سنتز نانوپودر دی اکسید اورانیوم–توریم به روش هیدروترمال فوق بحرانی به منظور تولید قرص سوخت هسته ای و مقایسه ی نتایج آن با روش سل ژل

حیدری چناری ، علی* (۱)– احمدی ، سید جواد(۲)– قریب گرکانی ، احمد (۱)

(۱) دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک ، گروه مهندسی مواد و چرخه سوخت هسته ای

(۲) سازمان انرژی اتمی ، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ، پژوهشکده ی چرخه سوخت هسته ای

چکیده:

با توجه به محدود بودن ذخایر اورانیم، فراوانی توریم نسبت به آن و دیگر مزایای سوختهای توریمی نسبت به سوختهای اورانیمی، توسعه چرخه سوخت توریم در کشورهای مختلف ازجمله ایران مورد توجه قرارگرفته است.یکی از انواع سوخت های توریمی مورد استفاده در راکتور های هسته ای ، سوخت مخلوط دی اکسید اورانیوم-توریم می باشد. نوع روش سنتز پودر ، نکته ای کلیدی در کارایی بهتر و بهینه ی این سوخت در راکتور می باشد. در این پژوهش از روش هیدروترمال فوق بحرانی با سیال اتانول استفاده گردید.با توجه به نتایج آنالیزهای XRD ، EDS و SEM و مقایسه ی آن با روش سنتزی سل ژل ، روش هیدروترمال روشی مناسب برای سنتز پودر و تبدیل آن به قرص سوخت هسته ای می باشد.

کلمات کلیدی: *سوخت توریمی ، هیدروترمال فوق بحرانی ، ۷۰٪–۳۰٪ $(U-TH)O_2$ ، هموژن ، سل ژل*

مقدمه :

در حال حاضر یکی از منابع تولید انرژی الکتریکی سوخت های هسته ای[1] می باشند. بنابر گزارشی موثق، در سال ۲۰۰٤ انرژی هسته‌ای در تولید کل انرژی مصرفی جهان سهمی در حدود ٦,٥٪، و در تولید انرژی الکتریکی سهمی در حدود ۱۵,۷٪ داشته‌است. منابع اورانیوم موجود در سطح زمین محدود می باشد. بنا بر گزارش آژانس بین المللی انرژی اتمی[2] با فرض داشتن منابع ۵۹۰۲۵۰۰ تنی اورانیوم و نرخ مصرف کنونی ٦۸۰۰۰ تن در سال تا حدود ۸۷ سال دیگر سوخت اورانیوم رآکتور های دنیا تامین است.[۱] باتوجه به محدود بودن منابع اورانیم و از طرفی فراوانی منابع توریوم، اهمیت سوخت های توریمی و نیاز روز افزون آن می باشد که ما در این پروژه به دنبال تولید سوخت ترکیبی اورانیم/ توریوم می باشیم.

[1] Nuclear Fuels
[2] International Atomic Energy Agency (IAEA)

چرخه سوخت توریم ومعرفی سوخت و راکتور هدف در پروژه

در چرخه سوخت توریم ، Th^{232} که با غنای ۱۰۰٪ از معادن استخراج می شود ، به عنوان ماده ای زایا در راکتور قرار گرفته و پس از جذب نوترون ، U^{233} تولید می کند. بنابراین دو ایزوتوپ U^{233} و Th^{232} به ترتیب نقش عناصر شکافت پذیر و زایا را در این راکتورها برعهده دارند.از آنجا که توریم قادر به شروع واکنش زنجیره ای نیست ، یک ماده شکافت پذیر دیگر باید به عنوان آغاز گر واکنش هسته ای در راکتور قرار گیرد. این ماده شکافت پذیر می تواند U^{233}، U^{235} و Pu^{239} باشد.[۱] که ما در این پروژه ، سوخت توریم–اورانیوم را مبنا قرار داده و سنتز این سوخت را انجام دادیم. در واقع دلیل استفاده از اورانیوم دی اکسید غنی شده در سوخت توریمی ، بحرانی کردن قلب در استارت کار راکتور به علت شکافا نبودن دی اکسید توریم و تعدیل شار قلب در حین کارکرد می باشد. با توجه به بخش قبلی و محاسباتی که در پژوهش های قبلی [۲] با کد MCNP انجام شد ، خصوصیات سوخت ترکیبی مناسب با طراحی راکتور آب سنگین اراک بدین شرح می باشد:

۷۰٪ وزنی توریم دی اکسید

۳۰٪ وزنی اورانیوم دی اکسید با غنای ٤,۷٪

از نمونه های کاربردی این سوخت در دنیا می توان ، به استفاده از این نوع سوخت در راکتورهای AHWR[1] و PHWR[2] در کشور هند اشاره کرد. از آنجا که ایزوتوپ های مربوط به یک ماده ، تنها در خصوصیات هسته ای متفاوت اند و در رفتارهای فیزیکی و شیمیایی یکسانند ، و از طرفی چون در این پروژه بیشتر خواص فیزیکی و شیمیایی مد نظر است ، بنابراین میتوانیم از اورانیوم طبیعی بجای اورانیوم ٤٪ غنی شده استفاده کنیم.

در سال های اخیر ، دو روش پیاده سازی هموژن[3] و هتروژن[4] برای سوخت توریمی در داخل قلب راکتورهای هسته ای مورد توجه بوده است. در طرح هموژن ترکیبی از ThO_2 و UO_2 با کسر حجمی و غنای کافی اورانیوم برای دستیابی به فرسایش و طول چرخه ی کافی ، درون یک میله قرار می گیرد. اما در طرح های هتروژن پیکربندی قلب از دو بخش هسته و پوشش تشکیل شده است که به طور مجزا در مجتمع های سوخت ، جداگانه قرار می گیرند و یا درون یک مجتمع سوخت قرار داده می شوند. همچنین طرح میکروهتروژن که مورد بررسی قرار گرفته است که در یک میله ی سوخت ThO_2 و UO_2 ، به شکل قرص

[1] Advanced Heavy Water Reactor
[2] Pressure Heavy Water Reactor
[3] Homogenous
[4] Heterogenous

های مجزا از هم قرار گرفته اند.[۳] که سنتز ما در این پروژه در راستای پیاده سازی هموژنی سوخت توریمی می باشد.

سنتز به روش هیدروترمال فوق بحرانی

همواره تکنیک هیدروترمال به عنوان یکی از مهم ترین روشها برای فرایند تولید مواد پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است.فرایند هیدروترمال شامل تکنیک های مختلف بلوری کردن ماده از محلول آبی با دمای بالا در شرایط فشار بخار بالا است.اخیرا هیدروترمال را شامل هر واکنش غیر همگن در حضور حلال (آبی و غیر آبی) در دمای بالای دمای اتاق و فشار بالای ۱ اتمسفر تعریف کرده اند.اما معمولا به واکنش های غیرهمگن فشار بالا در حضور حلال غیر آبی ، روش سولووترمال[۱] می گویند.[٤] می توان مزایای این روش را در خلوص و همگنی بالای محصول ، تقارن کریستال ها ، توزیع اندازه ذرات باریک ، بازه وسیع ترکیب شیمیایی قابل استفاده و یا تولید ، تک مرحله ای بودن فرایند ، امکان تولید نانوذرات با اندازه های متنوع ، کم بودن مصرف انرژی و زمان اقامت دانست. .**[۵]**

روش کار :

مواد آزمایشگاهی:

۱ – توریم نیترات پنج آبه محصول کمپانی BDH درجه Analar کشور انگلستان

۲ – اورانیوم نیترات شش آبه محصول کشور چین

۳– اتانول مطلق

دستگاه ها:

۱– اتوکلاو ناپیوسته از جنس فولاد زنگ نزن (316L) به حجم نهایی ۱۰ mL با طراحی سیستم ژاپن

