

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

---

 на правах рукописи

**Неволин Юрий Михайлович**

**ГАЗОФАЗНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ КОМПОНЕНТОВ  
ОКСИДНОГО, НИТРИДНОГО И КАРБИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО  
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

**02.00.14 — Радиохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Москва — 2020**

Работа выполнена в лаборатории Дозиметрии и Радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научные руководители:**

**Кулюхин Сергей Алексеевич,**

доктор химических наук

**Калмыков Степан Николаевич,**

доктор химических наук

**Официальные оппоненты:**

**Сидоренко Георгий Васильевич,**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,

**Куляко Юрий Михайлович,**

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории Радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

**Ананьев Алексей Владиленович,**

доктор химических наук, главный научный сотрудник АО «ВНИИНМ им А.А. Бочвара».

Защита диссертации состоится 9 сентября 2020 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.11 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские Горы 1 стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru.

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/300737727/>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



А.В. Северин

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность

Одним из возможных путей устойчивого развития ядерной энергетики является реализация замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) с использованием реакторов на быстрых нейтронах. В Российской Федерации в реакторах на быстрых нейтронах планируется использовать топливо на основе смешанных оксидов (МОКС), либо нитридов урана и плутония (СНУП). В мировой практике для этих целей также показана возможность использования смешанных карбидов урана-плутония. Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) этих типов является сложной технологической задачей, а разработка отдельных этапов такого процесса к настоящему моменту находится в стадии НИР или НИОКР. Возможность использования предлагаемых решений для полномасштабной переработки ОЯТ требует своего теоретического и экспериментального обоснования.

В связи с этим поиск перспективных процессов для будущей технологии является актуальной задачей. Одним из возможных решений для головной стадии переработки ОЯТ является объемное окисление топлива в кислородсодержащих атмосферах («волоксидация»). Данный процесс позволяет проводить эффективную локализацию летучих ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ , Kr, Xe) и малолетучих (Cs, I, Mo, Tc, Ru) продуктов деления. Процесс волоксидации хорошо проработан в отношении оксидного ОЯТ, при этом его использование является актуальным и для переработки перспективного нитридного топлива. В то же время существующие данные о поведении нитрида урана в процессе окисления являются противоречивыми и требуют экспериментальной проверки. Интерес представляет также использование для волоксидации альтернативных газообразных реагентов на основе азотсодержащих окислителей (нитрирование). Однако данных о поведении оксидного, нитридного и карбидного ОЯТ в реакциях нитрирования в газовой среде к настоящему моменту недостаточно. Следует отметить, что нитрирование в газовой фазе может быть также перспективной стадией переработки продуктов волоксидации различных типов ОЯТ с использованием кислородсодержащих атмосфер. Однако в настоящий момент поведение в процессах нитрирования в газовой фазе как нитридного и карбидного топлива, так и продуктов их волоксидации не изучено.

Таким образом, изучение описанных процессов для использования в головной стадии переработки ОЯТ в ЗЯТЦ является актуальной задачей диссертационной работы.

## Объект и предмет исследования

Объектами данного исследования являются компоненты нитридного, карбидного и оксидного ОЯТ, а именно UN, UC, UM<sub>3</sub> (M = Ru, Rh, Pd), U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, SrUO<sub>4</sub>, Ce<sub>y</sub>U<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub>, Nd<sub>y</sub>U<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub>, SrMoO<sub>4</sub>, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SrO. Предметом исследования являлись свойства указанных компонентов по отношению к окислению в газообразных средах на основе воздуха и атмосферах «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» и «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух».

## Цель работы

**Целью** диссертационной работы явилась разработка научных основ головного процесса переработки оксидного, нитридного и карбидного ОЯТ на основе процессов объемного окисления (волоксидации) и конверсии в среде газообразных азотсодержащих окислителей (нитрирования). Для достижения поставленной цели необходимо решение

следующих задач:

- 1) Исследовать свойства UN и UC в процессах объемного окисления в воздушной атмосфере и в атмосферах на основе газообразных азотсодержащих окислителей,
- 2) Исследовать поведение интерметаллидов  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ), являющихся одними из наиболее инертных компонентов нитридного ОЯТ, в процессах объемного окисления в воздушной атмосфере и в атмосферах на основе газообразных азотсодержащих окислителей,
- 3) Исследовать химические свойства соединений U, Mo, Zr, Sr и РЗЭ, являющихся имитаторами компонентов волокнированного ОЯТ, в атмосферах на основе газообразных азотсодержащих окислителей.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Состав твердой и газовой фазы при окислении компактных образцов UN в воздушной и паровоздушной атмосфере ( $p = 0.1-1.0$  атм,  $\varphi(H_2O) = 13-40\%$ ) при 400-450°C.
2. Процесс газовой конверсии UN и UC в атмосферах «NO<sub>x</sub>-воздух» и «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух», «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух» при 25-400 °C и  $p = 1.0$  атм.
3. Процесс окисления  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) на воздухе при  $p = 1.0$  атм в интервале температур 25-1500 °C.
4. Процесс газовой конверсии  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) в атмосфере «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» при 70-150 °C и  $p = 1.5-2.5$  атм.
5. Процесс газовой конверсии  $U_3O_8, UO_2MoO_4, SrUO_4, Ce_yU_{1-y}O_x, Nd_yU_{1-y}O_x, SrMoO_4, Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ),  $ZrO_2, MoO_3, SrO$  в атмосферах «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» и «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух» при 25-150 °C и  $p = 1.0$  атм.

### **Научная новизна**

Впервые получены данные о поведении UN и UC в атмосфере «NO<sub>x</sub>-воздух» в интервале температур 150-400 °C и атмосферах «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» и «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух» в интервале температур 25-150 °C. Установлено влияние температуры на фазовый состав продуктов реакции.

Впервые изучен фазовый состав систем « $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) - воздух» в интервале температур 25-1200 °C. Получены данные термогравиметрического анализа указанных систем в интервале температур 25-1500 °C. Впервые получены данные о реакционной способности  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) при конверсии интерметаллидов в атмосфере «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» в интервале температур 70-150 °C.

