

Получение порошков оксидов урана денитрацией его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения

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

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

* e-mail: kulyako@geokhi.ru

Получена 18.12.2017, после доработки 02.03.2018, принята к публикации 05.03.2018

УДК 621.039.7

Изучен процесс денитрации азотнокислых растворов урана под воздействием СВЧ излучения в обычной и восстановительной атмосфере как в отсутствие, так и в присутствии в растворах органических восстановителей, содержащих аминогруппы (карбогидразид, ацетогидроксамовая кислота, аминокусная кислота, нитрат гидразина) с получением смеси его оксидов. Определены условия термического превращения полученной смеси оксидов урана в порошки его диоксида под действием СВЧ излучения. Показано, что характеристики порошков UO_2 соответствуют требованиям ТУ 95414–2005, предъявляемым к порошкам керамического сорта.

Ключевые слова: уран, диоксид урана, нитрат уранила, актиниды, органические восстановители с аминогруппами, денитрация, СВЧ излучение, ядерное топливо.

DOI:

Ранее в ГЕОХИ РАН была исследована возможность использования СВЧ излучения для получения оксидов урана из его соединений [1, 2]. Нами было показано, что СВЧ излучение может быть также применено для переработки некондиционных керамических таблеток оксидного уранового топлива [3], и был предложен способ получения порошков оксидов актинидов денитрацией их азотнокислых растворов под воздействием СВЧ излучения [4]. Известно также о зарубежном опыте использования СВЧ излучения в радиохимических исследованиях [5–8].

Указанные исследования могут служить научной основой создания новой энергоэффективной технологии производства оксидного ядерного топлива, основанной на получении порошков UO_2 или смеси диоксидов $(U,Np,Pu)O_2$ керамического качества при восстановительном денитрационном термоллизе азотнокислых растворов актинидов под воздействием СВЧ излучения. Реализация такой технологии позволит существенно сократить число радиационно-опасных стадий растворения, осаждения, переосаждения, сушки и прокаливания соединений актинидов, а также объемы образующихся при производстве ядерного топлива жидких радиоактивных отходов.

В настоящей работе изучена денитрация азотнокислых растворов урана, в том числе содержащих органические восстановители, под воздействием СВЧ излучения и охарактеризованы полученные порошки UO_2 .

Экспериментальная часть

В работе использовали предварительно приготовленные азотнокислые растворы урана, а также два раствора-имитатора реактретов, образу-

ющихся на завершающей стадии экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива, в которых наряду с ураном также присутствуют восстановители: ацетогидроксамовая кислота $CH_3CO\cdot NHOH$ (АГК) с нитратом гидразина $N_2H_5NO_3$ (НГ) (далее – раствор РЭ-1) или карбогидразид $OC(NH\cdot NH_2)_2$ (КГ) с аминокусной кислотой (глицином) NH_2CH_2COOH (далее – раствор РЭ-2). Составы растворов РЭ-1 и РЭ-2 приведены в табл. 1.

Эксперименты по воздействию СВЧ излучения на исследованные растворы проводили на специально созданной установке (рис. 1). Установка включает в себя СВЧ печь 2 с выходной мощностью магнетрона 800 Вт и частотой излучения 2450 МГц (Samsung, MW73VR, Малайзия), систему подачи в кварцевый реакционный сосуд 3 воздуха с помощью воздуходувки или восстановительной газовой смеси Ar с 10 об% H_2 из баллона 1, холодильник 4, сборник конденсата 5 и гидрозатвор 6. При выполнении экспериментов в кварцевую колбу 3 вносили необходимый объем исследуемого раствора и помещали ее в СВЧ печь 2. Колбу закрывали тефлоновой пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых подавали в нее воздух или газовую смесь из баллона 1. В другое отверстие вставляли кварцевую трубку, которую через холодильник 4 соединяли со сборником кон-

