РАДИОХИМИЯ, 2021, том 63, № 3 с. 243–249

УДК 621.039

РАСТВОРЕНИЕ СМЕСИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

© 2021 г. М. С. Федоров[а,б,*], А. Н. Жиганов[б], Д. В. Зозуля[б], В. Л. Софронов[б], В. Ю. Селявский[а], Д. А. Ушаков[а], В. А. Ещев[а,б]

[а] *Сибирский химический комбинат, 636039, Северск Томской обл., ул. Курчатова, д. 1*
[б] *Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, 636036, Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, д. 65*
**e-mail: maxwin1@list.ru*

Получена 18.12.2019, после доработки 11.03.2020, принята к публикации 18.03.2020

Представлены результаты работы по растворению смесей соединений урана и плутония с целью уменьшения отходов в виде скрапа, образующихся при производстве смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива. Определены оптимальные условий растворения смесей соединений урана и плутония, находящихся в скрапе, в азотной кислоте. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты, температуры процесса, а также добавки фторид-иона в раствор на процесс растворения.

Ключевые слова: уран, плутоний, смесь соединений, смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, скрап, растворение, азотная кислота.

DOI: 10.31857/S0033831121030060

При производстве смешанного нитридного уран-плутониевого (далее – СНУП) топлива образуется и накапливается значительное количество скрапа в виде смеси соединений урана и плутония различного химического состава и концентрации, который из-за сложного химического состава невозможно направить на повторную обработку [1]. Под термином «скрап» следует понимать спеченные таблетки СНУП топлива, не соответствующие требованиям технических условий как по химическому составу по основным компонентам и/или примесям, так и по геометрическим параметрам, а также имеющие значительное количество механических дефектов на поверхности таблеток.

В работе [1] предлагается переработать эти отходы по технологии, включающей следующие основные операции: измельчение твердого скрапа, растворение полученного порошка в кислотах, аффинаж растворов с получением соединений урана и плутония, пригодных для повторного их использования в производстве СНУП топлива. Это позволит существенно повысить выход порошков СНУП в готовый продукт [2].

Во многих работах российских [3–5] и зарубежных [6–10] авторов приведены результаты исследований процессов растворения оксидов и нитридов урана и плутония в азотной кислоте.

Так, в работе [4] показано, что процессы растворения октаоксида триурана и диоксида плутония протекают по следующим схемам:

$$U_3O_8 + xHNO_3 \rightarrow 3UO_2(NO_3)_2 + yNO + zNO_2 + mH_2O, \quad (I)$$

$$PuO_2 + 4H^+ \rightarrow Pu^{4+} + 2H_2O, \quad (II)$$

$$PuO_2 + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow PuO_2^+ + NO_2 + H_2O, \quad (III)$$

$$PuO_2 + NO_3^- + 3H^+ \rightarrow PuO_2^{2+} + HNO_2 + H_2O. \quad (IV)$$

В этой же работе установлено, что растворение нитридов урана и плутония при концентрации HNO_3 менее 6 М протекает в соответствии с реакциями (V) и (VI)

$$4UN + 16HNO_3 \rightarrow 4UO_2(NO_3)_2 + 4NH_4NO_3 + N_2O + NO + NO_2, \quad (V)$$

$$2PuN + 8HNO_3 \rightarrow 2PuO_2(NO_3)_2 + N_2 + N_2O + NO + NO_2 + 4H_2O, \quad (VI)$$

а при концентрации азотной кислоты более 6 моль/л – в соответствии с реакциями (VII) и (VIII)

$$2UN + 8HNO_3 \rightarrow 2UO_2(NO_3)_2 + N_2 + N_2O + NO + NO_2 + 4H_2O, \quad (VII)$$

$$PuN + 4HNO_3 \rightarrow Pu(NO_3)_4 + N_2 + N_2O + NO + NO_2 + 2H_2O. \quad (VIII)$$

В работе [5] отмечается, что диоксид плутония в азотной кислоте растворяется значительно медленнее октаоксида триурана, а в некоторых случаях не растворяется вовсе. Это приводит к образованию остатков, обогащенных плутонием, которые трудно или даже невозможно растворить даже в кипящей азотной кислоте. Остаток предлагают в этой работе растворять в кипящей смеси 10.0 моль/л HNO_3 + 0.02 моль/л HF.

