

Заключение

Анализируя полученные результаты, можно сформулировать следующие выводы:

- в случаях смешанной ториевой загрузки и безурановой торий-плутониевой загрузки реактор становится более чувствительным к резким изменениям реактивности, чем при загрузке стандартным UO_2 топливом;
- смешанная ториевая загрузка позволяет при маневрировании мощностью реактора избежать сложностей, обусловленных дефицитом запаздывающих нейтронов;
- кратковременные неконтролируемые увеличения реактивности, допустимые при загрузке активной зоны стандартным UO_2 топливом, также допустимы при смешанной ториевой загрузке: $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2 + (\text{Th}, {}^{235}\text{U})\text{O}_2$. В случае безурановой торий-плутониевой загрузки эти же скачки ре-

активности могут быть подавлены за счет сильного Допплер-эффекта на тории;

- для пошагового увеличения мощности реактора величины высвобождаемых реактивностей должны быть уменьшены пропорционально уменьшению величины $\beta_{\text{эфф}}$;
- при модификации регламентов управления реактором следует принимать во внимание, что результаты решения прямой и обратной задачи теории управления ($n(t) \Rightarrow \rho(t)$ и $\rho(t) \Rightarrow n(t)$) зависят от количества групп запаздывающих нейтронов, принимаемых во внимание. В рассмотренных случаях они отличаются на 1,5...12 % в зависимости от состава топлива;
- с точки зрения ядерной безопасности при стандартных конструкциях активной зоны, тепло-выделяющих сборок и системы управления и защиты предпочтительной является смешанная ториевая загрузка: $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2 + (\text{Th}, {}^{235}\text{U})\text{O}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев-Степной Н.Н., Луний Г.Л., Морозов А.Г. и др. Легководный ториевый реактор // Атомная энергия. — 1998. — Т. 85. — № 4. — С. 263—277.
2. Шаманин И.В., Ухов А.А., Рютген Г.И., Хаас К., Шерер В. Результаты моделирования параметров топливного цикла для водо-водяного энергетического реактора // Известия вузов. Сер. Ядерная энергетика. — 2000. — № 4. — С. 53—64.
3. Кузнецов И.А. Аварийные и переходные процессы в быстрых реакторах. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 176 с.
4. Овчинников Ф.Я., Голубев Л.И., Добрынин В.Д. и др. Эксплуатационные режимы водо-водяных энергетических ядерных реакторов. — М.: Атомиздат, 1979. — 288 с.

УДК 621.039.542.34

ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВ ДИОКСИДА УРАНА К СУХОМУ ПРЕССОВАНИЮ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК. Ч. 2

И.И. Локтев, А.Б. Александров, К.Ю. Вергазов, В.В. Гузеев*

ОАО Новосибирский завод химконцентратов. г. Новосибирск

*Северский государственный технологический институт. г. Северск

E-mail: nzhk@nccp.ru; guzeev@ssti.ru

Обсуждаются способы подготовки порошков диоксида урана, предназначенных для изготовления топливных таблеток методом порошковой металлургии с использованием сухой связи. Предлагается алгоритм анализа свойств порошка, способа его обработки перед прессованием и режимы прессования и спекания.

Введение

Качество получаемых таблеток зависит от морфологии и других свойств порошка. Большое влияние на готовую таблетку оказывают технологические приемы смешения, прессования, спекания порошка.

Как показала в ОАО "НЗХК" практика изготовления таблеток прямым их прессованием из порошков диоксида урана, полученным после осаждения и прокалки полиуранатов аммония, восстановление до диоксида урана, структура исходных порош-

ков может изменяться от партии к партии и заметно влиять на свойства таблеток. Поскольку производство порошков полиуранатов аммония (ADU) не устойчиво по своей природе, эта нестабильность при сухом прессовании может приводить к невоспроизводимости свойств таблеток. Поэтому некоторые партии диоксида урана нуждаются в специальной подготовке перед прессованием таблеток.

В данной части статьи обсуждаются варианты обработки порошка для изготовления качественных таблеток на основе диоксида урана [1].

1. Влияние технологии прессования на качество таблеток

1.1. Поперечные микротрещины

Следствием прессования жёстких порошков диоксида урана является образование поперечных микротрещин. Повышенная упругость частиц порошка, высокие давления прессования, неоднородная плотность прессованных таблеток и их слабая прочность на разрыв приводят к образованию микротрещин на периферии таблеток, рис. 1. Эти микротрещины не видны на прессованных таблетках. При спекании диоксида урана области, разделённые трещинами, спекаются автономно внутрь себя, трещины увеличиваются по ширине и становятся видимыми. Для того, чтобы избежать их появления, необходимо по возможности снизить скорость и давление прессования.