Таблица 1. Составы азотнокислых растворов РЭ-1 и РЭ-2, содержащих уран и различные органические восстановители

| Раствор | [HNO ₃], моль/л | Содержание, г/л | | | | |
|---------|-----------------------------|-----------------|----|-----|--------|----|
| | | U | КГ | АГК | глицин | НГ |
| РЭ-1 | 0.60 | 50 | – | 15 | | 40 |
| РЭ-2 | 0.14 | 48 | 36 | – | 36 | – |

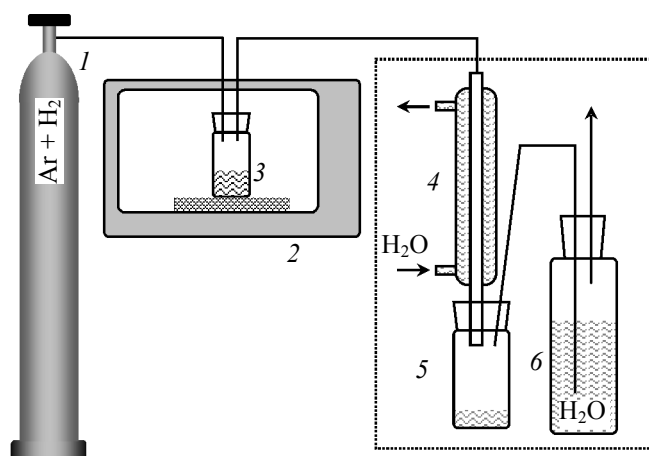


Рис. 1. Схема установки для денитрации азотнокислых растворов урана при воздействии СВЧ излучения. 1 – баллон с газовой смесью Ar + 10 об% H₂, 2 – модернизированная бытовая СВЧ печь (Samsung, 800 Вт, 2450 МГц), 3 – кварцевая колба с раствором UO₂(NO₃)₂·6H₂O, 4 – холодильник, 5 – сборник конденсата, 6 – ловушка-гидрозатвор.

денсата 5, соединенным с системой улавливания оксидов азота 6, состоящей из двух последовательно соединенных ловушек-гидрозатворов с водой. Применение газовой смеси Ar с 10 об% H₂ способствовало не только восстановлению U(VI) до U(IV), но и разложению NO₃⁻ до NO и N₂ с долей азота до 75% [9].

Денитрацию исследуемых азотнокислых растворов U осуществляли в два этапа. На первом этапе концентрировали растворы отгонкой жидкой фазы с денитрационным разложением NO₃⁻-ионов при нагревании с использованием СВЧ излучения в условиях восстановительной атмосферы как в отсутствие, так и в присутствии в растворе восстановителей. При этом контроль за превращениями КГ и АКГ в этом процессе не производили. Жидкую фазу отгоняли до образования промежуточного твердого соединения UO_x при мощности излучения 800 Вт. На втором этапе в восстановительной атмосфере завершали термическое превращение UO_x в порошки UO₂ под действием СВЧ излучения при мощности излучения 180 Вт. Полученные порошки анализировали на фракционный состав с контролем содержания U(IV) и U(VI) в каждой фракции, определяли насыпную плотность (НП), насыпную плотность с утряской (НПУ), а также полную удельную поверхность порошков UO₂ (ПУП).

Общую концентрацию урана в исследуемых растворах определяли методом радиометрии на α-спектрометре Alpha Analyst (Canberra, США). Состояние окисления урана в исследуемых растворах определяли методом спектрофотометрии по полосам поглощения с максимумами при 420 и 628 нм для U(VI) и U(IV) соответственно на спектрофотометре Unicam UV-300 (Unicam Instru-

ments, Великобритания). Для этого пробы полученных порошков как UO_x, так и UO₂ растворяли в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF при нагревании в ультразвуковой ванне Elmasonic S 30 Н при ~80° С. Нулевые значения оптической плотности в области 350 нм указывали на отсутствие в растворе U(VI), а наличие максимума поглощения при 628 нм свидетельствовало о присутствии в растворе U(IV). Содержание U(VI) определяли по разности между общей концентрацией урана в растворе и концентрацией U(IV), рассчитанной по данным спектрофотометрии, в том случае, если присутствовало поглощение при 350 нм, свидетельствующее о наличии в растворе U(VI).

