

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев И.В., Кардашев Д.А., Малышев А.Д. Справочник по ядерно-физическим константам для расчетов реакторов. – М.: Атомиздат, 1960. – 280 с.
2. Frederic B. Jueneman Secular Catastrophism // Industrial Research and Development. – 1982. – V. 24. – № 6. – P. 21.
3. Муругов В.М., Троянов М.Ф., Шмелев А.Н. Использование теории в ядерных реакторах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с.
4. Пономарев-Степной Н.Н., Лунин Г.Л., Морозов А.Г. и др. Ториевый реактор ВВЭР-Т // Атомная энергия. – 1998. – Т. 85. – № 4. – С. 263–277.
5. 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. Ядерная энергетика. – 2000. – № 4. – С. 53–64.
6. Shamanin I.V., Ukhov A.A., Rutten H.-J., Haas K., Sherer W. The Use of (Th, U, Pu)O₂ Fuel in a Water Water Energy Reactor (WWER-1000): Physics and Fuel Cycle Simulation by means of the V.S.O.P.(97) Computer Code, FZJ-ISR-IB-1/99. – Forschungszentrum, Julich, 1999. – 40 p.
7. Золотухин В.Г., Майоров Л.В. Оценка параметров критичности реакторов методом Монте-Карло. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 120 с.
8. JENDL, version 3.2. Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), 1997.
9. Шаманин И.В., Годовых А.В. Структура резонансной области поглощения ядер ²³⁸U и ²³²Th и зависимости ее параметров от температуры // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 49–56.
10. Шаманин И.В. Следствия, вызванные отличиями структур резонансной области поглощения ядер ²³⁸U и ²³²Th // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 11 (43). – С. 47–53.
11. Карпов В.А. Топливные циклы и физические особенности высокотемпературных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.

Поступила 30.09.2008 г.

УДК 669.882

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ РАСПЛАВА УРАНА ОТ АЗОТА И УГЛЕРОДА

И.Д. Брус, А.С. Буйновский, Н.С. Тураев

Томский политехнический университет

E-mail: gerin@phtd.tpu.edu.ru

Рассмотрено влияние ультразвуковой обработки на процесс удаления азота и углерода из расплава металлического урана при вакуумном рафинировании. Показано, что ультразвук увеличивает коэффициент массопереноса в среднем для азота в 2,58 и для углерода в 2,36 раза.

Ключевые слова:

Ультразвуковая обработка, расплав металлического урана, вакуумное рафинирование, коэффициент массопереноса.

В ответственных изделиях из обогащенного урана предъявляются особо строгие требования к содержанию в них элементов, ухудшающих физико-механические характеристики изделий. К ним относятся азот и углерод. Их присутствие приводит к увеличению хрупкости, уменьшению ударной вязкости, снижению временного сопротивления на разрыв.

Рафинировочная плавка в индукционных вакуумных печах не обеспечивает полного удаления данных примесей. Для увеличения степени отчистки нами была предложена ультразвуковая обработка расплава урана.

При кальцийтермическом восстановлении тетрафторида урана в слитке чернового урана наблюдаются примеси, внесенные из исходного соединения, металла восстановителя, футеровки корпуса, а также продукты реакции урана с азотом и кислородом воздуха, например, оксокарбонитриды урана. Для удаления примесей черновой уран подвергается

рафинировочной плавке в вакуумных индукционных печах.

Можно отметить два механизма удаления примесей [1].

Первый – испарение легкокипящих компонентов. Примесь будет испаряться тогда, когда упругость пара данной примеси над расплавом будет больше парциального давления её в газовой фазе. С учётом законов Рауля и Дальтона примесь испаряется при условии:

$$P_i^0 N_i \geq P_{ос} \cdot n_i,$$

здесь P_i^0 – упругость пара примеси при температуре плавки; $P_{ос}$ – общее давление в газовой фазе над расплавом; N_i и n_i – мольная доля примеси в расплаве и в газовой фазе.

Чтобы уменьшить содержание примеси в расплаве (N_i) нужно снижать общее давление над рас-

плавом и увеличивать P_i^0 , для чего нужно повышать температуру плавки. Поэтому плавка проводится при остаточном давлении 13...0,0013 Па и температуре 1300...1500 °С.

Скорость испарения примесей в вакууме по уравнению Лэнгмюра зависит от упругости пара примеси

$$W = 0,0583 N_i \cdot P_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{T}},$$

где W – скорость испарения, г/(см²·с); M_i – молекулярный вес примеси; T – температура, К.

Второй механизм удаления примесей – всплытие твердых включений оксокарбонитридов урана в расплаве урана. Скорость всплытия мелких частиц твердых примесей определяется уравнением Стокса [1]:

$$V = \frac{d^2 g (\rho_{\text{распл}} - \rho_{\text{прим}})}{18 \mu},$$

где d – диаметр частиц, м; $\rho_{\text{распл}}$ и $\rho_{\text{прим}}$ – плотность расплава и примеси, кг/м³; μ – динамическая вязкость, Па·с.

