

## 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  $+5^\circ\text{C}$  ( $\pm 3$ ) 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 Опытно-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 нептунию 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 озоно-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°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  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ), температуру раствора в ячейке измеряли непосредственно ртутным термометром (цена деления  $0.5^\circ\text{C}$ ). 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 максимального 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 волн 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 окончанию опыта удаляли из кристаллизационной ячейки с помощью пипетки Пастера, при этом в контуре рубашки продолжал циркулировать теплоноситель с выбранной температурой кристаллизации ( $5 \pm 3^\circ\text{C}$ ). 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

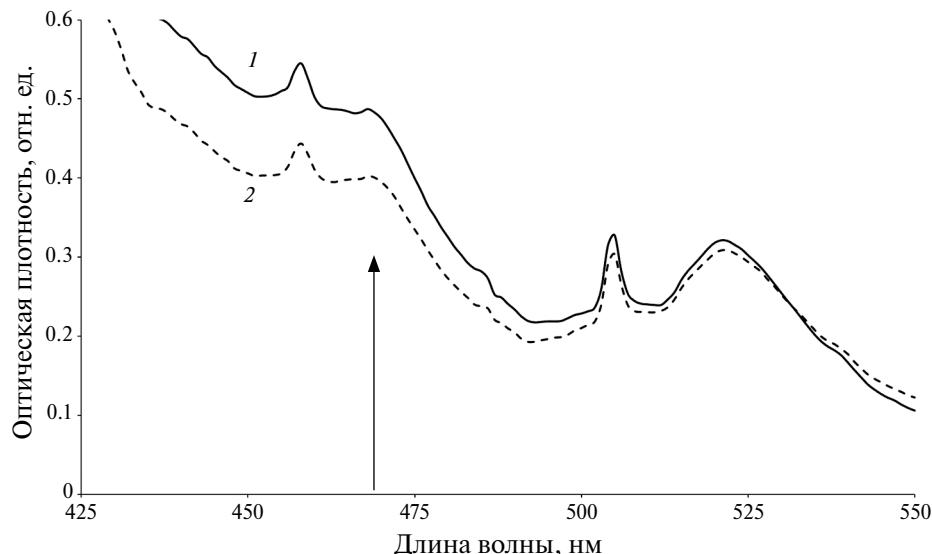


Рис. 1. Оптические спектры азотнокислого раствора нитратов уранила и плутонила на 2-е (1) и 4-е (2) сутки после стабилизации 100% Pu(VI).



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:  $T : \dot{J} \approx 3 : 1$ . 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°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.

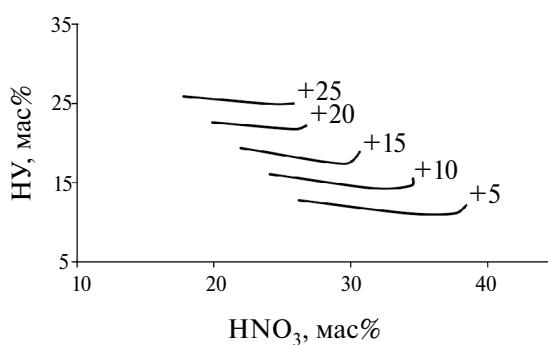


Рис. 3. Расчетная растворимость НУ в азотнокислых растворах НУП, исходная доля  $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.3$ .

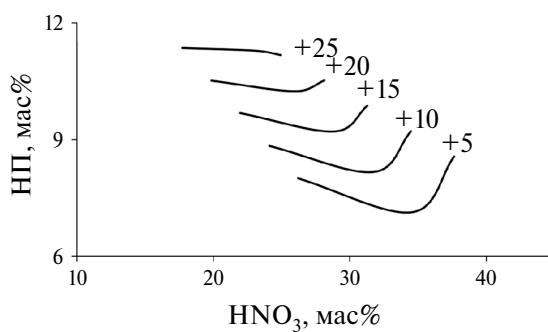


Рис. 4. Расчетная растворимость НП в азотнокислых растворах НУП, исходная доля  $\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U}) = 0.3$ .

