

催化剂对注凝成型工艺 制备 UO_2 陶瓷微球的影响

赵兴宇¹, 郭文利^{1,*}, 郝少昌¹, 李承亮², 梁彤祥¹

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 中国广州核电集团, 广东 广州 510010)

摘要: 研究采用注凝成型工艺制备高温气冷堆 UO_2 燃料元件核芯中胶凝催化剂的加入方式和用量对凝胶过程及小球球形度的影响。结果表明: 将催化剂加入到浆料的分散介质中, 既可有效降低浆料固化所需温度, 又可避免浆料提前固化, 对微球形度有很好的促进作用。随着催化剂加入量的增加, 浆料所需的固化温度逐渐降低, 当催化剂用量达到介质总量的 1.5% (体积比) 时, 浆料固化温度可降低至 50 °C。

关键词: 高温气冷堆; UO_2 燃料核芯; 注凝成型; 催化剂

中图分类号: TL424

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2007)S1-0338-04

Effect of Catalyst on Properties of UO_2 Microspheres Manufactured by Gel-Casting

ZHAO Xing-yu¹, GUO Wen-li^{1,*}, HAO Shao-chang¹,
LI Cheng-liang², LIANG Tong-xiang¹

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. China Guangdong Nuclear Power Holding Co., Ltd., Guangzhou 510010, China)

Abstract: UO_2 fuel kernels were prepared by gel-casting method. When the slurry was dispersed into a hot organic liquid, the slurry drops would become micro-spheres with the surface tension, and organic monomers in the slurry would be polymerized in the initiating of high temperature, as a result, U_3O_8 green micro-spheres would be produced. The advantages of putting catalyst into organic oil is that the slurry can be kept long time for the dropping, and the temperature of organic oil could be decreased with the increase of catalyst content. When 1.5% (in volume) catalyst is dispersed in the dimethicone, the gelation temperature is 50 °C.

Key words: high-temperature gas-cooled reactor; UO_2 kernel; gel-casting; activator

我国 10 MW 高温气冷实验堆(HTR-10) 使用的是全陶瓷型燃料元件, 其关键技术之一

收稿日期: 2007-11-15; 修回日期: 2007-11-30

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JC2007042)

作者简介: 赵兴宇(1981—), 男, 辽宁沈阳人, 助理工程师, 硕士, 核燃料循环与材料专业

* 通讯作者: 郭文利, guowenlily@tsinghua.edu.cn, 010-89796101

是 UO_2 燃料核芯的制备。制备 UO_2 燃料核芯目前有内凝胶法、外凝胶法及全凝胶法。内凝胶工艺的代表有荷兰的 KEMA 过程^[1]和德国的 KFA-H 过程^[2];外凝胶工艺的代表有意大利的 CNEN、SNAM^[3]等。HTR-10 燃料元件的 UO_2 核芯采用全凝胶法制备^[4]。这些工艺均需经溶解、水解、煮胶、混合、配胶、分散胶凝、陈化、洗涤、干燥等过程,工艺繁琐复杂、生产周期长。在微球的成型过程中,需使用大量的有机添加剂。因是含铀微球,排胶过程中产生的大量废气需作特殊处理,增加了生产成本;有机物含量大,排胶过程不易控制,排胶后的微球易产生裂纹,降低了成品率。

注凝成型工艺是 20 世纪 90 年代初发展的 1 种近净尺寸陶瓷成型工艺^[5],该成型工艺所得坯体有机含量低,排脂简单,烧结体收缩小,可保持成型时的形状及其尺寸比例。清华大学已将注凝成型工艺用于陶瓷微球的制备^[6]。

本工作研究注凝成型工艺制备 UO_2 陶瓷微球时催化剂的加入方式和用量对凝胶过程及微球球形度的影响,以确定催化剂的最佳用量。

1 实验材料与方法

1.1 原料

有机单体为丙烯酰胺 AM(北京益利精细化学品有限公司);交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 MBAM(天津市大茂化学试剂厂);催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED,北京化学试剂公司);引发剂为过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (北京益利精细化学品有限公司);分散剂为柠檬酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (北京化学试剂公司);八氧化三铀为粉末样品,粒度 $1\sim 2\ \mu\text{m}$;分散介质为二甲基硅油(山东大易化工有限公司)。

1.2 工艺流程

注凝成型工艺制备 UO_2 陶瓷核芯微球的工艺流程示于图 1。

取单体 2.5 g、交联剂 0.1 g、去离子水 8 g 组成预混液,搅拌均匀后加入 U_3O_8 粉末 60 g、分散剂 0.05 g,继续搅拌均匀;球磨 4 h,料浆粘度约为 $35\ \text{mPa}\cdot\text{s}$;真空除泡 20 min,维持真空度 0.01 Pa。

称取料浆总质量的 0.1% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,溶于 2 mL 去离子水配置成溶液,加入到浆料中,

