

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики (лекция + семинар, 4/24)

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ - гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

Обычно одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза (или несколько дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков. Дисперсные системы могут иметь и более сложное строение, например, представлять собой двухфазное образование, каждая из фаз которого, будучи непрерывной, проникает в объем другой фазы.

К таким системам относятся твердые тела, пронизанные разветвленной системой каналов-пор, заполненных газом или жидкостью, некоторые микрогетерогенные полимерные композиции и др. Нередки случаи, когда дисперсионная среда "вырождается" до тонких слоев (пленок), разделяющих частицы дисперсной фазы.

Получение – диспергированием или конденсацией.

Дисперсные материалы – это материалы на основе дисперсных систем.

8.1. Роль дисперсных материалов в атомной энергетике

Порошковая металлургия.

Новые процессы изготовления изделий из порошков методами формования в пресс-формах, ударного и взрывного прессования, прессования методами экструзии, горячей и холодной штамповки и т.д.

Использование керамических материалов в ядерной энергетике.

Топливо из диоксида урана (UO_2). Для ВВЭР -1000 на одну загрузку требуется 66 т. U (74,87 т. UO_2). Производственная мощность предприятий по производству этого топлива должна составлять примерно 30 т/сутки.

Таблетки. Таблетирование. Схема производства: производство UO_2 +грануляция + прессование+ спекание таблеток + шлифование.

Требование стабильности технологического процесса.

Особенно актуально при использовании топлива состава $UO_2 + PuO_2$.

Микротвэлы для высокотемпературных газовых реакторов: сферические частицы диаметром до 1 мм. Смесь дикарбидов и диоксидов урана и тория. На поверхности – защитное покрытие (SiC_2). Каждая частица – это отдельный ТВЭЛ.

Состояние порошковой металлургии

Ранее порошковая металлургия в основном занималась металлическими частицами. Сейчас – в большей степени керамикой. Порошки 2,3-фазного состава. Тугоплавкие материалы.

Сейчас – 3Д-печать с применением лазера или электронного пучка.

Ультрадисперсные порошки (УДП) имеют размеры менее 1 мкм.

Удельная поверхность может достигать 100 м²/грамм. При спекании выделяется поверхностная энергия. Благодаря диффузии температура спекания минимальна. Изделия обладают высокой плотностью.

Частицы обладают структурной неоднородностью и фазовой нестабильностью. Большое поверхностное натяжение. Искажена решётка.

Производятся электрический взрыв проводников, пиролиз, процессы испарения-конденсации, плазменный синтез и т.д. Возможности механического размола, распыления очень ограничены.

Далее см. Приложение 1.

Дисперсные материалы для осаждения защитных покрытий

Используются как исходное вещество для осаждения защитных покрытий и восстановления изношенного оборудования методами газопламенного (1), электродугового (2), плазменного (3) и детонационного (4) напыления.

Электродуговой (2) метод основан на применении проволоки, остальные – на использовании мелкодисперсных материалов. Инжекция в факел, с рабочим газом, через дозатор и т.д.

Керамические покрытия осаждают сложнее, чем металлические, т.к. трудно обеспечить хорошую адгезию из-за различий в коэффициентах температурного расширения плёнки и подложки.

Необходим промежуточный слой (между собственно покрытием и подложкой).

Для повышения износостойкости используют композиции оксидов ZrO_2 , CrO_2 , Al_2O_3 т.д. Их стабилизируют добавками оксидов Si, Ca, Ti, Fe др., а также карбидов вольфрама и хрома.

Часто применяются композиции исходных порошков типа Co-Cr-W-C, Ni-Al, Ni-Cr-Al, Cr-Al и т.д.

Очень важен гранулометрический состав исходных порошков.

Ультрадисперсные частицы – на отдельном файле

8.2. Плазменное производство оксидов

1) Производство оксидного топлива (примеры – ниже).

2) Производство огнеупоров (оксиды циркония, алюминия, магния, бериллия. Широко применяются в ракетно-космической технике. Например, как основа для белил.

Производство катализаторов (ванадий, ниобий, тантал, титан: пример - V_2O_5 при производстве серной кислоты).

Производство UO_2 , U_3O_8 в качестве исходного сырья для производства чистых UF_4 и UF_6 .

По этой же причине нужны чистые оксиды железа, вольфрама, молибдена, ниобия, никеля и т.д.

Плазменное получение чистого оксида циркония

Исходная руда после обогащения находится в виде смеси $ZrSiO_4$, SiO_2 и примесей.

Цель – удалить SiO_2 , примеси и поднять содержание циркония

Схема т.н. «Айонарк-процесса» (от Ion Arc):

(1) $ZrSiO_4$ при температуре 1949 – 1960 К (достигается с помощью дугового плазмотрона) разлагается на ZrO_2 + SiO_2 ;

(2) при этом организуется ещё одна реакция (для удаления SiO_2) :



Слово «теплоноситель» использовано условно. На самом деле это сухой азот, который является средой для переноса мелкодисперсных частиц продуктов разложения руды.

Хорошо подходит низкотемпературная плазма!

Дуговой плазмотрон. Высокая скорость нагрева. Вольфрамовый катод. Собственно реактор показан на следующем слайде.

