

СОВМЕСТНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ НИТРАТА УРАНИЛА И НИТРАТА ПЛУТОНИЛА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2025 г. Е. Д. Филимонова*, В. И. Волк

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

*e-mail: edfilimonova@bochvar.ru

Получена 09.07.2024, после доработки 22.12.2024, принята к публикации 23.12.2024

Определена растворимость нитратов шестивалентных урана и плутония в растворах азотной кислоты при исходных соотношениях в растворе $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.3 \pm 0.015$ (основной массив); $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.25 \pm 0.025$ и $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.5 \pm 0.025$ (единичные эксперименты) при температурах +25, +15 и +5°C (± 3) при проведении изогидрической кристаллизации. Приведены рассчитанные по экспериментальным данным изотермы растворимости нитратов уранила и плутонила в широком диапазоне концентраций азотной кислоты.

Ключевые слова: растворимость, кристаллизация, уран, уранил, плутоний, плутонил, нитрат, азотная кислота

DOI: 10.31857/S0033831125010043

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизационный аффинаж нитрата уранила и неразделенной смеси нитратов шестивалентных U–Pu–Np станут замыкающими этапами очистки и выделения урана, плутония и нептуния в технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего топлива (ОЯТ) на Модуле переработки Опытного-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) СХК, где будет реализован пристанционный ядерный топливный цикл реактора БРЕСТ-ОД-300 [1].

В основе процесса кристаллизационного аффинажа лежит изогидрическая кристаллизация нитратов шестивалентных актиноидов из исходного высококонцентрированного раствора при понижении температуры. В ходе охлаждения исходного раствора концентрации нитратов актиноидов начинают превышать растворимость, что приводит к образованию ими кристаллической фазы. Концентрации большинства примесей не могут превысить собственные пределы растворимости, поэтому они концентрируются в маточном растворе. Нитраты шестивалентных U, Pu, Np изоморфны друг другу и потому сокристаллизуются, образуя гомогенный твердый раствор [2]. Соединения шестивалентных актиноидов не изоморфны соединениям продуктов деления, благодаря чему реализуется очистка ядерных материалов от примесей. Кристаллизационный аффинаж является альтернативой экстракционной очистке благодаря простоте процесса, высоким концентрациям металлов в продукте, высокой производительности процесса при малых потребностях в производственных площадях, малому объему вторичных радиоактивных отходов, а также малой потребности

в реагентах [3]. На Модуле переработки ОЯТ ОДЭК кристаллизационный аффинаж смеси U–Pu–Np реализуется с полной поддержкой режима нераспространения ядерных материалов. Выделение плутония и нептуния в качестве самостоятельного продукта(ов) исключено самой химией процесса. Все целевые компоненты распределяются между всеми потоками процесса, а значит, уран всегда сопутствует плутонию и нептунью даже при изменении валентной формы последних.

Для проведения кристаллизационных процессов необходимы данные по растворимости целевых компонентов. Для кристаллизационной очистки урана — основного компонента ядерного топлива — имеются обширные литературные данные о растворимости нитрата уранила в растворах азотной кислоты [4]. По этим данным, а также с расчетным получением недостающих изотерм был разработан метод рабочих линий [5], позволяющий по составу исходного раствора и известному составу твердой фазы (гексагидрат нитрата уранила) определить состав маточного раствора, а затем полный материальный баланс системы. С помощью этого метода были расчетно обоснованы концентрационные и температурные режимы проведения кристаллизации гексагидрата нитрата уранила, при которых достигаются требования по выходу урана в продукт [6]. Предложенные режимы были экспериментально подтверждены в опытно-промышленном масштабе [7].

