
Undersökning av vattenlösliga kolkällor för karbotermisk nitridering av kärnbränslen via sol gel processen

Einar AXHAGE

INSTITUTION KEMI OCH KEMITEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

GÖTEBORG, 2019



CHALMERS

Innehåll

1	Sammanfattning	1
2	Introduktion	2
2.1	Kärnkraft idag	2
2.2	Bränsletyper	2
2.3	Tillverkning	3
3	Syfte, Metod och Avgränsningar	3
3.1	Föroreningar	4
4	Teori	4
4.1	Internal gelation process	4
4.2	Reduktion till oxidmikrosfärer	5
4.3	Karbotermisk nitridering	5
5	Experimentellt	6
5.1	Kemikalielista	6
5.2	Syntes av gelmikrosfärer	6
5.2.1	Syntes av sfärer med olika kolkällor	6
5.2.2	Framtagning av standardmetod	7
5.2.3	Syntes av standardsfärer med olika åldringstider	7
5.2.4	Syntes av produktsfärer	7
5.3	Reduktion och Nitridering	8
5.4	Analytiska Instrument	8
6	Resultat	9
6.1	Sfärer med olika kolkällor	9
6.2	Standardsfärer med olika åldringstider	12
6.3	Produktsfärer	13
7	Diskussion	17
7.1	Geleringsprocess	17
7.2	Kolkällors påverkan på sfärstruktur	17
7.3	Tvättmetoder	17
7.4	Slutgiltig nitridprodukt	18
7.5	Framtida projekt	18
8	Slutsats	19
9	Felkällor	19
10	Referenslista	20

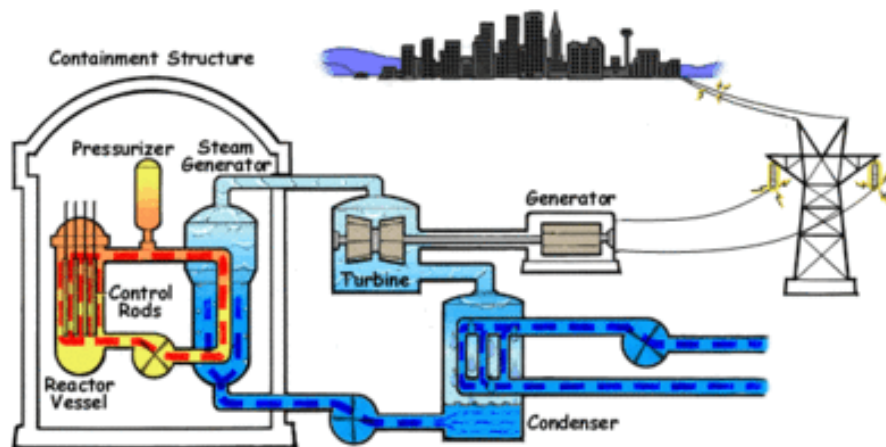
1 Sammanfattning

Att gå från uranoxid till urannitrid som kärnbränsle har vissa fördelar som kan förbättra reaktorers ekonomi och säkerhet. En metod för att tillverka urannitridpellets är att framställa gelnmikrosfärer via "the internal gelation process" som sedan genomgår nitridering och sintring. För en lyckad nitridering måste gelsfärerna ha en god kolhalt innan nitrideringssteget, vilket oftast uppnås genom att i geleringssteget tillsätta kolpulver som kan vara svårt att fördela jämnt då det inte är vattenlösligt. För att undvika detta problem framställdes gelsfärer med en polär kolkälla - glukos, med framgångsrikt resultat. Glukos fungerar inte bara som en kolkälla, utan också som en geleringsinhibitor vilket tillåter att urea som annars är nödvändig kan uteslutas som tillsatts. Produkten hade en total föroreningshalt på 0.3 - 0.8% som visade ett tydligt samband med kolhalten innan nitrideringsprocessen. För att uppnå bättre resultat, så som den industriella standarden på under 0.3% förorening, bör kolhalten innan nitridering ökas ytterligare. Detta eventuellt genom att öka mängden glukos eller minska tiden gelsfärerna tvättas innan de torkas.

2 Introduktion

2.1 Kärnkraft idag

Idag är den vanligaste reaktortypen för kommersiell elproduktion i världen tryckvattenreaktorn (PWR), som är en lättvattensreaktor (LWR). Tryckvattenreaktorn har en trycksatt primär vattenkrets som i sin tur överför värme till en sekundär krets vars syfte är att producera ånga för självaste elgenereringen. Fördelen med att ha en trycksatt primär krets är att vattnet kan nå en högre temperatur utan att koka vilket bidrar till en mer effektiv värmeöverföring. Lättvattensreaktorer är reaktorer som använder vanligt vatten H_2O istället för tungt vatten D_2O vars väteatomer är av den tyngre isotopen deuterium. [1]



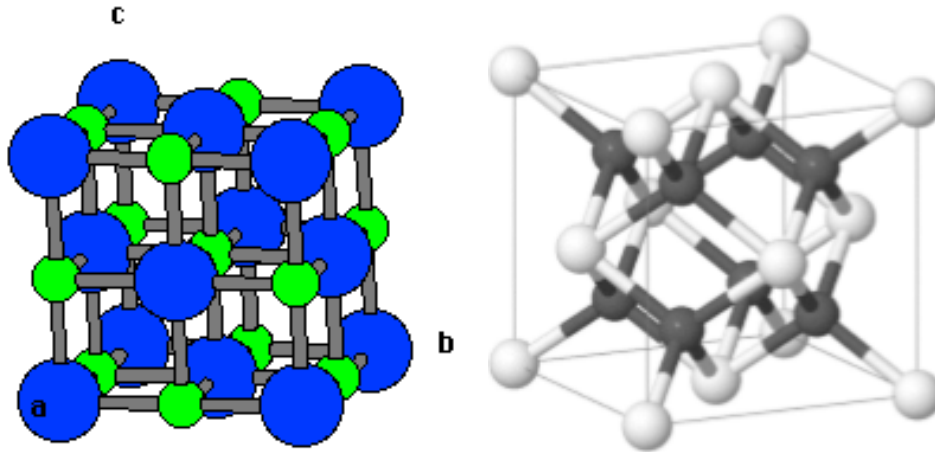
Figur 1: Schematisk bild över en tryckvattensreaktor. Den primära vattenkretsen är orange och den sekundära vattenkretsen är blå [2]

2.2 Bränsletyper

Den vanligaste bränsletypen som används idag är urandioxid UO_2 med en anrikning på 3-5 %. Urandioxiden har formen av små pellets med en diameter på ca 1 cm. Pelletsen läggs på rad i tuber av zirkoniumlegering som har egenskapen att absorbera en liten mängd neutroner vilket är avgörande för att hålla igång kärnklyvningen. En mindre önskvärd egenskap hos urandioxid är den relativt låga värmekonduktiviteten vilket leder till att härden har en hög drifttemperatur. Den höga drifttemperaturen ökar sannolikheten för härden att bli överhettad vilket har stora säkerhetsrisker. Zirkoniumlegeringen i härden kan nämligen under extrema förhållanden reagera med ånga och bilda vätgas vilket kan ha förödande effekter.

