

УДК 621.039.738

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТАБЛЕТОК КЕРАМИЧЕСКОГО ТОПЛИВА (U,Pu)O<sub>2</sub> ИЗ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕНИТРАЦИИ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 А. С. Алой<sup>а</sup>, К. Ю. Вергазов<sup>а</sup>, М. В. Горбачев<sup>б</sup>, А. В. Давыдов<sup>б</sup>, Р. В. Исмаилов<sup>а</sup>, В. А. Орлова<sup>а</sup>, Р. А. Серебрянских<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup> Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 12-й Мушинский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>б</sup> Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, ул. Рогова, д. 5а, 123098, г. Москва, Российская Федерация

\*e-mail: radion.serebro@khlopin.ru

Поступила в редакцию 17.05.2024 г., после доработки 01.10.2024 г., принята к публикации 17.10.2024 г.

Приведены результаты опытов по термохимической денистрации азотнокислых растворов U и Pu с получением смешанных формиатов урана–плутония и последующим восстановлением смеси в Ag–H<sub>2</sub> (5 об%) с получением порошка смешанного диоксида U–Pu. Полученные продукты исследованы и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, флуоресценции и спектроскопии КР. По результатам проведенных анализов в порошке было идентифицировано образование как твердого раствора (U,Pu)O<sub>2</sub> с содержанием Pu 5 мас.%, так и UO<sub>2</sub>. После обработки порошка методом вихревого смешения были изготовлены таблетки высокой плотности и с однородной структурой.

**Ключевые слова:** денистрация, формиаты, оксиды, тонкая пленка, ядерное топливо, актиниды

**DOI:** 10.31857/S0033831124060029

### ВВЕДЕНИЕ

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ), реализованный в настоящее время в Российской Федерации, основан на принципе переработки ОЯТ для обеспечения экологически приемлемого обращения с продуктами деления и возврата в ЯТЦ регенерированных ядерных материалов [1, 2]. Рецикл последних предусматривает необходимость конверсии азотнокислых рафинатов экстракционной переработки ОЯТ в порошкообразные оксиды урана–плутония, которые являются материалом для формования и спекания топливных таблеток в виде твердого раствора (U,Pu)O<sub>2</sub>.

Преимущества и недостатки традиционных методов конверсии и альтернативных решений рассмотрены в обзоре [3]. Отмечено, что метод прямой термической денистрации с использованием микроволнового (СВЧ) нагрева и модифицированная прямая денистрация (MDD – Modified Direct Denitration) во вращающейся трубе обладают целым рядом достоинств, одним из которых является их одностадийность.

Химические основы обоих процессов, используемое оборудование и характеристики оксидных порошков приведены в работе [4]. Технология

СВЧ-денистрации доведена до опытно-промышленной реализации в Японии [5] и планируется к использованию на новом заводе для производства МОКС-топлива до 800 т/год [3].

Процесс прямой СВЧ-денистрации азотнокислых растворов интенсивно отрабатывается также в России для получения таблеток из порошков как чистых оксидов урана [6–8], так и твердых растворов урана с торием (имитатор плутония) [8, 9] и урана с церием (имитатор америция) [8].

MDD-процесс в США отрабатывается на лабораторном уровне с использованием растворов, содержащих не только уран, но и трансурановые элементы, взятые в разных соотношениях. Для масштабирования процесса планируется проведение длительных НИОКР [10].

В отличие от MDD-процесса, разрабатываемый нами способ прямой термохимической денистрации с использованием муравьиной кислоты [11, 12] имеет другие химические основы и аппаратурное оформление, на которые получены патенты РФ [13], Евразийский [14], Китая [15] и Японии [16].

В настоящей работе получены новые данные о характеристиках порошков формиатов урана–плутония, оксидов этих элементов и таблеток, изготовленных в виде твердого раствора (U,Pu)O<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Методы анализа и реактивы*

Фазовый анализ и уточнение структурных характеристик выполняли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D2 PHASER,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, при напряжении рентгеновской трубки 30 кВ и токе 10 мА. Сканирование рентгенограмм осуществляли в диапазоне углов отражения  $2\theta$  от 7 до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и скоростью  $0.5^\circ/\text{мин}$ . Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0 и картотеки PDF-2 ICDD.

Функциональный состав образцов определяли методом спектроскопии КР на спектрометре Bruker Senterra II в спектральных диапазонах от 50 до  $4500\text{ см}^{-1}$  (спектральное разрешение  $4\text{ см}^{-1+}$ ) и от 50 до  $1500\text{ см}^{-1}$  (спектральное разрешение  $1.5\text{ см}^{-1+}$ ) с длиной волны лазера 532 нм, мощность возбуждаемого излучения 25 мВт. Обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения OPUS.

Элементный анализ проводили методом рентгеновской флуоресценции на волно-дисперсионном спектрометре последовательного типа Bruker S8 Tiger с возбуждением Rh трубки при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Рабочую камеру прибора заполняли гелием. Обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения SPECTRA plus.

Для приготовления исходного раствора использовали азотнокислый раствор  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , азотнокислый раствор  $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$  и азотную кислоту 12 моль/л. Раствор готовили смешением всех компонентов в расчетных количествах для получения суммарной концентрации актинидов 100 г/л при массовом содержании Pu в растворе  $\sim 5\%$ . Концентрация азотной кислоты составляла 2 моль/л.

Раствор нитрата плутония предварительно очищали от U, Np и Pd на ионообменной смоле ВПАП, плутоний стабилизировали в форме Pu(IV) по следующей методике:

- окисление Pu(III) в Pu(IV) с помощью  $\text{NaNO}_2$  при  $60^\circ\text{C}$  в  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 7 моль/л;
- сорбция Pu анионитом, проводимая в температурном диапазоне  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  со скоростью пропускания исходного раствора через колонку 3.5 колоночных объема (к.о.) в час. Момент окончания сорбции контролировали содержанием Pu в пробе фильтрата, отбор которого производили с интервалом 30 мин;
- элюирование анионита раствором  $\text{HNO}_3$  (6–7 моль/л);
- десорбция Pu с анионита азотной кислотой с концентрацией 0.5 моль/л со скоростью пропускания 1 к.о./ч с последующим сбором десорбата.