Данные по растворимости нитрата плутония(IV) и нитрата уранила (НУ) и нитрата плутонила (НП) в смеси в азотнокислых растворах крайне ограничены [8]. Нептуний не является макрокомпонентом в системе, поэтому представляет меньший интерес. Основной объем исследований в данной работе

проводили в области сечения $Pu/(U + Pu) = 0.3$ системы $UO_2(NO_3)_2 - PuO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$ для получения данных по растворимости НУ и НП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали азотнокислые растворы урана и плутония после экстракционной очистки, которые дополнительно концентрировали упариванием. Смешением концентрированных азотнокислых растворов урана и плутония получали смеси с необходимым соотношением $Pu/(Pu + U)$. Затем проводили стабилизацию $Pu(VI)$ кипячением раствора с обратным холодильником при барботаже раствора озono-кислородно-азотной смесью. Газоподготовку проводили с помощью концентратора кислорода JAY-3A (Longfian) и озонатора ОГВК-02К (МЭЛП). Отработанную газовую фазу перед сбросом в спецвентиляцию пропускали через две последовательные газовые ловушки, заполненные раствором нитрата гидразина.

Растворимость определяли анализом концентраций компонентов в маточном растворе после проведения изогидрической кристаллизации. Для этого исходные растворы в кристаллизационной ячейке с рубашкой выдерживали при температуре $50-55^\circ C$ при перемешивании в течение 1 ч для полной гомогенизации системы. Затем отбирали пробы для анализа состава исходного раствора и переключали температуру на термостате на более низкую — выбранную температуру кристаллизации. Затравку в систему не вносили. После этого при перемешивании систему выдерживали 1 ч, затем выключали перемешивание и еще через 15 мин измеряли температуру и отбирали пробы маточного раствора. Температура в ячейке поддерживали при помощи термостата (точность $\pm 0.1^\circ C$), температуру раствора в ячейке измеряли непосредственно ртутным термометром (цена деления $0.5^\circ C$). Перемешивание осуществляли магнитным фторопластовым якорем, а ячейку устанавливали на магнитной мешалке.

Для перехода к следующей группе экспериментов в раствор добавляли расчетный объем раствора азотной кислоты. В связи с высокой концентрацией металлов в ходе проведения исследований из-за отбора проб в следующих опытах соотношение Pu/U изменялось в некотором диапазоне. В связи с этим анализировали для основной серии $Pu/(Pu + U) = 0.3$ только маточный раствор для максимально возможного сохранения соотношения Pu/U и доли $Pu(VI)/Pu$ в одной серии. Для дополнительных серий отбирали пробы влажной твердой части системы (не фазы, так как количество и точный состав твердых фаз не анализировали) после удаления маточного раствора. Для каждой пробы определяли массу с помощью аналитических весов AND GH-300 (точность 0.0001 г) для более точного определения концентраций компонентов в массовых долях.

Концентрации урана и плутония определяли спектрофотометрически по собственному поглощению в среде 1 моль/л HNO_3 на спектрофотометре Lambda-365, PerkinElmer. В пробы растворов добавляли карбогидразид для восстановления плутония до $Pu(III)$ для точного определения концентраций обоих металлов. Содержание H^+ -ионов в растворах определяли потенциометрическим титрованием раствором 0.1 моль/л NaOH в среде насыщенного раствора оксалата аммония. Титрование проводили на автоматическом титраторе АТП-02 (Аквилон).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Стабильность валентной формы $Pu(VI)$ в условиях исследования

Для основной серии исследований с $Pu/(Pu + U) = 0.3$ при подготовке исходных растворов стабилизировали плутоний на 100% в форме $Pu(VI)$. Основным механизмом обратного восстановления $Pu(VI)$ до $Pu(IV)$ в азотнокислых растворах в данных условиях является репропорционирование. Чем больше содержание $Pu(IV)$ в растворе, тем быстрее снижается доля $Pu(VI)$ при хранении. При 100%-ном содержании $Pu(VI)$ в растворе при исследовании растворимости НУ и НП (НУП) подтверждено сохранение 100%-ной доли $Pu(VI)$ в течение 4 сут после стабилизации (рис. 1). В рамках этого периода вне исследований материал хранился при комнатной температуре в виде смеси кристаллов и маточного раствора. Далее изменение валентного состояния плутония не исследовалось, так как вне зависимости проводили повторную стабилизацию $Pu(VI)$.

На рис. 1 представлены спектры разбавленных проб исходных растворов, концентрация азотной кислоты 1 моль/л. По отсутствию максимума поглощения на длине волны 475 нм четко отслеживается отсутствие $Pu(IV)$.