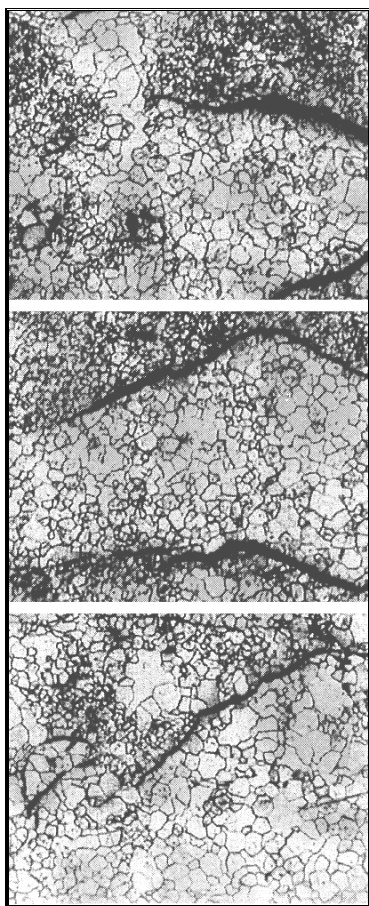


Рис. 1. Продольный шлиф таблетки диоксида урана. Поперечные микротрещины со стороны цилиндрической части таблеток

Изменить свойства порошка можно теми же способами, которые изложены ранее [1].

1.2. Разрушение прессованных и спечённых таблеток

Степень сцепления частиц при уплотнении порошка зависит от структуры зерен, характера их поверхности, прочности, распределения по размерам [1].

При промышленном прессовании таблеток на роторных прессах часть из них разрушается из-за сочетания различных неблагоприятных факторов, из-за разброса режимов прессования [2].

Способность порошков при прессовании образовывать прочные таблетки, сохраняющие свою целостность при технологических воздействиях, есть важное свойство порошка, называемое прессуемостью.

Прочность прессовок в зависимости от давления прессования является количественным показателем прессуемости порошка. На рис. 2 показан пример изменения прочности таблеток, изготовленных из нескольких партий диоксида урана, на сжатие по оси.

Видно, что максимальная прочность таблеток для исследуемых партий порошков находится в диапазоне 2,5...3,0 т/см². Если для изготовления таблеток использовать именно этот диапазон давлений, то на стадии прессования будет максимальный выход исходного продукта в качественный.

Показателем прессуемости называют также усилие прессования, необходимое для формования таблеток заданной плотности.

Плотность и диаметр готовых таблеток должен изменяться в узких пределах. До конечного диаметра спечённые таблетки доводят шлифованием боковой поверхности. Чтобы выход в конечный продукт был высок и на стадии шлифования, необходимо, чтобы глубина съёма поверхностного слоя была минимальной.

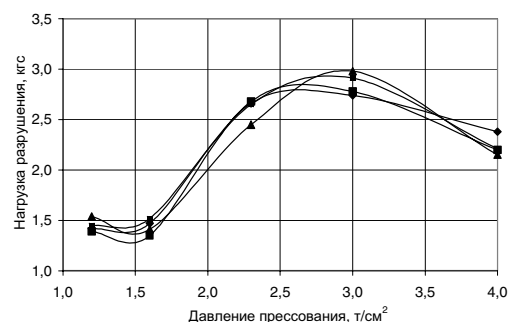


Рис. 2. Изменение прочности прессованных таблеток в зависимости от давления прессования

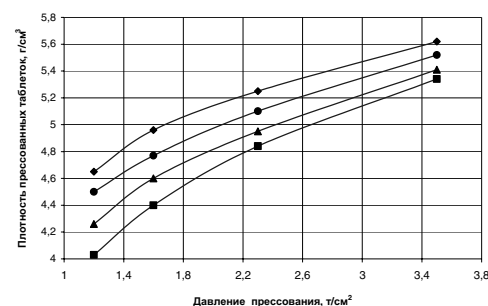


Рис. 3. Изменение плотности прессованных таблеток в зависимости от давления прессования

При выборе оптимального давления прессования для каждой партии таблеток будет изменяться и плотность прессованных таблеток, как показано на рис. 3. Для получения спечённой таблетки с диаметром, близким к конечному, необходимо выби-

рать матрицу с определённым диаметром с учетом максимальной прочности и плотности прессованных таблеток. Для сохранения плотности и диаметра спечённых таблеток неизменными, необходимо соблюсти соотношение между относительными изменениями плотности прессованных таблеток ∂_γ и диаметром матрицы ∂_D :

$$\partial_D = -0,5\partial_\gamma. \quad (*)$$

Пусть, для примера, при прессовании таблеток в матрице с диаметром 10,0 мм, необходимо перейти от давления прессования 1,6 т/см² к давлению 2,3 т/см². Изменение плотности, рис. 3, составит:

$$\partial_\gamma = \frac{4,85 - 4,40}{4,40} = 0,1.$$

Изменение диаметра матрицы: $\partial_D = -0,5 \times 0,1 = -0,05$. Таким образом, должна быть взята матрица с диаметром 10,0 мм – $0,05 \times 10,0 \text{ мм} = 9,5 \text{ мм}$.