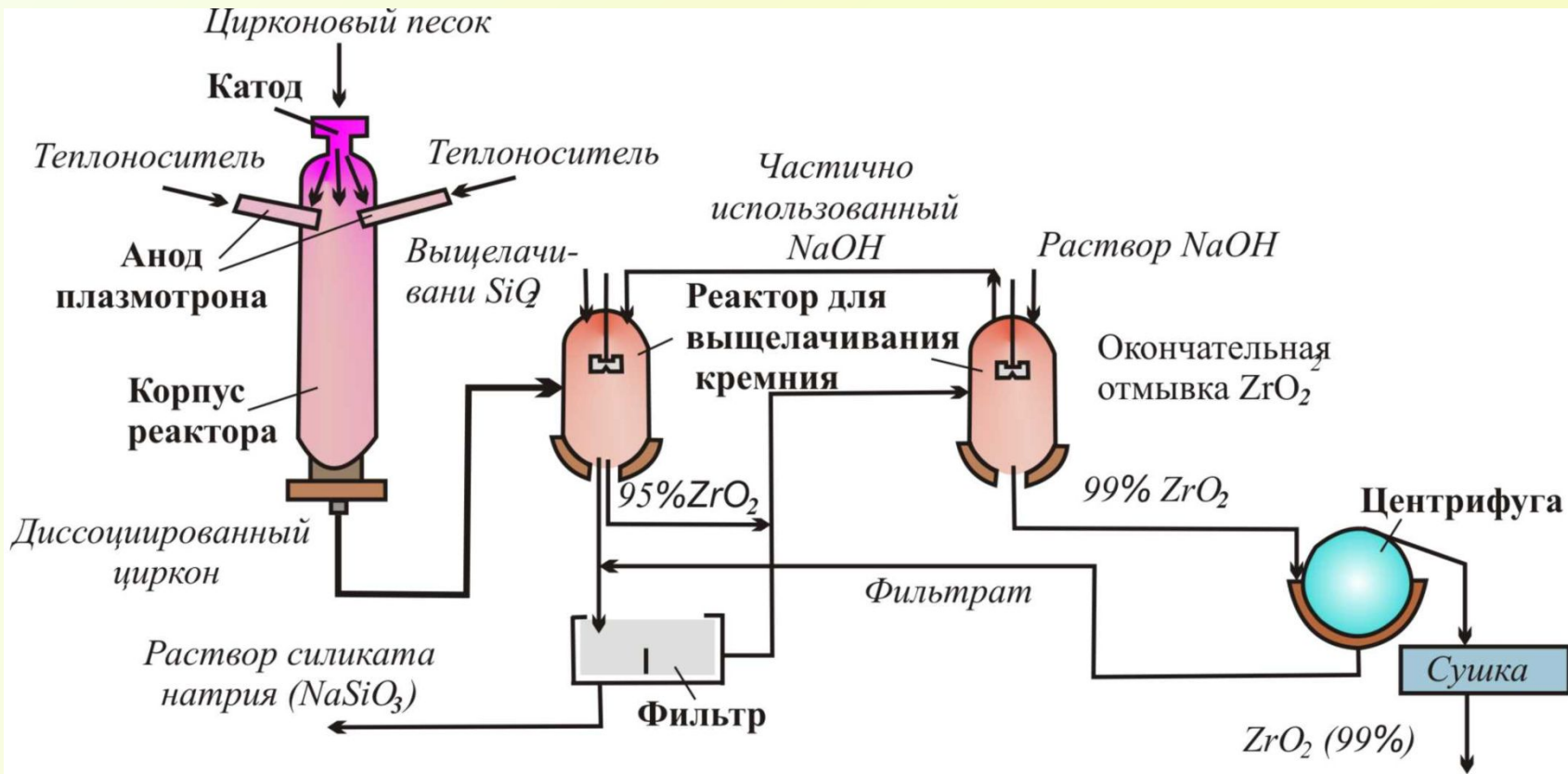


Схема "Айонарк-процесса" получения диоксида циркония из циркона

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики

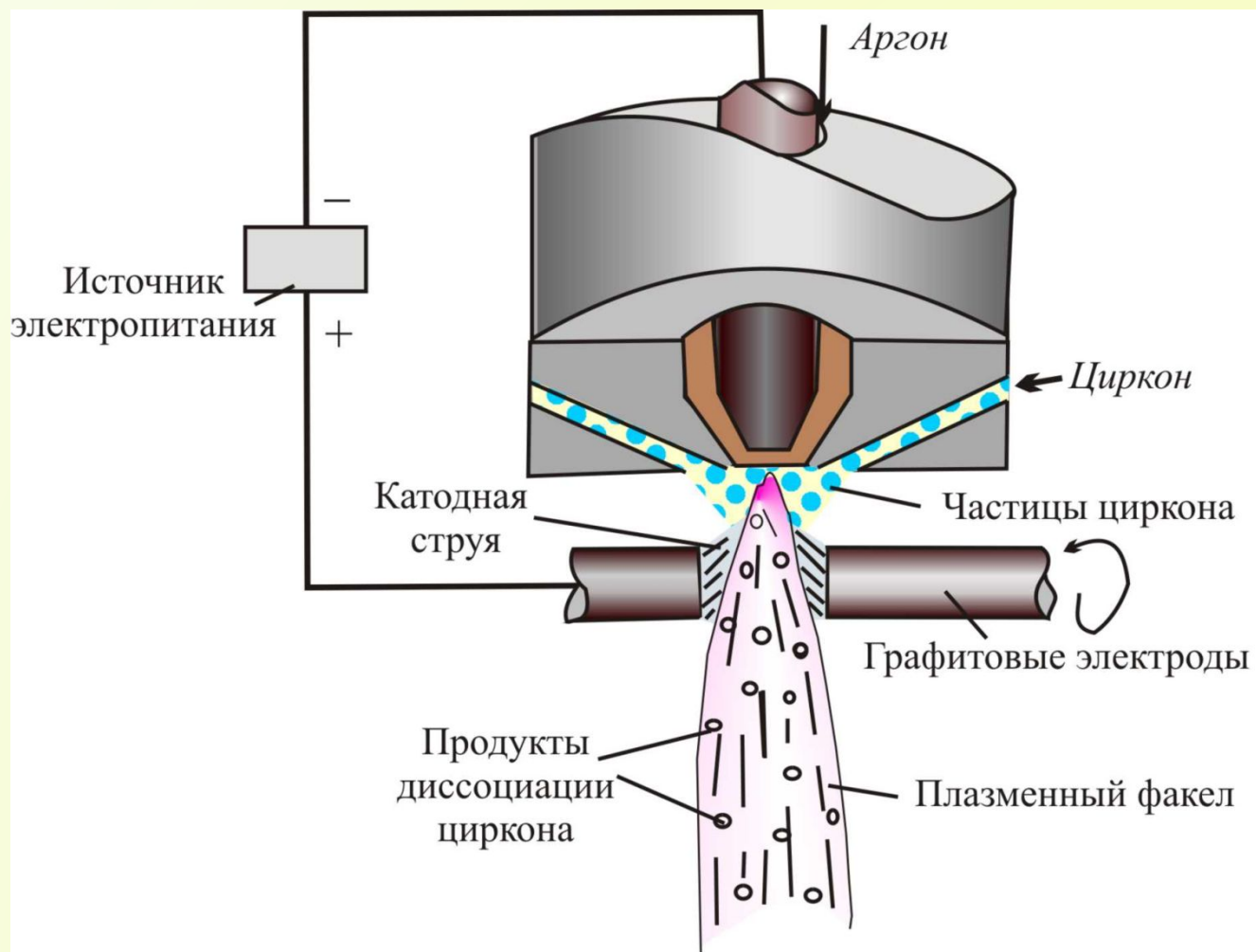
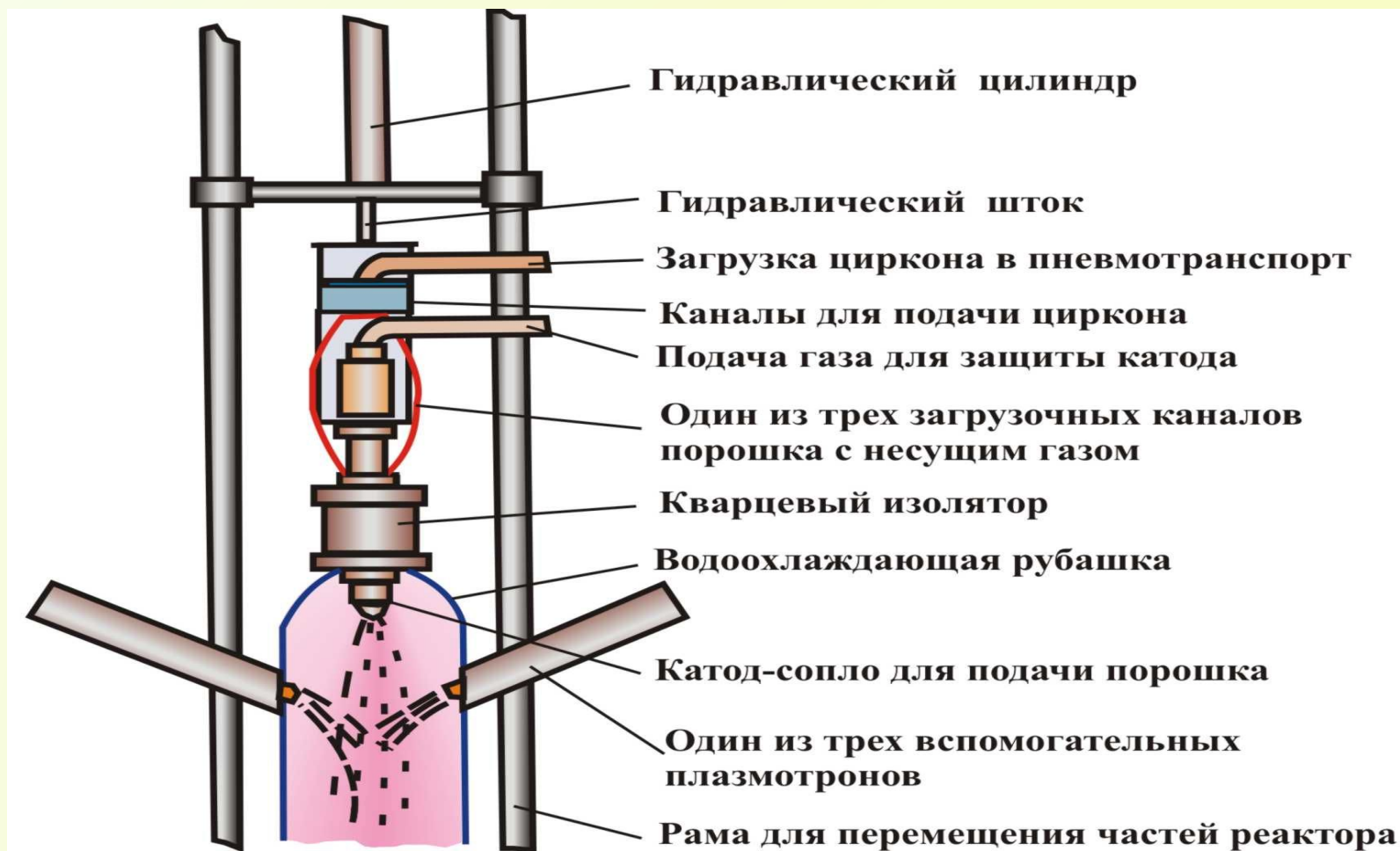


