РАДИОХИМИЯ, 2024, том 66, № 1, с. 3–8

УДК 546.791+546.799.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ОКСИДОВ УРАН-ПЛУТОНИЯ ИЗ АММОНИЙ-УРАНИЛ-ПЛУТОНИЛКАРБОНАТА В ЛАБОРАТОРНОЙ СВЧ-УСТАНОВКЕ

© 2024 г. О. С. Дмитриева[а, *], М. Г. Дмитриев[а], А. Ю. Шадрин[б, **], Д. А. Капралов[а], А. С. Корнилов[а], А. А. Пылаева[а], О. Н. Никитин[а]

[а] *Научно-исследовательский институт атомных реакторов, 433510, Ульяновская обл., г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9*

[б] *Частное учреждение «Наука и инновации», 115035, Москва, Кадашевская наб., д. 32/2, стр. 1*

*e-mail: *osdmitrieva@niiar.ru, **ashadrin9@yandex.ru*

Получена 06.06.2023, после доработки 01.12.2023, принята к публикации 07.12.2023

Предложен и на лабораторном уровне опробован метод получения порошка твердого раствора оксидов урана — плутония (содержание плутония — 38%) из пульпы AUPuC-процесса (Ammonium Uranyl — Plutonyl Carbonate) с использованием СВЧ-излучения в восстановительной и воздушной средах. Для проведения исследований предварительно была подготовлена пульпа, полученная методом соосаждения урана и плутония из их нитратного раствора (имитирующего раствор-реэкстракт). Процесс состоит из трех основных стадий: окисления Pu(IV) до Pu(VI), осаждения и конверсии полученной пульпы в лабораторной СВЧ-установке. По данным рентгенофазового анализа, порошок, полученный в восстановительной атмосфере, является твердым кубическим раствором $(U_xPu_{1-x})O_2$. Порошок, полученный в воздушной атмосфере, является смесью двух оксидов PuO_2 и U_3O_8. Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ порошка, полученного в воздушной атмосфере, показали, что в твердой фазе наблюдается достаточно равномерное распределение U, Pu и O.

Ключевые слова: уран, плутоний, твердый раствор, СВЧ-излучение

DOI: 10.31857/S0033831124010017

Повысить эффективность использования энергии, потенциально содержащейся в добываемом уране, можно за счет переработки ОЯТ и рециклирования делящихся материалов. Кроме того, переработка позволяет уменьшить нарастающие объемы накопленного ОЯТ, затраты на хранение которого непрерывно увеличиваются.

Рециклированный Pu можно использовать в смешанном оксидном U–Pu (МОКС) топливе совместно с природным, обогащенным или обедненным U. В реакторах на быстрых нейтронах обычно используют смесь с массовым содержанием Pu от 15 до 30%, в реакторах на тепловых нейтронах — с массовым содержанием Pu 4–8% [1]. Для реакторной установки многоцелевого быстрого исследовательского реактора (МБИР), создаваемого на площадке НИИАР, предусматривается концепция твэла с сердечником из виброуплотненного полидисперсного гранулята U–Pu оксидного топлива с массовым содержанием Pu, равным 38–39% [2, 3].

Основными методами получения исходных продуктов для производства МОКС-топлива являются: механическое смешивание и совместный размол порошков PuO_2 и UO_2[4], совместное соосаждение из нитратных растворов-реэкстрактов урана и плутония, где в качестве осадителя используют гидроксид аммония, карбонаты и бикарбонаты [1], и пироэлектрохимический процесс получения гранулированного смешанного диоксида (твердого раствора) с последующей виброупаковкой в оболочке твэлов и др. [5]. Смешивание позволяет получить механическую смесь диоксидов U и Pu, однако этот метод имеет один существенный недостаток: при растворении такого топлива в азотной кислоте после облучения большая часть плутония труднорастворима. Совместное соосаждение урана и плутония, где в качестве осадителя используют карбонаты или бикарбонаты, дает возможность получать порошки, обладающие хорошей текучестью, что позволяет прессовать их без предварительной подготовки (без грануляции) [1]. Форма частиц в виде кристаллов приводит к образованию относительно небольшого количества пыли. Растворимость такого топлива в азотной кислоте очень высока и составляет 99.6–99.9% [6].

