль							
NO_x-воздух									
1	0.27	1.08	0.27	~0	~0	5 ч/403	~0	0.27	~0
2	0.25	1.00	0.25	~0	~0	5 ч/423	~0	0.25	~0
3	0.41	1.64	0.46	0.05	~12	5 ч/473	0.31	0.35	~19
4	0.39	1.56	0.40	0.01	~3	5 ч/568	0.17	0.39	~11
5	0.28	1.12	0.31	0.03	~11	5 ч/673	0.09	0.30	~8
Смесь NO_x и H₂O (пар)									
6	0.44	1.76	0.76	0.32	~73	6 сут/303	1.60	0.04	~91
7	0.37	1.48	0.66	0.29	~78	5 ч/403	1.48	~0	~100
HNO₃ (пар)^b									
8	1.18	4.72	1.95	0.78	~66	5 ч/403	3.73	0.13	~79

^a Конверсию рассчитывали как отношение содержания У в растворе к его исходному количеству

^b УС выдерживали в парах 12 моль/л HNO₃.

версии представлял собой компактный образец черного цвета, покрытый желтой пленкой. При контакте с водой желтая пленка быстро растворялась с образованием раствора бледно-желтого цвета. При этом оставался порошкообразный черный

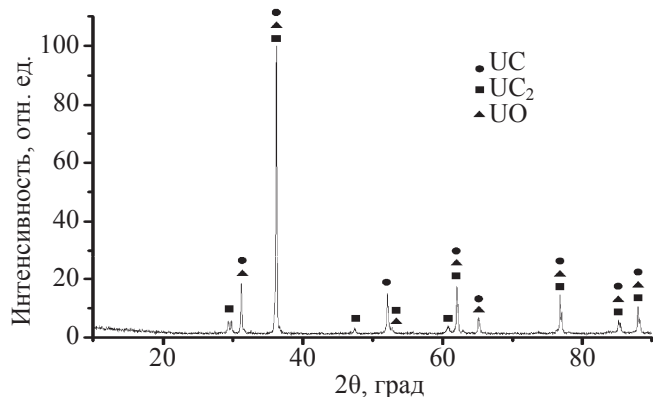


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма не растворившегося в воде осадка, образовавшегося после контакта с водой продуктов конверсии УС в NO_x, проведенной при ~473 К в течение 5 ч. Наблюдаемые рефлексы УС [13, 14], UC₂ [15], UO [16].

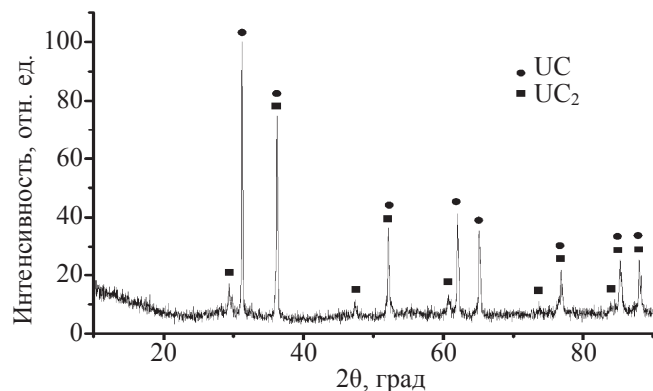


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма не растворившегося в воде осадка, образовавшегося после контакта с водой продуктов конверсии УС в атмосфере NO_x-воздух, проведенной при ~568 К в течение 5 ч. Наблюдаемые рефлексы УС [13, 14], UC₂ [15].

осадок. Фазовый состав отмытого черного осадка соответствовал исходному УС (рис. 2), а спектр оптического поглощения водного раствора имел полосу поглощения, характерную для UO₂²⁺. Степень конверсии УС в водорастворимые соединения при ~473 К составила ~19% (опыт 3, табл. 2).

