

УДК 66.096.5; 621.039.548.8

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА УРАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

Семейко К.В.

Институт газа НАН Украины, Киев, Украина

Карбид урана является одним из перспективных видов топлива для ядерных реакторов. Существующие технологии получения карбида урана характеризуются высокими энергозатратами и технологическими сложностями. Создание энергоэффективной технологии получения карбида урана является актуальной задачей. Автором предложена возможность получения карбида урана с использованием технологии электротермического псевдоожиженного слоя. В статье рассмотрены два варианта получения карбида урана – восстановлением металлического урана в атмосфере метана и капсулированием UO_2 пироуглеродом с дальнейшим карботермическим восстановлением. Проведённые термодинамические расчеты позволили определить оптимальную температуру проведения процессов. Предложена схема реактора с электротермическим псевдоожиженным слоем и описаны основные механизмы тепло- и массообмена в данном реакторе во время процесса получения карбида урана и нанесения пироуглеродного покрытия на UO_2 . Полученные результаты будут использованы при дальнейших экспериментальных исследованиях.

ВВЕДЕНИЕ

Монокарбид урана и смешанные монокарбиды урана и плутония, обладающие рядом благоприятных физических свойств, являются потенциально важными видами ядерного топлива и воспроизводящими материалами. Они имеют высокую размерную стабильность под облучением, и их использование в ядерных реакторах позволяет достигнуть глубокого выгорания и, следовательно, снизить стоимость ядерного топливного цикла. Характерными особенностями простых и смешанных карбидов урана и плутония являются: высокая, по сравнению с оксидами, теплопроводность, повышенная плотность и лучшая способность к удержанию газообразных продуктов деления (ГПД). Эти факторы позволяют отметить следующие преимущества использования карбидов в качестве ядерного топлива или воспроизводящих материалов:

а) топливные сердечники могут иметь больший диаметр из-за более высокой теплопроводности, что будет способствовать более низкой стоимости изготовления твэлов и меньшим потерям нейтронов в конструкционных материалах;

б) температура топлива является более низкой по сравнению с температурой оксидного топлива даже при более высокой удельной мощности, что позволяет уменьшить выделение ГПД в процессе облучения;

в) рабочая температура карбидного топлива существенно ниже его предельной тепловой нагрузки, что приводит к потенциальному увеличению уровня безопасной работы из-за более низкого значения отрицательного эффекта Доплера;

г) лучшее удержание ГПД карбидным топливом уменьшает количество ГПД в зазоре топливо-оболочка и снижает давление газа под оболочкой твэла;

д) более высокая плотность карбидного топлива по сравнению с оксидным может при более низком

обогащении приводить к большим скоростям расширенного воспроизводства, более короткому времени удвоения и большей длительности кампании топлива;

е) совместимость карбидного топлива с натрием повышает безопасность работы быстрых ядерных реакторов.

В настоящее время отсутствуют конструкции твэлов с карбидным топливом, которые прошли бы всесторонние испытания и показали бы работоспособность по сравнению с твэлами с оксидным топливом. Однако в связи с известными недостатками оксидного топлива существует необходимость в исследовании свойств альтернативных видов топлива, какими являются карбиды урана и плутония [1].

Карбид урана UC получают взаимодействием с углеродом или метаном металлического урана при 625–900 °С. Восстановлением UO_2 или U_3O_8 коксом или графитом при 1800–1900 °С в дуговой или индукционной плавке. При реакции газообразного гексафторида или тетрахлорида урана с кальцием и карбидом кальция. U_2C_3 синтезируют при нагревании смеси UC и UC_2 при 1250–1800 °С в вакууме или разложением UC_2 при 1300–1600 °С. Дикарбид UC_2 получают взаимодействием U или его оксидов с углеродом или метаном при температуре выше 2400 °С [2]. Первые исследования, направленные на получения карбида урана в реакторах с псевдоожиженным слоем, описаны в [3–4].

