

Получение твердых растворов оксидов урана с церием из их азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения

© Ю. М. Куляко^{*а}, С. Е. Винокуров^а, Т. И. Трофимов^а, К. С. Пилюшенко^а, Д. А. Маликов^а, С. А. Перевалов^а, Б. В. Савельев^а, К. Н. Двоглазов^б, А. Ю. Шадрин^б, Б. Ф. Мясоедов^а

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19; *e-mail: kulyako@geokhi.ru

^б Отделение радиохимических технологий Высокотехнологического научно-исследовательского института органических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а

Получена 10.12.2018, после доработки 26.02.2019, принята к публикации 05.03.2019

УДК 621.039.7

Разработан метод получения порошков твердых растворов диоксида урана с 3 или 10 мас% Се (как имитатора Am) из азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения. Полученные порошки состоят из агрегатов частиц с размерами не более 400 мкм, при этом доля частиц менее 25 мкм не превышает 1 мас%. Насыпная плотность с утряской порошков составляет 2.3–2.5 г/см³, а их удельная поверхность – 2.2–2.5 м²/г. Характеристики порошков соответствуют нормативным требованиям к порошку керамического качества для изготовления ядерного топлива. Разработанный метод может быть использован для приготовления смешанных оксидов U и Am на модуле переработки отработавшего ядерного топлива в составе ОДЭК с целью трансмутации Am в реакторе БРЕСТ-ОД-300.

Ключевые слова: уран, церий, диоксид урана, ядерное топливо, денитрация, СВЧ излучение.

DOI: 10.1134/S0033831119060030

Уран при переработке руд получают в виде уранилнитрата, который используют в производстве ядерного топлива. Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) приводит к получению также нитратов актинидов (U, Np, Pu), которые отделяют от продуктов деления и трансплутониевых элементов. Изотопы ^{241,243}Am ($T_{1/2} = 432.6$ и 7369 лет соответственно) и ²⁴⁴Cm (18.1 года), с одной стороны, вносят основной вклад в α -радиоактивность высокоактивных отходов (ВАО), а с другой – обуславливают необходимость обеспечения их долговременного экологически безопасного хранения и/или захоронения. По этим причинам из ВАО необходимо выделять и разделять Am и Cm, что, во-первых, приведет к повышению радиационной безопасности при обращении с отходами, а, во-вторых, позволит отказаться от глубинного захоронения отвержденных ВАО. В результате активность выделенного Cm за время хранения отвержденных фракционированных ВАО в течение около 70 лет значительно снизится, а образовавшийся Pu можно будет вернуть в топливный цикл. В то же время Am, отделенный от Cm и редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде твердого раствора его диоксида в матрице UO₂, будет направлен на дожигание (трансмутацию) в реакторе на быстрых нейтронах БРЕСТ-ОД-300 в составе ОДЭК [1].

В этой связи возникает актуальная задача по разработке процесса получения порошков твердых растворов диоксидов U и Am непосредственно из их азотнокислых растворов. Ранее в ГЕОХИ РАН были выполнены исследования по получению оксидов урана из его соединений и переработке некондици-

онных керамических таблеток UO₂ при воздействии СВЧ излучения [2–4]. Нами также был изучен процесс СВЧ денитрации азотнокислых актинидсодержащих растворов, являющихся продуктами переработки ОЯТ в Пурекс-процессе, для приготовления порошка их оксидов [5–8]. Известно также о зарубежном опыте использования СВЧ излучения в отдельных радиохимических исследованиях [9–12]. В целом на основе полученных нами [2–8] и литературных данных можно заключить, что использование СВЧ излучения для прямого получения порошка UO₂ или смеси диоксидов актинидов из азотнокислых растворов с предварительным разложением и удалением нитрат-ионов и последующим переводом порошков в керамические таблетки оксидного или нитридного ядерного топлива представляется весьма перспективным.