С целью увеличения степени конверсии УС в водорастворимые соединения были проведены эксперименты при ~568 и ~673 К. Однако с увеличением температуры процесса степень конверсии УС в водорастворимые соединения уменьшалась (опыты 4 и 5, табл. 2).

В экспериментах при ~568 К продукт конверсии УС представлял собой влажный плав кирпично-красного цвета, рентгенофазовый анализ которого оказался невозможным. 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 УС в водорастворимые соединения составляла ~11% (опыт 4, табл. 2). Порошковая дифрактограмма нерастворимого в воде красного осадка, представленная на рис. 3, содержит уширенные рефлексы исходного карбида урана. При этом образования фаз UO₃ или UO₃·*n*H₂O, чье присутствие могло бы объяснить красный цвет осадка, не наблюдалось.

Конверсия УС в атмосфере NO_x при ~673 К приводила к образованию темно-красных порошков. В составе продукта конверсии наблюдались гидраты нитратов и гидроксинитратов уранила, с одной стороны, и оксиды и оксигидроксиды урана, с другой стороны (рис. 4). Соединение UO₃·0.8H₂O обуславливает красный оттенок продуктов конверсии. При взаимодействии продуктов конверсии УС с водой

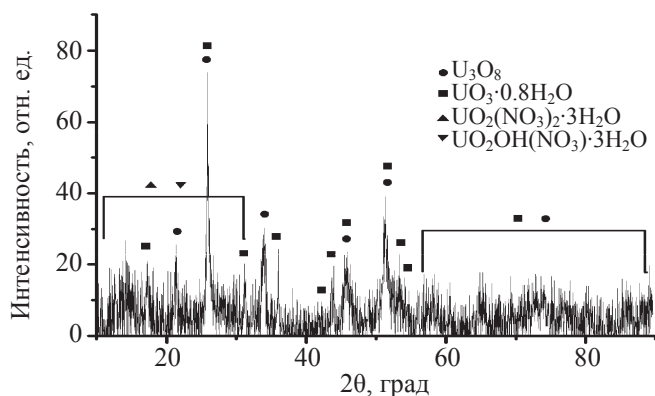


Рис. 4. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UC в атмосфере NO_x -воздух, проведенной при ~ 675 K в течение 5 ч. Наблюдаемые рефлексы $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ [17], U_3O_8 [18], $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19], $\text{UO}_2\text{OH}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [20].

образовывался бледно-желтый раствор и оставался нерастворимый темно-коричневый осадок. Спектр оптического поглощения раствора продуктов конверсии содержал полосу, характерную для иона UO_2^{2+} . Степень конверсии UC в водорастворимые соединения составила $\sim 8\%$ (опыт 5, табл. 2). Фазовый состав нерастворимого в воде осадка представлял собой смесь $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и U_3O_8 (рис. 5).

Максимальная степень конверсии UC в нитраты или гидроксинитраты уранила наблюдалась при ~ 473 K.

Как было показано в работе [12], даже небольшие следы влаги приводили к существенному увеличению степени конверсии UN в водорастворимые соединения, в связи с чем представляло интерес исследовать конверсию UC в атмосфере NO_x - H_2O (пар)-воздух и HNO_3 (пар)-воздух.

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

Конверсия UC в атмосфере NO_x - H_2O (пар)-воздух и HNO_3 (пар)-воздух также, по-видимому, начинается с окисления UC до UO_2 . Поэтому в предположении образования многоосновных органических кислот [6–8] газофазная конверсия UC с образованием водорастворимых соединений может быть описана следующими реакциями:

