

УДК 621.039.59+ 621.385.69

DOI: 10.17223/00213411/64/2-2/125

А.О. УШАКОВ, О.А. ОЖЕРЕЛЬЕВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОКСИДЫ УРАНА В ВОЗДУШНОЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРАХ

Проведены исследования по влиянию СВЧ-излучения на оксиды урана типа  $\text{UO}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Исследования проводились в атмосфере воздуха и в среде аргоно-водородной смеси. Для проведения исследований использовалась специальная модернизированная лабораторная СВЧ-печь. В ходе исследований были выявлены температурные зависимости разогрева исходных веществ под действием СВЧ-излучения, а также описаны результаты наблюдений за процессом СВЧ-нагрева оксидов урана в течение различных промежутков времени. Для наглядного отображения результатов проведенных исследований построены графики зависимости изменений температуры от времени и приведены рентгенограммы, полученные на дифрактометре «ДРОН-3». Результаты проведенных исследований подтверждают, что метод СВЧ-нагрева положительно сказывается на скорости разогрева оксидов урана и способствует ускорению химико-физических процессов в ходе термоденитрации. Подтверждена возможность восстановления смеси оксидов урана до диоксида урана в восстановительной атмосфере.

**Ключевые слова:** термоденитрация, СВЧ-излучение, оксиды урана, атмосфера воздуха, атмосфера аргоно-водорода.

### Введение

В последние годы были предприняты заметные усилия к оценке практических возможностей использования нагревания высокочастотным излучением для обработки самых разных материалов, а также поиск технологических решений для повышения эффективности процессов переработки уранил нитрата до оксидов урана требуемой в действующих производствах предприятий ядерного топливного цикла стехиометрии. Несмотря на значительный объем проведенных в этой области исследований [1, 2], большинство разработок, связанных с обработкой высокочастотным излучением различных соединений, в настоящее время все еще находятся на стадии лабораторных испытаний и не имеют промышленного применения в России. Основными причинами этого являются высокая стоимость оборудования и лимитирование используемых для проведения процессов веществ по составу и физико-химическим свойствам.

Метод СВЧ-денитрации имеет ряд преимуществ и особенностей перед другими методами термоденитрации (плазмохимическая, электротермическая и т.д.) азотно-кислых растворов урана.

Целевым и основным продуктом в ходе термоденитрации является триоксид урана ( $\text{UO}_3$ ), который впоследствии прокаливается до образования октаоксида триурана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Необходимо отметить, что при одинаковом исходном сырье и продукте на выходе, по сравнению с иными методами, СВЧ-денитрация имеет определенное отличие, которое проявляется в ходе процесса выпаривания исходного гексагидроксиуранилнитрата ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

При выпаривании жидкой фазы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вместо классической схемы протекания процесса, присущей процессу обычного нагрева и имеющей вид  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , наблюдается преобразование по типу  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ , что оказывает непосредственное влияние на процесс. В качестве основного промежуточного продукта выступает гидроксинитрат уранила. Промежуточным веществом перед стадией получения  $\text{UO}_3$  является не  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ , что подтверждено с помощью термогравиметрического, рентгенофазового анализов, а также методов ИК-спектроскопии и электронной микроскопии [3].

Результаты проведенных анализов свидетельствуют о том, что условия эксперимента оказывают значительное влияние на проведение процесса денитрации. Кроме того, ввиду физических особенностей микроволновая термоденитрация обеспечивает более быстрый разогрев в объеме уранил-нитрата, что положительно сказывается на кинетике процесса.

С технологической точки зрения СВЧ-денитрация имеет ряд особенностей по сравнению, к примеру, с хорошо отработанной технологией химической термоденитрации, которая в данный момент играет основную роль в производстве  $\text{UO}_3$ . Использование СВЧ-нагрева позволяет не просто получать  $\text{UO}_3$ , но обеспечить в одном аппарате последовательное его превращение в  $\text{U}_3\text{O}_8$  [3], а затем провести восстановление до диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ) [4].

