

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ТВЭЛОВ) МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКИ ГРАФИТОВЫХ БЛОКОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ β -ДИКЕТОНАТА УРАНИЛА

Л. Д. Данилин, И. В. Поленов, А. С. Королев,
М. Ю. Максимов, И. А. Горелов, С. М. Карпунин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Предложен способ изготовления твэлов путем капиллярной пропитки графитовых блоков органическими и водно-органическими растворами бета-дикетоната уранила. Представлены основные результаты исследований. Изготовлена партия твэлов с массовой долей урана 0,45–0,55 %. Оценено распределение делящего элемента внутри графитовых блоков.

Ключевые слова: тепловыделяющий элемент, графитовый блок, β -дикетонат уранила, капиллярная пропитка, отжиг, органические растворители.

PRODUCTION OF FUEL ELEMENTS USING A METHOD OF CAPILLARY IMPREGNATION OF GRAPHITE BLOCKS WITH ORGANIC AND WATER-ORGANIC SOLUTIONS OF URANYL β -DIKETONATE / L. D. DANILIN, I. V. POLENOV, A. S. KOROLEV, M. Yu. MAXIMOV, I. A. GORELOV, S. M. KARPUNIN // A method of producing fuel elements through capillary impregnation of graphite blocks with organic and water-organic solutions of uranyl beta-diketonate is advanced. Basic investigation results are presented. There is produced a set of fuel elements with the uranium content of 0.45÷0.55 mass fraction (%). The distribution of fissile element inside graphite blocks is estimated.

Key words: fuel element, graphite block, uranyl β -diketonate, capillary impregnation, annealing, organic solvents.

Введение

Процессы, основанные на капиллярной пропитке, широко используются в различных областях науки и техники, например, при пропитке строительных материалов различными огнестойкими, антикоррозийными, противобактериальными растворами, добыче таких полезных ископаемых, как медь, железо, уран. Методом капиллярной пропитки готовятся разнообразные катализаторы, промоторы, ингибиторы химических реакций. Увеличение нефтеотдачи пластов, облагораживание древесины, крашение тканей, ртутная поро-

метрия также основаны на капиллярной пропитке [1–3].

Однако, несмотря на широкое использование капиллярной пропитки в различных производственных процессах, имеются одиночные упоминания о применении этого метода в изготовлении твэлов [4]. Поэтому представлялось заманчивым использовать этот принцип для разработки метода формирования тепловыделяющих элементов на основе пористого графита с применением соответствующих урансодержащих растворов.

Ранее нами был разработан метод получения тонкопленочного окисного уранового

топлива для лазерных модулей разложением β -дикетоната уранила в паровой фазе.

Принимая во внимание простоту синтеза β -дикетоната уранила, его высокую растворимость в ряде органических растворителей, прежде всего, ацетоне, одним из сотрудников радиохимического отдела ВНИИЭФ был предложен способ изготовления твэлов путем капиллярной пропитки органическими и водно-органическими растворами β -дикетоната уранила пористых графитовых блоков [5].

Данная работа выполнялась в целях оснащения импульсного реактора ИКАР-500 (физической модели реактора-лазера), обеспечивающего ядерную безопасность установки уран-графитовыми блоками [6].

В настоящей работе описан способ изготовления твэлов путем капиллярной пропитки графитовых блоков органическими и водно-органическими растворами β -дикетоната уранила. Представлены основные результаты исследований. Изготовлена партия тепловыде-

ляющих элементов с массовой долей урана 0,45–0,55 %. Оценено распределение делящегося элемента внутри графитовых блоков.

Экспериментальная часть

На предварительном этапе проводились следующие операции: визуальный осмотр блоков, маркировка, взвешивание, определение общей пористости по количеству поглощенной дистиллированной воды, сушка при температуре 300 °С, взвешивание после охлаждения до комнатной температуры и упаковка в маркированный полиэтиленовый чехол.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики отобранных графитовых блоков.

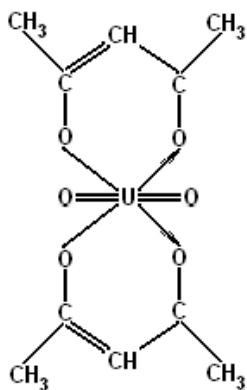
Для уменьшения разброса в значениях содержания урана в графитовых блоках, при заданной концентрации ацетилацетоната уранила в пропиточных растворах, отбирались блоки с близкими значениями общей пористости.

