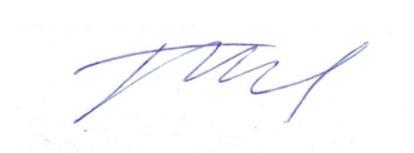


на правах рукописи



Пилюшенко Константин Сергеевич

**Получение оксидного ядерного топлива с использованием
СВЧ-излучения**

1.4.13 — Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Научный руководитель: **Куляко Юрий Михайлович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, лаборатория радиохимии ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты: **Кулюхин Сергей Алексеевич**, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

Сидоренко Георгий Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, отдел ученого секретаря Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится: 13 июля 2023 г в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте http://www.geokhi.ru/Thesis/2023/Кандидатские/Пилюшенко_КС/Диссертация_Пилюшенко_КС.pdf. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Минобрнауки России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю совета по адресу 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, а также на e-mail elena.zakharchenko@gmail.com

Автореферат разослан «____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

 Е.А. Захарченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Ближайшей задачей крупномасштабной ядерной энергетики является обеспечение существенного прироста производства электроэнергии. Это будет достигнуто замыканием ЯТЦ с использованием реакторов на быстрых нейтронах, позволяющих осуществить воспроизводство плутониевого топлива, утилизацию оружейного плутония и дожигание долгоживущих компонентов ВАО перед захоронением. В этой связи, возникает задача разработки энергоэффективного и экономичного метода получения оксидного ядерного топлива, в частности МОКС-топлива.

В настоящее время конечным продуктом переработки урановых руд, как и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), являются растворы нитрата уранила, из которых в дальнейшем выделяют соединения урана (прекурсоры) в основном в виде аммонийуранилтрикарбоната или диураната аммония. Полученные осадки прокаливают в электрических печах сопротивления (ЭПС) в восстановительной атмосфере для получения UO_2 . Недостатки этих процессов состоят в многостадийности, образовании большого количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с десятками мг/л урана и нитрат-ионов и в необходимости значительных энергозатрат.

В то же время в термических процессах синтеза органических соединений, спекания керамики и других химических реакций вместо ЭПС, обеспечивающих конвективный подвод тепла, всё большее применение находит СВЧ-излучение. Оно обладает по сравнению с ЭПС рядом уникальных преимуществ, таких как бесконтактность, быстрота нагрева, селективность нагревания, объемность и однородность нагревания, с значительно меньшим энергопотреблением.

В этой связи, применение СВЧ-излучения для изготовления оксидного топлива, в том числе МОКС-топлива, включая получение оксидов актинидов из их растворов или твёрдых соединений нитратов с исключением образования ЖРО и одновременным разрушением нитрат-ионов и последующее спекание топливных таблеток, становится экологически и экономически целесообразной и важной задачей.

Цель работы состояла в разработке научных основ новых методов получения порошков диоксида урана керамического качества с использованием СВЧ-излучения, а также спекания топливных таблеток оксидного ядерного топлива. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- изучить процесс денитрации азотнокислых растворов урана под действием СВЧ-излучения, в том числе в присутствии органических восстановителей и исследовать возможность получения твердых растворов - имитаторов смешанного топлива;
- разработать метод получения порошка диоксида урана из его триоксида в присутствии органических восстановителей с использованием СВЧ-излучения;

- определить оптимальные условия СВЧ-спекания топливных таблеток оксидного ядерного топлива.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что порошки UO_2 керамического качества могут быть получены в одну стадию из азотнокислых растворов U в восстановительной атмосфере или в присутствии восстановителей с использованием СВЧ-излучения;
2. Разработаны научные основы метода получения твердых растворов UO_2 с Th (имитатор Pu) и Ce (имитатор Am) с использованием СВЧ излучения;
3. Разработан новый метод получения порошка UO_2 из UO_3 с использованием СВЧ-излучения в присутствии ацетогидроксамовой кислоты и карбогидразида;
4. Определены условия прямого СВЧ-спекания топливных таблеток, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к керамическому ядерному топливу (по плотности, пористости, кислородному коэффициенту, доспекаемости).

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых сведений о процессах, происходящих при воздействии СВЧ-излучения на соединения U. Полученные экспериментальные результаты представляют научную основу для создания инновационной энергоэффективной технологии производства оксидного ядерного топлива и могут быть использованы на радиохимических предприятиях России.

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Условия получения UO_2 керамического качества с удельной поверхностью не менее $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью с утряской не менее $1,8 \text{ г}/\text{см}^3$ из его азотнокислых растворов, содержащих не менее $400 \text{ г}/\text{л}$ урана, в отсутствие органических восстановителей.
- 2. Процесс СВЧ-денитрации растворов, содержащих около $50 \text{ г}/\text{л}$ урана и органические восстановители (ацетогидроксамовую кислоту, карбогидразид, глицин) и нитрат гидразина, проходит в одну стадию с получением керамических порошков UO_2 .
- 3. Метод получения UO_2 из UO_3 с использованием СВЧ-излучения в присутствии ацетогидроксамовой кислоты и карбогидразида.
- 4. Условия СВЧ-спекания топливных таблеток со средней плотностью $10,42 \text{ г}/\text{см}^3$ и пористостью не более $0,4 \text{ об.}\%$.

Личный вклад автора диссертационной работы состоит в формулировке целей исследования, планировании экспериментальных задач, их непосредственного выполнения, обработке и анализе полученных данных, обобщении результатов и формулировании выводов. Написание и подготовка публикаций.

Степень достоверности диссертационной работы обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов

анализа веществ и материалов, в том числе альфа-спектрометрия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, термогравиметрия, а также высокой сходимостью результатов параллельных исследований.

Апробация результатов. Основные результаты, полученные при подготовке диссертации, докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях:

IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»; XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»; V Всероссийский симпозиум разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии (2018); VII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (2017); VIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (2018); VIII научная конференция молодых ученых “Инновации в химии: достижения и перспективы” (2017); Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа. НИЦ “Курчатовский институт” (2017), X Российская конференция “Радиохимия-2022” (2022).

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ и 8 тезисов докладов на конференциях, в том числе 7 статей в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 122 страницах печатного текста и состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 136 наименований. Работа содержит 24 таблицы и 36 рисунков.

Основное содержание работы

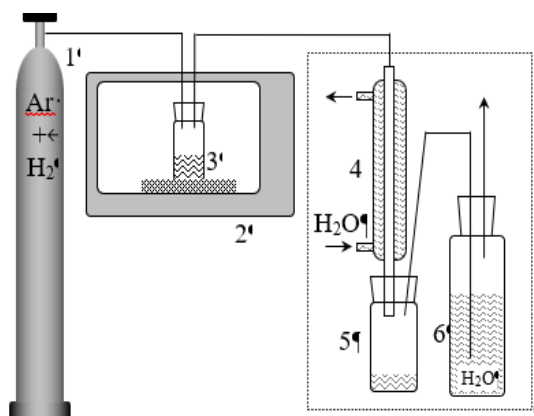
Во введении обоснована актуальность работы по применению СВЧ–излучения для производства керамического оксидного ядерного топлива, обоснована новизна, сформулированы задачи и основные защищаемые положения, отмечена практическая и теоретическая значимость, представлена апробация работы, ее структура и объем.

