

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ДИОКСИДА УРАНА ИЗ ЕГО ТРИОКСИДА

© 2021 г. К. С. Пилюшенко, С. Е. Винокуров, Ю. М. Куляко*, Т. И. Трофимов,
Д. А. Маликов, С. А. Первалов, Б. В. Савельев, Б. Ф. Мясоедов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334,

Москва ул. Косыгина, д. 19

** e-mail: kulyako@geokhi.ru*

Получена 01.10.2019, после доработки 01.10.2019, принята к публикации 17.10.2019

Исследована возможность получения порошка UO_2 из UO_3 при использовании СВЧ излучения (мощность 300 Вт) в присутствии органических соединений с аминогруппами: карбогидразида (КГ), ацетогидроксамовой (АГК) и аминокусусной (глицин) кислот. Установлено, что в этих процессах в бескислородной атмосфере из UO_3 получают UO_2 , а в атмосфере воздуха – U_3O_8 . Показано, что при воздействии СВЧ излучения в присутствии КГ и АГК из UO_3 получают порошки UO_2 , физические свойства которых (насыпная плотность с утряской 2.6–2.7 г/см³, удельная поверхность до 3.2 м²/г, доля влаги менее 0.1 мас%) отвечают требованиям, предъявляемым к порошкам керамического качества для производства топливных таблеток.

Ключевые слова: СВЧ излучение, оксиды урана, оксидное ядерное топливо, органические соединения с аминогруппами.

DOI: 10.31857/S0033831121020040

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных соединений урана, получаемых при переработке его руд, является UO_3 , из которого методом высокотемпературной конверсии [1, 2] получают порошки UO_2 для последующего приготовления оксидного ядерного топлива. Высокотемпературные процессы превращения UO_3 в UO_2 многоэтапны и осуществляются при конвективном способе передачи тепла в электропечах с большими затратами электроэнергии. В то же время, поскольку UO_2 и U_3O_8 являются диэлектриками, способными интенсивно поглощать энергию СВЧ излучения [3] и нагреваться до высоких температур при значительно меньшем расходе электроэнергии, очевидна перспектива использования СВЧ излучения в термических радиохимических процессах, связанных с изготовлением оксидного ядерного топлива. Ранее нами были показаны возможности использования СВЧ излучения для получения оксидов U из его соединений и для переработки некондиционных керамических таблеток UO_2 [4–7].

Получение UO_2 из UO_3 происходит при восстановлении урана, и в качестве восстановителей могут быть использованы карбогидразид (КГ), ацетогидроксамовая кислота (АГК) и аминокусусная кислота (глицин), которые в настоящее время находят применение в технологиях как восстановители, например, для Pu(IV) и Np(VI) при их экстракционном отделении от U(VI) [8]. Настоящая работа посвящена изучению поведения UO_3 в присутствии данных органических восстановителей при воздействии СВЧ излучения с целью получения порошка UO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сведения об использованных реагентах приведены в табл. 1. В экспериментах использовали навески реагентов массой около 2 г. Опыты по воздействию СВЧ излучения на указанные в табл. 1 соединения проводили с использованием СВЧ установки «Discover» в охранном кварцевом реакторе,

Таблица 1. Используемые соединения и их физико-химические характеристики

Название и химическая формула	Молекулярная масса	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$T_{разл}$, °C
Триоксид урана (ч.д.а.) UO_3 [9]	304.03	800	–	–
Карбогидразид (х.ч.) $OC(NHNH_2)_2$ [10]	90.08	154	–	154
Ацетогидроксамовая кислота (х.ч.) $CH_3CONHOH$ [10]	75.07	85–90	231	250
Аминоуксусная кислота (глицин) (х.ч.) NH_2CH_2COOH [11]	75.07	233	–	290