Данные процессы являются достаточно энергозатратными и имеют целый ряд технологических трудностей, поэтому создание новой энергоэффективной технологии для получения карбида урана является актуальной задачей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамические расчеты проводились с использованием программы TERRA. В основу алго-

ритма данного программного комплекса положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии [5]. Для описания процессов в электротермическом псевдооживленном слое использовались методы теории теплообмена.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Важными преимуществами технологии электротермического псевдооживленного слоя (ЭТПС) перед другими способами термической обработки материалов являются высокая интенсивность внутреннего и внешнего тепло- и массообмена, однородность слоя и возможность работы в непрерывном режиме [6–7], а также достижение высоких до 3000 °С температур.

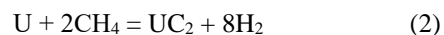
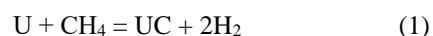
В Институте газа НАН Украины проводятся исследования по получению чистого пироуглерода пиролизом углеводородных газов в реакторах с ЭТПС [8–12]. Учитывая данные предыдущих исследований и преимущества технологии ЭТПС, автором рассмотрены два возможных варианта получения карбида урана:

1) восстановление металлического урана в атмосфере метана при $T = 800\text{--}1500\text{ K}$ (для получения UC) и $T = 2800\text{--}3200\text{ K}$ (для получения UC₂) в реакторе с ЭТПС (применение ЭТПС даст возможность увеличить энергоэффективность процесса);

2) капсулирование UO₂ пироуглеродом в ЭТПС по аналогии с [8], с дальнейшим карботермическим восстановлением при $T = 2000\text{--}2400\text{ K}$ (вследствие высокой чистоты пироуглеродного покрытия [13] синтезированный карбид урана должен обладать более высокой чистотой, чем при восстановлении коксом).

Давление в обоих случаях 0,1 МПа.

Рассмотрим первый вариант. Для определения количества реагирующих веществ запишем уравнение реакций:



На рисунке 1 приведены основные результаты термодинамического расчета в соответствии с стехиометрическим соотношением в реакции (1).