В главе 1 (Литературный обзор) кратко рассмотрена регенерационная переработка ОЯТ в экстракционном PUREX–процессе с получением очищенных от продуктов деления азотнокислых растворов U и Pu, из которых актиниды осаждают в виде соединений–прекурсоров и после их термического денитрационного разложения в ЭПС в восстановительной атмосфере получают порошки UO_2 или смешанные диоксиды $U(Pu)O_2$. Этот способ получения целевых продуктов имеет такие недостатки, как многостадийность, длительность процессов термического разложения прекурсоров в ЭПС с высоким энергопотреблением и образование маточных радиоактивных растворов-отходов. Разрабатываемые в последнее время методы прямой денитрации растворов U или U с Pu для получения UO_2 или

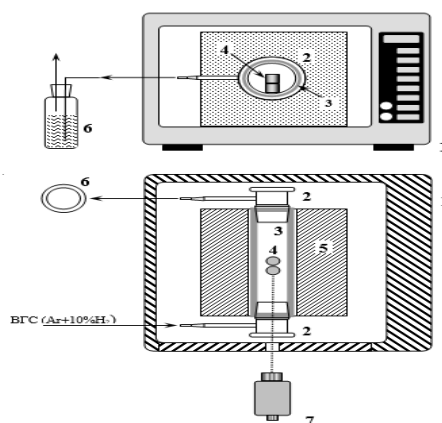
$U(Pu)O_2$, более предпочтительны по сравнению с осадительными технологиями, так как исключают многостадийность и образование радиоактивных растворов отходов. Однако, полученные продукты требуют дальнейшей термической обработки в ЭПС с высоким расходом электроэнергии. Те же негативные факторы присущи и традиционному промышленному способу производства керамических таблеток спеканием прессованных порошков UO_2 или $U(Pu)O_2$ в громоздких ЭПС с большими затратами электроэнергии. Указанные недостатки обуславливают актуальность поиска новых энергоэффективных технологий, способных устранять перечисленные выше недостатки. К таким альтернативным способам относится применение СВЧ-излучения, которое весьма эффективно при проведении многих физико-химических процессов, благодаря ряду его уникальных свойств. Особый интерес вызывает применение СВЧ-излучения в процессах получения порошка UO_2 и смешанных оксидов U с другими актинидами, а также при спекании топливных таблеток оксидного ядерного топлива. Однако, опубликованные в литературе сведения о применении СВЧ-излучения в радиохимических технологиях довольно ограничены.

На основании проведенного литературного обзора сформулированы актуальные задачи диссертационной работы по детальному исследованию применения СВЧ-излучения для получения диоксида урана из его нитратных растворов и прекурсоров и производства керамических таблеток оксидного ядерного топлива.

В главе 2 (Экспериментальная часть) приведены сведения об использованных в работе веществах и реактивах, описаны установки для термической СВЧ-денитрации азотнокислых растворов, а также лабораторная и опытная СВЧ-установки для спекания прессованных таблеток из порошков UO_2 в керамические таблетки (рис. 1 а-г).



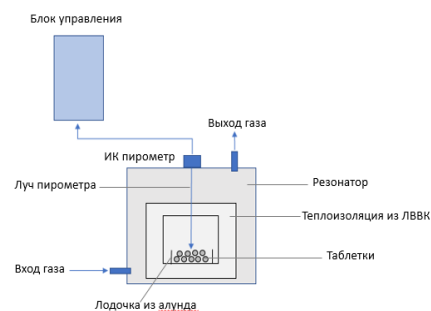
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1. Схемы установок, применяемых в работе

а) Схема СВЧ-установки для денитрационного получения UO_2 из азотнокислых растворов U или твердофазным восстановлением UO_3 (1 – баллон с газовой смесью Ar и 10 об.% H_2 ; 2 – СВЧ-печь (Samsung, 800 Вт, 2450 МГц); 3 – кварцевый реакционный сосуд с исследуемыми веществами; 4 – холодильник; 5 – сборник конденсата; 6 – ловушка-гидрозатвор)

б) Схема лабораторной СВЧ-установки для спекания прессованных таблеток UO_2 в керамический материал (1 – СВЧ-печь (KOCATEQ MWO2100/34 E мощностью до 2,1 кВт и частотой 2,45 ГГц с двумя диссекторами); 2 – пришлифованная кварцевая пробка с патрубком для подачи или отвода ВГС; 3 – алундовая трубка со шлифами 4 – таблетки из UO_2 ; 5 – термозащитный кожух из ЛВБК; 6 – ловушка-гидрозатвор с водой; 7 – визуальный пирометр)

в) и г) Фотография и Схема опытной СВЧ-установка для спекания прессованных таблеток UO_2 на производственной площадке АО «МСЗ» (г. Электросталь)

Термохимическую СВЧ-денитрацию азотнокислых растворов (рис. 1а) начинали с отгонки жидкой фазы, длительность которой зависела от объема раствора и мощности подаваемого СВЧ-излучения. После отгонки жидкой фазы происходило разложение нитратных соединений с выделением оксидов азота. Полученное соединение перемешивали в реакционной колбе и продолжали СВЧ-термолиз с уменьшенной, по мере необходимости, мощностью излучения (но не менее 180 Вт) в восстановительной газовой смеси, для перевода продукта в UO_2 . При твердофазном получении UO_2 из UO_3 воздействовали СВЧ-излучением на смеси порошков UO_3 с органическими восстановителями. Контроль температуры в описанных процессах осуществлялся при отключённом магнетроне с помощью термопары, которая опускалась в защитный кварцевый чехол, находящийся в реакционной массе.

Спекание таблеток на лабораторной установке (рис. 1б) проводили, подавая напряжение на магнетрон СВЧ-печи через стабилизатор напряжения и ЛАТР, который позволял регулировать мощность магнетрона и подбирать оптимальный температурно-временной режим при спекании таблеток. Температуру спекаемых таблеток контролировали через прозрачную кварцевую пробку (2) визуальным пирометром «Проминь» (7). В экспериментах температурно-временной режим спекания таблеток в атмосфере ВГС подбирали, варьируя скорости их нагревания до выбранной

максимальной температуры, время выдержки таблеток при этой температуре и скорости остывания спечённых таблеток. Критерием выбора оптимального режима являлась плотность спечённых таблеток, которая должна быть $\geq 10,4$ г/см³.

Определённый в лабораторных условиях температурно-временной режим СВЧ–спекания таблеток в керамический материал был апробирован в экспериментах с порошком UO_2 , применяемым в заводской технологии на АО «МСЗ» (г. Электросталь). Эксперимент проводили на территории этого предприятия с использованием опытной СВЧ–установки, представленной на рис. 1 (в,г).

Массовую долю U и, соответственно, полноту его восстановления до U(IV) в полученных образцах порошка определяли комбинацией методов спектрофотометрии, радиометрии, термогравиметрического (ТГ) анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия), а также порошковой рентгеновской дифрактометрии. Гранулометрический состав порошков исследовали на виброситовом анализаторе Hsiangtai LS-300 (Тайвань) при частоте вращения двигателя установки 3000 об/мин в течение 15 мин. Удельную поверхность порошка определяли при использовании установки Quadrasorb SI/Kr, насыпную плотность с утряской - на устройстве Autotap. Содержание влаги в порошке оценивали по данным ТГ/ДСК с масс-спектрометрией газовой фазы. Плотность полученных спеченных таблеток рассчитывали методом гидростатического взвешивания на аналитических весах HR-250AZG с приспособлением Sartorius YDK-01. Образцы спечённых таблеток, полученных на АО «МСЗ», анализировали в ЦЗЛ по методикам предприятия. Исследования включали изучение микроструктуры таблеток с помощью инвертированного металлографического микроскопа Olympus GX51. Кислородный коэффициент определяли измерением содержания U(VI) полярографическим методом. Определение содержания водорода проводилось путём нагрева таблетки до 1800 °С в анализаторе водорода LECO RHTM-602. Доспекаемость таблеток оценивали по изменению плотности при выдержке при 1720 °С в течение 24 ч в аргон-водородной среде.