2. Операции обработки порошка

2.1. Стабилизация диоксида урана

Промышленная операция стабилизации свойств порошка диоксида урана сводится к организации управляемого частичного окисления всей массы порошка в поточном виде без заметного выделения тепла до кислородного коэффициента 2,07...2,10. После стабилизации диоксида урана на воздухе, он будет продолжать окисляться, но с меньшей скоростью, а значит с меньшим выделением тепловой энергии и ускорением реакции.

Основной принцип стабилизации – выдержка восстановленного диоксида урана в инертной атмосфере с пониженным до 10 об. % содержанием кислорода [3]. Лучше всего обработку порошка проводить во взвешенном слое, но возникают трудности с улавливанием пылевидной тонкодисперсной составляющей диоксида урана. Практически более приемлемым является обработка порошка в трубчатой печи [4] или транспортировка его на конвейерной ленте со слоем засыпки толщиной 1,5 мм, или пересыпание порошка с лотка на лоток [2]. В любом случае, предпочтительным является температура порошка 25...50 °С, время выдержки 10...15 мин, содержание кислорода в инертном газе 0,25...4,0 об. %.

В ОАО "НЗХК" стабилизация осуществляется подачей 4,0 об. % кислорода в шнек выгрузки диоксида урана.

2.2. Восстановительный отжиг

В литературе [5–7] описана операция восстановления диоксида урана в виде части окислительно-восстановительного цикла, разрушающих прочные гранулы за счёт напряжений в частицах вследствие фазовых переходов диоксида в триураноктооксид. При проведении исследований по исключению контурной несплошности в спечённых таблетках [2] подтвердилась ключевая роль фазовой неоднородности порошка диоксида и, как следствие, ме-

тод её исключения – восстановление порошка. Отжиг в трубчатой печи нескольких партий порошка диоксида урана, содержащего окисленные гранулы, в водороде при температуре 600...620 °С позволил восстановить керамические свойства порошка и изготовить из него кондиционное топливо.

2.3. Измельчение порошка

Для исключения нестабильности свойств порошка диоксида урана внутри партии и между ними, для обеспечения однородной структуры таблеток обычно измельчают полученный порошок до размеров частиц 50...300 мкм. Делают это в шаровой мельнице [6, 7], атритторном смесителе [3], молотковой дробилке [5].

В частности, обработка на молотковой дробилке порошков, которые давали кольцевые поры на спечённых таблетках, позволили получить продукт с однородной структурой и ровной внешней поверхностью [5]. Известно, что после измельчения порошки не текут, поэтому их нужно предварительно уплотнять, или подмешивать к другому грубодисперсному порошку.

Движущие силы спекания действуют при высокой (свыше 1500 °С) температуре, если исходная плотность прессовки составляет более 40 % от теоретической. Для диоксида урана это значение составляет 4,4 г/см³. Если порошок получен мелким, с неровной поверхностью частиц, с низким насыпным весом, из него нельзя спрессовать таблетку в силу трёх причин [2]. Первая – порции порошка с насыпной плотностью менее 1,5 г/см³, которая уместилась бы в матрице, не хватит на прессование одной таблетки. Вторая – такие порошки, как правило, обладают плохой текучестью и самотёком в матрицу не попадут. Третья – высокая степень деформации порошка, которую пришлось бы применить за однократный цикл уплотнения до критической плотности, создала бы в таблетке высокие упругие деформации, которые разорвут её после прессования.

На практике такие порошки уплотняют за два цикла. Для этого используют различные методы, наиболее используемые – пропускание через валки и предварительное прессование [7]. После уплотнения таблетки разрушают, гранулы просеивают и окатывают. Регулируя соотношение предварительного и окончательного давления прессования, управляют структурой получаемых таблеток. При давлении уплотнения выше давления прессования, получают спечённые таблетки с пониженной плотностью, имеющие повышенную температурную и механическую прочность [8]. Однако при этом возникает риск разрушения таблеток, поскольку степень уплотнения на конечной стадии прессования порошка минимальна.