Таблица 1

Некоторые характеристики натуральных графитовых блоков

№ блока	Размеры образца $b \times l \times h$, мм	Масса высушенного образца при 370 °С, г	Масса пропитанного водой блока, г	Масса поглощенной воды, г	Пористость, П, %
168	485×72×52	3126,72	3420,63	293,91	9,4
126	485×72×52	3144,93	3437,41	292,48	9,3
135	485×72×52	3132,35	3426,79	294,44	9,4
166	485×72×52	3146,34	3454,68	308,34	9,8
170	485×72×52	3106,54	3410,98	304,44	9,8
176	485×72×52	3123,2	3423,03	299,83	9,6
136	485×72×52	3077,94	3413,44	335,50	10,9
143	485×72×52	2949,3	3326,81	377,51	12,8
171	485×72×52	2974,5	3343,34	368,84	12,4
173	485×72×52	3075,55	3398,48	322,93	10,5
142	485×72×52	3170,72	3452,91	282,19	8,9
103	485×72×52	3027,28	3381,47	354,19	11,7
119	485×72×52	3020,29	3384,23	363,94	12,05
174	485×72×52	2987,44	3357,88	370,44	12,4

В качестве рабочего вещества при изготовлении пропиточных растворов, нами использовался ацетилацетонат (β -дикетонат) уранила, формула которого приведена ниже:



Это кристаллическое вещество желтого или оранжевого цвета, моноклинной или ромбической сингонии с плотностью 2,22–2,26 г/см³ [7], хорошо растворимое в различных органических растворителях (кетоны, спирты, эфиры и т. д.). Ацетилацетонат уранила возгоняется в вакууме (0,13 Па) при температуре 170 °С и конденсируется на поверхности с температурой 80–140 °С. При сублимации происходит заметное разложение (~27 %) [8].

Синтез β -дикетоната уранила проводили таким образом: в нагретой до 80 °С дистиллированной воде (600 мл) растворяли 200 граммов $UO_2(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$, после чего при перемешивании добавляли 80 мл ацетилацетона. Кристаллизация β -дикетоната осуществлялась при медленном приливании 180 мл 3N-гидроксида натрия. После осаждения оранжевый осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера отсасыванием, сушился на воздухе.

Вначале готовили раствор β -дикетоната в безводном ацетоне таким образом, чтобы концентрация последнего находилась в пределах 100–120 г/л. Этот состав использовался в дальнейшем для приготовления рабочих растворов с концентрацией урана, равной 50 мг/мл.

Состав рабочего раствора был таким: концентрация урана ~50 мг/мл; ацетон (% об) – 68; дистиллированная вода (% об) – 28; изопропиловый спирт (% об) – 4.

Окончательная концентрация в рабочем растворе определялась гамма-спектрометрически (по гамма-линии урана, с энергией 185,7 кэВ), либо гравиметрически в виде U_3O_8 [9]. Корректировка растворов по урану осуществлялась исходя из того, чтобы массовая доля урана в готовом блоке составляла 0,45–0,55 %.

Пропитка графитовых блоков проводилась на установке, приведенной на рис. 1.

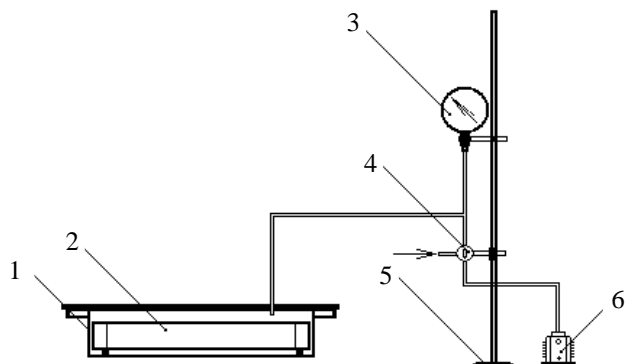


Рис. 1. Схема установки для пропитки: 1 – металлическая ванна; 2 – уран-графитовый блок; 3 – вакуумметр; 4 – трехходовой кран; 5 – штатив; 6 – вакуумный насос