В главе 3 приводятся результаты изучения процессов СВЧ–денитрации азотнокислых растворов нитрата уранила различного состава.

СВЧ–денитрация азотнокислых растворов с разным содержанием U в воздушной и восстановительной атмосфере

СВЧ–денитрация азотнокислых растворов с концентрацией урана от 50 до 400 г/л в атмосфере воздуха приводила к получению в реакционном сосуде твёрдых соединений урана. Отгоняемая жидкая фаза с оксидами азота улавливалась в сборнике конденсата, который не содержал следов урана. При термолизе растворов с содержанием урана менее 400 г/л образующиеся соединения разогревались под действием СВЧ излучения до температуры 300–400 °С, конечные продукты денитрации, согласно работ С.А. Кулюхина и

др., состояли из $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ и UO_3 , количественное соотношение которых в смеси зависело от начального содержания урана в растворах и при дальнейшем воздействии СВЧ–излучения как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере не изменяли состава, так как были индифферентны к поглощению энергии СВЧ–излучения.

В случае растворов с содержанием урана не менее 400 г/л аккумулированной тепловой энергии хватало, чтобы температура в продукте достигала 600-700 °С. В результате завершался термолиз остатков $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ с образованием UO_3 , от молекул которого при 420 °С отщеплялся кислород с получением U_3O_8 , который, поглощая энергию СВЧ–излучения, способствовал дальнейшему разогреву массы вещества в реакционной зоне и превращению всего UO_3 в порошок U_3O_8 . В результате конечным продуктом при СВЧ–денитрации раствора с содержанием урана 400 г/л в условиях атмосферы воздуха являлся U_3O_8 . Если в объём реакционного сосуда с образовавшимся U_3O_8 подавалась восстановительная газовая смесь $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$, то конечным продуктом был порошок UO_2 , физико-химические свойства которого (табл. 1), соответствовали требованиям, предъявляемых к материалу, пригодному для изготовления керамического ядерного топлива.

Таблица 1. Физико-химические параметры порошка, полученного СВЧ–денитрацией азотнокислых растворов с содержанием урана 400 г/л в атмосфере ВГС

Параметры	Определенные значения	Нормативные требования ТУ 95 414–2005.
Массовая доля U(IV) в порошке (полнота восстановления урана), %	88.1 (99.6)	Не менее 87.4
Удельная поверхность, м ² /г	2.7	2.0–3.5
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	2.4	1.8–2.5
Массовая доля влаги, %	~0.1	Не более 0.4

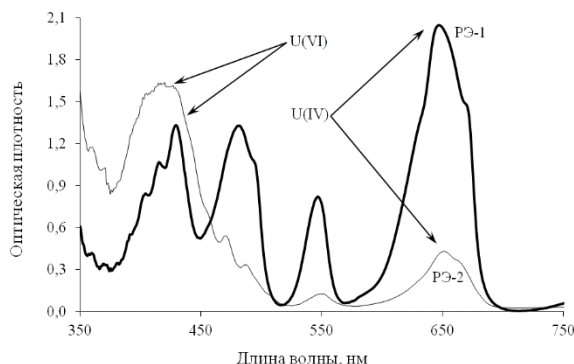
СВЧ–денитрация растворов нитрата уранила, содержащих органические восстановители

В настоящее время совершенствуется технология переработки ОЯТ, и для заключительной стадии PUREX-процесса предложено реэкстракционное извлечение U(VI) в сочетании с восстановительной реэкстракцией Pu(IV) и Np(VI) до Pu(III) и Np(V), применяя такие органические восстановители, как ацетгидроксамовая кислота (АГК) CH_3CONHOH с нитратом гидразина (НГ) $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ или карбогидразид (КГ) $\text{OC}(\text{NHNH}_2)_2$ с аминоксусной кислотой (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. При этом актиниды из растворов-реэкстрактов необходимо перевести в форму оксидов для рефабрикации делящихся материалов.

В этой связи исследована возможность применения СВЧ–излучения для термической денитрации на примере модельных растворов-реэкстрактов, составы которых представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав модельных азотнокислых реактратов (РЭ-1 и РЭ-2)

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

**Рисунок 2.** Спектры упаренных от 15 до 2 мл растворов РЭ-1 и РЭ-2 при воздействии СВЧ-излучения.

Процесс термической СВЧ-денитрации 15 мл растворов РЭ-1 и РЭ-2 завершался за 10 мин. В спектрах светопоглощения частично упаренных растворов наблюдалась полоса поглощения при 420 нм, принадлежащая остатку U(VI), и появлялись полосы поглощения U(IV) с максимумами при 480, 550 и 650 нм, (рис. 2). U(IV) образовывался в результате восстановления U(VI) при денитрационном концентрировании растворов РЭ-1 и РЭ-2 в поле СВЧ-излучения.

Образовавшиеся соединения представляли собой смешанные оксиды урана UO_x, в которых содержание U(VI) составляло от 73 до 84%, а U(IV) – от 27 до 16 %. Дальнейшее термическое воздействие СВЧ-излучения мощностью 180 Вт на UO_x приводило к разогреву порошков до ~700 °С и образованию в атмосфере воздуха 100% U₃O₈. В атмосфере ВГС происходило количественное получение порошка UO₂, что было подтверждено спектрофотометрическим анализом пробы порошка, растворенной в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF, и данными рентгенофазового анализа.

В табл. 3 приведены физико-химические характеристики порошка UO₂, полученного СВЧ-денитрацией растворов РЭ-1 и РЭ-2 в атмосфере ВГС.

Таблица 3. Физико-химические параметры порошка UO₂.

Параметры	Определенные значения	Нормативные требования ТУ 95 414–2005.
Массовая доля U(IV) в порошке, %	88.2	Не менее 87.4
Удельная поверхность, м ² /г	2.15–2.40	2.0–3.5
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	2.35–2.43	1.8–2.5
Массовая доля влаги, %	≥0.1	Не более 0.4

Таким образом показано, что использование СВЧ–излучения позволяет получать качественные порошки UO_2 непосредственно из его азотнокислых резкстрактов РЭ-1 и РЭ-2 в одностадийном процессе, исключая образование ЖРО.

Получение смешанных оксидов U и Th (имитатор Pu) из их азотнокислых растворов с применением СВЧ–излучения

Так как планируется резкстрагировать U(VI) из ТБФ совместно с восстановительной резкстракцией Pu(IV) до Pu(III), исследовано применение СВЧ–излучения для термической денитрации модельного азотнокислого раствора U и Th (имитатор Pu) с органическими восстановителями, состав которого показан в табл. 4, с получением оксидных порошков U и Th для изучения их физико-химических свойств.

В его состав было взято количество Th, имитирующего Pu, существенно больше, чем в реальных образцах МОКС-топлив с максимальным содержанием Pu $\leq 30\%$ от количества U, рассчитывая на то, что при этом соотношении актинидов более чётко проявятся свойства Th, и его влияние на физико-химические параметры полученных порошков.

Таблица 4. Состав и концентрации компонентов модельного резкстракта.

Состав и концентрации компонентов					
[U], г/л	[Th], г/л	[HNO ₃], моль/л	[КГ], г/л	[Глицин], г/л	[NH ₄ NO ₃], г/л
50	40	0,5	36	36	4

В результате проведенных исследований по СВЧ–денитрации растворов нитратов U и Th было установлено, что в полученном оксидном порошке Th с U, последний находится в виде 100% диоксида урана, что доказывает приведенный на рис. 3а спектр раствора порошка U-Th в смеси 4 моль/л HCl с 0.1 моль/л HF, в котором полностью отсутствует характерное для шестивалентного урана светопоглощение при 350 нм и имеются только чётко выраженные полосы поглощения U(IV) при 628 нм. Это подтверждает и рентгенограмма полученного порошка смешанного оксида U с Th, на которой присутствуют только рефлексы кубической (флюоритной) структуры диоксида урана (рис. 3–б), практически совпадающие с рефлексами ThO₂, имеющего также флюоритную структуру (рис. 3б).