Схема плазменного реактора в "Айонарк-процессе"

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики



**Схема электродуговой плазменной печи
национальной физической лаборатории (Великобритания)**

Параметры «Айонарк-процесса»:

- 1) средний размер частиц ZrO_2 – 0,1-0,2 мкм (очень мелкодисперсные);
- 2) энергозатраты – 1,32 кВт час /кг циркония;
- 3) полная потребляемая мощность – около 700 кВт (в основном плазмотроном);
- 4) средняя производительность современной промышленной установки – 1 -5 тысяч тонн в год (по цирконии);

Основные проблемы процесса:

- 1) обеспечить равномерный нагрев частиц (проблемы нароста диоксида кремния и циркона);
- 2) быстро сгорают графитовые электроды;
- 3) неоднородность продуктов разложения;

По аналогичной схеме можно получать чистую окись марганца:



Энергозатраты - того же порядка.

Получение оксида урана:

Цель – получить чистую окись-закись урана. Исходный продукт – уранилнитрат, очищенный от осколков деления, плутония и т.д.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (водный раствор; под действием потока теплоносителя, созданного факельным ВЧ плазмотроном)



$\frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8$ (твёрдый) + NO (газ) + NO₂ (газ) + $\frac{6}{7}\text{O}_2$ (газ) + H₂O (газ).

Осуществляется путём инъекции раствора уранилнитрата в факел плазмотрона. Растворитель испаряется. Температура разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 1230 -1530 К. Очень мелкодисперсный. Не агломерируется. Можно добиться получения UO_2 . Плотность диоксида близка к теоретической.