Впервые получены данные о фазовом составе продуктов взаимодействия соединений-имитаторов волокнированного ОЯТ ( $U_3O_8, UO_2MoO_4, SrUO_4, Ce_yU_{1-y}O_x, Nd_yU_{1-y}O_x, SrMoO_4, Ln_2O_3$  ( $Ln = Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ),  $ZrO_2, MoO_3, SrO$ ) с газообразными средами «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» и «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух» в интервале температур 25-150 °C. Установлено влияние температуры на фазовый состав продуктов реакции.

### **Практическая значимость**

Экспериментально проверена принципиальная возможность использования условий волокнидации оксидного топлива (400-450 °C, воздушная атмосфера) для газовой конверсии компактных образцов UN и UC, и установлено, что использование разреженной воздушной атмосферы ( $p = 0.1$  атм) позволяет избежать возгорания UN при

его окислении. При этом не наблюдается образования труднолокализуемого  $N_2O$ .

Установлено, что использование альтернативной атмосферы « $NO_x$  - воздух» не обладает преимуществами перед окислением UN и UC на воздухе. Использование атмосфер « $HNO_3$ (пар) - воздух» и « $NO_x$  -  $H_2O$ (пар) - воздух» при конверсии UN и UC позволяет получать водорастворимые соединения урана напрямую. При этом в случае UC возникают проблемы образования коллоидных систем органической природы, а в случае UN - труднолокализуемого газа  $N_2O$ . Помимо этого возможно попадание  $^3H$  в дальнейшую технологическую цепочку.

Установлено, что полное окисление  $UPd_3$  до  $U_3O_8$  на воздухе наблюдается при температуре 700-800 °С, в то время как в случае  $URu_3$  и  $URh_3$  полное окисление наблюдается при 1000-1200 °С, что может приводить к необходимости использования высокотемпературной волоксидации для конверсии интерметаллидов в оксидные фазы.

Показана возможность использования конверсии в атмосферах « $HNO_3$ (пар) - воздух» и « $NO_x$  -  $H_2O$ (пар) - воздух» для эффективного извлечения U из продуктов волоксидации ОЯТ. Образование в данном процессе нерастворимых соединений Mo и Zr позволяет произвести отделение U от этих элементов в головной стадии переработки ОЯТ.

### **Личный вклад автора**

Критический анализ литературы, участие в постановке цели работы и формулировке задач, синтез исходных образцов, проведение экспериментов по газофазной конверсии, интерпретация результатов, полученных методами рентгенофазового анализа, ИК-спектromетрии, электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, обсуждение полученных результатов, написание и обсуждения текстов статей, тезисов конференций и текста диссертационной работы.

### **Апробация работы и публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей и тезисы 9 докладов на конференциях. Из них 10 статей опубликованы в изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ.

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 конференциях, в том числе на VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, 2015), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 5<sup>th</sup> International conference on Radiation and Applications in Various Fields on Research (RAD 2017) (Будва, Черногория, 2017), X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург, 2017), III Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Екатеринбург, 2017), IX Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2018» (Санкт-Петербург, 2018), 7<sup>th</sup> International conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2019) (Герцег Нови, Черногория, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

## **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 193 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и четырех глав, в которых изложены основные результаты с их обсуждением, выводов и заключения. Список цитируемой литературы насчитывает 233 наименования. Работа содержит 30 таблиц и 74 рисунка.

## Основное содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость, апробация работы, её структура и объем, публикации.

**В обзоре литературы** автором кратко рассмотрены основные гидрометаллургические и пирохимические технологии переработки ОЯТ и сделан вывод об отсутствии полностью проработанной технологии переработки ОЯТ для нужд ЗЯТЦ. Далее подробно проанализировано развитие технологии волоксации ОЯТ и её современное состояние. Показано, что в применении к оксидному топливу волоксация является хорошо отработанным процессом, готовым для внедрения в полномасштабную переработку ОЯТ. В случае же нитридного и карбидного топлива, исходя из свойств UN и UC по отношению к окислению кислородом, волоксация также может быть перспективным процессом переработки. Однако к настоящему времени накоплен недостаточный объем знаний в данной области, требуются дополнительные исследования. Далее рассмотрено использование для волоксации альтернативных газовых сред на основе азотсодержащих окислителей, продемонстрированы их преимущества, показана область дальнейших исследований в этом направлении.

**В экспериментальной части** перечислены использованные автором реагенты, а также методики получения соединений, использованных в экспериментах по газофазной конверсии. Соединения UC и UM<sub>3</sub> (M = Ru, Rh, Pd) были синтезированы путем сплавления простых веществ в инертной атмосфере электродуговой печи. UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, SrUO<sub>4</sub>, Ce<sub>y</sub>U<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub>, Nd<sub>y</sub>U<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub>, SrMoO<sub>4</sub> синтезировали термохимически. Приведено описание сконструированных установок для проведения экспериментов по газофазной конверсии в различных атмосферах. В случае UN и UC конверсию соединений в форме порошков и компактных образцов осуществляли в атмосферах «NO<sub>x</sub>-воздух» при температуре 25-400 °С, «NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O(пар)-воздух» и «HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух» при температуре 25-150 °С и давлении 1 атм. Также для UN и UC исследовали их окисление на воздухе и в атмосфере «H<sub>2</sub>O(пар)-воздух» с содержанием воды 13-40 об.% и давлением газовой фазы 0.1-1 атм. В случае UM<sub>3</sub> (M = Ru, Rh, Pd) изучали их окисление на воздухе в виде порошков и компактных образцов при температуре 25-1500 °С. Также исследовали конверсию интерметаллидов в атмосфере «HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух» при температуре 70-150 °С и давлении 1.5-2.5 атм. В экспериментах по газофазной конверсии U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, SrUO<sub>4</sub>, Ce<sub>y</sub>U<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub>, Nd<sub>y</sub>U<sub>1-y</sub>O<sub>x</sub>, SrMoO<sub>4</sub>, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SrO использовали порошкообразные образцы в атмосферах «NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O(пар)-воздух» и «HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух» при температуре 25-150 °С и давлении 1 атм. Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава изучаемых систем проводили в программном пакете HSC Chemistry 6. Кинетический анализ ТГ кривых осуществляли в рамках моделей, принятых в теории топочимических реакций, используя алгоритмы, реализованные на языке программирования Python 3. Описаны методы аналитического контроля исходных веществ и результатов экспериментов, включавшие в себя рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенфлуоресцентный анализ (РФЛА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), термогравиметрический анализ (ТГА), растровую электронную микроскопию (РЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), спектроскопию в инфракрасной (ИК) и видимой (УФ-Вид.) областях.