В процессе съёмки дериватограммы образец смешанного оксида U–Th нагревался до температуры свыше 800 °С в атмосфере воздуха и, как показала его рентгенограмма, в ней отсутствовали характерные рефлексы U₃O₈ и/или UO₃, появление которых можно было бы ожидать в результате окисления кислородом воздуха UO₂ при высокой температуре до оксидов, содержащих U(VI). Следовательно, образование твёрдого раствора U(Th)O₂ стабилизирует кристаллическую решётку UO₂ и препятствует её разрушению даже при воздействии высокой температуры. В табл. 5 приведены физико-химические параметры порошка твёрдого раствора диоксидов U и Th.

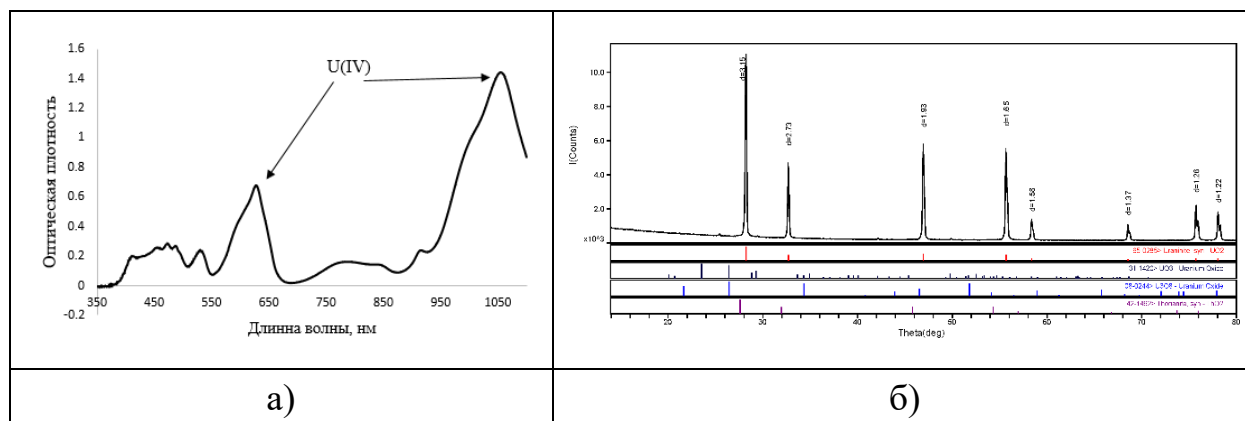


Рисунок 3. Спектр растворенного оксидного порошка U-Th в смеси 4 моль/л HCl с 0,1 моль/л HF (а) и рентгенодифрактограммы порошка диоксида U–Th и различных оксидов урана из картотеки PDF-2 (б)

Таблица 5. Физико-химические параметры порошка, полученного СВЧ–денитрацией азотнокислых растворов U и Th

Параметры	Значения, определенные в данной работе	Нормативные требования ТУ 95 414–2005.
Массовая доля урана (полнота восстановления урана), %	88.1 (99.6)	Не менее 87.4
Удельная поверхность, м ² /г	2.8	2.0–3.5
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	2.0	1.8–2.5
Массовая доля влаги, %	~0.1	Не более 0.4

Таким образом можно утверждать, что образование твёрдого раствора U(Th)O₂ стабилизирует их совместную флюоритную кристаллическую решётку и препятствует её разрушению даже при воздействии высокой температуры. Вероятно, аналогичная картина будет наблюдаться в случае твёрдого раствора диоксида Pu в UO₂.

Получение смешанных оксидов U и Ce (имитатор Am) из их азотнокислых растворов с применением СВЧ–излучения

Am, отделенный от РЗЭ и Cm, может быть трансмутирован в реакторе на быстрых нейтронах в форме твердого раствора AmO₂ в матрице UO₂. Поэтому нами исследован процесс СВЧ–получения такого твердого раствора из их азотнокислого раствора. Поведение Am моделировали на примере Ce, так как при прокаливании соединений Am(III) и Ce(III), за исключением фосфатов, происходит образование их диоксидов.

Исследовали СВЧ–денитрацию растворов с содержанием U 400 г/л, так как было показано ранее, что при этом содержании урана происходит переход U(VI) в U(IV). В одном из растворов концентрация Ce была 12.4 г/л

(3% от количества U, далее раствор Р-1), во втором – 44.4 г/л (10%, далее раствор Р-2). Концентрация HNO_3 – 0.5 моль/л.

Установлено, что за 2 ч СВЧ–денитрации раствора Р-1 при мощности 800 Вт получается порошок $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -1 с содержанием U(IV) не менее 99%, в то время как в случае раствора Р-2 аналогичный по содержанию U(IV) продукт $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -2 образуется за 3 ч. Таким образом скорость восстановления U(VI) до U(IV) в порошках снижается в зависимости от содержания Ce в исследуемом образце. Скорость восстановления U существенно падала при понижении мощности СВЧ-излучения. Например, время количественного восстановления U в порошке $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -2 при мощности 450 и 180 Вт составляло 4.5 и 6 ч соответственно.

Рентгенограммы образцов $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -1 и $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -2 были идентичными и содержали только рефлексы диоксида урана (*уранинит*, карточка 65-0285) (рис. 4).

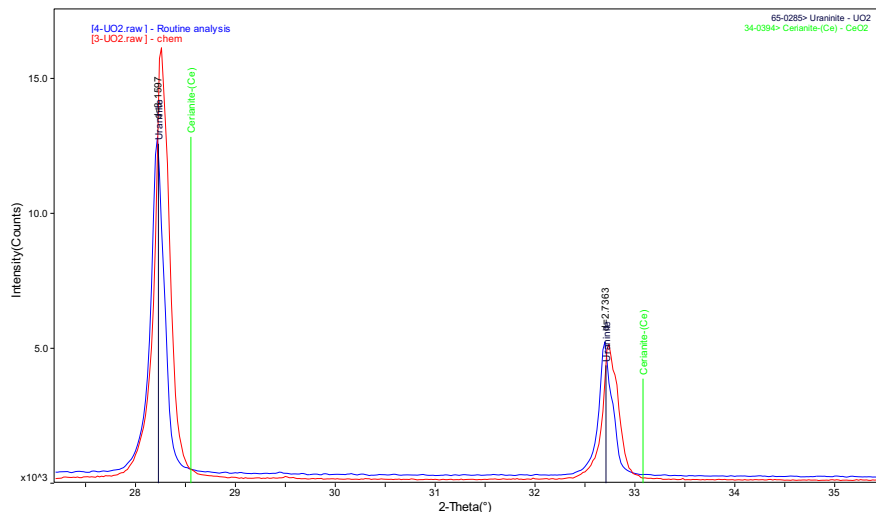


Рисунок 4. Дифрактограмма порошка $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -1 и $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -2.

Это однозначно указывает на образование твердого раствора диоксида церия в диоксиде урана, в котором полностью отсутствуют Ce_2O_3 , UO_3 или U_3O_8 .