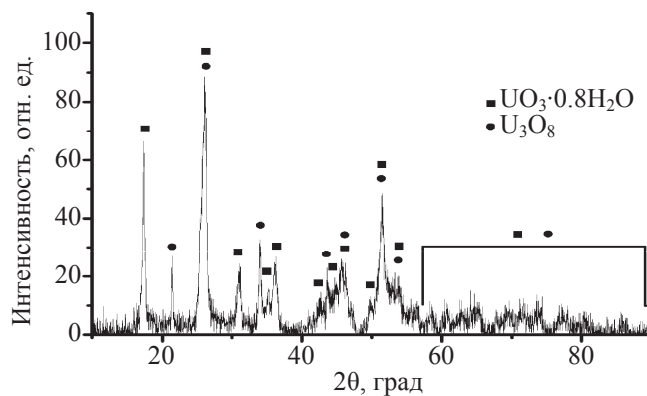
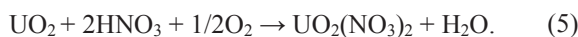
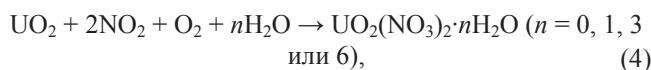
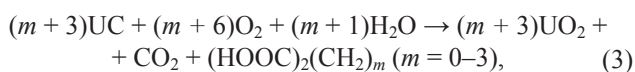


Рис. 5. Порошковая дифрактограмма не растворившегося в воде осадка, образовавшегося после контакта с водой продуктов конверсии UC в атмосфере NO_x -воздух, проведенной при ~ 675 K в течение 5 ч. Наблюдаемые рефлексы $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ [17], U_3O_8 [18].

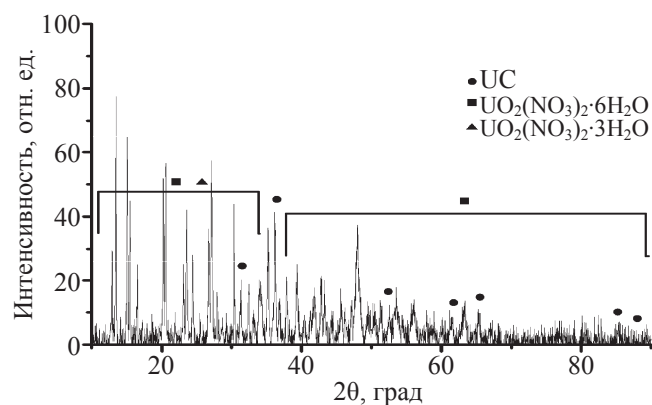


Рис. 6. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UC в атмосфере NO_x - H_2O (пар)-воздух, проведенной при ~ 403 K в течение 5 ч. Наблюдаемые рефлексы UC [13, 14], $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19], $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [21].

Согласно реакциям (3)–(5), 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 газофазной конверсии UC в атмосфере NO_x - H_2O (пар)-воздух и HNO_3 (пар)-воздух образовывался объемный порошок или плав коричневого цвета.

На рис. 6 и 7 приведены порошковые дифрактограммы продуктов конверсии UC в атмосфере NO_x - H_2O (пар)-воздух и HNO_3 (пар)-воздух, проведенной при температуре ~ 403 K и времени выдержки 5 ч.

Полученные рентгенограммы продуктов конверсии содержат рефлексы исходного карбида малой интенсивности. Наблюдаются интенсивные рефлексы, соответствующие гидратам нитрата уранила.

При контакте с водой продукты конверсии растворяются с образованием темно-коричневого рас-

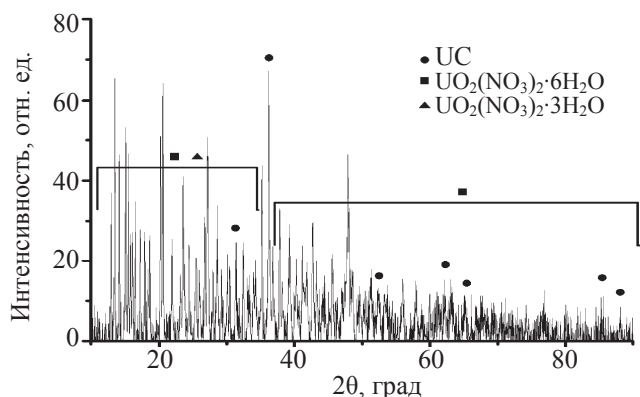


Рис. 7. Порошковая дифрактограмма продуктов конверсии UC в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух, проведенной при ~ 403 К в течение 5 ч. Наблюдаемые рефлексы UC [13, 14], $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19], $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [21].