Фракционный состав полученных порошков определяли с использованием ситового анализатора Hsiangtai LS-300 (Тайвань), их насыпную плотность – на приборе Autotap, а удельную поверхность – на установке Quadrasorb SI/Kr.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV (Rigaku, Япония), сопоставляя экспериментальные и эталонные дифрактограммы из базы данных PDF-2 в программном пакете Jade 6.5 (компания MDI).

Гравиметрические измерения выполняли на аналитических весах неавтоматического действия HR-250AZG (A&D, Япония). Кислотность растворов контролировали методами рН-метрии и кислотно-основного титрования. В работе использовали химические реактивы квалификации не ниже х.ч.

Результаты и обсуждение

Установлено, что при денитрации находящихся в кварцевом реакционном сосуде азотнокислых растворов урана, не содержащих восстановителей, при воздействии СВЧ излучения и подаче в сосуд потока воздуха или газовой смеси Ar с 10 об% H₂ происходит интенсивное удаление жидкой фазы с выделением оксидов азота и образование соединения урана в виде темно-оранжевой массы, по-видимому, UO₃. Дальнейшее воздействие СВЧ излучения на это соединение не приводило к его изменениям, как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере. После растворения пробы полученного соединения в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF в спектре поглощения обнаружено только поглощение U(VI) с максимумом при 420 нм (рис. 2). При этом полосы поглощения U(IV) полностью отсутствовали. Кроме того, совпадение результатов гравиметрического анализа с радиометрическим определением содержания урана в растворенной пробе и пересчетом на его триоксид подтвердило вывод о том, что полученное соединение представляет собой UO₃. Таким образом, в процессе СВЧ денитрации азотнокислых

растворов U(VI), не содержащих восстановители, происходит образование $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ с его последующим превращением в UO_3 , не поглощающий СВЧ излучение при комнатной температуре.

Поведение U(VI) в азотнокислых растворах, содержащих восстановители, существенно меняется. При хранении при комнатной температуре на воздухе растворов РЭ-1 и РЭ-2, содержащих различные восстановители (табл. 1), в сосудах со временем происходит постепенное потемнение их внутренней поверхности за счет осаждения на них соединения черного цвета. Как видно из дифрактограммы на рис. 3, собранное со стенок сосуда соединение представляет собой UO_2 (уранинит, карточка 65-0285). Следовательно, в растворах РЭ-1 и РЭ-2 происходит медленное восстановление U(VI) до U(IV), вероятно, образующего мелкие частицы гидратированного диоксида урана $UO_2 \cdot nH_2O$, которые не оседают на дно, а равномерно распределяются на внутренней поверхности сосудов за счет электростатического притяжения. При этом количество урана, выделившегося за 7 мес хранения растворов, составило 12% от его исходной массы в растворе, что соответствует скорости его выделения из растворов 0.06 мас% в сутки. Следует отметить, что в растворе, находящемся в сосуде в равновесии с осевшим на поверхности стенок сосуда соединением, присутствует только U(VI) с характерной для него полосой поглощения при 420 нм. Следы U(IV) с полосой поглощения при 628 нм в растворе отсутствуют.

При нагревании растворов РЭ-1 и РЭ-2, содержащих различные восстановители, под воздействием СВЧ излучения в растворах образуется U(IV) за счет частичного восстановления присутствующего U(VI) (рис. 4). Как видно из рис. 4, восстановление U(VI) до U(IV) происходит в процессе упаривания растворов, содержащих КГ и АГК. По-видимому, по завершении упаривания с образованием конденсированной фазы урана КГ и АГК полностью разрушаются. В порошках оксидов урана, полученных после полного удаления азотнокислого раствора и оксидов азота в результате разложения нитрат-ионов под воздействием СВЧ излучения, определяли содержание U(VI) и U(IV) спектрофотометрическим методом после растворения проб этих порошков в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF. Установлено, что анализируемые образцы содержали смешанные оксиды урана UO_x , в которых содержание U(VI) колеблется от 73 до 84, а U(IV) – от 27 до 16% соответственно. Дальнейшее термическое воздействие СВЧ излучения мощностью 180 Вт на UO_x в атмосфере смеси Ar с 10 об% H_2 приводит к разогреву порошков до температуры $\sim 700^\circ C$ и количественному получению порошка UO_2 , что подтверждается данными спектрофотометрического анализа пробы порошка, растворенной в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF

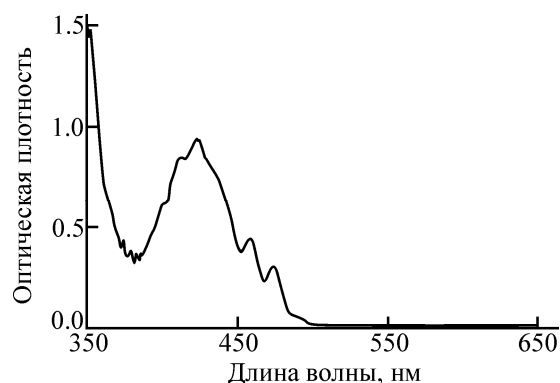


Рис. 2. Спектр светопоглощения раствора, полученного при растворении UO_3 , образовавшегося при термохимической денитрации азотнокислых растворов урана на воздухе при воздействии СВЧ излучения, в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF.

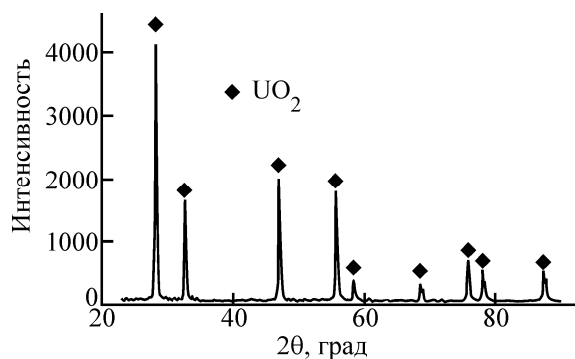


Рис. 3. Дифрактограмма UO_2 , образующегося на стенках сосуда при хранении растворов РЭ-1 и РЭ-2.

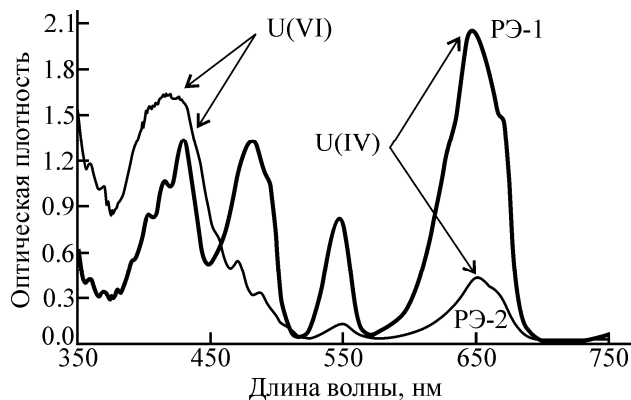


Рис. 4. Спектры светопоглощения концентрированных растворов РЭ-1 и РЭ-2, полученных в процессе их упаривания при воздействии СВЧ излучения (степень концентрирования ~ 15).

(рис. 5). При этом следует отметить, что при воздействии СВЧ излучения на UO_x на воздухе образуется только U_3O_8 .

