

**ИЗЫСКАНИЕ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ,
СТРОИТЕЛЬСТВО И МОНТАЖ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ОБЪЕКТОВ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ**

УДК 621.039.546.8

**ПОДГОТОВКА ПРЕСС-ПОРОШКОВ ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА
И СУХИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА УРАНА С ЗАДАННЫМ
СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ**

© 2016 Р.М. Власевский, Ю.С. Зуев

*Снежинский физико-технический институт – филиал
Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Снежинск, Челябинская обл.,
Россия*

В представленной статье предлагается способ подготовки пресс-порошка закиси-окиси урана с использованием сухих органических пластификаторов для последующего прессования и восстановления в углеродной атмосфере до диоксида урана с заданным стехиометрическим коэффициентом. В процессе исследования был отобран ряд сухих пластификаторов, определены их некоторые физико-химические свойства, определено их влияние на физико-химические и технологические свойства порошка закиси-окиси урана, произведена оценка смазывающих и связующих способностей пластификатора. Представлены результаты определения необходимого количества добавляемого пластификатора, исходя из химизма процесса восстановления закиси-окиси урана продуктами разложения.

Ключевые слова: диоксид урана, пластификатор, пресс-порошок, насыпная плотность, гранулометрический состав, текучесть.

Поступила в редакцию 10.04.2016 г.

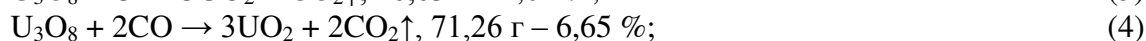
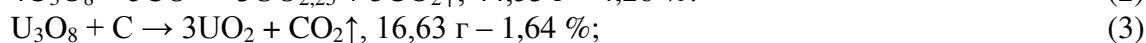
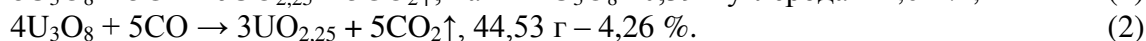
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Диоксид урана является нестехиометрическим соединением, кислородный коэффициент которого может находиться в диапазоне от 1,75 до 2,30, однако при значениях от 2,2 до 2,3 плотность и массовая доля урана данного соединения максимальна [1]. Тем самым, при использовании твэлов на основе $UO(2,2-2,3)$ может быть достигнуто максимальное количество делящегося элемента в единице объема реактора при регламентированном обогащении загружаемого в реактор топлива. В результате увеличивается энергоёмкость твэла без существенных изменений в его конструкции – данная задача является достаточно актуальной в настоящее время и учитывается в современных способах проектирования твэлов ВВЭР [2].

Существующая технология получения диоксида урана основана на восстановлении закиси-окиси урана, а также соединений урана в высших степенях окисления – гексафторида урана или триоксида урана. Это сложные многостадийные процессы, которые могут происходить в различных нейтральных, восстановительных, а также комбинированных чередующихся средах. Широко распространены способы изготовления диоксида урана с применением водорода, а также при спекании закиси-окиси в графитовых индукционных вакуумных печах [3]. Основными недостатками первого способа являются: необходимость изменения среды с окислительной на

восстановительную, невозможность использования отдельных видов материалов, таких, как кварц, и возможность перевосстановления диоксида урана. Также наиболее опасным недостатком является высокая взрывоопасность из-за использования водорода.

При получении диоксида урана спеканием в углеграфитовых печах закись-окись урана предварительно смешивается с органическим пластификатором – веществом, которое придает закиси-окиси свойство формуемости и определенную пластичность, затем прессуется и сушится. В процессе спекания под разряжением происходит пиролиз пластификатора, что в результате приводит к образованию слабой восстановительной атмосферы: оставшийся после разложения углерод при температуре выше 600°C начинает взаимодействовать с закисью-окисью по реакциям (1-4), восстанавливая уран. После представленных реакций указана расчетная массовая доля углерода, необходимого для восстановления закиси-окиси урана до необходимого оксида.



Соприкасаясь со стенками углеграфитового тигля, остаточные количества кислорода взаимодействуют по известным реакциям:



Этот способ наиболее приемлем для производства диоксида урана, поскольку в нем не используется водород, меньше энергетических затрат, а также существует возможность изменять свойства конечного продукта, таких как спеченная плотность полученного порошка, гранулометрический состав и конечное отношение урана к кислороду [4].