Необходимо отметить, что, в отличие от химической термоденитрации, при использовании метода СВЧ-нагрева происходит упрощение общей технологической цепи ввиду отсутствия дополнительных реагентов, участвующих в технологическом процессе, что соответственно влечет за собой и отсутствие каких-либо связанных с ними жидких радиоактивных отходов. Данный факт обуславливает актуальность проведенных исследований, так как порошки диоксида урана можно использовать не только для изготовления топливных таблеток, применяемых в качестве наполнителя в тепловыделяющих сборках, но и для производства гексафторида урана, что в перспективе поможет модернизировать и оптимизировать текущие технологические процессы производства ядерного топлива.

### Экспериментальная часть

В работе исследовано воздействие СВЧ-излучения на оксиды урана с целью установления влияния атмосферной среды на свойства полученных продуктов. Были проведены две серии экспериментов, в каждой из которых осуществлялось три опыта по воздействию СВЧ-излучения на следующие оксиды урана:  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$  с добавлением  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Первая серия экспериментов проводилась в воздушной атмосфере, вторая – в атмосфере аргоно-водородной смеси. Содержание водорода в смеси составляло 5% (в соответствии с ТУ 2114-001-05758954-2014), что было обусловлено критериями по взрыво- и пожаробезопасности проведения процесса, а также расчетами, которые подтвердили достаточность данного количества водорода для процесса восстановления.

Для исследования процесса воздействия СВЧ-излучения на данные оксиды урана была разработана экспериментальная лабораторная установка малой мощности (800 Вт) и имеющая частоту СВЧ-излучения 2.45 ГГц (рис. 1). Эта установка представляла из себя СВЧ-печь с подведенными и подключенными к ней трубками для подачи азотно-кислого раствора урана и аргоно-водородной смеси и соответственно отвода образующихся газов. Время проведения каждого опыта составило 40 минут, масса навески бралась равной 15 г.

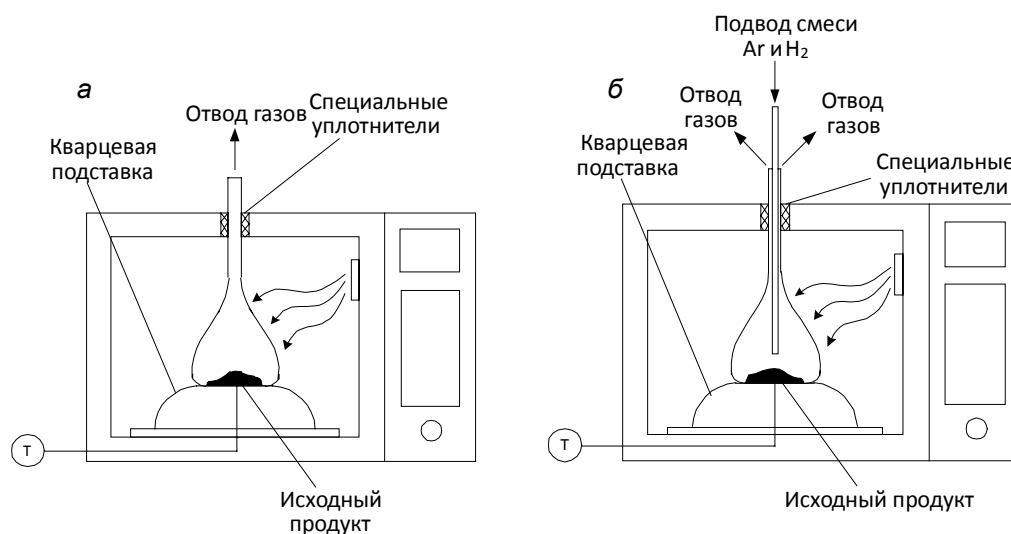


Рис. 1. Схема экспериментальной установки без подвода (а) и с подводом аргоно-водорода (б)

При воздействии СВЧ-излучения на  $\text{UO}_3$  в кварцевой колбе изменений его температуры не наблюдалось, при этом колба также не нагревалась. Измерения температуры порошка и колбы проводили с помощью защищенной термопары. Материал колбы был выбран на основании ее прозрачности к СВЧ-излучению. Таким образом, можно сказать, что поглощение СВЧ-излучения  $\text{UO}_3$  не происходит.