Концентрацию плутония в системе  $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$  (5 мас%) выбирали с учетом его возможного содержания в оксидном топливе и того, что при

содержании 5 мас% фаза  $\text{PuO}_2$  надежно регистрируется методом РФА. Обоснование достаточности такой концентрации плутония приведено в работах [11, 12] и учитывает изменение параметров элементарной ячейки диоксидов в форме твердых растворов.

*Оборудование установки*

Для проведения денитрации и получения порошков формиатов U–Pu использовали модернизированную установку с тонкопленочным роторным аппаратом (ТРА) [12].

Система дозирования установки термохимической денитрации состояла из двух перистальтических насосов. Расходы компонентов регулировали питающим напряжением дозаторов с учетом градуировочных графиков. Дозирование растворов осуществляли через фторопластовые капиллярные трубки. Скорости дозирования исходного раствора и муравьиной кислоты рассчитывали таким образом, чтобы соблюдалось соотношение нитрат/формиат ион 1 : 4. Растворы смешивали непосредственно перед вводом в аппарат в специальном тройнике. Система газоочистки установки состояла из холодильника, барботера и сборника конденсата, расположенных последовательно и подключенных к системе вакуумирования со сдувкой в спецвентиляцию. Нагрев стенки ТРА осуществляли с помощью трех наружных кольцевых нагревателей с автономным энергопитанием.

Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-копелевых термопар, расположенных на стенке верхней, средней и нижней секций ТРА, на внешней стенке приемного стакана и в проточном нагревателе. Питание каждого нагревателя осуществляли независимо через понижающие лабораторные автотрансформаторы.

С целью обеспечения взрыво-пожаробезопасности было реализовано раздельное дозирование растворов азотнокислого урана с плутонием и муравьиной кислоты. Исходный раствор с ураном и плутонием перед дозированием в аппарат ТРА подогревали для сокращения времени индукционного периода взаимодействия реагентов. Кроме того, согласно работе [17], предварительное нагревание раствора, содержавшего Pu(IV), может сопровождаться его окислением до Pu(VI). Это в свою очередь приводит к сходному химическому поведению U и Pu и обеспечивает получение однородного продукта. Окисление Pu(IV) до шестивалентного состояния также возможно за счет образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  вследствие радиолиза воды [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения операций термохимической денитрации в непрерывном режиме было получено 4 порции порошков формиата U, Pu общей массой 603 г, которые исследовали методами рентгеновской дифракции и спектроскопии КР.

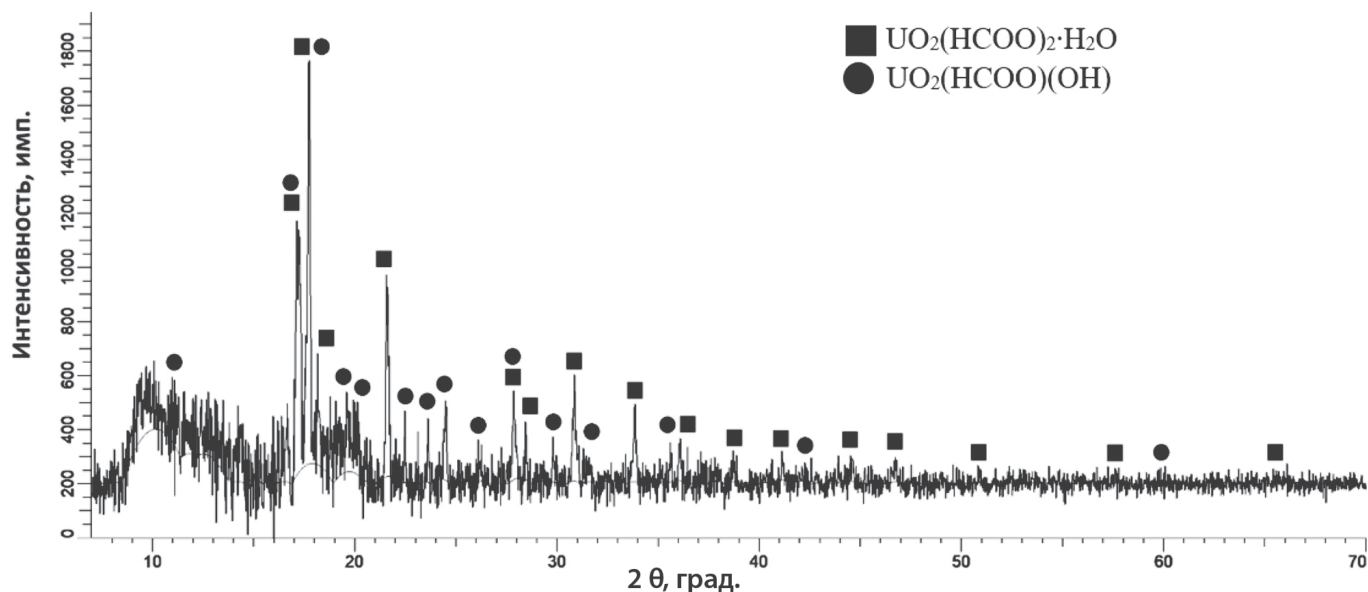


Рис. 1. Дифрактограмма порошка, полученного при температуре стенки ТРА 160°C.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), после прокаливании при  $T = 160^\circ\text{C}$  порошок представлял собой смесь двух кристаллических фаз: водного формиата уранила  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (63.9%; PDF 01-074-6915, орторомбическая сингония) и формиата уранила, содержащего гидроксигруппу —  $\text{UO}_2(\text{HCOO})(\text{OH})$  (36.1%; PDF 00-027-0935, орторомбическая сингония).

Увеличение температуры прокаливании до  $170^\circ\text{C}$  способствует уменьшению содержания фазы  $\text{UO}_2(\text{HCOO})(\text{OH})$  до 33.9% (рис. 2). Для данного формиата были рассчитаны параметры элементарной ячейки, приведенные в табл. 1.