В настоящей работе изучены особенности получения твердых растворов оксидов U и Се (как имитатора Am) методом прямой восстановительной термической денитрации их азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения, а также состав и свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Получение порошков оксидов U с Се из их азотнокислых (0.5 моль/л) растворов, содержащих 400 г/л U и 12.4 или 44.4 г/л Се (далее – растворы Р-1 и Р-2 соответственно) проводили в 2 стадии на установке, основным элементом которой была СВЧ печь с частотой 2.45 ГГц и мощностью излу-

чения до 800 Вт с возможностью ее регулирования за счет уменьшения времени работы магнетрона в импульсном режиме. На первой стадии проводили денитрацию растворов Р-1 или Р-2. Для этого в кварцевую колбу объемом 500 мл вносили 250 мл раствора, помещали колбу с растворами в камеру СВЧ печи и продували ее в течение 15 мин восстановительной газовой смесью Ar с 5 об% H₂ (далее – ВГС) без барботажа через раствор. Затем включали СВЧ печь на мощности излучения 800 Вт, проводили отгонку азотнокислого раствора и разложение полученных нитратов в течение 35–40 мин. Применение водорода способствовало не только восстановлению U(VI) до U(IV), но и разложению аниона NO₃⁻ до NO и N₂ [13]. Газовый поток из колбы через холодильник вместе с парами воды, кислоты и окислами азота попадал в сборник образующегося конденсата, соединенный с буферной емкостью и гидрозатвором. При завершении выделения паров оксидов азота выключали СВЧ печь, вынимали из нее колбу с полученными порошками черного цвета с оранжевыми включениями, которые далее обозначены как (U,Ce)O_x-1 и (U,Ce)O_x-2 в случае денитрации растворов Р-1 и Р-2 соответственно. Полученные порошки переносили в агатовую ступку для их перемешивания и измельчения.

После этого измельченные порошки (U,Ce)O_x-1 и (U,Ce)O_x-2 возвращали в колбу, которую вновь помещали в СВЧ печь и проводили вторую стадию процесса в атмосфере ВГС с целью восстановления U в порошках для получения твердых растворов UO₂ с Ce, которые далее обозначены как (U,Ce)O₂-1 или (U,Ce)O₂-2 соответственно. При этом изучали влияние мощности СВЧ излучения (от 180 до 800 Вт) и времени его воздействия на физико-химические свойства полученных порошков.

Рентгенофазовый анализ порошков оксидов U с Ce выполняли на рентгеновском дифрактометре ULTIMA-IV (Rigaku, Япония). Обнаруженные фазы идентифицировали при использовании базы данных PDF-2 в программном пакете Jade 6.5 (MDI). Состояние окисления U в порошках также контролировали методом спектрофотометрии (Unicam UV-300, США) при растворении навесок порошков в смеси 4 моль/л HCl и 0.1 моль/л HF, а содержание U в растворах – методом радиометрии (спектрометр Alpha Analyst, Canberra, США).

Морфологию частиц полученных порошков исследовали на электронном микроскопе LEOSupra 50 VP (Carl Zeiss, Германия). Для гранулометрического анализа порошков использовали виброситовой анализатор Hsiangtai LS-300 (Тайвань) с набором сит диаметром 20 см; рассев порошков проводили при частоте вращения двигателя установки 3000 об/мин в течение 15 мин. Насыпную плотность порошков оп-

Таблица 1. Гранулометрический состав и содержание U(IV) и U(VI) в порошке смеси оксидов (U,Ce)O_x-2, полученном при денитрации раствора Р-2 под действием СВЧ излучения

Размер частиц x , мкм	Доля фракции, мас%	Содержание во фракции, мас%	
		U(IV)	U(VI)
$x > 4000$	39.9	33.0	67.0
$1000 < x < 4000$	31.6	17.8	72.2
$400 < x < 1000$	14.7	12.6	87.4
$125 < x < 400$	9.3	15.9	84.1
$50 < x < 125$	3.3	17.0	83.0
$25 < x < 50$	1.2	21.9	78.1
$x < 25$	–	–	–

ределяли на устройстве для утряски порошков Autotap (согласно ОИ 001.350-2004), а удельную поверхность – на установке Quadrasorb SI/Kr (метод БЭТ). Гравиметрические измерения выполняли на аналитических весах неавтоматического действия HR-250AZG (A&D, Япония).