Большое распространение в качестве пластифицирующих добавок получили водные растворы высокомолекулярных спиртов. Пластификаторы такого типа позволяют использовать простую технологическую аппаратуру и получить наилучшее распределение компонентов, однако их применение приводит к увеличению времени процесса в связи с необходимостью удаления влаги, а также к определенным ограничениям для обеспечения ядерной безопасности. Это приводит к снижению технико-экономических показателей процесса получения диоксида урана и увеличению удельных затрат.

Более выгодными являются так называемые сухие пластификаторы: высокомолекулярные жирные кислоты и их производные (в основном производные стеариновой кислоты), особенно если ставится задача получения пресс-порошка со стабильными технологическими свойствами. Пластифицирующие свойства этих веществ проявляются уже при небольших добавках, благодаря чему качество продукции может быть улучшено.

Основной целью исследования является определение влияния различных пластифицирующих добавок на качественные характеристики прессованных и спеченных таблеток оксидов урана с последующим выбором пластифицирующей

добавки, позволяющей получать «сухим» способом порошки диоксида урана с заданными характеристиками. Данная работа предусматривала подбор пластификаторов исходя из определения их физико-химических свойств, исследование влияния пластификаторов на физико-химические свойства порошка закиси-окиси урана и подготовка пресс-порошков для дальнейших экспериментов по прессованию и спеканию.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках данной работы были исследованы следующие пластифицирующие добавки, которые в своём составе содержат только атомы углерода, водорода, кислорода, и представляют разные классы органических соединений: гликоль дистеарат, глицерил стеарат лактат, пентаэритрил стеарат, полиглицерил-3 стеарат, пропиленгликоль стеарат (ПГС), полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000), ПЭГ-37 моностеарат, синтанол (ОС-20), сорбитан стеарат, стеариновая кислота, цетилпальмитат. У всех исследуемых пластификаторов методами дифференциально сканирующей колориметрии (DSC) и термогравиметрии (DTG) были определены температуры плавления, температуры разложения и степень разложения образцов. Результаты определения представлены в таблице 1.

По результатам DTG и DSC-исследования было определено, что все анализируемые пластификаторы имеют степень разложения не менее 99,9 % и низкую температуру плавления в пределах от 39,8 °С (для ПГС) до 68,8 °С (для стеариновой кислоты).

Таблица 1. – Температуры плавления и разложения сухих пластификаторов

Вид пластификатора	Температура плавления, °С		Температура разложения, °С	
	Справочные данные [5]	Результат анализа	Начало	Конец
Гликоль дистеарат	62-65	64,7	232,0	496,7
Глицерил стеарат лактат	45-55	47,2	257,0	507,8
Пентаэритрил стеарат	50-54	51,2	251,4	525,5
Полиглицерил-3 стеарат	50-60	57,1	237,3	516,6
Пропиленгликоль стеарат (ПГС)	-	39,8	253,0	527,3
ПЭГ-37 моностеарат	42-50	49,7	230,2	283,2
ПЭГ-4000	65-72	61,0	195,2	269,4
Синтанол ОС-20	35-50	46,7	208,6	502,5
Сорбитан стеарат	50-60	57,9	237,5	528,4
Стеариновая кислота	71,5-72	68,8	216,5	502,7
Цетилпальмитат	52-56	54,8	241,6	540,0

В процессе подготовки пресс-порошка предполагалось, что в процессе смешения происходит нагревание смеси за счет взаимного трения частиц порошка друг об друга – это приводило бы к плавлению пластификатора, тем самым происходило более полное и равномерное распределение пластификатора по всей поверхности частиц. Было определено, что при частоте вращения лопасти в лопастном смесителе, равной 2000

оборотов в минуту и смешении в течение 20 минут порошок закиси-оксида урана нагревается до температуры более 70°C – эта температура достаточна для расплавления всех представленных сухих пластификаторов.

