

ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ УРАНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ Cs И Sr В НИТРИРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

© 2021 г. С. А. Кулюхин ^{а, *}, Ю. М. Неволин ^{а, б}, А.А. Бессонов ^а

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4,

^б Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3

*e-mail: kulyukhin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2020, после доработки 13.04.2020, принята к публикации 15.09.2020

Изучена газофазная конверсия оксидных систем, содержащих U, Cs, Sr. Показана высокая термическая стабильность систем вида $Cs_2U_2O_7$ и $(Sr-Cs-U)O_y$ при нагреве до 1523 К на воздухе. Установлена возможность эффективной конверсии указанных систем в водорастворимые нитраты металлов при их нагревании в атмосфере, образующейся в результате испарения $12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Ключевые слова: нитрирование, волоксидация, газофазная конверсия, переработка ОЯТ

DOI: 10.31857/S0033831121050038

В настоящее время во многих странах мира в качестве одной из головных операций процесса переработки ОЯТ рассматривается окислительное охрупчивание (волоксидация – объемное окисление) как топлива, так и цирколовых оболочек твэлов [1]. Основные результаты, полученные по волоксидации оксидного топлива в различных странах мира, представлены в отчете Европейского ядерного агентства за 2018 г [2].

Процесс газовой конверсии оксидного топлива осуществляют в различных атмосферах [O_2 , воздух, O_3 , пары H_2O , смесь (90% воздуха + 10% CO_2)] при температуре 570–870 К, в процессе которой UO_2 , UN и UC переходят в U_3O_8 [3–7]. Основной задачей данной операции является удаление летучих продуктов деления (3H , C, РБГ). Показано, что в процессе волоксидации оксидного и нитридного ОЯТ 3H удаляется более чем на 99.9%. Помимо низкотемпературных процессов (570–870 К) в настоящее время разрабатываются также высокотемпературные процессы волоксидации, проводимые при температуре 1270–2070 К [8] и позволяющие удалить слаболетучие I, Cs, Mo, Tc, Ru из объема ОЯТ.

Так, в работе [9] исследовано объемное окисление «белых включений» на примере интерметаллидов U с Pd, Ru и Rh. Установлено, что их нагрев до температуры 1473 К позволяет провести их объемное окисление с образованием фазы U_3O_8 .

В качестве перспективного продолжения головных операций переработки ОЯТ предлагается не растворение волоксидализованного ОЯТ в HNO_3 , а его обработка оксидами азота, в результате которой будут образовываться малообводненные водорастворимые соединения урана и некоторых продуктов деления (ПД).

В работах [10–14] исследована газофазная конверсия различных соединений, содержащих U и ПД [Sr, Mo, Zr, лантаниды (Ln)], в атмосфере $NO_x-H_2O(\text{пар})-воздух$ и $HNO_3(\text{пар})-воздух$. Установлено, что в процессе газофазной конверсии U_3O_8 , UN, UC, $(U, Nd)O_x$, $SrUO_4$, SrO и Ln_2O_3 полностью переходят в водорастворимые соединения, в то время как MoO_3 и ZrO_2 не претерпевает каких-либо изменений. Молибдаты уранила и $SrMoO_4$ лишь частично переходят в водорастворимые соединения, т.е. не происходит полного отделения U или Sr

от Mo. Конверсия смешанных оксидов (U,Ce)O_x в системах NO_x-H₂O(пар)-воздух и HNO₃(пар)-воздух позволяет полностью перевести U в водорастворимые соединения, при этом часть Ce остается в фазе осадка CeO₂.

Несмотря на многочисленные работы по газофазной конверсии ОЯТ в нитрирующей атмосфере, к настоящему времени не решен вопрос о поведении ураната Cs, а также смешанного ураната Cs и Sr в ходе конверсии в нитрирующей атмосфере. В связи с этим целью настоящей работы стала проверка возможности газофазной конверсии уранатов Cs и Sr в водорастворимые соединения в атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль·л⁻¹ HNO₃ (далее – нитрирующая атмосфера).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали CsNO₃, Cs₂CO₃, Sr(NO₃)₂ и UO₂(NO₃)₂·6H₂O марки х.ч.

Диуранат цезия Cs₂U₂O₇ синтезировали из γ-UO₃ и Cs₂CO₃ в соответствии с методикой, представленной в работе [15]. Триоксид урана модификации γ-UO₃ получали согласно работе [16].