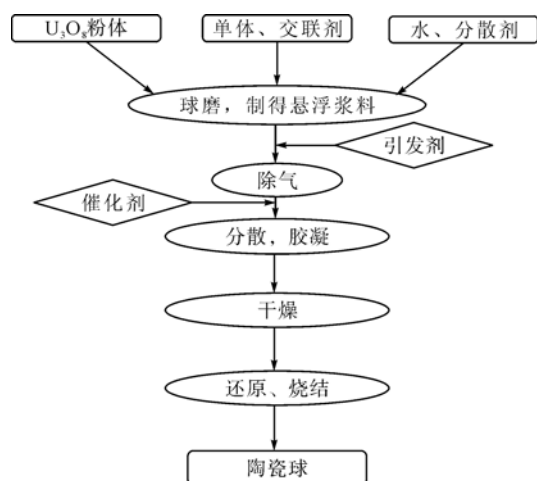


图 1 注凝工艺制备 UO_2 陶瓷微球工艺流程

Fig. 1 Process of UO_2 kernel prepared by gel-casting

搅拌均匀,二次抽真空消泡 5 min。此时,粘度为 $50\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。采用自行设计的振动分散装置^[7]制备微球。分散柱中加入二甲基硅油,将催化剂按体积分含量的 0、0.5%、1%、1.5%、2% 逐渐增加滴入二甲基硅油中,充分搅拌后加热,凝胶温度为 $30\sim 90\ ^\circ\text{C}$,喷嘴直径 0.8 mm。振动分散的频率设定为 $120\ \text{s}^{-1}$,浆料加压 0.35 MPa。

将分散后的陶瓷微球在室温下陈化 2~3 h,之后采用热甲苯(温度为 $30\sim 40\ ^\circ\text{C}$)洗涤 3 次,除去表面的硅油,然后,在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下真空干燥 3 h。

1.3 测试方法

浆料的粘度通过 NDJ-1 型旋转粘度计测得;Hubbaru 比重瓶法测试陶瓷微球密度;通过 X 光照相投影法测出微球直径和球形度。

2 结果与讨论

在注凝成型工艺中,浆料的固相含量越高,微球生坯密度越大,干燥烧结收缩率越小,坯体开裂的可能性亦越小。为保证微球的球形度,必须确保料浆有足够低的粘度和高流动性。分散实验表明: U_3O_8 浆料的最佳粘度范围在 $40\sim 50\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间,料浆的体积含量为 45%~65%。

2.1 催化剂加入方式的确定

N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)在聚合反应中的作用是降低反应的活化能,提高反应速率,它能使反应的平均活化能从

149.4 kJ/mol降低至 71.2 kJ/mol。

活化能的有效降低使得单体分子聚合反应的发生变得容易,聚合速率加快。

通常把催化剂加入到真空消泡后的料浆中,然后再进行成型。图 2 示出了在这种催化剂的加入方式下,催化剂对 U_3O_8 浆料粘度及浆料胶凝响应时间的影响。加入催化剂时,在低温(温度低于 20 °C)下,浆料粘度低于 80 mPa·s,勉强可分散,结合胶凝时的响应时间,温度需要控制为 10 °C,即这种加入方式需要对浆料进行冷却。从图 2 还可看出,当浆料中没有加入催化剂时,浆料的粘度随温度的升高而降低,浆料胶凝的响应时间较长,利于分散前浆料稳定性的保持。但在分散之后,分散介质中的浆料微滴在界面张力的作用下成球,然后在重力和浮力的共同作用下下降,太长的响应时间不利于微球的胶凝固化。

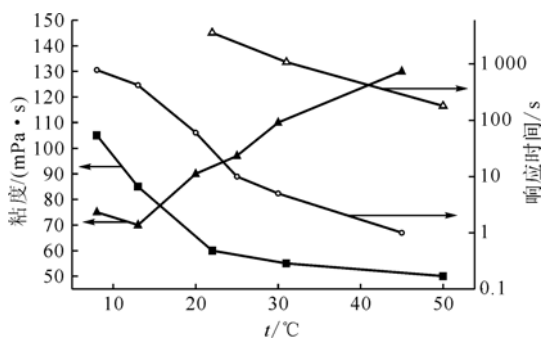


图 2 不同温度下催化剂对浆料粘度和浆料胶凝响应时间的影响

Fig. 2 Effects of activator on slurry viscosity and gel-time at different temperatures

△, ■——不加催化剂; ▲, ○——加入催化剂

本工作研究采取新的催化剂加入方式,即将催化剂加到分散介质二甲基硅油中。TEMED 的沸点为 120~122 °C,与水、醇及其它有机溶剂相混容。将催化剂加入硅油中时,既可以均匀分散于其中,在温度不超过 120 °C 时,又不会沸腾而大量挥发流失。

2.2 催化剂用量的确定

为保证微球的球形度,需有效缩短浆料微滴在分散介质中胶凝的响应时间,其途径为:

1) 提高分散介质的温度; 2) 在分散介质中加入适量的催化剂。当分散介质中不加入催化剂

时,需升温到 75 °C 以上,才能确保微球最大直径和最小直径的比值处在 1.00 ± 0.02 范围内,而此时因硅油的温度较高,蒸腾的热气流上涌,易引起浆料在分散喷嘴处胶凝,堵塞喷嘴(图 3)。随催化剂用量的增加,可得到满足球形度微球的温度逐渐降低,当用量为总分散介质体积分含量的 1.5% 时,分散介质只需加热到 50 °C 便可得到球形度满足要求的凝胶微球。