Стабильность твердой части системы

Вид кристаллов представлен на рис. 2. Полученные кристаллы имеют красно-рыжий, “янтарный”, цвет благодаря высокой доле НП. В более темный тон влажные кристаллы окрашивает остаточное содержание маточного раствора из-за высокой концентрации Pu .

Основной объем маточного раствора по окончании опыта удаляли из кристаллизационной ячейки с помощью пипетки Пастера, при этом в контуре рубашки продолжал циркулировать теплоноситель с выбранной температурой кристаллизации ($5 \pm 3^\circ C$). Однако после удаления маточного раствора над кристаллической фазой отмечалось образование нового объема жидкой фазы в течение нескольких минут. В одном из экспериментов новый объем жидкой фазы образовывался дважды: после удаления маточного раствора и затем после удаления первого объема новой жидкой фазы. При этом объемы

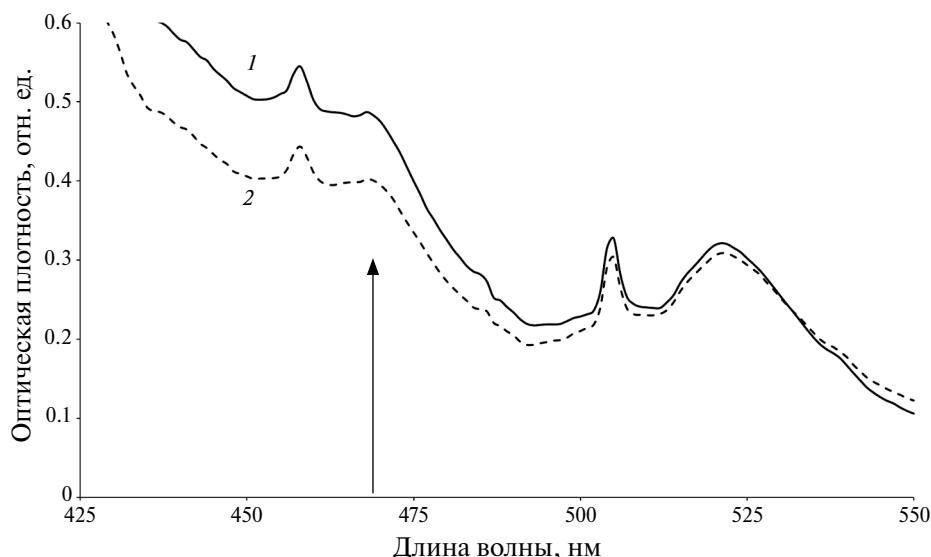


Рис. 1. Оптические спектры азотнокислого раствора нитратов уранила и плутонила на 2-е (1) и 4-е (2) сутки после стабилизации 100% Pu(VI).

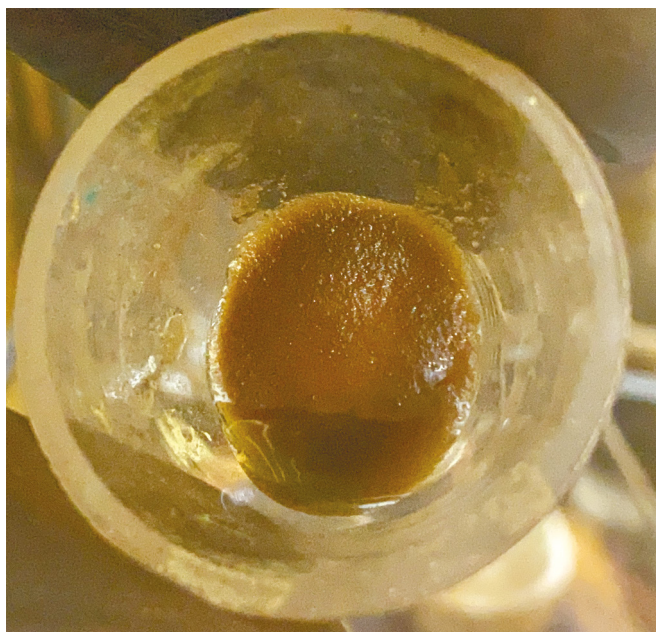


Рис. 2. Вид кристаллов НУП: 1 – кристаллы и маточный раствор, исходная доля $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.25$; 2 – кристаллы по окончании сушки в эксикаторе, исходная доля $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.5$.