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики

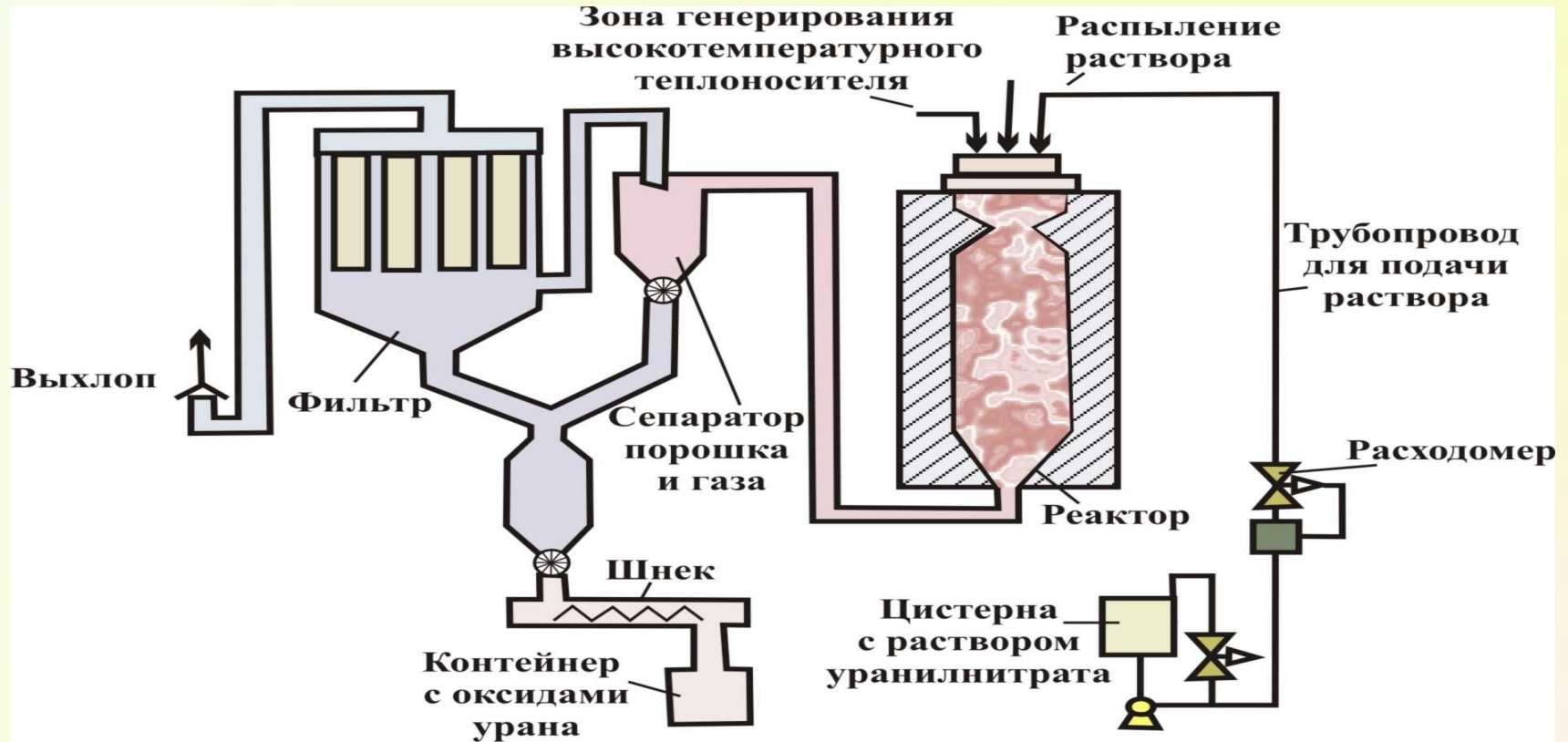
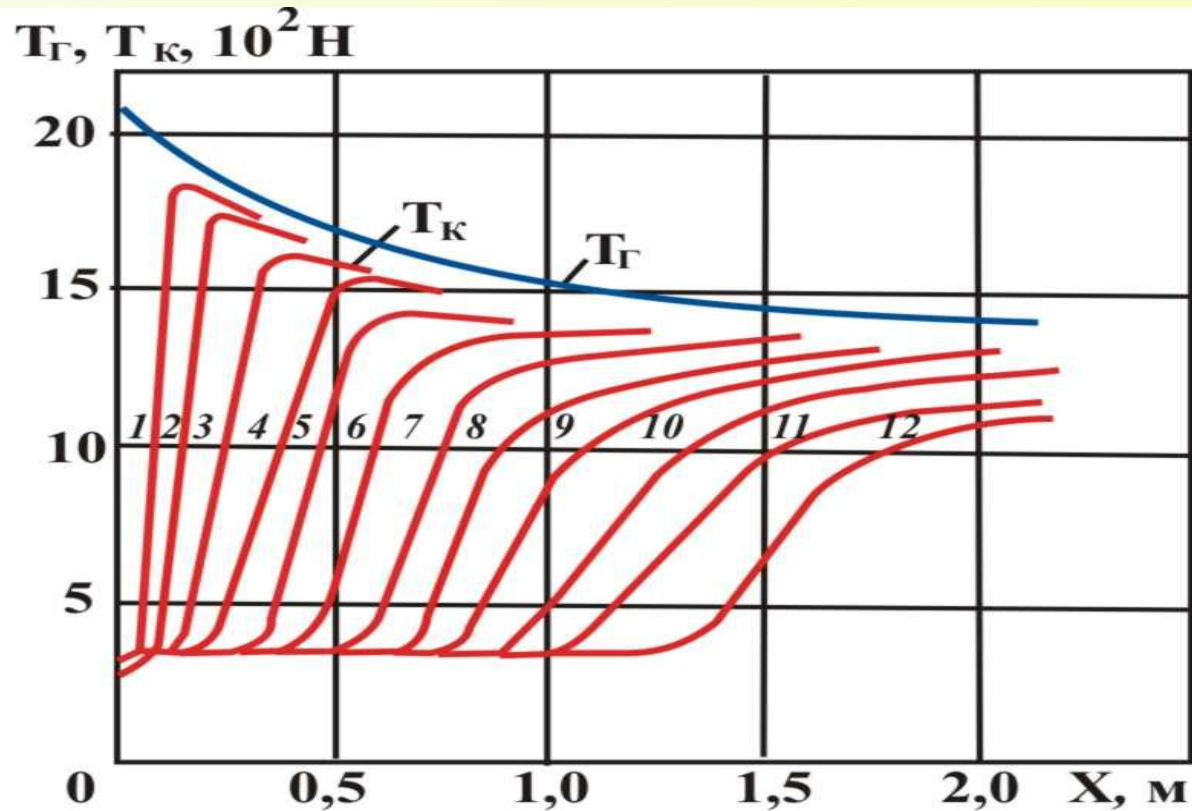


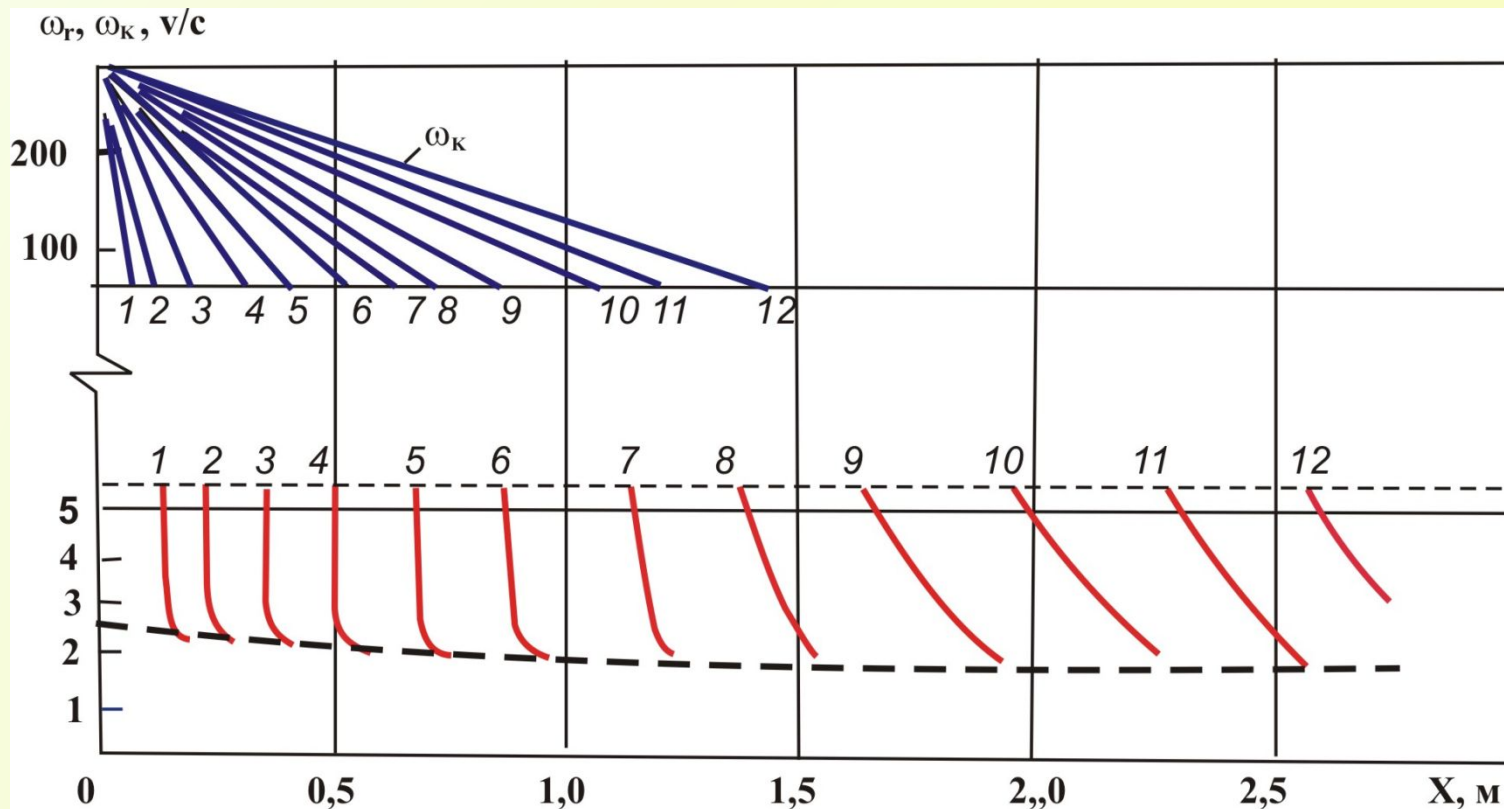
Схема установки для разложения раствора уранила нитрата в высокотемпературном теплоносителе