Подготовленный блок помещался на металлических направляющих ($d \approx 2$ мм) в ванну, которая осторожно заливалась расчетным количеством раствора β -дикетоната; ванну закрывали смотровым стеклом и подсоединяли к форвакуумному насосу (схема приведена на рис. 1), вакуумировали до остаточного давления $(3,3\text{--}4,7) \cdot 10^4$ Па в течение 10 с. Блок выдерживали в растворе, пока давление в системе не достигало $(6,7\text{--}8,0) \cdot 10^4$ Па, ~2 мин. Затем поворачивали кран 4 так, чтобы ванна соединилась с атмосферой. Процедуру откачки–выдержки–напуска повторяли еще 3–4 раза, после чего блок извлекался из ванны.

В начальном состоянии графитовый блок не насыщен, поэтому процесс пропитки состоит из собственно капиллярной пропитки и диффузионной пропитки. Очевидно, что при капиллярной пропитке происходит заполнение пор раствором. Если принять, что ацетилацетонат уранила практически не сорбируется поверхностью пор, то раствор движется как единое целое, при этом после заполнения всех

пор количество поглощенного β -дикетоната будет равно $Q_a = C_0 V_{\Sigma}$, где C_0 – исходная концентрация его в растворе, а V_{Σ} – объем пор [2]. При этом устанавливается практически равномерное распределение поглощенного вещества в поровом пространстве, однако при сушке за счет поверхностных и капиллярных сил распределение последнего может заметно меняться из-за частичного выноса к внешней поверхности.

Применение на стадии пропитки циклического режима вакуумирование–прокачка–вакуумирование, резко повышает производительность и практически полностью подавляет эффект заземленного воздуха за счет конденсации легколетучего компонента рабочего раствора в порах.

Определение распределения урана в графитовых блоках

Разрушающий контроль

Равномерность распределения урана в графитовых блоках определялась методами разрушающего и неразрушающего контроля. В первом случае блок распиливали на части, как это показано на рис. 2.

Из блока массой 805 г были получены 24 части массой примерно по 30–35 г. Кроме

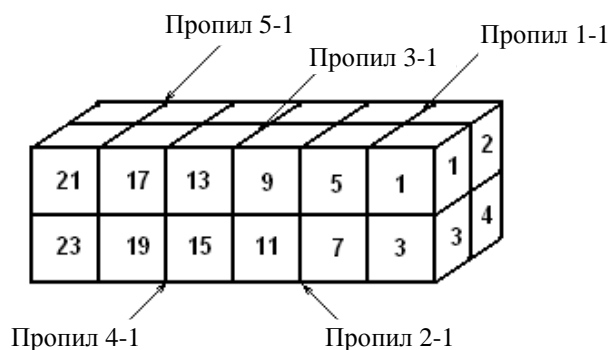


Рис. 2. Маркировка блока

того, собиралась графитовая крошка, которая маркировалась и взвешивалась. Для получения объективных данных по содержанию урана блочки и крошка обрабатывались 3–4 раза концентрированной азотной кислотой, растворы измерялись на γ -спектрометрической установке в стандартной геометрии, полученные результаты приведены в табл. 2 и 3.

Для оценки равномерности распределения урана по глубине графитового блока из образца массой 750 г были взяты керны в виде крошки, образовавшейся при сверлении. Диаметр сверлений составлял 8,0 мм, глубина сверлений – 52 и 72 мм. Места взятия кернов выбирались произвольно. Полученная крошка анализировалась на содержание урана прямыми γ -спектрометрическими измерениями. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 2

Содержание урана в образцах графитовой крошки. Обработка концентрированной азотной кислотой

№ фрагмента	Масса графитовой крошки, г	Найдено урана, мг	Массовая доля урана, %	Усредненная массовая доля урана, %
1-1	6,8	36,7	0,54	
1-2	4,2	22,7	0,54	
2-1	6,3	26,6	0,42	
2-2	4,6	24,4	0,53	
4-1	6,6	29,9	0,45	
5-1	5,8	28,9	0,52	
				0,500±0,052

