

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ РАСТВОРА УРАНИЛНИТРАТА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО СПЕКАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК ДИОКСИДА УРАНА

© К. С. Пилушенко, Ю. М. Куляко*, Т. И. Трофимов, С. А. Перевалов,
Б. В. Савельев, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

* E-mail: kulyako@geokhi.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2020 г.
После доработки 29 декабря 2020 г.
Принята к публикации 4 февраля 2021 г.

Статья посвящена изучению процесса изготовления керамических топливных таблеток UO_2 при использовании СВЧ-излучения. Порошок UO_2 получали в результате СВЧ-денинитрации азотнокислого раствора, содержащего $400 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ урана. Насыпная плотность с утряской ($2.39 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и полная удельная поверхность ($2.70 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) полученного порошка соответствовали требованиям, предъявляемым к порошку для изготовления ядерного топлива (ТУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»). Из порошка UO_2 прессовали таблетки, варьируя условия прессования, в том числе давление и способ его приложения, длительность прессования, наличие связующего вещества. Спрессованные таблетки спекали при 1650°C в течение 2 ч в газовой атмосфере смеси Ar с 10 об% H_2 при воздействии СВЧ-излучения. Плотность полученных образцов $10.40 \pm 0.02 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответствует требованиям, предъявляемым к керамическим топливным таблеткам, используемым в реакторах на тепловых нейтронах.

Ключевые слова: СВЧ-излучение; дениитрация; растворы уранилнитрата; актиниды; диоксид урана; спекание таблеток; ядерное топливо

DOI: 10.31857/S0044461821030075

Топливные таблетки UO_2 используются в качестве ядерного топлива реакторов на тепловых нейтронах. Высокая плотность, пористая структура и большой размер гранул являются важными параметрами для квалификации в качестве ядерного топлива. Таблетки ядерного топлива спекают в электрических печах сопротивления, при этом используется большое количество дорогих нагревательных элементов и огнеупорных материалов для достижения и поддержания высокой температуры в течение длительного времени. Кроме того, такая печь потребляет много электроэнергии. Использование СВЧ-излучения в термических процессах, применяемых в технологии производства оксидного ядерного топлива, является перспективным, так как UO_2 и U_3O_8 — диэлектрики, которые интенсивно поглощают энергию

СВЧ-излучения и нагреваются до высоких температур при значительно меньшем расходе электроэнергии по сравнению с конвективным нагревом [1].

Известно о зарубежном опыте применения СВЧ-излучения при спекании таблеток UO_2 [2–6], однако во всех указанных исследованиях не были получены таблетки, соответствующие требованиям, предъявляемым к топливным таблеткам UO_2 (ТУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»).

Цель работы — определение возможности приготовления керамических таблеток UO_2 с применением СВЧ-излучения, в том числе в процессах получения порошка UO_2 из азотнокислого раствора $UO_2(NO_3)_2$ и последующего спекания спрессованных топливных таблеток.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовались следующие вещества и реактивы: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., содержание U-235 — 0.21 мас%, ВТУ-РУ 966-53, Министерство химической промышленности СССР); HNO_3 (х.ч., ООО «ТД «ХИММЕД»); HCl (х.ч., ООО «ТД «ХИММЕД»); HF (ос.ч., ООО «ТД «ХИММЕД»); Zn (ч., ООО «АО Реахим»); бидистиллированная H_2O (ГОСТ 4517–87); газовая смесь Ar с 10% H_2 (по объему) (ТУ 2114-0, 16-459057115–2015, НИИ КМ); глицерин (ч.д.а., ООО «АО Реахим»); поливиниловый спирт (ч.д.а., ООО «АО Реахим»).