**Обсуждение результатов** состоит из четырех глав, посвященных исследованию газофазной конверсии UN и UC в нитрирующих атмосферах, а также в атмосферах на основе воздуха, газофазной конверсии интерметаллидов  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) в воздушной и нитрирующей атмосферах, а также газофазной конверсии соединений-имитаторов волоксирированного ОЯТ, таких как  $U_3O_8$ ,  $UO_2MoO_4$ ,  $SrUO_4$ ,  $Ce_yU_{1-y}O_x$ ,  $Nd_yU_{1-y}O_x$ ,  $SrMoO_4$ ,  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ),  $ZrO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $SrO$  в нитрирующих атмосферах.

### 1. Газофазная конверсия UN и UC в атмосферах « $NO_x$ - воздух», « $HNO_3$ (пар) - воздух» и « $NO_x$ - $H_2O$ (пар) - воздух»

#### Газофазная конверсия UN

Таблица 1. Данные по газофазной конверсии UN в атмосфере « $NO_x$  - воздух»

№	T, °C	t, ч	Степень конверсии, %	Продукты конверсии
1	200	5	11	UN, $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$
2	290	5	83	$\epsilon$ - $UO_3$ , $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$
3	400	5	12	$\epsilon$ - $UO_3$ , $U_3O_8$

В экспериментах по конверсии UN в сухой атмосфере « $NO_x$  - воздух» наблюдали сложную зависимость фазового состава продуктов конверсии от температуры проведения процесса (Таблица 1), протекание реакции наблюдали лишь при температуре 200 °C и выше. В продуктах конверсии наблюдали как оксиды урана, так и гидраты нитрата уранила. Возможные причины появления молекул воды в продуктах конверсии связаны с гигроскопичностью образующихся веществ и недостаточной степенью осушения газовой фазы. Наибольшая степень конверсии в водорастворимые нитратные соединения U(VI) равная 83% наблюдалась при температуре 290 °C.

Таблица 2. Данные по газофазной конверсии UN в атмосферах « $HNO_3$ (пар)-воздух» и « $NO_x$ - $H_2O$ (пар)-воздух»

№	T, °C	t, ч	Степень конверсии, %		Продукты конверсии
			$HNO_3$ (пар)	$NO_x$ - $H_2O$ *	
1	25	144	12	4	$UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $UO_2(OH)NO_3 \cdot nH_2O$
2	70	5	2	2	
3	110	5	>99	9	
4	130	5	>99	-	
5	150	5(3*)	75	27	

Для увеличения степени конверсии UN в водорастворимые соединения урана были проведены эксперименты во влажных атмосферах « $NO_x$ - $H_2O$ (пар)-воздух» и « $HNO_3$ (пар)-воздух» (Таблица 2). Было показано, что использование атмосферы на основе паров  $HNO_3$ , позволяет полностью перевести UN в водорастворимые соединения

U(VI) при температуре конверсии 130 и 150 °С. При этом использование атмосферы на основе NO<sub>x</sub>-газов оказывается менее эффективным. Однако следует отметить, что при использовании паров HNO<sub>3</sub> в газообразных продуктах реакции наблюдали значительные количества N<sub>2</sub>O – нежелательного с технологической точки зрения компонента.

### Газофазная конверсия УС

Таблица 3. Данные по газофазной конверсии УС в атмосфере «NO<sub>x</sub> - воздух»

№	T, °C	t, ч	Степень конверсии, %	Продукты конверсии
1	200	5	19	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
2	290	5	11	Рентгеноаморфная фаза
3	400	5	8	UO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O, U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O UO <sub>2</sub> (OH)NO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O

Как и в случае UN, конверсия УС в атмосфере сухих NO<sub>x</sub>-газов начиналась лишь при температуре 200 °С (Таблица 3). При этом дальнейшее увеличение температуры процесса приводило к снижению степени конверсии УС в нитратные соединения U(VI). В продуктах конверсии помимо нитратов и гидроксинитратов уранила наблюдали UO<sub>3</sub> и U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Более эффективно конверсия УС протекала во влажных атмосферах «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» и «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух». Наибольшая степень конверсии УС в водорастворимые соединения урана наблюдалась при 130 °С, при этом для атмосферы «NO<sub>x</sub> - H<sub>2</sub>O(пар) - воздух» она была >99%, а для «HNO<sub>3</sub>(пар) - воздух» - 80%. При контакте с водой продуктов конверсии УС наблюдали образование устойчивых коллоидных систем органической природы, эффективное удаление которых удавалось провести только с помощью озонирования полученных систем. Данный факт создает трудности при промышленной реализации предлагаемого подхода.

Помимо указанных выше недостатков использования влажных нитрирующих атмосфер при их эффективности для переработки ОЯТ на основе UN и УС, проблемой остается загрязнение продуктов конверсии тритием. Для решения этой проблемы представлялось целесообразным использование предварительного окисления топливного материала в атмосфере на основе воздуха (т.н. процесса волоксидации).

## **2. Окисление UN в воздушной и паровоздушной атмосферах**

Несмотря на значительный массив данных об окислении UN кислородом в различных условиях, имеющиеся данные противоречивы. В связи с этим, экспериментальная проверка возможности окисления компактных образцов UN (АО «ВНИИХТ») в условиях характерных для волоксидации оксидного ОЯТ (450-550 °С) являлась актуальной задачей.