*Содержание урана в графитовых блоках.
Обработка концентрированной азотной кислотой*

№ блока	Масса блока, г	Найдено урана, мг		Массовая доля урана, %	Усредненная массовая доля урана, %
		Прямые γ -спектрометрические измерения	Измерения после обработки блока HNO_3		
1	34,8	132,2	162,1	0,46	0,46 \pm 0,03
4	30,9	102,0	154,4	0,5	
5	34,0	118,0	151,3	0,45	
7	31,6	125,4	155,6	0,49	
8	31,8	106,6	143,3	0,45	
10	30,8	104,7	118,1	0,4	
12	30,0	90,0	138,9	0,46	
14	29,2	96,4	121,2	0,41	
17	31,2	109,2	123,7	0,40	
18	33,0	105,6	133,0	0,40	
21	34,7	149,2	173,5	0,51	
22	32,3	142,1	154,6	0,48	

Таблица 4

Содержание урана в образцах графитовой крошки

Номер пробы	Глубина сверления, мм	Масса графитовой крошки, г	Найдено урана (прямое γ -спектрометрическое измерение), мг	Массовая доля урана, %	Усредненная массовая доля урана, %
1	52	4,2	12,4	0,30	0,30 \pm 0,024
2	52	4,3	12,7	0,29	
3	52	3,9	12,2	0,31	
4	52	4,3	13,3	0,31	
5	52	4,0	12,7	0,32	
6	52	4,2	14,6	0,35	
7	72	5,5	15,2	0,28	
8	72	5,1	12,1	0,24	
9	72	5,3	12,4	0,27	

Видно, что средняя квадратичная ошибка усредненной массовой доли урана по глубине блока составляет 8 % отн.

Неразрушающий контроль

Для неразрушающего гамма-спектрометрического анализа были изготовлены два образца в виде параллелепипедов сечением 72×52 мм и длиной 315 мм. Одним из параметров, характеризующих качество образцов, является равномерность распределения урана по объему твэла.

Ниже представлены результаты измерений этого параметра, полученные с помощью ме-

тода, основанного на регистрации гамма-излучения урана-235 с энергией $E_\gamma = 185,7$ кэВ. Измерения были проведены с помощью переносного гамма-спектрометра, состоящего из многоканального анализатора импульсов «DigiDART» и полупроводникового детектора GEM15-P4. Защита от фонового излучения обеспечивалась свинцовым экраном толщиной 18 мм. Для выделения излучения от отдельного участка на фоне суммарного излучения всего твэла между торцом детектора и твэлом размещался щелевой свинцовый коллиматор: размер щели – 10×100 мм, длина коллиматора – 250 мм. Во время измерений твэл распо-

лагался своей боковой гранью перед щелью коллиматора, перпендикулярно его оси. Таким образом, «вырезалось» излучение от части твэла, соответствующей поперечному слою шириной 10 мм. Перемещая твэл перед коллиматором, можно было измерять излучение по всей длине твэла. Измерения проводились с шагом 2 см по четырем граням. Время отдельного измерения составляло 400 с.

Для примера в табл. 5 приведены результаты измерений твэла № 1. Приведенные значения представляют собой сумму отсчетов в каналах анализатора, соответствующих полосе энергии гамма-излучения от 184,9 кэВ до 186,5 кэВ, равной $\sim 2 \cdot \Delta_{1/2}$ (две полуширины фотопика). В таблице приведены средние арифметические значения со среднеквадратическими погрешностями при $p = 0,95$.

Из таблицы видно, что большинство отношений лежат в коридоре погрешностей, равном среднеквадратическим погрешностям отношений. Исключение составляют отношения для участка, находящегося на одном из концов твэла.

Для исследования распределения урана по объему твэла сравним два крайних случая: случай гомогенного распределения урана по объему твэла и случай, когда уран распределен равномерно только на поверхности граней.