Были проведены эксперименты по подготовке пресс-порошков закиси-оксида урана с пластификаторами. Приготовление пресс-порошка происходило в лопастном смесителе по описанному выше режиму – при 20 минутах смешения и частоте вращения лопасти 2000 оборотов в минуту. Количество добавляемого пластификатора определялось, исходя из количества углерода, необходимого для восстановления закиси-оксида до UO_2 согласно реакциям (1-2). Из расчетных данных видно, что это количество лежит в диапазоне от 1,03 до 4,26 процентов. Было решено добавлять 1, 1,5, 2 и 3 процента для всех выбранных пластификаторов.

Было произведено определение влияния количества вводимого пластификатора (на примере ПЭГ-4000) на физико-химические характеристики порошка. Результаты исследования показали, что с увеличением количества пластификатора от 1 % до 3 % происходит плавное увеличение по логарифмической зависимости текучести, а также насыпного веса пресс-порошка с 2,22 г/см³ до 2,48 г/см³, при этом в пределах содержания пластификатора от 1 до 3 % отличия практически не обнаруживались. Результаты изменения физико-химических свойств порошков после введения в них пластифицирующих добавок представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что использование пластификаторов в количестве 3% приводит к получению пресс-порошков с различными характеристиками. Так наименьшими значениями полной удельной поверхности относительно этой характеристики у исходной закиси-оксида обладают пресс-порошки, полученные с использованием синтанола ОС-20, глицерил стеарата лактата, ПЭГ-37, цетилпальмитата и ПЭГ-4000. Это свидетельствует о том, что эти пластификаторы обладают лучшими свойствами относительно распределения как внутри частиц, так и снаружи, образуя на поверхности порошка плёнку.

Улучшение текучести пресс-порошков, выражающееся уменьшением значения этого показателя, свидетельствует о хороших смазывающих свойствах пластификатора. Наименьшие значения текучести получены для пресс-порошков, приготовленных с использованием синтанола ОС-20, пропиленгликоль стеарата, ПЭГ-4000, гликоль дистеарата и стеариновой кислоты.

Таблица 2. – Физико-химические свойства анализируемых порошков

Используемый пластификатор	Массовая доля пластификатора, %	ПУП	Текучесть, сек	Насыпной вес, г/см ³	
				Без утряски	С утряской
Исходная U_3O_8	0	4,5	3,6	2,39	2,65
ПЭГ-4000	1	-	3,7	2,29	2,59
	1,5	-	3,6	2,29	2,59
	2	-	3,5	2,30	2,60
	3	2,5	2,9	2,31	2,62
Гликоль дистеарат	1	-	4,0	2,29	2,61
	3	3,1	2,8	2,48	2,69
Глицерил стеарат лактат	1	-	3,6	2,30	2,61
	3	2,4	3,2	2,49	2,71
Пентаэритрил стеарат	1	-	3,6	2,27	2,58
	3	3,2	3,5	2,44	2,71

Продолжение таблицы 2

Полиглицерил-3 стеарат	1	-	3,6	2,45	2,66
	3	2,8	3,5	2,48	2,64
Пропиленгликоль стеарат (ПГС)	1	-	3,4	2,25	2,55
	3	2,8	2,9	2,30	2,50
ПЭГ-37 моностеарат	1	-	3,6	2,28	2,59
	3	2,6	3,5	2,44	2,65
Синтанол ОС-20	1	-	2,9	2,27	2,63
	3	2,4	2,9	2,30	2,55
Сорбитан стеарат	1	-	3,5	2,27	2,52
	3	3,3	3,5	2,38	2,58
Стеариновая кислота	1	-	2,9	2,30	2,65
	3	3,4	2,7	2,37	2,69
Цетилпальмитат	1	-	3,6	2,37	2,63
	3	2,6	3,6	2,48	2,67

Разница между значениями насыпного веса с утряской и насыпного веса без утряски для любых порошков является неким критерием, характеризующим способность частиц порошка к более компактной упаковке [6]. Наибольшая разница между значениями насыпных весов получена для пресс-порошков, приготовленных с использованием пентаэритрил стеарата, ПЭГ-4000 и стеариновой кислоты.

Из всего вышеуказанного можно заключить, что наибольшим количеством положительных свойств относительно изменения свойств пресс-порошков обладают следующие пластификаторы: ПЭГ-4000, синтанол ОС-20, пентаэритрил стеарат и стеариновая кислота.

