

ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ ЛАНТАНИДОВ И УРАНА В ВОДОРАСТВОРIMЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

© 2020 г. Ю. М. Неволин^{a,b}, С. А. Кулюхин^{a,*}, А. В. Гордеев^a,
А. А. Бессонов^a, С. Н. Калмыков^{a,b}

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

^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
* e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 11.04.2019, после доработки 11.04.2019, принята к публикации 10.05.2019

Исследована газофазная конверсия в водорастворимые соединения индивидуальных оксидов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), а также оксидных систем $(U,Ce)O_x$ и $(U,Nd)O_x$ в атмосферах HNO_3 (пар)–воздух и NO_x-H_2O (пар)–воздух. Показано образование водорастворимых соединений при газофазной конверсии оксидов РЗЭ как в атмосфере паров HNO_3 , так и NO_x -газов. В случае конверсии $(U,Ce)O_x$ в атмосфере HNO_3 –(пар)–воздух наблюдается образование водорастворимых соединений урана, при этом часть церия остается в фазе нерастворимого в воде осадка. Конверсия $(U,Nd)O_x$ в тех же условиях приводила к образованию водорастворимых соединений как урана, так и неодима. Установлена принципиальная возможность использования указанных газообразных сред для извлечения урана из топливных систем, содержащих редкоземельные элементы.

Ключевые слова: уран, редкоземельные элементы, оксиды, газофазная конверсия, азотная кислота, оксиды азота

DOI: 10.31857/S0033831120030041

В настоящее время в Российской Федерации и за рубежом активно реализуются программы по внедрению MOX- и смешанного уран-плутониевого нитридного топлива в реакторы на быстрых нейтронах. В числе технологических вызовов, стоящих перед разработчиками будущей технологии переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), можно выделить высокое содержание плутония, а также большое количество продуктов деления, создающих дополнительную тепловую и радиационную нагрузку на компоненты технологической схемы переработки ОЯТ. В настоящее время в качестве одной из перспективных модификаций головной стадии переработки ОЯТ рассматривается процесс волоксидации (объемное окисление) [1–3]. Данная операция может быть применена к практически любому виду топлива. Отличие операций будет заключаться только в температуре процесса и в среде, используемой в данном процессе. В результате данной операции из объема

ОЯТ происходит практически полное удаление ^{3}H и радиоактивных благородных газов, а также в зависимости от условий процесса – частичное удаление иода, цезия и рутения [4–6]. Следует отметить, что объемное окисление нитридного ОЯТ позволяет получить продукты волоксидации, растворение которых в HNO_3 не приведет к образованию труднолокализуемого гемиоксида азота N_2O [7]. В то же время растворение продуктов волоксидации карбидного ОЯТ в HNO_3 позволит избежать образования многоосновных карбоновых кислот [8].

После волоксидации ОЯТ нами в качестве следующей операции головной стадии переработки ОЯТ предлагается не растворение продуктов волоксидации в HNO_3 , а проведение их газофазной конверсии в нитрирующих средах. Ранее нами была показана возможность образования при газофазной конверсии водорастворимых соединений урана UN [9], UC [9], U_3O_8 [10, 11], металлического U [12] и его соединений с Mo, Sr и Cs [13, 14] в

Таблица 1. Состав $(U,Ce)O_x$ и $(U,Nd)O_x$, синтезированных путем прокаливания смеси нитратов на воздухе

Номер образца	$Ce_yU_{1-y}O_x$	$Nd_yU_{1-y}O_x$
1	$Ce_{0.05}U_{0.95}O_x$	$Nd_{0.04}U_{0.96}O_x$
2	$Ce_{0.08}U_{0.92}O_x$	$Nd_{0.07}U_{0.93}O_x$
3	$Ce_{0.14}U_{0.86}O_x$	$Nd_{0.16}U_{0.84}O_x$

атмосферах HNO_3 (пар)–воздух и NO_x-H_2O (пар)–воздух. В то же время в литературе отсутствует какая-либо информация о поведении как индивидуальных оксидов лантанидов, так и урана в составе смешанных оксидных фаз с лантанидами в процессах газофазной конверсии в нитрующих средах.

С учетом вышесказанного представляло интерес изучить газофазную конверсию Ln_2O_3 и $(U,Ln)O_x$ в нитрующей атмосфере. Это и составило цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксиды лантанидов Ln_2O_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$ марки х.ч.

Соединения $(U,Ce)O_x$ и $(U,Nd)O_x$ интезировали путем прокаливания смеси нитратов исходных элементов, взятых в различных соотношениях. В процессе синтеза требуемые навески $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$ растворяли в воде, а затем раствор упаривали до воздушно-сухого состояния кристаллов. После высушивания образовавшиеся кристаллы тщательно перетирали. Полученную шихту переносили в тигель и прокаливали при 1223 К в течение 10 ч на воздухе.

Элементный состав синтезированных соединений уточняли по данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с применением спектрометра Axios Advanced (PANalytical). Элементный состав полученных смешанных оксидов $(U,Ce)O_x$ и $(U,Nd)O_x$ приведен в табл. 1.

Фазовый состав объектов исследовали с помощью порошковой дифракции (РФА) на рентгеновском дифрактометре ADP-10 (Philips) с излучением CuK_α .

В образцах, полученных разложением нитратов соответствующих элементов, изучали валентное состояние металлов методом рентгеновской фот-

электронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos).

Газофазную конверсию $(U,Ln)O_x$ ($Ln = Ce, Nd$) и Ln_2O_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) в нитрующей атмосфере проводили по методикам, описанным в работах [10, 11]. В экспериментах с участием Ln_2O_3 конверсию проводили либо при 298 К в течение 6 сут, либо при нагреве системы до 343–423 К в течение 1–10 ч. При этом газовую конверсию изучали как в атмосфере NO_x-H_2O (пар)–воздух, так и в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух.

Газофазную конверсию $(U,Ln)O_x$ ($Ln = Ce, Nd$) изучали только в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух. В данной среде образцы выдерживали в течение 5–10 ч в интервале температур 343–423 К.

Во всех экспериментах часть продуктов конверсии отбирали для анализа методами РФА и РФЭС. Оставшуюся часть растворяли в дистиллированной воде. Раствор отделяли от осадка, осадок сушили при 423–473 К, после чего определяли его массу и при необходимости фазовый состав. В растворе определяли содержание металлов. В опытах по конверсии Ln_2O_3 концентрацию лантанидов устанавливали методом обратного комплексонометрического титрования Трилоном Б в присутствии индикатора эриохром черный. В экспериментах по конверсии соединений $(U,Ln)O_x$ ($Ln = Ce, Nd$) концентрацию металлов в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (MC-ИСП), используя спектрометр Agilent 7500c. Степень конверсии Ln_2O_3 в водорастворимые соединения рассчитывали как отношение содержания Ln в растворе после конверсии к содержанию Ln в исходном образце. В экспериментах с $(U,Ln)O_x$ ($Ln = Ce, Nd$) степень конверсии U и Ln оценивали по данным о растворимости продуктов конверсии в воде.