Из результатов эксперимента по воздействию СВЧ-излучения на  $\text{U}_3\text{O}_8$  в воздухе было видно, что происходит разогрев  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Температура разогретого  $\text{U}_3\text{O}_8$  достигла  $751\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом никаких изменений с порошком  $\text{U}_3\text{O}_8$  под воздействием СВЧ-излучения не наблюдалось. Вначале разогрев  $\text{U}_3\text{O}_8$  шел быстро, со скоростью около  $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , далее замедлялся – скорость приняла значения около  $0.08\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Экспериментально было показано, что происходит поглощение СВЧ-излучения  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Для проведения эксперимента по восстановлению  $\text{UO}_3$  до  $\text{UO}_2$  в СВЧ-поле с добавлением  $\text{U}_3\text{O}_8$  в исходный оксид урана использовали навеску смеси порошков  $\text{UO}_3$ ,  $m = 10.0$  г и  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $m = 5.0$  г.

На подставку из кварцевого стекла была установлена кварцевая колба с навесками  $\text{UO}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ . На СВЧ-печи была выставлена максимальная мощность 800 Вт, установлен таймер на 40 мин. Через 10 с после включения СВЧ-нагрева наблюдалось образование красных светящихся вкраплений в реакционной массе. При дальнейшем разогреве реакционной массы красное свечение распространялось по всему ее объему. Достигнутая температура разогрева порошка составила 600–700 °С. Через 40 мин свечение реакционной массы становилось менее интенсивным. После выдержки еще 10 мин, печь отключали. По окончании эксперимента был получен порошок черного цвета с темно оранжевыми вкраплениями.

На рис. 2 представлена рентгеноструктурная диаграмма продукта, полученного после разогрева смеси  $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$  в атмосфере воздуха. Анализ состава и структуры порошка проводили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3». Интерпретация полученных результатов рентгеноструктурного анализа состава пробы проводилась с использованием электронной базы эталонных образцов «Base Diffract» по образцам (PDF-150201) Uranium Oxide  $\text{UO}_3$  и (PDF-241172) Uranium Oxide  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

По результатам эксперимента можно предположить, что при вышезаданных параметрах процесса в составе пробы присутствуют  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_3$ , относительные величины содержания которых оценивались расчетно-экспериментальным способом по отнесению к шкале величин интенсивностей дифракционных максимумов в процентах и составляли 73%  $\text{U}_3\text{O}_8$  и 27%  $\text{UO}_3$ . Данные результаты являются суммирующими для массива полученных экспериментальных данных.

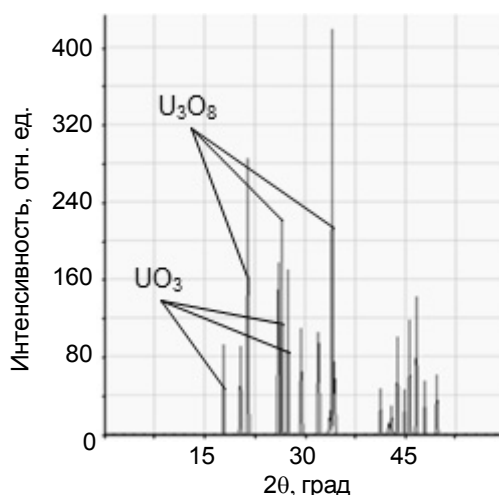


Рис. 2. Рентгеноструктурная диаграмма продукта, полученного после разогрева смеси  $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$  в атмосфере воздуха

Для проведения эксперимента по определению возможности восстановления  $\text{UO}_3$  до  $\text{UO}_2$  аргоно-водородной смесью в СВЧ-поле использовали навеску  $\text{UO}_3$  массой 15.0 г.

На подставку из кварцевого стекла установили кварцевую колбу с навеской  $\text{UO}_3$ . Во внутренний объем колбы подали аргоно-водородную смесь содержанием  $\text{H}_2$  около 5 об. %, с расходом до 0.17 л/с. Визуальных эффектов протекания реакции не наблюдалось. Температура разогретого кварцевого тигля составила 30–40 °С. Проведенный эксперимент подтвердил данные о незначительном поглощении СВЧ-излучения  $\text{UO}_3$ .

