

УДК 542.9:546.791(21)

Исследование кинетики восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком в неизотермических условиях

Е. В. СИДОРОВ, В. Л. СОФРОНОВ

Северский технологический институт “Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ”,
проспект Коммунистический, 65, Северск Томской обл. 636036 (Россия)

E-mail: ev_sid@mail.ru

(Поступила 05.09.10; после доработки 17.01.11)

Аннотация

Рассмотрена возможность предварительного восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком перед его фторированием с целью повышения содержания урана (IV) в продукте. Приведены результаты исследований по определению оптимальных температур, а также кинетики процесса восстановления U_3O_8 в неизотермических условиях методом термопрограммированного восстановления.

Ключевые слова: октаоксид триурана, восстановление, водород, аммиак, диоксид урана, температура, кинетика, неизотермические условия

ВВЕДЕНИЕ

Кислородные соединения урана, или оксиды урана – диоксид урана UO_2 , триоксид урана UO_3 и октаоксид триурана U_3O_8 – играют важную роль в технологии производства ядерного горючего. Но, пожалуй, еще большее значение они имеют как промежуточные продукты при производстве других соединений урана, главным образом фторидов (тетра- и гексафторида урана) [1].

Проведенные ранее исследования показали принципиальную возможность реализации процесса гидрофторирования в сублиматном производстве. Использование безводного фтороводорода в качестве фторирующего реагента позволяет получать фтороксиды урана с содержанием фтора 15–16 % при гидрофторировании октаоксида триурана. Фторирование в пламенном реакторе гидрофторированного продукта позволяет сократить удельный расход фтора на единицу продукции и увеличить производительность технологического процесса по гексафториду урана [1].

Использование оксидов урана с повышенным содержанием урана (IV) на стадии гид-

рофторирования позволяет увеличить содержание фтора в получаемом продукте. Повысить содержание урана (IV) можно путем восстановления шестивалентного урана (в виде UO_3 или U_3O_8) различными восстановителями, такими как водород, аммиак и др. [2].

В лабораторных условиях нами исследуется процесс получения оксидов с повышенным содержанием урана (IV), где в качестве восстановителя используется газообразный водород и аммиак.

Для расчета кинетических параметров процесса восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком выбран метод описанный в работе [3], основанный на смещении температуры максимума при различных скоростях нагрева. Данный метод является дифференциальным и наиболее обоснованным в наших условиях, поскольку процесс восстановления оксида урана состоит из совокупности элементарных стадий, вклад которых изменяется по мере протекания процесса. Применение интегральных методов [4] проблематично, поскольку использование интегральных характеристик может быть сопряжено с некоторой неопределенностью, вызванной нестехиометричностью состава $U_3O_{(8\pm x)}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали навески U_3O_8 массой 0.1–0.25 г, с насыпной плотностью 2.7–3.1 г/см³ и удельной поверхностью 0.3–0.4 м²/г. Удельная поверхность продуктов определялась методом БЭТ, насыпная плотность – методом утряски.

Эксперименты проводили в среде газовой смеси H_2/Ar и NH_3/He . Водорода и аммиака в смесях было по 10 %.

Исследование кинетики восстановления U_3O_8 осуществляли с использованием прибора Chemisorb 2750 (Micromeritics, USA), принципиальная схема которого приведена на рис. 1.

Контроль за процессом восстановления осуществляли с помощью детектора по теплопроводности прибора Chemisorb 2750. С целью исключить вклад образующейся и выделяющейся в результате реакции воды в изменение теплопроводности газовой смеси ее пары вымораживали в ловушке, охлаждаемой замороженным изопропиловым спиртом. При восстановлении U_3O_8 аммиаком замораживания паров воды не проводилось, так как это привело бы к замораживанию и аммиака и, как следствие, к большей погрешности измерений теплопроводности газовой системы и полученных кинетических кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для корректного определения кинетических параметров процесса восстановления выбрано пять значений скорости нагрева: 5, 10, 15, 20 и 25 К/мин. В результате получены следующие значения температур, соответствующих максимальным скоростям процесса: 1) для газовой смеси H_2/Ar – 604.0, 656.3, 682.2, 707.1 и 725.6 °С соответственно; 2) для газовой смеси NH_3/He – 660.0, 699.0, 760.0, 797.1, 846.4 °С соответственно.

