

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ UN И UO_2 В ВОЗДУХЕ И ГЕМИОКСИДЕ АЗОТА

© 2023 г. М. И. Волгин^{а, б, *}, С. А. Кулюхин^а, Ю. М. Невولين^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,
119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

*e-mail: forfschool@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023, после доработки 13.07.2023, принята к публикации 20.07.2023

При помощи термического анализа исследовано окисление UO_2 и UN кислородом воздуха и гемиоксидом азота, являющимся труднолокализуемым парниковым газом. Для окисления использовали смеси N_2O-N_2 и O_2-N_2 с объемной долей окислителя 20%. Для UO_2 и UN фазовый состав конечного продукта окисления на воздухе и в N_2O одинаков и представляет собой U_3O_8 . В обоих случаях N_2O ведёт себя как более мягкий по сравнению с кислородом воздуха окислитель. Окисление UO_2 и UN в токе N_2O начинается при температуре соответственно на 180 и 70°C выше, чем на воздухе. Окисление UN в токе N_2O протекает в три стадии. На первой стадии продуктами реакции являются UO_2 и U_2N_3 , на второй стадии – UO_2 , на третьей – U_3O_8 . В процессе окисления UO_2 выраженной стадийности не наблюдается. Показана возможность утилизации гемиоксида азота при его использовании в процессе волоксации (окисления) отработавшего ядерного топлива.

Ключевые слова: мононитрид урана, диоксид урана, окисление, воздух, гемиоксид азота.

DOI: 10.31857/S0033831123060023, **EDN:** NZCBRS

Важной задачей переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является локализация трития – радионуклида, способного легко загрязнять технологические среды и природные воды, и радиоактивных благородных газов (РБГ). Для локализации трития и удаления РБГ предложен процесс волоксации – окисления топлива в кислородсодержащей среде. При этом тритий окисляется с образованием тритированной воды и удаляется вместе с РБГ из материала топлива с током газа. Процесс волоксации хорошо проработан в отношении топлива на основе UO_2 [1]. В то же время, несмотря на то, что в настоящее время в лабораторных условиях достаточно подробно изучен процесс окисления перспективного топлива на основе UN [2, 3] различными окислителями [4–10], для внедрения процесса его волоксации в технологическую практику требуются дальнейшие изыскания [11]. Помимо трития, специфичным газообразным отходом при переработке топлива на основе UN является гемиоксид азота N_2O [12, 13] – труднолокализуемый газ с выраженными парниковыми свойствами [14, 15]. С учетом разрабатываемых в настоящее время технологических схем по переработке различных видов ОЯТ можно ожидать образования N_2O на стадии растворения некондиционных таблеток (скра-

па) (U,Pu)N в HNO_3 [16], в процессе денитрации радиоактивных отходов [17], а также при хранении высокоактивных отходов, содержащих нитрат-ион и органические восстановители [18]. Несмотря на активную разработку подходов к утилизации гемиоксида азота [19, 20] поиск альтернативных решений является актуальным. Известно, что N_2O в ряде реакций проявляет окислительные свойства, аналогичные кислороду [21]. Использование этих свойств послужило идеей данной работы: использовать N_2O для волоксации (окисления) UO_2 и UN вместо воздуха, либо в смеси с ним, с целью его утилизации. В данном случае будут одновременно решаться две задачи – волоксация ОЯТ и утилизация N_2O . В связи со сказанным выше целью данной работы стало сравнение окисления UO_2 и UN в атмосфере воздуха и гемиоксида азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные UO_2 (МСЗ) и UN (ВНИИХТ) представляли собой коммерчески доступные компактные образцы. Фазовый состав исходных образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА) с использованием дифрактоме-