Efter olyckan i Fukushima Daichii har intresset för alternativa kärnbränslen ökat och urannitrid är en kandidat för framtida reaktordesigner och även dagens lättvattensreaktorer. Urannitrid har en värmekonduktivitet som jämfört med urandioxid är överlägsen. Värmekonduktiviteten är inte bara högre, utan ökar också i förhållande med temperaturen till skillnad från urandioxid vars värmekonduktivitet minskar. Urannitrid ger också vissa

ekonomiska fördelar då man kan få in mer uran per volymenhet i bränslet tack vare urannitridens kristallstruktur. [3][4]



Figur 2: Strukturen för UN ($NaCl$) [5] och UO_2 [6]

2.3 Tillverkning

Idag tillverkas kärnbränsle med pulverprocesser. Det finns dock så kallade sol-gel metoder som har ett antal fördelar framför pulverprocesserna. Med 'sol' menas en vätska där kolloider (partiklar) är upplösta. 'Gel' kommer ifrån att lösningen genomgår gellering genom hydrolys. Denna metod är fördelaktig med tanke på att de risker associerade med radioaktivt pulver kan undvikas. Det finns också möjligheter att sluta kärnbränslecykeln då produkten ifrån bränsleupparbetning är flytande. [4]

3 Syfte, Metod och Avgränsningar

Syftet med detta projekt är att undersöka glukos som en alternativ kolkälla i tillverkningen av urannitridsfärer som används för att tillverka pellets. För att tillverka gelsfärerna kommer "the internal gelation process" att användas. Kolet som tillsäts under produktionen är avgörande för att sfärerna ska kunna genomgå en lyckad nitridering. Oftast används kolfpulver som tillsäts vilket kan leda till en ojämn kolfördelning då pulvret inte är vattenlösligt. Använder man istället en vattenlöslig kolkälla som glukos kan en mycket homogen kolfördelning uppnås. Problemet med vattenlösliga kolkällor uppstår under tvätt och åldringsstegen, då kolet utsöndras ur sfärerna. Projektet kommer därför också att fokusera på vilka tvätt- och åldringsmetoder som ger optimalt resultat.

Mål som projektet siktar på:

- Framgångsrikt addera homogena kolkällor till gelleringsprocessen
 - Kolkällan får inte tvättas ut under tvättstegen

- Sfärerna ska vara intakta
- Kolkällan ska konverteras till finfördelat kol genom värmning
- Konvertering av de gelerade sfärerna till nitrid av hög renhet
 - Sfärerna får inte skadas av nitrideringen
 - Föroreningar (kol, syre) ska vara låga i nitriderna

Detta projekt kommer endast att fokusera på syntes och nitridering av uran-gelsfärer. Sintring och pelletstillverkning samt tillsattser av andra metaller utelämnas.

3.1 Föroreningar

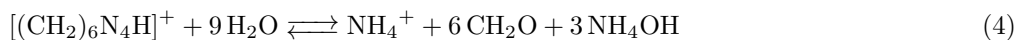
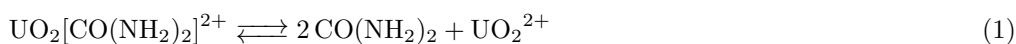
I målen ovan står det att halten av föroreningarna ska vara låga. En viktig anledning att hålla nere föroreningarna är att de har en stark påverkan på hur nitridpellets sväller i högre temperaturer då massfraktionen av varje ämne överstiger 0.1 - 0.15%. Många specialister påpekar att massfraktionen av kol och syre inte får överstiga 0.15% vardera när båda ämnen är närvarande. [7] [8]

4 Teori

4.1 Internal gelation process

Uranmikrosfärer kan framställas med den såkallade "internal gelation process". Kemikalierna som används är uranylnitrat, urea och hexametylentetraamin (HMTA).

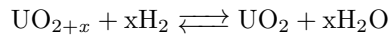
Gelet bildas när geleringsagenten HMTA bryts ner genom protonering (3). Vätejoner frigörs via en hydrolys (2) av uranylet som sker när pH-värdet blir tillräckligt högt. Uranylet är från början bundet i ett komplex med urea som förhindrar att geleringen påbörjar för tidigt. När lösningen introduceras till en värmekälla bryts komplexet (1) och pH-värdet stiger vilket initierar hydrolysen. Då HTMA tillslut bryts ner bildas ammoniumhydroxid (4) som absorberar vätejoner vilket ökar pH-värdet ytterligare. Detta gör så att processen accelererar. Fällningen/gelet har formeln $UO_2(OH)_2 = UO_3 \cdot H_2O$ eller $4UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$.



Den experimentella metoden börjar med att lösningen framställs och kyls ner till 2 - 7 °C under omrörning. Lösningen droppas in i ett icke vattenlösligt medium (kiselolja) som är uppvärmt till 60 - 90 °C. Geleringsprocessen kan nu börja då uranylkomplexen genomgår termisk nedbrytning. Mikrosfärerna tvättas och åldras sedan i en eter- och ammoniaklösning. [4] [9]

4.2 Reduktion till oxidmikrosfärer

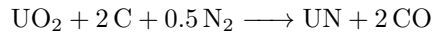
Innan nitrideringen måste det syreöverskott som finns elimineras. Syreöverskottet existerar i form av urantrioxyd eller högre uranoxider. Genom att värmebehandla oxiderna i en reducerande atmosfär kan dessa högre oxider reduceras till urandioxyd. Reduktionen sker med hjälp av en vätgas/kvävgas blandning. [11]



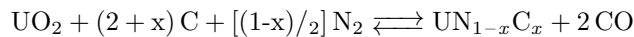
4.3 Karbotermisk nitridering

I detta steg värmebehandlas urandioxyden i kvävgas för att bilda själva urannitriden. [10]