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики



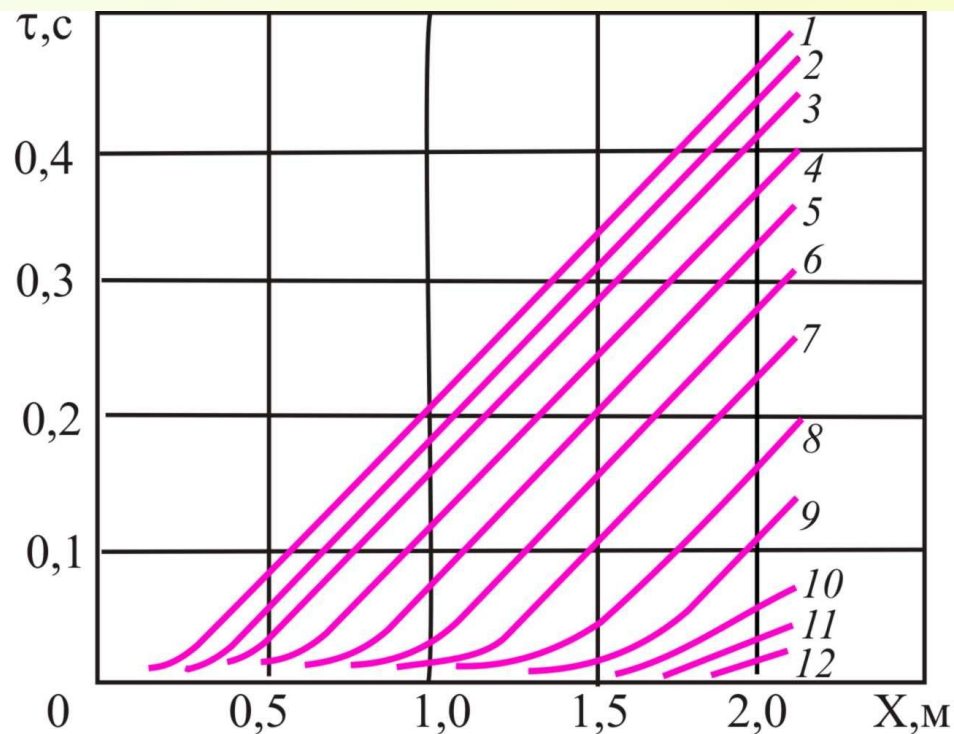
Измерение температуры парогазовой среды (T_G) и частиц нитрата натрия (T_K) по длине реактора (1 радиус частиц $9,9 \cdot 10^{-6} \dots 12 - 5,65 \cdot 10^5$ м)

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики



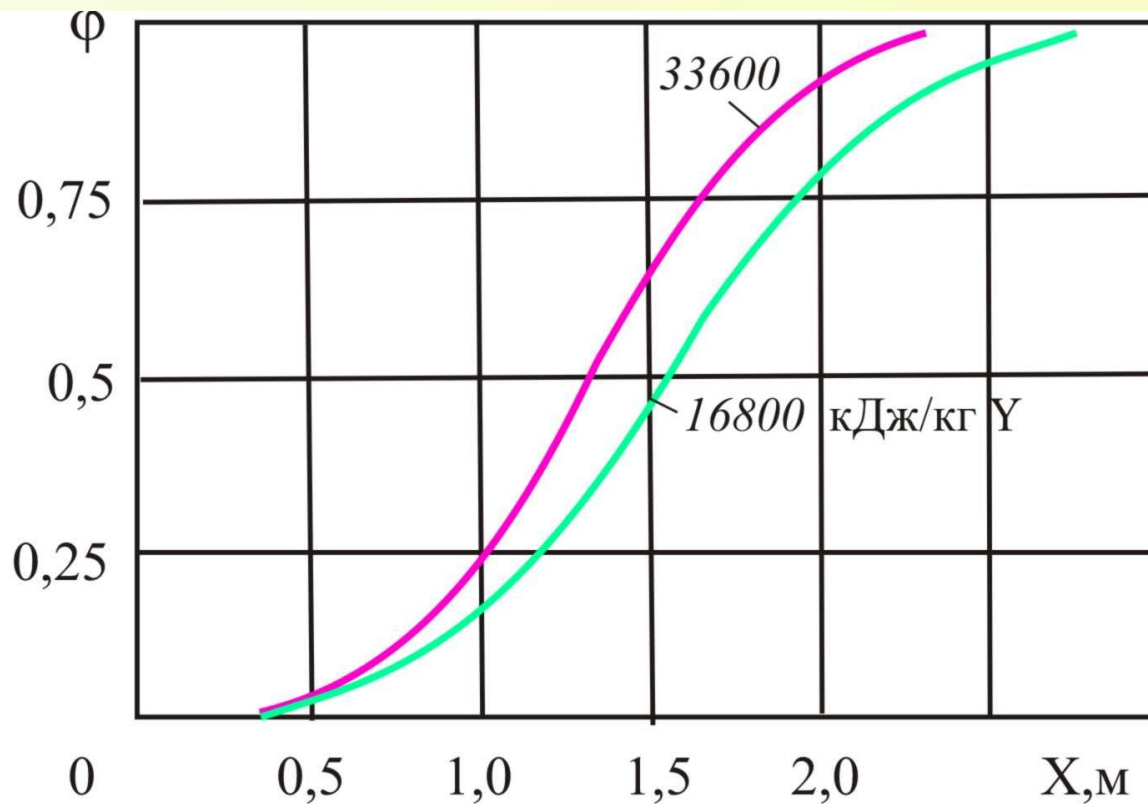
Изменение скорости движения газа и частиц по длине реактора: $\omega_{k,0} = 300$ м/с $\omega_{r,0} = 2,5$ м/с