Установлено, что удельная поверхность порошков с уменьшением мощности СВЧ-излучения существенно возрастала. Например, удельная поверхность порошка $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ -2 увеличивалась с $\sim 0.3 \text{ м}^2/\text{г}$ при 800 Вт до около $1.0 \text{ м}^2/\text{г}$ при 450 Вт и до $2.2\text{-}2.5 \text{ м}^2/\text{г}$ при 180 Вт. Как показывают данные СЭМ (рис. 5а,б), причины роста удельной поверхности порошков при снижении мощности СВЧ-излучения заключаются в уменьшении среднего размера их кристаллических частиц, а также изменении их морфологии.

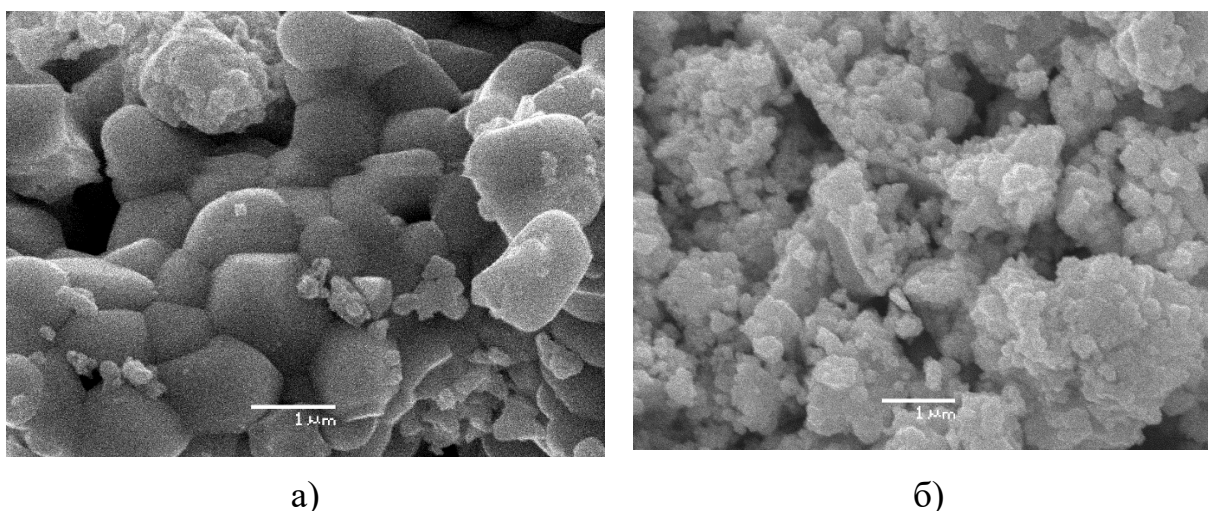


Рисунок 5. Морфология порошков, полученных при мощности магнетрона 800 Вт (а) и 180 Вт (б)

Видно, что порошок $(\text{U,Ce})\text{O}_{2-2}$, полученный при мощности СВЧ-излучения 800 Вт и имеющий низкую удельную поверхность, содержит значительное количество агрегатов, уплотненных за счет сросшихся кристаллов с размером около 1 мкм (рис. 5 а). В то же время частицы порошка $(\text{U,Ce})\text{O}_{2-2}$, полученного при мощности СВЧ-излучения 180 Вт, состоят из кристаллов с размером не более 0.2 мкм (рис. 5 б). При воздействии СВЧ-излучения мощностью 800 Вт температура нагретых порошков превышала 1000 °С, что значительно выше рекомендуемой температуры для изготовления UO_2 керамического качества (около 700 °С). Это приводило к образованию крупных агрегатов из сросшихся кристаллов с размером около 1 мкм (рис. 5 а). Поэтому следует избегать перекаливания порошков смешанных диоксидов и получать их при мощности СВЧ-излучения 180 Вт, что снизит содержание крупных фракций и увеличит массу более мелких фракций в гранулометрическом составе порошка $(\text{U,Ce})\text{O}_{2-2}$ (табл. 6). Из приведенных в табл. 6 данных видно, что при мощности СВЧ-излучения 180 Вт около половины порошка (46,7%) состоит из частиц с размером 25-50 мкм, по сравнению с образцом, полученным при мощности 800 Вт, в котором содержание этой фракции 7,1%.

Таблица 6. Гранулометрический состав измельчённых порошков образцов $(\text{U,Ce})\text{O}_{2-2}$, полученных при воздействии СВЧ-излучения мощностью 800 и 180 Вт

Размеры фракций, мкм	Доля фракции в порошках, масс. %	
	800 Вт	180 Вт
$x > 400$	0,2	0
$125 < x < 400$	53,4	32,8
$50 < x < 125$	39,4	20,0
$25 < x < 50$	7,1	46,7
$x < 25$	-	0,5

Физические характеристики порошков $(U,Ce)O_{2-1}$ и $(U,Ce)O_{2-2}$, полученных СВЧ–денитрацией из их азотнокислых растворов при мощности излучения 180 Вт, приведенные в табл. 7, оказываются практически одинаковыми.

Таблица 7. Физические характеристики порошков $(U,Ce)O_{2-1}$ и $(U,Ce)O_{2-2}$, полученных при воздействии СВЧ излучения мощностью 180 Вт

Характеристики	$(U,Ce)O_{2-1}$	$(U,Ce)O_{2-2}$
Насыпная плотность, г/см ³	1,98 - 2,01	1,90 - 1,95
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	2,35 - 2,50	2,30 - 2,36
Полная удельная поверхность, м ² /г	2,18 - 2,50	2,13 - 2,30

Таким образом, на примере 2-х модельных азотнокислых растворов U и Ce, в которых Ce моделировал поведение Am, показано, что СВЧ–денитрацией растворов с содержанием U и HNO₃ 400 г/л и 0.5 моль/л соответственно и Ce до 10 масс.% можно получать порошки твердых растворов их диоксидов, физико-химические свойства которых соответствуют нормативным требованиям к порошку керамического качества для изготовления ядерного топлива.

В главе 4 приводятся результаты исследования применения СВЧ–излучения в процессе твердофазного восстановления UO₃ (как одного из продуктов переработки урановых руд) до UO₂ в присутствии КГ и АГК.

Предварительно показано, что порошок UO₃, слабо поглощая энергию СВЧ-излучения (рис. 6, кривая 1), медленно разогревается, достигая за 65 мин температуры 162 °С. Карбогидразид (КГ) под действием СВЧ-излучения разлагается ($T_{\text{разл.}} = 154$ °С) с выделением газообразных продуктов: N₂, N₂H₄(гидразин) и CO₂. Порошок ацетгидроксамовой кислоты (АГК) поглощает СВЧ-излучение более интенсивно, чем КГ, и уже через 1 мин масса АГК разогревается до температуры его плавления (90 °С) и через 40 мин – до температуры разложения (250 °С), которое сопровождается, как и в случае КГ, газовой выделением (СО и СН₃ННОН). В обоих случаях образующиеся продукты разложения, переходящие в газовую фазу, вытесняют воздух из объема реактора и обеспечивают восстановительную атмосферу.

Поглощая энергию СВЧ-излучения смесь UO₃ с КГ через 1 мин после включения СВЧ-установки нагревается до 120 °С, однако в течение следующих 15 мин температура не растет (рис. 6, кривая 2). Затем, вследствие частичного восстановления UO₃ до UO₂, полученный UO₂, поглощая энергию излучения, через 15 мин разогревает смесь до ~460 °С, которая поддерживается на этом уровне в течение последующих 100 мин.