Существует еще один перспективный метод получения оксидов актинидов — прямая СВЧ-денитрация азотнокислых растворов-реэкстрактов. В работах [7–11] описан процесс СВЧ-денитрации растворов состава U–Ce(Th) (последние имитируют плутоний), позволяющий получать в одну стадию смесь оксидов актинидов, в том числе и их твердые растворы. Однако получаемый продукт требует

проведения измельчения и дополнительного допрокаливания порошка в восстановительной атмосфере для получения диоксидов [12].

Предварительное осаждение карбонатом аммония позволяет не только проводить дополнительную глубокую очистку регенерируемого Pu, но и получать после СВЧ-обработки порошки со стабильными физико-механическими свойствами, не требующие дополнительного прокаливания и измельчения [11]. Кроме того, при массовом содержании Pu свыше 30% образование однофазного твердого раствора затруднено [1]. При изготовлении таблеточного МОКС-топлива очень важно равномерное распределение U и Pu, чего в технологии добиваются механическим смешиванием порошков в смесителях различной конструкции, зачастую совмещая с размолом, так как измельчение способствует лучшему распределению плутония в таблетке [13].

В настоящей работе изучена и подтверждена возможность получения гомогенного твердого раствора состава (U, Pu)O_2 в лабораторной СВЧ-установке из уранил-плутонилкарбоната аммония, полученного соосаждением урана и плутония из их нитратного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление смешанного $(NH_4)_4[(U,Pu)O_2(CO_3)_3]$

Для проведения исследований были приготовлены два раствора $UO_2(NO_3)_2$ концентрацией 108 г/л и объемом 46 мл, к каждому из которых добавили раствор $PuO_2(NO_3)_2$ до соотношения U к Pu 62 : 38 мас%. Для окисления Pu(IV) до Pu(VI) растворы упаривали до влажных солей, вносили 100 мл 15 М HNO_3 двумя порциями, каждый раз выдерживая плав в течение 2 ч. Затем охлаждали плав до комнатной температуры, добавляли 200 мл 4 М $(NH_4)_2CO_3$ и получали осадок уранил-плутонилтрикарбоната аммония. Систему выдерживали в течение 2 ч для созревания осадка. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием (фильтр «синяя лента»), высушивали на фильтре и отбирали пробу порошка $(NH_4)_4[(U, Pu)O_2(CO_3)_3]$ для рентгенографического фазового анализа. Полученный осадок разделяли на две части для проведения экспериментов в воздушной и восстановительной средах.

Получение порошка оксида актинидов в воздушной и восстановительной средах

Эксперименты проводили в восстановительной и воздушной средах. Порошок $(NH_4)_4[(U, Pu)O_2(CO_3)_3]$ массой 3 г помещали в реакционный двуслойный тигель, состоящий из внутреннего стакана из нержавеющей стали и внешнего — из карбида кремния. Внутренний стакан закрывали крышкой, снабженной патрубками ввода и отвода газов.

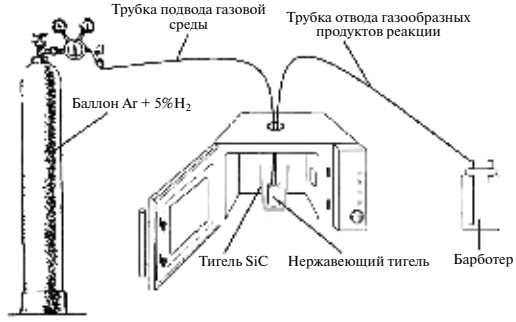


Рис. 1. Лабораторная СВЧ-установка.

Реакционный тигель размещали в рабочем пространстве лабораторной СВЧ-установки (рис. 1), состоящей из бытовой микроволновой печи TOSHIBA MW2-MM24PF (BK) мощностью излучения магнетрона 800 Вт и частотой 2.45 ГГц, оснащенной трубками подвода аргоно-водородной (5%) смеси в реакционную зону тигля и отвода реакционных газов (с холодильником и системой сбора конденсата).

Для получения (U, Pu)O_2 в восстановительной среде внутренний объем тигля, расположенного внутри СВЧ-установки, продувают до начала эксперимента (30 мин) и во время его проведения аргоно-водородной (5%) смесью с расходом 150–300 л/ч. При проведении эксперимента в воздушной атмосфере внутренний объем тигля продувают потоком воздуха в течение всего эксперимента. В обеих средах обработку порошка проводили на мощности 800 Вт в течение 1.5 ч. Для определения температуры во время проведения эксперимента кратковременно отключали магнетрон и проводили измерение между двумя тиглями термопарой хромель–алюмель. Температура процесса составила 600 ± 15°C. Полученный в ходе экспериментов порошок анализировали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили методом фотографической регистрации на установке УРС-2.0 (медное излучение с никелевым фильтром) с использованием рентгеновской камеры РКУ-114М. Интерпретацию фазового состава проводили на основе баз данных JCPDS и PDF-2, а также комплекса программ RENTGEN.