помещенном в резонатор установки и имеющем обратную связь с магнетроном. В горловину реактора вставляли тefлоновую пробку с патрубками для подвода и отвода газа, а также специальную кварцевую трубку (диаметр 0.5 см) с запаянным дном, которая служила чехлом для хромель-копелевой термопары. На дно реактора устанавливали кварцевую пробирку (высота 8 см, диаметр 2 см) с навесками реагентов, в которую погружался чехол термопары. При отключении магнетрона в чехол быстро вставляли термопару и фиксировали температуру в исследуемой массе веществ. Эксперименты выполняли в режиме постоянной мощности СВЧ излучения 300 Вт. Температуру нагревания реактора измеряли инфракрасным датчиком на нижней наружной поверхности дна охранного кварцевого реактора. При достижении заданной температуры магнетрон автоматически отключали и включали вновь при ее снижении. Полноту восстановления урана определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Unicam UV-300) по характерной для U(IV) полосе поглощения при 628 нм после растворения в смеси 4 моль/л HCl и 0.1 моль/л HF при нагревании в УЗМ (ультразвуковая мойка) (Elmasonic S 30 H, ~80°C), а также гравиметрически (весы HR-250AZG, A&D Co, Япония).

Гранулометрический состав полученных порошков определяли с помощью ситового анализатора Hsiangtai LS-300 (Тайвань) при частоте вращения двигателя 3000 об/мин и времени отсева 15 мин. Использовали набор сит диаметром 200 или 300 мкм с размерами ячеек 0.025, 0.05, 0.125 и 0.4 мм.

Удельную поверхность исследуемых порошков диоксида урана определяли на установке Quadratorb SI/Kr. Адсорбцию криптона или азота высокой чистоты (99.999%) осуществляли при температуре жидкого азота (77.35 К). Для калибровки объема

измерительных ячеек использовали гелий марки 6,0 (99.9999%). Расчет поверхности проводили согласно теории полимолекулярной адсорбции БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30.

Насыпную плотность с утряской полученных порошков определяли в соответствии с ОИ 001.350-2004 [12] при использовании устройства для утряски порошков «Autotar» с частотой 4.4 ударов/с при общем времени анализа 30 мин.

Содержание влаги в полученных порошках определяли путем нагревания навески порошка в кварцевом герметичном реакторе в инертной атмосфере азота в электропечи в течение 2 ч при 450°C и последующего определения изменений массы порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение органических реагентов, содержащих аминогруппы, при воздействии СВЧ излучения. Зависимость температуры КГ от времени воздействия СВЧ излучения приведена на рис. 1, кривая 1. Из этих данных видно, что при воздействии СВЧ излучения начинается медленный разогрев КГ и через 90 мин порошок разогревается до температуры около 140°C. После этого происходит резкий рост температуры до ~300°C, сопровождающийся интенсивным, но кратковременным выделением газа, после чего температура постепенно снижается. Очевидно, что выделение газа указывает на разложение КГ, происходящее при превышении 154°C (табл. 1), а резкий подъем температуры свидетельствует об экзотермическом характере этого процесса. В соответствии с работой [13] механизм разложения КГ может быть представлен в виде реакций (1)–(3). Так, при нагревании КГ взаимодей-

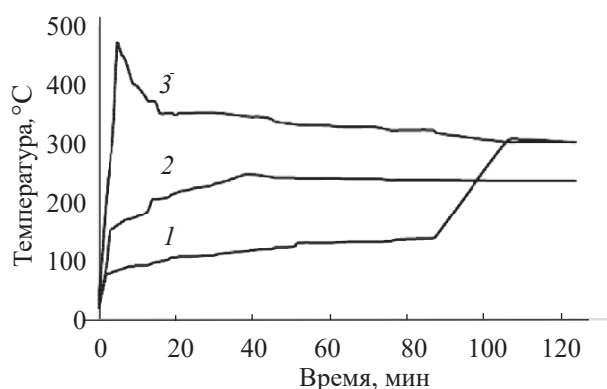
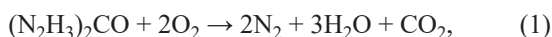


Рис. 1. Зависимость температуры КГ (1), АГК (2) и глицина (3) от времени воздействия СВЧ излучения. Навески реагентов ~2 г, мощность СВЧ излучения 300 Вт.