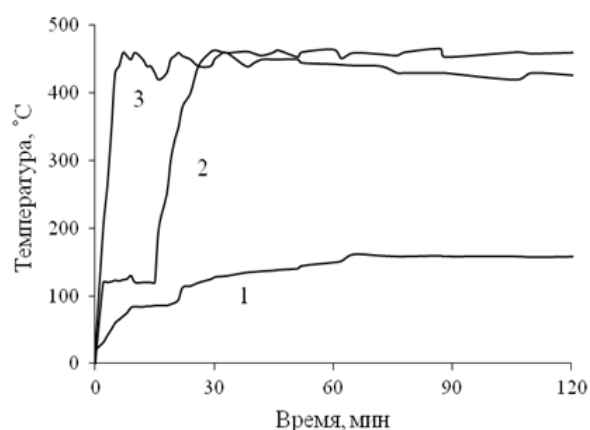


Рисунок 6. Зависимость температуры UO_3 (кривая 1), а также смесей UO_3 с КГ (кривая 2) и с АКГ (кривая 3) от времени воздействия СВЧ-излучения

В табл. 8 показано влияние мольного отношения органических реагентов смесей с UO_3 на состав оксидного продукта.

Таблица 8. Влияние мольного отношения органических реагентов к UO_3 на состав образующегося оксидного продукта

Реагент	Мольное отношение уран : реагент	Продукт реактора воздухом	Содержание U(IV) в полученном оксиде, %	Состав полученного оксида урана
КГ	1 : 1	Нет	34±2	U_3O_8
	1 : 1,5	Нет	98±1	UO_2
	1 : 1,5	Да	35±2	U_3O_8
АГК	1 : 1	Нет	33±2	U_3O_8
	1 : 1,5	Нет	98±1	UO_2
	1 : 1,5	Да	33±2	U_3O_8

Установлено, что при воздействии СВЧ-излучения на смеси UO_3 с КГ или АКГ при мольном отношении 1:1 содержание U(IV) в образующемся оксиде около 33-34%, что соответствует его содержанию в U_3O_8 (табл. 8). В восстановительной атмосфере, полученной в результате разложения КГ или АКГ, U(VI) частично восстанавливается до U(IV) и поглощая энергию СВЧ-излучения, разогревает реакционную массу до температуры, при которой начинается отщепление кислорода от UO_3 с образованием U_3O_8 . В этом случае при последующей подаче ВГС под действием СВЧ-излучения из U_3O_8 может быть получен целевой порошок UO_2 . При этом если органические реагенты взяты в 1,5 мольном избытке относительно UO_3 , то в этом случае количественно образуется UO_2 (табл. 8) без подвода восстановительной атмосферы.

Данные о гранулометрическом составе и физических характеристиках порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АКГ под воздействием СВЧ-излучения, приведены в табл. 9.

В случае смеси UO_3 с АКГ подъем температуры происходит значительно быстрее (рис. 6, кривая 3). Уже через 3 мин температура в смеси превышает температуру разложения АКГ равной 260 °C и происходит её разложение с выделением газообразных продуктов. Далее температура смеси за 7 мин достигает около 460 °C и в последующие 2 часа она незначительно снижается до ~ 420 °C.

Таблица 9. Физико-химические параметры порошка UO_2 , полученного с применением СВЧ–излучения в процессе твёрдофазного восстановления UO_3 в смеси с органическими восстановителями.

Характеристики полученных порошков	UO_2 получен из UO_3 в присутствии КГ или АГК		Нормативные требования ТУ 95 414–2005.
	КГ	АГК	
Массовая доля урана в порошке, %	88.0	88.0	Не менее 87.4
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	3.2	2.1	2.0–3.5
Насыпная плотность с утряской, $\text{г}/\text{см}^3$	2.6	2.7	1.8–2.5
Массовая доля влаги, %	≥ 0.1	≥ 0.1	≥ 0.4

Таким образом, установлено, что твердофазное восстановление UO_3 до UO_2 можно осуществить в присутствии указанных органических восстановителей, содержащих аминогруппы, даже в условиях отсутствия подвода ВГС в реакционный сосуд и при температуре, не превышающей 500°C , и в итоге получить порошки UO_2 , гранулометрический состав и физико-химические свойства которых соответствуют требованиям к порошкам керамического качества.

В главе 5 приводятся результаты по применению СВЧ–излучения в процессах спекания керамического оксидного ядерного топлива.

В лабораторных условиях в экспериментах по определению температурно-временного режима СВЧ–спекания прессованных таблеток из порошка UO_2 показано, что оптимальный температурно-временной режим спекания: температура 1650°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Спекание в данном режиме позволяет получать таблетки UO_2 , имеющие плотность около $10,42 \text{ г}/\text{см}^3$ и объемную долю открытых пор около 0,25%, что удовлетворяет техническим требованиям к керамическому оксидному ядерному топливу. Показано также, что плотность спечённых таблеток практически не зависит ни от массы спрессованных таблеток в диапазоне от 2 до 6 г, ни от давления прессования «сырых» таблеток в диапазоне от 2 до 6 $\text{тс}/\text{см}^2$ и способа их прессования (одно- или двухстороннее).

В экспериментах на территории АО «МСЗ» (г. Электросталь) на опытной СВЧ–установке (рис. 1в) проведена апробация разработанного метода спекания с использованием промышленных таблеток UO_2 .

На основании исследования 4-х режимов спекания 18-ти прессованных в заводских условиях таблеток был скорректирован температурно-временной режим процесса. Установили, что при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1650°C и выдержке при этой температуре в течении двух часов получают керамические таблетки с плотностью $10,42 \pm 0,01 \text{ г}/\text{см}^3$ и объемной долей открытых пор $0,20 \pm 0,13\%$. Однако при этом было отмечено, что на некоторых таблетках имеются поверхностные дефекты - следы оплавления и микротрещины, которые могли появиться за счёт возникновения

электрических микроразрядов на поверхностях близлежащих таблеток. Это приводило к локальному увеличению температуры и подплавлению с образованием микротрещин. С целью исключения эффекта подплавления таблеток в процессе спекания было изучено влияние геометрии расположения таблеток в объеме резонатора. Для этого таблетки помещали в вертикальном и горизонтальном положении в алундовой подложке в резонаторе СВЧ–установки.

В первом случае (рис. 7 а) 8 прессованных таблеток диаметром 9,36 мм устанавливали вертикально на дне алундовой подложки на максимальном удалении друг от друга, как это позволяла конструкция подложки. В центр помещали таблетку с большим диаметром (14,6 мм) для корректного контроля температуры ИК– пирометром и спекали в указанном режиме.



а)

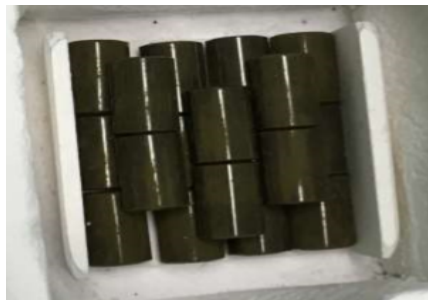


б)

Рисунок 7. Фотографии таблеток в вертикальном положении в подложке (а) и спечённых таблеток, имеющих поверхностные дефекты (б)

Плотность и открытая пористость спечённых 8-ми стандартных таблеток составляли $10,42 \pm 0,02$ г/см³ и $0,30 \pm 0,16\%$ соответственно. Плотность и пористость спеченной таблетки с увеличенным диаметром также соответствовали требованиям: $10,55$ г/см³ и $0,1\%$ соответственно. В то же время не удалось исключить дефекты поверхности для большинства полученных таблеток (рис. 7б).

Во втором случае (рис. 8а) 18 прессованных таблеток уложили горизонтально в подложке-лодочке в 2 слоя так, чтобы при усадке таблеток в процессе спекания между ними сохранялся контакт.