Формиаты уранила и плутония изоструктурны согласно работе [19], в связи с чем одна из возможных форм соединения представляет собой твердый раствор состава  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ . Уменьшение объема элементарной ячейки при замещении урана с ионным радиусом  $r = 0.73 \text{ \AA}$  на плутоний с ионным радиусом  $r = 0.71 \text{ \AA}$  свидетельствует об изоморфном включении плутония в состав исследуемого соединения. Таким образом, предполагаемая формула формиата может иметь вид  $(\text{U}_{0.95}\text{Pu}_{0.05})\text{O}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Функциональный состав образцов формиатов подтверждали методом спектроскопии КР. С целью обеспечения радиационной безопасности при измерении спектра формиата урана—плутония пробу помещали в кювету из полиметилметакрилата (ПММА). Кювету герметично изолировали стеклянной крышкой, позволяющей сфокусироваться на образце. Крышка также была прозрачна в области длин волн, где производилось возбуждение и снятие спектра, и не давала паразитных полос колебаний. Спектр формиата, содержащего 5% плутония, представлен на рис. 3.

На спектре (рис. 3) две полосы в области  $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей С—Н и О—Н (в составе соединений, содержащих гидроксигруппу) соответственно; полоса  $1560 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям С=О; в области  $1350\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$  проявляются деформационные колебания связей С—Н и валентные колебания С—О; интенсивная полоса  $860 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям U—O уранильной группы; полосы в области  $200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям карбоксильной и уранильной групп.

Полученный формиат уран—плутония подвергали разложению при температуре  $250\text{--}500^\circ\text{C}$  в восстановительной атмосфере  $\text{Ar} + \text{H}_2$  5 об. %, расход

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек [19]

Соединение	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	Ссылка
$\text{UO}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.596(2)	1.157(3)	1.936(4)	1.335	[19]
$(\text{U}_{0.95}\text{Pu}_{0.05})\text{O}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5941(1)	1.1543(3)	1.9330(5)	1.3274(6)	Наши данные
$\text{PuO}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.586(3)	1.148(2)	1.949(5)	1.311	[19]

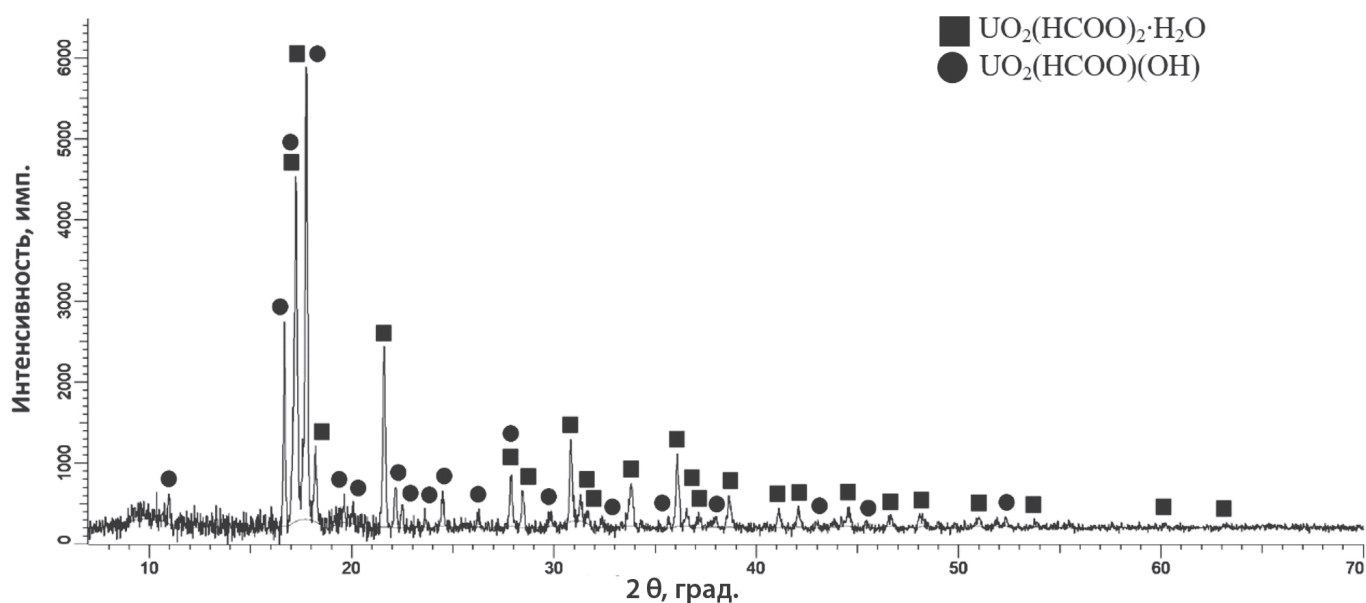


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, полученного при температуре стенки ТРА 170°C.