При введении в расплав ультразвуковых колебаний в нём возникают кавитационные явления – расширения и захлопывания микропузырьков. Для адиабатических условий захлопывания микрополостей в центре последних развивается температура, которую можно рассчитать по уравнению [2]:

$$T_{\text{max}} = T_0 \left(P_0 \frac{\gamma - 1}{P} \right)^{\frac{3}{\gamma - 1}},$$

где T_0 – абсолютная температура расплава; $\gamma = C_p / C_v$ – отношение теплоёмкостей газов, занимающих кавитационную полость; P_0 – гидростатическое давление; P – давление газа в пузырьке при максимальном радиусе.

По проведённым расчётам при захлопывании микрополостей развивается температура порядка 8000 К.

Возникновение высоких температур в расплаве металла в результате кавитаций носит чисто локальный характер, но если учесть, что неметаллические примеси адсорбируются, как правило, на поверхности газовых пузырьков, то можно считать, что мелкодисперсные неметаллические включения немигнущемо подвергаются воздействию этих температур.

Количество кавитационных зародышей C может быть найдено из выражения [3]

$$C = \frac{V_{\text{ж}}}{V_i} \cdot X_i,$$

где $V_{\text{ж}}$ – объём расплава, V_i – объём молекулы газа, X_i – мольная доля газа. Для мольной доли водорода $X_i = 3,57 \cdot 10^{-4}$ $C = 4,6 \cdot 10^{23}$ в 1 м³ расплава, а количество кавитационных полостей – $4,6 \cdot 10^{21}$ в м³.

Следовательно, значительное количество молекул оксокарбонитридов урана испытывает действие

высокой температуры. Термодинамические расчёты показали, что при 8000 К значения свободных энергий образования UC, UO₂ и UN велики и имеют положительный знак – $1,6 \cdot 10^6$, $3,7 \cdot 10^5$ и $2,5 \cdot 10^6$ Дж/моль соответственно. Это значит, что равновесие реакций образования этих соединений полностью сдвинуто в сторону их разложения за счёт термической диссоциации. Поэтому удаление неметаллических примесей, содержащих C, N, O и др., из расплава урана при наложении на него ультразвукового поля может происходить не только за счёт ликвации, но и за счёт газовой выделению. В этой связи целью настоящей работы было исследовать влияние ультразвуковой обработки на процесс очистки расплава урана от азота и углерода.

Исследования проводились на лабораторной установке при контактном вводе ультразвука (УЗ) в расплав урана, через волновод из титана марки ВТ-8, наконечник волновода был изготовлен из тантала диаметром 10 мм. Плавка проводилась в керамических тиглях из оксида магния при 1200 и 1300 °С и из оксида кальция при 1400 °С с навесками черного урана 500 г при остаточном давлении в плавильной камере 0,0013...0,013 Па.

Нагрев тиглей проводился высокочастотным током через графитовый нагреватель. Источником УЗ служил магнитострикционный преобразователь типа ПМС-15А-18. Интенсивность УЗ составляла 10 Вт/см², частота 18 кГц. Время ультразвуковой обработки при каждой температуре составило 1; 3; 5; 10; 20 мин.

Определение содержания азота и углерода в слитке урана после ультразвуковой обработки производилось следующим образом. От слитка урана отбирали усреднённую пробу в виде стружки с помощью сверла с твердосплавной напайкой. Стружку тщательно промывали ацетоном и эфиром, обезжировали этиловым спиртом.

Определение углерода в полученной стружке урана производилось путем сжигания навески в токе воздуха, поглощения углекислоты раствором баритовой воды, определения содержания углерода в пробе по уменьшению электропроводности раствора баритовой воды.

Азот определялся путем растворения урановой стружки в соляной кислоте, перевода образовавшейся аммонийной соли в свободный аммиак щелочью, отгонки аммиака в кислоту с последующим колориметрическим определением с реактивом Несслера.

Точность описанных методик ± 20 % при степени надежности 0,95.

Зависимость степени очистки расплава урана по азоту и углероду от времени при температурах 1200; 1300 и 1400 °С при ультразвуковом рафинировании и просто вакуумном рафинировании представлена на рис. 1 и 2.

Для определения коэффициента массопереноса применялось преобразованное уравнение первого закона Фика:

$$\ln \frac{C_2 - C}{C_2 - C_0} = -K \frac{F}{V} \tau,$$

здесь C_2 – равновесные концентрации азота в уране, определённые по уравнению

$$C_2 = 2,45 \cdot 10^{-4} \exp \frac{-38800}{RT},$$

а также углерода, взятые из диаграмм состояния системы U-C; C_0 и C – начальные и конечные концентрации азота и углерода в уране; K – коэффициент массопереноса; поверхность расплава F объёмом V , τ – время процесса.