Порошок UO_2 готовили путем воздействия СВЧ-излучения на раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, с содержащий 400 г·л⁻¹ U. Кварцевую колбу емкостью 500 мл с 250 мл раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ помещали в камеру СВЧ-печи Samsung MW73VR (частота излучения 2.45 ГГц, мощность магнетрона до 800 Вт) на термозащитную подставку из легковесного волокнистого керамокомпозита. Колбу герметизировали пришлифованной тефлоновой пробкой с двумя отверстиями диаметром 3 и 6 мм, в которые вставлялись тефлоновая и кварцевая трубки соответствующего диаметра. Через отверстие в верхней части камеры диаметром 15 мм тефлоновую трубку соединяли с газовым баллоном для подачи восстановительной газовой смеси Ar с 10 об% H_2 , а кварцевую — с предварительно подготовленной системой сбора конденсата и улавливания оксидов азота, состоящую из обратного холодильника, емкости для сбора конденсата, буферной емкости и двух ловушек-гидрозатворов с водой.

Раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ упаривали при мощности СВЧ-излучения 800 Вт в потоке газовой смеси Ar и 10 об% H_2 до образования губчатого кека черного цвета. СВЧ-печь выключали, а колбу с кеком вынимали из печи, встряхивали для отделения частиц от стенок и измельчали порошок в колбе вручную шпателем. Затем колбу с полученным порошком снова помещали в СВЧ-печь, соединяли с системами подачи газовой смеси и сбора конденсата, включали магнетрон на мощности СВЧ-излучения 180 Вт и в токе используемой газовой смеси с расходом 1 л·мин⁻¹ нагревали порошок в течение 4 ч. Полученный порошок помещали в виброситовой анализатор Hsiangtai LS-300 (Hsiangtai Machinery Industry Co., Ltd) на сито с диаметром 20 см и размером ячеек не более 0.4 мм. На порошок в сито также помещали противорочный диск из дюралюминия диаметром 19.8 см и толщиной 2 мм. Измельчение частиц порошка и фракционирование по их размерам с использованием дополнительных сит с размерами ячеек 0.125, 0.05 и

0.025 мм проводили при частоте вращения двигателя установки 3000 об·мин⁻¹ в течение 15 мин. После определения гранулометрического состава порошка фракции объединяли и перемешивали, а полученный порошок исследовали на соответствие нормативным требованиям (ТУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»).

Массовую долю U и соответственно полноту его восстановления в полученном порошке определяли по разработанной ранее методике [7]; для этого применяли методы спектрофотометрии (Unicam UV-300), термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx, Netzsch), а также порошковой рентгеновской дифрактометрии (ULTIMA-IV, Rigaku). Удельную поверхность порошка UO_2 определяли при использовании установки Quadrasorb SI/Kr; насыпную плотность с утряской — в соответствии с методикой ОИ 001.350–2004 «Порошки оксидов урана. Методика испытаний для определения насыпной плотности с использованием утряски» на устройстве Autotap (Quantachrome) с частотой 4.4 ударов/с при общем времени анализа 30 мин. Содержание влаги в порошке оценивали по данным термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблетки из полученного порошка UO_2 получали путем прессования на лабораторном гидравлическом прессе ПГР (LAB TOOLS) с диаметром матрицы и пуансона 10 мм. Поверхность пресс-формы смазывали глицерином. При прессовании таблеток варьировали давление (от 2 до 6 тс·см⁻²), способ прессования (одностороннее или двухстороннее), массу порошка на 1 таблетку, а также наличие пластификатора (водная суспензия 8.5% поливинилового спирта и 0.5 мас% глицерина). Массу измеряли на аналитических весах HR-250AZG (A&D Company, Ltd); размерные характеристики образцов (диаметр и высота) — микрометром TOPEX 0-25 мм 31C629 (TOPEX), погрешность измерения 10 мкм. Перед последующим спеканием полученные спрессованные таблетки подсушивали при 90°C до остаточной влаги не более 1 мас%.