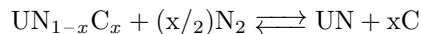
Under 1450 °C sker följande reaktion:



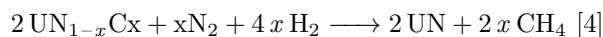
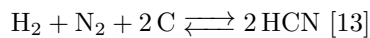
I högre temperaturer bildas kolnitrider:



Dessa kolnitrider kan senare elimineras med ytterligare uppvärmning: [12]



Kolnitriderna och det elementära kolet kan också tas bort med tillsatt vätgas:



För att så mycket uranoxid ska nitrideras som möjligt krävs det höga temperaturer vilket också gör så att kolnitrider bildas. Dessa kolnitrider försvinner med ytterligare uppvärmning men processen går snabbare om vätgas är närvarande. Vätgasen avlägsnar även kolrester vilket påskyndar nedbrytningen av kolnitriderna. Den första reaktionsformeln visar hur väsentligt det är att ha en god kolhalt för att så mycket urannitrid ska bildas som möjligt.

5 Experimentellt

5.1 Kemikalielista

- Petroliumeter (Fisher)
- Ammoniaklösning (Sigma-Aldrich)
- HMTA (Sigma-Aldrich)
- Urea (Sigma-Aldrich)
- Kolpulver (Mogul-L, Cabot Carbon)
- Alfa-D-glukos (Acros Organics)
- N_2/H_2 -gas (Formier 5, AGA)
- Ar-gas: (Arcal-1, Air liquide)
- Uran-stam av uranmetall, tillverkad på avdelningen
- Silikonolja (Rhodorsil 1000 cSt)
- Triton X-100 (Sigma-Aldrich)

5.2 Syntes av gelmikrosfärer

Produktionen av gelsfärer under projektets gång kan delas in i dessa delsteg:

- Syntes av sfärer med olika kolkällor
- Framtagning av standardmetod
- Syntes av standardsfärer med olika åldringstider
- Syntes av produktsatser

5.2.1 Syntes av sfärer med olika kolkällor

Tre satser skapades i syfte att jämföra kolpulver med glukos som kolkällor med avseende på struktur. En sats med kolpulver, en med glukos och en utan kolkälla. En lyckad metod togs fram med experiment ifrån [4] (A Sajdova) som utgångspunkt.

5ml 1.5M uranyllösning användes som startlösning.

Tillsattser i molförhållande till uran:

- x1.3 Urea
- x1.7 HMTA
- x2.3 kol

Fem droppar triton X-100 tillsattes i kolpulversatsen för att förbättra lösligheten. Gelering skedde i en kolumn av 70 °C kiselolja. Satserna tvättades sedan två gånger i 50ml petroliumeter i 5 minuter och åldrades två gånger i 50ml ammoniaklösning i 10 minuter.

5.2.2 Framtagning av standardmetod

En standardiserad geleringsmetod med glukos som kolkälla togs sedan fram. Urean kunde utelämnas utan att lösningen gelerades för tidigt. En HMTA-lösning framställdes för att reducera klumpbildningar som kunde uppstå när pulvret tillsattes. Målet var att lösningen skulle ha en uranylkoncentration på 1 M men i och med att HMTA-lösningen inte var tillräckligt koncentrerad blev uranylkoncentrationen 0.9 M. Satserna hade en volym på ca 5.5 ml och en total teoretisk kolhalt på 822 mg.

Tillsattser i molförhållande till uran:

- x1.9 HMTA (3.6 M)
- x2.3 kol (glukos)

Den standardiserade metoden utgick ifrån att uranylösningen blandades med glukos i en kyld bägare (2 - 7 °C). HMTA-lösning tillsattes när allt glukos var upplöst och gelering skedde i en kolumn av kiselolja uppvärmd till 90 °C. Efter tvätt och åldring i petroliumeter och ammoniaklösning torkades gelsfärerna på ett fat i ett dragskåp.

5.2.3 Syntes av standardsfärer med olika åldringstider

Flera standardiserade satser framställdes för att jämföra olika åldringsprocesser.

- 50ml petroliumeter i 10 min och 50ml ammoniaklösning i 5 min x2
- 50ml petroliumeter i 10 min och 50ml ammoniaklösning i 10 min x2
- 50ml petroliumeter i 10 min och 50ml ammoniaklösning i 15 min x2
- 50ml petroliumeter i 10 min och 70ml ammoniaklösning i 30 min (för att studera hur mycket kol som utsöndras)

5.2.4 Syntes av produktsfärer

En standardiserad tvättmetod valdes och fler satser framställdes för att ge en bra produkt och den huvudsakliga datan för projektets diskussionsdel. Tvättmetoden var 50ml petroliumeter i 10 min x2 och åldring i ammoniaklösning i 5 min x2. En sats åldrades endast en gång i 100ml ammoniaklösning i tre timmar för att studera hur mycket kol som utsöndras.

5.3 Reduktion och Nitridering

Efter att sfärerna torkat i 12 - 24 timmar reducerades och nitriderades dem i en rör-ugn (Entech ETF 30-50 / 18-S). Reduktionen och nitrideringen skedde i separata steg för att studera de reducerade sfärerna. Atmosfären var en gasblandning av 5% H + N_2 .

Programmet för reduktion:

3 °C /min till 350 °C. 350 °C i 60 min. 10 °C /min till 800 °C. 800 °C i 60 min. -10 °C /min till rumstemperatur.

Programmet för nitridering:

10 °C /min till 1550 °C. 1550 °C i 240 min. 10 °C /min till 1650 °C. 1650 °C i 60 min. -10 °C /min till rumstemperatur.

