

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ

О.Ю. Долматов

«___» _____ 2014 г.

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Технология ядерного топлива» для студентов V курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2014

УДК 66-967

ББК 24.126

К77

Дьяченко А.Н.

К77

Основы получения оксидов урана: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Технология ядерного топлива» для студентов V курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 12 с.

УДК 66-967

ББК 24.126

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ФТИ
«__» _____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
д-р техн. наук

А.Н. Дьяченко

Председатель учебно-методической
Комиссии

А.В. Вильнина

Рецензент

Доктор технических наук, профессор кафедры
Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ТПУ

Карелин В.А.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Крайденко Р.И., 2014

Введение

Оксиды урана – это важные промежуточные соединения, к которым предъявляются строгие требования по качеству. Они, также, являются основным товарным продуктом определяющим стоимость урана на мировых рынках. В технологии используется три оксида урана UO_2 , U_3O_8 и UO_3 .

Кроме перечисленных оксидов доказано существование UO , U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 и некоторых других. Ситуация осложняется склонностью оксидов к нестехиометричности, что приводит к гораздо большему количеству наблюдаемых оксидных форм и расхождению в определении их свойств.

Для оксидов урана была предложена общая формула U_nO_{2n+2} , которая дает: при $n = 1 - UO_4$, $n = 2 - U_2O_6 = UO_3$, $n = 3 - U_3O_8$, $n = 4 - U_4O_{10} = U_2O_5$ и т.д.

Оксиды урана имеют весьма большое значение в технологии производства ядерного горючего. В некоторых типах гетерогенных ядерных реакторов основной тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) является диоксид урана, который обладает высокой коррозионной и радиационной устойчивостью. Его огнеупорность дает возможность получать в ядерных реакторах высокие температуры и увеличивать тем самым коэффициент полезного действия. Кроме того, совместимость диоксида урана с различными материалами оболочки и его высокая плотность также с положительной стороны характеризуют этот вид ядерного горючего.

Еще большее значение оксиды урана имеют как промежуточные продукты при производстве других соединений урана и главным образом фторидов. Оксиды урана как наиболее устойчивые его соединения могут быть использованы для хранения урана и послужить промежуточным звеном между урановорудным, аффинажно-металлургическим и фторидными производствами.

В связи с указанными выше областями применения оксидов урана к ним предъявляются совершенно определенные требования. Необходимо, чтобы оксиды урана были кондиционными по содержанию примесей.

Другое важное требование, предъявляемое к оксидам урана, связано с их химическим составом, соотношением урана и кислорода, валентной формой урана. Из всех оксидов урана наиболее целесообразно применять в гетерогенных ядерных реакторах оксид урана стехиометрического состава $UO_{2,00}$, так как для него характерна наибольшая теплопроводность, наименьший рост зерна при спекании и выделение минимального количества осколочных элементов во время облучения.

Цель работы: экспериментально определить количество кислорода, содержащегося в оксиде урана, прошедшего термообработку при различных температурах.

1. Теоретическая часть

Сушка – термический процесс принудительного удаления жидкости из твёрдых, жидких веществ или их смесей с помощью испарения. Чаще всего в качестве удаляемой жидкости выступают влага или летучие органические растворители.

Существует множество вариантов классификации способов сушки в зависимости от используемого процесса. Непосредственный выбор метода зависит от физического состояния сырья, его химического состава, требуемых свойств конечного продукта и экономичности процесса.

По способу воздействия сушильного агента:

✓ Естественная сушка – сушка на открытом воздухе при естественном освещении, без влияния человека на факторы интенсифицирующие процесс (температуры продукта и сушильного агента (воздуха), давление, скорость движения сушильного агента, влажность и т. д.). Используется для сушки плодов, ягод, грибов в регионах с подходящими климатическими условиями.

✓ Искусственная сушка – производится в специальных аппаратах (сушильных установках), с принудительным изменением факторов, влияющих на интенсивность процесса (температура, давление влажность, геометрические размеры объекта сушки и т. д.).

По давлению в рабочей камере:

• Атмосферная – сушильным агентом является, как правило, атмосферный воздух с отклонением давления в сушильной камере не выше 49 МПа.

• Вакуумная – сушка производится в вакууме.

• Под избыточным давлением.

По способу подвода тепла к влажному материалу сушилки классифицируются на:

• Конвективные – тепловая энергия передается конвекцией;

• Кондуктивные (контактные) – тепловая энергия передается с помощью теплопроводности;

• Волновые:

• Терморadiационные – тепловая энергия передается с помощью термоизлучения;

• Высокочастотные – тепловая энергия преобразуется из электрической внутри высушиваемого материала;

• Акустические

• Комбинированные – передача тепла осуществляется с помощью комбинаций вышеупомянутых способов.

В зависимости от направления движения высушиваемого материала и сушильного агента:

• Прямоточные – направление движения высушиваемого материала и сушильного агента совпадает;

• Противоточные – направление движения высушиваемого материала и сушильного агента противоположное;

• Перекресточные – направление движения высушиваемого материала и перпендикулярно направлению сушильного агента.

По виду сушильного агента:

• Аппараты, использующие нагретый воздух;

• Установки, использующие дымовые или инертные газы;

• Установки, используемые смесь воздуха с дымовыми газами;

• Установки, используемые перегретый или насыщенный пар;

• Установки, использующие жидкий теплоноситель;

- Установки, использующие электрической ток.