Во избежание наложений и для большей наглядности на рис. 2 приведены только три дифференциальные кинетические кривые восстановления U_3O_8 , соответствующие первым трем скоростям нагрева (5, 10 и 15 К/мин). На рис. 2 под удельной интенсивностью следует понимать интенсивность сигнала детектора теплопроводности, приведенную к единице массы образца U_3O_8 .

Согласно данным работы [5], процессы восстановления оксидов металлов, протекающие в неизотермических условиях, можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

где α – степень превращения, %; τ – время, с; A – предэкспоненциальный множитель,

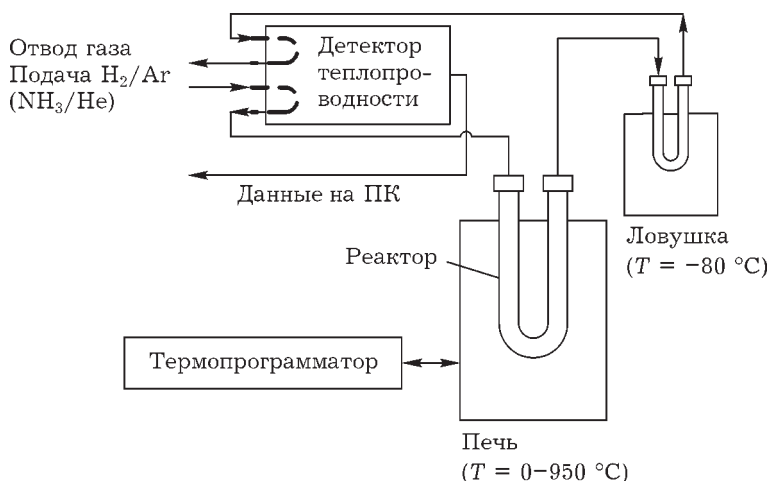


Рис. 1. Принципиальная схема прибора Chemisorb 2750.

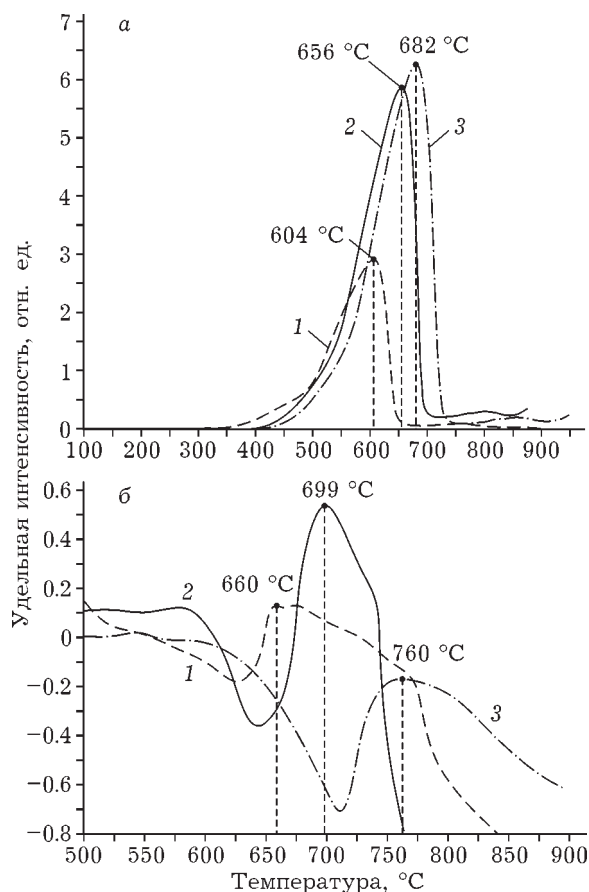


Рис. 2. Дифференциальные неизомермические кинетические кривые восстановления U_3O_8 водородом (а) и аммиаком (б). Скорость нагрева образцов, К/мин: 5 (1), 10 (2), 15 (3).

мин^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; T – термодинамическая температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); n – порядок процесса.

В момент максимальной скорости процесса уравнение (1) будет иметь вид

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \frac{d}{dT} \left[\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \right] \quad (2)$$

где β – скорость нагрева образца, К/мин.