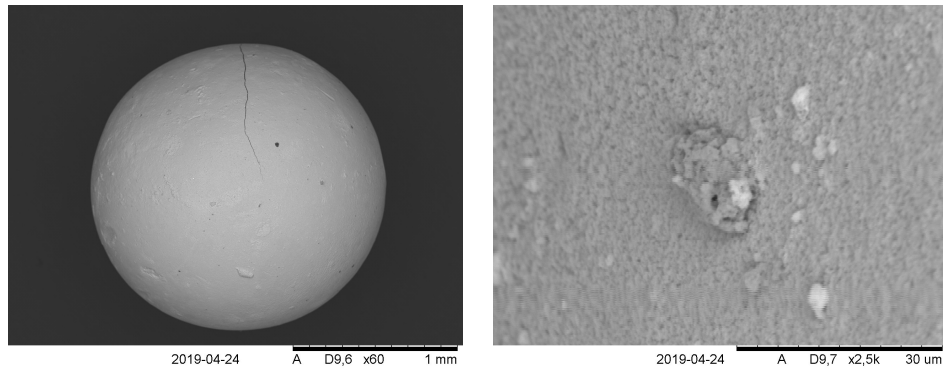
5.4 Analytiska Instrument

- SEM (Hitachi TM 3000) - Mikroskopi av sfärer
- EDX application (Quantax 70) - Karakterisering av sfärer
- TOC (Shimadzu TOC – 5050A) - Kolanalys av åldringsvätskor
- Kväve/syre-analysator (LECO TC 436 DR) - Analys av kväve/syre-halt i sfärer
- Kol/svavel-analysator (LECO CS744) - Analys av kolhalt i sfärer

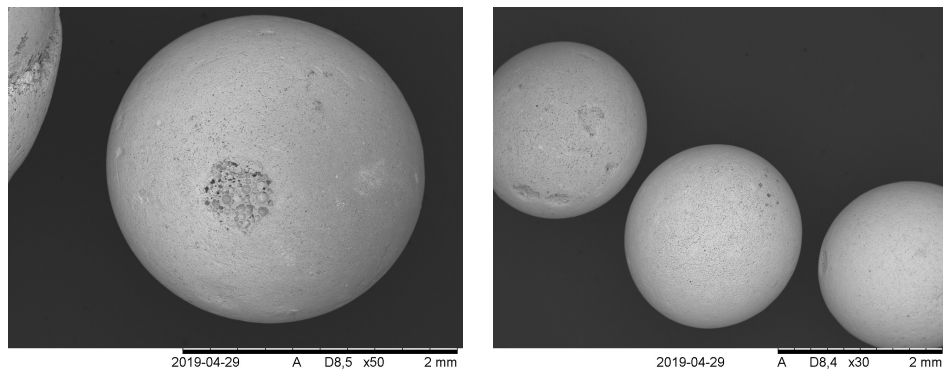
6 Resultat

6.1 Sfärer med olika kolkällor

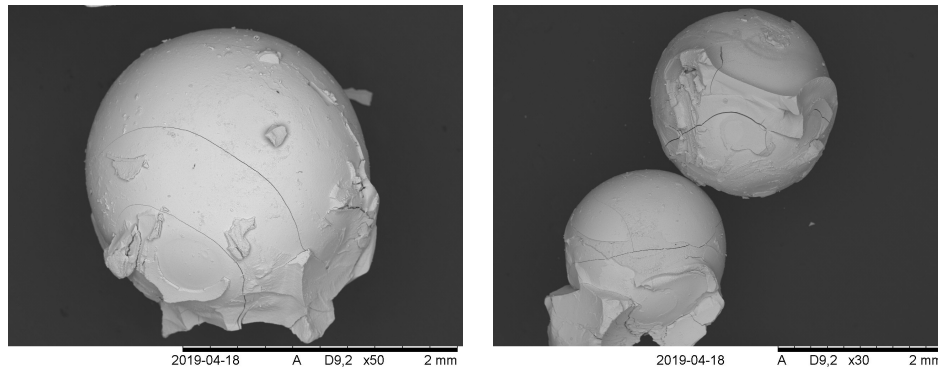
Med SEM mikroskopi studerades strukturen av de första satserna med urea.



Figur 3: Sfärer utan kolkälla.



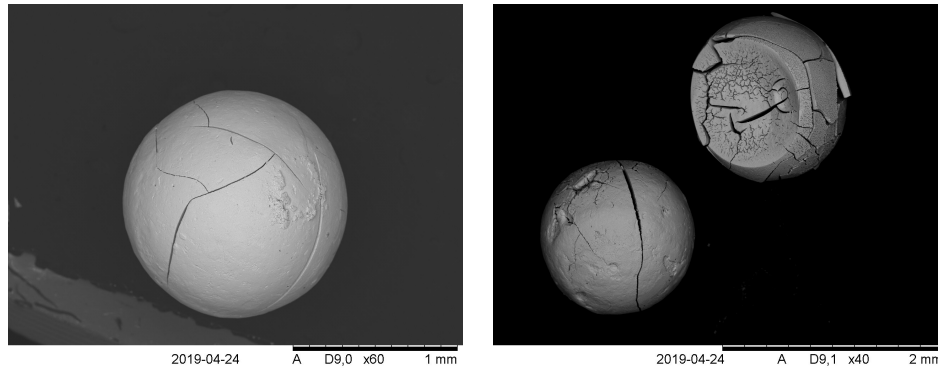
Figur 4: Sfärer med kolpulver



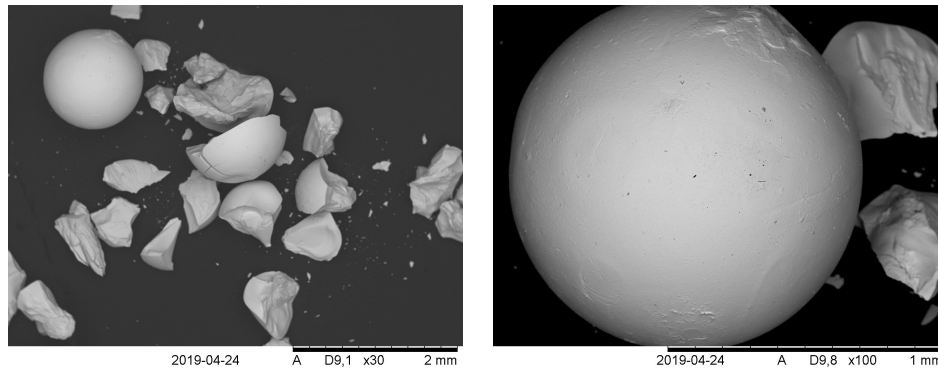
Figur 5: Sfärer med glukos

De torkade sfärerna hade alla en god och intakt struktur. Sfärerna med kolkpulver hade en svart färg som övergick till en grönare nyans efter de torkades, något som var oväntat. Kolkpartiklarna i sfären går att urskilja och fördelningen verkar vara hyfsat jämn med tanke på hur svårlösligt kolkpulver är i vätskor.

Glukosfärerna hade strukturer på utsidan som tros vara ett resultat av läckage. En förklaring kan vara att geleringen inte hade fullt ut avslutats och icke-gelrat innehåll hade läckt ut och torkat på utsidan av sfärerna.