Порошок, полученный в воздушной среде, был исследован методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно-зондового микроанализа (ЕРМА). На подготовленных шлифах изучали микроструктуру материала и распределение химических элементов. Для получения электронно-микроскопических изображений и карт распределения элементов использовали ускоряющее напряжение 30 кВ, глубина области генерации характеристического рентгеновского излучения и диаметр анализируемой области при этом составили около 2 мкм. Изображения получали в основном с помощью отраженных электронов, так как они позволяют выделить фазовый контраст, а также меньше

искажают изображения при работе с образцами малой электропроводности. На изображениях в отраженных электронах фазы с меньшим средним атомным номером выглядят темнее.

Для получения карт распределения элементов использовали M_α-линию урана и K_α-линию кислорода. Для анализа плутония использовали соответствующие L_α-линии, применялся при этом как спектрометр волновой дисперсии, так и спектрометр энергетической дисперсии. На картах распределения элементов более светлым участкам соответствует большее значение массовой доли химического элемента.

Количественные данные в каждой точке исследования нормировались на 100% из-за плохой электропроводимости образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме исходного порошка уранил-плутонилтрикарбоната аммония (рис. 2) присутствуют рефлексы доминирующей фазы со структурой, близкой к моноклинному $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$. Рефлексы полученной фазы смещены в сторону меньших углов относительно рефлексов банковских значений для $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$, следовательно, можно предположить, что основная фаза порошка — смешанный уранил-плутонилтрикарбонат аммония. Предположения сделаны в отсутствие дифракционных данных для уранил-плутонилтрикарбоната аммония. К сожалению, имеющиеся у авторов базы данных не позволяют однозначно трактовать состав полученных соединений.

Рентгенограмма порошка, полученного в воздушной атмосфере (рис. 3) в установке СВЧ-конверсии, показывает четко просматривающуюся флюоритоподобную кубическую фазу, по положению рефлексов совпадающую с PuO_2. Также на рентгенограмме присутствуют слабые рефлексы дополнительной фазы, предположительно относящиеся к орторомбическому U_3O_8. Возможно, в точке проведения исследования интенсивность октаоксида триурана на фоне диоксида плутония мала и U_3O_8 выступает в виде дополнительной фазы. Для определения равномерности распределения будет проведена сканирующая электронная микроскопия.

Порошок, полученный в восстановительной атмосфере, представляет собой твердый кубический раствор $(U_{1-x}Pu_x)O_2$ (рис. 4) с параметром решетки $a = 5.427 \pm 0.005$ Å. Если принять O/(U+Pu) = 2, то параметр решетки, согласно закону Вегарда [14], соответствует составу $(U_{0.4}Pu_{0.6})O_2$. Соотношение урана и плутония может отклоняться от заданного в эксперименте в связи с тем, что принятое допущение O/(U+Pu) = 2 может быть неверным и необходимо дополнительно определить кислородный коэффициент соединения, чтобы точно определить состав твердого раствора. Также можно принять допущение, что полученный порошок представляет собой множество твердых растворов с различным

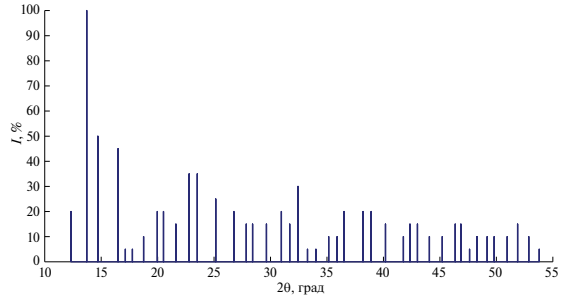


Рис. 2. Рентгенограмма порошка уранил-плутонилтрикарбоната аммония.? — дополнительная фаза, остальные рефлексы принадлежат фазе типа $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$.