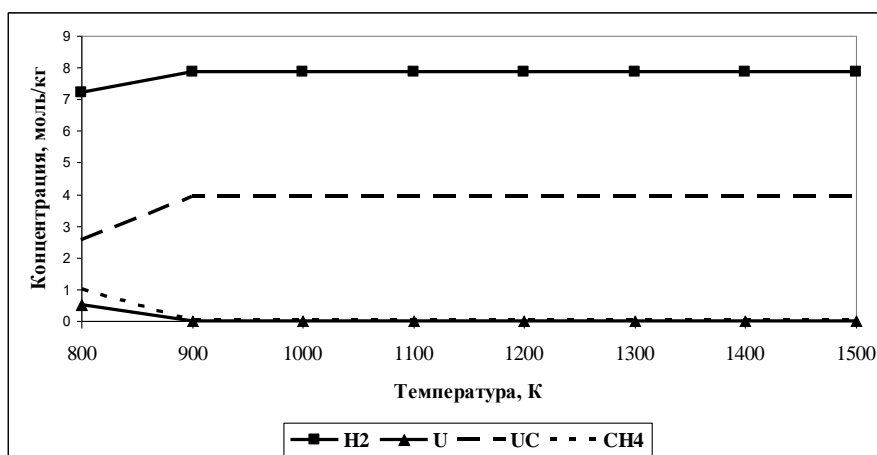


Рисунок 1, а. Равновесные кривые системы 1 моль U + 1 моль CH₄

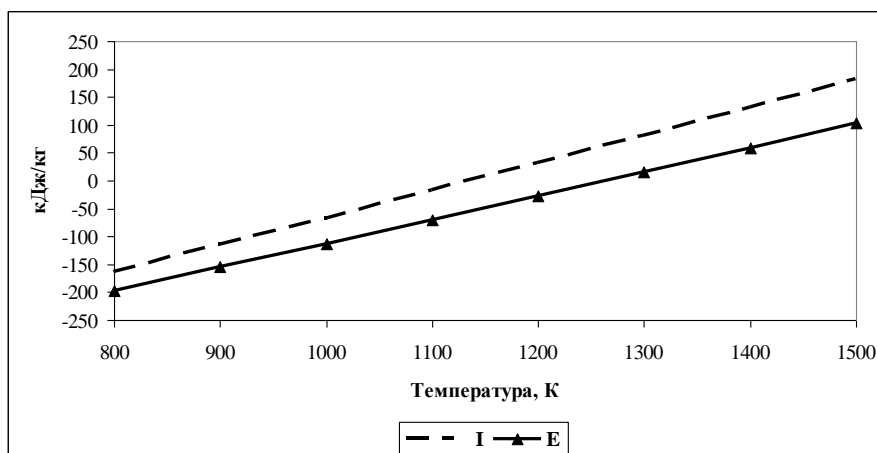


Рисунок 1, б. Зависимость полной энтальпии (I) и полной внутренней энергии (E) от температуры при карботермическом восстановлении U до UC

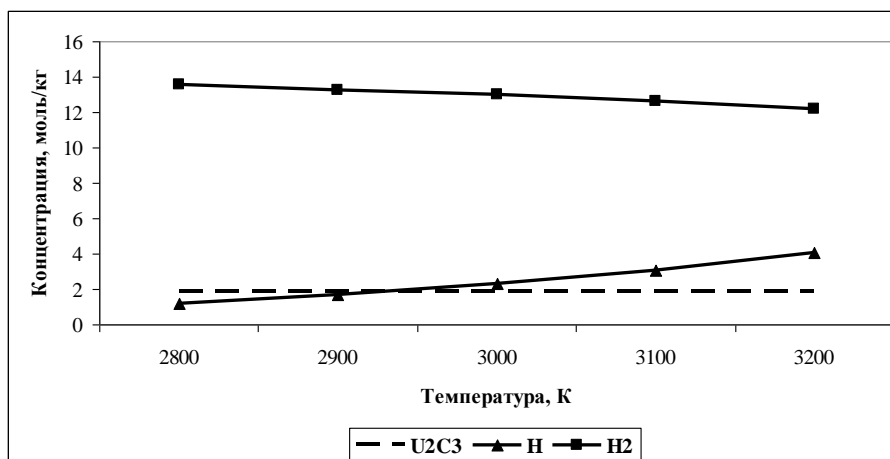


Рисунок 2, а. Равновесные кривые системы 1 моль U + 2 моль CH₄

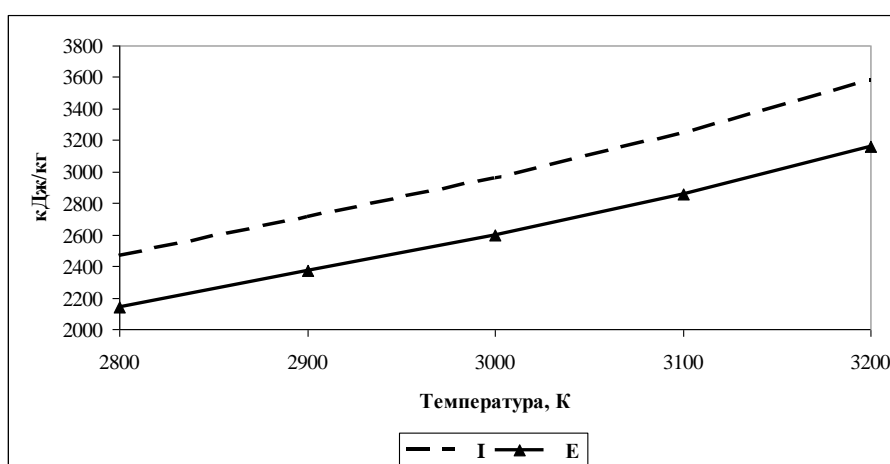


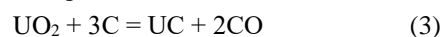
Рисунок 2, б. Зависимость полной энтальпии (I) и полной внутренней энергии (E) от температуры при карботермическом восстановлении U до UC₂

Как видно из рисунка 1, а, с 900 К достигается термодинамическое равновесие, при котором уран полностью реагирует с метаном. Полная энтальпия и полная внутренняя энергия являются аддитивными функциями, поэтому они могут быть вычислены как сумма вкладов всех простых веществ, образующих систему.