Для реакции первого порядка ($n = 1$) имеем следующее выражение:

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E_a}{RT_m} + \ln \frac{E_a}{AR} \quad (3)$$

где T_m – температура максимума скорости, К.

Исходя из уравнения (3) энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах: $2 \ln T_m - \ln \beta = f(10^3/T_m)$, а предэкспоненциальный множитель – по отрезку, отсекаемому на оси ординат (рис. 3).

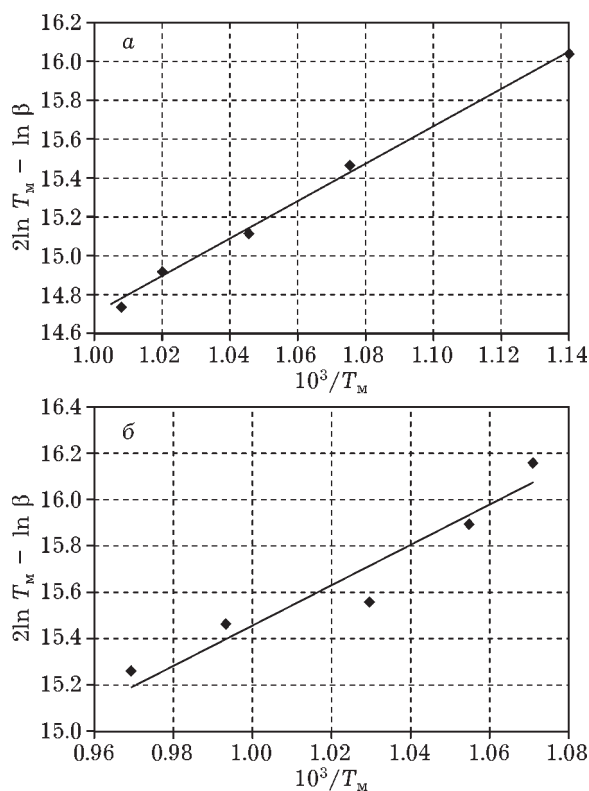


Рис. 3. Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя при восстановлении U_3O_8 водородом (а) и аммиаком (б).

Кинетические характеристики процесса восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком имеют следующие значения: в случае использования водорода (смесь H_2/Ar) $E_a = (81.6 \pm 6)$ кДж/моль, $A = (76.77 \pm 4)$ мин^{-1} ; при восстановлении с использованием смеси NH_3/He : $E_a = (69.5 \pm 14)$ кДж/моль, $A = (7.02 \pm 2)$ мин^{-1} .

Для проверки соответствия расчетных значений кинетических параметров их экспериментальным численным значениям из уравнения (3) получено следующее уравнение [5]:

$$\frac{E_a}{RT_m} = \ln \frac{A}{\beta} - \ln \left(\frac{E_a}{RT_m} \frac{1}{T_m} \right) + \ln [n(1-\alpha)^{n-1}] \quad (4)$$

Полученное трансцендентное уравнение относительно T_m решено с использованием программы Maple 10.

Результаты кинетических расчетов представлены в табл. 1.

Видно, что в случае восстановления образца U_3O_8 в токе H_2/Ar при разных скоростях нагрева расчетные данные с высокой точностью согласуются с экспериментальными, а это свидетельствует об адекватности выб-

ТАБЛИЦА 1

Результаты кинетических расчетов восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком

β , К/мин	Температура максимума скорости, °С	
	Расчетная	Экспериментальная
<i>Восстановитель – H₂/Ar</i>		
5	605.0	604.0
10	655.0	656.3
15	684.0	682.2
20	707.0	707.1
25	725.0	725.6
<i>Восстановитель – NH₃/He</i>		
5	650.0	660.0
10	711.0	699.0
15	749.0	760.0
20	771.3	797.1
25	807.8	846.4

ранной кинетической модели в рассматриваемой температурной области.

Однако при восстановлении образца U_3O_8 в среде NH_3/He полученные в результате расчетов по кинетическим уравнениям первого порядка значения температур существенно расходятся с экспериментальными данными. Таким образом, полученные кинетические характеристики, по-видимому, – эффективные оценочные величины, не отражаю-

щие истинных кинетических закономерностей, которые могут быть использованы для оценочных технологических расчетов.