### Окисление UN в воздушной атмосфере

Процесс окисления компактного UN при p(воздух) = 1 атм в интервале температур 300-430 °С проходит со значительным тепловыделением, сопровождающимся возгоранием. Проведение окисления при температуре 400-450 °С при суммарном давлении газовой фазы p(воздух) = 0.1 атм позволило избежать горения материала, при

этом процесс окисления протекал аналогично технологическим условиям волоксации оксидного ОЯТ. Было показано, что промежуточными продуктами окисления являются фазы  $UO_2$  и  $U_2N_3$ , а полного окисления -  $U_3O_8$ . Установлено, что скорость процесса окисления уменьшается при увеличении размеров и массы образцов UN. Использование порошкообразного UN существенно ускоряет процесс.

### Окисление UN в паровоздушной атмосфере

При изучении окисления UN в паровоздушной атмосфере при температуре 400-450 °С и содержании паров  $H_2O$  13-40 об.% в статических и динамических условиях показано, что конверсия UN в паровоздушной атмосфере с содержанием паров воды 13 об.% в статических условиях приводит к смеси оксидов  $UO_2$  и  $U_3O_8$ . Увеличение содержания паров  $H_2O$  в газовой фазе приводит к росту доли  $UO_2$  в продуктах конверсии. В экспериментах с неполной конверсией UN в продуктах наблюдали фазу полупрозрачного нитрида  $U_2N_3$ . Проведение конверсии в потоке паровоздушной атмосферы с содержанием паров  $H_2O$  30 об.% при 450 °С приводило к образованию  $U_3O_8$  в качестве единственного продукта конверсии. Было показано, основным газообразным продуктом конверсии является молекулярный азот, а не аммиак.

Таким образом, было показано, что окисление компактных образцов UN в воздушной и паровоздушной атмосфере возможно в температурных условиях, характерных для волоксации оксидного ОЯТ (400-450 °С). Поскольку помимо UN компонентами нитридного ОЯТ могут быть инертные интерметаллиды  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ), то представляло интерес провести изучение их поведения в газообразных окислительных средах.

### **3. Газофазная конверсия интерметаллических соединений (ИМС) $UM_3$ ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) в различных средах**

ИМС  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) являются сложными объектами для извлечения урана. Поэтому первоначально была исследована возможность их конверсии в процессе термической окислительной обработки.

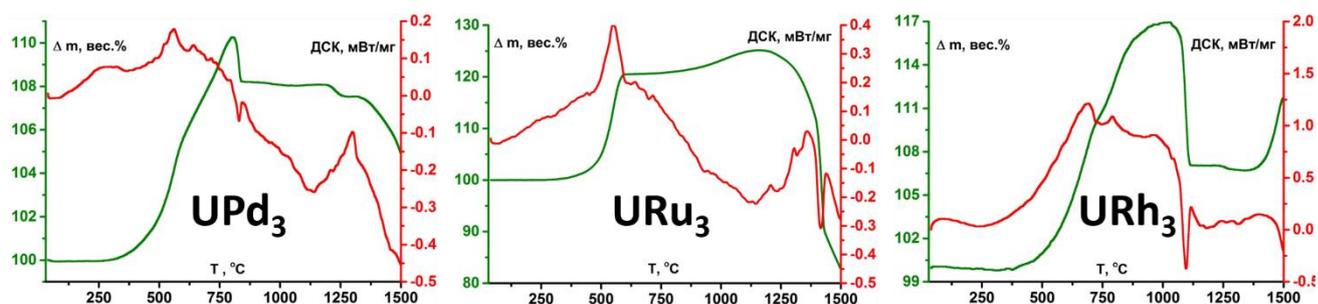


Рисунок 1. Данные ТГ-ДСК измерений, полученные для ИМС  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ) при их окислении на воздухе

### Окисление $UPd_3$ в воздушной атмосфере

Окисление  $UPd_3$  начинается при температуре 300 °С (Рисунок 1), тогда как по данным термодинамического моделирования этот процесс оказывается разрешенным уже при комнатной температуре. Показано, что участок дериватограммы окисления в интервале температур 370-625 °С может быть описан моделью сжатия фронта гетерогенной реакции, тогда как на последующем участке 625-800 °С кинетика окисления описывается семейством уравнений образования и роста зародышей Авраами-Ерофеева.

По данным РФА с *in-situ* нагревом образца наблюдается следующая эволюция фазового состава в системе «UPd<sub>3</sub>-воздух» при нагревании:

- 1) 25-300 °C: UPd<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>;
- 2) 300-700 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, PdO;
- 3) 700-1200 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Pd.

Разложение PdO с образованием Pd находит отражение как в данных термогравиметрии, так и термодинамического моделирования. Установлено, что полное окисление образцов UPd<sub>3</sub> по урану происходит в интервале температур 700-800 °C.

#### Окисление URu<sub>3</sub> в воздушной атмосфере

Окисление URu<sub>3</sub> начинается при температуре 460 °C (Рисунок 1), хотя термодинамически разрешено уже при комнатной температуре. Кинетика начального участка окисления описывается моделью сжатия фронта гетерогенной реакции. По мере роста температуры наблюдается следующее изменение фазового состава в системе «URu<sub>3</sub>-воздух» (в фигурных скобках фазы с предполагаемым присутствием):

- 1) 25-400 °C: URu<sub>3</sub>, Ru;
- 2) 400-600 °C: RuO<sub>2</sub>, {(U,Ru)O<sub>2</sub> твердый раствор};
- 3) 600-1000 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, RuO<sub>2</sub>;
- 4) 1000-1200 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, RuO<sub>2</sub>, {RuO<sub>3</sub>, RuO<sub>4</sub>}.

Полученные данные об эволюции фазового состава подтверждаются результатами термогравиметрии и термодинамического моделирования. Важным является тот факт, что полное окисление образцов URu<sub>3</sub> по урану происходит лишь по достижении температуры 1100 °C.

#### Окисление URh<sub>3</sub> в воздушной атмосфере

Окисление URh<sub>3</sub> начинается по достижении 460 °C (Рисунок 1), хотя термодинамически разрешено уже при комнатной температуре. Кинетика окисления на участке 460-720 °C описывается моделью сжатия фронта гетерогенной реакции, последующее окисление удается описать в рамках модели образования и роста зародышей Авраами-Ерофеева. В ходе нагревания URh<sub>3</sub> на воздухе наблюдается следующая зависимость фазового состава от температуры:

- 1) 25 °C: URh<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>;
- 2) 25-400 °C: UO<sub>2</sub>, рентгеноаморфная фаза;
- 3) 400-800 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, рентгеноаморфная фаза;
- 4) 800-1000 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, {RhO<sub>x</sub>};
- 5) 1000-1200 °C: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Rh.