На рисунке 2 приведены основные результаты термодинамического расчета в соответствии со стехиометрическим соотношением в реакции (2) (система 1 моль U + 2 моль CH₄, T = 2800–3200 К).

Согласно рисунку 2, а, в результате реакции получается UC₂, однако в дальнейшем образуется атомарный водород. Рисунок 2, б показывает равномерное увеличение I и E.

Рассмотрим второй вариант (карботермического восстановления оксидов урана). При температуре пиролиза T = 900–1275 К UO₂ будет химически инертно вести себя в атмосфере метана, поэтому расчет первой стадии процесса не приведен в статье. Для определения количества реагирующих веществ запишем уравнение реакций:



На рисунке 3 приведены основные результаты термодинамического расчета.

Как видно из рисунка 3, а, начало образования UC происходит при T = 2200 К (о чем также свидетельствует резкое увеличение I и E), после 2300 К концентрация UC не меняется.

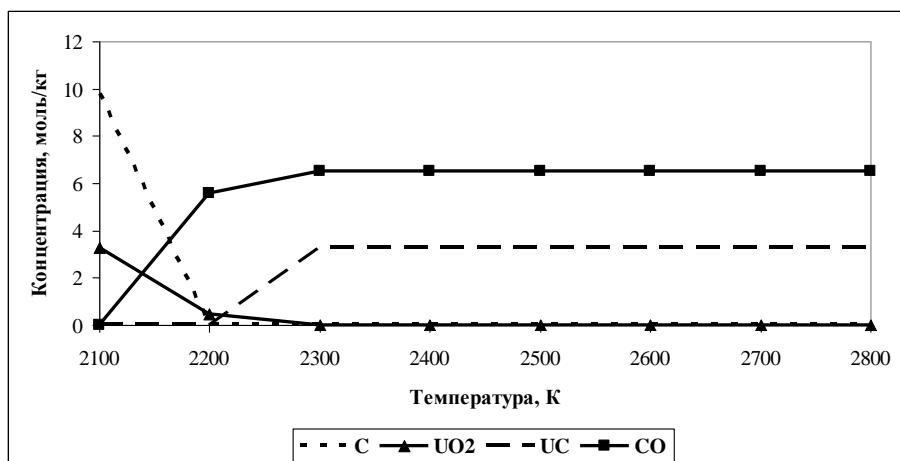


Рисунок 3, а. Равновесные кривые системы 1 моль U + 3 моль C

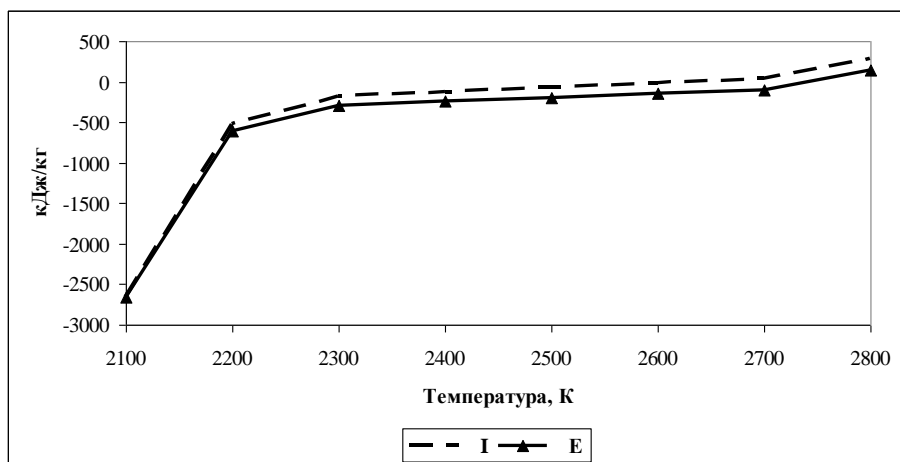


Рисунок 3, б. Зависимость полной энтальпии (I) и полной внутренней энергии (E) от температуры при карботермическом восстановлении UO₂ углеродом