В работе [6] приведены результаты исследований по растворению смешанных диоксидов урана и плутония в кипящей HNO_3 с концентрацией 5.0 и 10.0 моль/л. Показано, что образцы с низким содержанием плутония растворяются практически полностью, а с увеличением в них содержания плутония растворимость снижается в значительной степени. В результате этого образуется нерастворенный остаток, из которого возможно выделение плутония путем серии повторных растворений в кипящей азотной кислоте.

В работах [7, 8] показано, что процесс растворения смешанных диоксидов урана и плутония зависит от концентрации HNO_3. Термодинамическими расчетами в работе [9] показано, что растворение PuO_2 по реакции (II) или окисление по реакциям (III) и (IV) при температурах до 50°C термодинамически невозможны, поэтому растворение необходимо проводить при повышенных температурах 70–110°C. В работах также отмечено, что процесс поверхностного окисления и растворения PuO_2 протекает по автокаталитическому механизму, т.е. после медленного индукционного периода через некоторое время процесс растворения ускоряется.

В работе [10] приведены результаты исследований растворения нитрида плутония в 1.4–14.4 моль/л HNO_3. Показано, что нитрид плутония может быть растворен азотной кислотой высокой концентрации при комнатной температуре при добавлении плавиковой кислоты до концентрации 0.05 моль/л.

В работе [11] показано, что для растворения смесей соединений (оксидов и нитридов) урана и плутония в качестве реагентов могут использоваться азотная, соляная, ортофосфорная, серная и плавиковая кислоты. Наиболее реакционноспособной является азотная кислота, в которой нитриды плутония и урана, по данным этой работы и [12], растворяются с одинаковой скоростью.

Таким образом, анализ литературных данных по растворению оксидов и нитридов урана и плутония показывает, что многие данные являются противоречивыми. При этом в большинстве случаев не указаны исходные характеристики веществ, а процесс растворения весьма существенно зависит как от вида, так и качественных характеристик использованных материалов. Более того, в большинстве вышеуказанных работ либо растворение оксидов и нитридов урана и плутония исследовали по отдельности, либо не анализировали их взаимное влияние.

В связи с вышеизложенным нами было исследовано растворение соединений урана и плутония, образующихся на различных стадиях технологии СНУП топлива, в азотной кислоте. Изучено влияние концентрации азотной кислоты, температуры, времени процесса, а также добавок реагентов, содержащих фторид-ион, на растворение.

К процессу растворения смесей соединений урана и плутония предъявляются следующие требования:

– растворение смеси соединений урана и плутония должно быть полным;

– объем образующихся в процессе растворения разбавленных растворов должен быть минимальным;

– процесс должен быть ядерно-безопасным;

– полученные растворы должны быть устойчивы во времени, т.е. в них не должны происходить химические процессы, приводящие к выпадению в осадок ценных компонентов;

– используемые реагенты не должны отрицательно влиять на последующие стадии химической переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с измельченным до размеров частиц менее 1.0 мм скрапом СНУП, а также скрапом СНУП, окисленным до U_3O_8 и PuO_2 (далее – СОУП). СНУП получали методом карботермического синтеза из исходных диоксидов урана и плутония, после чего изготавливали из них топливные таблетки [13].

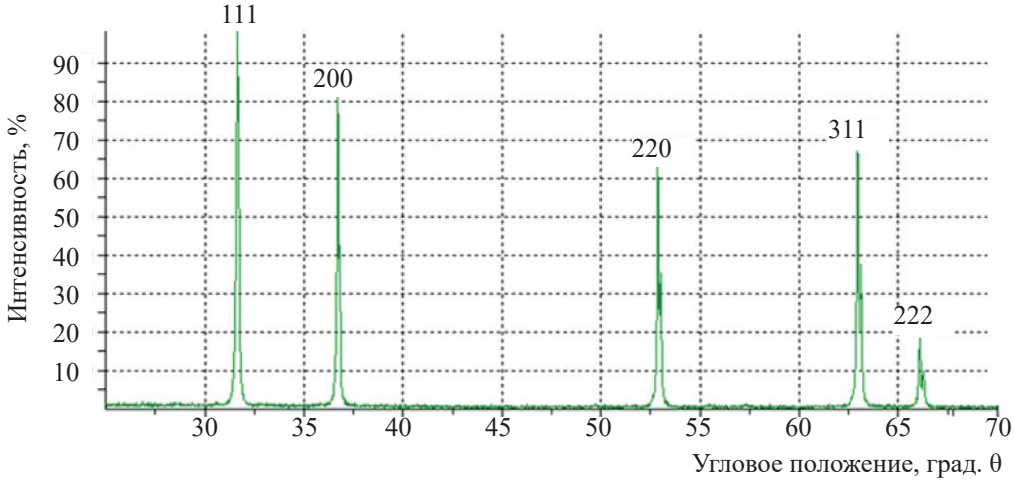

Рис. 1. Дифрактограмма порошка СНУП.