Для спекания использовали СВЧ-печь KOCATEQ MWO2100/34 E (Korean Refrigeration Company Incorporated) мощностью до 2.1 кВт и частотой СВЧ-излучения 2.45 ГГц (рис. 1). Печь оснащена двумя диссекторами для равномерного распределения микроволн в камере печи. Таблетки устанавливали в герметичный реактор, размещенный в камере печи и состоящий из алуноводной трубки длиной 400 мм, ди-

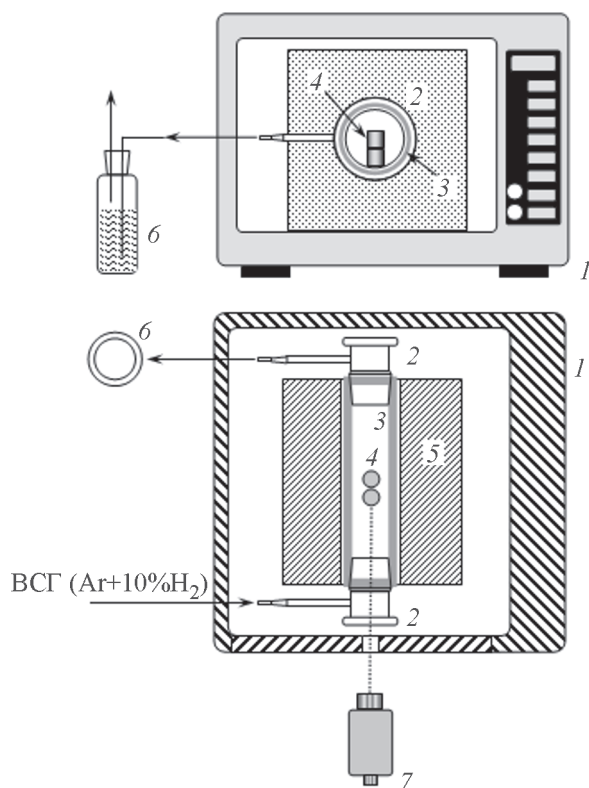


Рис. 1. Схема установки для спекания таблеток UO_2 при воздействии СВЧ-излучения.

1 — микроволновая печь, 2 — шлифованная кварцевая пробка с патрубком для подачи или отвода газовой смеси, 3 — алуноводная трубка со шлифами, 4 — таблетки из UO_2 , 5 — термозащитный кожух из легковесного волокнистого керамокомпозита, 6 — ловушка-гидрозатвор с водой, 7 — визуальный пирометр.

аметром 32 мм и толщиной стенки 2 мм, в которую с обоих концов вставлялись шлифованные к ее внутренней поверхности кварцевые пробки с патрубками для подачи в реактор и отвода газовой смеси через ловушку в атмосферу, что исключало попадание в реактор атмосферного воздуха. Реактор размещался в термозащитном кожухе из легковесного волокнистого керамокомпозита (ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС).

Мощность магнетрона при спекании таблеток регулировали с помощью стабилизатора напряжения и лабораторного автотрансформатора. Таблетки нагревали до $1650 \pm 20^\circ C$ со скоростью около $9 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, выдерживали при этой температуре в течение 4 ч, а затем охлаждались до $\sim 800^\circ C$ со скоростью около $8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в газовой смеси Ar и 10 об% H_2 без подачи СВЧ-излучения. Температуру спекаемых таблеток контролировали через прозрачные кварцевые пробки визуальным пирометром «Проминь» (ГК «Теплоприбор»).

Плотность спеченных таблеток определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах HR-250AZG с приспособлением для гидростатического взвешивания Sartorius YDK-01 (Sartorius Corporate).

