

ПОПОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПОВЫШЕНИЮ КАЧЕСТВА ТОПЛИВНЫХ
ТАБЛЕТОК ИЗ ДИОКСИДА УРАНА, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО
«СУХОЙ» СХЕМЕ**

Специальность 6N0709 - Metallургия

Автореферат
диссертации на соискание степени магистра

Усть-Каменогорск,
2010 г.

Работа выполнена в ВКГТУ им. Серикбаева

Научный руководитель
д.т.н., профессор

Сырнев Б. В.

Защита состоится 28 января 2010 года в 9⁰⁰ часов на заседании ГАК
диссертационного совета _____ при ВКГТУ по адресу _____

Ученый секретарь
Диссертационного совета _____

ВВЕДЕНИЕ

Представленная магистерская диссертация изложена на 64 листах и содержит 20 таблиц, 14 рисунков, библиографический список из 10 литературных источников.

Основными **ключевыми словами** в диссертации являются: порошок диоксида урана, модернизированная технологическая цепочка, реэкстракт, осаждение, нитрат алюминия, промывка, сушка - термическое разложение, восстановление, пассивация, кислородный коэффициент, удельная поверхность, спекаемость, гранулометрический состав, текучесть, примесный состав порошка, насыпная плотность, плотность топливных таблеток, микроструктура.

Актуальность исследования. На Урановом производстве долгое время использовалась полусухая технологическая схема производства таблетированного топлива из диоксида урана, которая удовлетворяла требованиям российских потребителей, отдельные же зарубежные потребители предъявляют иные требования, как к порошкам диоксида урана, так и к топливным таблеткам.

Важной задачей на сегодняшний день для Уранового производства АО «УМЗ» является поиск новых зарубежных потребителей и выход на новые рынки сбыта.

Одним из таких потребителей является компания Nuclear Fuel Industries (NFI), которая была основана в 1972 году в Японии путем интеграции атомной компании The Furukawa Electric Company и Sumitomo Electric Industries. Данная компания осуществляет поставки высококачественного топлива по усовершенствованной технологии практически на все атомные станции Японии, а также уделяет большое внимание развитию, производству и разработке технологий ядерного топлива, включая топливные компоненты для высокотемпературных газовых реакторов и реакторов на быстрых нейтронах.

АО «УМЗ» в дальнейшем планирует производить и поставлять компоненты ядерного топлива для изготовления топливных сборок на предприятия Nuclear Fuel Industries (далее зарубежный потребитель).

Подписание соглашения с данным потребителем является важным шагом в укреплении стратегического сотрудничества между Казахстаном и Японией в области атомной энергетики.

Однако требования зарубежного потребителя к порошкам диоксида урана и изготовленным из них таблеткам сильно отличаются от требований, которые предъявляли российские потребители. Это создает проблему при использовании уже отработанной технологической схемы получения порошков.

Поэтому в настоящее время много исследовательских работ направлено на модернизацию технологической линии получения порошков диоксида урана, пригодных для прямого прессования с применением сухих связок и изготовления топливных таблеток с заданными характеристиками и

улучшенной микроструктуры без кольцевых пор. Модернизированная технологическая линия позволяет получать порошки диоксида урана для разных зарубежных потребителей в результате изменения определенных параметров (рН, температуры сушки - термического разложения) или введения дополнительных операций, таких как легирование, промывка полиураната аммония и пассивация.

Целью магистерской диссертации является проведение исследований, направленных на достижение требований спецификации зарубежного потребителя по физико-химическим характеристикам порошка диоксида урана, по примесному составу, по величине кислородного коэффициента и по спекаемости порошков.

Объектом исследования является модернизированная технологическая линия и порошок диоксида урана, получаемый на ней в результате полупромышленных и промышленных испытаний согласно спецификации зарубежного потребителя.

Основными методами исследования являются:

- проведение лабораторных исследований по влиянию легирующей добавки на свойства порошка диоксида урана;
- проведение полупромышленных и промышленных испытаний на модернизированной цепочке, позволяющей получать порошки диоксида урана для зарубежного потребителя согласно его требованиям;
- изучение физико-химических и технологических свойств порошков диоксида урана с использованием необходимых методик исследований.