Был определен фракционный состав подготовленных пресс-порошков. Определение было произведено на ситах с размером ячеек 71 мкм, 125 мкм, 250 мкм, 315 мкм, 500 мкм, 630 мкм, 1000 мкм. Результаты определения представлены на рисунке 1.

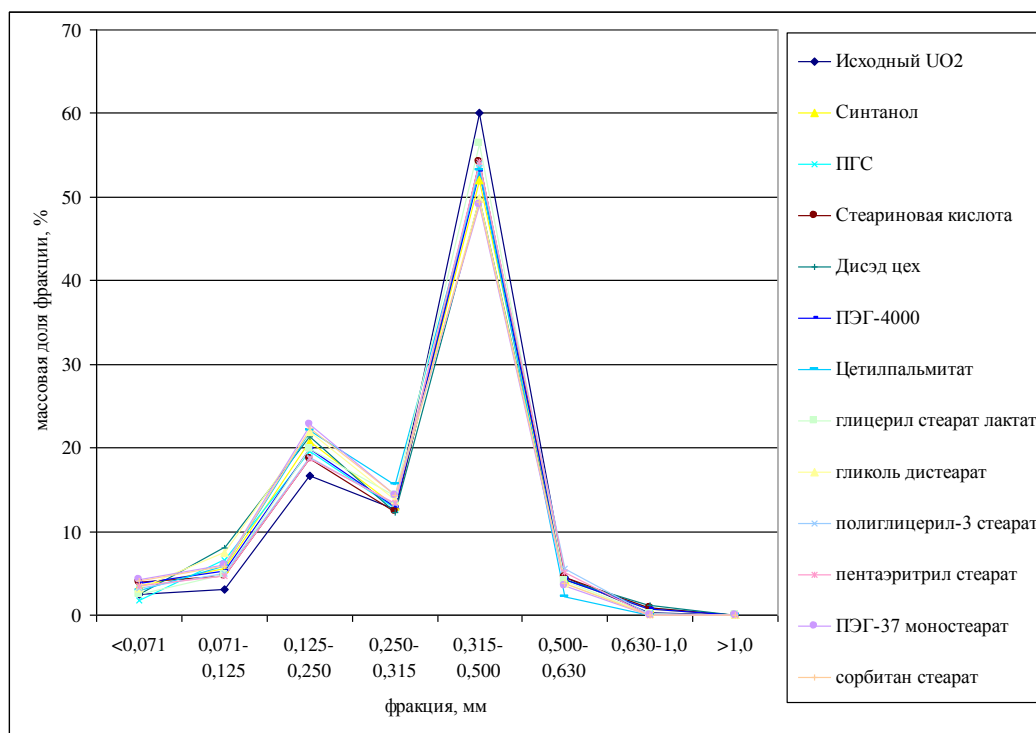


Рис. 1. – Фракционный состав подготовленных пресс-порошков

Из рисунка 1 видно, что фракционный состав порошков при введении 3% пластифицирующих добавок практически не изменяется. Наблюдается бимодальное распределение по размеру частиц порошка с максимумами на фракциях 125÷250 мкм и 315÷500 мкм. Отсюда следует, что ни один из использованных пластификаторов в условиях приготовления пресс-порошков не проявил себя в качестве эффективного связывающего, агломерирующего компонента для частиц порошка исходной закиси-оксида урана.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты, как по физико-химическим свойствам самих пластификаторов, так и по оценке их влияния на физико-химические и технологические свойства порошка закиси-оксида урана, позволяют сделать следующие выводы:

Температуры плавления, а также температуры и степень разложения подобранных пластификаторов удовлетворяют технологическому режиму предложенного способа приготовления пресс-порошков.

Технологическая схема подготовки пресс-порошка, включающая в себя введение до 3% пластификатора с последующим смешением и нагревом в лопастном смесителе, позволяет изменить физико-химические и технологические свойства порошка закиси-оксида урана, а именно улучшить текучесть и увеличить значение насыпной плотности.