Смешанную оксидную систему брутто-состава (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y синтезировали путем прокаливания смеси соответствующих нитратов CsNO₃, Sr(NO₃)₂ и UO₂(NO₃)₂·6H₂O, взятых в массовом отношении 1 : 1 : 8. Смесь нитратов растворяли в минимальном количестве воды, после чего раствор упаривали до воздушно-сухого состояния. Полученную смесь перетирали в ступке. Для выбора температуры прокаливания смеси предварительно было исследовано термическое поведение композиции нитратов CsNO₃-Sr(NO₃)₂-UO₂(NO₃)₂·6H₂O в массовом отношении 1 : 1 : 8 (рис. 1). Термический анализ в работе осуществляли с использованием дериватографа STA 409 PC/PG (Netzch) с масс-спектрометром QMS 403 Aëolos Quadro (Netzch) со скоростью нагрева 10 К/мин в платиновых тиглях на воздухе.

Как видно из рис. 1, в смеси нитратов все процессы разложения завершаются до температуры 1000 К. По данным масс-спектрометрии газовой фазы, до температуры 523 К из системы удаляется только H₂O. В диапазоне температур 523–873 К происходит одновременное удаление H₂O, NO и NO₂.

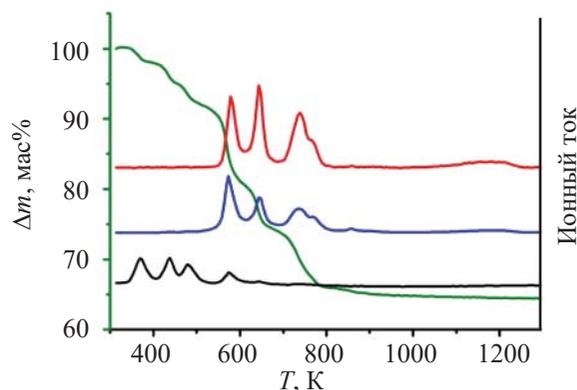


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа смеси CsNO₃-Sr(NO₃)₂-UO₂(NO₃)₂·6H₂O (1 : 1 : 8 по массе) с одновременной регистрацией масс-спектров газообразных продуктов разложения.

Далее в системе не наблюдается значительного изменения массы и выделения продуктов разложения. На основании полученных данных для прокаливания смесей нитратов при синтезе (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y была выбрана температура 1073 К. Воздушно-сухую смесь нитратов прокаливали на воздухе в течение 4 ч.

Первичную идентификацию фазового состава синтезированных соединений проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновских дифрактометрах ADP-10 (Philips) и Empyrean (Panalytical) с излучением CuK_α и MoK_α. При этом значения 2θ на представленных дифрактограммах приведены к длине волны излучения CuK_α. Часть дифракционных данных была получена в условиях in situ нагрева в камере печи НТК-1200 (Anton Paar).

На рис. 2 приведена порошковая дифрактограмма синтезированного диураната цезия. Видно, что положения основных отражений на ней соответствуют заявленной фазе Cs₂U₂O₇. В случае же (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y анализ полученных дифракционных данных (рис. 3) становится заметно более сложной задачей. При выбранном составе шихты нитратов конечное соотношение U : Cs : Sr в оксидной системе близко к 3 : 1 : 1, что делает возможным получение различных уранатов цезия и стронция. С учетом разнообразия соединений данного типа [18, 19], надежная идентификация фазового состава (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y не представляется возможной.

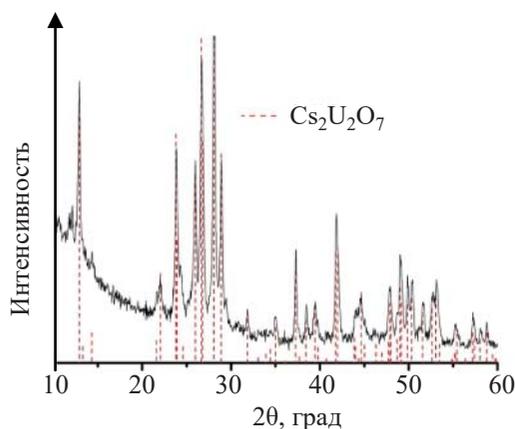


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма синтезированного $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для $\beta\text{-Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ [17].

Эксперименты по газофазной конверсии уранатов Cs и Sr проводили в нитрирующей атмосфере в реакторе, представлявшем собой сосуд с возможностью работы до давления 10 атм. В объем реактора помещали образец и 12 моль \cdot л $^{-1}$ HNO_3 , при этом образец не контактировал с HNO_3 , закручивали герметичную тefлоновую пробку реактора. Нагрев сосуда осуществляли с помощью жидкостного термостата. Конверсию осуществляли при 343–423 К и времени экспозиции 1 ч. Расчетное давление в зависимости от температуры составляло 1.5–2.5 атм. После проведения конверсии реактор охлаждали и извлекали конечный продукт конверсии. Продукты конверсии растворяли в дистиллированной воде, при этом в случае не полного растворения осадок отделяли центрифугированием, измеряли pH маточных растворов. Содержание Cs, Sr и U в маточных растворах определяли методом МС-ИСП с использованием спектрометра Agilent 7500 с (Agilent).

