

плавленную сталь. С этой целью исследовали процессы и испытывали установки, позволяющие практически решить задачу подготовки горючего и при этом обеспечить возможность дистанционного управления процессом в простой надежной ядернобезопасной аппаратуре, высокую производительность, небольшие потери делящихся материалов, минимальный объем отходов в удобной для хранения форме.

Фазовое различие, несмачиваемость горючего расплавленной сталью, спекаемость мелких частиц горючего в конгломераты, способность этих частиц выходить на поверхность расплавленной стали позволили отделить горючее от стали фильтрованием ее в расплавленном состоянии. По данному методу сборка твэлов нагревалась в электропечи до температуры 1670—1720° К, стальные детали сборки расплавились. Сталь вместе с горючим собиралась в тигле, имеющем в дне отверстия размером 3—5 мм, которые вначале были перекрыты. Производилось 15-минутное отстаивание, при этом мелкие частицы топлива оставались на поверхности стали, а более крупные тонули, образуя на дне тигля фильтрующий слой, который не препятствовал вытеканию стали, но задерживал горючее. Разделение горючего и стали по данному методу происходило достаточно полно; с горючим оставалось менее 0,5% стали, а в стали содержалось менее 0,05% урана.

В результате термического вскрытия сборок твэлов и разделения продуктов получаются горючее в виде брикетов двуокиси и сталь в виде слитка или гранул. Кроме того, в процессе вскрытия твэлов происходит выделение из горючего в газовую фазу некоторых летучих продуктов деления, главным образом благородных газов.

Термический метод с достаточно большой производительностью позволяет дистанционно обрабатывать сборки твэлов полностью или по частям без предварительной выдержки (используя тепло радиоактивного распада); с небольшими потерями отделить сталь от  $UO_2$  и  $PuO_2$ ; получить незначительное количество отходов в форме, удобной для захоронения; избежать пылящей фракции в результате спекания мелких частиц горючего до оплавления оболочки.

Поступила в Редакцию 22/V 1968 г.  
В окончательной редакции 25/X 1968 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Кеннет. Англ. патент № 977566, 1963.
2. F. Bashfort, J. Adams. Cambridge University Press, London, 1883.
3. Ю. А. Кошевич, И. М. Кусаков. «Ж. физ. химии», 27, 1887 (1953).
4. S. Strausberg, E. Murbach. J. Engng. Chem. Proc. Developm., 2, No. 3, 228 (1963).

## Исследование причин неполного извлечения урана из гранулированного фторидного шлака

М. С. ГУСАРОВ, Н. П. НЕКРАСОВА, Е. Н. ОБЛОМЕЕВ

УДК 669.822.3:661.879

В основу производства необогащенного урана положены процессы металлотермического восстановления его тетрафторида металлическим кальцием или магнием [1]. При этом некоторая часть урана переходит в шлак, который позднее подвергается переработке с целью доизвлечения урана. Такая операция является весьма трудоемкой и несовершенной.

В связи с этим была предпринята попытка ввести операцию грануляции шлаков. Но из дальнейших исследований выяснилось, что при химической обработке гранулированных шлаков извлечение урана оказывается значительно более низким. Это, по-видимому, происходит за счет изменения химического состояния урана, находящегося в шлаке во время его грануляции.

Для выяснения влияния грануляции шлака на его химический состав использовали шлак от лабораторных опытов кальциотермического восстановления тетрафторида урана. После восстановления шлак отстаивали 20 сек и из реакционного тигля сливали примерно 90% всего количества. Половину слитого расплавленного шлака охлаждали до затвердевания, а половину с температурой 1500° С подвергали грануляции сливом в воду или в водные растворы, объем которых в 50—80 раз превышал объем шлака. Гранулированный шлак застывал в виде округлых, хрупких и полых частичек с диаметром 1—6 мм, имеющих молочную окраску. Химический состав затвердевшего (компактного) и гранулированного шлака приведен в таблице.