Научная новизна и ценность работы состоит в том, что:

- установлено значение содержания легирующей добавки алюминия, обеспечивающее необходимое повышение активности порошка диоксида урана при сохранении примесного состава;
- обоснована целесообразность ведения операции промывки ПУА при определенном соотношении объемов реактанта и дистиллированной воды, обеспечивающем придание порошку диоксида урана оптимальных морфологических свойств и активности при спекании;
- показана эффективность пассивации порошков диоксида урана азотно-воздушной смесью с целью предотвращения самопроизвольного окисления порошка диоксида урана, что особенно актуально при длительном хранении и производстве порошков активных к спеканию.

Практическая ценность работы заключается в том, что получаемый порошок диоксида урана на модернизированной технологической цепочке обладает новыми технологическими свойствами, удовлетворяющими требования зарубежных потребителей, что расширяет новые рынки сбыта.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена оценка современного состояния решаемой научной задачи, обоснована необходимость проведения данной научно-исследовательской работы, а также определены задачи и предмет исследования.

В первом разделе первой главы рассмотрены основные физико-химические свойства порошка диоксида урана: удельная поверхность, гранулометрический состав и морфологические особенности порошков.

Во втором разделе представлены химические показатели порошка диоксида урана: кислородный коэффициент и примесный состав.

В третьем разделе указаны технологические свойства порошков: насыпная плотность, текучесть, уплотняемость, прессуемость, формуемость и спекаемость порошков диоксида урана, являющиеся важными его характеристиками.

В четвертом разделе приведена технология получения порошков диоксида урана на АО «УМЗ», основными технологическими операциями которой являются:

- испарение гексафторида урана;
- гидролиз гексафторида урана;
- экстракция и реэкстракция раствора уранилнитрата;
- осаждение полиураната аммония;
- фильтрация полиураната аммония;
- сушка и термическое разложение полиураната аммония;
- восстановление закиси-окиси урана.

Для каждой операции определена цель и показаны основные технологические особенности их проведения.

В пятом разделе особо выделен анализ патентно-информационных работ, позволяющих проанализировать уже существующие способы получения порошков диоксида урана.

Было найдено 9 описаний изобретений к патентам Российской Федерации и Республики Казахстан, отражающих все технологические этапы получения порошков диоксида урана и топливных таблеток из него, получаемых по «сухой» схеме прессования. Для последующего анализа было отобрано 4 патента, которые могут использоваться для усовершенствования процесса получения порошков диоксида урана, пригодных для изготовления топливных таблеток с использованием «сухой» схемы прессования.

Авторами изобретений приводятся рекомендации к схемам получения порошков диоксида урана, позволяющим получать порошок с необходимыми свойствами и характеристиками.

Однако необходимо отметить, что рассмотренные технические решения не могут быть универсальными, так как не позволяют в полной мере получить порошки диоксида урана, удовлетворяющие требованиям спецификации зарубежного потребителя.

Поэтому в шестом разделе сформулирована задача, которая предполагает в рамках магистерской диссертации:

- провести исследования о влиянии легирующей добавки на свойства порошка диоксида урана на химическом переделе;
- провести полупромышленные испытания по получению порошков диоксида урана природного обогащения, сделать подбор режимов осаждения ПУА, промывки и сушки - термического разложения;
- провести исследования по изучению свойств порошков диоксида урана природного обогащения, полученного в результате полупромышленных испытаний;
- на основе полупромышленных испытаний провести промышленные испытания по получению порошка диоксида урана 3 % обогащения по U^{235} ;
- провести сравнительный анализ порошков диоксида урана природного и 3 % обогащения по U^{235} для сертификации зарубежного потребителя.

В первом разделе второй главы указаны основные методики исследований, позволяющие определить: насыпной вес, кислородный коэффициент и удельную поверхность порошков диоксида урана, плотность топливных таблеток, а также сделать анализ параметров микроструктуры.