Для проведения эксперимента по восстановлению  $\text{U}_3\text{O}_8$  до  $\text{UO}_2$  аргоно-водородной смесью в СВЧ-поле использовались навеска  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $m = 15$  г, аргоно-водородная смесь с 5%-м содержанием  $\text{H}_2$ . В верхней части микроволновой печи через технологическое отверстие были организованы подача и отвод аргоно-водородной смеси. На подставку из кварцевого стекла была установлена кварцевая колба с навеской  $\text{U}_3\text{O}_8$  массой 15 г. Во внутренний объем колбы была подана аргоно-водородная смесь с расходом до 0.17 л/с. Через 30–40 с работы СВЧ-печи в объеме колбы наблюдалось свечение порошка  $\text{U}_3\text{O}_8$  ярко-оранжевым цветом, что свидетельствовало о поглощении энергии излучения порошком и его нагреве. При достижении температуры порошка порядка 900–

1000 °С (ярко-оранжевый цвет свечения) в объеме колбы наблюдалась дугообразная вспышка ярко-белого цвета.

После отключения СВЧ-печи внутренний объем колбы заполнялся аргоно-водородной смесью в течение 20 мин. В выгруженном после эксперимента порошке агломерированных или спеченных гранул не наблюдалось.

Анализ показал, что проба представлена черно-коричневым порошком, на 100% состоящим из  $\text{UO}_2$ . Полученные данные свидетельствовали о полноте протекания реакции восстановления по всему объему навески смеси порошков.

Для проведения эксперимента по восстановлению  $\text{UO}_3$  до  $\text{UO}_2$  аргоно-водородной смесью в СВЧ-поле с добавлением затравки  $\text{U}_3\text{O}_8$  использовали навеску смеси порошков  $\text{UO}_3$ ,  $m = 10.0$  г и  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $m = 5.0$  г.

На подставку из кварцевого стекла установили кварцевую колбу с навесками  $\text{UO}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Во внутренний объем колбы подали аргоно-водородную смесь с расходом до 0.17 л/с. После 50 с работы СВЧ-печи в смеси порошков образовался «центр разогрева», окрашенный в оранжевый цвет (~ 900 °С). Постепенно разогреву подвергся весь объем смеси порошков от центра разогрева к периферии. Над разогретой смесью порошков наблюдались вспышки пламени желто-оранжевого цвета. Отмечались электродуговые вспышки в объеме колбы, что свидетельствовало об ионизации аргона. В момент ионизации молекул аргона реакция горения над смесью порошков прекращалась, свечение смеси порошков тускло. Иногда смесь порошков полностью переставала светиться. В целом, протекание эксперимента можно разделить на следующие стадии:

- разогрев смеси порошков до желтого цвета (около 900 °С);
- возникновение пламени над смесью порошков;
- резкое исчезновение пламени, угасание свечения смеси порошков;
- кратковременная ионизация аргона в объеме колбы.

Об окончании реакции восстановления свидетельствовало длительное (порядка 5 мин) отсутствие пламени над смесью порошков. При этом смесь порошков продолжала светиться оранжевым цветом (800–900 °С). По окончании процесса полученный продукт имел черный цвет с коричневыми вкраплениями. Интерпретация полученных результатов рентгеноструктурного анализа состава данной пробы также проводилась с использованием электронной базы эталонных образцов «Base Diffract» по образцам (PDF-50550) Uranium Oxide  $\text{UO}_2$  Uraninite, syn. и (PDF-40511) Uranium Oxide  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Анализ показал, что проба представлена смесью порошков 80% отн.  $\text{UO}_2$  и 20% отн.  $\text{U}_3\text{O}_8$ . На рис. 3 представлена рентгеноструктурная диаграмма продукта, полученного после разогрева смеси  $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$  в атмосфере аргоно-водорода.