## Химический состав фторидного шлака

Составляющие шлака	Содержание в шлаке, %	
	компактном	гранулированном
Фтористый кальций	85,61	90
Окись кальция	12,0	8
Уран общий	1,02	0,4
Углерод свободный	1,07	1,2
Остальное (связанные азот, углерод и пр.)	0,3	0,4

При обработке гранулированного шлака 10, 20 и 40%-ной азотной кислотой при температуре 90° С в течение 5 ч при отношении Т : Ж = 1 : 20 с целью доизвлечения из него перешедшего урана было установлено, что уран полностью не извлекается, примерно 0,3 % его удерживается в шлаке.

В проведенной серии опытов по грануляции путем слива жидкого шлака в водные растворы азотной, щавелевой, винной кислот, а также в растворы соды, фтористого калия и др. количество урана, оставшееся в гранулированном шлаке, несколько превышало 0,3%. После дополнительной обработки гранулированного шлака растворами азотной кислоты по указанному выше режиму содержание урана составляло ~ 0,3%. Однако после аналогичной обработки затвердевшего в тигле компактного шлака содержание урана в нем не превышало 0,03—0,05%. Таким образом, остающиеся 0,3% урана в гранулированном шлаке являются результатом процесса грануляции. В связи с этим были проведены петрографическое, металлографическое и флюоресцентное исследования гранулированного шлака, полученного при вышеуказанных условиях.

**Петрографическое исследование** в проходящем свете показало, что гранулы состоят из мелких кристаллов фтористого кальция размером 12—15 мк с незначительными прослойками окиси кальция. 7% площади кристаллов имеют слабо-розовую окраску, характерную для сильно разбавленных твердых растворов металлического и четырехвалентного урана. По эталонным сплавам было установлено, что в таких розовых зернах концентрация урана составляет 0,05%. При пересчете на всю массу шлака содержание растворенного металлического и четырехвалентного урана составляет 0,0035%.

**Металлографическое исследование** гранул в отраженном свете показало, что поле шлифа

характерно для фтористого кальция с присутствием незначительных прослоек окиси кальция.

**Флюоресцентное исследование** показало, что гранулированный шлак отличается интенсивным и равномерным свечением как до, так и после обработки в азотной кислоте. С помощью специальных эталонов было установлено, что содержание флюоресцирующего урана в таком гранулированном шлаке составляет 0,3%.

Для выяснения происхождения флюоресцирующей формы урана в шлаке были приготовлены в инертной среде сплавы фтористого кальция с металлическим ураном и его соединениями (двуокись урана, нитриды, карбиды урана, закись-окись урана и др.). В указанных сплавах флюоресцентного свечения не наблюдалось. Все эти сплавы начинали флюоресцировать лишь после прокалики на воздухе при температуре 800° С.

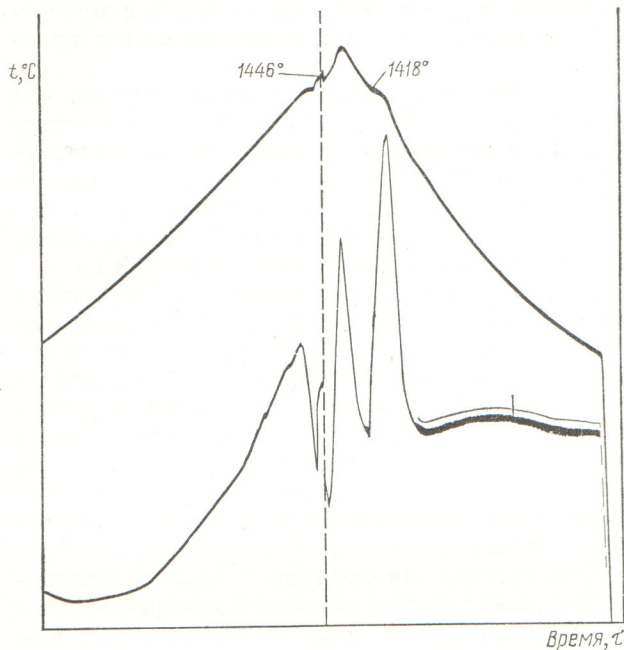
Прокаленные на воздухе сплавы и механические смеси после охлаждения обрабатывали раствором азотной кислоты так же, как при регенерации фторидных гранулированных шлаков. После такой обработки в сплавах и механических смесях оставалось примерно 0,3% урана в флюоресцирующей форме, а образцы приобретали молочную окраску и по данным термографического, металлографического и рентгенографического анализов представляли собой чистый фтористый кальций.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что уран, содержащийся в шлаке, переходит во флюоресцирующую форму после термической обработки на воздухе при температуре не ниже 800° С, и его предельная растворимость во фтористом кальции равна примерно 0,3%.