а)



б)

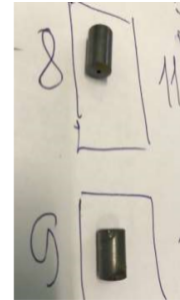


Рисунок 8. Фотографии таблеток в горизонтальном положении в подложке (а) и некоторых спечённых таблеток с дефектами поверхности (б)

Несмотря на то, что таблетки были плотно уложены в 2 слоя и находились в контакте, они не припекались друг к другу. Большинство таблеток (14 из 18) не имели следов подплавления, за исключением 4-х: № 2, 8, 9 и 12. Эти соседние таблетки находились на краю подложки, таблетка № 2 в верхнем слое, а таблетки № 8, 9 и 12 – в нижнем слое (рис. 8б). Очевидно, вследствие их усадки между ними образовался незначительный зазор и это приводило к возникновению электрического разряда и частичному оплавлению поверхности таблетки. Тем не менее плотность полученных таблеток составила 10,42-10,46 г/см³, а открытая пористость всех таблеток оказалась не более 0,1%. В результате усадки таблетки имели среднюю величину диаметра $7,79 \pm 0,01$ мм. Данные характеристики соответствуют требованиям к топливным таблеткам.

Таким образом показано, что при СВЧ–спекании таблеток их необходимо размещать так, чтобы сохранялся контакт между ними. Это возможно при горизонтальной укладке таблеток слоями или, вероятно, навалом в подложке-лодочке. Кроме того, целесообразно использовать подложку, дно которой будет иметь некоторый угол наклона, чтобы таблетки в процессе спекания скатывались ниже за счет силы тяжести, и тем самым сохранялся контакт между таблетками.

Микроструктура, химический состав и доспекаемость полученных керамических таблеток

Исследована микроструктура керамических таблеток, полученных при СВЧ–спекании как в вертикальном, так и горизонтальном положениях. Микрофотографии таблетки, спекание которой проводили в вертикальном положении, приведены на рис. 9.

Анализ показал, что в таблетке имеются области крупных и мелких зерен с средними размерами 30,9 и 5,7 мкм, соответственно (светлая и темная области на рис. 9 а).

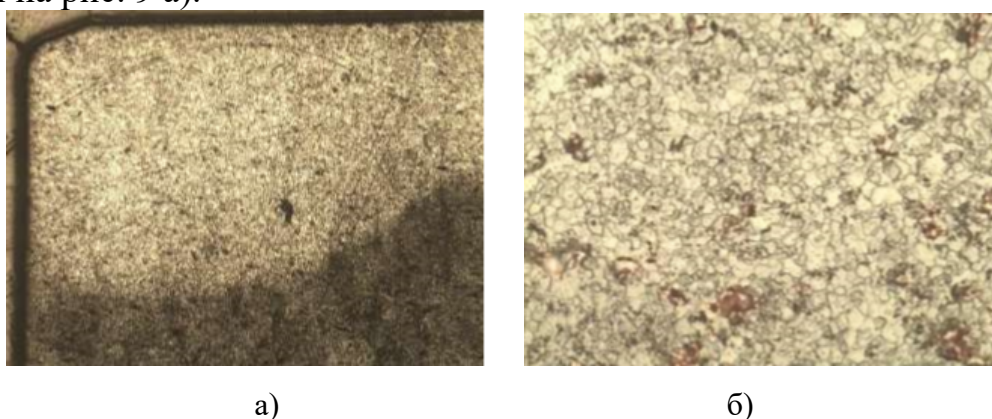


Рисунок 9. Микрофотографии топливной таблетки, полученной при спекании в вертикальном положении (1650 °С, 120 мин), при различном увеличении: а) – шлиф после травления, 25х; б) – растрескивание, 100х

Образование крупных зерен в нижней части таблетки (рис. 9а), вероятно, связано с электрическими разрядами между таблетками,

приводящими к местному перегреву относительно заданной температуры спекания в 1650 °С и, как следствие, к появлению крупных зёрен. Также отмечено, что таблетка имеет микротрещины с размером 545 мкм (рис. 9б). Максимальный диаметр Фере отдельной поры на поле шлифа составлял 375 мкм, а количественная доля пор с эффективным диаметром от 1 до 10 мкм в плоскости шлифа – около 98%.

Микрофотографии таблетки, полученной при спекании в горизонтальном положении, приведены на рис. 10.

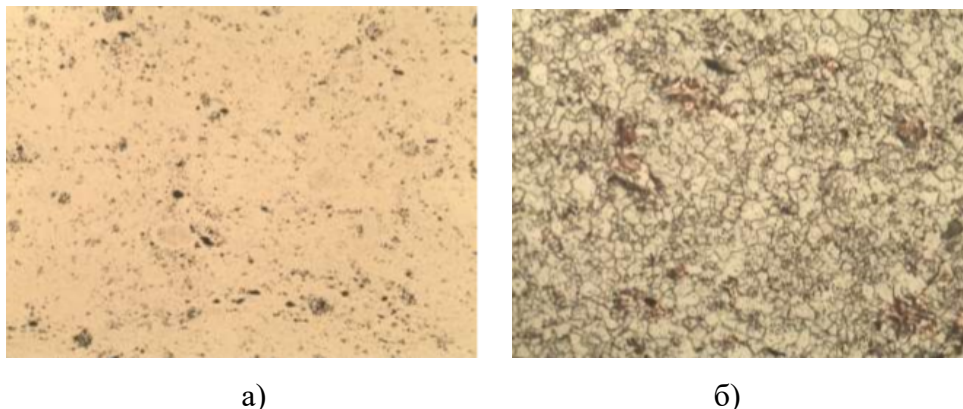


Рисунок 10. Микрофотографии топливных таблеток, полученных при спекании в горизонтальном положении (1650 °С, 120 мин), при различном увеличении: а)- зерно таблетки, 500х; б) - пористость таблетки, 10х

Из рис. 10 видно, что в таблетках, спеченных в горизонтальном положении, распределение зерен по размеру оказывается гомогенным. Средний размер зерен в таблетках составлял около 8 – 9 мкм. Максимальный диаметр Фере отдельной поры на поле шлифа таблеток, спечённых в горизонтальном положении, составлял 139 мкм, а количественная доля пор с эффективным диаметром от 1 до 10 мкм в плоскости шлифа – около 96%. Остальные характеристики приведены в табл. 10.

Таблица 10. Параметры таблеток, спеченных с использованием СВЧ-излучения

Параметр	Значение	Требования к параметрам
Кислородный коэффициент	2,00	2,00-2,01
Содержание водорода, ppm	0,29	Не более 0,60
Плотность спеченных таблеток, г/см ³	10,43	Не менее 10,4
Плотность таблеток после доспекания, г/см ³	10,49	-
Изменение плотности после доспекания, %	0,67	1,30

Таким образом в экспериментах на опытной СВЧ–установке с использованием промышленных таблеток UO₂ проведена успешная апробация разработанного в лабораторных условиях метода спекания. На этой установке в условиях масштабирования процесса отработан температурно-временной режим СВЧ–спекания таблеток и показано, что