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики



Зависимость времени пребывания капель различного размера в реакторе от длины последнего (1 – радиус капель $9,9 \times 10^{-6}$... 12 – $5,65 \times 10^{-5}$ м)

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики



Изменение степени разложения нитрата иттрия по длине реактора в зависимости от удельных энергозатрат на процесс

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики

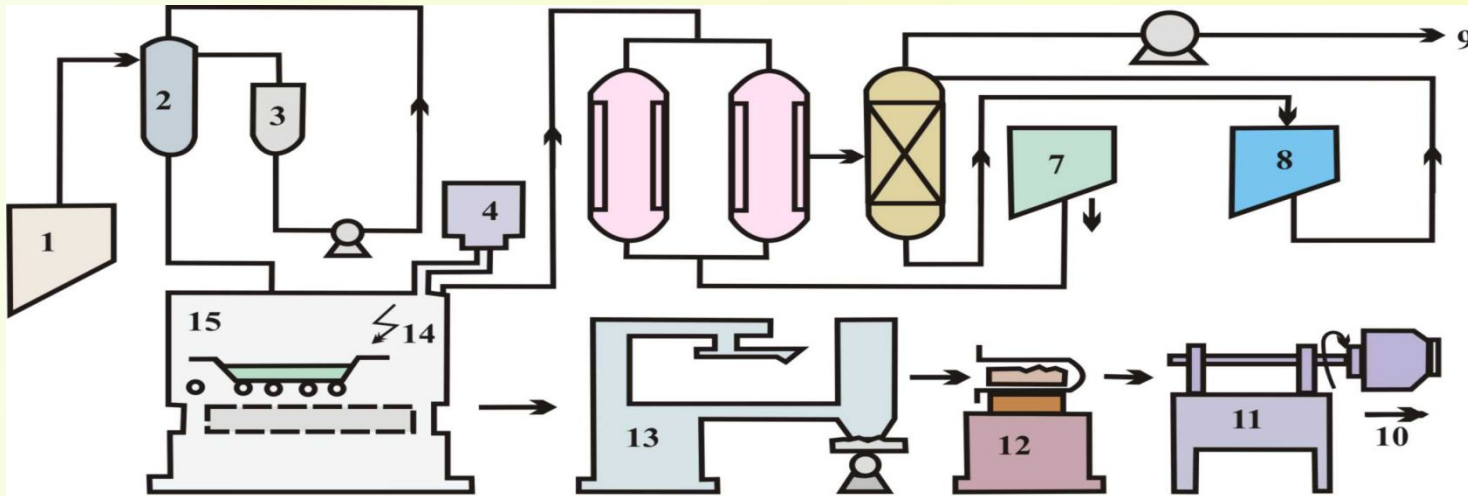


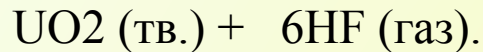
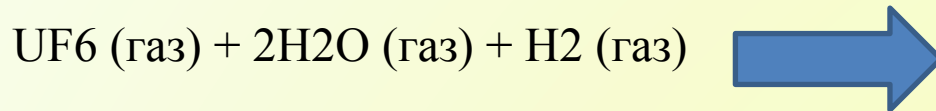
Схема опытной установки по производству смешанного уран-плутониевого топлива из смешанных (U – Pu)-нитратных растворов, работающая с использованием микроволнового нагрева на стадии получения оксидов:

- 1 – танк со смешанными нитратными растворами урана и плутония;
- 2 – резервуар фиксированного объема; 3 – ресивер; 4 – СВЧ-генератор;
- 5 – коонденсатор; 6 – скруббер; 7 – сборник азотной кислоты;
- 8 – водяной скруббер; 9 – выхлопные газы;
- 10 – готовая продукция (смесевой оксид U и Pu); 11 – шаровая мельница;
- 12 – печь прокалики-восстановления;
- 13 – аппарат для извлечения смешаных оксидов, полученных методом микроволновой денитрации; 14 – сосуд для денитрации; 15 – аппарат для денитрации.

Получение диоксида урана из гексафторида:

Цель – получить чистый диоксид урана. Исходный продукт – UF₆, очищенный от осколков деления, плутония и после изотопного обогащения.

Реакция:

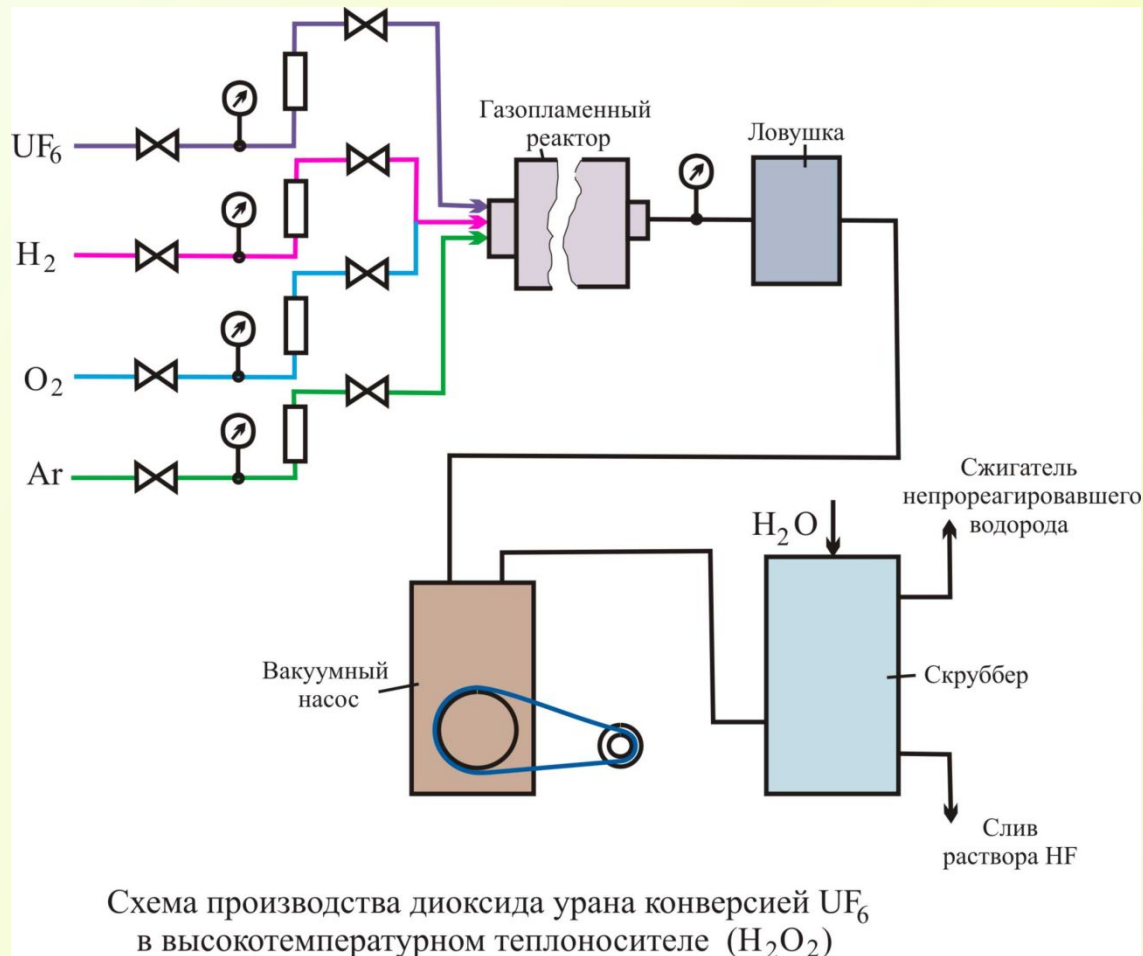


Тепловой эффект реакции – минус 86, 6 кДж/ моль).

Таким путём можно перерабатывать молибден, вольфрам, хром, рений и т.д. Температура в зоне реакции – 1200 – 1500 К.

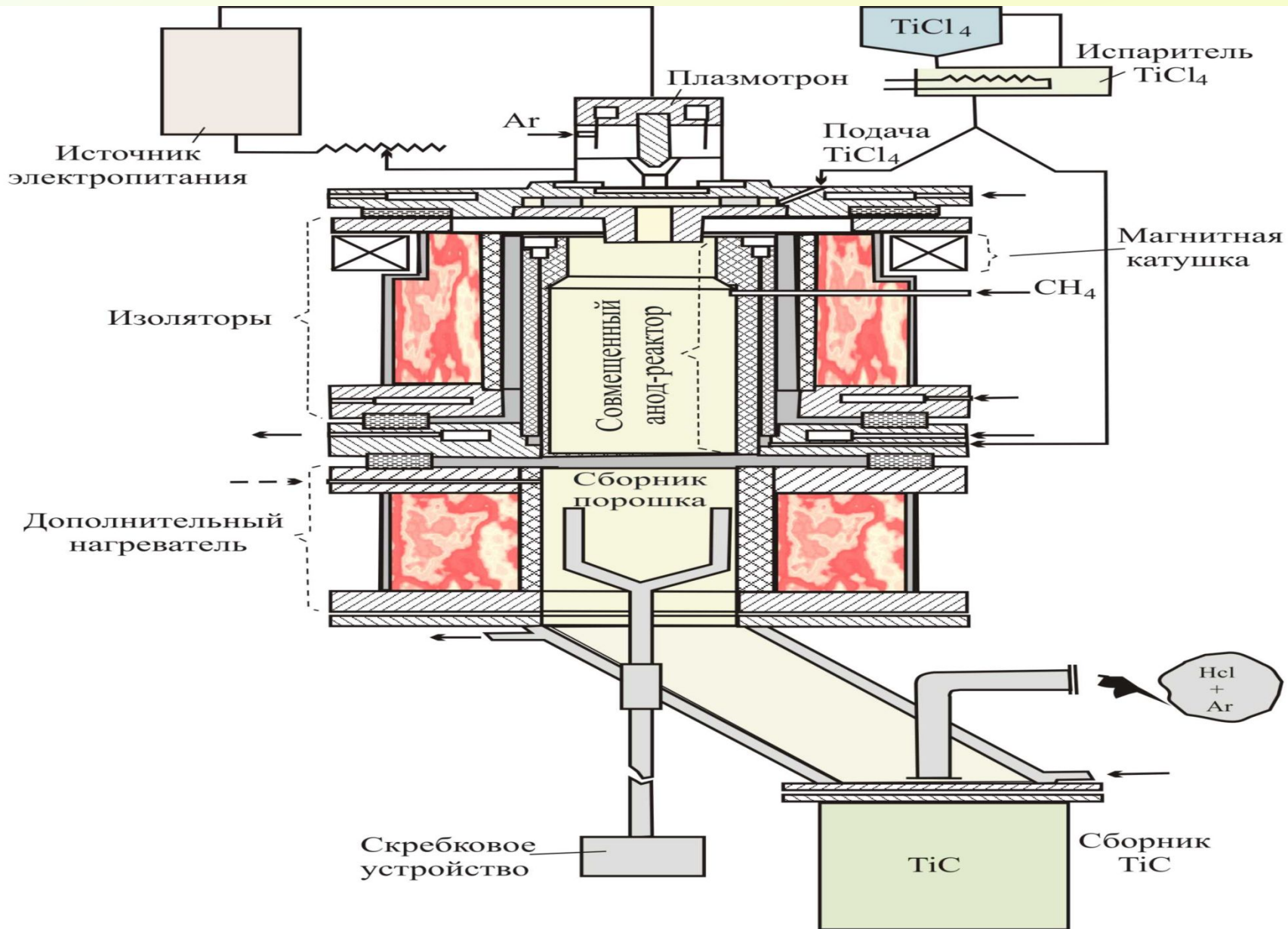
Плазменная установка мощностью 200 кВт обладает производительностью 100 кг/час.

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики



(плазма H_2 - O_2)

UF_6 +плазма
 H_2 - O_2
= U_3O_8 (если избыток кислорода) или UO_2 (если недостаток его) + H_2O +...
Состав оксида очень чувствителен к величинам расходов исходных КОМПОНЕНТОВ