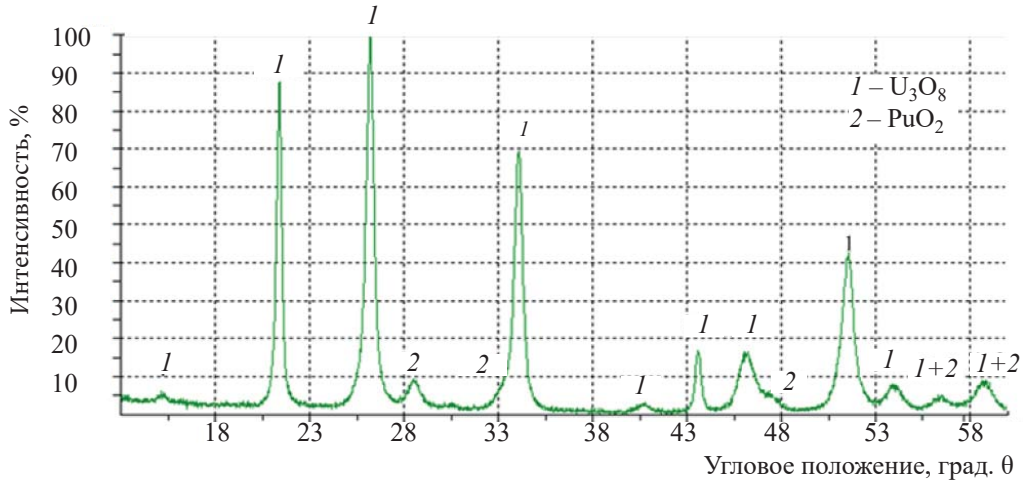

Рис. 2. Дифрактограмма порошка СОУП.

Порошок СНУП и порошки оксидов урана и плутония анализировали на содержание плутония на гамма-спектрометрической установке с применением полупроводникового детектора СКС-07П-Г. Содержание урана определяли расчетным методом. Дифрактограммы от порошков СНУП и СОУП приведены на рис. 1 и 2, а микрофотография структуры частиц порошка СОУП – на рис. 3.

Из рис. 1 и 2 видно, что на дифрактограмме порошка СНУП присутствуют дифракционные пики от твердого раствора нитридов урана и плутония с параметром кубической решетки a = 0.4892 нм, соответствующий данным, приведенным в работе [13]. На дифрактограмме порошка СОУП присутствуют интенсивные дифракционные пики от U_3O_8 и дифракционные пики меньшей интенсивности от PuO_2.

Размер частиц СОУП в основном составляет от 10 до 20 мкм (рис. 3). На поверхности частиц присутствует сетка трещин, образованная в результате объемного расширения при окислении более плотного твердого раствора нитрида урана и плутония ($r_{теор}$ = 14.3 г/см^3) в менее плотные U_3O_8 и PuO_2 ($r_{теор}$ = 8.4 и 11.4 г/см^3).

Опыты по растворению СОУП и СНУП проводили в герметичном перчаточном боксе, оборудованном системой вытяжной вентиляции. Схема лабораторной установки представлена на рис. 4. Азотную кислоту добавляли при растворении в избытке 100% от стехиометрии. Растворение проводили в термо-

Таблица 1. Результаты опытов по растворению порошков СОУП в азотной кислоте

Номер серии опытов	Условия растворения			
	время процесса, ч	концентрация HNO_3, моль/л	температура, °C	степень растворения плутония, %
1	21.0	2.0	22	5.0
2	21.0	5.0	22	6.0
3	21.0	7.0	22	8.0
4	21.0	5.0	100	57.6
5	21.0	5.0[a]	100	93.9
6	21.0	10.0[a]	100	95.4

[a] С добавкой фторид-иона (HF) до получения в растворе концентрации 0.05 моль/л.