Наблюдаемая эволюция фазового состава коррелирует с данными термогравиметрии и термодинамического моделирования. URh<sub>3</sub> оказывается наиболее устойчивым к окислению из всех рассмотренных ИМС, его полное окисление до U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> происходит только при достижении температуры 1100 °C.

Таким образом, рассмотренные ИМС UM<sub>3</sub> (M = Ru, Rh, Pd) оказываются весьма устойчивыми к окислению кислородом воздуха при нагревании. Использование волоксидации для их переработки оправдано только при температуре проведения процесса выше 1000 °C. При этом реакционная способность ИМС в реакции окисления определяется химической активностью благородного металла в составе и уменьшается в ряду UPd<sub>3</sub> > URu<sub>3</sub> > URh<sub>3</sub>.

### Конверсия $UM_3$ ( $M = Ru, Rh, Pd$ )<sub>3</sub> в атмосфере « $HNO_3$ (пар)-воздух»

В процессе конверсии ИМС в атмосфере паров  $HNO_3$  при температуре 70-150 °C  $URu_3$  и  $URh_3$  остаются в виде исходных соединений. Для  $UPd_3$  наблюдается образование нитратов уранила и Pd(II), при этом степень конверсии  $UPd_3$  в водорастворимые соединения урана находится в диапазоне 60-100%. Сделан вывод о том, что использование атмосфер на основе газообразных азотсодержащих окислителей оказывается неэффективным для извлечения урана из  $UM_3$  ( $M = Ru, Rh, Pd$ ). Поведение ИМС в реакциях газовой конверсии подчиняется тем же закономерностям, которые наблюдались при их растворении в  $HNO_3$ .

Данные по высокотемпературной волоксации ИМС позволяют предположить, что наиболее рациональной стадией, последующей за стадией волоксации, является газочастичная конверсия ИМС, а также других соединений продуктов деления волоксанного ОЯТ в нитрирующих средах, а не их прямое растворение в азотной кислоте. Исследование данных процессов представлено в разделе 4.

#### **4. Газочастичная конверсия продуктов волоксации ОЯТ в атмосферах « $HNO_3$ (пар) - воздух» и « $NO_x$ - $H_2O$ (пар) - воздух»**

##### *Конверсия $U_3O_8$*

Таблица 4. Данные по газочастичной конверсии  $U_3O_8$  в атмосферах « $HNO_3$ (пар)-воздух» и « $NO_x$ - $H_2O$ (пар)-воздух»

№	T, °C	t, ч	Степень конверсии, %		Продукты конверсии
			$HNO_3$ (пар)	$NO_x$ - $H_2O$ *	
1	25	144	78	92	$UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $UO_2(OH)NO_3 \cdot nH_2O$
2	70	10(5*)	97	84	
3	110	3	>99	>99	
4	130	3	95	>99	
5	150	3	95	96	

Показано, что использование нитрирующих атмосфер на основе паров  $HNO_3$ , либо влажных  $NO_x$ -газов позволяет эффективно переводить  $U_3O_8$  в водорастворимые соединения U(VI). Так, проведение конверсии при 110-130 °C позволяет осуществить полную конверсию  $U_3O_8$  (Таблица 4), при этом продуктами конверсии являются нитраты и гидроксинитраты уранила. Скорость реакции  $U_3O_8$  при комнатной температуре в случае  $NO_x$ -газов оказывается несколько медленнее по сравнению с парами  $HNO_3$ . Для обеих атмосфер показано, что лимитирующей стадией является диффузия газообразного реагента в направлении фронта реакции. При этом в газообразных продуктах реакции при использовании атмосферы  $NO_x$ -газов регистрируется присутствие  $N_2O$ , вероятно, связанное с образованием тринитратоуранилата нитрозония  $NO[UO_2(NO_3)_3]$ . Для атмосферы паров  $HNO_3$  наблюдалась сорбция  $HNO_3$  на поверхности продуктов конверсии.

Конверсия  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrO}$  и их механических смесей

Конверсия  $\text{MoO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в атмосферах « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  - воздух» и « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$  - воздух» во всех условиях проведения процесса не приводила к образованию водорастворимых соединений Mo и Zr. После контакта продуктов конверсии  $\text{MoO}_3$  с водой содержание Mo в растворах соответствовало растворимости  $\text{MoO}_3$  в воде. Для  $\text{ZrO}_2$  содержание Zr в растворах было ниже предела обнаружения методом МС-ИСП.

Таблица 5. Данные по газофазной конверсии SrO в атмосферах « $\text{HNO}_3(\text{пар})$ -воздух» и « $\text{NO}_x$ - $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$ -воздух»

№	T, °C	t, ч	Степень конверсии, %		Продукты конверсии
			$\text{HNO}_3(\text{пар})$	$\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$	
1	25	144	67	83	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2	70	10	63	75	
3	110	5	48	68	
4	130	3	31	72	
5	150	3	27	50	

При конверсии SrO в нитрирующей атмосфере наблюдали более высокую реакционную способность данного оксида (Таблица 5), хотя во всех режимах проведения процесса наблюдалась лишь частичная конверсия SrO в водорастворимые соединения.

В экспериментах по конверсии механических смесей  $\text{U}_3\text{O}_8$  - 10 мас.%  $\text{MoO}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  - 5 мас.%  $\text{MoO}_3$  - 5 мас.% SrO была показана принципиальная возможность отделения U от Mo как при использовании атмосферы влажных  $\text{NO}_x$ -газов, так и паров  $\text{HNO}_3$ . Разделение U и Sr в аналогичных условиях не представляется возможным.