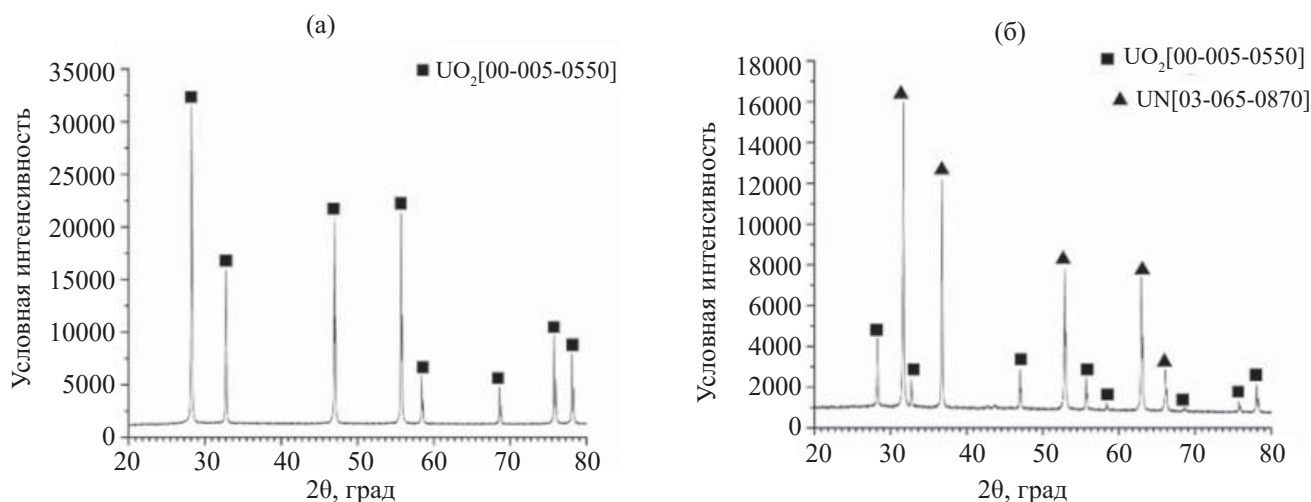


Рис. 1. Рентгенограммы исходного диоксида (а) и мононитрида (б) урана.

тра Panalytical Aeris с излучением CuK_α . По данным РФА, образец UO_2 является монофазным, образец UN содержит примесь UO_2 в количестве до 15 мас% (рис. 1).

Окисление образцов проводили, используя термоаналитический комплекс Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Процесс окисления исследовали в интервале температур 40–1000°C при скорости нагрева 10°C/мин с одновременной регистрацией данных термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Атмосферой нагрева служил либо синтетический воздух, получаемый смешением 80 об% N_2 и 20 об% O_2 , либо смесь 80 об% N_2 и 20 об% N_2O . Порошки исходных веществ массой 20 мг помещали в платино-родиевые тигли с крышкой. В серии экспериментов одновременно был исследован состав газовой фазы в ходе реакции. Для этого использовали

квадрупольный масс-спектрометр Netzsch QMS Aelos 403, соединённый линией транспорта газов с термоаналитическим комплексом. Ионизация осуществлялась методом электронного удара, сканирование проводили в диапазоне m/z 1–50 а.е.м. Фазовый состав конечных и промежуточных продуктов окисления идентифицировали с помощью РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление UO_2

Окисление диоксида урана на воздухе начинается при 260°C (здесь и далее приведена экстраполированная температура начала окисления), при этом скорость окисления в интервале 260–400°C остается низкой (рис. 2). Быстрая стадия окисления протекает в диапазоне от 400–550°C, что согласуется

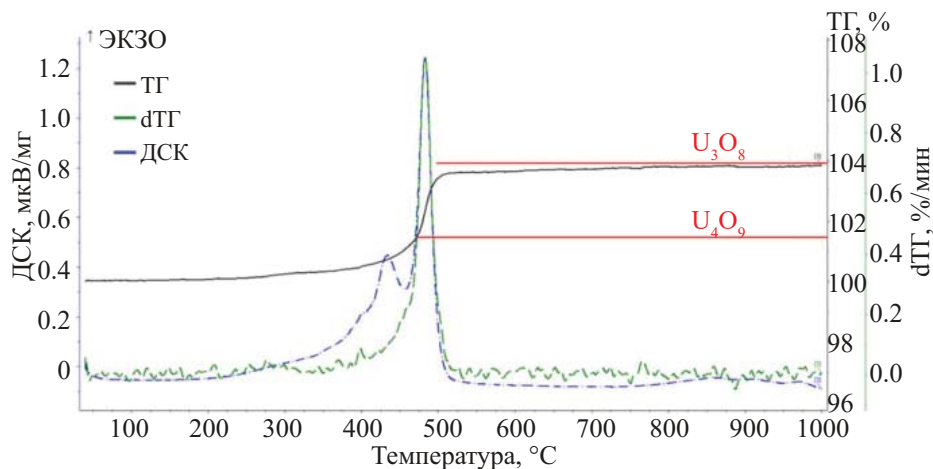


Рис. 2. Кривые ТГ–ДСК окисления UO_2 на воздухе. Красными линиями обозначены приросты массы для соответствующих соединений.