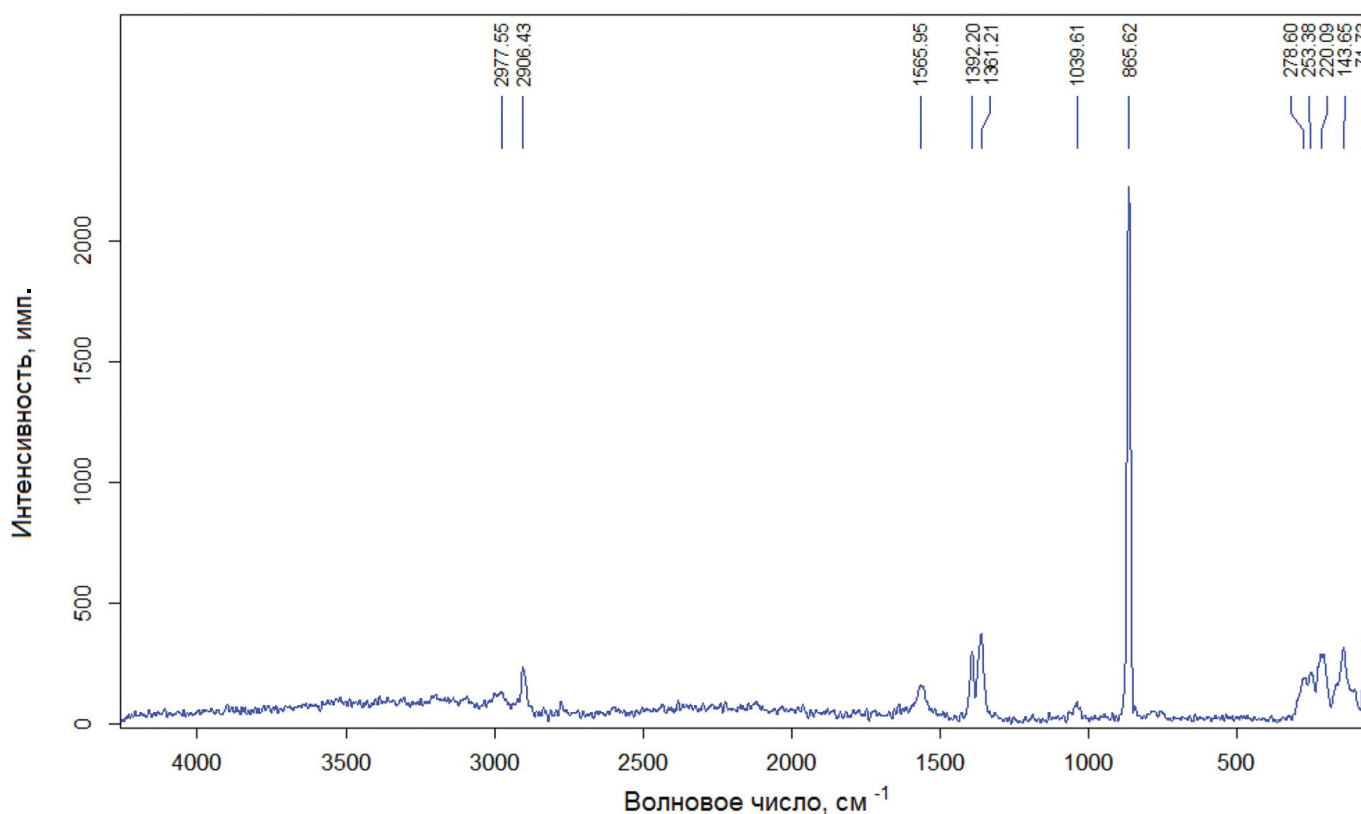


Рис. 3. Спектр КР плутонийсодержащего формиата уранила.

газа составлял 35–40 л/ч. Время выдержки на этапе разложения составило 3 ч со скоростью нагрева реактора 2.5°C/мин. После полного разложения формиатов U–Pu температуру повышали до 750°C с выдержкой 5 ч для восстановления оксидов урана до  $\text{UO}_2$ .

Полученный порошок черного цвета анализировали методами РФА, рентгеновской флюоресценции и спектроскопии КР.

На рис. 4 приведены спектры КР трех проб:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  и смешанного уран-плутониевого оксида.

Полоса, характерная для колебания связи  $\text{Me}-\text{O}$  в оксидах актиноидов кубического строения, лежит в области  $440\text{--}470\text{ см}^{-1}$ :  $\text{U}-\text{O}$   $445\text{ см}^{-1}$  и  $\text{Pu}-\text{O}$   $470\text{ см}^{-1}$ .

Из рис. 4 видно, что для смешанного уран-плутониевого оксида эта полоса находится при  $461\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о вхождении плутония в структуру диоксида урана и образовании твердого раствора  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$ . Однако наряду с этой полосой в спектре также присутствуют полосы в районе частот  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям связей  $\text{Me}-\text{O}$  в оксидах переменного состава и  $200\text{--}350\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний  $\text{U}-\text{O}$  в  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Данные полосы, а также широкие и малоинтенсивные полосы всего спектра  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  могут объясняться как высокой химической активностью за счет мелкодисперсности порошка, так и частичным окислением под воздействием лазера. Полосы в области  $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$  отвечают бескислородным колебаниям и относятся к движению тяжелых ионов катионной подрешетки относительно друг друга.

Массовую концентрацию урана и плутония определяли по результатам измерения скорости счета импульсов, зарегистрированных в выявленных пиках спектра с нормировкой по градуировочному графику (метод эталонов). По данным рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 5), содержание урана и плутония

в образце в пересчете на диоксиды составило 95.3 и 4.7%, что соответствует расчетной концентрации.

На дифрактограмме смешанного оксида (рис. 6), полученного восстановлением формиата урана-плутония, присутствуют рефлексы отражения следующих кристаллических фаз: диоксида урана кубического строения  $\text{UO}_2$ , пространственная группа симметрии  $Fm-3m$ , закиси-окиси урана  $\text{U}_3\text{O}_8$ , орторомбическая сингония, и твердого раствора урана-плутония  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  с кубической ячейкой, что хорошо согласуется с данными спектроскопии КР.

Присутствие  $\text{U}_3\text{O}_8$ , согласно работе [6], не препятствует передаче порошка на изготовление таблеток. Согласно работе [20], допустима подшихтовка  $\text{U}_3\text{O}_8$  до 30 мас. %, что обеспечивает как требуемую плотность топливных таблеток, составляющую не менее 92% от теоретической, так и оптимальный размер пор. По результатам РФА фазовый состав порошка, представленный на рис. 6, был признан пригодным для последующего таблетирования.