стойких лабораторных стаканах объемом 1000 мл. Растворы фильтровали на фильтровальной воронке в колбу Бунзена под вакуумом. Анализ полученных растворов и осадков на содержание плутония и урана проводили по методике выполнения измерений актинидов в пробах на гамма-спектрометрической установке с применением полупроводникового детектора СКС-07П-Г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В опытах по растворению СОУП температуру варьировали от 22 до 100°C, концентрацию HNO_3 – от 2.0 до 10.0 моль/л; в некоторых опытах добавляли фторид-ион. Полученные результаты усредняли по трем параллельным опытам, результаты представлены в табл. 1. Во всех опытах степень растворения урана превышала 99%.

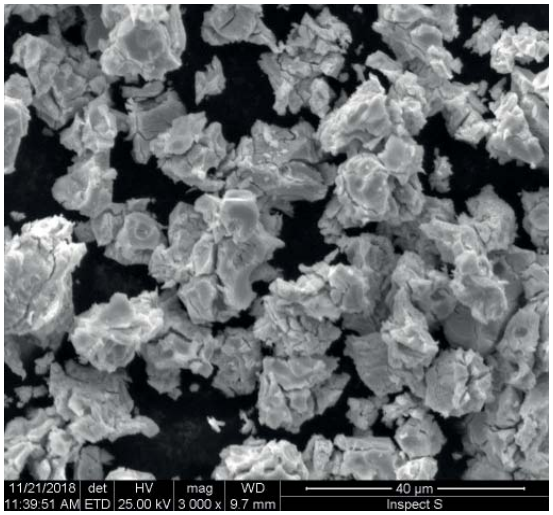

Рис. 3. Микрофотография частиц порошка СОУП.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что без нагревания растворение СОУП 2.0–7.0 моль/л HNO_3 происходит незначительно. Так, за 21 ч в растворах HNO_3 плутоний растворился лишь на 5.0 и 8.0% от исходного его содержания в виде диоксида. При этом образовалась взвесь серого цвета, из которой не удалось количественно выделить плутоний. Взвесь промыли 2.0 моль/л HNO_3, высушили при температуре 150°C и подвергли микроанализу. Данные рентгеноспектрального микроанализа от взвеси представлены на рис. 5.

Рентгеноспектральный микроанализ показывает (рис. 5), что частицы взвеси содержат Fe, W, Cr, Ni, Ti, Pu, а также O.

При нагревании системы до 100°C степень растворения СОУП в азотной кислоте значительно увеличилась – до 57.6%, т.е. полного растворения диоксида плутония в этих условиях не происходило, что согласуется с данными работ [5, 6] и не согласуется с данными работы [7].

Достичь достаточно высоких степеней растворения плутония удалось лишь при нагревании СОУП в течение 21 ч в 5.0 и 10.0 моль/л HNO_3 с добавкой фторид-иона (HF) до концентрации 0.05 моль/л. В этом случае в раствор перешел практически весь плутоний (не менее 93.9% от исходного количества в навеске). Оставшееся небольшое количество осадка удалось растворить, применяя более концентрированную (14.0 M) HNO_3 с добавкой 0.05 моль/л HF. Однако следует иметь в виду, что при использовании высококонцентрированных растворов азотной кислоты с добавлением фторид-иона резко возрастает коррозионная активность среды по отношению к конструкционным материалам использованной оснастки.

Таблица 2. Результаты опытов по растворению порошков СНУП в азотной кислоте

Номер серии опытов	Условия растворения			
	время процесса, ч	концентрация HNO_3, моль/л	температура, °C	степень растворения плутония, %
1	2.0	5.0	22	21.6
2	5.0	5.0	22	54.5
3	8.0	5.0	22	95.7
4	2.0	10.0	22	32.8
5	5.0	10.0	22	70.3
6	8.0	10.0	22	98.9

Опыты по растворению порошков СНУП, полученных после измельчения скрапа, проводили при 22°C, варьируя концентрацию HNO_3 от 5.0 до 10.0 моль/л. Полученные результаты усредняли по трем параллельным опытам, результаты которых представлены в табл. 2. При этом степень растворения урана во всех опытах превышала 99%.

Растворения урана из СНУП протекает достаточно полно при HNO_3 до 10 моль/л и начальной температуре системы 22.0°C. При более высокой концентрации HNO_3 достигается большая степень растворения плутония.