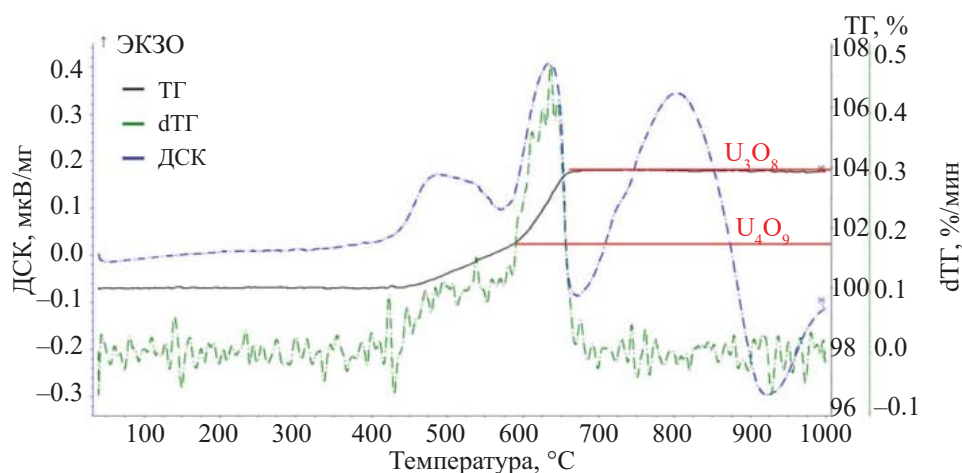


Рис. 3. Кривые ТГ–ДСК окисления UO_2 в атмосфере N_2O . Красными линиями обозначены приросты массы для соответствующих соединений.

с литературными данными [1]. Кривая ДСК также отражает стадийность окисления UO_2 и содержит два экзотермических эффекта с температурами максимума 434 и 483°C. Эволюция фазового состава продуктов окисления UO_2 по мере роста температуры известна из литературы [22]. Вероятным промежуточным продуктом окисления является U_4O_9 , что согласуется с наблюдаемым приростом массы на первом этапе. Финальный прирост масс составил 3.83%, что на 0.12% меньше теоретического значения при окислении UO_2 до U_3O_8 . Данные РФА при этом свидетельствуют о том, что конечным продуктом окисления является U_3O_8 .

Окисление диоксида урана в N_2O начинается при 460°C, что на 200°C выше, чем на воздухе (рис. 3). Окончание окисления наблюдается при 650°C, при этом можно отметить более низкую скорость окисления UO_2 по сравнению с воздушной атмосферой.

Кривая ТГ, как и в случае окисления на воздухе, соответствует двум стадиям процесса. Согласно приросту массы, промежуточным продуктом окисления, как и в случае воздушной атмосферы, является U_4O_9 . Необычная форма ДСК сигнала выше 700°C, вероятно, вызвана экзотермическим разложением N_2O на металлической поверхности тиглей и термпары, поскольку подобный сигнал наблюдался в холостом эксперименте.

Окисление UN

Окисление мононитрида урана на воздухе начинается при 340°C и завершается по достижении 480°C, при этом наблюдается экзотермический пик ДСК сигнала с максимумом при 350°C (рис. 4). Общий прирост массы по достижении 480°C соответствует образованию UO_3 . Исходя из формы

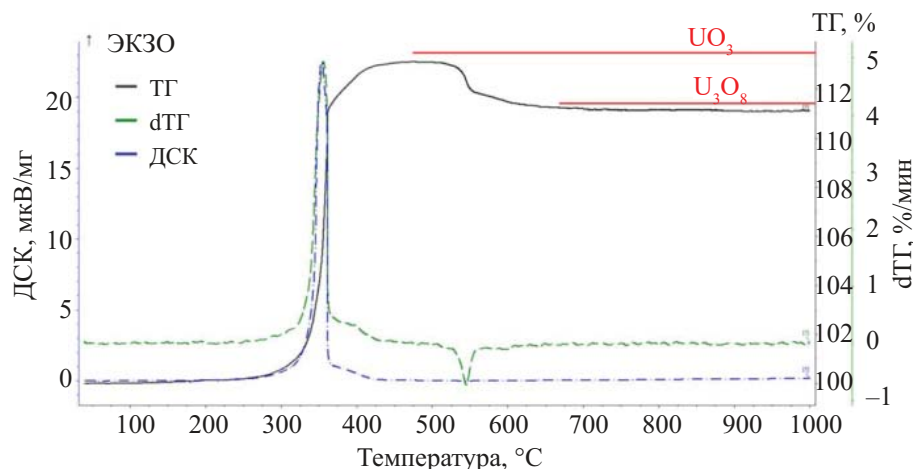


Рис. 4. Кривые ТГ–ДСК окисления UN на воздухе.