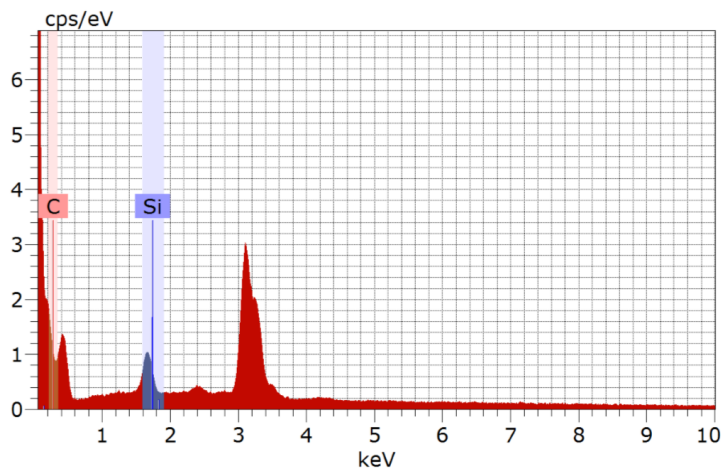


Figur 6: Sfärer utan kolkälla efter reduktion



Figur 7: Sfärer med glukos efter reduktion

Efter reduktionen bildades det sprickor i sfärerna, något som förväntades. Sprickbildningen var dock för intensiv för att sfärerna ska anses dugliga. Glukossfärerna led mest av sprickbildning och många sfärer disintegrerade totalt. När glukos bryts ner bildas vattenånga, och ju mer gasbildning som sker under värmebehandling desto fler sprickor bildas. Vissa sfärer var trots detta i god form och hade kunnat anses dugliga för produkttillverkning.



Figur 8: EDS av sfär med kolpulver

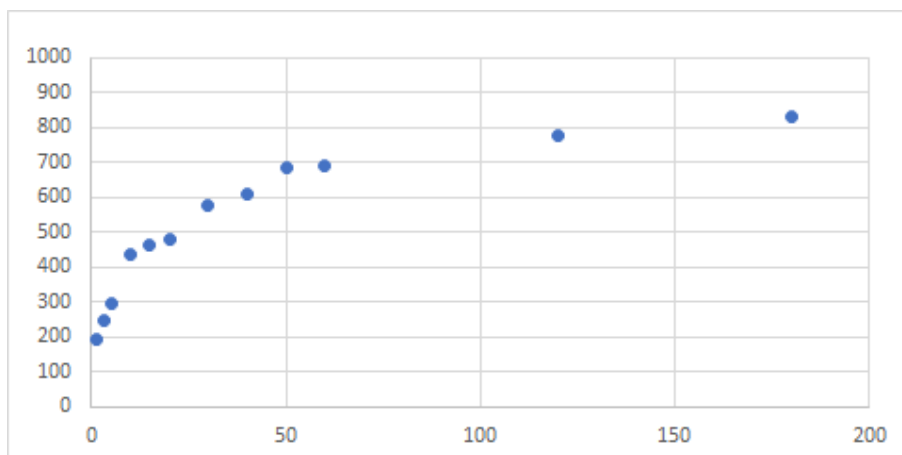
En EDS-analys av en kolpulversfär fann en betydande mängd kiselolja ifrån gelleringssteget. Detta resultat bör gälla för alla sfärer då de genomgick samma tvättprocesser. Huruvida stor påverkan kiseloljan har på sfärernas struktur är oklart. Sfärerna anses vara för kontaminerade för produkttillverkning.

6.2 Standardsfärer med olika åldringstider

Satser som framställdes med standardmetoden och genomgick olika åldringstider utsöndrade olika mycket kol. TOC analyser visar tydligt ett starkt samband mellan åldringstid och kolhalt i vätskan. 15 min.-provet avviker då den andra tvätten har högre halt än den första, något som teoretiskt sätt inte borde vara möjligt. 30 min.-provets syfte var att se om det fanns en gräns för hur mycket kol som kan utsöndras. 30 minuter var för kort tid för att undersöka detta så en ny sats lät åldras i tre timmar. Kurvan når den teoretiskt maximala mängden kol som kan utsöndras (822 mg).

Tabell 1: Kolhalten i 50ml ammoniaklösning som sfärerna åldrades i (70ml för 30 min)

Tid	Första tvätten	Andra tvätten
5 min	6.97 g/L	2.78 g/L
10 min	8.41 g/L	3.88 g/L
15 min	9.69 g/L	11.49 g/L
30 min (x1)	9.61 g/L	-



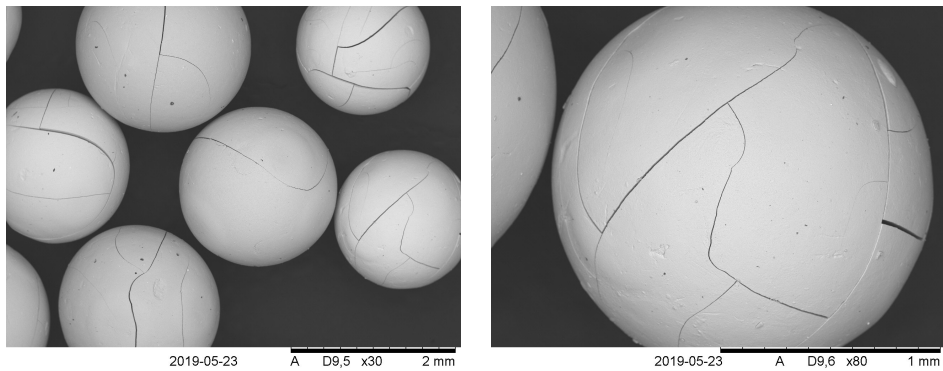
Figur 9: Kolhalt i 100ml ammoniaklösning över tid under åldring av standardbatch (justerat för volymvinn från provtagning) [mg / min]

Efter reduktion mättes kolhalten i proverna. Kolhalten minskade med ökad åldringstid. Den teoretiska minimalhalten kol i de reducerade proverna kan beräknas. För varje urandioxid som ska nitrideras krävs det 2 kolatomer. Den minimala andel kol blir då 8.16 wt-%. I praktiken bör kolhalten vara något högre för att få en lyckad nitridering. 10 min.-satsen nitriderades och fick en syrehalt på 0.56%, något för högt. Detta tyder på att en kolhalt på 8.90% var för lågt.