Термическую стабильность продуктов конверсии изучали методом термогравиметрии с дифференциальным термическим анализом (ТГ–ДТА) с применением дериватографа марки Q-1500D фирмы MOM (Венгрия). Нагрев до 1273 К со скоростью 10 К/мин осуществляли на воздухе в платиновых тиглях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газофазная конверсия $(U,Ce)O_x$. Известно, что окисление UO_2 в кислородсодержащей атмосфере при температуре 723–823 К (условия, типич-

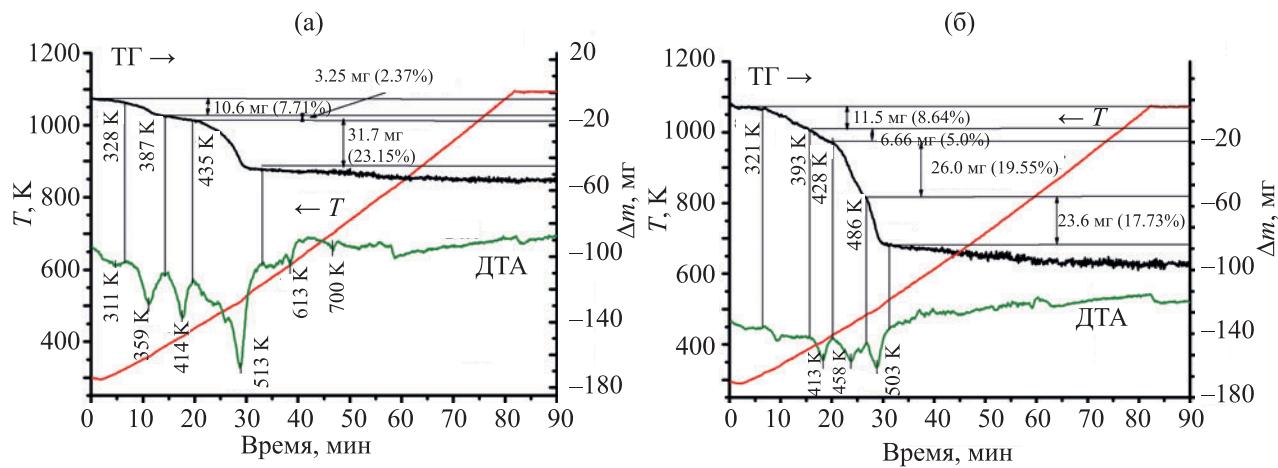
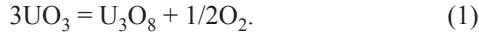


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа смеси нитратов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состава 0.95 : 0.05 (а) и 8 : 2 (б). Скорость нагрева образцов 10 К/мин, атмосфера – воздух.

ные для предлагаемых подходов к волоксидации ОЯТ) приводят к образованию U_3O_8 [6]. В случае термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образование U_3O_8 из предшествующего ему UO_3 наблюдается выше 823 К и протекает в соответствии со следующей реакцией:



При этом в работе [15] показано, что разложение UO_3 до U_3O_8 в зависимости от скорости нагрева образцов происходит вплоть до температур 1173–1323 К. Исходя из этого можно предположить, что для получения фазового состава имитаторов волоксированного ОЯТ, близкого к U_3O_8 , вероятно, потребуются существенно более высокие температуры, чем те, которые применяются при классической волоксидации ОЯТ.

Для определения оптимальной температуры прокаливания исходных смесей нитратов U и Ce нами методом ТГ–ДТА было предварительно изучено поведение смесей при нагревании. На рис. 1 приведены данные термогравиметрического анализа, полученные для смесей нитратов U и Ce различного состава.

Как следует из рис. 1, независимо от состава исходной шихты наибольшее уменьшение массы образцов наблюдается в интервале температур 298–573 К. При этом изменение массы происходит ступенчато и сопровождается поглощением теплоты. Наиболее вероятными процессами на данной стадии являются отщепление кристаллизационной воды и разложение нитрат-ионов. В интервале температур 573–823 К заметного изменения массы не происходит. При температуре выше 823 К мед-

ленное уменьшение массы образца сопровождается слабым экзотермическим эффектом. Это связано, по-видимому, как с удалением остаточных NO_x -газов из объема образца, так и с переходом UO_3 в U_3O_8 согласно реакции (1). Аналогичное медленное уменьшение массы образца в области 773–1073 К наблюдали авторы работы [16], исследовавшие поведение смеси нитратов U и La в процессе нагревания. Присутствие $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в смеси нитратов U и Ce, скорее всего, слабо влияет на высокотемпературный участок кривой ТГ, поскольку, согласно работе [17], полное разложение $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ до CeO_2 происходит уже при 573 К. На основании литературных данных о разложении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с учетом сведений о поведении исследуемых смесей, полученных в ходе ТГ–ДТА анализа, для синтеза U–Ce имитаторов волоксированного ОЯТ нами была выбрана температура прокаливания, равная 1223 К.

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал, что они представляют собой двухфазные системы (рис. 2). На порошковых дифрактограммах набор отражений от фазы первого типа был близок к набору для фазы $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, имеющей орторомбическую сингонию (фаза типа M_3O_8). Фаза второго типа была представлена кубической сингонией, что аналогично структурам UO_2 и CeO_2 (фаза типа MO_2). Параметры ячейки наблюдаемых фаз, полученные исходя из положений отдельных отражений, приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, параметры ячейки фазы M_3O_8 близки к значениям для U_3O_8 , однако несколько отличны от них. Для MO_2 параметры ячейки ближе к параметрам CeO_2 , чем к UO_2 .

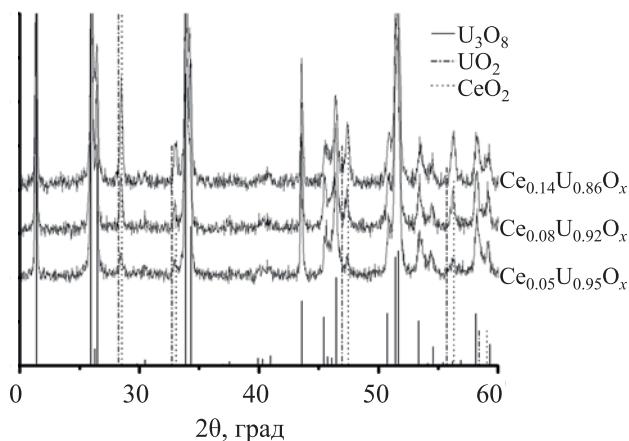


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_x$, синтезированных путем прокаливания смеси нитратов U и Ce при 1223 К в течение 10 ч. Штрих-дифрактограммы сравнения представлены для $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [18], UO_2 [19] и CeO_2 [20].

Фазовая диаграмма системы U–Ce–O неоднократно обсуждалась в литературе. Согласно работе [21], для оксидов $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$ состава $0.02 < y < 0.05$ в диапазоне температур 873–1273 К единственной наблюданной фазой является орторомбическая. При $y = 0.10$ в интервале 873–1123 К единственной фазой является также орторомбическая, однако увеличение температуры до 1273 К приводит к появлению отражений фазы кубической сингонии. Для $0.14 < y < 0.17$ в диапазоне 873–1273 К наблюдаются отражения как орторомбической, так и кубической фаз. Образующиеся при этом фазы плохо закристаллизованы, что делает невозможным расчет параметров их ячеек. В целом данные работы [21] не противоречат фазовому составу образцов, полученных нами, однако интересно отметить, что в опытах работы [21] система дольше остается однофазной по мере роста температуры и содержания Ce. Возможно, это связано как с разными

путями синтеза, использованными в работах, так и с некоторой ошибкой в брутто-составе, вызванной погрешностью рентгенофлуоресцентного анализа образцов. Авторами работы [22] показано, что при содержании Ce $0.10 < y < 0.15$ при 1073 К наблюдается как орторомбическая, так и кубическая фаза. При этом авторы работы [22] утверждают, что фаза с кубической ячейкой представлена типом M_4O_9 с параметром решетки $a = 5.44 \text{ \AA}$. В нашем случае достоверно различить типы MO_2 и M_4O_9 не представляется возможным в связи с низким качеством дифракционных данных. При этом параметр a для наших образцов несколько меньше и ближе к значению, характерному для CeO_2 .