Описание основных механизмов тепло- и массообмена в реакторе с ЭТПС во время процесса получения карбида урана

Основными механизмами нагрева дисперсионного материала в реакторах с ЭТПС является излучение, резистивный нагрев (пропускание электрического тока через электрод и слой) и конвекция. Эти процессы описываются известными уравнениями теплообмена [14]:

$$q_l = \frac{\sigma_0 \cdot (T_э^4 - T_ч(\tau)^4)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{1}{\varepsilon_{ПС}} - 1\right)}, \quad (4)$$

где, q_l – плотность теплового потока излучением, Вт/м², σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/м²·К⁴, $T_э$ – температура электрода; К, $T_ч(\tau)$ – температура частицы UO₂ или U во времени, К; ε_m – степень черноты частицы UO₂ или U; $\varepsilon_{ПС}$ – степень черноты псевдооживленного слоя, $\varepsilon_{ПС} = \varepsilon_m^{0,31}$.

$$q_K = \alpha \cdot (T_э - T_ч), \quad (5)$$

где, q_K – плотность теплового потока конвекцией, Вт/м²; α – коэффициент теплоотдачи, Вт / (м²·К) [15]:

$$\alpha \approx \lambda_{сл} \delta_{гн}, \quad (6)$$

где, $\lambda_{сл}$ – коэффициент теплопроводности частиц UO₂ или U, Вт / (м·К); $\delta_{гн}$ – толщина газовой плёнки.

$$q_{RH} = P_{пол} / F_{сл}, \quad (7)$$

где, q_{RH} – плотность теплового потока резисторным нагревом Вт/м², $P_{пол}$ – положительная мощность, Вт.

Также следует отметить теплоту, вносимую внешним нагревателем:

$$q_{ВН} = (I^2 R \tau) / F_{ВН}, \quad (8)$$

где, $q_{ВН}$ – плотность теплового потока внешним нагревателем Вт/м², I – сила тока, подаваемого на нагреватель, А; τ – время нагревания, ч, $F_{ВН}$ – площадь внешнего нагревателя, м².

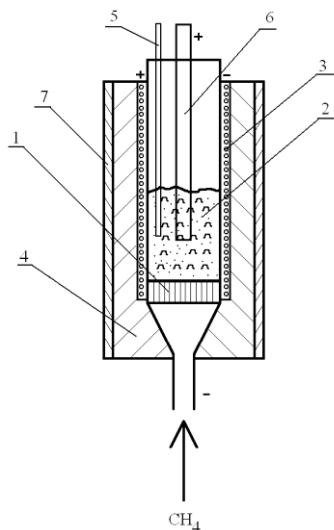
Расчетным уравнением массообмена можно представить следующее выражение:

$$M_C = \beta \cdot F_ч \cdot (C_{Снач} - C_{Скон}), \quad (9)$$

где, M_C – количество углерода, передаваемое из газа на частицы, моль/ч; β – коэффициент массообмена, м/ч; $C_{Снач}$ – начальная концентрация углерода в метане, моль/м³; $C_{Скон}$ – концентрация углерода в метане после прохождения процесса, моль/м³. Входящий в уравнение (9) коэффициент массообмена учитывает все особенности процесса и является мерой интенсивности процесса.

Предложенная схема реактора с ЭТПС, для проведения процессов получения карбида урана

Для процесса, описанного в реакции (1), и первой стадии (нанесения пироуглеродного покрытия для дальнейшего восстановления) по реакции (3) можно использовать схему реактора с ЭТПС, описанную в [16]. Учитывая высокую плотность UO_2 и U в качестве газораспределительного устройства, вместо колпачка, будет использоваться решётка. С учётом данных обстоятельств, а также описанных выше механизмов тепло- и массообмена, для лабораторных исследований предложена следующая схема реактора с ЭТПС (рисунок 4).