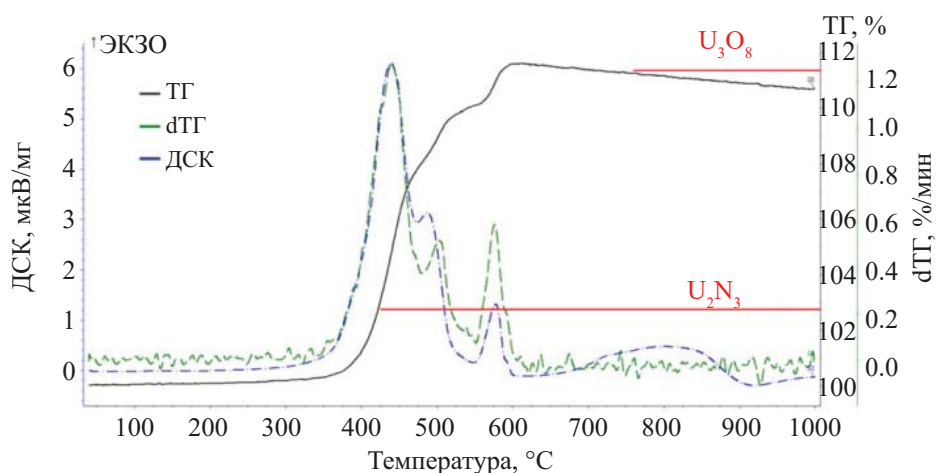


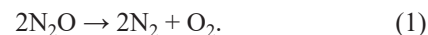
Рис. 5. Кривые ТГ–ДСК данные окисления UN в атмосфере N₂O.

ТГ-кривой можно говорить о наличии как минимум двух стадий окисления. Первая из них реализуется до 360°C, а вторая – до 480°C. В диапазоне от 480 до 600°C наблюдается разложение UO₃ до U₃O₈. В целом наблюдаемые особенности окисления UN в воздухе соответствуют литературным данным [4].

Окисление моонитрида урана в гемиоксиде азота начинается при температуре 410 и завершается к 610°C (рис. 5). В отличие от воздуха, в котором моонитрид урана быстро окисляется до UO₃, в гемиоксиде азота окисление происходит в три хорошо различимые стадии. Промежуточные продукты окисления были определены с помощью рентгенофазового анализа. В продуктах первого этапа окисления были обнаружены U₂N₃ и UO₂. Продуктом второго этапа являлся UO₂. На третьем этапе происходит дальнейшее окисление UO₂ до U₃O₈ (рис. 6). Дальнейшее нагревание выше 610°C ведет к относительно равномерной потере массы образцом, что, по-видимому, связано с удалением из объема образ-

ца молекулярного азота, образовавшегося в процессе реакции. При окислении моонитрида урана на воздухе подобной продолжительной потери массы на высокотемпературном участке не наблюдается. По-видимому, при окислении на воздухе большая часть азота удаляется при разложении аморфного UO₃ до U₃O₈.

Исходя из данных по термической стабильности N₂O [21] можно предполагать возможность его самостоятельного разложения в ходе нагрева исследуемых образцов по реакции



Образующийся по реакции (1) кислород может являться истинным окислителем исследованных соединений урана. Для ответа на этот вопрос была исследована эволюция состава газовой фазы в ходе нагрева при помощи масс-спектрометрии (рис. 7). Полученные данные позволили установить, что окисление UN происходит именно за счёт взаимо-