Таким образом, из полученных дифракционных данных сложно сделать однозначный вывод о природе синтезированных фаз. Вероятно, фаза типа M_3O_8 является смешанным оксидом U–Ce, тогда как фаза MO_2 (либо M_4O_9) может быть как смешанным оксидом, так и индивидуальным CeO_2 .

Представляло интерес выяснить, каким образом режим термообработки влияет на фазовый состав образцов. На рис. 3 представлены порошковые рентгенограммы продуктов прокаливания смеси нитратов U и Ce, взятых в различном соотношении, в зависимости от условий термообработки. Как видно из рис. 3, для $\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x$ (образец с низким содержанием церия) парные рефлексы (130)–(200) и (131)–(231), принадлежащие фазе типа M_3O_8 , разрешаются между собой как в случае нагрева при 1223 К, так и при нагреве до 1073 К. При этом для $\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$ отражения от продуктов реакции, полученных при нагреве нитратов до 1073 К, являются сильно уширенными и парные рефлексы перестают разрешаться. Более жесткая термическая обработка при 1223 К вновь приводит к структуре, близкой U_3O_8 . Вероятнее всего, присутствие церия негативно влияет на стабилизацию

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_x$, полученных путем прокаливания при 1223 К в течение 10 ч смеси нитратов U и Ce, взятых в различных соотношениях^a

Фаза M_3O_8			Фаза MO_2		Литературные данные				
$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	
6.74(3)	11.92(4)	4.14(7)	5.42(2)	6.717	U_3O_8 [18]		UO_2 [19]	CeO_2 [20]	
		$\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x$			11.968	4.148	5.467	5.4113	
6.73(5)	11.94(8)	4.15(4)	5.41(5)						
		$\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x$							
6.73(7)	11.94(8)	4.15(2)	5.41(6)						
		$\text{Ce}_{0.14}\text{U}_{0.86}\text{O}_x$							

^a Значения параметров рассчитаны в предположении группы симметрии $C2mm$ для M_3O_8 и $Fm\bar{3}m$ для MO_2 .

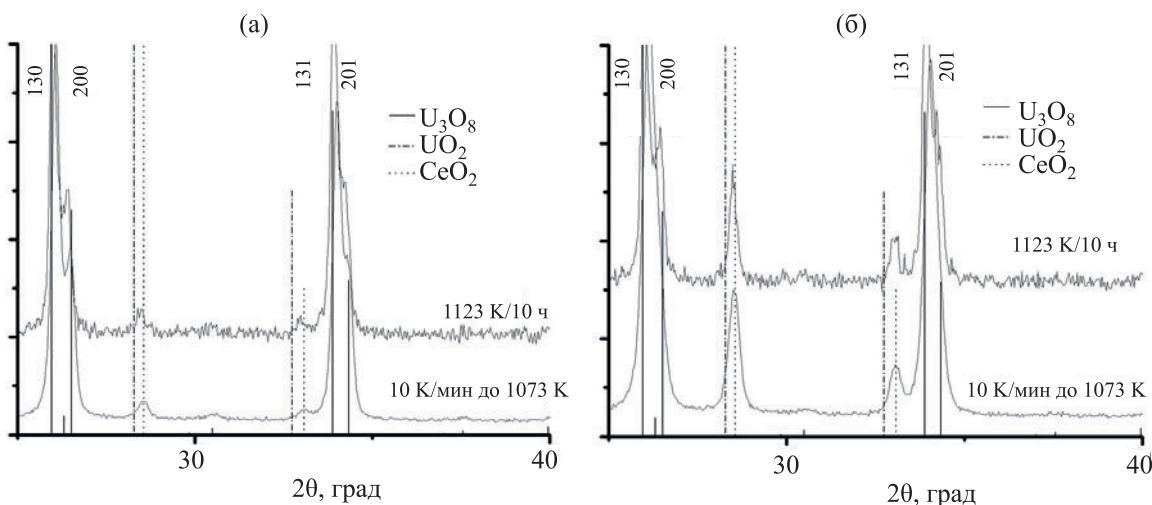


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы $\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x$ (а) и $\text{Ce}_{0.14}\text{U}_{0.86}\text{O}_x$ (б), синтезированных путем прокаливания смеси нитратов U и Ce как при 1223 K в течение 10 ч, так и при нагреве до 1073 K со скоростью 10 K/мин на воздухе. Штрих-дифрактограммы сравнения представлены для $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [18], UO_2 [19] и CeO_2 [20].

орторомбической решетки фазы M_3O_8 , приводя к стабилизации фазы типа MO_2 .

Известно, что U и Ce способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях при синтезе их смешанных соединений. В связи с этим представляло интерес выяснить валентные состояния U и Ce в синтезированных $(\text{U,Ce})\text{O}_x$. Для этого нами были получены РФЭС спектры 4f-электронов U и 3d-электронов Ce.

На рис. 4 приведен пример спектров 4f-электронов U и их деконволюция с учетом возможных валентных состояний. В случае U для разложения спектров использовали тот факт, что сателлиты при 4 и 10 эВ являются типичными для U(VI) в оксидах и других соединениях, а сателлит при 8 эВ указывает на присутствие U(V) [23].

Для определения соотношения Ce в степенях окисления 3+ и 4+ был использован тот факт, что линия, наблюдаемая при энергии связи около 917 эВ, присутствует только в спектре 3d-электронов Ce(IV) и не наблюдается в спектре Ce(III) [24, 25].

В табл. 3 приведены вклады различных степеней окисления U и Ce в синтезированных соединениях, полученные в результате разложения РФЭС спектров. Приведенные данные ясно указывают на присутствие различных степеней окисления U и Ce в образцах. При этом, если для U соотношение U(VI)/U(V) остается практически неизменным, то для Ce наблюдается скачкообразный рост доли Ce(IV) в случае $y = 0.16$ в $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$. Постоянное

соотношение U(VI)/U(V) по мере роста содержания Ce можно связать с ограниченной растворимостью Ce в структуре M_3O_8 , оцененной авторами [21] величиной 12 ат%. Таким образом, по мере увеличения содержания Ce в смеси его избыточные количества над пределом растворимости могут образовывать собственную фазу, что косвенно подтверждается резким ростом доли Ce(IV) по

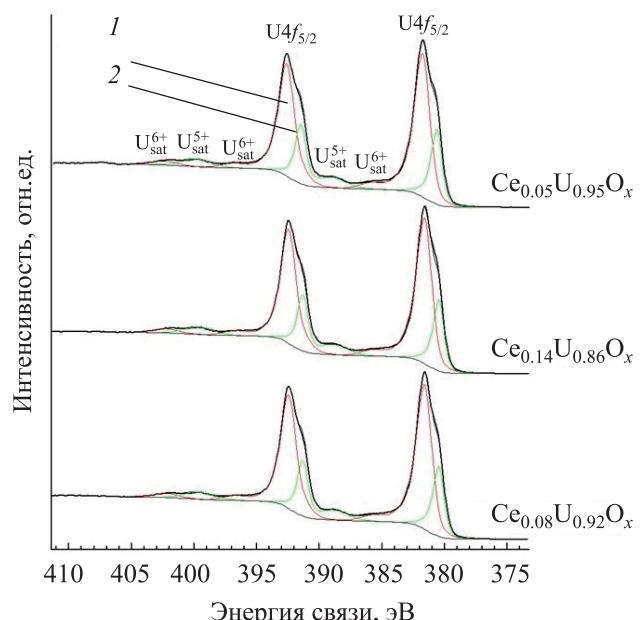


Рис. 4. РФЭС спектры 4f-электронов U в $(\text{U,Ce})\text{O}_x$. Разложение спектров на компоненты с различными валентными состояниями, включающими сателлиты, выполнено методом деконволюции. 1 – U^{6+} , 2 – U^{5+} .