Полученный порошок с соблюдением установленного порядка был доставлен во ВНИИНМ для дальнейшей характеристики и изготовления таблеток керамического топлива. Результаты входного контроля массы порошка и его плотности приведены в табл. 2. Входной контроль порошков проводили путем их взвешивания и определения насыпной

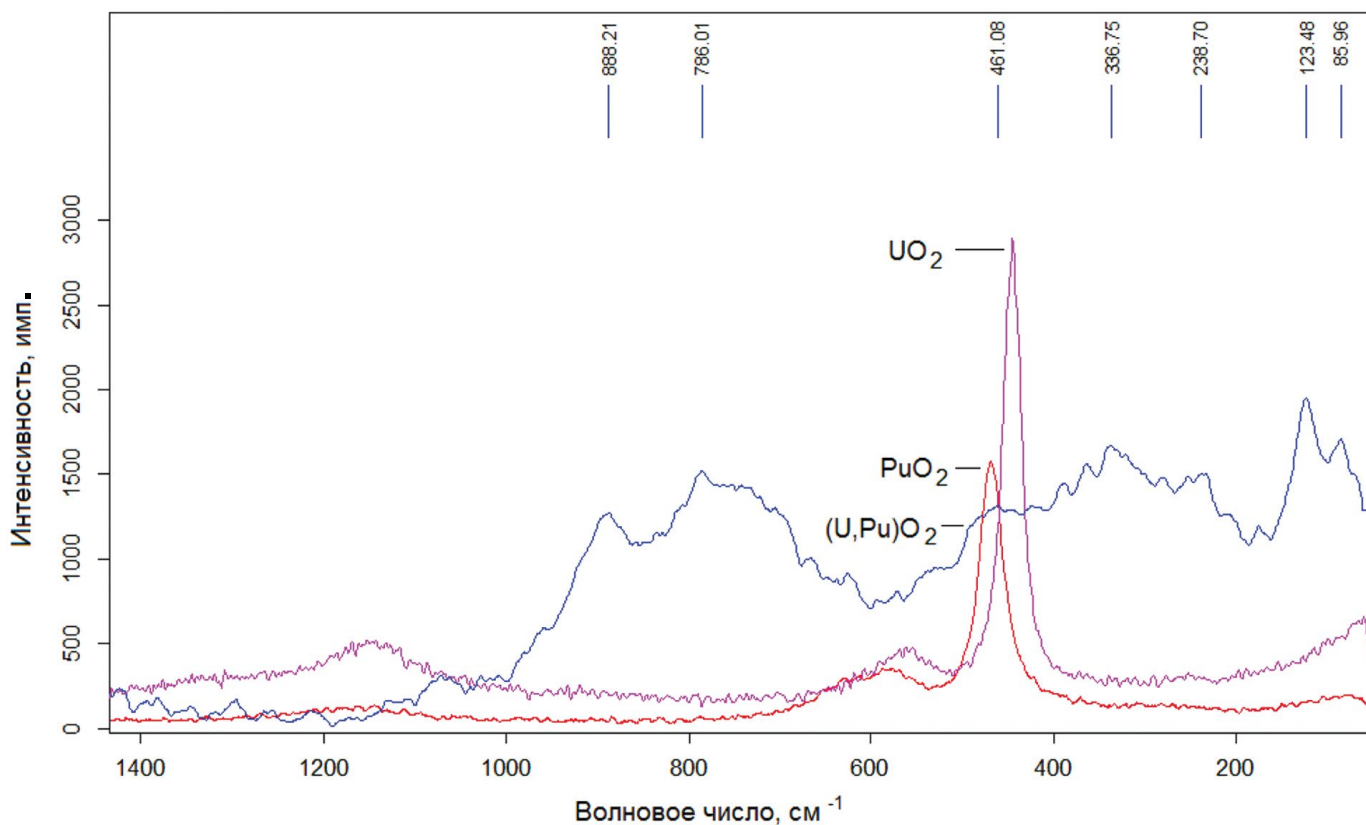


Рис. 4. Спектры КР диоксида урана  $\text{UO}_2$ , диоксида плутония  $\text{PuO}_2$  и смешанного уран-плутониевого оксида.

**Таблица 2.** Результаты входного контроля оксидного порошка U–Pu

Параметры входного контроля исходных порошков	Значения
Фактическая масса порошка, г	93.95
Насыпная плотность без утряски, г/см <sup>3</sup>	2.8
Насыпная плотность с утряской, г/см <sup>3</sup>	3.2
Текучесть, г/с	3.5–3.6

плотности без утряски и с утряской, также оценивали их текучесть.

Параметры порошка, приведенные в табл. 2, укладывались в необходимые значения применительно к используемому пресс-инструменту.

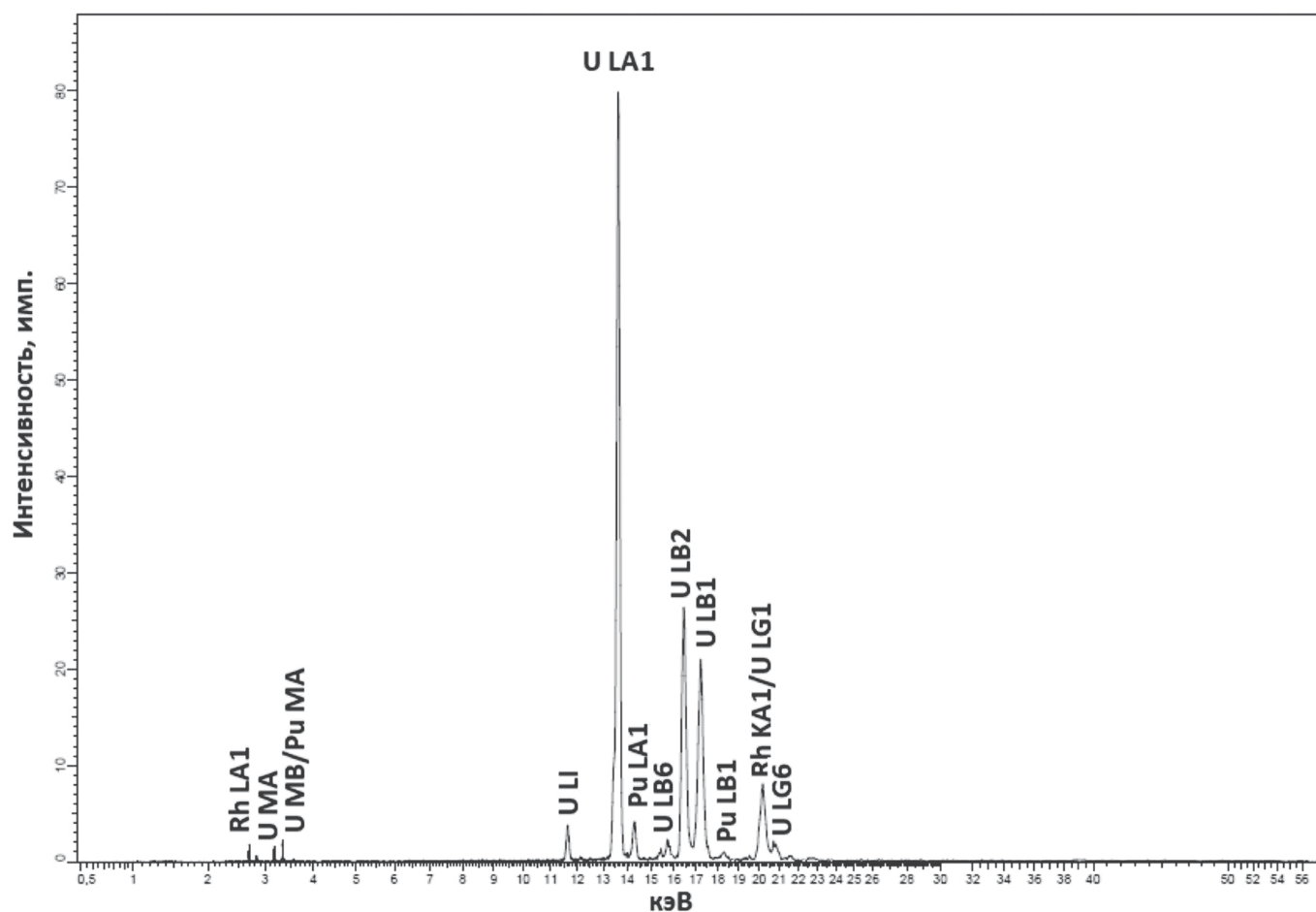
Часть полученного порошка направляли на прессование таблеток в исходном состоянии без добавления технологической смазки (стеарат цинка). При прессовании стеарат цинка использовали только для смазывания пресс-инструмента, удельное давление прессования составляло 3–4 т/см<sup>2</sup>.