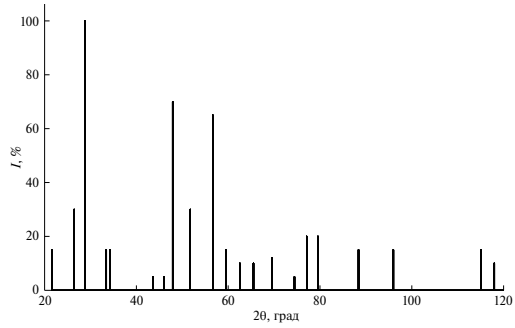


Рис. 3. Рентгенограмма образца, полученного при термическом разложении в воздушной атмосфере.

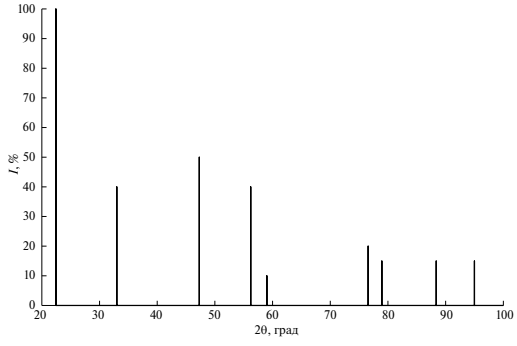


Рис. 4. Рентгенограмма образца, полученного при термическом разложении в восстановительной атмосфере.

содержанием плутония и для проведения РФА была отобрана проба именно с полученным составом. Параметр решетки UO_2 $a = 5.4702$ Å и PuO_2 $a = 5.3978$ Å.

Морфологию и распределение частиц определяли только для порошка, полученного в воздушной среде, так как однозначно не удалось методом рентгенофазового анализа подтвердить равномерность распределения U и Pu.

Для определения морфологии и микроструктуры порошка, полученного в воздушной атмосфере, был подготовлен образец (рис. 5). Фрагменты образца (темного цвета) были пропитаны клеем (область подзарядки) и залиты сплавом Вуда (светло-серого цвета) в металлографической обойме. Практически все фрагменты рыхлые и состоят из мелких частиц.

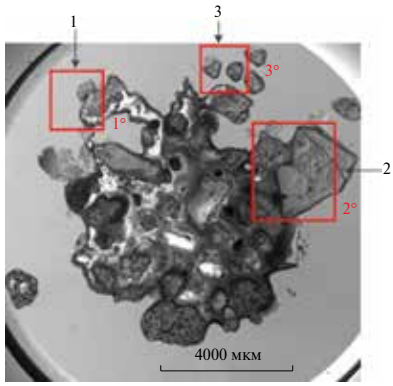


Рис. 5. Изображение макроструктуры образца во вторичных электронах с обозначением мест углубленного изучения.

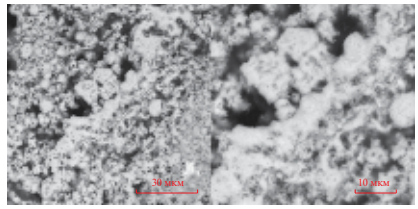
Для исследований были выбраны три фрагмента наиболее плотного вида, менее подверженные подзарядке.

Микроструктура фрагмента 1 в обратно отраженных электронах показана на рис. 6.

На рис. 7 представлены карты распределения элементов во фрагменте 1 образца. В твердой фазе наблюдается вполне равномерное распределение U, Pu и O. Аналогичная картина равномерного распределения U, Pu и O наблюдалась во фрагменте 2 образца. Во фрагменте 3 образца отмечен участок, в котором частицы имеют игольчатую структуру, значительно отличающуюся от всех остальных. На рис. 8 приведены микроструктуры фрагмента 3≈образца в обратно отраженных электронах с различным увеличением. Наиболее вероятно, что это обусловлено либо локальными разогревами на поверхности порошка, либо неполнотой протекания реакции разложения аммоний-уранил-плутонилтрикарбоната. Однако обнаружить углерод в исследованных образцах не удалось; следовательно, для обоснованных выводов недостаточно экспериментальных данных.

Таблица 1. Данные количественного анализа элементного состава фрагментов 1–3 образца (фрагмент *1* — место анализа 1–3, фрагмент *2* — место анализа 4–6, фрагмент *3* — место анализа 7–9)

Место анализа	Массовая доля элемента,%		
	O	U	Pu
1	14.6	36.3	48.9
2	17.3	33.4	49.3
3	15.8	36.7	47.5
4	15.3	41.8	42.8
5	15.3	39.7	44.9
6	14.3	41.6	43.9
7	14.5	42.4	42.8
8	15.2	42.6	42.2
9	13.0	40.0	46.8



(а) (б)

Рис. 6. Изображения микроструктуры фрагмента 1 образца в обратно отраженных электронах: (а), (б) — изображение образца с различным увеличением.