Таблица 3. Доля атомов U и Ce в различных степенях окисления в $(U,Ce)O_x$ (по данным РФЭС)

Образец	U		Ce	
	U^{5+}	U^{6+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}
$Ce_{0.16}U_{0.84}O_x$	29	71	24	76
$Ce_{0.08}U_{0.92}O_x$	29	71	43	57
$Ce_{0.05}U_{0.95}O_x$	31	69	40	60

мере роста его общего содержания. Сделанное нами предположение об образовании собственной фазы Ce также подтверждается данными РФА, согласно которым фаза типа M_2O_3 в синтезированных образцах близка по параметру решетки к CeO_2 . Соотношение $U(VI)/U(V) = 2 : 1$, полученное нами экспериментально, не позволяет точно установить природу фаз, в которых эти степени окисления U реализуются. Для U_3O_8 однозначного распределения степеней окисления U в настоящее время не установлено. Ранее на основании РФЭС измерений U_3O_8 авторами работы [26] предлагалось

соотношение $U(VI)/U(IV) = 1 : 2$, $U(V)$ при этом отсутствовал. XANES измерения, проведенные в последнее время [27], напротив, подтверждают соотношение $U(VI)/U(V) = 1 : 2$. В синтезированных нами образцах для урана вероятнее всего реализуются степени окисления 5+ и 6+. Однако, если предположить, что основной фазой урана является U_3O_8 , то соотношение $U(VI)/U(V)$ в этом случае не будет совпадать с данными работы [27]. Этот факт можно связать с возможным окислением $U(V)$ до $U(VI)$ и одновременным восстановлением $Ce(IV)$ до $Ce(III)$, растворенным в решетке M_3O_8 . В целом следует заметить, что данные РФЭС спектроскопии требуют осторожной интерпретации ввиду того, что данный метод анализа позволяет получать информацию лишь с поверхности, но не со всего объема образца.

Данные по газофазной конверсии синтезированных образцов $(U,Ce)O_x$ в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух представлены в табл. 4.

Таблица 4. Данные по газофазной конверсии $(U,Ce)O_x$ в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух

Номер опыта	Навеска, г		Δt		Время выдержки, ч/ T , К	Растворимость в воде				% конверсии (оценка)		
	исходная	после выдержки	г	%		навеска, г	U, ммоль	Ce, ммоль	нерасторовившийся остаток, г	U	Ce	
$Ce_{0.05}U_{0.95}O_x$												
1	0.30	0.49	0.19	~63	5/343	0.36	0.73	0.04	–	~100	~100	
2	0.29	0.50	0.21	~72	10/343	0.50	0.99	0.06	–	~100	~100	
3	0.30	0.68	0.38	~127	5/383	0.68	1.02	0.06	–	~100	~100	
4	0.52	1.00	0.48	~92	5/403	1.00	1.74	0.11	–	~100	~100	
5	0.31	0.47	0.16	~52	5/423	0.47	0.92	0.06	–	~100	~100	
$Ce_{0.08}U_{0.92}O_x$												
6	0.31	0.43	0.12	~39	5/343	0.36	0.77	0.02	0.06	~100	–	
7	0.30	0.50	0.20	~67	10/343	0.50	0.94	0.08	–	~100	~100	
8	0.32	0.69	0.37	~116	5/383	0.69	1.13	0.10	–	~100	~100	
9	0.40	0.71	0.31	~78	5/403	0.71	1.44	0.17	–	~100	~100	
10	0.31	0.48	0.17	~55	5/423	0.48	1.06	0.08	–	~100	~100	
$Ce_{0.16}U_{0.84}O_x$												
11	0.30	0.45	0.15	~50	5/343	0.35	0.72	0.03	0.05	~100	–	
12	0.32	0.53	0.21	~66	10/343	0.53	0.79	0.11	0.02	~100	–	
13	0.31	0.64	0.33	~106	5/383	0.64	1.10	0.16	–	~100	~100	
14	0.42	0.80	0.38	~90	5/403	0.61	1.03	0.21	–	~100	~100	
16	0.30	0.47	0.17	~57	5/423	0.47	1.06	0.13	–	~100	~100	

Продукты конверсии $\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x$ представляли собой желто-оранжевые плавы без включений. При контакте плавов с водой образовывался желтый раствор без осадков.

Для $\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x$ и $\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$ образовывались плавы желто-оранжевого цвета с темными включениями. При последующей обработке плавов водой образовывались растворы желтого цвета и осадки коричневого цвета. Рентгенфазовый анализ образующихся осадков показал, что они представляют собой чистый CeO_2 .

К сожалению, отсутствие данных о содержании кислорода в синтезированных оксидных системах не позволило получить точные сведения о степени конверсии Се в водорастворимые соединения. В случае же У можно утверждать о его количественном переходе в фазу раствора в связи с тем, что урана в образующихся осадках не обнаружено.

Иключение составляют эксперименты при 343 К, в которых наблюдалась неполная конверсия исходных смешанных оксидов $\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x$ и $\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$ (опыты 6, 11 и 12 табл. 4). В данных экспериментах при контакте продуктов конверсии с водой оставался нерастворимый осадок. Отсутствие данных о содержании кислорода в исходных соединениях не позволило провести точную оценку степени конверсии У и Се в нитрующей атмосфере.

Для выяснения механизма конверсии исследуемых оксидных систем представляло интерес изучить эволюцию валентных форм У и Се в результате нитрования. Для этого нами были получены РФЭС спектры образцов после конверсии, проведенной в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух при 403 К в течение 5 ч. Результаты анализа вкладов различных степеней окисления У и Се в РФЭС спектрах приведены в табл. 5.

В исследованных продуктах конверсии 40–60% атомов Се находится в состоянии окисления 3+, что указывает на восстановление $\text{Ce}(\text{IV})$ до $\text{Ce}(\text{III})$, несмотря на то, что газовая среда, состоящая из паров HNO_3 и продуктов ее диссоциации, является сильным окислителем в условиях эксперимента. В данном случае движущей силой восстановления Се может быть следующая последовательность превращений (в целях упрощения химической формой $\text{Ce}(\text{IV})$ можно считать CeO_2):



Таблица 5. Доля атомов У и Се в различных степенях окисления в продуктах конверсии $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_x$ в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух при 403 К в течение 5 ч

Образец	У		Се	
	U^{5+}	U^{6+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}
$\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x + \text{HNO}_3$	15	85	43	57
$\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x + \text{HNO}_3$	16	84	57	43
$\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x + \text{HNO}_3$	15	85	50	50

Соединение $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ является сильным окислителем и в водных средах крайне неустойчиво.