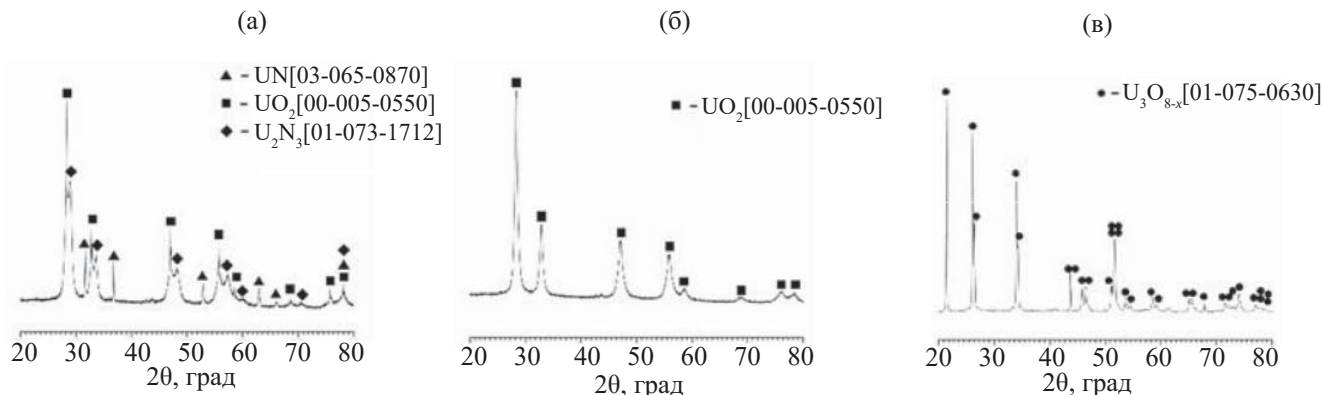


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов окисления UN в гемиоксиде азота, полученные при нагревании до температуры, °C: (а) – 440, (б) – 490, (в) – 1000.

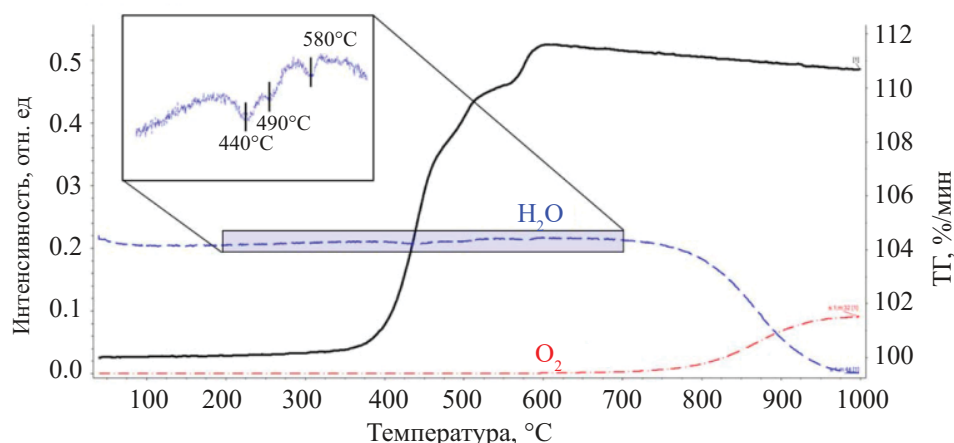


Рис. 7. Соотнесение содержания N_2O и O_2 в газовой фазе с ТГ-кривой окисления UN по данным масс-спектрометрии

действия с гемииоксидом азота, а не с продуктами его разложения. Во-первых, при температурах, соответствующих значимому набору массы, ионный ток, соответствующий исходному N_2O , понижался, что говорило о потреблении газа.

Во-вторых, разложение N_2O с образованием O_2 наблюдалось лишь по достижении $700^\circ C$, когда окисления UN уже не происходило.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гемииоксид азота может быть использован для окисления UO_2 и UN, конечным продуктом реакции в этом случае является U_3O_8 . При этом окисление протекает с меньшей интенсивностью, чем при использовании кислорода воздуха. Полученные данные свидетельствуют о возможности утилизации гемииоксида азота при введении его в газовую фазу в ходе волоксидации оксидного либо нитридного ОЯТ. При этом более медленное протекание окисления способствует повышению пожаробезопасности процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goode J.H. Voloxidation—Removal of Volatile Fission Products from Spent LMFBR Fuels: ORNL-TM-3723. Oak Ridge, Tennessee, the United States: Oak Ridge National Laboratory, 1973. 137 p.
2. Allbutt M., Dell R.M. // J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 24. N 1. P. 1–20.
3. Grachev A.F., Zabudko L.M., Mochalov Y.S., Zvir E.A., Kryukov F.N., Zozulya D.V., Ivanov Y.A., Skupov M.V. Development of innovative fast reactor nitride fuel in Russian Federation: State-of-art // Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17). Vienna, Austria, 2017.
4. Dell R.M., Wheeler V.J., McIver E.J. // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 3591–3606.
5. Ohmichi T., Honda T. // J. Nucl. Sci. Technol. 1968. Vol. 5, N 11. P. 600–602.
6. Dell R.M., Wheeler V.J. // J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 21, N 3. P. 328–336.
7. Sole M.J., Van der Walt C.M. // Acta Metall. 1968. Vol. 16, N 4. P. 501–510.
8. Rama Rao G.A., Mukerjee S.K., Vaidya V.N., Venugopal V., Sood D.D. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 185. P. 231–241.
9. Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A.V., Bessonov A.A. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 2. P. 146–155.