В ОАО "НЗХК" одним из оптимальных режимов получения таблеток из порошка с пониженной текучестью был следующий [3]:

– смешение порошка с 0,6 мас. % стеарата цинка,

- предварительное прессование таблеток на роторном прессе под давлением 1 т/см^2 ,
- измельчение таблеток и просеивание гранулята через сито 1 мм ,
- окончательное прессование таблеток до плотности $5,0 \text{ г/см}^3$,
- спекание в среде водорода в течение 4 ч при 1740°C .

2.4. Смешение порошков

Измельчение порошка в шаровой мельнице или молотковой дробилке сопровождается снижением размера частиц порошка и потерей текучести. Предварительное уплотнение, как правило, позволяет восстановить её. Но есть и другое решение – подмешать измельчённый порошок к другой партии порошка, особенно если в ней наблюдается дефицит мелкой фракции. При подмешивании порошка диоксида урана, полученного, как описано в п. 2.3, текучесть сохранялась до содержания добавок до $20 \text{ мас. \%}$ [3].

3. Избирательная схема подготовки порошков и прессования таблеток

Ранее описаны практически все встречающиеся особенности свойств порошков ADU и их влияние на качество таблеток при прямом сухом прессовании [1]. В п. 2 указаны способы и режимы обработки порошков, исключаящих это влияние. Следовательно, можно предложить избирательную схему изготовления таблеток в зависимости от набора свойств имеющихся порошков. Основным принципом такой схемы является следующая последовательность действий:

- диагностика порошка по дополнительным (технологическим) характеристикам;
- выбор схемы подготовки порошка к прессованию на основании полученных данных;
- прессование и спекание таблеток.

Подробнее можно предложить следующий алгоритм действий:

- получение порошка диоксида урана;
- испытание порошка на окисление на воздухе; если привес массы выше допустимого, следует направить порошок на пассивацию;
- рентгеноструктурный анализ; если присутствует фаза U_3O_8 – проведение восстановительного отжига;
- определение жёсткости порошка методом ультразвуковой обработки; если остаток на сите превышает 60% навески – измельчение порошка на молотковой дробилке или в шаровой мельнице, или разбавление мелким порошком до содержания $10...20 \%$ мелкой фракции;
- испытание на спекаемость по штатному режиму, шлифование, анализ внешнего вида, если имеются кольцевые поры – измельчение порошка на молотковой дробилке или в шаровой мельнице, или восстановительный отжиг;

- ситовой анализ; если содержание мелкой фракции менее 7% , а показатель ультразвуковой обработки больше 60% – разбавление мелкой фракцией, или смешение с мелким порошком до содержания его в пределах $10...20 \%$;
- определение текучести порошка; если порошок не течёт – предварительное прессование, измельчение, окатывание;
- определение насыпной плотности, если насыпная плотность меньше $1,5 \text{ г/см}^3$ – предварительное прессование, измельчение, окатывание,
- испытание на прессуемость (прессование таблеток при давлениях $1,3, 1,6, 2,5, 3,0, 3,5 \text{ т/см}^2$), определение прочности таблеток, выбор давления прессования, при котором таблетки имеют максимальную прочность;
- определение по формуле (*), на сколько нужно изменить диаметр матрицы для прессования таблеток при выбранном давлении, чтобы оставить диаметр и плотность спечённых таблеток на том же (стандартном) уровне;
- при прессовании штатных таблеток оценка их прочности и изменение скорости прессования таблеток для увеличения времени выдержки под давлением (восстановление прочности прессованных таблеток) или его уменьшение (для повышения производительности пресса);
- определение размера зерен спечённых таблеток для уменьшения выдержки при спекании или введения добавки для ускорения роста зерна;
- измерение плотности и доспекаемости спечённых таблеток для оптимизации выдержки при спекании;
- пересмотр схемы подготовки порошка и изготовления таблеток для коррекции управляющего воздействия.

Использовать данный алгоритм можно как при проведении технологического опробования порошка, так и при корректировке по результатам изготовления опытной партии качественного продукта.