Конверсия  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrUO}_4$

Таблица 6. Данные по газофазной конверсии  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$  в атмосферах « $\text{HNO}_3(\text{пар})$ -воздух» и « $\text{NO}_x$ - $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$ -воздух»

№	T, °C	t, ч	Степень конверсии, %				Продукты конверсии
			$\text{HNO}_3(\text{пар})$		$\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$		
			U	Mo	U	Mo	
1	130	10	64	2	53	1	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	150	10	68	2	43	1	
3	130	10	>99	1	-	-	

Основными продуктами газофазной конверсии  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$  в обеих нитрирующих атмосферах являются нитраты и гидроксинитраты уранила, а также гидратированный оксид  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В ходе процесса наблюдали не полную конверсию  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$  в водорастворимые соединения U(VI) (Таблица 6, эксп. 1,2). Было показано, что причиной этого является сорбция U(VI) из маточного раствора на образующемся осадке  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для исключения влияния сорбционных процессов на величину степени

конверсии  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$  в водорастворимые соединения урана была использована быстрая промывка продуктов конверсии  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$  в нитрирующей атмосфере (Таблица 6, эксп. 3). Этот прием позволил провести отделение U от Mo с высокой эффективностью.

При конверсии  $\text{SrMoO}_4$  в нитрующих атмосферах в продуктах конверсии наблюдали  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При этом конверсия в атмосфере « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  - воздух» происходила активнее, чем в « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$  - воздух». При использовании паров  $\text{HNO}_3$  степень конверсии  $\text{SrMoO}_4$  в водорастворимые соединения Sr и Mo не превышала 80% и 10%, соответственно. Для атмосферы, содержащей влажные  $\text{NO}_x$ -газы, в водорастворимую форму превращалось не более 10% Sr и 1% Mo.

Для ураната  $\text{SrUO}_4$  наблюдалась высокая реакционная способность по отношению к нитрирующим атмосферам. В составе продуктов конверсии наблюдали нитраты и гидроксинитраты уранила и стронция, а также фазы неустановленной структуры. Было показано, что проведение процесса при температуре 130-150 °C приводит к полной конверсии  $\text{SrUO}_4$  в водорастворимые нитраты U(VI) и Sr как при использовании атмосферы « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  – воздух», так и « $\text{NO}_x$ –  $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$  – воздух».

Конверсия  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$ ,  $\text{Nd}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  и индивидуальных  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

Исходные  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  с содержанием Ce  $0.05 < y < 0.14$  представляли собой двухфазные системы, содержащие фазы  $\text{MO}_2$  типа  $\text{UO}_2$  и фазы  $\text{M}_3\text{O}_8$  типа  $\text{U}_3\text{O}_8$ . При взаимодействии  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  с атмосферой « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  - воздух» при температуре газовой фазы выше 70 °C во всех условиях проведения эксперимента наблюдали полную конверсию  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  в водорастворимые соединения U(VI) и частичную в водорастворимые соединения Ce. После контакта продуктов конверсии  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  с водой нерастворимой фазой оказывался  $\text{CeO}_2$ . Из данных РФЭС можно отметить тенденцию к восстановлению Ce(IV) до Ce(III) в процессе конверсии, несмотря на выраженные окислительные свойства использованной газовой среды. Сделан вывод о том, что использование атмосферы « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  - воздух» позволяет полностью извлекать уран из смешанных оксидных систем  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$ , при этом Ce переходит в водную фазу лишь частично. Учитывая различие в окислительно-восстановительных свойствах Ce и Pu, можно сделать вывод о том, что в изучаемом процессе Ce не может выступать аналогом Pu.

Оксидные системы  $\text{Nd}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  с содержанием Nd  $0.04 < y < 0.16$  представляли собой одно- и двухфазные системы, содержащие фазы  $\text{MO}_2$  типа  $\text{UO}_2$  и фазы  $\text{M}_3\text{O}_8$  типа  $\text{U}_3\text{O}_8$ . При конверсии синтезированных  $\text{Nd}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$  в атмосфере « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  - воздух» при всех условиях проведения эксперимента наблюдался полный переход U и Nd в водорастворимые соединения при температуре проведения процесса выше 70 °C. Сделан вывод о том, что использование атмосферы « $\text{HNO}_3(\text{пар})$  - воздух» позволяет полностью извлекать уран в водную фазу из смешанных оксидных систем  $\text{Nd}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$ . Одновременно в водную фазу переходит весь Nd. Образование водорастворимых соединений Nd в указанном процессе позволяет предполагать, что аналогичным образом будет протекать конверсия оксидных фаз Am(III).

Установлено, что групповая конверсия  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в атмосфере « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}(\text{пары})$  - воздух» при 25 °C в течение 6 дней и соотношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2 = 1 : 1.1$  приводит к неполной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения Ln. Степень конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в нитратные соединения, растворимые в воде, изменялась от ~6% для Pr до ~35% для Sm. Увеличение содержания  $\text{NO}_2$  в газовой фазе до отношения  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2 = 1 : 10$  позволило провести процесс конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с полным превращением оксидов в водорастворимые соединения.

Увеличение температуры в процессе конверсии приводило к значительному ускорению реакции. Так, нитрирование  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в атмосфере « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}$ (пары) - воздух» при  $70^\circ\text{C}$  в течение 10 ч позволяет достичь степень конверсии  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения, равную 98% и 83%, соответственно. Увеличение температуры с  $70$  до  $150^\circ\text{C}$  позволяет в течение 5 ч получить практически 100%-ю конверсию  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения.

В тоже время нитрирование  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при  $70^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в атмосфере « $\text{HNO}_3$  (пар) - воздух». позволяет достичь степень конверсии  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения, равную только 54% и 66%, соответственно. Однако, как и в случае атмосферы « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}$ (пары) - воздух», увеличение температуры с  $70$  до  $150^\circ\text{C}$  позволяет в течение 5 ч получить практически полную конверсию  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения.

Таким образом, при проведении процесса в атмосферах « $\text{HNO}_3$ (пар) – воздух» и « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}$ (пар) – воздух» при температуре газовой фазы  $70$ - $150^\circ\text{C}$  в течение 5-10 ч наблюдается практически полная конверсия  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) в водорастворимые соединения.