Результаты и обсуждение

При исследовании гранулометрического состава и состояния окисления U в различных фракциях порошков (U,Ce)O_x-1 и (U,Ce)O_x-2, полученных в результате денитрации растворов Р-1 и Р-2 соответственно, установлено, что эти порошки содержат преимущественно крупные частицы размером более 400 мкм и представляют собой смесь оксидов U(IV) и U(VI) с церием. Так, в табл. 1 на примере порошка (U,Ce)O_x-2 показано, что порошок состоит на ~86% из частиц размером более 400 мкм, однако при этом отмечено, что в порошке отсутствует пылящая фракция с размерами частиц менее 25 мкм. Содержание U(IV) в порошке составляло от 13 до 33%, при этом содержание U(IV) максимально в самой крупной фракции порошка с размером частиц более 4000 мкм, составляющей около 40% от массы порошка.

Последующий нагрев полученных порошков (U,Ce)O_x-1 и (U,Ce)O_x-2 под действием СВЧ излучения в потоке ВГС приводил к количественному восстановлению U. При этом показано, что скорость восстановления U в порошках снижалась в зависимости от содержания Ce. Так, восстановление не менее 99% урана при мощности СВЧ излучения 800 Вт в порошках (U,Ce)O₂-1 и (U,Ce)O₂-2 достигалось за 2 и 3 ч соответственно. В то же время скорость восстановления U также существенно падала при понижении мощности подаваемого СВЧ излучения. Например, время количественного восстановления U в порошке (U,Ce)O₂-2 при мощности 450 и 180 Вт увеличилось до 4.5 и 6 ч соответственно.

Таблица 2. Гранулометрический состав порошков диоксидов (U,Ce)O₂-1 и (U,Ce)O₂-2, полученных при воздействии СВЧ излучения мощностью 800 Вт

Размер частиц <i>x</i> , мкм	Доля фракции в образцах, мас%	
	(U,Ce)O ₂ -1	(U,Ce)O ₂ -2
<i>x</i> > 4000	29.5	11.8
1000 < <i>x</i> < 4000	19.7	35.1
400 < <i>x</i> < 1000	13.6	15.9
125 < <i>x</i> < 400	28.6	17.3
50 < <i>x</i> < 125	8.1	12.5
25 < <i>x</i> < 50	0.6	7.4
<i>x</i> < 25	–	–

Таблица 3. Гранулометрический состав измельченных порошков (U,Ce)O₂-2, полученных при воздействии СВЧ излучения мощностью 180 и 800 Вт

Размеры фракций <i>x</i> , мкм	Доля фракции в порошках, мас%	
	180 Вт	800 Вт
<i>x</i> > 400	–	0.2
125 < <i>x</i> < 400	32.8	53.4
50 < <i>x</i> < 125	20.0	39.4
25 < <i>x</i> < 50	46.7	7.1
<i>x</i> < 25	0.5	–

Установлено, что гранулометрический состав полученных порошков оказался практически одинаковым независимо от мощности СВЧ излучения в диапазоне 180–800 Вт, однако значительная часть (60–70%) частиц полученных порошков имела размеры более 400 мкм, что выше необходимого размера частиц при производстве топливных таблеток. Так, в порошках, полученных под воздействием СВЧ излучения мощностью 800 Вт, доля частиц с размерами более 400 мкм составила около 63% (табл. 2). Измельчение таких крупных частиц для получения порошков с размером частиц в оптимальном диапазоне 25–400 мкм проводили на виброситовом анализаторе с использованием протирающего диска из дюралюминия диаметром 19.8 см и толщиной 2 мм, помещая его в сито с размером ячеек 400 мкм поверх измельчаемых порошков. При этом отмечено, что в измельченном порошке (U,Ce)O₂-2, полученном при 180 Вт, около половины порошка (46.7%) состояло из частиц с размером 25–50 мкм, что значительно больше содержания этой фракции (7.1%) в порошке, полученном при 800 Вт (табл. 3).