Растворение начинается практически мгновенно, выделяются пузырьки бурого газа – оксиды азота [реакции (V)–(VIII)] и изменяется цвет раствора. Процессы растворения нитридов урана и плутония являются экзотермическими, поэтому происходил самопроизвольный разогрев растворов до (60 ± 10)°C.

После растворения навесок СНУП в азотной кислоте в течение 7 ч провели декантацию системы и обнаружили незначительные количества осадка (порядка 7.0% от исходной массы навески) в виде темной взвеси. Осадки промыли 2.0 моль/л HNO_3, высушили при 150°C и подвергли анализу на гамма-спектрометре, который показал, что осадки в основном состоят из диоксида плутония. Осадки подвергли рентгенофазовому анализу. Дифрактограмма осадка после растворения СНУП представлена на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что осадок, после растворения СНУП состоит в основном из кварца, оксидов плутония, железа и вольфрама. Примеси, вероятно, попали в осадок вследствие коррозии конструкционных материалов технологической оснастки.

Таким образом, из приведенных исследований следует, что при концентрации азотной кислоты 5.0 и 10.0 моль/л и температуре раствора 22°C происходит практически полное растворение плутония, содержащегося в СНУП. Это можно объяснить более высокой химической активностью нитридов по сравнению с оксидами.

Полученные результаты не согласуются с данными, полученными в работе [10], в которой указа-

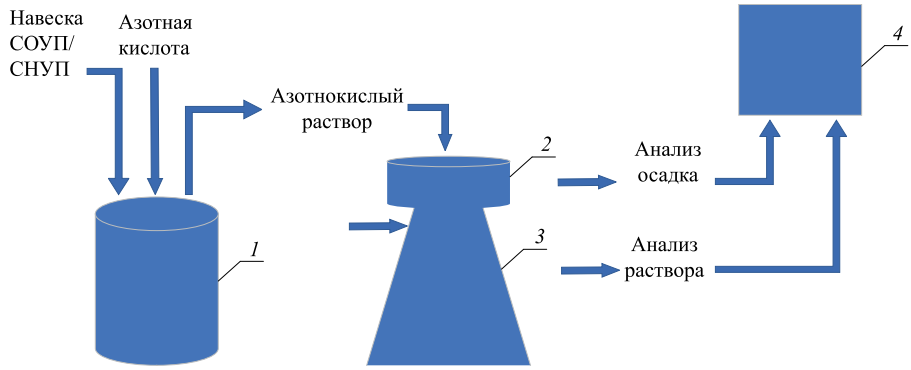

Рис. 4. Схема лабораторной установки по исследованию растворения СНУП и СОУП. *1* – термостойкий стакан для растворения, *2* – фильтровальная воронка, *3* – колба Бунзена, *4* – анализатор.

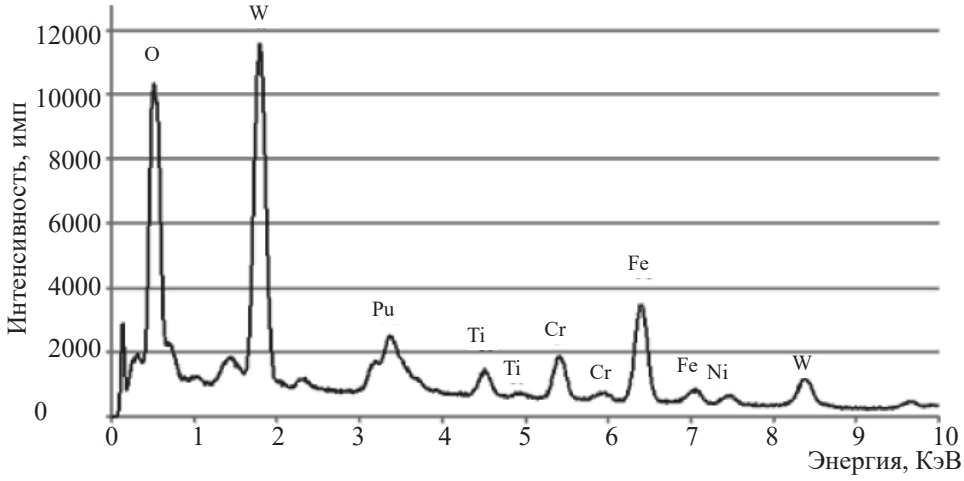

Рис. 5. Характеристический рентгеновский спектр взвеси.