10. Shadrin A.Y., Dvoeglazov K.N., Mochalov Y.S., Vidanov V.V., Kashcheev V.A., Terentiev A.G., Gerasimenko M.N., Cheshuyakov S.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. Vol. 1475. Article 012021.
11. Konings R.J.M. *Comprehensive Nuclear Materials*. Vol. 3: Advanced Fuels. Fuel Cladding. Nuclear Fuel Performance. Modeling and Simulation. Amsterdam: Elsevier, 2012. 818 p.
12. Hadibi-Olschewski N., Glatz J.P., Bokelund H., Leroy M.J.F. // *J. Nucl. Mater.* 1992. Vol. 188. P. 244–248.
13. Kulyukhin S.A., Rumer I.A., Gorbacheva M.P., Bessonov A.A. // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62, N 2. P. 177–188.
14. Wang W.C., Yung Y.L., Lacis A.A., Mo T., Hansen J.E. // *Science*. 1976. Vol. 194, N 4266. P. 685–690.
15. Khalil M.A.K. // *Annu. Rev. Energy Environ.* 1999. Vol. 24, N 1. P. 645–661.
16. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Y., Voskresenskaya Y.A., Bessonov A.A., Ustinov O.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, N 1. P. 425–428.
17. Рябков Д.В., Зильберман Б.Я., Мишина Н.Е., Андреева Е.В., Водкайло А.Г., Шадрин А.Ю., Костромин К.В. Патент RU 2596816C1. 2015.
18. Walker D.D., Hobbs D.T., Tiffany J.B., Bibler N.E., Meisel D. Nitrous oxide production from radiolysis of simulated high-level nuclear waste solutions, no. WSRC-MS-91-446; CONF-920307-78. Aiken, SC, the United States, 1992.
19. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1996. Vol. 9, N 1–4. P. 25–64.
20. Konsolakis M. // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, N 11. P. 6397–6421.
21. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непериодических элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений. М.: Академия, 2004. 368 с.
22. Mors L.R., Edelstein N.M., Fuger J. *Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, 2008. 2nd ed. 4058 p.

Comparative Analysis of UN and UO₂ Oxidation in Air and Nitrogen Hemioxide

M. I. Volgin^{a, b, *}, S. A. Kulyukhin^a, and Yu. M. Nevolin^a

^a *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

^b *Department of Chemistry, Lomonosov State University, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: forfschool@mail.ru*

Received June 1, 2023; revised July 13, 2023; accepted July 20, 2023

Oxidation of UO₂ and UN by atmospheric oxygen and nitrogen hemioxide, which is a hard-to-localize greenhouse gas, was investigated by thermal analysis. For oxidation, mixtures of N₂O-N₂ and O₂-N₂ were used with a volume fraction of the oxidizing agent of 20%. For UO₂ and UN, the phase composition of the final oxidation product in air and in N₂O is the same and is U₃O₈. In both cases, N₂O behaves as a milder oxidizing agent compared to atmospheric oxygen. Oxidation of UO₂ and UN in a flow of N₂O begins at a temperature 180 and 70°C higher than in air, respectively. The oxidation of UN in a flow of N₂O proceeds in three stages. At the first stage, the reaction products are UO₂ and U₂N₃; UO₂ is the product of the second stage; and at the third stage U₃O₈ is produced. No pronounced staging is observed in the process of UO₂ oxidation. The possibility of utilizing nitrogen hemioxide when it is used in the process of voloxidation (oxidation) of spent nuclear fuel is shown.

Keywords: uranium mononitride, uranium dioxide, oxidation, air, nitrogen hemioxide, voloxidation