**Таблица 3.** Насыпная плотность оксидных порошков после ABC

Насыпная плотность	Значения, г/см <sup>3</sup>
Без утряски	2.5
С утряской	3.6

Необходимо отметить, что прессовки из исходных порошков получались очень непрочными, несмотря на варьирование давления прессования. “Сырая” плотность прессовок порошка после разложения формиатов и восстановления до оксидов составила 5.9–6.0 г/см<sup>3</sup>.

Другую часть порошка обрабатывали методом вихревого смешения с использованием аппарата вихревого слоя ABC-150 в течение 10 мин. Результаты определения насыпных плотностей порошков после обработки в ABC-150 без утряски и с утряской представлены в табл. 3. Полученные значения насыпных плотностей порошков являются типичными для подобных материалов, обработанных в аппарате ABC-150.


**Рис. 5.** Рентгенофлуоресцентный спектр оксида урана-плутония.



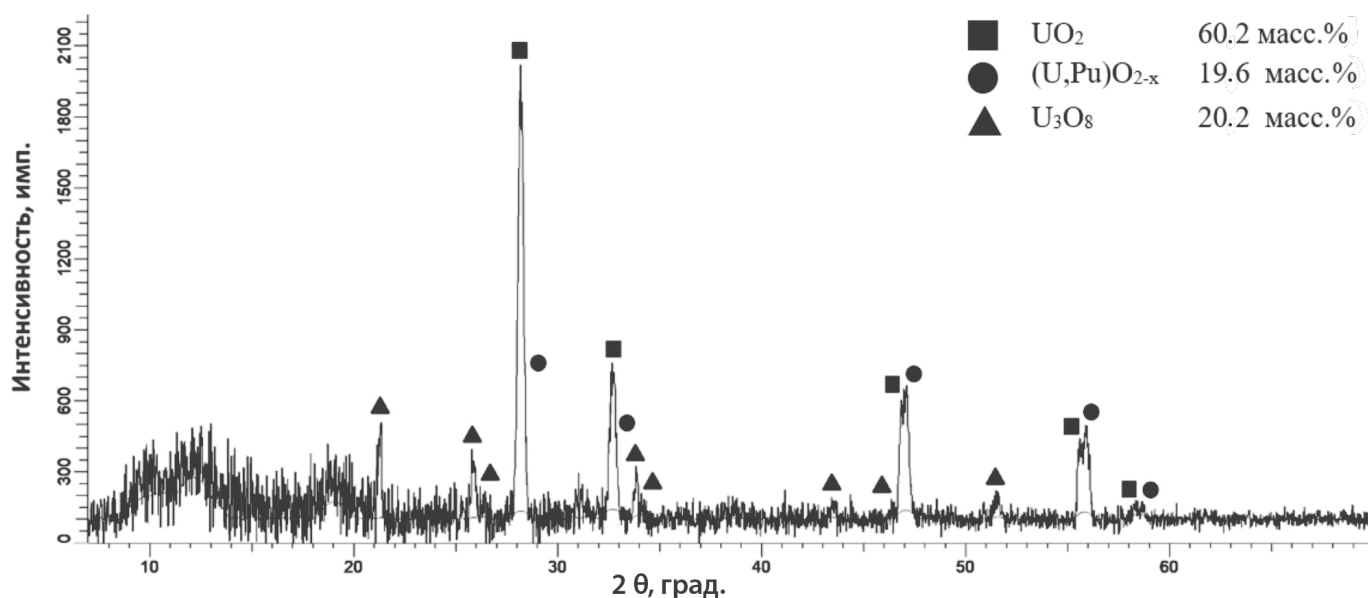


Рис. 6. Дифрактограмма оксидного порошка урана—плутония после операции восстановления.

(a)

(б)



Рис. 7. Внешний вид спеченных таблеток. а — типичный вид таблеток из исходных порошков; б — таблетка из порошка, обработанного в ABC-150.

Прессование таблеток из обработанных в ABC-150 порошков также выполняли без добавления стеарата цинка, удельное давление прессования составляло 3–4 т/см<sup>2</sup>. В этом случае прессовки получались довольно прочными, и их “сырая” плотность составила 7.0–7.1 г/см<sup>3</sup>.