Для первого случая вычислим отношение коэффициентов самопоглощения гамма-излучения в графите для двух граней твэла.

$$\frac{K_{\text{сп}}(52)}{K_{\text{сп}}(72)} = \frac{\mu \rho t_{52} (1 - e^{-\mu \rho t_{52}})}{\mu \rho t_{72} (1 - e^{-\mu \rho t_{72}})} = \frac{5,2 (1 - e^{-0,129 \cdot 1,65 \cdot 7,2})}{7,2 (1 - e^{-0,129 \cdot 1,65 \cdot 5,2})} = 0,85,$$

где μ – массовый коэффициент ослабления гамма-излучения в графите для $E_{\gamma} = 186$ кэВ, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ – плотность графита, $\text{г}/\text{см}^3$; t – толщина граней твэла, см.

Второй случай: пусть S_{52} – число гамма-квантов, испущенных твэлом со стороны «52», ближней к детектору, которое пропорционально площади грани твэла, «видимой»

Таблица 5

Результаты измерений распределения урана по длине твэла № 1

Расстояние от конца твэла, см	Сумма отсчетов в полосе гамма-излучения ^{235}U ($E_{\gamma} = 186$ кэВ) для разных граней твэла, имп.				Отношение, имп./имп.	
	52-1	52-2	72-1	72-2	52-1/52-2	72-1/72-2
1	1337	1293	1511	1589	1,03	0,95
3	1286	1342	1520	1522	0,96	1,00
5	1361	1341	1511	1634	1,01	0,92
7	1298	1324	1443	1554	0,98	0,93
9	1325	1312	1495	1536	1,01	0,97
11	1314	1317	1567	1516	1,00	1,03
13	1327	1260	1571	1524	1,05	1,03
15	1310	1248	1554	1536	1,05	1,01
17	1353	1304	1585	1651	1,04	0,96
19	1358	1361	1610	1620	1,00	0,99
21	1403	1282	1571	1544	1,09	1,02
23	1412	1320	1584	1617	1,07	0,98
25	1391	1306	1620	1704	1,07	0,95
27	1333	1385	1644	1650	0,96	1,00
29	1430	1373	1533	1657	1,04	0,93
31	1551	1366	1678	1835	1,14	0,91
Среднее	1362±34	1322±20	1562±31	1590±33	1,03±0,03	0,97±0,02

Примечание. Индексы 52-1 и -2, 72-1 и -2 – условное обозначение граней твэла.

детектором. Суммарное число гамма-квантов S_{52}^{Σ} , испущенных твэлом с обеих граней «52», составит

$$S_{52}^{\Sigma} = S_{52} + S_{52} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 e^{-\mu \rho t_{72}} =$$

$$= S_{52} \left(\frac{25,0}{32,2} \right)^2 e^{-0,129 \cdot 1,65 \cdot 7,2} = 1,13 S_{52},$$

где R_1 и R_2 – расстояния между детектором и гранями твэла.

Аналогично со стороны «72» будет:

$$S_{72}^{\Sigma} = S_{72} + S_{72} \left(\frac{25,0}{30,2} \right)^2 e^{-0,129 \cdot 1,65 \cdot 5,2} = 1,23 S_{72}.$$

Тогда их отношение составит

$$\frac{S_{52}^{\Sigma}}{S_{72}^{\Sigma}} = \frac{1,13 S_{52}}{1,23 S_{72}} = \frac{1,13}{1,23} \cdot \frac{5,2 \cdot 1,0}{7,2 \cdot 1,0} = 0,66.$$

В процессе работы исследовалось распределение урана в двух твэлах. Экспериментальное отношение средних площадей фотопиков граней твэлов № 1 и № 2 составило:

– Твэл № 1 – $\frac{\bar{S}_{52}}{\bar{S}_{72}} = \frac{1322 + 1362}{1562 + 1590} = 0,85$;

– Твэл № 2 – $\frac{\bar{S}_{52}}{\bar{S}_{72}} = 0,84$.

Видно, что экспериментальные отношения хорошо согласуются со случаем гомогенного распределения урана по объему твэла. Результаты проведенных измерений позволяют сделать вывод, что распределение урана по объему твэлов близко к гомогенному.

Для осуществления контроля содержания урана в твэлах был также применен неразрушающий гамма-спектрометрический метод. Метод заключается в измерении интенсивности собственного гамма-излучения урана-235 ($E_{\gamma} = 185,7$ кэВ) от четырех граней твэлов. Для измерений использовался гамма-спектрометр, описанный выше. Во время измерений расстояние между торцом детектора и боковой гранью твэла равнялось примерно 100 см.