ствуется с кислородом воздуха по реакции (1) и затем с образовавшейся в результате этой реакции водой с образованием гидразина и CO_2 по реакции (2). Полученный в результате реакции (2) гидразин (жидкость с температурой кипения 114°C) способствует удалению кислорода воздуха в соответствии с реакцией (3), что обеспечивает восстановительную атмосферу в реакторе СВЧ установки.



В то же время порошок АГК поглощает СВЧ излучение более интенсивно, чем КГ (рис. 1, кривая 2). При этом уже через 1 мин масса АГК разогревается до температуры его плавления (90°C) и затем через 40 мин – до температуры разложения (250°C). Разложение АГК, как и КГ, сопровождается кратковременным газовыделением и, очевидно, происходит в соответствии с реакцией (4). Образующиеся СО и метилгидроксиламин CH_3NHOH (температуры плавления и кипения 42 и 115°C соответственно), переходящие в газовую фазу, вытесняют воздух и соответственно кислород из объема реактора, обеспечивая тем самым восстановительную атмосферу.



На рис. 1 (кривая 3) показано, как изменяется температура порошка глицина в реакционном сосуде при воздействии СВЧ излучения. Видно, что

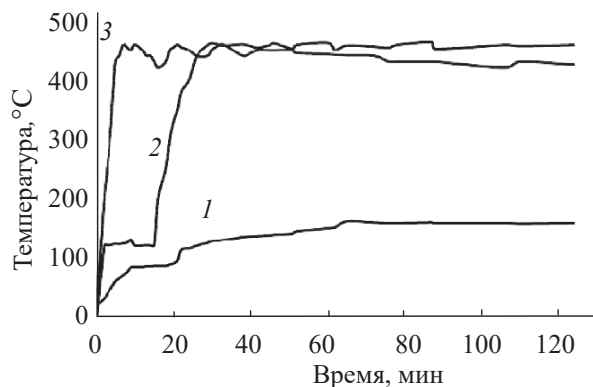
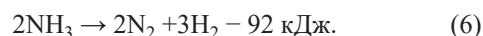


Рис. 2. Зависимость температуры UO_3 (1), а также смесей UO_3 с КГ (2) и UO_3 с АГК (3) от времени воздействия СВЧ излучения. Масса UO_3 и смесей с реагентами ~2 г, мольное соотношение UO_3 : реагент = 1 : 1,5, мощность СВЧ излучения 300 Вт.

глицин наиболее интенсивно поглощает СВЧ излучение в сравнении с КГ и АГК и в течение 3 мин разогревается до 262°C , что выше температуры его плавления. Затем глицин разлагается, очевидно, в соответствии с реакцией (5) с выделением тепла, так что уже через 5 мин достигается температура 466°C . При этом образуются изоциановая кислота (HNCO , температура кипения 23°C), аммиак, технический углерод (сажа) и вода. Возможно, что под действием СВЧ излучения NH_3 также разлагается по эндотермической реакции (6), в результате которой за счет H_2 создается восстановительная атмосфера, что будет обеспечивать восстановление UO_3 до UO_2 . При этом следует отметить, что негативным моментом при использовании глицина является образование сажи [реакция (5)], что приведет к загрязнению порошка UO_2 углеродом, поэтому использование глицина в технологических схемах не целесообразно.



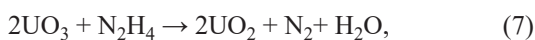
Поведение UO_3 и его смесей с КГ и АГК при воздействии СВЧ излучения. Установлено, что порошок UO_3 слабо поглощает СВЧ излучение (рис. 2, кривая 1). Так, при подаче СВЧ излучения UO_3 начинает медленно разогреваться, достигая за 65 мин максимальной температуры 162°C . Затем температура порошка сохраняется практически постоянной. При этом отмечено, что масса получен-

Таблица 2. Влияние экспериментальных условий на полноту восстановления урана при воздействии СВЧ излучения на UO_3 в присутствии органических реагентов

Реагент	Мольное отношение уран : реагент	Исходная атмосфера в реакторе	Дополнительная продувка реактора воздухом	Содержание U(IV) в полученном оксиде, %	Полученный оксид урана
КГ	1 : 1	Воздух	–	34 ± 2	U_3O_8
	1 : 1.5		–	98 ± 1	UO_2
	1 : 1.5		Да	35 ± 2	U_3O_8
	10 : 1		–	33 ± 2	
АГК	1 : 1	Воздух	–	33 ± 2	U_3O_8
	1 : 1.5		–	98 ± 1	UO_2
	1 : 1.5		Да	33 ± 2	U_3O_8
	10 : 1		–	30 ± 2	

ного оксида также не изменяется, что указывает на отсутствие восстановления урана.