твердой и новых жидких фаз были равнозначны: $T : Ж \approx 3 : 1$. Состав жидких фаз практически не отличается. Мы предположили, что извлечение из системы равновесной жидкой фазы и нарушение равновесия приводят к разрушению некоторого компонента твердой части системы. Неизвестно, какая часть разрушается и какое изменение состава твердой части системы происходит. В связи с этим анализ состава твердой части системы должен проводиться не нарушающими равновесие методами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной интерес представляют зависимости концентраций НУ и НП от температуры и концентрации азотной кислоты в рамках каждой серии опытов. Для большинства серий экспериментов при исходном $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.3$ они линеаризуются с высокой точностью ($R^2 > 0.9936$ для концентрационных зависимостей, $R^2 > 0.9720$ для температурных). Это позволяет рассчитать растворимость при других температурах в рамках одной серии опытов для получения изотерм в изученном диапазоне от $+5$ до $+25^\circ\text{C}$ (рис. 3, 4).

Отметим незначительное изменение растворимости как НУ, так и НП в рамках одной изотермы при увеличении содержания азотной кислоты. Непрерывное изменение свойств жидкой фазы (растворимость НУ и НП) указывает на непрерывное изменение свойств твердой части системы, т.е. на образование твердой фазы (или смеси фаз) одной природы как в рамках одной серии (линеаризация конод), так и между сериями (непрерывность изотерм, отсутствие эвтонических точек). При этом единство природы не означает равенство составов твердой части системы.

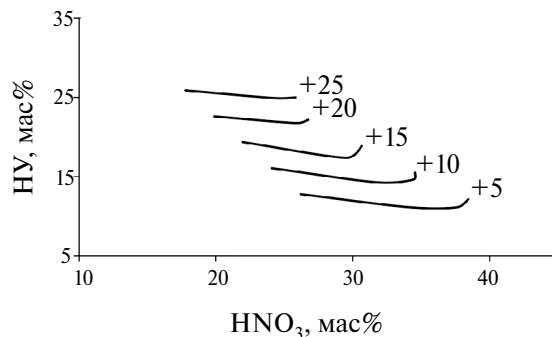


Рис. 3. Расчетная растворимость НУ в азотнокислых растворах НУП, исходная доля Pu/(Pu + U) = 0.3.

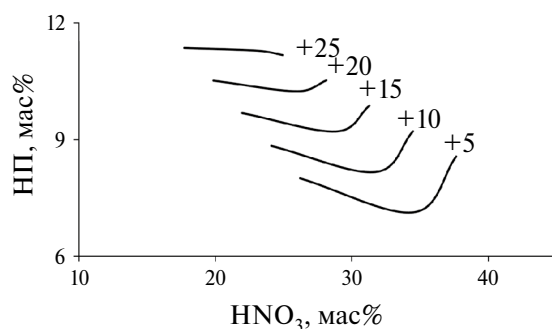


Рис. 4. Расчетная растворимость НП в азотнокислых растворах НУП, исходная доля Pu/(Pu + U) = 0.3.

Рассмотрим возможные составы твердой части системы. При малой доле плутония образуется шестиводный НУП (ГНУП) [2]. Результаты вышеописанных опытов с высокой долей плутония, которая переводит его в разряд макрокомпонентов, указывают на образование твердой части системы иного