Газовая конверсия $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_x$. Для определения оптимальной температуры прокаливания исходных смесей нитратов У и Nd нами предварительно методом ТГ–ДТА было изучено поведение смесей при нагревании. На рис. 5 приведены данные термогравиметрического анализа, полученные для смесей нитратов У и Nd различного состава.

В интервале 298–573 К наблюдается интенсивное уменьшение массы образцов, связанное в основном с отщеплением молекул кристаллизационной воды и разложением нитрат-ионов. При этом разложение смеси нитратов происходит ступенчато и сопровождается несколькими эндотермическими эффектами. В интервале 573–773 К для образца (а) существенного уменьшения массы не наблюдается, в то время как для образца (б) с большим содержанием Nd присутствует заметное уменьшение массы. Вероятно, это связано с началом разложения оксонитрата неодима, образующегося при разложении $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ [28]. В интервале 773–1073 К для обоих образцов наблюдается дальнейшее уменьшение массы, что может быть вызвано разложением остаточных количеств $\text{NdO}(\text{NO}_3)$ до Nd_2O_3 . По результатам ТГ–ДТА для синтеза $\text{U}-\text{Nd}$ имитаторов волоксидированного ОЯТ нами была выбрана температура 1223 К.

На рис. 6 представлены порошковые дифрактограммы образцов $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_x$, образующихся в результате прокаливания смеси нитратов. Для $\text{Nd}_{0.04}\text{U}_{0.96}\text{O}_x$ и $\text{Nd}_{0.07}\text{U}_{0.93}\text{O}_x$ наблюдаемые на дифрактограммах отражения сильно уширены, однако их положения в целом близки к положениям отражений, характерных для U_3O_8 . Каких-либо других фаз, включая Nd_2O_3 , на дифрактограммах не наблюдается. К сожалению, уширение рефлексов структуры типа M_3O_8 в данных образцах не позволяет провести индцирование с приемлемой точностью. На дифрактограмме $\text{Nd}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$ появляются дополнительные отражения со значениями

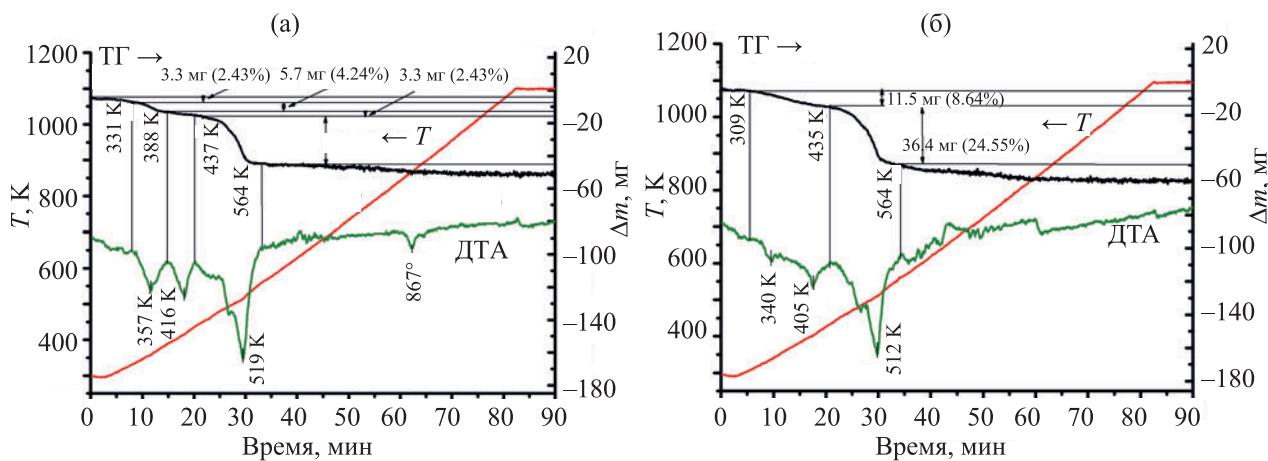


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа смеси нитратов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состава 0.95 : 0.05 (а) и 8 : 2 (б). Скорость нагрева образцов 10 К/мин, атмосфера – воздух.

20, близкими к UO_2 [19]. При этом отражения фазы M_3O_8 становятся хорошо разрешимыми. В результате индицирования отражений $\text{Nd}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$ были вычислены следующие параметры элементарных ячеек: M_3O_8 : $a = 6.72(0)$, $b = 12.05(7)$, $c = 4.19(0)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, пространственная группа $C2mm$; MO_2 : $a = b = c = 5.41(6)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

Вычисленные параметры близки к аналогичным параметрам для U_3O_8 и UO_2 (табл. 2).

Следует отметить, что полученные нами данные отличаются от результатов, представленных в литературе для системы U-Nd-O . Авторами работы [29] указывается, что при содержании неодима 0–30 ат% при 1373 К в воздушной атмосфере в тройной системе наблюдаются две фазы – U_3O_8

и твердый раствор $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_{2+x}$ кубической сингонии. В наших экспериментах система становится двухфазной лишь по достижении брутто-состава $\text{Nd}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$. При этом следует заметить, что фазовый состав в случае $\text{Nd}_{0.04}\text{U}_{0.96}\text{O}_x$ и $\text{Nd}_{0.07}\text{U}_{0.93}\text{O}_x$ представлен фазой M_3O_8 с сильно уширенными отражениями. Это уширение можно связать с искажением структуры, вызванным образованием твердых растворов вида $(\text{U},\text{Nd})_3\text{O}_8$.

В работе [16] авторы изучали поведение бинарной смеси нитратов U и La при нагревании на воздухе до 1073 К. При этом было установлено, что термическая обработка смеси, содержащей 20 мол% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, приводит к образованию двухфазной системы, содержащей U_3O_8 и твердый раствор $(\text{U},\text{Ln})\text{O}_{2+x}$ кубической сингонии.

Одним из механизмов сохранения электронейтральности в смешанных оксидах U и Ln является окисление атомов урана. В связи с этим представляло интерес проанализировать вклады различных степеней окисления U по данным РФЭС спектров.

В табл. 6 приведены вклады различных степеней окисления U в синтезированных соединениях, полученные в результате разложения РФЭС спектров. Приведенные данные ясно указывают на присутствие различных степеней окисления U в образцах. В отличие от образцов с Ce соотношение $\text{U}(\text{VI})/\text{U}(\text{V})$ меняется в зависимости от доли Nd и проходит через максимум при $y = 0.07$ в $\text{Nd}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$. К сожалению, соотношения $\text{U}(\text{VI})/\text{U}(\text{V})$, полученные нами экспериментально, не позволяют точно установить природу фаз, в которых реализуются эти степени окисления U . Необходимо отметить,

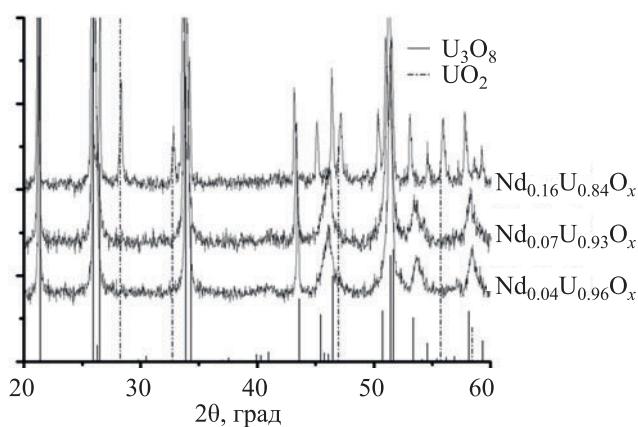


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_x$, синтезированные путем прокаливания смеси нитратов U и Nd при 1223 К в течение 10 ч. Штрих-дифрактограммы сравнения представлены для $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [18] и UO_2 [19].