Плазменный реактор для синтеза TiC при взаимодействии TiCl_4 с CH_4

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики

8.4. Получение нитридных материалов

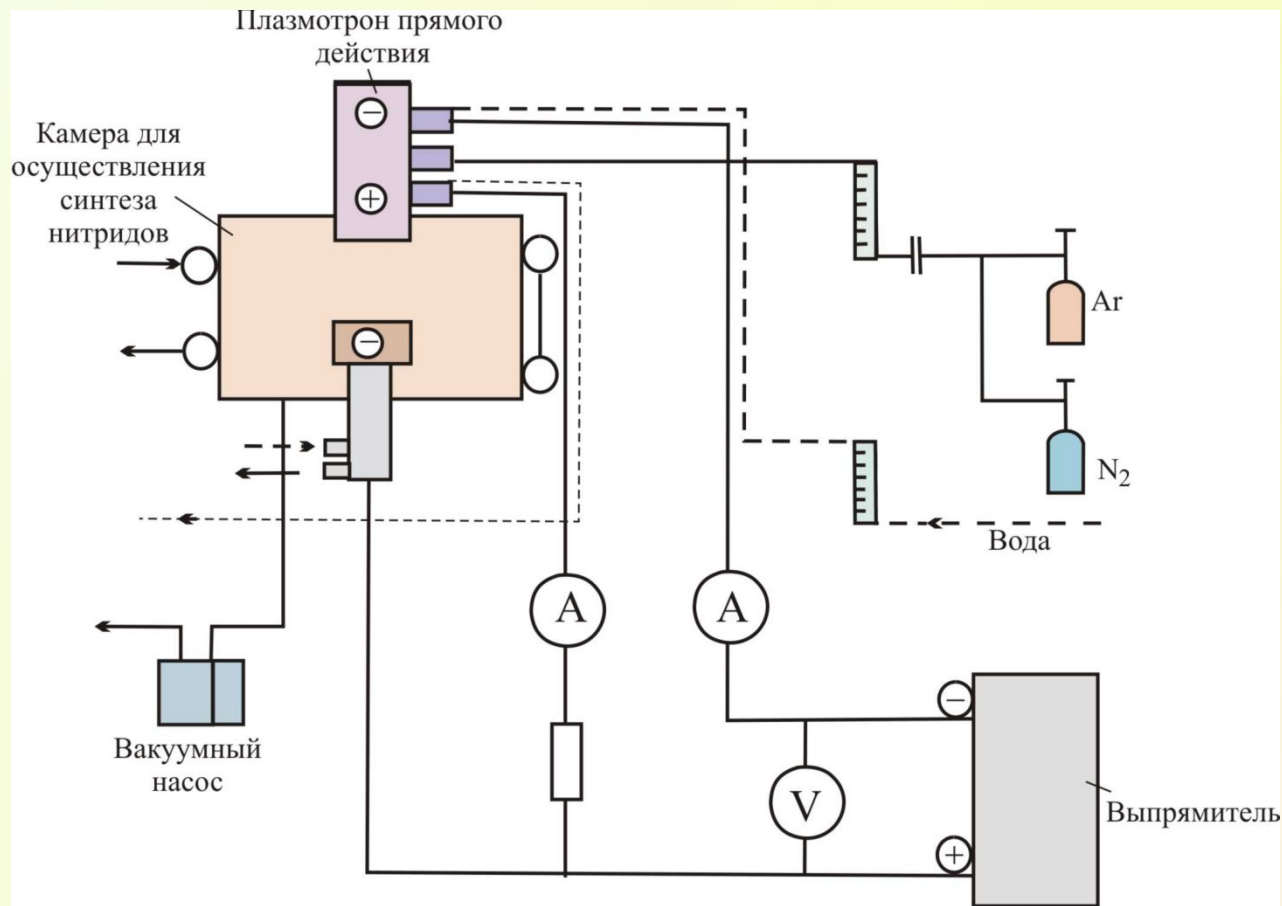


Схема установки для получения нитридов обработкой таблетки металла токоведущей плазмой

Плазменные процессы получения металлических порошков

Их роль со временем будет расти прежде всего в следующих направлениях.

1. Производство урановых порошков для геттеров в твэлах; роль геттеров – поглощать газообразные продукты деления и повышать устойчивость твэлов
2. Производство порошков конструкционных материалов (циркония, ниобия, тантала, хрома, бора, нержавеющей стали и т.д.) для изготовления изделий методами порошковой металлургии.
3. Производство металлических порошков общего назначения на ядерно-плазменных металлургических комплексах с использованием технологического тепла и электроэнергии АЭС.

Тема 8. Низкотемпературная плазма в процессах получения дисперсных материалов для атомной энергетики

8.5.. Плазменные процессы производства металлических порошков

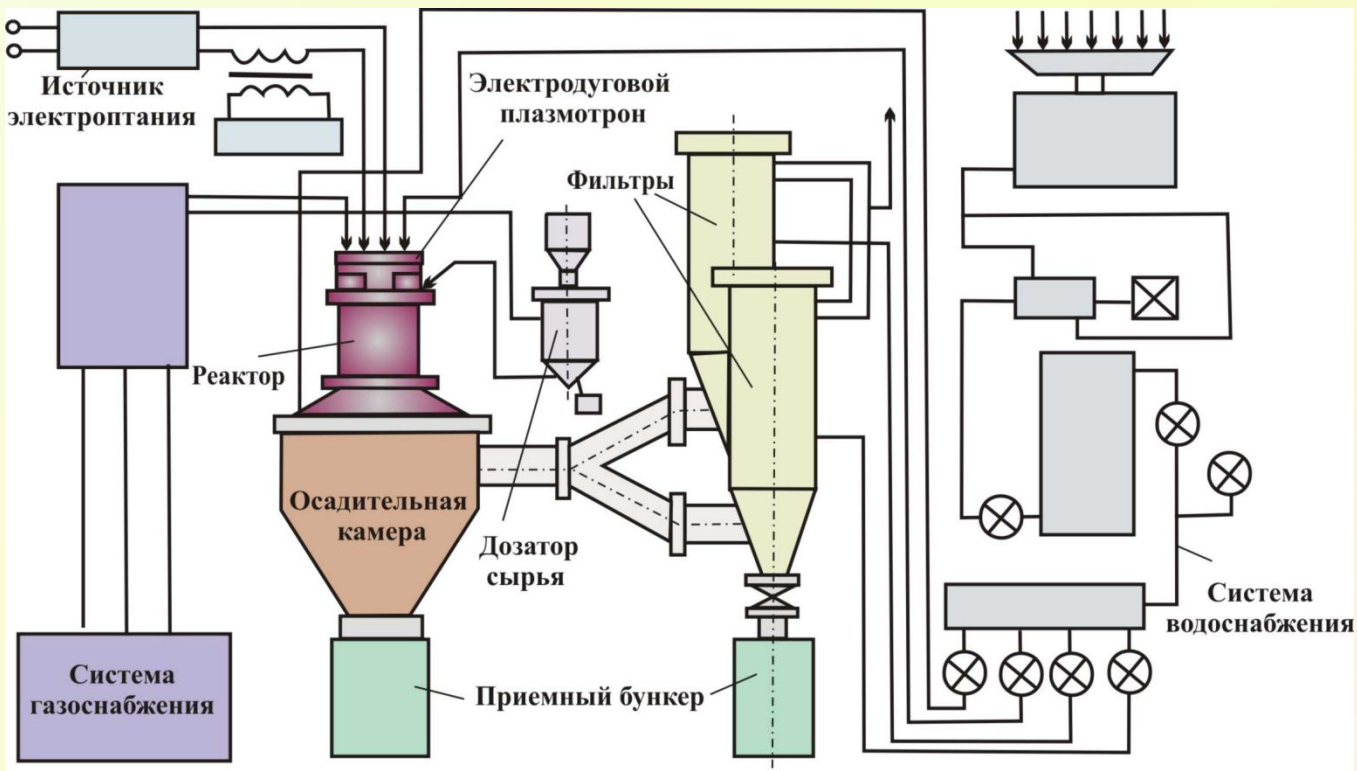


Схема плазменно-дуговой установки мощностью 120 кВт для водородного восстановления WO_3