Во втором разделе, в лабораторных условиях дополнительно были проведены исследования по влиянию легирующей добавки в виде алюминия на химический состав порошков диоксида урана и плотность таблеток, изготовленных из них.

Представлены результаты исследования о влиянии легирующей добавки на свойства порошка диоксида урана на химическом переделе. Доказано, что введение алюминия в виде раствора нитрата алюминия на химическом переделе позволяет получать порошки диоксида урана с высокой спекаемостью. Спеченные таблетки, изготовленные из этих порошков в лабораторных условиях, имеют не только высокую плотность, но и малопористую, равномерную зеренную структуру.

В третьем разделе приведена схема модернизированной технологической цепочки, включающая дополнительные операции:

- введение раствора $Al(NO_3)_3$ в резкстакт на стадии осаждения для повышения активности порошка диоксида урана к спеканию;
- промывку ПУА методом распульковки для увеличения пептизации частиц ПУА и снижения при сушке - термическом разложении их склонности создавать крупные агломерированные частицы, которые нивелируют потенциальную активность частиц к спеканию;
- пассивацию порошка диоксида урана, позволяющую избежать самопроизвольного окисления порошков.

Проведен подбор режимов осаждения ПУА, промывки и сушки - термического разложения.

Получены порошки диоксида урана с необходимыми показателями кислородного коэффициента, полной удельной поверхности, примесного

состава, насыпной плотности, текучести и гранулометрическому составу, удовлетворяющими требования зарубежного потребителя.

Порошок был протестирован на спекаемость. Плотность таблеток удовлетворяет требованиям спецификации зарубежного потребителя.

В четвертом разделе проведены промышленные испытания по получению порошка диоксида урана 3 % обогащения по U^{235} на модернизированной цепочке для зарубежного потребителя.

Проведена корректировка режимов осаждения, промывки, сушки - термического разложения.

В результате получены порошки диоксида урана 3 % обогащения по U^{235} , удовлетворяющие требованиям спецификации зарубежного потребителя по значению кислородного коэффициента, насыпной плотности, текучести, содержанию алюминия, гранулометрическому составу.

Было доказано, что порошки, полученные с введением операций легирования, отмывки и пассивации комплексно, по сравнению с порошками прошедшими только операции легирования или пассивации имеют:

- более низкие температуры сушки - термического разложения и восстановления оксидов урана;
- небольшое увеличение значений насыпной плотности и текучести;
- измененный гранулометрический состав со смещением максимума содержания более мелких частиц.

Порошок диоксида урана прошел тест на спекаемость, анализ результатов которого показал, что плотность таблеток диоксида урана 3 % обогащения удовлетворяет требованиям теста на спекаемость по спецификации зарубежного потребителя при замере ее гидростатическим методом.

Микроструктура топливных таблеток показала, что кольцевые поры в таблетках отсутствуют, таблетки имеют равномерную зеренную и пористую структуру.

В пятом разделе представлен сравнительный анализ порошков диоксида урана природного и 3 % обогащения по U^{235} для сертификации зарубежного потребителя.

Анализ результатов показал, что гранулометрический состав порошков диоксида урана разного обогащения отличается, но несущественно. Оба гранулометрических состава соответствуют требованиям спецификации зарубежного потребителя.

Средние значения насыпной плотности и текучести порошков диоксида урана природного и 3 % обогащения по U^{235} практически совпадают.

Результаты спекания показали, что значения плотностей тестовых таблеток, спеченных из порошков диоксида урана природного и 3 % обогащения, соответствуют требованиям спецификации зарубежного потребителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что введение дополнительных операций, таких как легирование реэктракта нитратом алюминия перед осаждением, промывка ПУА методом распульповки дистиллированной водой, пассивация позволяют повысить спекаемость порошка диоксида урана, получить необходимый примесный состав и стабилизировать кислородный коэффициент.