Обсуждение результатов

В результате СВЧ-денитрации азотнокислого раствора $UO_2(NO_3)_2$ получен порошок UO_2 с размером частиц порошка (табл. 1) преимущественно в диапазоне 25–400 мкм (рис. 2, 3). Установлено (табл. 1), что насыпная плотность с утряской полученного порошка и его удельная поверхность соответствуют требова-

Таблица 1

Характеристики порошка, полученного СВЧ-денитрацией азотнокислых растворов $UO_2(NO_3)_2$

Характеристика	Значения, определенные в данной работе	Требования ТУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»
Размер частиц, мкм (доля фракции в образце, %)	$x > 400$ (0.3) $125 < x < 400$ (46.5) $50 < x < 125$ (28.1) $25 < x < 50$ (25.0) $x < 25$ (0.1)	Не нормируется
Массовая доля урана (полнота восстановления урана), %	88.1 (99.6)	Не менее 87.4
Удельная поверхность, $m^2 \cdot g^{-1}$	2.70	2.0–3.5
Насыпная плотность с утряской, $g \cdot cm^{-3}$	2.39	1.8–2.5
Массовая доля влаги, %	~ 0.1	Не более 0.4

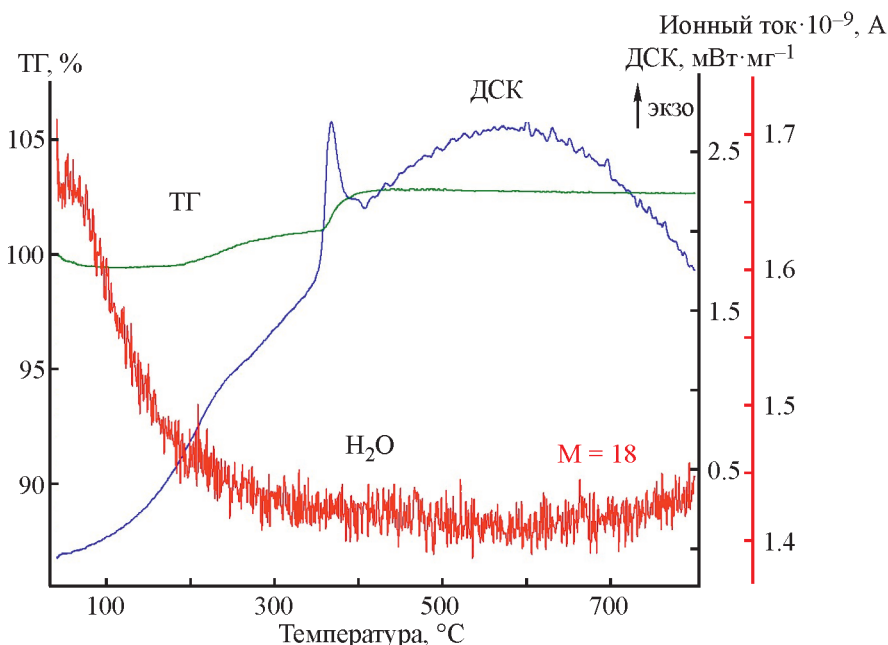


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании на воздухе порошка, полученного в результате СВЧ-денитрации.

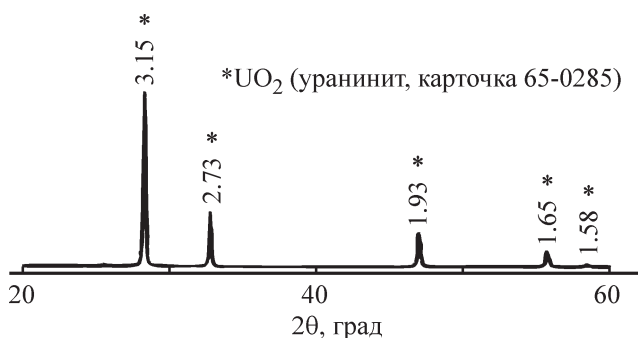


Рис. 3. Дифрактограмма полученного в процессе СВЧ-денитрации порошка.

ниям,* также отмечено отсутствие в масс-спектре газовой фазы характерного пика воды ($M=18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Для выбора оптимального режима спекания изучали зависимость плотности UO_2 в получаемых спеченных таблетках от условий прессования и спекания (рис. 4); в экспериментах использовали по две спрессованные таблетки UO_2 .