горизонтальное положение прессованных таблеток, касающихся друг друга в алуновдой подложке, является их оптимальным расположением в резонаторе СВЧ–установки. В результате СВЧ–спекания получают керамические таблетки, характеристики которых соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к ядерному топливу, и подтверждено, что применение СВЧ–излучения является перспективным в области производства ядерного топлива, так как позволяет значительно сократить время синтеза и энергозатраты на спекание топливных таблеток. Предлагаемый метод СВЧ-спекания топливных таблеток требует опытных испытаний.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ получения порошка оксидного ядерного топлива с использованием СВЧ-излучения, включающий денитрацию азотнокислых растворов урана как в воздушной, так и восстановительной атмосфере, а также в присутствии органических восстановителей. Изучен механизм денитрации, найдены условия получения керамических порошков диоксида урана с удельной поверхностью не менее $2 \text{ м}^2 / \text{г}$, соответствующих отраслевым требованиям для фабрикации таблеток ядерного топлива.
2. Установлена возможность и найдены условия получения в поле СВЧ-излучения из азотнокислых сред, в том числе реэкстрактов процесса переработки ОЯТ твердых растворов диоксида урана с диоксидом церия (имитатор америция) и диоксида урана с диоксидом тория (имитатор плутония), что может быть рассмотрено как моделирование процесса получения смешанного оксидного ядерного топлива.
3. Разработан метод получения порошка UO_2 из UO_3 с использованием СВЧ излучения в присутствии ацетогидроксамовой кислоты и карбогидрида. Показано, что мольное отношение реагентов к урану, равное 1,5, позволяет количественно конвертировать UO_3 в UO_2 без использования восстановительной атмосферы. Полученные порошки диоксида урана керамического качества имеют необходимые физические свойства, для производства топливных таблеток.
4. Разработан метод прямого СВЧ спекания керамических порошков для получения топливных таблеток. На лабораторной установке выбраны оптимальные условия такого спекания. Работоспособность метода подтверждена на опытной СВЧ-установке мощностью 3 кВт и частотой 2,45 ГГц. Показано, что при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч получают топливные таблетки со средней плотностью не менее $10,42 \text{ г/см}^3$ и пористостью не более 0,4 об.%, что соответствует требованиям к топливным таблеткам.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из списка ВАК и приравненные к ним

1. Pilyushenko K.S., Dmitriyev M.S., Vinokurov S.E., Trofimov T.I., Saveliyev B.V., Kuznetsov A.I., Uvarov A.A., Myasoedov B.F. Sintering of Industrial Uranium Dioxide Pellets Using Microwave Radiation for Nuclear Fuel Fabrication. *Energies*. – 2022. – 15. – 9193. <https://doi.org/10.3390/en15239193>.
2. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Получение смешанных порошков диоксидов актинидов термической восстановительной денитрацией с использованием СВЧ излучения // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2018. – Т. 9. – № 5. – С. 425–428.
Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Production of Mixed Powders of Actinide Dioxides by Thermal Reductive Denitration Using Microwave Heating. // *Phys. Atom. Nuclei*. – 2020. – Vol. 83. – P. 1396–1399.
3. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф. Получение порошков оксидов урана денитрацией его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // *Радиохимия*. – 2019. – Т. 61, – №1. – С. 3-6.
Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S., Malikov D.A., Perevalov S.A., Vinokurov S.E., Saveliev B.V., Myasoedov B.F. Preparation of Powdered Uranium Oxides by Denitration of Nitric Acid Uranium Solutions Using UHF Radiation // *Radiochemistry*. – 2019. – Vol. 61. – No. 1. – P. 3-6.
4. 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. Получение твёрдых растворов оксидов урана с церием из их азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // *Радиохимия*. – 2019. – Т. 61. – No 6. – С. 661-664.
Kulyako Y.M., Vinokurov S.E., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S., Malikov D.A., Perevalov S.A., Saveliev B.V., Myasoedov B.F., Dvoeglazov K.N., Shadrin A.Yu. Preparation of Solid Solutions of Uranium and Cerium Oxides from Their Nitric Acid Solutions Using Microwave Radiation / // *Radiochemistry*. – 2019. – Vol. 61. – No. 6. – P. 661-664.
5. Пилюшенко К.С., Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Перевалов С. А., Савельев Б. В., Винокуров С. Е., Мясоедов Б. Ф. Применение СВЧ излучения для денитрации раствора уранилнитрата последующего спекания топливных таблеток диоксида урана// *Журнал прикладной химии*. – 2021. – Vol. 94. – No. 3. – С. 332–337.
Pilyushenko K.S., Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Perevalov S.A., Saveliev B.V., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Use of Microwave Radiation for Denitration of Uranyl Nitrate Solution and Subsequent Sintering of Uranium

Dioxide Fuel Pellets // Russian journal of applied chemistry. – 2021. – Vol. 94. – No. 3. – P. 317-322.

6. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Перевалов С.А., Пилюшенко К.С., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Применение СВЧ излучения для получения порошка диоксида урана из его нитратных растворов и триоксида урана и для спекания керамических топливных таблеток // Вопросы радиационной безопасности. – 2021. – №4. – С. 34-46.

7. Пилюшенко К.С., Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф. Применение СВЧ излучения для получения порошка диоксида урана из его триоксида // Радиохимия. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 126–131.

Pilyushenko K.S., Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Trofimov T.I., Malikov D.A., Perevalov S.A., Saveliev B.V., Myasoedov B.F. Application of Microwave Radiation to Produce Uranium Dioxide Powder from Its Trioxide // Radiochemistry. – 2021. – Vol. 61. – No 2. – P. 156-161.

Другие публикации

1. Пилюшенко К. С., Тюпина Е. А., Куляко Ю. М., Трофимов Т. И. Взаимодействие уранилнитрата в азотнокислом растворе с органическими восстановителями при упаривании растворов микроволновым нагревом // Успехи в химии и химической технологии. 2017. №10 (191).

2. Пилюшенко К. С., Трофимов Т. И., Маликов Д. И., Перевалов С. А., Куляко Ю. М., Савельев Б. В., Винокуров С. Е., Мясоедов Б. Ф. Получение порошков оксидов урана методом концентрирования и термохимической восстановительной денитрации его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» - 2018. – С.103.

3. Пилюшенко К. С., Трофимов Т. И., Маликов Д. А., Перевалов С. А., Куляко Ю. М., Савельев Б. В., Винокуров С. Е., Мясоедов Б. Ф. Получение порошков диоксида урана термической денитрацией его азотнокислых растворов в восстановительных условиях с использованием СВЧ излучения // IX российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»: сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, 17-21 сентября 2018 г. С. 314.

4. Пилюшенко К. С., Куляко Ю. М., Трофимов Т. И. Получение смешанных оксидов актинидов термической денитрацией азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // XII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН – 2017. С.196.

5. Пилюшенко К. С., Куляко Ю. М., Трофимов Т. И. Взаимодействие уранилнитрата в азотнокислом растворе с органическими восстановителями, содержащими аминогруппы, при упаривании растворов микроволновым нагревом с получение концентрата урана // ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6-8 декабря, 2016. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭРАН, 2016. С.127.

6. Пилюшенко К. С., Дмитриев М. С., Трофимов Т. И., Савельев Б.В., Кузнецов А.И., Власов А.Ю., Винокуров С.Е. Применение СВЧ-излучения для спекания таблеток оксидного ядерного топлива // Радиохимия-2022 : X Российская конференция с международным участием, Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 года. – Москва: ООО "Месол", 2022. – С. 302.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы научному руководителю д.х.н. Ю.М. Куляко, а также искренне благодарит академика, д.х.н. Б.Ф. Мясоедова за научное консультирование и внимание при выполнении работы. Автор благодарит руководителя лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН д.х.н. С.Е. Винокурова за поддержку и советы при выполнении работы. Автор также выражает признательность сотрудникам ГЕОХИ РАН (Савельеву Б.В., Трофимову Т.И., Казакову А.Г., Куликовой С.А.), МГУ имени М.В. Ломоносова (Власовой И.Э.), ИГЕМ РАН (группе Крупской В.В.), РХТУ им. Д.И. Менделеева (Тюпиной Е.А.) за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00326а), государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (договор № 1/13937-Д), АО «МСЗ» (договор №18/17608-Д) и АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (договор № 26/7133-Д).