По данным рентгенофазового анализа, полученные порошки являются твердыми растворами UO₂ с Ce независимо от мощности СВЧ излучения и содержания Ce: 3 или 10 мас% в порошках (U,Ce)O₂-1 и (U,Ce)O₂-2 соответственно. На дифрактограммах порошков, например, (U,Ce)O₂-2 (рис. 1), присутствуют пики, характерные для UO₂ (уранинит), а содержание возможной примеси U₃O₈, наличие которой, например, отмечено в порошке (U,Ce)O₂-2, полученном при 180 Вт (рис. 1, б), не превышало

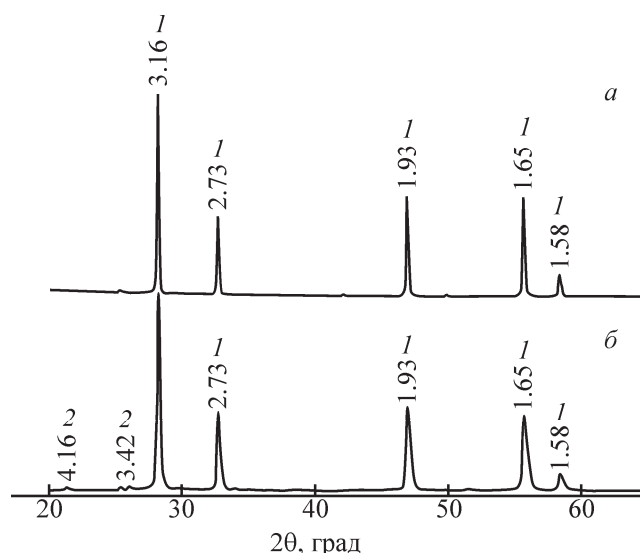


Рис. 1. Дифрактограммы порошков твердых растворов (U,Ce)O₂-2, полученных из азотнокислых растворов при использовании СВЧ излучения с мощностью 800 (а) и 180 Вт (б). 1 – UO₂ (41-1422), 2 – U₃O₈ (47-1493).

1 мас%, что соответствует нормативным требованиям к UO₂ керамического качества [14]. Примесей других оксидов U или Ce не обнаружено. При этом определено, что средние размеры кристаллитов в порошках снижаются с понижением мощности СВЧ излучения. Так, средние размеры кристаллитов порошков (U,Ce)O₂-2, полученных при 800 и 180 Вт, составляли 218 и 37 нм соответственно (рис. 1, а, б соответственно).

Удельная поверхность порошков существенно возрастала с уменьшением мощности СВЧ излучения. Например, удельная поверхность (U,Ce)O₂-2 увеличивалась с ~0.3 м²/г при 800 Вт до ~1.0 м²/г при 450 Вт и 2.2–2.5 м²/г при 180 Вт, достигая нормативных требований (не ниже 1.8 м²/г [14]). Очевидно, что рост удельной поверхности порошков при снижении мощности СВЧ излучения обусловлен уменьшением среднего размера их кристаллических частиц (табл. 3), а также изменением их морфологии. По данным СЭМ, что низкая удельная поверхность порошков (U,Ce)O₂-2, полученных при высокой мощности СВЧ излучения 800 Вт, связана с наличием в них значительного количества агрегатов крупных кристаллов, уплотненных за счет сросшихся кристаллов с размером около 1 мкм (рис. 2, а). В то же время частицы порошка (U,Ce)O₂-2, полученного при мощности СВЧ излучения 180 Вт, состоят из кристаллов с размером не более 0.2 мкм (рис. 2, б). Очевидно, что наличие крупных кристаллов микронных размеров связано с тем, что при воздействии СВЧ излучения мощностью 800 Вт достигнутая температура нагретых порошков могла локально превышать 1000°C, что