۲– دستگاه XRD ساخت کمپانی STOE مدل STADI MP کشور آلمان

۳– دستگاه سانتریفیوژ ساخت کشور آمریکا

٤– دستگاه آون ساخت کمپانی Ehert مدل ۱۳۰۰V ، VTS70 ساخت کشور آلمان

۵– دستگاه SEM ساخت کمپانی آکسفورد ، انگلستان

[۱] Solvothermal

پس از تهیه ی محلول های نیترات اورانیوم و نیترات توریم با استفاده از حلال اتانول ، به غلظت ۰,۱ ، ۰,۳ و ۰,۵ مولار و آماده سازی محلول ها ، به نسبت درصد محلولی که برای هر آزمایش معین گردید ، مقدار ٤ml از محلول مخلوط در اتوکلاو ریخته شد. دلیل انتخاب این حجم از محلول ، رعایت ایمنی به نسبت تحمل دما و فشار اتوکلاو بود. اگر بیشتر از این مقدار محلول ریخته می شد ، احتمال انفجار وجود داشت.سپس اتوکلاو را در کوره گذاشته تا در دما و زمان معین حرارت لازم را ببیند.پس از طی شدن زمان معین ، اتوکلاو را از کوره بیرون کشیده و به مدت چند دقیقه در استخر آب سرد گذاشته تا خنک گردد. در اتوکلاو را باز کرده و محلول خروجی را که شامل رسوب (نانو پودر) هم بود ، پس از چند بار رقیق سازی با آب مقطر تخلیه گردید. در مرحله ی بعدی تمامی محتویات درون آن را تا حجم ۲۰۰ cc با آب مقطر رقیق کرده و در ظروف پلی اتیلنی سانتریفیوژ قرار داده شد.. پس از توازن ظروف از لحاظ وزنی ، محلول ۲بار با دور ۱۰۰۰۰ rpm و هر بار به مدت ۳۰دقیقه سانتریفیوژ گردید. سپس پودر ته نشین شده در طرف سانتریفیوژ تخلیه گردیده و وارد شیشه ساعتی شد تا به مدت یک شبانه روز در آون تحت دمای ۷۰ گرمادهی شود و پودر خشک شود. از آنجایی برای هر پودر بدست آمده می بایست آنالیزهای متعددی در نظر می گرفتیم، در نتیجه بررسی این فرآیند ها بسیار پرهزینه می شد. بنابراین ترجیح دادیم که از روش طراحی آزمایش[1] به منظور بررسی تاثیر پارامترها استفاده کنیم. روش طراحی آزمایش که در دینامیک به روش تاگوچی[2][٦] یاد می شود ، به منظور بهینه سازی تعداد آزمایش با کمینه کردن تداخل[3] بین پارامتر ها انجام می گیرد. در نتیجه ی خروجی طراحی آزمایش ، ۹ آزمایش تعیین شد که با انجام آنها ۹ پودر نمونه تولید شد. اهداف سنتز در این پژوهش ، ۱) اندازه ذره ی کوچک و ۲) درصد وزنی ٪۳۰-٪۷۰ عنصری اورانیوم به توریم و در نهایت درصد وزنی $(Th-U)O_2$ ٪۳۰-٪۷۰ می باشد که سعی در رسیدن خصوصیات نمونه پودر به این نیل را داریم.

با توجه به اهداف ذکر شده و نتایج آنالیز هایی نظیر XRD و EDS ، پودر نمونه ی ۸ دارای بهترین شرایط و خصوصیات می باشد. گفتنی است که اندازه ذره ی نمونه پودر ، هم با استفاده از معادله ی شرر ، محاسبه شد:

$$d = \frac{k\lambda}{\left(B\cos\theta_{\max}\right)}$$

$\lambda = 0.154$ ، $K = 0.94$

1 Experiment design
1 Taghuchi
2 Interaction

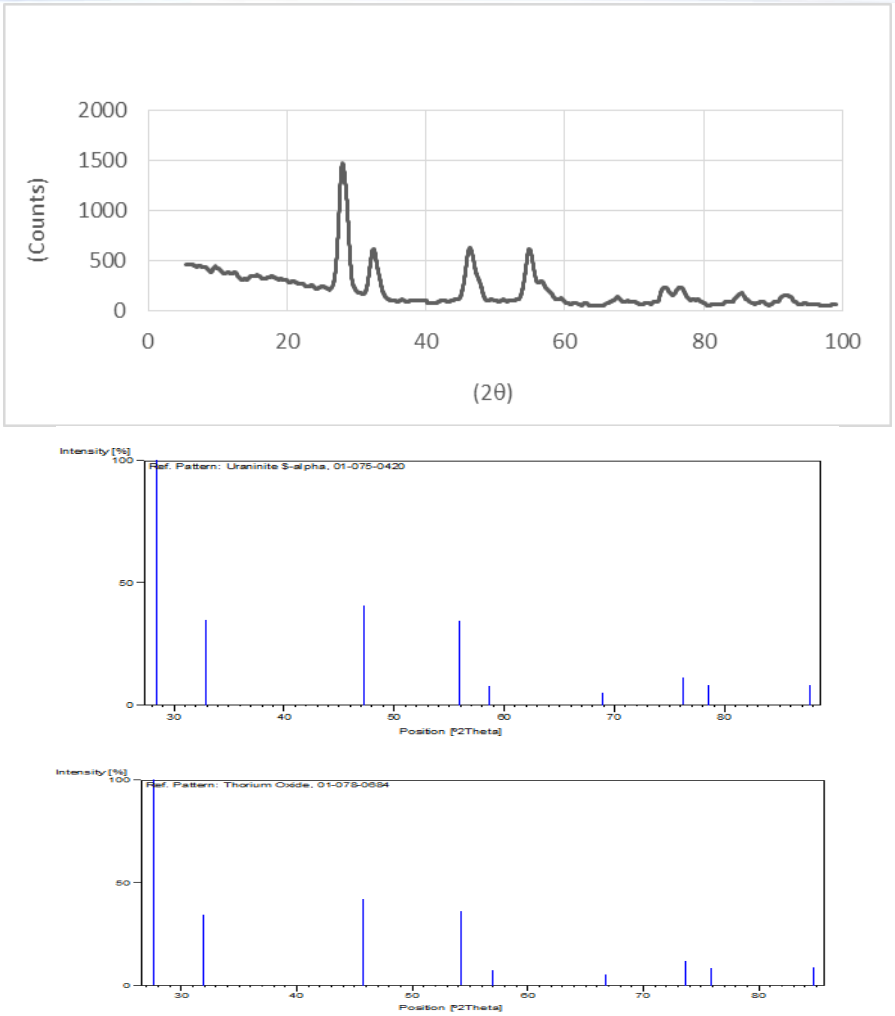
در این رابطه، D اندازه دانه کریستال بر حسب آنگستروم ، λ طول موج اشعه ایکس و B پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع (FWHM)[1] که مقدار آن ۰,٦٦٤٦ rad است. k ثابت دستگاه که مقداری ثابت است(۰,۹٤ برای اکسید های فلزی). θ_{max} نیز زاویه پیکی است که شدت آن بیشینه و مقدار آن در اینجا ۱۳,۹۲ است.[۷]

جدول شماره ۱ : آزمایش های طراحی شده با روش تاگوچی

آزمایش ها	غلظت (mol/lit)	دما (Ċ)	زمان (h)	درصد محلولی اولیه نبترات اورانیوم – توریم(٪)
۱	۰,۵	٤۰۰	۲	۷۰–۳۰
۲	۰,۵	۵۰۰	۱,۵	۷۵–۲۵
۳	۰,۱	۵۰۰	۲	٦۵–۳۵
٤	۰,۵	٤۵۰	۱	٦۵–۳۵
۵	۰,۳	٤۵۰	۲	۷۵–۲۵
٦	۰,۳	۵۰۰	۱	۷۰–۳۰
۷	۰,۱	٤۰۰	۱	۷۵–۲۵
۸	۰,۱	٤۵۰	۱,۵	۷۰–۳۰
۹	۰,۳	٤۰۰	۱,۵	٦۵–۳۵

بحث و نتیجه گیری:

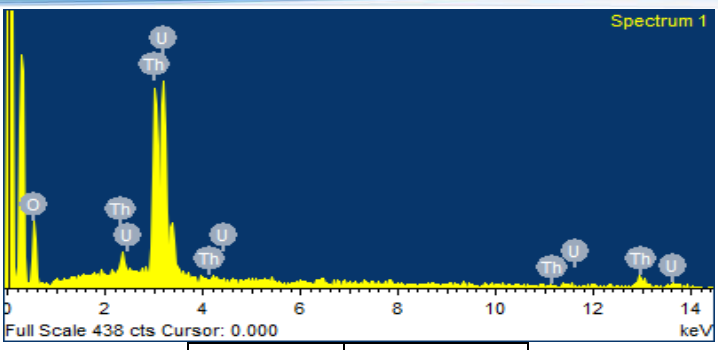
[1] Full width half maximum



شکل شماره ۱ : نمودار طیف XRD مربوط به نمونه پودر ۸ و طیف های مرجع UO_2 و ThO_2 به شماره ی

01-075-0420[۸] و 01-078-0684[۹]

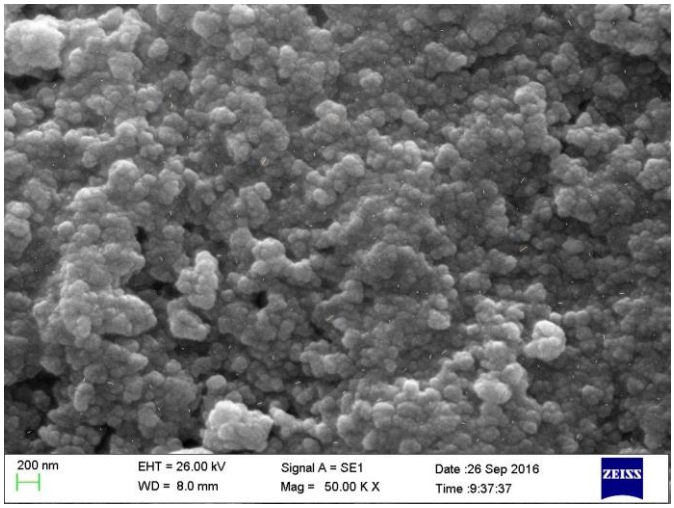
با توجه به طیف های XRD آزمایش ها ، اگر مبنا را بر این بگیریم که پودر ما یکدست و دانه دانه بوده و دارای هیچ کلوخه ای نباشد ، بنابراین ، بلندترین پیک مربوط هر طیف ، که مربوط به طیف مرجعی از ماده خاص می باشد ، همان بیشترین ماده از لحاظ مقداری می باشد. که خوشبختانه ، با توجه به زاویه ی پیک های مرجع ماکسیمم UO_2 و ThO_2 (زاویه های ۲۸,۳ و ۲۷,۵) و پیک ماکسیمم در طیف XRD نمونه پودر سنتز شده ، درمیابیم که پودرها ، به بهترین وجه ممکن سنتز شده اند و دارای ترکیب های UO_2 و ThO_2 می باشند.



Element	Weight%
O K	28.10
Th M	48.64
U M	23.26
Totals	100.00

شکل شماره ۲ : نتایج آنالیز EDS

باتوجه به داده های بالا در شکل شماره ۲ ، تطابق بسار بالای درصد وزنی نمونه پودر۸ (٪۳۲,۳٤-٪٦۷,٦٦) را با درصد وزنی ٪۳۰-٪۷۰ اورانیوم – توریم که از اهداف اصلی و هسته ای پروژه میباشد ، درمیابیم.



شکل شماره ۳ : تصویر SEM نمونه پودر آزمایش ۸

با توجه به تصویر بالا ، نمونه پودر میکس را میبینیم که با توجه به سنتز در شرایط بهینه و حالت فوق بحرانی ، دارای ساختارهندسی مشخص ، متقارن و همچنین پودری یکدست و دارای اندازه ذره کوچک در ابعاد نانومتری می باشد. با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر[1] ، اندازه ذره محاسبه و با اندازه ذره ی حاصل از معادله شرر مقایسه شد:

[1] Digimizer

جدول شماره ۲ : محاسبه ی اندازه ذره نمونه ۸ با روش های مختلف

#	معادله شرر	SEM	اندازه ذره مینیمم	اندازه ذره ماکسیم
E_8	۱۳,۹۱nm	۱۹,۷۲nm	۷,۱۲nm	۱۱۰,۸۵nm

اهمیت اهداف ذکر شده ار آنجایی مشخص می شود که : ۱) اندازه ذرات کوچکتر(در محدوده ی نانو) نمونه پودر سنتز شده ، مقاومت بهتر در برابر صدمات ناشی از پرتو، آمورفی شدن و تورم قرص سوخت را در پی دارد.[۱۰] همچنین کاهش سایز ذره رابطه ی مستقیمی با افزایش سرعت سینترینگ به علت افزایش سطح مخصوص پودر نمونه دارد. به طور کلی میتوان گفت ، اندازه ی ذرات ، نقش تعیین کننده ای در سینتر پذیری پودر دارد ، زیرا نیروی رانش برای سینترینگ ، ناشی از انرژی سطحی است.[۱۱] ۲) نزدیکی بیشتر به درصد وزنی۳۰٪ به ۷۰٪ $(U-TH)O_2$ که پودر را آماده ی عملیات سینترینگ و مناسب برا تولید قرص سوخت ماکس میکند.

در پایان ، نمونه پودر سنتز شده با این روش را با نمونه پودر سنتزشده با روش سل ژل مقایسه می کنیم با توجه به جدول زیر در میابیم که روش هیدروترمال ، روشی مناسب برای تولید پودر بهینه از لحاظ اهداف ذکر شده و تولید سوخت هسته ای مد نظر می باشد.

جدول شماره۳ : نتایج مربوط به نمونه پودر ۸ و مقایسه ی آن با نتایج روش سل ژل

نمونه	اندازه ذرات (nm)	درصد وزنی UO_2 به ThO_2 (٪)	درصد وزنی U به Th (٪)
نمونه پودر۸	۱۳,۹۱	٦٧,٧٢-٣٢,٢٨	٦٧,٦٦-٣٢,٣٤
سل ژل[۱۲]	١٦,٢	٥٩,٧٩-٤٠,٢١	٥٩,٧٢-٤٠,٢٨

منابع و مراجع

[1] Cycle, Thorium Fuel. "Potential benefits and challenges." *International Atomic Energy Agency (IAEA) Technical Document* 1450 (2005).

[۲] محسنی، نیلوفر (۱۳۹۵) ، ساخت و مشخصه یابی قرص های سوخت ThO2 و (Th,U)O2 با استفاده از نانو و میکرو ذرات دی اکسید توریوم ، پایان نامه دکتری ، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

[3] Boczar, P. G., et al. *Thorium Fuel Utilization: Options and Trends*. IAEA-TECDOC-1319, IAEA, VIENNA, 2002, p 10, 2002.

[4] Komarneni, Sridhar. "Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods." *CURRENT SCIENCE-BANGALORE*- 85.12 (2003): 1730-1734.

[5] Matson, D. W., et al. "A flow-through hydrothermal method for the synthesis of active nanocrystalline catalysts." *Advanced Techniques in Catalyst Preparation* (1996): 259-283.

[6] Roy, R. K. "A primer on the Taguchi method, competitive manufacturing series." *New York* (1990): 7-80.

[7] Holzwarth, Uwe, and Neil Gibson. "The Scherrer equation versus the'Debye-Scherrer equation'." *Nature Nanotechnology* 6.9 (2011): 534-534.

[8] Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Wasserstein, B., *Nature (London)*, 174, 1004, (1954)

[9] Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Brisi, C., *Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.*, 94, 67,(1959)

[10] Shen, Tong D., et al. "Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa2O4." *Applied physics letters* 90.26 (2007): 263115-263500.

[۱۱] منوچهر روشن ضمیر و رضا خزانه ، سوخت هسته ای با تکیه بر استفاده از آن در راکتورهای آب تحت فشار ، سازمان انرژی اتمی ایران ، شرکت نیرو چاپ تابستان ۱۳۷۶ ، ص ۱۸۳و۱۹۵

[۱۲] محسنی نیلوفر ، احمدی سید جواد ، روشن ضمیر منوچهر ، نجفی محسن ، سنتز نانو ذرات مخلوط دی اکسید توریوم – اورانیوم با استفاده از ساختارسازهای غیر یونی و روش سل- ژل و بررسی تفجوشی پودر حاصل در ساخت قرص سوخت (Th,U)O2 ، ماهنامه پژوهشی پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ، مهر ۱۳۹۵