## Заключение

В результате выполнения диссертационной работы получены новые данные, которые могут быть востребованы для создания головного процесса переработки оксидного, нитридного и карбидного ОЯТ на основе процессов объемного окисления (волоксидации) и конверсии в среде газообразных азотсодержащих окислителей (нитрирования). Исследовано эффективное окисление компактных UN и UC в условиях, характерных для волоксидации оксидного ОЯТ ( $400$ - $450^\circ\text{C}$ , воздух). Установлен фазовый состав продуктов окисления и его зависимость от условий проведения процесса. Показано, что проведение окисления при пониженном давлении газовой фазы ( $p = 0.1$  атм) позволяет избежать нежелательного возгорания топливного материала.

В работе показано, что использование альтернативной атмосферы « $\text{NO}_x$ - воздух» в интервале температур  $150$ - $400^\circ\text{C}$  не обладает преимуществами перед окислением UN и UC на воздухе. Установлена зависимость фазового состава продуктов конверсии в данной атмосфере от температуры. Использование атмосфер « $\text{HNO}_3$ (пар) - воздух» и « $\text{NO}_x$  -  $\text{H}_2\text{O}$ (пар) - воздух» при температурах  $70$ - $150^\circ\text{C}$  для конверсии UN и UC позволяет непосредственно получать водорастворимые соединения урана. Однако при этом возникает ряд технологических проблем: 1) для UC - образование коллоидных систем органической природы, 2) для UN - труднолокализуемого газа  $\text{N}_2\text{O}$ , 3) попадание  $^3\text{H}$  в дальнейшую технологическую цепочку. Использование волоксидации UN и UC в воздушной атмосфере позволяет избежать данных проблем. Однако в этом случае актуальным становится вопрос о поведении интерметаллидов  $\text{UM}_3$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ), чье остаточное присутствие возможно в составе нитридного ОЯТ после его объемного окисления в воздушной атмосфере.

В работе исследована эволюция фазового состава систем « $\text{UM}_3$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ) – воздух» в интервале температур  $25$ - $1200^\circ\text{C}$ . Показано, что полное окисление  $\text{UPd}_3$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$  на воздухе наблюдается при температуре  $700$ - $800^\circ\text{C}$ , в то время как в случае  $\text{URu}_3$  и  $\text{URh}_3$  - при  $1000$ - $1200^\circ\text{C}$ . Сделан вывод о том, что для наиболее полного извлечения урана из  $\text{URu}_3$  и  $\text{URh}_3$  необходимо высокотемпературное окисление нитридного ОЯТ. Установлено, что использование газофазной конверсии в нитрирующей атмосфере для извлечения урана из ИМС в виде водорастворимых соединений возможно только для  $\text{UPd}_3$ .

Для переработки волоксирированного ОЯТ различных типов в качестве операции, следующей за волоксириацией, может быть рассмотрена газофазная конверсия в нитрирующих атмосферах. Показана возможность получения водорастворимых соединений U при конверсии  $U_3O_8$ ,  $UMoO_x$ ,  $SrUO_4$ ,  $Ce_yU_{1-y}O_x$ ,  $Nd_yU_{1-y}O_x$  в атмосферах « $HNO_3$ (пар) - воздух» и « $NO_x$  -  $H_2O$ (пар) - воздух» в интервале температур 25-150 °С. Установлено влияние температуры на фазовый состав продуктов реакции. Показано, что в процессе газофазной конверсии в нитрирующей атмосфере возможно перевести в водорастворимые соединения также Sr и лантаноиды (как аналогов трехвалентных An). Отсутствие образования водорастворимых соединений Mo и Zr в процессе газофазной конверсии в нитрирующей атмосфере позволяет провести отделение U от этих элементов в головной стадии переработки ОЯТ. Кроме этого, отделение Mo и Zr позволяет решить проблему с поведением данных элементов в технологической цепочке переработки ОЯТ с высокой степенью выгорания.

## Выводы

- 1) Доказано, что окисление компактных образцов UN в воздушной и паровоздушной атмосфере ( $p = 0.1-1.0$  атм,  $\varphi(H_2O) = 13-40\%$ ) при 400-450 °С до оксидов урана протекает без образования труднолокализуемого  $N_2O$ .
- 2) Доказано, что получение оксидов урана, либо его водорастворимых соединений с выходом более 99% при конверсии UN и UC в атмосфере « $NO_x$ -воздух» при 130-400 °С и  $p = 1.0$  атм не представляется возможным.
- 3) Установлено, что конверсия UN и UC в атмосферах « $HNO_3$ (пар)-воздух» и « $NO_x$ - $H_2O$ (пар)-воздух» при 110-130 °С и  $p = 1.0$  атм в водорастворимые соединения урана протекает с эффективностью более 99%, но сопровождается образованием труднолокализуемых соединений в газовой фазе и жидкой фазе.
- 4) Установлена возможность окисления интерметаллидов  $UM_3$  (M - Ru, Rh, Pd) на воздухе при  $p = 1.0$  атм до оксидов урана с эффективностью более 99% при  $T > 1100$  °С. Показано, что температура максимального окисления увеличивается в ряду  $Pd < Ru < Rh$ .
- 5) Показано, что конверсия  $UM_3$  (M - Ru, Rh, Pd) в атмосфере « $HNO_3$ (пар)-воздух» при 70-150 °С и  $p = 1.5-2.5$  атм в водорастворимые соединения урана с эффективностью более 99% возможна только для  $UPd_3$ .
- 6) Установлено, что газофазная конверсия в атмосферах « $HNO_3$ (пар)-воздух» и « $NO_x$ - $H_2O$ (пар)-воздух» при 130-150 °С и  $p = 1.0$  атм в водорастворимые соединения протекает с эффективностью более 99% для  $U_3O_8$ ,  $UO_2MoO_4$ ,  $SrUO_4$ ,  $Ln_yU_{1-y}O_x$ ,  $Ln_2O_3$ ; от 4 до 99% для SrO,  $SrMoO_4$ , менее 1% для  $ZrO_2$  и 4 % для  $MoO_3$ .

## Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. **Неволин Ю. М.**, Кулюхин С. А., Гордеев А. В., Бессонов А. А., Калмыков С. Н. Газофазная конверсия оксидных фаз лантанидов и урана в водорастворимые соединения // Радиохимия. 2020. Т. 62. №. 3. С. 211-223.
2. Кулюхин С.А., **Неволин Ю.М.**, Гордеев А.В. Газофазная конверсия монокарбида урана в нитрирующей атмосфере // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 3. С. 234–239.