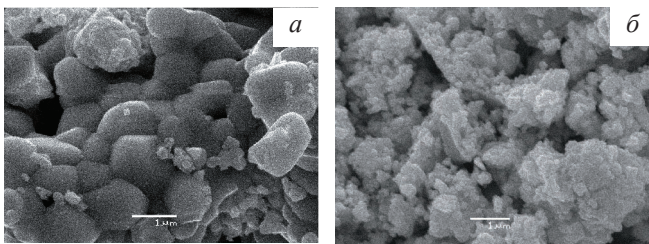


Рис. 2. СЭМ изображения порошков $(U,Ce)O_2-2$, полученных из азотнокислых растворов при воздействии СВЧ излучения с мощностью 800 (а) и 180 Вт (б).

выше рекомендуемой температуры (около $700^{\circ}C$) изготовления керамического UO_2 [15]. Эти результаты указывают на необходимость контроля температуры нагреваемых порошков для недопущения их перекаливания.

Насыпная плотность с утряской полученных порошков $(U,Ce)O_2-1$ и $(U,Ce)O_2-2$ независимо от мощности использованного СВЧ излучения составляла 2.4 ± 0.1 г/см³, что соответствует требованиям [14] ($2.2-3.5$ г/см³).

Таким образом, из азотнокислых растворов U и Ce с использованием СВЧ излучения можно получать порошки твердых растворов их диоксидов, физико-химические свойства которых соответствуют нормативным требованиям к порошку керамического качества для изготовления ядерного топлива. Для этого нужно провести денитрацию этих растворов при воздействии СВЧ излучения с мощностью до 800 Вт в атмосфере ВГС, а затем количественно восстановить U в полученном оксиде

при мощности не более 180 Вт в атмосфере ВГС в течение около 6 ч.

Исследования выполнены за счет средств проекта «Прорыв» госкорпорации «Росатом».

Список литературы

- [1] Двоглазов К. Н., Полуэктов П. П., Шадрин А. Ю. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2015. Вып. 4 (83). С. 61–80.
- [2] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, N 6. С. 509–512.
- [3] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57, N 2. С. 112–114.
- [4] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Перевалов С. А. и др. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57, N 3. С. 215–217.
- [5] Myasoedov B. F., Kalmykov S. N., Kulyako Yu. M., Vinokurov S. E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1157–1168.
- [6] Куляко Ю. М., Перевалов С. А., Трофимов Т. И. и др. // *Радиохимия*. 2013. Т. 55, N 6. С. 481–486.
- [7] Мясоедов Б. Ф., Куляко Ю. М., Федосеев А. М. и др. // *Радиохимия*. 2013. Т. 55, N 6. С. 487–492.
- [8] Kulyako Y. M., Perevalov S. A., Trofimov T. I. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. Vol. 299, N 3. P. 1293–1298.
- [9] Koizumi M., Ohtsuka K., Hiroto I. et al. // *Nucl. Technol.* 1983. Vol. 61. P. 55–70.
- [10] Sato H., Morisue T. // *Report of Rockwell Int. Corp. Golden, CO (USA): Rocky Flats Plant*, 1983.
- [11] Bao Weimin, Chang Baoxiang, Guo Zehong // *At. Energy Sci. Technol.* 1995. Vol. 29. P. 268–274.
- [12] Takahashi Y. Patent US 5589140. Dec. 31, 1996.
- [13] Гильбо К. Е., Быховский Д. Н. // *Радиохимия*. 1998. Т. 40, N 5. С. 407–410.
- [14] ТУ 95 414-2005: Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5,0%. Технические условия.
- [15] Майоров А. А., Браверман И. Б. *Технология получения порошков керамической двуокиси урана*. М.: Энергоатомиздат, 1985. 126 с.