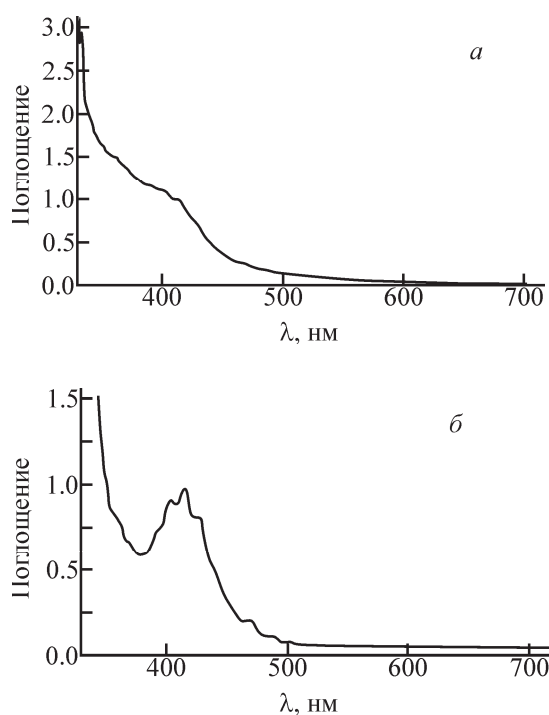


Рис. 8. Спектр поглощения водного раствора, образовавшегося при растворении продуктов конверсии UC в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух, проведенной при ~ 403 К в течение 5 ч, до (а) и после (б) озонирования.

твора (рН 3–5). В растворе наблюдается нерастворившийся осадок двух типов: мелкокристаллический черного цвета (по-видимому, UC) и хлопьевидный темно-коричневого цвета (по-видимому, углеродсодержащие соединения).

Суспензию центрифугировали и отделяли раствор от осадка. Осадок промывали водой, сушили при температуре ~ 303 К на воздухе и взвешивали. Необходимо отметить, что провести полное отделение осадков от маточного раствора центрифугированием не представляется возможным. В резуль-

тате многочасового центрифугирования при скорости 3000 об/мин оставался коричневый раствор, из которого со временем снова выделялся коричневый осадок. Подкисление раствора также не приводило к его осветлению. Для определения U(VI) в маточных растворах, образовавшихся при растворении продуктов конверсии UC в воде, провели озонирование коричневых растворов. Для барботирования использовали газовый поток, содержащий ~ 150 мг/л O_3 . В результате барботирования O_3 в течение 3–5 мин коричневая окраска раствора, так же как и следы осадков коричневого цвета, исчезла, и раствор принимал желтую окраску, характерную для UO_2^{2+} . На рис. 8 приведены спектры поглощения водного раствора, образовавшегося при растворении продуктов конверсии UC в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух, проведенной при ~ 403 К в течение 5 ч, до и после озонирования.

В табл. 2 приведены экспериментальные результаты, полученные при конверсии образцов UC в атмосфере NO_x – H_2O (пар)–воздух и HNO_3 (пар)–воздух. Как видно из табл. 2, во всех экспериментах наблюдалось увеличение массы, что говорит об изменении химического состава образцов. Конверсия UC может протекать через образование на поверхности образца UO_2 , U_3O_8 и $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, которые в дальнейшем, по-видимому, подвергаются нитрованию с образованием нитрата или гидроксинитратов уранила.