что в исследованных образцах степени окисления 4+ для U не наблюдается, что позволяет сделать предположение о том, что достижение электронейтральности в фазе $(U,Nd)O_{2+x}$ кубической сингонии происходит за счет окисления атомов урана.

Газофазную конверсию синтезированных образцов $(U,Nd)O_x$ проводили в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух в интервале температур 343–423 К и времени экспозиции 5–10 ч. Результаты, полученные в ходе проведения экспериментов, представлены в табл. 7.

Продукты конверсии оксидных систем $(U,Nd)O_x$ представляли собой желтые плавы без включений. Полученные плавы при контакте с водой полностью растворялись с образованием растворов зеленого цвета. В большинстве экспериментов образования осадка не наблюдалось, и степень конверсии U и Nd в водорастворимые соединения составляла 100%. Исключение составили эксперименты при температуре среды, равной 343 К. В данных системах наблюдалась неполная конверсия исходных $(U,Nd)O_x$ (опыты 1, 10, табл. 7). Отсутствие данных о содержании кисло-

Таблица 6. Доля атомов U в различных степенях окисления в $(U,Nd)O_x$ (по данным РФЭС)

Образец	U	
	U^{5+}	U^{6+}
$Nd_{0.04}U_{0.96}O_x$	33	67
$Nd_{0.07}U_{0.93}O_x$	28	72
$Nd_{0.16}U_{0.84}O_x$	39	61

рода в фазе $(U,Nd)O_x$ не позволило провести точную оценку степени конверсии U и Nd в нитрующей атмосфере.

Конверсия Ln_2O_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). При волоксидации ОЯТ лантаниды могут образовывать не только смешанные оксидные фазы с U, но и индивидуальные фазы Ln_2O_3 . В связи с этим представляло интерес исследовать газофазную конверсию ряда Ln_2O_3 в нитрующей среде.

Конверсия Ln_2O_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) в нитрующей атмосфере с образованием водорастворимых соединений может быть представлена следующими уравнениями:

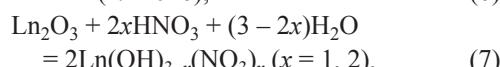
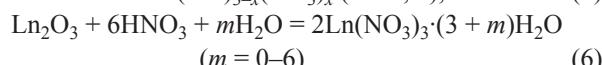
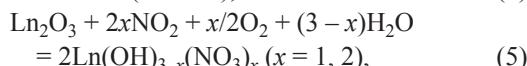
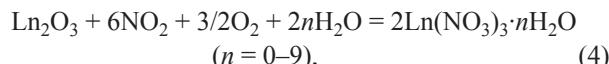
Таблица 7. Данные по газофазной конверсии $(U,Nd)O_x$ в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух

Номер опыта	Навеска, г		Δt		Время выдержки, ч/T, К	Растворимость в воде				% конверсии (оценка)	
	исходная	после выдержки	г	%		навеска, г	U, ммоль	Nd, ммоль	нерасторовившийся остаток, г	U	Nd
	$(U,Nd)O_x$										
					$Nd_{0.04}U_{0.96}O_x$						
1	0.34	0.50	0.16	~47	5/343	0.45	0.83	0.05	0.05	–	–
2	0.34	0.68	0.34	~100	5/383	0.68	1.09	0.07	–	~100	~100
3	0.36	0.62	0.26	~72	5/403	0.62	1.10	0.07	–	~100	~100
4	0.33	0.50	0.17	~52	5/423	0.41	0.85	0.05	–	~100	~100
					$Nd_{0.07}U_{0.93}O_x$						
5	0.30	0.49	0.19	~63	5/343	0.49	0.74	0.08	–	~100	~100
6	0.29	0.67	0.38	~131	10/343	0.67	0.88	0.09	–	~100	~100
7	0.29	0.70	0.41	~141	5/383	0.70	0.91	0.10	–	~100	~100
8	0.24	0.38	0.14	~58	5/403	0.29	0.73	0.08	–	~100	~100
9	0.30	0.47	0.17	~57	5/423	0.42	0.82	0.09	–	~100	~100
					$Nd_{0.16}U_{0.84}O_x$						
10	0.30	0.45	0.15	~50	5/343	0.38	0.54	0.16	0.05	–	–
11	0.31	0.68	0.37	~119	5/383	0.68	0.88	0.25	–	~100	~100
12	0.35	0.66	0.31	~89	5/403	0.66	1.02	0.29	–	~100	~100
13	0.31	0.50	0.19	~61	5/423	0.46	0.75	0.21	–	~100	~100

Таблица 8. Данные по групповому нитрированию Ln_2O_3 в атмосфере $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пар)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе, равном 1 : 1.1

Номер опыта	Ln	Навеска		Δm		Растворимость в воде			% конверсии от исходного		
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	Ln^{3+} в растворе, ммоль			
		Ln_2O_3 , г	Ln^{3+} , ммоль								
1	Ce	1.0	6.10	1.68	0.68	~68.0	0.62	0.54	0.28	1.71	~24.0
2	Pr	1.0	6.06	1.14	0.14	~14.0	0.73	0.23	0.60	3.64	~5.9
3	Nd	1.0	5.96	1.60	0.60	~60.0	0.44	0.45	0.20	1.19	~27.5
4	Sm	1.0	5.74	1.33	0.33	~33.0	0.33	0.50	0.16	0.92	~35.1
5	Eu	1.0	6.00	1.39	0.39	~39.0	0.40	0.14	0.28	1.59	~8.1
6	Dy	1.0	5.36	1.46	0.46	~46.0	0.70	0.80	0.33	1.77	~31.1
7	Ho	1.0	5.30	1.51	0.51	~51.0	0.69	0.67	0.33	1.75	~27.7
8	Er	1.0	5.24	1.34	0.34	~34.0	0.50	0.38	0.30	1.57	~19.4
9	Tm	1.0	5.18	1.82	0.82	~82.0	0.31	0.21	0.13	0.67	~23.8
10	Lu	1.0	5.02	1.24	0.24	~24.0	0.49	0.23	0.35	1.76	~11.6

^a При условии, что нерасторовившийся осадок является Ln_2O_3 .



Согласно реакциям (4)–(7), конверсия в нитрующей атмосфере должна приводить к изменению массы образцов. При этом, как следует из реакций (4) и (6), для полного нитрирования Ln_2O_3 необходимо, чтобы мольное отношение $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ (или HNO_3) составляло 1 : 6 и выше.

В табл. 8 приведены данные эксперимента группового нитрирования Ln_2O_3 в атмосфере $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух при 298 К в течение 6 сут. Как видно из табл. 8, во всех экспериментах наблюдалось увеличение массы, что говорит об изменении химического состава образцов. В то же время во всех случаях не наблюдалось полной степени конверсии Ln_2O_3 . Это связано с тем фактом, что в данном опыте суммарное исходное количество Ln составляло ~56 mM, а исходное количество NO_2 в системе равнялось ~62 mM, т.е. отношение $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе составляло 1 : 1.1. Низкое содержание NO_2 в газовой фазе не позволило провести полное нитрирование исследованных Ln_2O_3 . Степень конверсии Ln_2O_3 в нитратные соединения, растворимые в воде, изменялась от ~6% для Pr до ~35% для Sm.