Образцы U_3O_8 , восстановленные водородом и аммиаком при разных скоростях нагрева, подвергли химическому анализу для определения содержания в них четырехвалентного урана, общего содержания урана и степени восстановления продукта (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, в случае использования газовой смеси H_2/Ar степень восстановления образца U_3O_8 выше по сравнению с использованием газовой смеси NH_3/He и достигает 89.33 % при скорости нагрева 5 К/мин. При этом температура максимума составила 604 °С. Однако для восстановления образца смесью H_2/Ar требуется значительно больше времени.

С увеличением скорости нагрева образца U_3O_8 в обоих случаях (восстановление водородом и аммиаком) наблюдается смещение пиковых значений температур в область более высоких значений и, как следствие, снижение степени восстановления продукта. Тем не менее при $\beta = 5$ и 10 К/мин происходит достаточно полное восстановление образца U_3O_8 . Содержание U^{4+} в нем после опытов возрастало с 32–33 до 80–90 %, благодаря чему его можно использовать для дальнейшего гидрофторирования.

ТАБЛИЦА 2

Параметры восстановления и составы продуктов восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком

β , К/мин	Массовая доля, %		$\alpha^{U^{(6+) \rightarrow U^{(4+)}}$, %	T_m , °С	τ , мин
	$U_{\text{общ}}$	U^{4+}			
<i>Восстановитель – H₂/Ar</i>					
5	86.67	81.71	89.33	604.0	58.6
10	86.0	78.50	83.97	656.3	29.1
15	85.60	70.24	70.18	682.2	21.6
20	85.40	67.50	65.60	707.1	16.3
25	85.29	65.60	62.43	725.6	12.5
<i>Восстановитель – NH₃/He</i>					
5	86.46	80.56	87.41	660.0	31.5
10	85.75	79.00	84.81	699.0	10.3
15	86.20	78.10	83.31	760.0	7.2
20	85.95	76.55	80.72	797.1	5.1
25	85.82	74.03	76.51	846.4	3.8

Выводы

По результатам проведенных исследований по восстановлению U_3O_8 водородом и аммиаком на установке с термопрограммированным нагревом можно сделать следующие выводы:

1. Процесс восстановления U_3O_8 водородом начинается при температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$, а с ростом температуры скорость восстановления U_3O_8 увеличивается;

2. Процесс восстановления U_3O_8 аммиаком протекает при более высоких температурах и поэтапно. По-видимому, сначала происходит разложение аммиака при температурах $500\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$, а затем восстановление образца U_3O_8 при температурах $630\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$;

3. С повышением скорости нагрева образцов U_3O_8 от 5 до 25 К/мин возрастают температуры, при которых достигаются максимальные скорости восстановления как водородом, так и аммиаком;

4. Энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов восстановления U_3O_8 водородом и аммиаком, рассчитанные по методикам для неизотермических процес-

сов, составляют (816 ± 6) кДж/моль, (76.77 ± 4) мин⁻¹ и (69.5 ± 14) кДж/моль, (7.02 ± 2) мин⁻¹ соответственно. При этом погрешность определения в случае восстановления водородом не превышает 7–10 %, а в случае использования аммиака она достигает 20 %;

5. Насыпная плотность и удельная поверхность конечных продуктов, полученных после восстановления образцов оксида урана, не изменяются относительно исходных значений и составляют $2.7\text{--}3.1\text{ г/см}^3$ и $0.3\text{--}0.4\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Верятин У. Д., Шишков Ю. Д., Майоров А. А. Технология урана. М.: Атомиздат, 1964. 397 с.
- 2 Софронов В. Л., Буйновский А. С., Сидоров Е. В., Матвеев А. А., Рудников А. И., Русаков И. Ю., Князев А. С., Новиков Д. В. // Изв. ТПУ. 2010. Т. 316, № 3. С. 36–38.
- 3 Amenomija Y., Cvetanovic R. J. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 67. P. 144–148.
- 4 Фиалко М. Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981. 60 с.
- 5 Григорьян Е. Г., Ниязян О. М., Харатян С. Л. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 6. С. 829–833.