Спекание прессовок осуществляли в печи типа СШВЭ в среде газовой смеси аргона и 7 об. % водорода по следующему режиму:

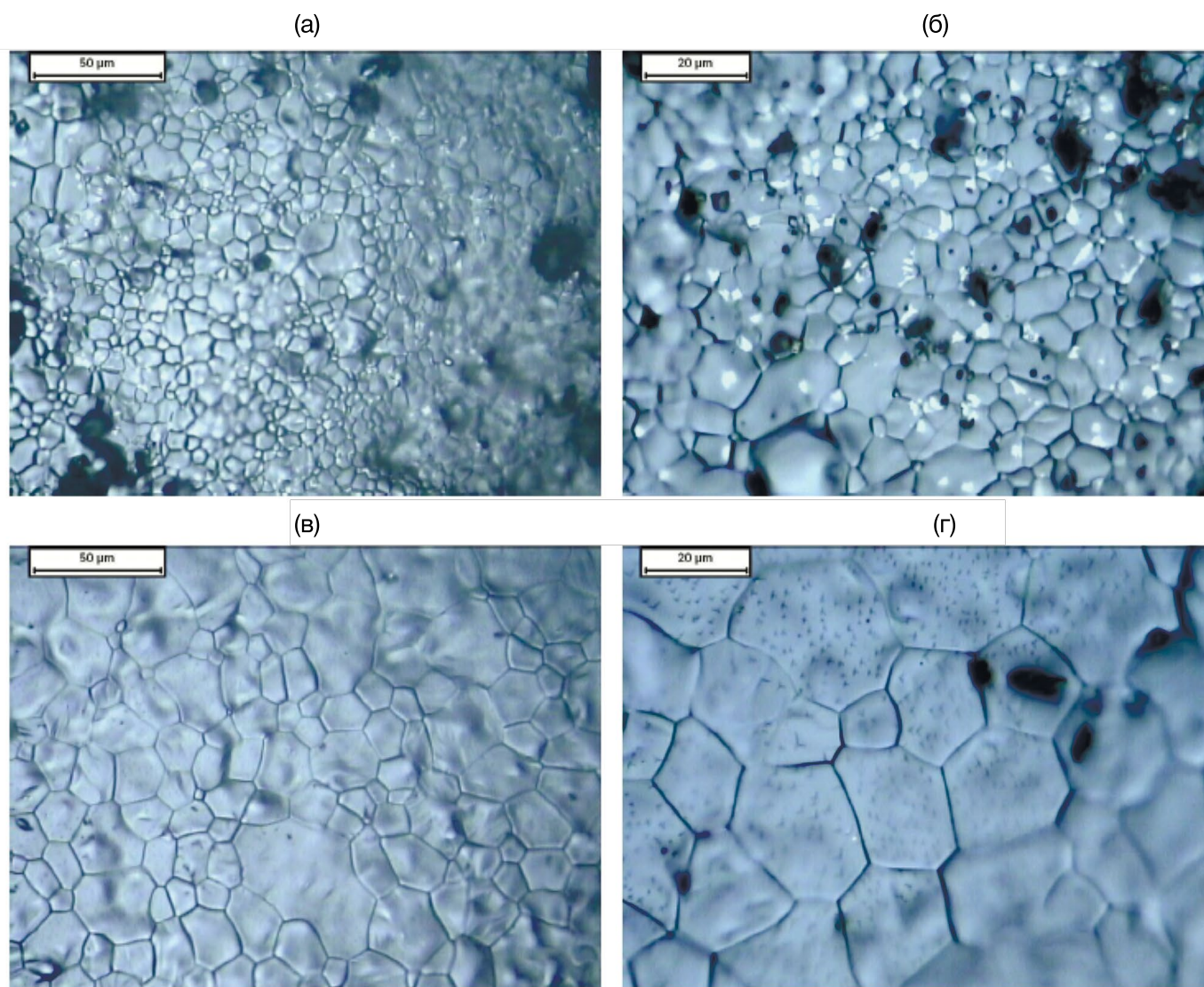
- нагрев до температуры изотермической выдержки в течение 3 ч;
- изотермическая выдержка при температуре 1750–1760°C в течение 3 ч;
- охлаждение до комнатной температуры в течение 3 ч.

Фотографии внешнего вида спеченных таблеток как без обработки, так и с обработкой в ABC-150 представлены на рис. 7а, б.

По результатам визуального осмотра спеченных таблеток можно сделать вывод, что исходный порошок был непригодным для изготовления топливных таблеток напрямую. Однако кратковременная обработка оксидного порошка в ABC-150 показала, что прессовки после спекания сохранили свои геометрические параметры, близкие к цилиндрическим.

Результаты контроля усадки и геометрической плотности спеченных прессовок представлены в табл. 4.

Из табл. 4 можно сделать вывод, что плотность, характерная для оксидного таблеточного ядерного



**Рис. 8.** Фотографии структуры спеченных таблеток с разным увеличением. а, б — таблетка из исходных порошков; в, г — таблетка из порошка, обработанного в ABC-150.

топлива, составляющая  $10.2\text{--}10.7\text{ г/см}^3$ , достигается лишь на образцах порошков, подвергнутых обработке в ABC-150.

Фотографии структуры (внешнего вида поверхности) спеченных таблеток, изготовленных из порошка как без обработки, так и с обработкой в ABC-150, представлены на рис. 8.

**Таблица 4.** Результаты контроля спеченных прессовок

Обработка в ABC-150	Усадка, %	Геометрическая плотность, $\text{г/см}^3$
Нет	13.9	9.0
Да	13.5	10.6

Анализ представленных на рис. 8 фотографий позволяет сделать оценочный вывод о том, что для таблеток из порошка полученного методом термохимической денитрации, после обработки в ABC-150 наблюдается значительное увеличение среднего условного размера зерна, а на поверхности таблеток следы посторонней фазы отсутствуют. Микроструктура топливной таблетки, изготовленной с использованием аппарата ABC-150, в целом однородная. Видимые газовые выходы практически отсутствуют за счет нивелирования аппаратом ABC-150 неоднородности исходных порошков. Также можно отметить, что при данной обработке порошков происходит существенная активация их к спеканию: увеличение среднего условного размера зерна в среднем в 3 раза.