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 Скрайнемакерса, 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 –  $[\text{НУ}]_s = 78.5$  мас%,  $[\text{HNO}_3]_s = 0$  мас%,  $[\text{H}_2\text{O}]_s = 21.5$  мас%. Если рассматривать исследуемую систему как трехкомпонентную, т.е. (НУП)– $\text{HNO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ , то при составе твердой фазы с  $[\text{HNO}_3]_s = 0$  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 [НУП] конодами  $[\text{НУП}]_L = f(\text{HNO}_3)$  должно быть в одной точке ( $[\text{НУП}]_s; [\text{HNO}_3]_s = 0$  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 [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  $[\text{HNO}_3]_s = 0$  мас%. Включение азотной кислоты в состав твердой части системы было подтверждено экспериментально в рамках некоторых экспериментов, мольное соотношение  $\text{HNO}_3 : \text{НУП} = 2 : 1$  наиболее близко описывает полученные результаты в стехиометрическом соотношении (табл. 1).

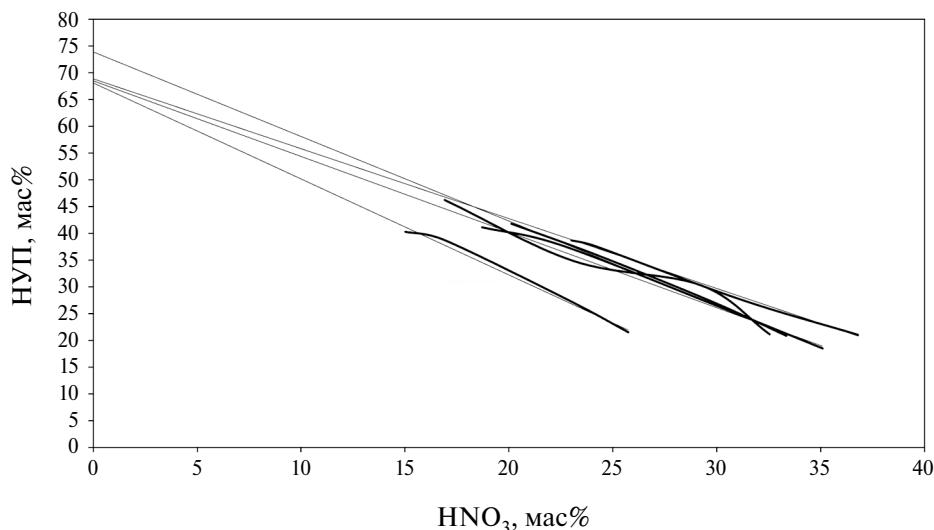


Рис. 5. Коноды составов исходных растворов и равновесных жидкких фаз A4–A8 и пересечение оси [НУП] их линеаризующими.

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

Серия	Проба	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{Pu}/(\text{Pu} + \text{U})$	НУ, мас%	НП, мас%	$\text{HNO}_3$ , 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 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 жидкую фазу 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

- Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234–241.
- Einkauf J.D., Burns J.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. N 10. P. 4756–4761.
- 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.
- Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Л., 1969. Т. 3. Кн. 2. С. 269–273.
- Волк В.И., Арсеенков Л.В., Веселов С.Н., Жеребцов А.А., Мельникова С.Н. // Тез. докл. конф. “Радиохимия-2009”. М., 2009. С. 221.
- Веселов С.Н., Волк В.И., Кащеев В.А., Посеницкий Е.А. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 3. С. 136–144.
- 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.
- Actinide Nitrates: vol. 55 of Solubility Data Ser. / Eds. S. Siekierski, S.L. Phillips, J.D. Navratil. Oxford Univ. Press, 1994.
- Schreinemakers F.A.H. // Z. phys. Chem. 1893. Bd. 11. S. 75–109.
- 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  $+5^\circ\text{C}$  ( $\pm 3$ ) 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