Учитывая полученные результаты по газофазной конверсии Ln_2O_3 , мы провели аналогичные эксперименты, но в условиях, когда отношение $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе превышает 1 : 10. В соответствии с уравнением (4) высокое содержание NO_2 в газовой фазе должно обеспечить полное нитрование Ln_2O_3 .

В первом эксперименте изучали конверсию 1.0 г Nd_2O_3 в атмосфере $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении $\text{Nd}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе, равном 1 : 10. Во втором эксперименте в аналогичных условиях исследовали групповое нитрование 5 образцов Ln_2O_3 (1.0 г) ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Lu}$). Данные лантаниды имели наименьшую степень конверсии в условиях группового нитрования 10 образцов Ln_2O_3 (табл. 8).

В табл. 9 приведены данные по нитрованию Ln_2O_3 в атмосфере $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе, равном 1 : 10.

Как видно из табл. 9, во всех случаях, за исключением Lu_2O_3 , степень конверсии Ln_2O_3 в водорастворимые формы превышает 90%. Полученные данные подтверждают тот факт, что для полной конверсии Ln_2O_3 в водорастворимые соединения необходимо, чтобы отношение $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе превышало 1 : 10.

Следует отметить, что в отличие от других исследованных лантанидов осадок продуктов конверсии Lu_2O_3 был сильно влажным. Нагрев данного осадка при 333 К приводил к его дальнейшему расплыванию. Именно образование на поверхно-

Таблица 9. Данные по газофазной конверсии Ln_2O_3 в атмосфере $\text{NO}_x-\text{H}_2\text{O}$ (пар)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе, равном 1 : 10

Номер опыта	Ln	Навеска			Δm		Растворимость в воде				% конверсии от исходного	
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	Ln^{3+} в растворе, ммоль	нерасторовившийся остаток			
		Ln_2O_3 , г	Ln^{3+} , ммоль						г	Ln^{3+} , ммоль ^a		
Нитрование Nd_2O_3												
1	Nd	1.0	5.96	2.19	1.19	~119.0	2.19	5.88	0.013	0.08	~98.7	
Групповое нитрование Ln_2O_3												
2	Pr	1.0	6.06	2.44	1.44	~144.0	1.45	3.59	0.002	0.01	~99.7	
3	Nd	1.0	5.96	2.17	1.17	~117.0	1.17	2.97	0.040	0.24	~92.4	
4	Eu	1.0	5.68	2.07	1.07	~107.0	1.07	2.73	0.037	0.21	~93.0	
5	Er	1.0	5.24	2.32	1.32	~132.0	1.32	2.98	0.002	0.01	>99.9	
6	Lu	1.0	5.02	1.93	0.93	~93.0	1.93	3.38	0.33	1.66	~67.3	

^a При условии, что нерасторовившийся осадок является Ln_2O_3 .

Таблица 10. Данные по газофазной конверсии Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) в атмосфере $\text{NO}_x-\text{H}_2\text{O}$ (пар)–воздух

Номер опыта	Ln	Навеска			Δm		Растворимость в воде				% конверсии Ln от исходного	
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	Ln^{3+} в растворе, ммоль	нерасторовившийся остаток			
		Ln_2O_3 , г	Ln^{3+} , ммоль						г	Ln , ммоль ^a		
La_2O_3												
1	1.970	12.094	4.040	2.070	~51.2	5/343	4.040	8.35	0.610	3.744	~69.0	
2	1.240	7.612	2.720	1.480	~54.4	10/343	2.720	7.49	0.020	0.122	~98.4	
3	1.160	7.12	2.990	1.830	~61.2	5/383	2.990	7.12	—	—	~100	
4	1.500	9.208	4.190	2.690	~64.2	10/383	4.190	9.208	—	—	~100	
5	1.730	10.62	4.420	2.690	~60.9	5/403	4.420	10.62	—	—	~100	
6	1.220	7.49	1.780	0.560	~45.9	10/403	1.780	7.49	—	—	~100	
7	1.000	6.138	2.060	1.060	~51.5	5/423	2.060	6.138	—	—	~100	
8	1.620	9.944	3.470	3.250	~93.7	10/423	3.470	9.944	—	—	~100	
Eu_2O_3												
9	0.550	3.126	0.890	0.340	~61.8	5/343	0.890	1.706	0.250	1.42	~54.6	
10	0.300	1.704	0.381	0.081	~27.0	10/343	0.381	1.42	0.050	0.284	~83.3	
11	1.440	8.182	3.310	1.870	~130	5/383	3.310	8.182	—	—	~100	
12	1.880	10.682	5.200	3.320	~177	10/383	5.200	10.682	—	—	~100	
13	0.810	4.602	1.820	1.010	~125	5/403	1.820	4.602	—	—	~100	
14	1.880	10.682	3.950	2.070	~110	10/403	3.950	10.682	—	—	~100	
15	1.130	6.42	2.310	1.180	~104	5/423	2.310	6.42	—	—	~100	
16	1.820	10.34	3.640	1.820	~110	10/423	3.640	10.34	—	—	~100	

^a При условии, что нерасторовившийся осадок является Ln_2O_3 .

сти оксида пленки из сильно гидратированных нитратов и гидроксинитратов не позволяет провести полную конверсию Lu_2O_3 .

Для ускорения процесса конверсии Ln_2O_3 в водорастворимые формы были проведены аналогичные эксперименты при повышенной температуре.

В табл. 10 приведены данные по конверсии Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) в атмосфере $\text{NO}_x-\text{H}_2\text{O}$ (пары)–воздух при 343–423 К при отношении $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе, равном 1 : 10. Как видно из табл. 10, увеличение температуры системы позволяет значительно сократить время конверсии Ln_2O_3 в водора-

Таблица 11. Данные по газофазной конверсии Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух

Номер опыта	Ln	Навеска			Δt		Растворимость в воде				% конверсии Ln от исходного	
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	Ln^{3+} в растворе, ммоль	нерасторовившийся остаток			
		Ln_2O_3 , г	Ln^{3+} , ммоль						г	Ln, ммоль ^a		
La_2O_3												
1	1.230	7.55	1.840	0.610	~33.2	5 / 343	1.840	1.718	0.950	5.832	~22.8	
2	1.080	6.63	2.080	1.000	~48.1	10 / 343	2.080	3.56	0.500	3.07	~53.7	
3	0.870	5.34	2.450	1.580	~64.5	5 / 383	2.450	5.34	—	—	~100	
4	1.620	9.944	4.870	3.250	~66.7	10 / 383	4.870	9.944	—	—	~100	
5	3.180	19.522	7.410	4.230	~57.1	5 / 403	7.410	19.522	—	—	~100	
6	1.350	8.288	2.270	0.92	~68.0	10 / 403	2.270	8.288	—	—	~100	
7	1.170	7.182	2.720	1.550	~57.0	5 / 423	2.720	7.182	—	—	~100	
8	2.360	13.378	4.360	2.170	~49.8	10 / 423	4.360	13.378	—	—	~100	
Eu_2O_3												
9	1.450	8.238	1.940	0.490	~33.8	5 / 343	1.940	3.01	0.920	5.228	~36.5	
10	1.430	8.126	2.440	1.010	~70.6	10 / 343	2.440	5.342	0.490	2.784	~65.7	
11	1.020	5.796	2.450	1.430	~140	5 / 383	2.450	5.796	—	—	~100	
12	1.540	8.75	4.710	3.170	~206	10 / 383	4.710	8.75	—	—	~100	
13	1.100	6.25	3.090	1.990	~181	5 / 403	3.090	6.25	—	—	~100	
14	1.290	7.33	2.560	1.270	~98.4	10 / 403	2.560	7.33	—	—	~100	
15	1.040	5.91	2.070	1.030	~99	5 / 423	2.070	5.91	—	—	~100	
16	2.160	12.272	4.550	2.390	~111	10 / 423	4.550	12.272	—	—	~100	

^a При условии, что нерастворившийся осадок является Ln_2O_3 .