Кислородный показатель в спеченных таблетках, определенный методом ЭДС с твердоэлектролитной гальванической ячейкой, находится в диапазоне 1.998–2.003 [21].

Таким образом, нами показана принципиальная возможность непрерывного получения порошков формиатов урана и плутония в виде твердых растворов, из которых после разложения и восстановления могут быть получены таблетки керамического топлива состава  $(U,Pu)O_2$ . Однако последние две операции требуют дополнительных исследований для определения режимов их непрерывного осуществления.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам Радиевого института им. В.Г. Хлопина К.К. Корченкину, А.А. Мурзину и А.А. Хоршеву за содействие в выполнении данной работы на площадке НЭК г. Гатчина.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты представленной работы были получены в рамках проведения работ по Договору № 774/181-Д от 01.12.2020 г. «Экспериментальная демонстрация рециклируемости РЕМИКС топлива в рамках жизненного цикла. Этап 2020–2021 гг.» между ЧУ «Наука и инновации» и АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». В связи с этим правообладателем результатов интеллектуальной деятельности является ЧУ «Наука и инновации».

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasodov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156–1167.
2. Курындин А.В., Поляков Р.М., Позин А.В., Фелицын М.А., Шаповалов А.С., Шарафутдинов Р.Б., Белинский Л.Л., Иванов К.В., Суворова Е.В., Хаперская А.В. // Труды НТЦ ЯРБ. М.: НТЦ ЯРБ, 2021. 59 с.
3. Colledge H., Sarsfield M., Taylor R., Boxall C. // *Prog. Nucl. Energy*. 2023. Vol. 165. ID 104903.
4. Collins E. Advanced thermal denitration conversion processes for aqueous-based reprocessing and recycling of spent nuclear fuels // *Woodhead Publishing Series in Energy*. 2015. P. 313–323.
5. Numao T., Nakayashiki H., Arai N., Miura S., Takahashi Y. // 7th Int. Conf. on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems Global 2007. Boise, Idaho, Sept. 9–13, 2007. P. 238–244.
6. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Ильин Е. Г., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53. № 6. С. 509–512.
7. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6.
8. Пилюшенко К.С. Получение оксидного ядерного топлива с использованием СВЧ-излучения: Дис. ... к.х.н. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2023. С. 121.
9. Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Савельев Б.В., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 6. С. 468–471.
10. Vedder R.J. Status of Modified Direct Denitration Development. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, Milestone no. M4502030137, 2009. P. 15.
11. Алой А.С., Абашкин А.Ю., Карпович Н.Ф., Кольцова Т.И., Красников Л.В., Мурзин А.А., Пузанская Е.А., Самойлов С.Е., Ушакова К.В., Шукин В.С. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2021. № 3 (103). С. 35–46.
12. Алой А.С., Абашкин А.Ю., Исмаилов Р.В., Кольцова Т.И., Мурзин А.А., Сапрыкин В.Ф., Хоршев А.А. // *Хим. технология*. 2023. Т. 24. № 1. С. 26–32.
13. Алой А.С., Самойлов С.Е., Кольцова Т.И., Металиди М.М., Рябков Д.В., Безносюк В.И., Шукин В.С., Абашкин А.Ю. Патент RU2702095C1. 2019.
14. Алой А.С., Самойлов С.Е., Кольцова Т.И., Металиди М.М., Рябков Д.В., Безносюк В.И., Шукин В.С., Абашкин А.Ю. Патент EA042777B1. 2023.
15. Aloy A.S., Samoylov S.E., Koltsova T.I., Metalidi M.M., Ryabkov D.V., Beznosyuk V.I., Shchukin V.S., Abashkin A. Yu. Patent CN113056795A. 2021.
16. Aloy A.S., Samoylov S.E., Koltsova T.I., Metalidi M.M., Ryabkov D.V., Beznosyuk V.I., Shchukin V.S., Abashkin A. Yu. Patent JP7440432B2. 2024.
17. Collins E., Voit S., Vedder R. ResearchGate. <https://www.researchgate.net/publication/255245345>. January, 2011. <https://doi.org/10.2172/1024695>.
18. Haschke J.M., Siekhaus W.J. // Report LLNL-TR-410644. Febr. 18, 2009.
19. Ананьев А.В. Поведение ионов актинидных элементов в формиатных средах: Дис. ... к.х.н. М.: Ин-т физической химии АН СССР, 1985. С. 166.
20. Угрюмов А.В. Оптимизация структуры уран-гадолиниевых таблеток в обеспечение перспективных требований новых проектов топлива ВВЭР: Дис. ... к.т.н. М.: Высотехнологический научно-исслед. ин-т неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, 2021. 135 с.
21. Методика измерений кислородного коэффициента оксидного ядерного топлива: 152/311-2015 МВИ. М.: ВНИИНМ, 2015.

## Production and Characterization of (U,Pu)O<sub>2</sub> Ceramic Fuel Pellets from Powders after Thermochemical Denitration of Nitric Acid Solution

A. S. Aloy<sup>a</sup>, K. Yu. Vergazov<sup>a</sup>, M. V. Gorbachev<sup>b</sup>, A. V. Davydov<sup>b</sup>, R. V. Ismailov<sup>a</sup>,  
V. A. Orlova<sup>a</sup>, and R. A. Serebryanskikh<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

<sup>b</sup>*Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials, ul. Rogova 5a, 123098 Moscow, Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: radion.srebro@khlopin.ru*

Received May 17, 2024; revised October 1, 2024; accepted October 17, 2024

The results of thermochemical denitration of U and Pu nitric acid solutions to obtain mixed salts of uranium-plutonium formates and subsequent reduction in Ar–H<sub>2</sub> (5 vol %) of the mixture to obtain a powder of mixed U–Pu dioxide are presented. The obtained products were investigated and characterized by X-ray diffraction, fluorescence, and Raman spectroscopy. According to the analysis results, a (U,Pu)O<sub>2</sub> solid solution containing 5 wt % Pu was obtained, and UO<sub>2</sub> was identified in the powder. After processing the powder by vortex mixing, pellets of high density with a homogeneous structure were produced.

**Keywords:** denitration, formates, oxides, thin film, nuclear fuel, actinides