4. Выводы и рекомендации

1. Обработка порошков диоксида урана в зависимости от стехиометрического коэффициента состоит из стадии окисления или восстановления для обеспечения их керамических свойств.
2. Установлено, что давление прессования влияет на качество спечённых таблеток. Оптимальное давление прессования – в пределах $2,5...3,0 \text{ т/см}^2$.
3. Определено, что для получения качественной спечённой таблетки плотность прессовки должна превышать 40% от теоретического значения.
4. Для прямого сухого способа прессования таблеток предложен алгоритм избирательной подготовки порошков и изготовления таблеток, который снижает затраты на изготовление, повышает качество и выход кондиционного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локтев И.И., Александров А.Б., Вергазов К.Ю., Гузев В.В. Подготовка порошков диоксида урана к сухому прессованию топливных таблеток. Ч. 1 // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 6. — С. 84–89.
2. Fane A.G., Le-Page A.H. The production of sinterable uranium dioxide from ammonium diuranate. Part III. Continuous production in a pulsed fluidised bed reactor. Australian Atomic Energy Commission. Report AAEC/E-347. Feb. 1975. — 24 p.
3. Bae K.K., Kim H.S., Lee J.W., Lee Y.W., Yang M.S., Juhn P.E. Characterization and comparison of the sintering behaviors of the variously-treated UO_2 powders // 3. Intern. Conf. on CANDU fuel. Chalk River, ON (Canada). 4–8 Oct. 1992.
4. Patent 5066429 USA. Method for passivating uranium oxides to control oxidation, and the oxidation resisting uranium product thereof / Tanaka et al. — Nov. 19, 1991.
5. Patent 4643873 USA. Fabrication of nuclear fuel pellets / Hayes. — Febr. 17, 1987.
6. Patent 4637900 USA. Fabrication of high exposure nuclear fuel pellets / Frederickson. — Jan. 20, 1987.
7. Patent 4985183 USA. UO_2 pellet fabrication process / Larson. — Jan. 15, 1991.
8. Goldmann L.H. Jr., Holley C.C. Roll compaction and granulation system for nuclear fuel material. HEDL-SA-2498-FP; CONF-810897-1. Jul. 29, 1981.

УДК 546.34/36

ГИДРОМИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЁ – НЕИСЧЕРПАЕМЫЙ ИСТОЧНИК ЛИТИЯ В XXI ВЕКЕ

А.Д. Рябцев

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск

E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Предлагается классификация гидроминерального сырья и технологии его промышленного освоения с получением широкого ассортимента литиевых продуктов.

Классификация литиеносного гидроминерального сырья

Литий является самым легким металлом, обладающим рядом уникальных свойств. В связи с этим, как металлический литий, так и его различные соединения, находят широкое применение в различных областях производства высокоразвитых стран мира. Наиболее емкие области использования литиевой продукции – это электролиз алюминия, производство стекла и керамики. Кроме того литий и его соединения применяют в производстве смазочных материалов, синтетического каучука, электрических батарей и др. областях техники. Среди перспективных областей использования лития важнейшими являются производство алюминий-литиевых сплавов, химических источников тока (ХИТ), аккумуляторов для электромобилей и тритий-воспроизводящих материалов.

Идентифицированные сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются в 13 млн т при объеме мирового потребления ~65 тыс. т. При этом 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточены в пегматитовых рудах, а 78 % – в различных видах гидроминерального сырья. Открытие и разработка в 90-х годах прошлого века богатейшего месторождения литиевой рапы в Чили произвели коренной переворот на рынке литиевой продукции. Подземные рассолы становятся во всем мире доминирующим сырьем для производства Li_2CO_3 из-за более низких издержек по сравнению с получением карбоната лития из твердой руды [1].

Кроме Чили огромные запасы литийсодержащих рассолов находятся в Боливии, Аргентине, Китае и

России. Низкая конкурентоспособность сложившейся минерально-сырьевой базы в России (истощение действующего пегматитового месторождения, сложные условия разработки новых) привела к тому, что отечественная промышленность вынуждена закупать чилийский карбонат для отечественных заводов и рассматривать его в качестве пока что единственного сырьевого источника для получения из него необходимых литиевых соединений. Зависимость от монопольного импорта стратегического сырья подрывает экономическую безопасность страны. Поэтому разработка новых нетрадиционных видов отечественного литийсодержащего сырья, обеспечивающих рентабельные производства литиевых продуктов, является важнейшей проблемой. Отечественные запасы гидроминерального литийсодержащего сырья в виде глубинных пластовых рассолов и минерализованных вод сосредоточены в Северо-Кавказском и Сибирском регионах [2].

На основании системного анализа имеющейся в мире информации по запасам литиеносного гидроминерального сырья (ЛГМС) предлагается классификация ЛГМС с точки зрения перспективности его использования для рентабельной промышленной переработки в товарные литиевые продукты (рис. 1).

Согласно предлагаемой классификации все известные ЛГМС можно разделить на два больших класса: ЛГМС, залегающее в районах с ярко выраженным аридным климатом, и распространённое в местах с неблагоприятным климатом для естественного испарительного концентрирования. К числу первых относятся соланы Южной Америки,