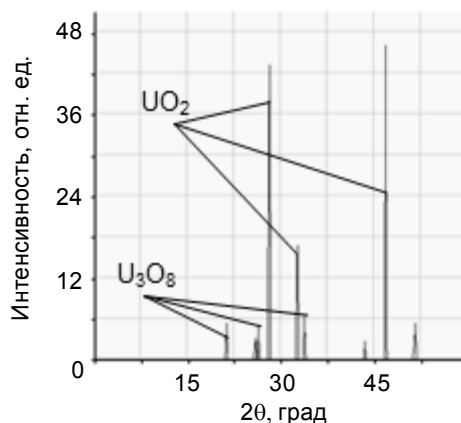


Рис. 3. Рентгеноструктурная диаграмма продукта, полученного после разогрева смеси  $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$  в атмосфере аргоно-водорода

На наш взгляд, наблюдаемые дугообразные вспышки ярко-белого цвета являлись свидетельством резкого температурного скачка, что в восстановительной атмосфере привело к образованию  $\text{UO}_2$ .

Приведены графики зависимости изменения температуры и скорости нагрева исходных продуктов во времени (рис. 4). На рисунках наглядно отображена особенность СВЧ-нагрева, которая выражается в быстром нагреве взятых для исследования образцов. При сравнении всех трех гра-

фигов друг с другом можно сделать вывод, что нагрев триоксида урана на воздухе и в атмосфере аргоно-водорода не является столь же значительным, как в случае с октаоксидом триурана и его смесью с триоксидом урана. Рассматривая рис. 4, а, можно отметить незначительный нагрев триоксида урана в атмосфере воздуха, что подтверждает тезис о прозрачности данного оксида для СВЧ-излучения. При наличии атмосферы аргоно-водорода наблюдается рост температуры, который, однако, вызван не воздействием СВЧ-излучения, а наличием в смеси водорода, выступающего в роли восстановителя и способствующего протеканию химической реакции. Кривые, отображенные на рис. 4, б и в, имеют схожую тенденцию роста температуры во времени. Из обоих рисунков видно, что температура резко возрастает в течение 5 мин воздействия СВЧ-излучения на вещество, а затем ее рост замедляется. Более низкие максимальные достигнутые значения температур на рис. 4, в объясняются наличием примеси триоксида урана, который прозрачен для СВЧ-излучения и затрудняет процесс протекания реакции с октаоксидом триурана. На рис. 4, б и в также можно отметить перепад температур, наблюдаемый на момент времени протекания процесса на 10-й минуте. Данный факт требует дополнительных исследований и может свидетельствовать о структурных преобразованиях участвующих в реакционном процессе веществ.