Степень конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ рассчитывали как отношение содержания исследуемого металла в растворе к его исходному количеству в образце. Содержание Cs, Sr, U в $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ рассчитывали исходя из брутто-состава $\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4}\text{O}_{21}$, полученного по результатам ТГА измерений смеси исходных нитратов

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конверсия $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Одним из возможных путей газофазной конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ является его термическое разложение при высоких температу-

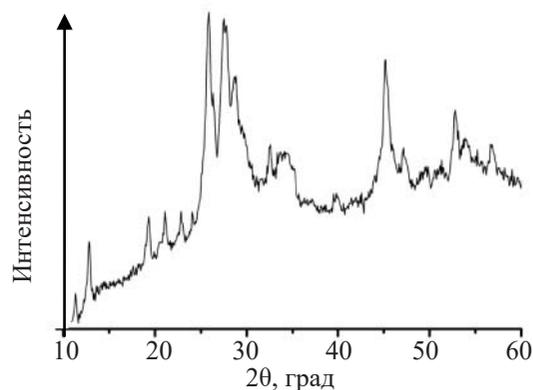


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма синтезированной оксидной системы $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$.

рах в атмосфере воздуха или вакууме (высокотемпературная волоксидация). При этом в результате отгонки соединений цезия в головной стадии процесса переработки возможно образование фазы U_3O_8 . В связи с этим предварительно была изучена термическая устойчивость $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ на воздухе при нагреве до температуры 1773 К (рис. 4).

Как видно из рис. 4, практически до 1523 К не наблюдается значимого уменьшения массы образца. Потеря 5% массы образца в области температур 473–1073 К сопровождается небольшим выделением тепла. Активный процесс разложения $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ начинается с температуры ~ 1523 К и сопровождается сильным поглощением тепла. Из данных термогравиметрического анализа можно сделать вывод о том, что для получения фазы U_3O_8 , не содержащей цезия, необходим нагрев $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ на воздухе до

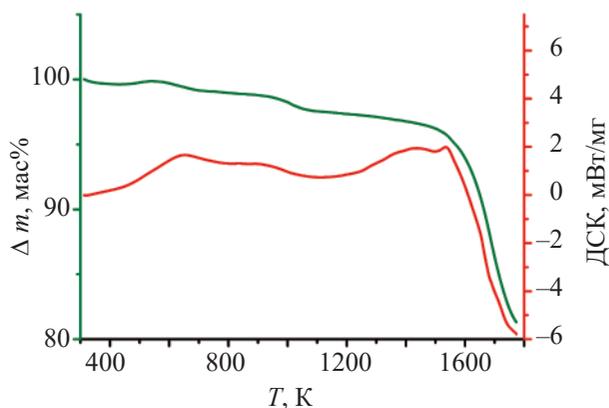
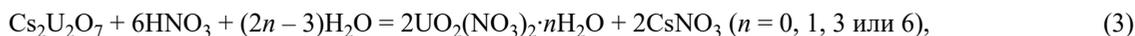
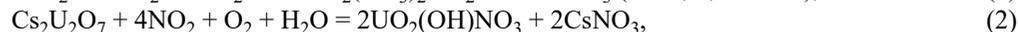
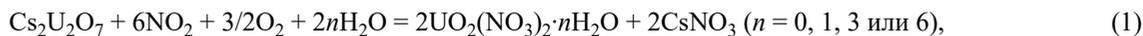


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в воздушной атмосфере.

температуры выше 1523 К. Данные ТГА измерений также подтверждаются РФА продуктов разложения $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ на воздухе с *in situ* нагревом образца. Нагрев диаураната цезия до 1473 К на воздухе не приводит к изменению фазового состава. Полученные результаты в целом согласуются с данными авторов работ [19, 20] о высокой термической стабильности $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Таким образом, использование высокотемпературной волоксации ОЯТ в технически приемлемом интервале температур 1073–1473 К, скорее всего, не приведет к разложению диаураната цезия. Это, в свою очередь, является мотивацией к изучению поведения этого соединения в следующем за волоксацией процессе газофазного нитрирования.