В работе [11] показано, что выдержка компактного монолитного образца UN в атмосфере NO_x – H_2O (пар)–воздух при ~ 293 К за 6 сут не привела к значительной конверсии UN в водорастворимые соединения. Степень конверсии составляла $\sim 4\%$. В связи с этим опыты по конверсии UC в атмосфере NO_x – H_2O (пар)–воздух при ~ 303 К за 6 сут проводили на порошкообразном образце. Оказалось, что использование порошкообразного UC позволяет провести его значительную конверсию в водорастворимые соединения за 6 сут даже при ~ 303 К. Степень конверсии составляет $\sim 91\%$ (опыт 6, табл. 2) По-видимому, большая удельная поверхность порошка UC способствует быстрому протеканию конверсии образца.

При изучении компактного монолитного образца UC с целью сокращения времени процесса конверсии и увеличения скорости процесса были проведены эксперименты при повышенной температуре, но при более коротком времени выдержки системы. Оказалось, что сокращение времени процесса до 5 ч при одновременном увеличении температуры процесса до ~ 403 К позволяет также получить высокие степени конверсии UC. Так, за 5 ч вы-

держки UC в атмосфере $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$ (пар)–воздух и HNO_3 (пар)–воздух при температуре ~ 403 К степень конверсии в водорастворимые соединения составляет ~ 100 и $\sim 80\%$ соответственно (опыты 7 и 8, табл. 2). Следует отметить, что при одинаковых условиях выдержки степень конверсии UC в водорастворимые соединения в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух несколько меньше, чем в атмосфере $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$ (пар)–воздух. Этот результат позволяет сделать вывод о том, что при данной температуре в газовой фазе происходит неполное термическое разложение HNO_3 до смеси $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$ (пар), которая обладает большей химической активностью в отношении UC.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показана возможность газофазной конверсии UC в водорастворимые соединения в нитрующей атмосфере. В то же время необходимо отметить, что использование данного подхода требует озонирования получаемых растворов с целью удаления органических примесей, в том числе многоосновных кислот. В связи с этим необходимой операцией перед газофазной конверсией карбидного ОЯТ в нитрующей атмосфере является его объемное окисление (волоксидация) в различных атмосферах.

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. 2014. N 6895.
- [3] Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Каштанов А. И., Меньшикова Т. С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978.
- [4] Mishra S., Kaity S., Banerjee J. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 499. P. 272–283.
- [5] Двоеглазов К. Н., Шадрин А. Н., Щудегова О. В. и др. // Вopr. атом. науки и техники. 2016. N 4 (87). С. 81–90.
- [6] Zverev D. V., Kirillov S. N., Dvoeglazov K. N. et al. // Proc. ATALANTE 2012 Int. Conf. on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycle. 2012. Vol. 7. P. 116–122.
- [7] Natarajan R. // Proc. 16th Annual Conf. of Indian Nuclear Society INSAC-2005. Mumbai, 2005. Paper IT_21.
- [8] Кудинов А. С., Голецкий Н. Д., Зильберман Б. Я. и др. // VII Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград, 2012. С. 143.
- [9] Кудинов А. С., Голецкий Н. Д., Зильберман Б. Я. и др. // VIII Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015»: Тез. докл. Железногорск, 2015. С. 180.
- [10] Кудинов А. С., Голецкий Н. Д., Зильберман Б. Я. и др. Патент RU 2529185 // Б.И. 2014. N 27.
- [11] Кулюхин С. А., Неволин Ю. М., Гордеев А. В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 1. С. 18–26.
- [12] Кулюхин С. А., Неволин Ю. М., Гордеев А. В., Бессонов А. А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 2. С. 108–116.
- [13] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 73-1709, UC (cubic).
- [14] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-8815, UC.
- [15] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-084-1344, UC_2 .
- [16] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-073-1714, UO.
- [17] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-010-0309, $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$.
- [18] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-2101, $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.
- [19] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-027-0937, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- [20] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-016-0204, $\text{UO}_2\text{OH}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- [21] JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-077-0121, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.