Оптимальный подбор режимов осаждения ПУА и сушки - термического разложения в результате полупромышленных и промышленных испытаний позволил получить порошки диоксида урана с необходимыми характеристиками, удовлетворяющими требованиям спецификации зарубежного потребителя.

В результате полупромышленных испытаний было выявлено, что порошки диоксида урана природного обогащения имеют физико-химические характеристики и примесный состав, удовлетворяющий требованиям зарубежного потребителя. Анализ результатов теста на спекаемость показал, что плотность тестовых таблеток находится в требуемом диапазоне.

В результате промышленных исследований было доказано, что порошки диоксида урана, полученные с введением операций легирования, отмывки и пассивации в комплексе, по сравнению с порошками, полученными по штатной технологии полученными по штатной технологии, имеют:

- более низкие температуры сушки - термического разложения и восстановления оксидов урана;
- небольшое увеличение значений насыпной плотности и текучести;
- измененный гранулометрический состав со смещением максимума содержания более мелких частиц.

Анализ микроструктуры топливных таблеток показал, что кольцевые поры в таблетках отсутствуют, зеренная и пористая структура равномерная для всех вариантов.

В результате сравнительного анализа порошков диоксида урана природного обогащения и диоксида урана 3 % обогащения по $U_{235} = 3,0$ % было выявлено, что порошки разного обогащения практически идентичны друг другу: имеют близкие значения насыпной плотности, текучести, удельной поверхности, а также гранулометрического состава, что соответствует требованиям спецификации зарубежного потребителя.

Необходимо отметить, что плотность таблеток, спеченных из порошков диоксида урана с обогащением по $U_{235} = 3,0$ % даже выше, чем плотность таблеток при тестировании порошка природного обогащения.

Таким образом, порошки диоксида урана, как природного обогащения, так и 3 % обогащения полностью соответствуют требованиям спецификации зарубежного потребителя.

СПИСОК НАУЧНЫХ И МЕТОДИЧЕСКИХ ТРУДОВ

Ф. И. О. Попова (Ананьева) Елена Владимировна

№№ п/п	Наименование	Хар-р работы	Выходные данные	Объем п.л	Соавторы
1	2	3	4	5	6
Научные труды					
1	Получение тестовой партии топливных таблеток по схеме «сухого» прессования согласно спецификации иностранного потенциального потребителя	печ.	Материалы VIII Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию ВКГТУ им. Д Серикбаева. Усть-Каменогорск, 2008. С. 18-20	0,19 0,06	Лагодина Т. В. Абдулина С. А.

Автор _____ Попова (Ананьева Е.В.)

Список верен:
Зав. Кафедрой «ХМиО» _____ Куленова Н.А.

Секретарь Ученого Совета
ВКГТУ им. Д. Серикбаева _____

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов / Ф.Г. Решетников, Ю.К. Бибилашвили, И.С. Головнин и др. - М.: Энергоатомиздат, 1995. - 320 с.
- 2 Майоров А.А., Браверманн И.Б. Технология получения порошков керамической двуокиси урана. - М. Энергоатомиздат, 1984. - 127 с
- 3 Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Metallургия ядерного горючего. - М.: Атомиздат, 1968.
- 4 Смирнов Ю.В. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья. М. Атомиздат, 1980. - 241с.
- 5 Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. - М.: Metallургия, 1987. - 208 с.
- 6 Бальшин М.Ю. Основы порошковой металлургии. - М.: Metallургия, 1978.
- 7 Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. Госатомиздат, 1961.
- 8 Бибилашвили Ю.К., Медведев А.В., Милованов О.В. Взаимосвязь исходных параметров топливной таблетки с ее свойствами и с основными эксплуатационными характеристиками твэла. Разработка перспективных требований к топливным таблеткам. - М.: ВНИИНМ, 1997.
- 9 Маныч А.В. Исследование микроструктуры топливных таблеток из UO₂. Уплотнение и распухание таблеток во время отжига на «доспекаемость», связь с исходной микроструктурой. Отчет о НИР МБН-10с, 2003.
- 10 Глинка Н.Л. Общая химия.- Л.: Химия, 1981. - 720 с.