состава по ряду признаков. Согласно методу влажных остатков Скрейнемакера, для трехкомпонентной системы при образовании прямолинейной коноды точками равновесных составов фаз – исходный раствор, маточный раствор, смесь маточного раствора и кристаллов при температуре кристаллизации или при повышенной температуре – состав твердой фазы также принадлежит этой линии [9]. Так, для ГНУ все рабочие линии (коноды) начинаются из фактического состава ГНУ – $[\text{НУ}]_s = 78.5 \text{ мас\%}$, $[\text{HNO}_3]_s = 0 \text{ мас\%}$, $[\text{H}_2\text{O}]_s = 21.5 \text{ мас\%}$. Если рассматривать исследуемую систему как трехкомпонентную, т.е. (НУП)– HNO_3 – H_2O , то при составе твердой фазы с $[\text{HNO}_3]_s = 0 \text{ мас\%}$ и образовании одной твердой фазы кристаллогидратом НУП любого стехиометрического состава $(\text{U}_x, \text{Pu}_y)\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $x + y = 1$) пересечение оси $[\text{НУП}]$ конодами $[\text{НУП}]_L = f(\text{HNO}_3)$ должно быть в одной точке ($[\text{НУП}]_s; [\text{HNO}_3]_s = 0 \text{ мас\%}$). При образовании кислой соли пересечение конод наблюдалось бы при соответствующем содержании азотной кислоты в твердой части системы $[\text{HNO}_3]_s$. Однако пересечения между экспериментально полученными конодами не наблюдается, за исключением отдельных двух, а пересечения оси $[\text{НУП}]$ конодами при их продолжении находятся ниже значений для известных кристаллогидратов семейств НУ или НП (рис. 5).

Для решения несоответствия следует отказаться от принятых допущений: рассмотрению НУП как единого компонента, основному предположению $[\text{HNO}_3]_s = 0 \text{ мас\%}$. Включение азотной кислоты в состав твердой части системы было подтверждено экспериментально в рамках некоторых экспериментов, молярное соотношение $\text{HNO}_3 : \text{НУП} = 2 : 1$ наиболее близко описывает полученные результаты в стехиометрическом соотношении (табл. 1).

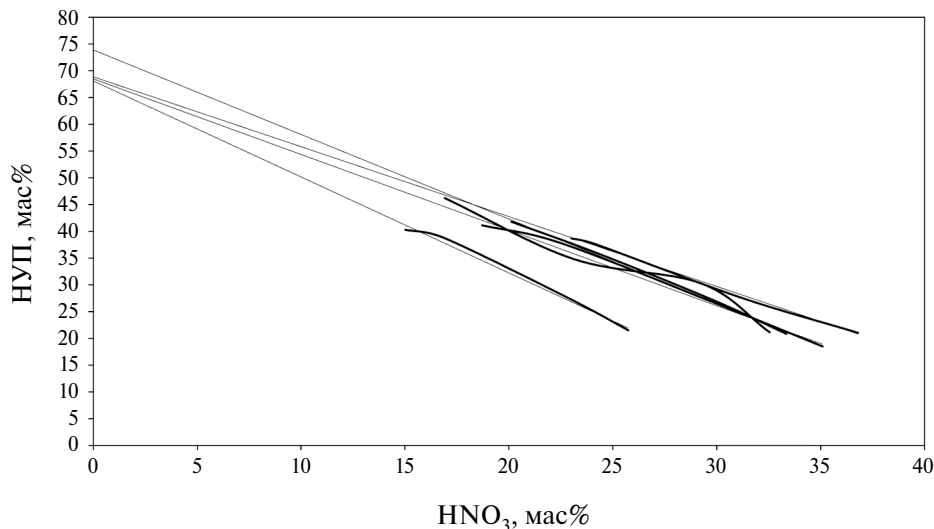


Рис. 5. Коноды составов исходных растворов и равновесных жидких фаз А4–А8 и пересечение оси $[\text{НУП}]$ их линеаризующими.

Таблица 1. Составы фаз в сериях экспериментов по определению растворимости нитратов U(VI) и Pu(VI) в растворах азотной кислоты при исходных соотношениях $Pu/(Pu + U) = 0.25 \pm 0.025$ и $Pu/(Pu + U) = 0.5 \pm 0.025$