1 - газораспределительная решётка, 2 - реакционная зона (псевдоожженный слой, созданный из порошкового (UO_2 или U)), 3 - внешний нагреватель, 4 - теплоизоляция, 5 - термопара, 6 - электрод, 7 - металлический корпус

Рисунок 4. Схема реактора с ЭТПС для получения карбида урана по реакции (1) и нанесения пироуглеродного покрытия на оксид урана

Реактор работает следующим образом: через газораспределительную решётку подают метан, после в реакционную зону в зависимости от процесса загружают порошок UO_2 или U . Подают ток на внешний нагреватель, температуру измеряют термопарой 5 или оптическим пирометром. После выхода на режим, для интенсификации процесса, через электрод 6 подают электрический ток. После выдержки заданного времени материал выгружают через решётку 1 путём прекращения подачи метана. При необходимости внутрь электрода вводят термопару. Для проведения процессов, описанных в уравнениях (2) и (3), реактор с ЭТПС дополнительно оснащают теплоизоляцией, охлаждающей водой и герметизируют по принципу, описанному в [14]. Процесс восстановления UO_2 , покрытого пироуглеродом, можно также проводить в других высокотемпературных печах.

Выводы

Проведённые термодинамические расчеты показали, что для получения UC при прямом восстановлении урана метаном оптимальная температура 800 К, для получения UC_2 оптимальная температура является 2800 К, при увеличении температуры выше 2900 К существенно повышается выход атомарного водорода. Восстановление UO_2 пироуглеродом эффективнее всего проводить при температуре 2300 К. На основе полученных результатов предложена схема лабораторного реактора с ЭТПС для восстановления U метаном, а также нанесения пироуглеродного покрытия на UO_2 . При обеспечении конструктивных и технологических усовершенствований представленный реактор в перспективе можно использовать для высокотемпературного восстановления UO_2 пироуглеродом. Полученные результаты будут использованы при дальнейших экспериментальных исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годин Ю.Г. Карбидное ядерное топливо / Ю.Г. Годин, А.В. Тенишев // Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2007. – 68 с.
2. Волкович В. А. Металлургия урана и технология его соединений: курс лекций : в 3 ч. / В. А. Волкович, А. Л. Смирнов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – Ч. 3. – 140 с.
3. Petkus E.J., Tevebaugh A.D., Payne C., Bartos J.P. The synthesis of stoichiometric uranium mono carbide in a fluidized bed by the uranium metal-hydrocarbon gas reaction, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 62(67), 76, 1966.
4. Hyde K.R., Landsman D.A., Morris, J.B., Seddon W.E., Tulloch H.J. The Preparation of Uranium Nitride and Carbonitrides from Uranium Oxide in a Fluidized Bed, U.S. Atomic Energy Research and Development Report ANL-6902, Argonne, National Laboratory, Argonne, IL, 1964.
5. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с
6. Gupta C. K. and Sathiyamoorthy D. Fluid Bed Technology in Materials Processing. New York: CRC Press LLC, 1999. 512 p.