Таким образом, присутствующие в растворах РЭ-1 и РЭ-2 восстановители инициируют при их денитрации восстановление U(VI) до оксида UO_x , близкого по составу к U_3O_8 , который в отличие от UO_3 способен интенсивно разогреваться при поглощении энергии СВЧ излучения и в восстановительной атмосфере превращаться в UO_2 . При этом ис-

Таблица 2. Характеристики порошков UO_2 , полученных из азотнокислых растворов урана при их термохимической денитрации с использованием СВЧ излучения в атмосфере газовой смеси $Ar + 10 \text{ об\% } H_2$

| Параметр | Найдено | Нормативные требования [10] |
|---|-----------|-----------------------------|
| Насыпная плотность, $г/см^3$ | 2.06–2.10 | 1.8–2.5 |
| Насыпная плотность с утряской, $г/см^3$ | 2.35–2.43 | – |
| Удельная поверхность, $м^2/г$ | 2.15–2.40 | 2.0–3.5 |

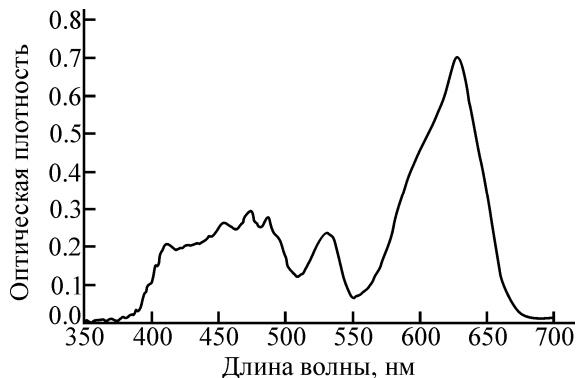


Рис. 5. Спектр светопоглощения раствора, полученного при растворении UO_2 , образовавшегося при термохимической денитрации растворов РЭ-1 под воздействием СВЧ излучения в восстановительной атмосфере, в смеси 4 моль/л HCl и 0.1 моль/л NH_3 .

пользование СВЧ излучения позволяет получать UO_2 непосредственно из его азотнокислых растворов в одностадийном процессе, исключающем образование маточных радиоактивных растворов, требующих специального обращения.

Установлено, что основные физико-химические характеристики порошков UO_2 , полученных из азотнокислых растворов при их термохимической денитрации с использованием СВЧ излучения (табл. 2), соответствуют требованиям к керамическому порошку диоксида урана, используемому в промышленных технологиях изготовления ядерного топлива [10]. При этом также показано, что в полученных порошках содержание $U(IV)$ составляет не менее 99.2%, и не менее 99.6% его частиц имеют размеры от 25 до 400 мкм, что также соответствует требованиям к керамическому UO_2 .

Таким образом, нами разработан новый энергоэффективный способ получения порошка UO_2 керамического качества с использованием СВЧ излучения непосредственно из азотнокислых растворов-реэкстрактов, образующихся при переработке ОЯТ, содержащих уран и различные восстановители. Для обоснования возможности применения такого порошка при производстве ядерного топлива необходимо исследование его прессуемости и спекаемости для получения керамических образцов топлива.

Работа проведена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00326а).

Список литературы

- [1] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 6. С. 509–512.
- [2] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Перевалов С. А. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 3. С. 215–217.
- [3] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 2. С. 112–114.
- [4] Myasoedov B. F., Kalmykov S. N., Kulyako Yu. M., Vinokurov S. E. // Geochem. Int. 2016. Vol. 54, N 13. P. 1157–1168.
- [5] Koizumi M., Ohtsuka K., Isagawa H. et al. // Nucl. Technol. 1983. Vol. 61, N 1. P. 55–70.
- [6] Sato H., Morisue T. Microwave Heating Denitration Apparatus: Report of Rockwell International Corp. Golden, CO (USA), Rocky Flats Plant, Jan. 1983. Цит. по: INIS Atomindex, 14-754294.
- [7] Bao W., Chang V., Guo Z. // At. Energy Sci. Technol. 1995. Vol. 29. P. 268–274.
- [8] Takahashi Y. Patent US 5589140. Dec. 31, 1996.
- [9] Гильбо К. Е. Получение оксидов урана и смешанных оксидов урана и церия методом восстановительной плазмохимической денитрации, их состав и свойства: Дис. ... к.х.н. СПб: Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 2001.
- [10] ТУ 95 414-2005: Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%. Технические условия.