створимые соединения. Так, 100%-ная конверсия Ln_2O_3 в водорастворимые соединения достигается при нитрировании образцов в течение 5 ч при 383–423 К (опыты 3, 5, 7, 11, 13 и 15 табл. 10). Нитрирование Ln_2O_3 при 343 К в течение 10 ч позволяет достичь степень конверсии ~98.4 и ~83.3% для La_2O_3 и Eu_2O_3 , соответственно.

В табл. 11 приведены данные по конверсии Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух при 343–423 К при отношении $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$ в системе, равном 1 : 10. Как видно из табл. 11, увеличение температуры системы позволяет значительно сократить время конверсии Ln_2O_3 в водорастворимые соединения. Так, 100%-ная конверсия Ln_2O_3 в водорастворимые соединения, как и в атмосфере $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух, достигается при нитрировании образцов в течение 5 ч при 383–423 К (опыты 3, 5, 7, 11, 13 и 15 табл. 11). Нитрирование Ln_2O_3 при 343 К в течение 10 ч позволяет достичь степень конверсии ~53.7 и ~65.7% для La_2O_3 и Eu_2O_3 соответственно.

Различие в значениях степени конверсии Ln_2O_3 при 343 К в атмосферах $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух

и HNO_3 (пар)–воздух связано, по-видимому, с различными механизмами нитрования. Если в атмосфере $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух нитрование начинается в первый момент за счет взаимодействия Ln_2O_3 с NO_x -газами, то в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух первой стадией является адсорбция паров HNO_3 на поверхности частиц Ln_2O_3 с последующей конверсией оксида в нитрат или гидроксинитрат. При высоких температурах это различие исчезает, особенно при температурах выше 403 К, когда происходит термическая диссоциация HNO_3 с образованием NO_x -газов.

Таким образом, выдержка Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в атмосферах HNO_3 (пар)–воздух и $\text{NO}_x\text{--H}_2\text{O}$ (пары)–воздух при 383–423 К в течение 5–10 ч приводит к полной конверсии Ln_2O_3 в водорастворимые соединения, за исключением Lu_2O_3 . Выдержка $(\text{U}, \text{Nd})\text{O}_x$, как и Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), в атмосфере HNO_3 (пар)–воздух при 383–423 К в течение 5–10 ч позволяет полностью переводить их в водорастворимые соединения. Аналогичное поведение в тех же условиях можно ожидать от

Ам при газофазной конверсии ОЯТ. Конверсия смешанных оксидов $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_x$ в аналогичных условиях позволяет полностью перевести U в водорастворимые соединения, при этом часть Ce остается в фазе осадка CeO_2 . С учетом различия в окислительно-восстановительных и химических свойствах Ce и Ru можно сделать вывод о том, что полученные данные о поведении Ce в процессах газофазной конверсии не могут быть использованы для анализа поведения Ru в изучаемом процессе.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-01208.

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования НИЦКП при химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // Вопр. атом. науки и техники. 2016. № 4(87). С. 81.
2. Volk V.I., Dvoeglazov K.N., Bychkov S.I., Alekseenko C.H., Panov O.YU., Lobachev E.A. // 7-я Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград, 2012. С. 116.
3. Collins E.D., Delcul G.D., Hunt R.D., Johnson J.A., Spencer B.B. Patent US 8574523. 2013.
4. Johnson J.A. PhD Diss. Univ. of Tennessee, 2013.
5. Volk V.I., Veselov S.N., Dvoeglazov K.N., Arseenkov L.V., Gavrilov P.M., Smirnov S.I., Alekseenko V.N. // Atom. Energy. 2016. Vol. 119, N 5. P. 339.
6. Металиди М.М., Шаповалов С.В., Исмаилов Р.В., Скриплёв М.И., Безносюк В.И., Федоров Ю.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 86.
7. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Yu., Voskresenskaya Yu.A., Bessonov A.A., Ustinov O.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304, N 1. P. 425.
8. Кудинов А.С., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Родионов С.А., Петров Ю.Ю., Мурzin А.А., Наумов А.А., Кормилицын М.В., Погляд С.С., Чистяков В.М. // 7-я Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград, 2012. С. 143.
9. Кульюхин С.А., Гордеев А.В., Румер И.А., Кулемин В.В., Неволин Ю.М. // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 6. С. 344.
10. Кульюхин С.А., Неволин Ю.М., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Гордеев А.В. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 15.
11. Кульюхин С.А., Неволин Ю.М., Коновалова Н.А., Мизина Л.В., Гордеев А.В. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 117.
12. Кульюхин С.А., Коновалова Н.А., Неволин Ю.М., Гордеев А.В. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 512.
13. Кульюхин С.А., Неволин Ю.М., Гордеев А.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 216.
14. Кульюхин С.А., Неволин Ю.М., Коновалова Н.А., Мизина Л.В., Гордеев А.В., Бессонов А.А., Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н. // 8-я Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015»: Тез. докл. Железногорск, 2015. С. 61.
15. Dash S., Kamruddin M., Bera S., Ajikumar P.K., Tyagi A.K., Narasimhan S.N., Raj B. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 264, N 3. P. 271.
16. Kalekar B., Raje N., Reddy A.V.R. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 484. P. 16.
17. Strydom C.A., Van Vuuren C.P.J. // J. Therm. Anal. 1987. Vol. 32, N 1. P. 157.
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 03-065-0285, UO_2 .
20. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-034-0394, CeO_2 .
21. Nawada H.P., Sriramamurti P., Govindan Kutty K.V., Rajagopalan S., Yadav R.B., Vasudeva Rao P.R., Mathews C.K. // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 139, N 1. P. 19.
22. Markin T.L., Street R.S., Crouch E.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32, N 1. P. 59.
23. Teterin Y.A., Popel A.J., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott Th.B., Farnan I. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, N 16. P. 8059.
24. Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. // Surf. Sci. 1998. Vol. 409, N 2. P. 307.
25. Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A. // Chem. Mater. 1993. Vol. 5, N 6. P. 793.
26. Senanayake S.D., Rousseau R., Colegrave D., Idriss H. // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 342, N 1–3. P. 179.
27. Leinders G., Bes R., Pakarinen J., Kvashnina K., Verwerft M. // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, N 12. P. 6784.
28. Van Vuuren C.P.J., Strydom C.A. // Thermochim. Acta. 1986. Vol. 104. P. 293.
29. Keller C., Boroujerdi A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, N 4. P. 1187.