Серия	Проба	$T, ^\circ\text{C}$	$Pu/(Pu + U)$	НУ, мас%	НП, мас%	HNO_3 , мас%	$n_{\text{HNO}_3}/n_{\text{НУП}}$ во влажных кристаллах
A1	Маточный раствор	3.5	0.256	17.7	6.1	81.6	—
A1	Влажные кристаллы	3.5	0.247	42.9	14.0	18.2	2.0
A2	Маточный раствор	3.5	0.234	19.2	5.9	75.0	—
A2	Влажные кристаллы	3.5	0.233	41.2	12.5	17.6	2.1
A3	Маточный раствор	5	0.248	16.2	5.4	36.4	—
A3	Влажные кристаллы	5	0.216	33.4	9.2	16.3	2.4
A4	Маточный раствор	5	0.286	15.4	6.1	33.6	—
A4	Влажные кристаллы 1	5	0.223	41.9	12.0	10.0	1.2
A4	Влажные кристаллы 2	5	0.226	38.3	11.1	10.6	1.3
B1	Маточный раствор	3.5	0.587	17.0	16.9	29.2	—
B2	Маточный раствор 1	3.5	0.586	12.4	15.7	29.5	—
B2	Маточный раствор 2	3.5	0.585	13.0	16.7	28.8	—
B2	Маточный раствор 3	3.5	0.587	13.1	18.6	29.1	—
B2	Вл. кр.	3.5	0.481	22.0	20.4	16.2	2.4

Несогласованный характер части конод указывает на различающийся между сериями состав твердой части системы: функции не только не имеют точку пересечения, но также имеют различный наклон без явной зависимости от исходной концентрации азотной кислоты, что является важнейшим параметром при кристаллизации ГНУ из системы $\text{НУ}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [5].

Именно в связи с возможностью изменения состава равновесной твердой части системы при нарушении равновесия расчетные методы анализа состава твердой фазы, такие как метод влажных остатков, предпочтительны [10]. Разработка метода расчета материального баланса системы в изученных условиях станет предметом последующих исследований в рамках этой тематики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворимость НУ и НП в смеси в азотнокислых растворах слабо зависит от концентрации азотной кислоты в изученном диапазоне. При кристаллизации образующая жидкая фаза обогащается по плутонию во всем изученном диапазоне температур и концентраций компонентов. По экспериментальным данным расчетно были получены изотермы растворимости НУ и НП при температурах от +5 до +25°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации “Росатом” для реализации проектного направления “Прорыв”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Кашеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234–241.
2. Einkauf J.D., Burns J.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. N 10. P. 4756–4761.
3. Kimura T., Komaki J., Morita Y. // 9th Information Exchange Meet. on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. Nimes, France, Sept. 25–29, 2006. P. 151.
4. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Л., 1969. Т. 3. Кн. 2. С. 269–273.
5. Волк В.И., Арсеенков Л.В., Веселов С.Н., Жеребцов А.А., Мельникова С.Н. // Тез. докл. конф. “Радиохимия-2009”. М., 2009. С. 221.
6. Веселов С.Н., Волк В.И., Кашеев В.А., Посеницкий Е.А. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 3. С. 136–144.
7. Волк В.И., Веселов С.Н., Двоеглазов К.Н., Арсеенков Л.В., Гаврилов П.М., Смирнов С.И., Алексеенко В.Н. // Атом. энергия. 2015. Т. 119. № 5. С. 275–278.
8. Actinide Nitrates: vol. 55 of Solubility Data Ser. / Eds. S. Siekierski, S.L. Phillips, J.D. Navratil. Oxford Univ. Press, 1994.
9. Schreinmakers F.A.H. // Z. phys. Chem. 1893. Bd. 11. S. 75–109.
10. Gamsjäger H., Lorimer J.W., Scharlin P., Shaw D.G. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80. N 2. P. 233–276.

Joint Solubility of Uranyl Nitrate and Plutonyl Nitrate in Nitric Acid Solutions

E. D. Filimonova* and V. I. Volk

Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials, ul. Rogova 5a, Moscow, 123098 Russia

**e-mail: edfilimonova@bochvar.ru*

Received July 9, 2024; revised December 22, 2024; accepted December 23, 2024

The solubility of hexavalent plutonium and uranium nitrates in nitric acid solutions with the ratios in initial solutions $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.3 \pm 0.015$ (main data), $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.25 \pm 0.025$, and $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.5 \pm 0.025$ (single compositions) at +25, +15, and +5°C (± 3) was determined by the method of isohydric crystallization. The calculated solubility isotherms of plutonyl and uranyl nitrates are presented in a wide range of nitric acid concentrations.

Keywords: solubility, crystallization, uranium, uranyl, plutonium, plutonyl, nitrate, nitric acid