Данные о влиянии экспериментальных условий на полноту восстановления урана при воздействии СВЧ излучения на UO_3 в присутствии КГ и АГК приведены в табл. 2. В целом при равных мольных отношениях UO_3 к реагенту влияние КГ и АГК на восстановление урана в полученном при воздействии СВЧ излучения продукте аналогично. Показано, что в случае воздействия СВЧ излучения на смеси UO_3 и КГ или АГК при их мольном отношении 1 : 1 содержание U(IV) составляет около 33–34%, что соответствует его содержанию в U_3O_8 (табл. 2). Таким образом, при мольном отношении 1 : 1 не происходит количественного восстановления урана. Очевидно, что гидразин и СО, полученные из КГ и АГК по реакциям (2) и (4) соответственно, частично восстанавливают UO_3 до UO_2 по реакциям (7) и (8) соответственно. При этом полученный UO_2 поглощает энергию СВЧ излучения и быстро разогревает реакционную массу до температуры, при которой начинается отщепление кислорода от UO_3 с образованием U_3O_8 , который также поглощает энергию СВЧ излучения, вызывая дополнительный разогрев в реакционной массе.



В то же время UO_3 в смеси с КГ или АГК, взятых в 1.5-кратном мольном избытке относительно UO_3 , практически количественно (на 98 ± 1%) переходит в UO_2 (табл. 2). Это обусловлено тем, что образующиеся при разложении КГ и АГК газы [N_2 и CO_2 , реакции (2) и (3) или $CH_3NHON + CO$, реакция (4)], объем которых значительно больше внутреннего объема реактора, вытесняют находящийся в реакторе воздух. Таким образом, как было отмечено в предыдущем разделе, в реакторе создается восстановительная атмосфера, что приводит к получению UO_2 .

Отмечено, что температурно-временные зависимости при воздействии на смеси UO_3 в смеси с КГ или АГК отличаются (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно). Так, под действием СВЧ излучения смесь UO_3 с КГ через 1 мин после включения магнетрона нагревается до 120°C, однако в течение следующих 15 мин температура не растет (рис. 2, кривая 2). Затем, видимо, вследствие частичного восстановления урана полученный UO_2 начинает поглощать энергию излучения, что приводит к подъему температуры смеси до ~460°C через 15 мин, которая поддерживается в интервале 460 ± 8°C в течение следующих 100 мин.

В случае смеси UO_3 с АГК подъем температуры происходит значительно быстрее (рис. 2, кривая 3). Так, через 3 мин температура в смеси достигает 260°C, что приводит к разложению АГК с кратковременным выделением газа, не более 2 мин.

Таблица 3. Гранулометрический состав порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК при воздействии СВЧ излучения

Размеры фракций, мм	Доля фракции в порошках UO_2 , полученных в присутствии органических реагентов, мас%	
	КГ	АГК
>0.4	1.4	2.1
0.125–0.400	65.8	60.3
0.05–0.125	17.8	19.4
0.026–0.05	12.0	15.9
<0.026	3.1	2.3

Температура смеси около 460°C достигается за 7 мин, а далее в течение 2 ч она постепенно снижается до $\sim 420^\circ\text{C}$. Очевидно, что в случае увеличения мощности СВЧ излучения температура полученного порошка UO_2 будет повышаться, что приведет к его спеканию.