О максимальной температуре существования указанных твердых растворов можно судить по термограмме сплавления смеси фтористого кальция с закисью-окисью урана (см. рисунок).

На кривой нагрева при 1446° С наблюдается резко выраженный эндотермический эффект. При охлаждении и повторных нагревах в инертной среде на термограммах обнаруживалась только площадка, соответствующая плавлению и кристаллизации фтористого кальция. Рентгеновский анализ полученного сплава показал наличие параметров кристаллической решетки фтористого кальция и двуокиси урана. Отсутствие в сплаве шестивалентного урана подтверждается и флюоресцентным анализом. Следовательно, можно считать, что эндотермический





Термограмма сплавления фтористого кальция с 10% закиси урана.

эффект при температуре 1446° С связан с разложением закиси-окиси урана до двуокиси и соответствует максимальной температуре существования шестивалентного урана в расплаве фтористого кальция. (Правда, указанное значение несколько превышает температуру разложения закиси-окиси урана при пониженном давлении [2].)

При охлаждении на воздухе расплава фтористого кальция с примесями различных соединений урана окисление последних до флюоресцирующей формы происходит с поверхности полученного слитка на глубину нескольких миллиметров.

Для выяснения источника окисления урана до шестивалентного состояния были проведены

опыты в атмосфере аргона со сливом жидкого фторидного шлака в воду и в водные растворы различных кислот и солей, а также в ванну с четыреххлористым углеродом. После обработки гранулированного шлака раствором азотной кислоты содержание урана в первом случае составило 0,3%, а во втором — 0,04%.

Таким образом, при грануляции шлаков кальциетермического восстановления тетрафторида урана путем слива в ванну с водой или водными растворами кислот и солей уран окисляется до шестивалентного состояния и образует флюоресцирующие твердые растворы с фтористым кальцием, содержащие примерно 0,3% урана, который не может быть извлечен из шлака без разрушения кристаллической решетки фтористого кальция.

Флюоресцирующие свойства некоторых соединений шестивалентного урана (например, солей уранила, относящихся к безактиваторным люминофорам [3]) давно известны и используются для определения малых количеств урана.

В настоящей работе показано, что твердые растворы шестивалентного урана во фтористом кальции образуются при грануляции урансодержащего фторидного шлака в водных средах. Аналогичный процесс происходит при прокатке на воздухе механических смесей фтористого кальция с различными соединениями урана.

Поступила в Редакцию 22/I 1968 г.  
В окончательной редакции 13/VI 1968 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грейджер. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 183.
2. Ч. Харрингтон, А. Рюэле. Технология производства урана. М., Госатомиздат, 1961.
3. А. В. Москвин. Католюминесценция. Т. 1. М.—Л., ОГИЗ, 1948.

## Влияние холодной деформации, температуры и продолжительности отжига на термическое расширение сплава циркония с 2,5% ниобия

И. С. ЛУПАКОВ, Ю. С. КУЗЬМИЧЕВ, Б. С. РОДЧЕНКОВ

УДК 620.181:669.296

Свойства сплавов циркония с 2,5% ниобия (механические и коррозионные) в значительной степени зависят от их структуры. Поэтому были разработаны методы и режимы обработки,

обеспечивающие получение требуемого комплекса свойств: отжиг в  $\alpha$ -области (в интервале температур 500—580° С) [1—3], холодная деформация [4—7], отжиг в  $\alpha + \beta$ -области [8],