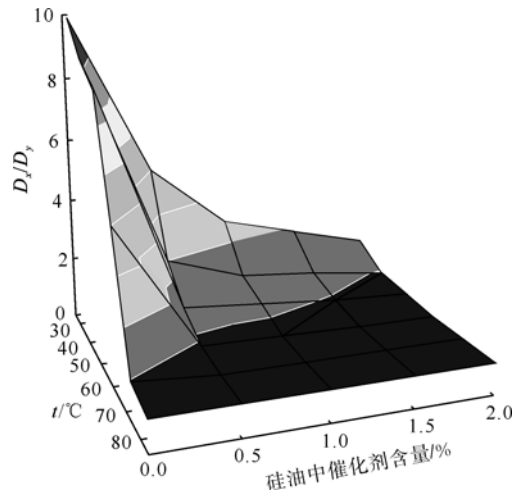


图 3 催化剂用量对分散介质温度及微球球形度的影响

Fig. 3 Effects of dosage of activator on disperse medium temperature and sphericity

2.3 干燥微球的性质

以 100 g 干燥后的微球为 1 批,测定干燥微球性能。所测微球密度 7.5 g/cm^3 ,直径 $750 \mu\text{m}$,球形度 $\text{Dia}_{\text{max}} / \text{Dia}_{\text{min}} = 1.03$,抗压强度 12 MPa。图 4 为微球干燥后的金相照片。

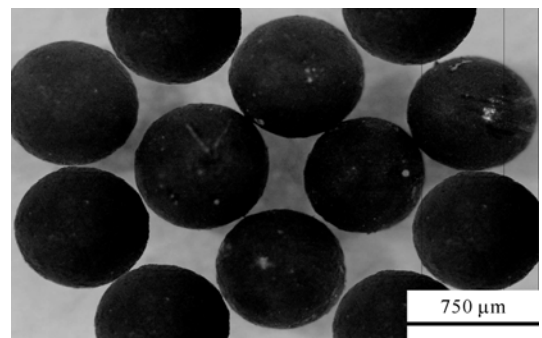


图 4 干燥微球的金相照片(×40)

Fig. 4 Macroscopic photo of dry microspheres (×40)

由测试结果和图 4 可看出:采用注凝成型工艺制得的 U_3O_8 干燥微球球形度好、结构致密、抗压强度高,可满足操作要求。浆料中所含有机物含量低(3.5%),不需单独的脱脂过程。

3 结论

采用注凝成型工艺制备 UO_2 陶瓷核芯微球时,将催化剂加入到二甲基硅油中既可有效降低浆料固化所需温度,又可避免浆料提前固化。当用量为总分散介质体积分数的 1.5% 时,将分散介质加热到 50 °C 便可得到球形度满足要求的凝胶微球。该工艺制得的 U_3O_8 干燥微球球形度好、结构致密,抗压强度高,可满足操作要求。采用该工艺制备高温气冷堆 UO_2 燃料核芯,设备简单、操作方便、成本低廉,又可控制微球质量。下一步需深入研究注凝成型工艺制得微球的烧结性能,以期探索一条更具经济竞争力的 UO_2 陶瓷微球的制备工艺。

参考文献:

- [1] KANIJ J B W, NOOTHOUT A J, VOTOČEK O. Sol-gel processes for fuel fabrication; IAEA-161[C]. Austria; IAEA, 1974:185-194.
- [2] SHIGERU Y. A new internal gelation process for fuel microsphere preparation without cooling initial solutions[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 254(1):14-21.
- [3] FACCHINI A G, GALLONE S, GERONTOPOULOS P, et al. The SNAM process for the preparation of ceramic nuclear fuel microspheres; Continuous production technique[J]. Energia Nuclear, 1970, 17(4): 225-233.
- [4] 徐志昌,唐亚平,符晓铭,等. 用全凝胶法生产 HTR-10 陶瓷 UO_2 燃料核芯[J]. 核动力工程, 2001, 22(6):497-500.
XU Zhichang, TANG Yaping, FU Xiaoming, et al. Production of HTR-10 fuel kernels by total gelation process[J]. Nuclear Power Engineering, 2001, 22(6):497-500(in Chinese).
- [5] JANNEY M A, OMATETE O O. Method for molding ceramic powders using a water-based gelcasting process: US, 528362[P]. 1991.
- [6] 黄勇,杨金龙,谢志鹏,等. 高性能陶瓷成型工艺进展[J]. 现代技术陶瓷, 1995(4):4-11.
HUANG Yong, YANG Jinlong, XIE Zhipeng, et al. Development of forming processes of high performance ceramics[J]. Advanced Ceramics, 1995(4): 4-11(in Chinese).
- [7] 郭文利,梁彤祥,李承亮,等. 一种注凝成型制备陶瓷微球的方法及其装置: 中国, 200610113783X[P]. 2007.