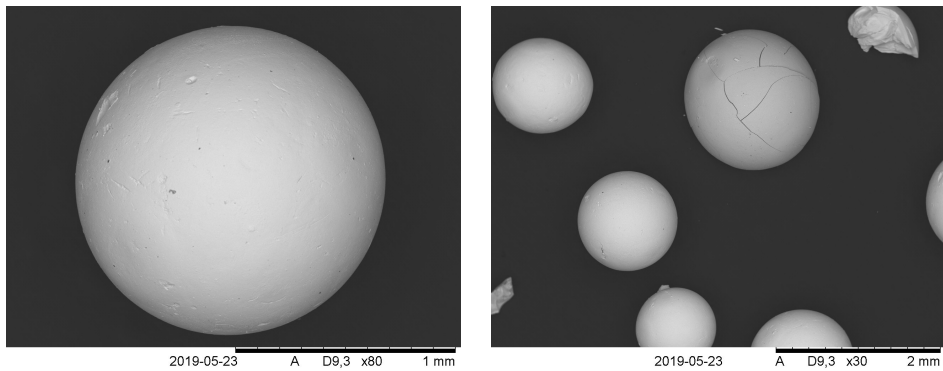
Tabell 2: Total kolhalt efter reduktion

Tid	Kolhalt
5 min	9.32%
10 min	8.90%
15 min	8.37%
30 min (x1)	7.99%

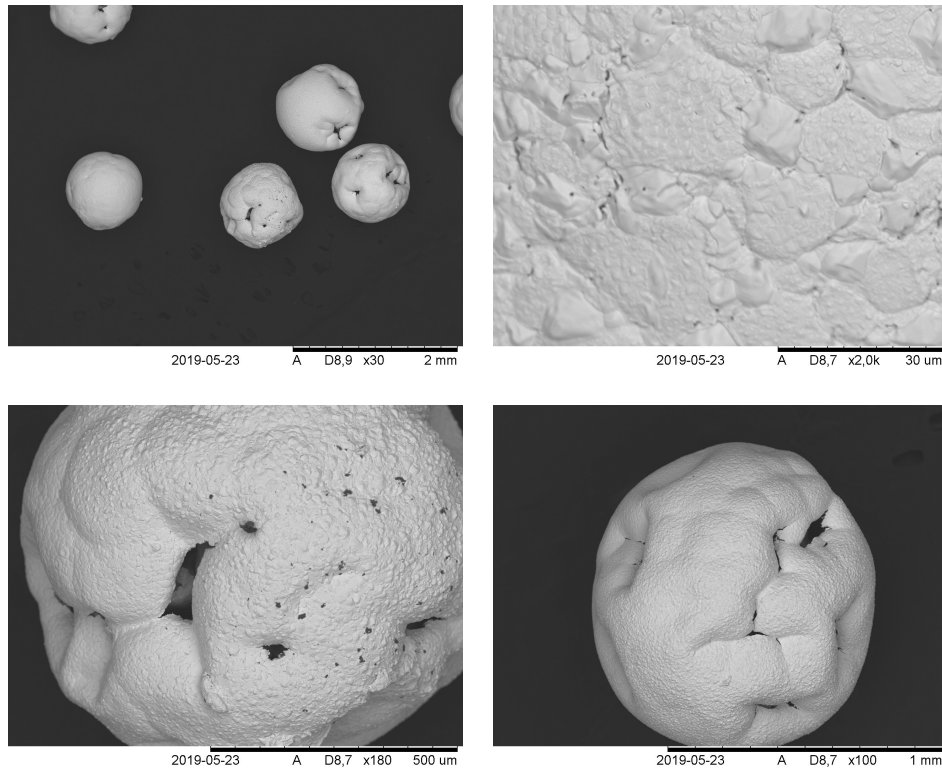
6.3 Produktsfärer



Figur 10: Nr 2 torkade



Figur 11: Nr 2 och 3 reducerade



Figur 12: Nr 2 och 3 nitriderade

De torkade och reducerade sfärerna hade en god och slät struktur. Sprickbildning förekom men inget som anses vara för intensivt (fig. 10 & 11). Efter nitrideringen genomgick sfärerna en grov förändring. De nitriderade sfärerna är ojämna och verkar vara ihåliga. Alla sfärer tycks ha genomgått samma förändringar. Den största variationen är en viss storleksskillnad. (fig. 12)

Tabell 3: Kolhalten i 50ml ammoniaklösning som sfärerna åldrades i

Prov	Första tvätten	Andra tvätten
Nr 1	4.30 g/L	3.08 g/L
Nr 2	4.92 g/L	3.54 g/L
Nr 3	5.58 g/L	2.84 g/L