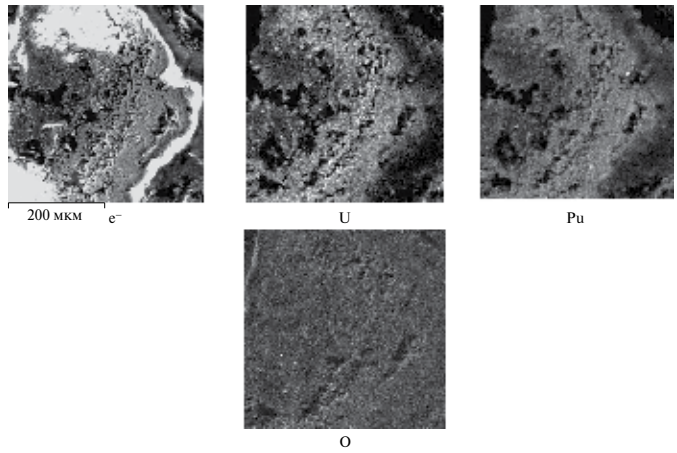
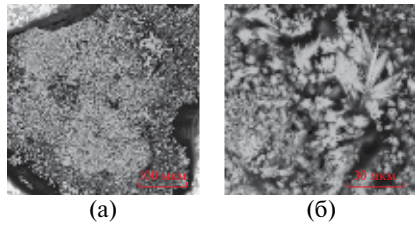


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры фрагмента 1 и карты распределения элементов.



(а) (б)

Рис. 8. Изображения микроструктуры фрагмента 3 образца в обратно отраженных электронах: (а), (б) — изображение образца с различным увеличением.

На рис. 9 представлены карты элементов во фрагменте 3 образца. Состав игольчатой структуры такой же, как и всей остальной основной фазы.

Так как фрагменты образцов достаточно однородны по распределениям элементов, то для количественного анализа данные усредняли по области размером 10 × 10 мкм и измеряли в трех местах каждого фрагмента. Результаты количественного анализа элементного состава в нескольких местах каждого фрагмента приведены в табл. 1. В результате исследования микроструктуры и элементного состава в поперечном сечении образца выявлено, что весь образец состоит из оксидной фазы на основе урана и плутония.

Среднее значение содержания по всем местам анализа образца составило: уран — 39 ± 3%,

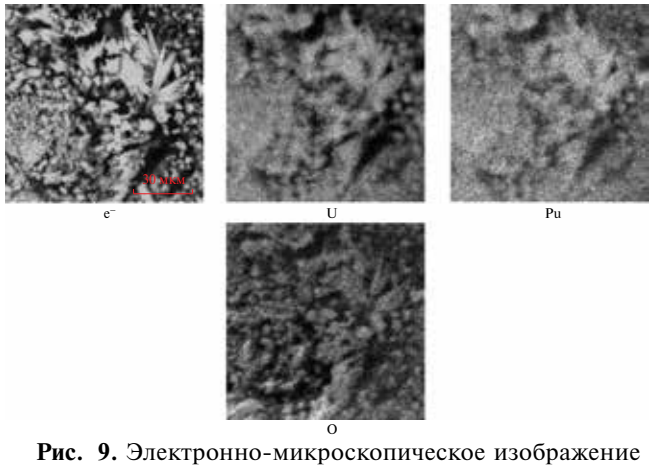


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры фрагмента 3 образца и карты распределения элементов.