Достижение требуемой плотности спеченных таблеток не менее $10.40 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (95% от теоретической плотности UO_2 , равной $10.97 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) происходит в температурном режиме, включающем выдержку при $1650 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение не менее 4 ч. Уменьшение времени выдержки с 4 до 2 ч приводит к снижению

плотности полученных таблеток до $\sim 10.35 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Плотность получаемых таблеток практически не зависит ни от массы спекаемой таблетки в интервале 2–6 г (табл. 2), ни от давления прессования таблеток от 2 до 6 $\text{тс} \cdot \text{см}^{-2}$ или способа прессования (одно- или двухстороннее) (табл. 3).

Кроме того, прессовали и спекали в выбранном режиме таблетки UO_2 из подготовленного порошка, содержащего 80% фракции порошка UO_2 с размером частиц 1–0.5 мм, 5% фракции 0.2–0.1 мм и 15% фракции 0.01–0.003 мм. Такой гранулометрический состав порошка UO_2 должен обеспечивать достижение плотности 96% от теоретической плотности UO_2 . В результате спекания таблеток UO_2 , спрессованных по указанной методике, заметного увеличения плотности UO_2 в спеченных таблетках установлено не было.

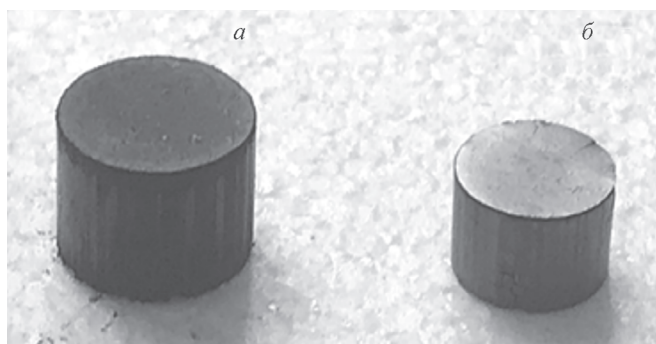


Рис. 4. Фотографии спрессованной (а) и спеченной под действием СВЧ-излучения таблетки UO_2 (б).

* ТУ 95 414–2005. Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%.

Таблица 2Плотность спрессованных и спеченных под воздействием СВЧ-излучения таблеток UO_2 Условия прессования : давление прессования $3 \text{ тс} \cdot \text{см}^{-2}$ (60 атм), время прессования 15 мин (одностороннее), спекание при 1650°C в течение 4 ч

Масса порошка, г	Масса таблетки, г		Плотность таблетки, г/см ³	
	спрессованной	спеченной	спрессованной	спеченной
2.0021	1.9932	1.9828	6.44	10.43
3.0889	3.0849	3.0502	6.51	10.41
5.0194	5.0008	4.9702	6.57	10.40

Таблица 3Плотность спрессованных и спеченных под воздействием СВЧ-излучения таблеток UO_2 в зависимости от давления и способа прессования порошка UO_2 Условия прессования: масса порошка около 5 г, время прессования 15 мин (одностороннее) и 15 + 15 мин (двухстороннее), спекание при 1650°C в течение 4 ч

Давление прессования, $\text{тс} \cdot \text{см}^{-2}$	Плотность спрессованной таблетки, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$		Плотность спеченной таблетки, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	
	одностороннее прессование	двухстороннее прессование	одностороннее прессование	двухстороннее прессование
2	6.50	6.59	10.39	10.38
3	6.56	6.64	10.42	10.39
4	6.65	6.68	10.40	10.43
6	6.79	6.81	10.38	10.41
Среднее	—	—	10.40 ± 0.02	10.40 ± 0.02