Поскольку в процессе испарения 12 моль · л⁻¹ HNO_3 возможно образование как NO_2 , так и паров кислоты, то процесс конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в нитрирующей атмосфере с образованием водорастворимых соединений может быть представлен следующими уравнениями:



Согласно реакциям (1)–(4), процесс конверсии в нитрирующей атмосфере должен приводить к изменению массы образцов. При этом образование новых фаз U и Cs может привести к изменению окраски образцов. Действительно, в результате процесса конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в нитрирующей атмосфере цвет образца менялся с оранжевого на ярко-желтый. Продукты конверсии при этом представляли собой плавы, растворение которых в воде приводило к получению желтых растворов. На основании предшествующих исследований можно заключить, что данные продукты представляют собой сольваты, содержащие нитраты металлов и азотную кислоту. Количественные данные, полученные в ходе экспериментов по конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, представлены в табл. 1. Проведение экспериментов при температуре 403–423 К (опыты. 3 и 4 табл. 1) позволило провести полную конверсию $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в водорастворимые нитраты U, Cs. В тоже время газофазная конверсия

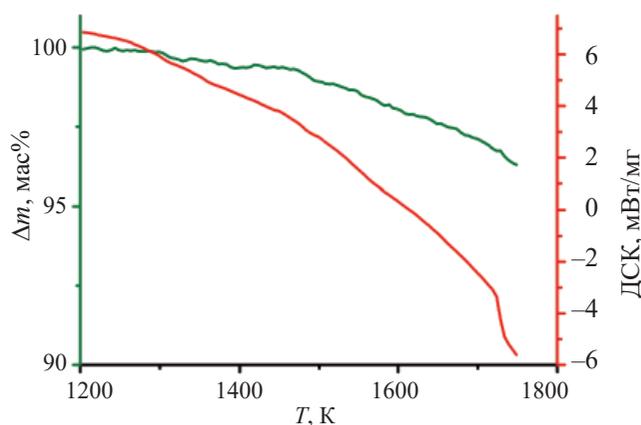


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ в воздушной атмосфере.

$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ при более низких температурах (опыты 1 и 2 табл. 1) приводит к снижению степени конверсии, при этом наблюдается закономерное снижение этой величины с уменьшением температуры процесса. О меньшей интенсивности протекания процесса также свидетельствует уменьшение кислотности растворов продуктов конверсии.

Таким образом, газофазная конверсия $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль · л⁻¹ HNO_3 , при температуре 403 К и выше и давлении газовой фазы 2–2.5 атм позволяет провести полную конверсию данного соединения в водорастворимые нитраты Cs и U.

Конверсия $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$. Также как и для $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ предварительно была исследована термическая устойчивость $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ при нагреве на воздухе от 1200 до 1773 К (рис. 5).

Первичными данными при этом явились данные ТГА для системы исходных нитратов в высокотемпературной области. Наблюдаемые в данном случае закономерности были аналогичны с вышеописанными для $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Значимое разложение в рассматриваемой оксидной системе $\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4}\text{O}_{21}$ также начиналось при температурах выше 1523 К. Таким образом, высо-

Таблица 1. Газофазная конверсия Cs₂U₂O₇ в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль · л⁻¹ HNO₃

Номер опыта	Навеска, г				Δm		Время выдержки / T, К	Растворилось в воде		% конверсии от исходного		pH
	исходная		после выдержки		г	%		Cs, ммоль	U, ммоль	Cs	U	
	Cs ₂ U ₂ O ₇	Cs	U									
1	0.0362	0.0113	0.0202	0.042	0.0058	16	1 ч / 343	0.0411	0.0234	50	30	4.0
2	0.0436	0.0136	0.0243	0.0578	0.0142	33	1 ч / 383	0.0814	0.0611	80	60	3.24
3	0.0404	0.0126	0.0225	0.0547	0.0143	35	1 ч / 403	0.0946	0.0946	100	100	2.98
4	0.0389	0.0121	0.0217	0.0575	0.0186	48	1 ч / 423	0.0911	0.0911	100	100	2.95

Таблица 2. Газофазная конверсия (SrCs_{1,1}U_{3,4})O_y в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль · л⁻¹ HNO₃

Номер опыта	Навеска, г				Δm		Время выдержки / T, °C	Растворилось в воде			% конверсии от исходного			pH
	Исходная		после выдержки		г	%		Cs, ммоль	Sr, ммоль	U, ммоль	Cs	Sr	U	
	CsSrUO _y ^a	Cs	Sr	U										
1	0.0395	0.0041	0.0025	0.0231	0.0074	19	1 ч / 343	0.0162	0.0113	0.0239	50	40	30	3.73
2	0.0463	0.0049	0.0029	0.0271	0.0289	62	1 ч / 383	0.0365	0.0337	0.1139	100	100	100	2.90
3	0.0343	0.0036	0.0022	0.0201	0.0229	67	1 ч / 403	0.0271	0.0249	0.0844	100	100	100	1.81
4	0.0346	0.0036	0.0022	0.0203	0.0273	79	1 ч / 423	0.0273	0.0252	0.0851	100	100	100	2.50

^a Содержание Cs, Sr, U в соединении рассчитывали исходя из brutto-состава SrCs_{1,1}U_{3,4}O_{2,1}, полученного по результатам ТГА измерений смеси исходных нитратов.