Из графической зависимости $\ln \frac{C_2 - C}{C_2 - C_0} = f(\tau)$

определяем $K(F/V) = \text{tg} \alpha$ (α – угол наклона к оси абсцисс) и отсюда вычисляем K .

Значения K при вакуумноультразвуковом ($K_{УЗ}$) и вакуумном рафинировании (K_B) приведены в таблице.

Таблица. Значения коэффициентов массопереноса при рафинировании металлического урана

Температура, °С	Для азота			Для углерода		
	$K_{УЗ} \cdot 10^3$, см/с	$K_B \cdot 10^3$, см/с	$K_{УЗ}/K_B$	$K_{УЗ} \cdot 10^3$, см/с	$K_B \cdot 10^3$, см/с	$K_{УЗ}/K_B$
1200	5,17	1,88	2,73	2,59	1,64	1,58
1300	6,16	2,47	2,49	5,99	2,11	2,84
1400	7,32	2,93	2,50	6,24	2,35	2,66

В среднем соотношение $K_{УЗ}/K_B$ для азота и углерода составляет 2,58 и 2,36 соответственно.

При всех температурах коэффициент массопереноса для азота превышает таковой для углерода. Для азота при озвучивании в течение 10 мин при 1400 °С достигается степень очистки, близкая к 100 %. При этих же условиях степень очистки углерода составляет всего 70 %.

Все это позволяет считать, что механизм удаления азота и углерода из расплава несколько отличаются. Можно предположить, что после разрушения нитрида урана в кавитационной полости азот быстро удаляется из расплава в виде газовых пузырьков, то же можно предположить и в отношении кислорода. Углерод после разрушения карбидов в кавитационной полости и выхода из нее в расплав охлаждается, после чего переходит из газовой фазы в твердую и может удаляться из расплава только путем ликвации. Скорость ликвации в ультразвуке больше за счет уменьшения вязкости расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Руда и металлы, 2006. – 396 с.
2. Зарембо Л.К., Красильников В.В. Введение в нелинейную акустику. – М.: Наука, 1966. – 322 с.
3. Бергман А.Л. Ультразвук. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. – 726 с.

Размер твердых частиц настолько мал, что даже при увеличении скорости их всплытия в ультразвуковом поле не все включения успевают достичь верхней поверхности расплава. В слитках, рафинированных в ультразвуковом поле, остаются в основном мелкие включения с размером частиц 1,1 мкм (66 %), тогда как после вакуумного рафинирования размер включений больше: 4,4 мкм (26 %) и 3,3 мкм (34 %) [4].

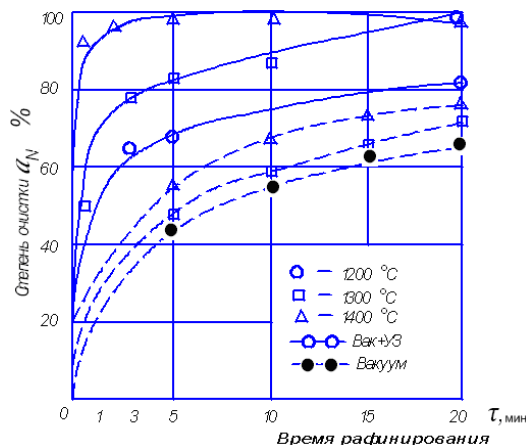


Рис. 1. Влияние времени и температуры на степень очистки урана от азота

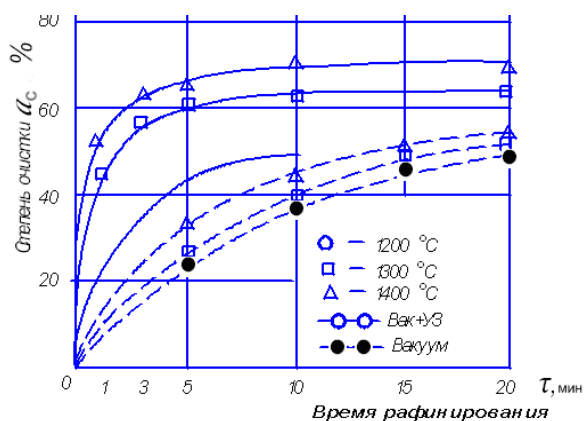


Рис. 2. Влияние времени и температуры на степень очистки урана от углерода

Интенсификация процесса рафинирования в ультразвуковом поле позволяет уменьшить содержание примесей, повысить плотность по сравнению с простым вакуумным рафинированием с 18,83...18,94 до 19,00...19,02 г/см³, увеличить ударную вязкость на 38 %, твердость на 7,1 %, предел прочности на 11 % [5].

4. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.Н., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. – М.: Атомиздат, 1971. – 446 с.
5. Брус И.Д., Буйновский А.С., Курин Н.П., Андреев Г.Г. Применение высокоэнергетических полей ультразвуковой частоты в процессах рафинирования металлического урана // Цветные металлы. – 2005. – № 5–7. – С. 75–78.

Поступила 22.02.2008 г.