плутоний — 46 ± 3%, кислород — 15 ± 1%. Однако метод сканирующей электронной микроскопии применяется в основном для определения морфологии изучаемой поверхности и не стандартизован для определения количественных характеристик порошков. Использование этого метода было необходимо для определения равномерности распределения урана, плутония и кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, направленные на разработку способа получения порошка оксидов актинидов, содержащего равномерно распределенные уран и плутоний. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование твердого раствора (U, Pu) O_2 в восстановительной среде, методом сканирующей электронной микроскопии было определено, что порошку, полученному в воздушной атмосфере, присуще равномерное распределение урана и плутония. Предложенный метод позволит в одну стадию, избегая промежуточных стадий гомогенизации порошков оксидов урана и плутония, получать порошки, пригодные для дальнейшего получения МОКС-топлива. Следовательно, можно говорить о сокращении времени, затрачиваемого на проведение операции по получению порошка оксидов урана и плутония после экстракционной очистки ОЯТ до 4 раз за счет уменьшения времени восстановления актинидов и исключения дополнительных стадий допрокаливания и измельчения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Головнин И.С.* Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 6.
2. *Крюков Ф.Н., Гринь П.И., Ореховский А.С., Сагалов С.С., Ильин П.А., Теплов В.Г., Никитин О.Н., Беляева А.В.,* Гильмутдинов *И.Ф., Кузьмин С.В., Мальцев Ю.Н., Мальцева Е.Б., Соколовский Д.А., Маркелов Д.Е.* // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2019 г.). Димитровград, 2020. С. 123–129.
3. *Гулевич А.В., Маслов П.А., Деменева И.В., Елисеев В.А., Клинов Д.А., Коробейникова Л.В., Малышева И.В.* // Междунар. конф. FR17. Екатеринбург, 2017.
4. *Lerch R.E., Norman R.E.* // Radiochim. Acta. 1984. Vol. 36. P. 75.
5. *Скиба О.В., Кислый В.А., Савочкин Ю.П., Вавилов С.К.* // ОАО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2012. С. 348.
6. *Кравченко Г.А., Рассамагин С.В., Русанов С.В., Косарев И.Ю.* // Исследования наукограда. 2014. № 1(7). С. 60–64.
7. *Dvoeglazov K., Kulyako Y., Vinokurov S., Myasoedov B., Dmitriev M., Ushakov O., Mochalov Y., Shadrin A., Smolkin P.* // Energies. 2022. Vol. 15. N 18. Article 6618 https://doi.org/10.3390/en15186618
8. *Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // Phys. At. Nucl. 2020. Vol. 83. P. 1396–1399.
9. *Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 661–664.
10. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6.
11. *Koizumi M., Ohtsuka K., Isagawa H., Akiyama H., Todokoro A.* // Nucl. Technol. 1983. Vol. 61. P. 55–70.
12. *Дмитриева О.С., Дмитриев М.Г., Двоеглазов К.Н.* // X Рос. конф. с междунар. участием. Санкт-Петербург, 26–30.09.2022. М.: Месол, 2022. С. 269.
13. *Баранов О.Г., Карпенко А.А., Апальков Г. А., Ильиных Ю.С., Никитин С.С., Бычков С.И.* Патент RU2772886 C1. 26.05.2022. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2772886C1_20220526
14. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Определение периода кристаллической решетки и состава химически осажденных пленок твердых растворов замещения. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. С. 14.

PREPARATION OF URANIUM-PLUTONIUM OXIDE SOLID SOLUTION POWDER FROM AMMONIUM URANYL-PLUTONYL CARBONATE IN A LABORATORY MICROWAVE UNIT

O. S. Dmitrieva[a], *, M. G. Dmitriev[a], A. Yu. Shadrin[b], **, D. A. Kapralov[a], A. S. Kornilov[a], A. A. Pylaeva[a], and O. N. Nikitin[a]

[a]Research Institute of Nuclear Reactors, Zapadnoe shosse, 9, Dimitrovgrad, Ulyanovsk oblast, 433510 Russia
[b]Science and Innovations Private Enterprise, Kadashevskaya nab., 32/2, str. 1, Moscow, 115035 Russia
*e-mail: *osdmitrieva@niiar.ru, **ashadrin9@yandex.ru*

Received June 6, 2023; revised December 1, 2023; accepted December 7, 2023

Abstract—The method of obtaining a solid solution powder of uranium-plutonium oxides (with 38% plutonium content) from the AUPuC pulp of the process (ammonium uranyl-plutonyl carbonate) using microwave radiation in reducing and atmospheric environments was proposed and tested at the laboratory level. For research purposes, the pulp obtained by coprecipitation of uranium and plutonium from nitrate solution (stripping product simulator) was prepared in advance. The process consists of three main stages: oxidation of Pu(IV) to Pu(VI), precipitation, and conversion in a laboratory microwave unit. According to the X-ray phase analysis, the powder obtained in a reducing atmosphere is a solid cubic solution $(U_xPu_{1-x})O_2$. The powder obtained in an atmospheric environment is a mixture of two oxides, PuO_2 and U_3O_8. Scanning electron microscopy and electron probe microanalysis of the powder obtained in an atmospheric environment showed a fairly uniform distribution of U, Pu, and O in the solid phase.

Keywords: uranium, plutonium, solid solution, microwave radiation