но, что нитрид плутония практически нерастворим в 6.0–8.0 моль/л HNO_3, а растворение начинается лишь при использовании 10.0 М моль/л HNO_3 и требует длительного времени. Это можно объяснить в первую очередь гранулометрическим составом и сложностью химического состава использованных нами СНУП, а также возможным взаимным влиянием соединений урана и плутония на взаимную растворимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано растворение уран- и плутонийсодержащих твердых отходов (СНУП и СОУП) от производства топлива на основе смешанных нитридов урана и плутония в азотной кислоте. Показано, что как СНУП, так и СОУП могут быть полностью растворены в азотной кислоте высокой концентрации. При этом СНУП растворяется в азотной кислоте высокой концентрации при 20–25°С практически полностью и с высокой скоростью. Для полного перевода же СОУП в раствор необходимо нагревать систему до 100°С, поддерживать концентрацию азотной кислоты от 5.0 до 10.0 моль/л и вводить в раствор фторид-ион до концентрации 0.05 моль/л.

Полученные результаты исследований могут быть использованы при переработке отходов СНУП-топлива, а также могут применяться для проектирования стадии растворения облученного СНУП-топлива при использовании гидрометаллургической схемы.

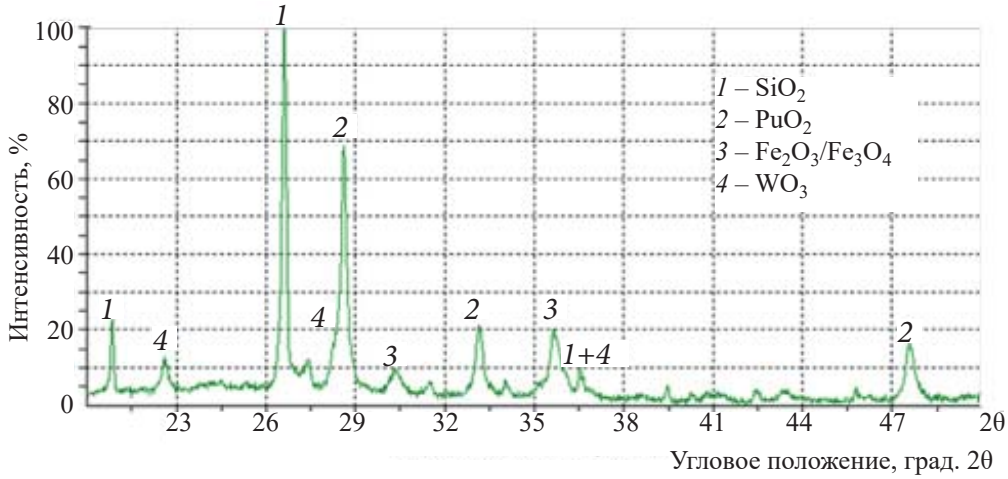

Рис. 6. Дифрактограмма осадка после растворения СНУП.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сб. докл. отраслевой конференции ГК «Росатом» по теме «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». 2018. 337 с.
2. IX Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: тез. докл. (Томск, 17–19 октября 2018 г.). Томск: Дельтаплан, 2018. 178 с.
3. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А*. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: Учеб. пособие для вузов. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
4. *Двоеглазов К.Н.* Гидрометаллургические методы переработки ОЯТ. Процессы растворения. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26029741
5. *Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н.* Введение в химическую технологию ядерного топлива: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2008. 150 с.
6. *Vollath D., et al.* // Nucl. Technol. 1985. Vol. 71, N 1. P. 240–245.
7. *Carrott M.J. et al*. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 92–97.
8. *Madic C., et al.* // Transuranium Elements: A Half Century. ACS, 1992. P. 457–468.
9. *Ryan, J.L., et al*. // Transuranium Elements: A Half Century. ACS, 1992. P. 288–304
10. *Aneheim E., Hedberg M*. // Procedia Chem. 2016. Vol. 21. P. 231–238.
11. *Вольский А.Н., Стерлин Я.М.* Металлургия плутония. М.: Наука, 1967. 252 с.
12. Плутоний: справочник / Под ред. О. Вика. М.: Атомиздат, 1971. Т. 1. 424 с.
13. *Алексеев С.В., Зайцев В.А*. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.