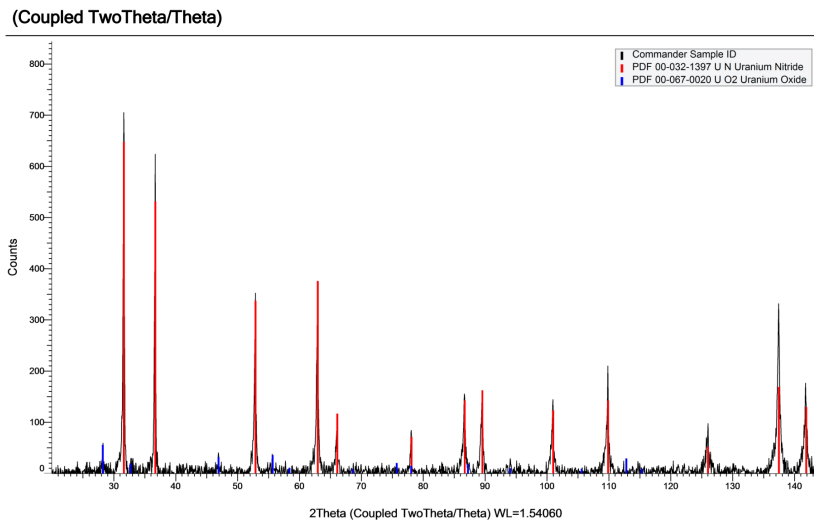
Tabell 4: Kolhalt efter reduktion

Prov	Kolhalt efter reduktion
Nr 1	9.22%
Nr 2	9.55%
Nr 3	8.85%

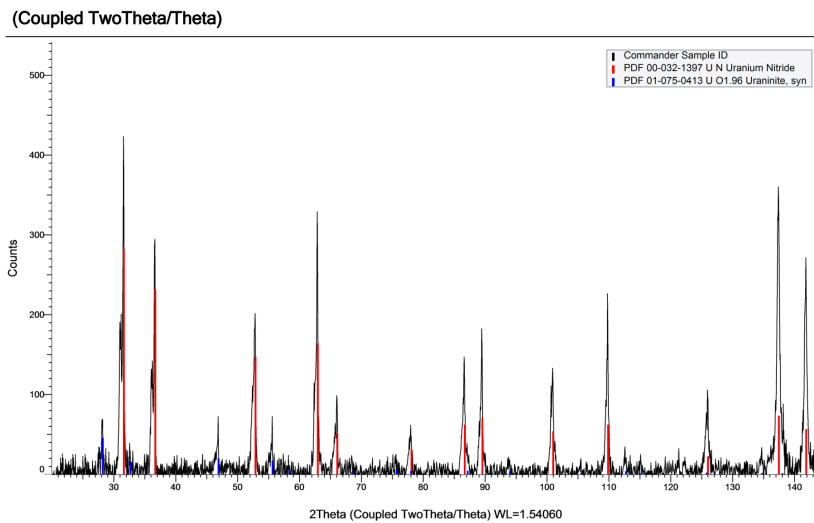
Tabell 5: Kväve, syre och kolhalt i nitriderade sfärer (Nr 1 och 2 beblandades)

Prov	Kvävehalt	Syrehalt	Kolhalt
Nr 1+2	5.36%	0.26%	0.057%
Nr 3	5.16%	0.63%	0.023%

Det tycks inte finnas ett samband mellan kolhalten i åldringsvätskan och kolhalten i sfärerna efter reduktionen. Ett tydligt samband fanns dock mellan kolhalten efter reduktion och syrehalten i produkten. Sats nr 3 hade en mycket lägre kolhalt och fick därför en högre syrehalt på grund av att nitrideringen inte kan ske fullständigt med för låga kolhalter. Nr 1 + 2 hade en högre kolhalt och fick därför mindre syre i produkten. Syrehalten är fortfarande högre än den önskade nivån av 0.15%. Kolhalten i produkten är mycket låg och tillfredsställer alltså industrins standard.



Figur 13: XRD av Nr 1+2



Figur 14: XRD av Nr 3

XRD-analyser genomfördes för att undersöka vilka detekterbara kristallfaser som fanns i proverna. Endast urannitrid och uranoxid gav betydande signaler vilket stämmer med teorin. Datan visar precis som syreanalysen att nr 1+2 är en bättre produkt än nr 3. Signalen matchar urannitridens standardsignal (rött) mycket bättre och är också starkare jämfört nr 3.

7 Diskussion

7.1 Geleringsprocess

När geleringsmetoden tog fram gjordes det en del ändringar. Att gå ifrån HMTA-pulver till lösning var nödvändigt då gelering ibland påbörjades i bägaren när HMTA-pulvret tillsattes. Att använda lösningar ökar dock vatteninnehållet i sfärerna vilket ger en långsammare gelering. Att öka temperaturen till 90 °C gjorde geleringsprocessen märkbart snabbare. Om temperaturen hade varit begränsad till 70 °C hade en längre kolonn kunnat användas för att ge sfärerna mer tid att geleras. Ett minskat vatteninnehåll ger mindre satsstorlek, ökad geleringshastighet men också ökad sannolikhet att gelering påbörjas under omrörning.

Att framgångsrikt utesluta urea var önskvärt då urea inte har något syfte bortsett ifrån att undvika gelering innan uppvärmning. Detta var endast möjligt när glukos var närvarande. Den nuvarande hypotesen är att glukos likt urea bildar skyddande komplex med uranyl och kan därför ses som en ersättare. Glukos uppfyller alltså två roller som tillsats - kolkälla och geleringsinhibitor.

7.2 Kolkällors påverkan på sfärstruktur

Sfärerna med kulpulver och utan kolkälla verkade ha liknande egenskaper strukturmässigt. De torkade sfärerna hade en intakt och slät struktur. Sfärerna med kulpulver fick en grönaktig färg efter de torkades. Denna färg kan vara ett tecken på att kolfördelningen är ojämn. När kolpartilarna klumpar ihop sig kan ljuset eventuellt brytas på ett sätt som får sfärerna att gå ifrån en svart färg till smutsigt grön.

Glukossfärerna hade en märkvärdig struktur på utsidan av sfärerna. Om detta är ett resultat av geleringsmetoden eller tvättsteget är oklart, men strukturbildningen tycks vara en följd av läckage. Detta resultat upprepades inte i produktsfärerna som hade en annorlunda geleringsmetod och tvättmetod.

De reducerade sfärerna utsattes för en intensiv sprickbildning. Detta tycks vara ett resultat av den geleringsmetod som valdes då produktsfärerna inte utsattes lika mycket. Resultatet visar att sprickbildningen blir värre med glukos som tillsats.

7.3 Tvättmetoder

När en kulpulversfär analyserades med EDS hittades det spår av kisel ifrån kiseloljan. Detta var anledningen till varför den slutgiltiga tvättmetoden involverade två tvättar med petroliumeter så att mer kiselolja kunde avlägsnas.

En av de slutgiltiga satserna fick stå i 100ml ammoniaklösningen under åldring i tre timmar för att studera mängden kol som avlägsnas med avseende på tid. Den teoretisk maximala mängd kol som finns i sfärerna är 822mg. Efter tre timmar var mängden kol i lösningen 834mg vilket överstiger den teoretiskt maximala mängden. Mängden kol som var kvar i sfärerna uppmättes till 221mg, vilket betyder att endast ca 600mg borde kunna ha utsöndras i vätskan. I med att petroliumeter och spårmängder av kiselolja fortfarande finns kvar under åldringssteget så blir kolhalten högre i vätskan. Ett antagande kan göras att kolhalten under minut ett (195mg) är ungefär samma som minut noll, alltså den kolmängd som fanns innan sfärernas kol utsöndrades. Med detta antagandet kan den andel kol som utsöndrades approximeras till ca 80% av det maximala. Kurvan tyder på att kolhalten efter tre timmar fortsätter att öka. Det verkar inte finnas en maximal gräns för hur stor andel kol

som kan utsöndras. Åldringstiden är alltså mycket avgörande för den resulterade kolhalten i sfärerna.

7.4 Slutgiltig nitridprodukt

Strukturmässigt ser både de torkade och reducerade sfärerna mycket jämna och intakta ut. Sprickor förekommer vilket förväntas, det skall också nämnas att sfärerna vid tillfället av SEM-analysen var flera veckor gamla och har kunnat utsättas för mekaniska skador. De nitriderade sfärerna ser udda ut. De har en skrumpen yta och verkar vara ihåliga. Huruvida detta kan påverka den slutgiltiga kvalitén på nitridpelletsen är oklart.