котемпературное удаление Cs и Sr из рассматриваемой системы в ходе волоксации будет затруднительно. Данная система, скорее всего, сохранит свой состав и будет участвовать в следующем за волоксацией процессе газофазной конверсии.

В ходе газофазной конверсии образцов в нитрирующей атмосфере наблюдали закономерности, аналогичные вышеописанным для $Cs_2U_2O_7$. Происходило увеличение массы образцов (табл. 2), продукты конверсии представляли собой плавы ярко-желтого цвета. При их растворении получали желтые растворы, при этом наблюдалось полное растворение продуктов конверсии, за исключением эксперимента, проведенного при температуре 343 К (опыт 1 табл. 2).

Таким образом, процесс конверсии оксидной системы $(SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y$ в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения $12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ HNO_3 , при температуре проведения процесса 383 К и выше и давлении газовой фазы 1.5–2.5 атм позволяет эффективно переводить U, Cs и Sr в водорастворимые соединения.

В заключение следует отметить, что предложенный подход по газофазной конверсии кислородсодержащих соединений U, Sr и Cs в нитрирующей атмосфере позволяет не только полностью перевести исследуемые элементы в водную фазу, но и создать условия для отделения U от Cs и Sr. В зависимости от поставленной задачи путем варьирования температуры нитрирующей атмосферы можно перевести в водорастворимые соединения либо U, Cs и Sr полностью, либо только Cs и Sr, а U оставить в виде оксида, нерастворимого в воде. Данный подход основывается на различной температуре разложения нитратов U, Cs и Sr [21] и может быть реализован при температурах процесса конверсии 573 К и более. Практическое осуществление этого подхода может стать основой будущих исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования НИЦКП при химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-01208 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goode J.H.* ORNL-TM-3723. USA. 1973. 137 p.
2. *Agency N.E.* State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. 2018. 299 p.
3. *Metalidi M.M., Shapovalov S.V., Ismailov R.V., Skriplev M.I., Beznosyuk V.I., Fedorov Y.S.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 1. P. 98.
4. *Сеелев И.Н., Аксютин П.В., Жабин А.Ю.* // IX Рос. конф. по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 326.
5. *Сеелев И.Н., Мацеля В.И., Васильев А.В., Курский И.А.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 328.
6. *Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н., Лакеев П.В., Зверев Д.В., Макаров А.О., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Дмитриева О.С.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 273.
7. *Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. Т. 87, № 4. С. 81.
8. *Westphal B.R., Bateman K.J., Morgan C.D., Berg J.F., Crane P.J., Cummings D.G., Giglio J.J., Huntley M.W., Lind R.P., Sell D.A.* // Nucl. Technol. 2008. Vol. 162, N 2. P. 153.
9. *Неволин Ю.М., Путков А.Е., Кулюхин С.А., Петров В.Г., Ширяев А.А., Калмыков С.Н.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 305.

10. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gorbacheva M.P., Gordeev A.V.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 311, N 2. P. 1023.
11. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A. V.* // *Radiochemistry.* 2017. Vol. 59, N 3. P. 247.
12. *Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Калмыков С.Н.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 413.
13. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A.V.* // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61, N 3. P. 312.
14. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A.V.* // *Radiochemistry.* 2019. Vol, 61. N 1. P. 5.
15. *Cordfunke E.H.P., Van Egmond A.B., Van Voorst G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 37, N 6. P. 1433.
16. *Cordfunke E.H.P., Westrum E.F.* // *Thermochim. Acta.* 1988. Vol. 124. P. 285.
17. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-081-1215, $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$.
18. *Cordfunke E.H.P., Loopstra B.O.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29, N 1. P. 51–57.
19. *Fee D.C., Johnson I., Davis S.A., Shinn W.A., Staahl G.E., Johnson C.E.* ANL-76-126. USA, 1977. 36 p.
20. *Huang J., Yamawaki M., Yamaguchi K., Ono F., Yasumoto M., Sakurai H., Sugimoto J.* // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 271–273. P. 625.
21. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC, 2016. 97th Ed. 2652 p.