7. Бородуля В. А. Высокотемпературные процессы в электротермическом кипящем слое. Минск: Наука и техника, 1973. 176 с.
8. Богомолов В.А. Капсулирование кварцевого песка пироуглеродом в электротермическом псевдоожигенном слое / В.А. Богомолов, А.П. Кожан, Б.И. Бондаренко, А.И. Ховакко, К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 5. – С. 36–40.
9. Семейко К.В. Исследование процесса осаждения твердого углерода при пиролизе углеводородных газов / К.В. Семейко, В.К. Безуглый, А.П. Кожан, Б.И. Бондаренко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 2. – С. 18 – 24.
10. Simeiko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon / K. Simeiko // Proceedings of the National Aviation University. – 2014. – N 2. – P.131–135.
11. Сімейко К.В. Теплові характеристики реактору для одержання капсульованого піровуглецем кварцевого піску при проходженні процесу піролізу метану / К.В. Сімейко // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. – 2013. – № 4. – С. 119–123.
12. Семейко К.В. Использование электротермического псевдоожигенного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора / К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 1. – С. 58–64.
13. Семейко К.В. Исследование характеристик и свойств пироуглеродных покрытий / К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 37–43.
14. Федоров С.С., Губинский М.В., Тищенко Т.А., Varsukov I. Особенности процессов нагрева углеродсодержащего сырья в электротермических печах кипящего слоя. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2015. № 3. С. 103–107.
15. Баскаков А.П. Процессы тепло- и массопереноса в кипящем слое / А.П. Баскаков, Б.В. Берг, А.Ф. Рыжков, Н.Ф. Филипповский // М., «Металлургия», 1978. 248 с.
16. Пат. 117157 Україна, МПК В01J 8/18(2006.01), В01J 8/42(2006.01), В01J 19/14(2006.01), С01В 33/021(2006.01), С01В 33/021(2006.01), С30В 25/10(2006.01), С30В 28/14(2006.01), С30В 31/12(2006.01). Реактор для високотемпературних процесів у псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв; заявник і патенто-власник: Інститут газу НАН України. – № а201506499; заявл. 01.07.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12. – 8 с.

ЕЛЕКТРТЕРМИЯЛЫҚ ЖАЛҒАН СҰЙЫЛТЫЛҒАН ҚАБАТ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП УРАН КАРБИДІН АЛУ ПРОЦЕСІН ЖЫЛУФИЗИКАЛЫҚ ТАЛДАУ

К.В. Семейко

Украина УҒА Газ институты, Киев, Украина

Уран карбиді ядролық реакторлар үшін перспективалық отын түрлерінің бірі болып табылады. Уран карбидін алудың қолда бар технологиялары жоғары энергиялық шығындарымен және технологиялық қиындықтарымен сипатталады. Уран карбидін алудың энергиялық жағынан тиімді технологиясын құру өзекті міндет болып табылады. Автор электртермиялық жалған сұйылтылған қабат технологиясын пайдалана отырып уран карбидін алу мүмкіндігін ұсынады. Мақалада уран карбидін алудың екі түрі қарастырылған, олар: метан атмосферасында металл уранын қалпына келтіру және кейіннен карботермиялық қалыпқа келтіре отырып UO_2 -ні пирокөміртеппен капсулалау арқылы. Жүргізілген термодинамикалық есептеулер процестерді жүргізудің оңтайлы температурасын анықтауға мүмкіндік берді. Электртермиялық жалған сұйылтылған қабаты бар реактордың схемасы ұсынылып, уран карбидін алу процесі кезінде аталған реактордағы жылу және масса алмасу мен UO_2 -ге пирокөміртекті қаптаманы жағудың негізгі механизмдері сипатталды. Алынған нәтижелер бұдан кейінгі эксперименттік зерттеулер кезінде қолданылатын болады.

THERMOPHYSICAL ANALYSIS OF PROCESS OF URANIUM CARBIDE OBTAINING APPLYING ELECTROTHERMAL FLUIDIZED BED TECHNOLOGY

K.V. Simeiko

The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

Uranium carbide is one of advanced types of nuclear reactor fuels. Existing technologies of uranium carbide obtaining possess high energy demands and technological complications. Development of energy efficient technology of uranium carbide obtaining is the relevant objective. Author of the article proposes the possibility of uranium carbide obtaining applying electrothermal fluidized bed technology. Two ways of uranium carbide obtaining are considered, the first one is reduction of uranium metal in the methane atmosphere and the second one is UO_2 encapsulation with pyrocarbon and further carbothermal reduction. Thermodynamic calculations, which were carried out made it possible to determine the optimal temperature of the processes. The scheme of a reactor with an electrothermal fluidized bed was proposed and the main heat and mass transfer mechanisms in this reactor during the uranium carbide obtaining process and deposition of the pyrocarbon coating on UO_2 were described. The results obtained will be used in further experimental researches.
Key words: uranium carbide, pyrocarbon, carbothermal reduction, carbide nuclear fuel.