Исходя из анализа фракционного состава, было определено, что сухие пластификаторы малоэффективны для агломерации частиц порошка, вследствие этого можно предположить незначительное влияние сухих пластификаторов на прессуемость. Полученные пресс-порошки будут использованы для последующего изучения влияния пластификаторов на процесс прессования, спекания и получения диоксида урана с заданными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кац, Дж. и др.* Химия урана. Уран как элемент, его бинарные соединения, гидраты окислов и оксигалогениды. кн. 1: пер. с англ. [Текст] / Дж. Кац, Е. Рабинович. – М.: Иностранная литература, 1954. – 490 с.
2. *Новиков, В.В. и др.* Современные подходы к проектированию твэлов ВВЭР [Текст] / В.В. Новиков, В.И. Кузнецов, А.В. Салатов // Атомная энергия. – 2015. – Т. 119. – Вып. 5. – С. 269–275.
3. *Тураев, Н.С. и др.* Химия и технология урана: учебное пособие для вузов [Текст] / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
4. Патент 2182378 РФ, G21C3/62. Способ получения спеченного оксида урана.
5. *Мадорский, С.В.* Термическое разложение органических полимеров [Текст] / С.В. Мадорский. – М.: Мир, 1967. – 332 с.
6. *Либенсон, Г.А.* Производство порошковых изделий [Текст] / Г.А. Либенсон. – М.: Metallurgy, 1990. – 240 с.

REFERENCES

- [1] Kats Dzh., Rabinovich E. Khimiya urana. Uran kak element, ego binarnye soedineniya, gidraty okislov i oksigalogenidy. Kniga 1 [Uranium chemistry. Uranium as element, its binary compounds, hydrates of oxides and oxyhalogenides. Book 1]: perevod s angliyskogo [translated from English]. M. Pub. Inostrannaya literatura [Inostrannaya Literature], 1954, 490 p. (in Russian)
- [2] Novikov V.V., Kuznetsov V.I., Salatov A.V. Sovremennye podkhody k proektirovaniyu tvelov VVER [Modern approaches to design of fuel elements of PWER]. Atomnaya energiya [Atomic Energy], 2015, Vol. 119, Vypusk. 5 [Issue 5], ISSN 0004-7163, pp. 269–275. (in Russian)
- [3] Turaev N.S., Zherini I.I. Khimiya i tekhnologiya urana: uchebnoe posobie dlya vuzov [Chemistry and technology of uranium: manual for higher education institutions]. M. Pub. TsNIIATOMINFORM [TSNIIATOMINFORM], 2005. ISBN 5–7262–0526, 407 p. (in Russian)

- [4] Patent 2182378 RF, G21C3/62. Sposob polucheniya spechennogo oksida urana [Patent 2182378 Russian Federation, G21C3/62. A way of receiving the baked uranium oxide.].
- [5] Madorskiy S.V. Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov [Thermal decomposition of organic polymers]. M. Pub. Mir [Mir], 1967, 332 p. (in Russian)
- [6] Libenson G.A. Proizvodstvo poroshkovykh izdeliy [Production of powder products]. M. Pub. Metallurgiya [Metallurgy], 1990, ISBN 5-229-00497-5, 240 p. (in Russian)

Preparation of Uranium Protoxide Oxide Press Powders and Dry Organic Softeners for Receiving Uranium Dioxide with Set-Up Stoichiometric Ratio

R.M. Vlasevki, Yu.S. Zuev

*Snezhinsk Physics and Technology Institute the Branch of National Research Nuclear University MEPHI
Komsomolsk st., 8, Snezhinsk city, Cheliabinsk reg., Russia 456776
e-mail: YSZuev@mephi.ru*

Abstract – OBJECTIVES We proposed a method for the preparation of uranium oxide concentrate molding powder using dry organic plasticizers for subsequent compression and recovery in a carbon atmosphere to the uranium dioxide with set-up stoichiometric ratio. METHODS A number of dry softeners has been selected, their some physical and chemical properties are defined, their influence on physical and chemical and technological properties of uranium protoxide oxide powder is defined, the assessment of the greasing and binding abilities of softener is made. RESULTS Results of definition of the added softener necessary amount, proceeding from chemistry of restoration process of uranium protoxide oxide by decomposition products are presented.

Keywords: uranium dioxide, softener, press powder, bulk density, particle size distribution, fluidity.