Выводы

Установлена возможность изготовления топливных таблеток UO_2 при использовании СВЧ-излучения. Полученные при термической денитрации азотнокислых растворов $UO_2(NO_3)_2$ порошки UO_2 соответствуют нормативным требованиям к ядерному топливу ТУ 95 414–2005, а сам процесс исключает образование жидких радиоактивных отходов. Показано, что процесс спекания топливных таблеток UO_2 с использованием СВЧ-излучения проходит за меньшее время, чем традиционный метод спекания, а полученные таблетки UO_2 соответствуют нормативным требованиям: плотность спеченных таблеток не менее $10.40 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Результаты представляют несомненный интерес для реализации процесса изготовления ядерного керамического топлива под воздействием СВЧ-излучения, которое значительно менее энергозатратно по сравнению со спеканием таблеток конвективным нагревом в современных технологиях производства ядерного топлива в трехсекционных электрических печах.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (тема 0137-2019-0022).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

К. С. Пилушенко и Т. И. Трофимов — выполнение экспериментальных исследований по получению порошков и спеканию таблеток; Ю. М. Куляко — планирование экспериментов по денитрации азотнокислых растворов U, обработка экспериментальных данных, формулирование выводов; С. А. Перевалов и Б. В. Савельев — создание экспериментальной установки, прессование таблеток и исследование их характеристик; С. Е. Винокуров и Б. Ф. Мясоедов — формулировка целей и задач исследования, планирование экспериментов по спеканию таблеток UO_2 .

Информация об авторах

Пилушенко Константин Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2434-8410>
Куляко Юрий Михайлович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3979-4349>
Трофимов Трофим Иванович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7449-5614>
Перевалов Сергей Анатольевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5911-5350>
Савельев Борис Витальевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5978-1161>
Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1384-1066>
Мясоедов Борис Федорович, д.х.н., академик РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9341-5536>

Список литературы

- [1] Диденко А. Н., Дмитриев М. С., Коляскин А. Д., Пименов Ю. В. Высокотемпературное воздействие СВЧ-излучения на несовершенные диэлектрики // Изв. АН. Энергетика. 2008. № 2. С. 55–63.
- [2] Koizumi M., Ohtsuka K., Isagawa H., Akiyama H., Todokoro A. Development of a process for the co-conversion of Pu-U nitrate mixed solutions to mixed-oxide powder using a microwave heating method // Nucl. Technol. 1983. V. 61. P. 55–70. <https://doi.org/10.13182/NT83-A33143>
- [3] Chandramouli V., Anthonysamy S., Vasudeva Rao P. R., Divakar R., Sundararaman D. PVA aided microwave synthesis: A novel route for the production of nanocrystalline thoria powder // J. Nucl. Mater. 1996. V. 231. P. 213–220. ISSN 0022-3115. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(96\)00368-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00368-6)
- [4] Bao W., Chang V., Guo Z. The research for applying microwave denitration on the conversion of High-Enriched Uranium (HEU) // At. Energy Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 268–274.
- [5] Pat. US 5589140 (publ. 1996). Continuous denitration apparatus.
- [6] Yang J. H., Song K. W., Lee Y. W., Kim J. H., Kang K. W., Kim K. S., Jung Y. H. Microwave process for sintering of uranium dioxide // J. Nucl. Mater. 2001. V. 325. P. 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.12.003>
- [7] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Пилушенко К. С., Маликов Д. А., Перевалов С. А., Винокуров С. Е., Савельев Б. В., Мясоедов Б. Ф. Получение порошков оксидов урана денитрацией его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6. <http://doi.org/10.1134/S0033831119010015>
[Kulyako Yu. M., Trofimov T. I., Pilyushenko K. S., Malikov D. A., Perevalov S. A., Vinokurov S. E., Savel'ev B. V., Myasoedov B. F. Preparation of Powdered Uranium Oxides by Denitration of Nitric Acid Uranium Solutions Using UHF Radiation // Radiochemistry. 2019. V. 61. N 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.1134/S1066362219010016>].