В то же время отмечено, что, несмотря на аналогичный характер температурно-временных зависимостей (рис. 2, кривые 2 и 3), из UO_3 образуется U_3O_8 как при том же мольном отношении 1 : 1.5 с КГ и АГК, но с дополнительной продувкой реактора воздухом и, соответственно, в полученной окислительной атмосфере, так и при избыточном мольном отношении UO_3 к реагентам 10 : 1 (табл. 2). В последнем случае количества образующихся гидразина и СО недостаточно для полного восстановления $U(VI)$ до $U(IV)$, однако состав смеси позволяет разогревать ее до температуры не менее 400°C , при которой получается U_3O_8 за счет отщепления кислорода от исходного UO_3 . В этом случае при по-

следующей подаче водорода (или восстановительной смеси аргона с водородом) под действием СВЧ излучения из U_3O_8 будет получен целевой порошок UO_2 .

Физико-химические свойства порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК под воздействием СВЧ излучения. Данные о гранулометрическом составе и физических характеристиках порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК под воздействием СВЧ излучения, приведены в табл. 3 и 4 соответственно. Из табл. 3 видно, что распределение частиц порошков по размерам фракций практически идентично. Около двух третей по массе частиц имеет размеры в диапазоне 0.125–0.4 мм. При этом доля фракции с размером более 0.4 мм, как и фракции менее 0.026 мм, обращение с которой может привести к пылению, незначительна и составляет около 1–3%. В целом гранулометрический состав полученных порошков соответствует распределению частиц порошка для фабрикации топливных таблеток [14].

Из данных табл. 4 видно, что насыпная плотность с утряской и полная удельная поверхность полученных порошков UO_2 составляют 2.6–2.7 г/см³ и 2.1–3.2 м²/г соответственно, а содержание влаги в них – не более 0.1 мас%. Это указывает на соответствие данных физических характеристик исследованных порошков нормативным требованиям, предъявляемым к порошкам керамического сорта для изготовления ядерного топлива [15].

Таким образом, в результате выполненных исследований показана возможность получения порошка UO_2 из UO_3 в присутствии КГ и АГК при использовании СВЧ излучения. Особенность применения СВЧ излучения заключается в возможности быстрого разогрева смесей порошка UO_3 с указанными органическими реагентами до температуры их разложения с образованием в объеме реактора инертной или восстановительной газовой атмос-

Таблица 4. Физические характеристики порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК при воздействии СВЧ излучения

Параметры порошка UO_2	UO_3 + КГ	UO_3 + АГК	Нормативные требования [15]
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	2.6	2.7	1.8–2.5
Полная удельная поверхность, м ² /г	3.2	2.1	2.0–3.5
Массовая доля влаги, мас%	<0.1	<0.1	Не более 0.4

феры. Это позволяет осуществить восстановление UO_3 до UO_2 даже без подвода специальной восстановительной атмосферы в одном реакционном сосуде и при температурах, не превышающих $500^\circ C$. При этом физические свойства порошка UO_2 соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к порошкам для последующего изготовления топливных таблеток.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00326 а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haas P.P., Arthur R.D.* Development of Thermal Denitration to Prepare Uranium Oxide and Mixed Oxide for Nuclear Fuel Fabrication: ORNL-5735. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1981. P. 64.
2. *Kitts F.G.* Pilot-Scale Demonstration of Modified Direct Denitration Process to Prepare Uranium Oxide for Fuel Fabrication Evaluation: ORNL/TM-12726. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1994. P. 107.
3. *Диденко А.Н., Дмитриев М.С., Коляскин А.Д., Пименов Ю. В.* // Изв. АН. Энергетика. 2008. № 2. С. 55–63.
4. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д. и др.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 509–512.
5. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Перевалов С.А. и др.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 215–217.
6. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д. и др.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 112–114.
7. *Myasogedov V.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13.
8. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 3–6.
9. *Громов Б.В.* Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978.
10. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977.
11. *Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина.* Л.: Химия, 1984. С. 356–357.
12. ОИ 001.350-2004. Порошки оксидов урана. Методика испытаний для определения насыпной плотности с использованием утряски.
13. *Kurzer F., Wilkinson M.* // *Chem. Rev.* 1970. Vol. 70. P. 111–149.
14. *Бочаров А.С.* Оптимизация технологии топливных таблеток из диоксида урана для обеспечения стабильности их качества в условиях массового производства: Дис. к.т.н. М., 2005. 153с.
15. ТУ 95414-2005: Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%.