Содержание урана в твэлах рассчитывалось исходя из измеренной площади фотопика с $E = 185,7$ кэВ каждого твэла, суммарной площади фотопиков партии твэлов (столбец «Сумма среднего сторон») и израсходованного на эту партию твэлов урана, определенного весовым методом.

В качестве примера в табл. 6 приведены результаты оценки содержания урана гамма-спектрометрическим методом в пяти твэлах.

Таблица 6

Результаты измерения содержания урана в твэлах гамма-спектрометрическим методом

Дата измерений	Номер твэла	Индекс грани твэла	Площадь пика $E_{\gamma} = 186$ кэВ, имп.	Среднее сторон, имп.	Сумма среднего сторон, имп.	Масса урана в твэле*, г
25.03.10	031	52-1	8886	8952	19231	12,8 13,5
		52-2	9017			
		72-1	10405	10279		
		72-2	10152			
25.03.10	028	52-1	11041	11032	23797	15,9 16,6
		52-2	11022			
		72-1	12939	12765		
		72-2	12591			
26.03.10	027	52-1	9074	9068	19579	14,4 13,7
		52-2	9061			
		72-1	10305	10511		
		72-2	10717			

Дата измерений	Номер твэла	Индекс грани твэла	Площадь пика $E_{\gamma} = 186$ кэВ, имп.	Среднее сторон, имп.	Сумма среднего сторон, имп.	Масса урана в твэле*, г
26.03.10	026	52-1	8639	8633	18825	13,1 13,2
		52-2	8626			
		72-1	10027	10192		
		72-2	10357			
31.03.10	033	52-1	9354	9357	20190	12,6 14,1
		52-2	9360			
		72-1	10820	10833		
		72-2	10845			

*Верхнее значение – количество урана, измеренное весовым методом, нижнее – гамма-спектрометрическим методом.

В целях повышения безопасности при дальнейшей работе с твэлами поверхность последних покрывалась термостойким кремний-органическим лаком «Цетра» толщиной ~40–60 мкм с последующим отжигом при ~200 °С.

Заключение

Предложена и реализована технологическая схема изготовления тепловыделяющих элементов (твэлов) путем капиллярной пропитки пористых графитовых блоков органическими и водно-органическими растворами β -дикетоната уранила.

Изготовлена партия твэлов с массовой долей высокообогащенного урана 0,45–0,55 %. Получен патент на изобретение.

Методами разрушающего и γ -спектрометрического контроля исследована равномерность распределения урана в отожженных графитовых блоках. Она составляет ~8 % (отн).

Список литературы

1. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия. 1990. Т. 2.
2. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых телах. – М.: Химия, 1983.
3. Аксельруд Г. А., Альштулер М. А. Введение в капиллярно-химическую технологию. – М.: Химия, 1983.

4. Курчатов И. В., Файнберг С. М., Доллежалъ Н. А. Импульсный графитовый реактор ИГР // Атомная энергия, 1964, т. 17, вып. 5, с. 463–467.

5. Пат. № 2491666 РФ. G21C21/02. Способ введения соединения урана в матрицу / Д. Л. Данилин, И. В. Поленов // Изобретения. Полезные модели. 2013, № 24.

6. Воинов М. А., Воронцов С. В., Девяткин А. А. и др. Исследовательские ядерные установки РФЯЦ-ВНИИЭФ (основные характеристики, аспекты усовершенствования СУЗ, элементов конструкции и правил эксплуатации) // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов, 2012, вып. 3, с. 3–16.

7. Alan E. Commyns, Braun M. Gatehouse and Eric Wait. The Chemistry of Uranium Acetylacetonate Complex // J. Chem. Soc., 1958, p. 4655–4665.

8. Amano R., Sakanoue M. // Radiochem. Radioanal. Lett., 1974, vol. 16, № 6, p. 381–385.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1969.

Контактная информация –

Данилин Лев Дмитриевич,
ведущий научный сотрудник ИЯРФ,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Статья поступила в редакцию 25.05.2016.

Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов, 2016, вып. 4, с. 116–123.