3. Кулюхин С. А., **Неволин Ю. М.**, Гордеев А. В. Газофазная конверсия моонитрида урана в нитрующей атмосфере // Радиохимия. 2019. Т. 61. №. 1. С. 7-12.
4. Кулюхин С. А., **Неволин Ю.М.**, Гордеев А.В., Бессонов А. А. Газофазное объемное окисление моонитрида урана // Радиохимия. 2019. Т. 61. №. 2. С. 108-116.
5. Кулюхин С. А., Гордеев, А. В., Румер И. А., Кулемин В. В., **Неволин Ю. М.** Газофазная конверсия UN и UC в нитрирующей атмосфере // Атомная энергия. 2018. Т. 124. №. 6. С. 344-349.
6. Кулюхин С. А., **Неволин Ю. М.**, Гордеев А. В. Газофазная конверсия соединений U, Sr и Mo в водорастворимые формы в нитрующей атмосфере // Радиохимия. 2017. Т. 59. №. 3. С. 216-225.
7. Kulyukhin S. A., **Nevolin Y. M.**, Gorbacheva M. P., Gordeev A. V. Gas-phase conversion of the U (VI), Sr, Mo, and Zr compounds in nitrating atmosphere // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Т. 311. №. 2. С. 1023-1034.
8. Кулюхин С. А., **Неволин Ю. М.**, Коновалова Н. А., Мизина Л. В., Гордеев А. В. Газофазная конверсия оксидов U, Sr, Mo и Zr в водорастворимые соединения в атмосфере HNO<sub>3</sub>(пар)-воздух // Радиохимия. 2016. Т. 58. №. 2. С. 117-127.
9. Кулюхин С. А., **Неволин Ю. М.**, Мизина Л. В., Коновалова Н. А., Гордеев А. В. Газофазная конверсия оксидов U, Sr, Mo и Zr в водорастворимые соединения в атмосфере NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O(пар)-воздух // Радиохимия. 2016. Т. 58. №. 1. С. 15-29.
10. Кулюхин С. А., **Неволин Ю. М.** Кинетика газофазной конверсии U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в водорастворимые соединения в нитрующей атмосфере при 25-30 °С // Радиохимия. 2016. Т. 58. №. 2. С. 128-131.

#### **Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций:**

1. Газовая конверсия урансодержащих соединений в нитрирующей атмосфере // С.А. Кулюхин, Ю.М. Неволин, Н.А. Коновалова, Л.В. Мизина, А.В. Гордеев, А.А. Бессонов, А.Ю. Шадрин, К.Н. Двоеглазов // Тезисы докладов. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия 2015», 2015, Железногорск, Россия. С. 61.
2. Газофазная конверсия оксидов U(VI), Sr, Mo и Zr в нитрирующей атмосфере// С.А. Кулюхин, Ю.М. Неволин, Н.А. Коновалова, А.В. Гордеев, А.А. Бессонов, М.П. Горбачева // Тезисы докладов. XX Менделеевский съезд, 2016, Екатеринбург, Россия. Т. 3. С. 422.
3. Conversion of Oxygen-containing Compounds of Sr, Mo, Zr, and U(VI) in Nitrating Media // S.A. Kulyukhin, Y.M. Nevolin, M.P. Gorbacheva, A.V. Gordeev // Book of abstracts. 5th Inter. Conf. on Radiation and Applications in Various Fields on Research (RAD 2017), 2017, Budva, Montenegro. P. 362.
4. Конверсия оксидных фаз лантаноидов и урана в нитрирующей атмосфере // Ю.М. Неволин, С.Н. Калмыков, С.А. Кулюхин // Материалы III Межд. научно-технической конф. «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии», 2017, Екатеринбург, Россия. С. 46-48.
5. Конверсия смешанных оксидов урана и редкоземельных элементов в нитрирующей атмосфере // Ю.М. Неволин, С.Н. Калмыков, С.А. Кулюхин // Тезисы докладов. X Межд.

конф. молодых учёных по химии «Менделеев-2017», 2017, Санкт-Петербург, Россия. С. 517.

6. Газофазная конверсия интерметаллидов  $UPd_3$ ,  $URu_3$  и  $URh_3$  в водорастворимые соединения // Ю.М. Неволин, А.Е. Путков, С.А. Кулюхин, В.Г. Петров, А.А. Ширяев, С.Н. Калмыков // Тезисы докладов. IX Рос. конф. с межд. участием «Радиохимия 2018», 2018, Санкт-Петербург, Россия. С. 305.

7. Объемное окисление (волоксидация) монокрида и монокарбида урана // С.А. Кулюхин, Ю.М. Неволин, А.А. Бессонов // Тезисы докладов. IX Рос. конф. с межд. участием «Радиохимия 2018», 2018, Санкт-Петербург, Россия. С. 414.

8. Gas-phase conversion of  $UPd_3$ ,  $URu_3$  and  $URh_3$  intermetallides into the water-soluble uranium compounds // Y.M. Nevolin, S.A. Kulyukhin, V.G. Petrov, S.N. Kalmykov // Book of abstracts. 7th Inter. Conf. on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2019), 2019, Herceg Novi, Montenegro. P. 411.

9. Газофазная конверсия монокрида урана // С.А. Кулюхин, Ю.М. Неволин, А.В. Гордеев, А.А. Бессонов // Тезисы докладов. XXI Менделеевский съезд, 2019, Санкт-Петербург, Россия. Т. 2. С. 283.

*Автор благодарит: научных руководителей Кулюхина Сергея Алексеевича и Калмыкова Степана Николаевича, научную группу лаборатории Физико-химических методов локализации радиоактивных элементов ИФХЭ РАН; Ширяева Андрея Альбертовича, Бессонова Алексея Анатольевича, Путкова Андрея Евгеньевича, Андреади Николая Георгиевича, Заварзина Семёна Михайловича, Петрова Владимира Геннадиевича, Серегину Ирину Филипповну, Шаталову Татьяну Борисовну.*

*Автор выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации по проекту № 075-15-2019-1891, в рамках которого была выполнена диссертационная работа.*