Kol och syreanalyserna visar att för att uppnå en låg syrehalt efter nitridering måste kolhalten vara god. Nr 1+2 hade en syrehalt på 0.26% och en kolhalt mellan 9.22% och 9.55% innan nitrideringen. Nr 3 som hade en kolhalt på 8.55% fick en betydligt högre syrehalt. Om inte nr 1 och 2 var ihopblandade hade antagligen nr 2 haft lägst syrehalt närvarande. De resterande kolhalterna är låga i alla prover. Syrehalterna överstiger den önskade tröskeln på 0.15%. En syrehalt under denna gräns borde kunna uppnås om kolhalten innan nitrideringen var ännu högre.

XRD datan bekräftar att sfärerna består av urannitrid och uranoxid. Nr 1+2 har en mycket högre signal ifrån urannitriden vilket tyder på att dessa sfärer är av högre kvalitet än nr 3.

7.5 Framtida projekt

Då den framställda produkten gav lovande resultat är ett nästa steg att undersöka hur upprepningsbar processen är samt försöka få ett mer exakta värden med mindre spridning. Halten av syreföreningar ligger någonstans mellan 0.2 och 0.6%. När ett mer exakt värde tagits fram kan nya experiment göras för att få upp kolhalten innan nitrideringssteget. En rätt självklart metod är att öka mängden glukos som tillsätts under geleringssteget. Detta kan eventuellt kräva att fler ändringar i metoden måste göras då geleringsmekaniken kan påverkas. Ett problem med att öka glukoshalten är att mer gasbildning sker under reduktionssteget vilket kan leda till en högre grad av sprickbildning. Man kan också förkorta tvättiden för att minska mängden kol som utsöndras ur sfärerna. Problemet med detta är att de föreningar som avlägsnas under detta steg blir kvar samt att en kortare tvättid ger en ökad osäkerhet då tvättmetoden sker manuellt.

En fördjupad XRD analys kan också vara användbart för att få mer information om sfärernas sammansättning. En standardkurva med successivt ökande oxidhalt hade kunnat skapats för att göra en mer exakt matchning med provernas XRD resultat. Detta hade kunnat ge en tydligare bild av hur stor del av sfärerna som endast består av urannitrid och uranoxid.

8 Slutsats

Glukos kan användas som kolkälla med goda resultat. Med metoderna som valdes verkar sprickbildning inte vara ett problem men om släta nitridsfärer går att skapa är oklart. Kolhalten i sfärerna påverkas starkt av åldringstiden och avgör om nitrideringsprocessen blir lyckad. Det bör gå att framställa produkter med föroreningshalter lägre än 0.3% om kolhalten innan nitrideringen ökas något. Om åldringstiden kan minskas ytterligare utan att föroreningar blir kvar är oklart, men detta hade resulterat i en ökad kolhalt innan nitrideringen.

9 Felkällor

Den största felkällan i detta projekt är det lilla satsantalet. En större mängd produktsatser hade kunnat ge en mycket tydligare bild av den faktiska föroreningshalten.

Tvätt- och åldringssteget är det steg där den största datavariationen tycks komma ifrån. Detta kan bero på att steget innefattar en stor mängd manuella steg samt att satsvolymen är liten. Med större satser och en mer standardiserad tvätt- och åldringsmetod hade en tydligare bild av tvättstegets påverkan på slutprodukten skapats.

Under projektets gång varierade tiden ifrån nitridering till analyser med de olika satserna. Under denna tid kan nitriderna ha kunnat oxideras. Det verkar inte finnas något som tyder på att detta skulle bidra med mer än endast en marginell påverkan.

10 Referenslista

- [1] Bodansky, D. (2004). Nuclear Energy - Principles, Practices, and Prospects (2nd Edition). Springer - Verlag.
- [2] NRC: The Student Corner: Multimedia: Animated Images of Plants PWR and BWR [Internet]. Nrc.gov. 2019 [citerad maj 2019]. Tillgänglig: <https://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/students/multimedia/animated-images-plants-pwr-bwr.html>
- [3] Wiklund, A. Rantala, R. (2018). Undersökning av ZrN som möjlig korrosionsinhibitor i nitridbaserade kärnbränslen. Chalmers Tekniska Högskola, Examensarbete, Göteborg.
- [4] Sajdova, A. (2017). Accident-tolerant Uranium Nitride. Chalmers Tekniska Högskola, Licentiatavhandling, Göteborg. ISSN:1652-943X.
- [5] Structure World: NaCl [Internet]. Ilpi.com. 2019 [citerad maj 2019]. Tillgängling: <http://www.ilpi.com/inorganic/structures/nacl/index.html>
- [6] Leinders G, Cardinaels T, Binnemans K, Verwerft M. Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*. 2015;459:135-142.
- [7] Rogozkin, B., Stepenova, N. and Proshkin, A. (2003). Mononitride Fuel for Fast Reactors. *Atomic Energy*, 95(3), pp.624-636.
- [8] Rogozkin, B., Stepenova, N., Bergman, G. and Proshkin, A. (2003). Thermochemical Stability, Radiation Testing, Fabrication, and Reprocessing of Mononitride Fuel. *Atomic Energy*, 95(6), pp.835-844.
- [9] Vaidya, V. (2008). Status of sol-gel process for nuclear fuels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46(3), 369-381. doi:10.1007/s10971-008-1725-0
- [10] Ekberg, C., Ribeiro Costa, D., Hedberg, M. and Jolkkonen, M. (2018). Nitride fuel for Gen IV nuclear power systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(3), 1713-1725. doi:10.1007/s10967-018-6316-0
- [11] Ledergerber, G., Kopajtic, Z., Ingold, F. and Stratton, R. (1992). Preparation of uranium nitride in the form of microspheres. *Journal of Nuclear Materials*, 188, 28-35. doi:10.1016/0022-3115(92)90450-Y
- [12] Mukerjee, S., Dehadraya, J., Vaidya, V. and Sood, D. (1991). Kinetics of the carbothermic synthesis of uranium mononitride microspheres. *Journal of Nuclear Materials*, 185(1), 39-49. doi:10.1016/0022-3115(91)90363-C
- [13] Bardelle, P. and Warin, D. (1992). Mechanism and kinetics of the uranium-plutonium mononitride synthesis. *Journal of Nuclear Materials*, 188, 36-42. doi:10.1016/0022-3115(92)90451-P