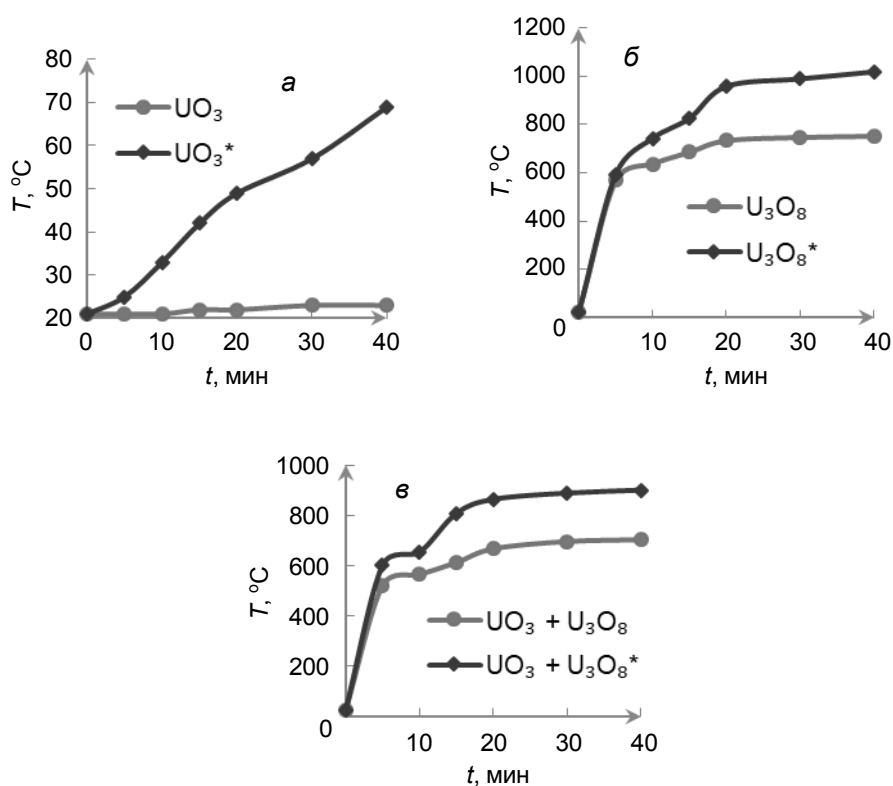


Рис. 4. Изменение температуры во времени в воздушной атмосфере и в атмосфере аргоно-водорода (\*): а –  $\text{UO}_3$ ; б –  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; в – смеси  $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$

#### Выводы по результатам экспериментов

1. Октаоксид триурана СВЧ непрозрачен, при воздействии СВЧ-поля в отсутствие сторонних поглотителей и рассеивателей происходит его нагрев до температуры 600–800 °С в атмосфере воздуха.
2. При нагревании октаоксида триурана в восстановительной атмосфере температура в зоне реакции резко возрастает до 900–1000 °С и октаоксид триурана восстанавливается до диоксида урана.
3. Для поддержания инертно-восстановительной атмосферы в зоне реакции при восстановлении  $\text{U}_3\text{O}_8$  до  $\text{UO}_2$  в СВЧ-поле достаточно подавать аргоно-водородную смесь с содержанием водорода 5%.
4. Триоксид урана слабо поглощает СВЧ-излучение в инертно-восстановительной атмосфере.

### Заключение

В ходе проделанной работы была подтверждена возможность восстановления триоксида урана в восстановительной атмосфере до диоксида урана с использованием добавки октаоксида триурана в исходный триоксид урана. Использование высокочастотного излучения для нагрева вещества и его последующего разложения, в том числе для проведения денитрации азотно-кислого раствора урана, является в настоящее время одним из перспективных направлений в области управления физико-химическими процессами в ядерном топливном цикле.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. – 2017. – Т. 9. – № 5. – С. 425–428.
2. Вуков Yu.V., Rybakov K.I., and Semenov V.E. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34. – P. 55–75.
3. Кулюхин С.А., Каменская А.Н. // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 3. – С. 228–233.
4. Kulyako Yu.M., Trofimov T.I., Perevalov S.A., et al. // Radiochemistry. – 2015. – V. 57. – No. 3. – P. 251–254.

Поступила в редакцию 20.10.2020.

Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

Ушаков Александр Олегович, студент СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: su96.su96.su96@mail.ru;

Ожерельев Олег Александрович, к.т.н., доцент, руководитель Центра карьеры ГК «Росатом» СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: ooasti@mail.ru.

A.O. USHAKOV, O.A. OZHERELYEV

### RESEARCH OF THE EFFECTS OF MICROWAVE RADIATION ON URANIUM OXIDES IN AIR AND REDUCING ATMOSPHERES

Research have been carried out on the effects of microwave radiation on uranium oxides such as  $\text{UO}_3$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$ . The studies were conducted in the atmosphere of the air and in the environment of the argon-hydrogen mixture. A special modernized microwave laboratory furnace was used for the research. The studies revealed temperature dependence of heating of the original substances under the influence of microwave radiation, as well as the results of observations of the process of microwave-heating of uranium oxides over different periods of time. To visually show the results of the research, graphs of temperature dependence on time are constructed and X-rays spectra obtained on the diffractometer «DRON-3» are presented. The results of the research confirm that the microwave-heating method has a positive effect on the rate of heating of uranium oxides and helps to accelerate chemical and physical processes during thermal denitration. Confirmed possibility of restoring uranium oxide mixture to uranium dioxide in the reducing atmosphere.

**Keywords:** thermal denitration, microwave radiation, uranium oxides, air atmosphere, atmosphere of argon-hydrogen.

Seversk Technological Institute National Research Nuclear University «MEPHI», Seversk, Russia

Ushakov Alexander Olegovich, Student STI NRNU «MEPHI», e-mail: su96.su96.su96@mail.ru;

Ozherelyev Oleg Alexandrovich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Career Center of Rosatom State Corporation STI NRNU «MEPHI», e-mail: ooasti@mail.ru.