По способу нагрева сушильного агента:

- Установки с паровыми калориферами;
- Установки с огневыми калориферами;
- Установки с топками на жидком топливе;
- Установки с топками на газовом топливе.

По кратности использования сушильного агента:

- С однократным использованием нагретого воздуха;
- С многократным использованием нагретого воздуха.

По виду объекта сушки:

- Для твердых материалов (крупных, мелких, пылевидных);
- Для жидких материалов;
- Для пастообразных продуктов.

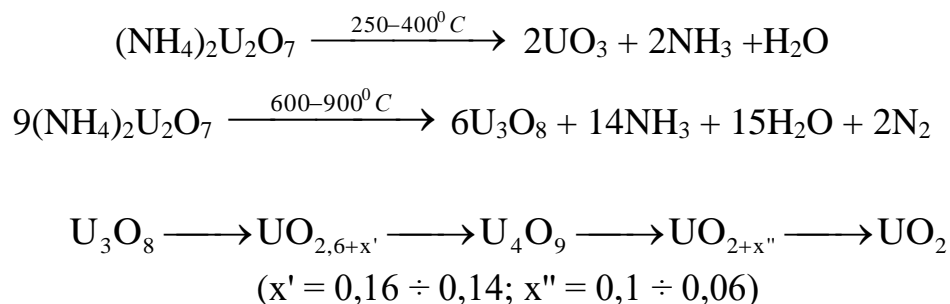
По режиму работы:

- Периодического действия;
- Непрерывного действия.

По гидродинамическому режиму: различают сушилки с неподвижным, взвешенным и перемешиваемым слоем материала.

По конструкции: камерные, шнековые, пневматические трубные, тарельчатые, роторные, барабанные, ленточные, шахтные, вихревые, кипящего слоя, аэрофонтанные, вальцовые, вибрационные, распылительные и т.д.

Особое значение для технологии урана имеют уранаты аммония, которые являются термически неустойчивыми и при прокаливании разлагаются до оксидов урана:



Важным технологическим параметром ведения процесса, является теплопотребление системы на протекание процесса.

РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ

Сопоставление прихода и расхода (полезно использованной и потерянной) теплоты в различных тепловых процессах называется тепловым балансом.

Составление теплового баланса основано на законах термодинамики.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, изучающий процессы взаимодействия веществ методами термохимии.

Основными направлениями химической термодинамики являются:

1. *Классическая химическая термодинамика*, изучающая термодинамическое равновесие.

2. *Термохимия*, изучающая тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции.

3. *Теория растворов*, моделирующую термодинамические свойства вещества исходя из представлений о молекулярном строении и данных о межмолекулярном взаимодействии.

Термохимия – раздел химической термодинамики, в задачу которой входит определение и изучение тепловых эффектов реакций, а также установление их взаимосвязей с различными физико-химическими параметрами. Ещё одной из задач термохимии является измерение теплоёмкостей веществ и установление теплот фазовых переходов.

Основными экспериментальными методами термохимии являются калориметрия, дифференциальный термический анализ, дериватография.

Важнейшей величиной в термохимии является стандартная теплота образования (стандартная энтальпия образования). Стандартной теплотой (энтальпией) образования сложного вещества называется тепловой эффект (изменение стандартной энтальпии) реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ в стандартном состоянии. Стандартная энтальпия образования простых веществ в этом случае принята равной нулю. В термохимии часто используют уравнения, в которых тепловой эффект относят к одному молю образовавшегося вещества, применяя в случае необходимости дробные коэффициенты.

В основе термохимических расчётов лежит закон Гесса.

Тепловой эффект (ΔH) химической реакции (при постоянных давлении и температуре (P и T)) не зависит от пути её протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловые эффекты прямой и обратной реакций равны по величине и противоположны по знаку.

2. Тепловой эффект химической реакции (ΔH) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ, взятых с учётом коэффициентов в уравнении реакции (то есть помноженные на них).

Закон Гесса может быть записан:

$$\Delta H^\theta = \sum (H_{f \text{ продуктов}}^\theta) - \sum (H_{f \text{ реагентов}}^\theta)$$

С помощью этого закона можно рассчитать энтальпии образования веществ, которые невозможно измерить.

Количество тепла Q , которое при нагревании поглощается веществами, а при охлаждении отдается ими, вычисляют по уравнению:

$$Q = c \cdot m(t_1 - t_2), \text{ кДж};$$

где: c – удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) – количество тепла, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 градус;

m – масса вещества, кг;

$t_1 - t_2$ – разность температур до и после нагревания (охлаждения).

Расчет тепловых потоков проводится на основании уравнения теплового баланса, которое в общем виде запишется по формуле:

$$\sum Q_{\text{прих.}} = \sum Q_{\text{расх.}},$$

где $\sum Q_{\text{прих.}}$ – количество тепла, вносимое в аппарат с исходными веществами и нагревателем, кДж/ч;

$\sum Q_{\text{расх.}}$ – количество тепла, уносимое из аппарата продуктами, идущее на нагрев аппарата и теряемое в окружающую среду, кДж/ч.

Приход тепла:

1) тепло вносимое в реактор продуктами реакции:

$$Q_{\text{вн}} = Q_A + Q_B + Q_C + \dots + Q_X;$$

$Q_A = (m_A \cdot C_{pA} \cdot t_A) / M$ и т.д., m – масса вещества, подаваемая в единицу времени, г/ч; C_p – теплоемкость вещества, Дж/(моль·К); t – температура вещества, К; M – молекулярная масса вещества, г/моль.

Расход тепла:

1) тепло затрачиваемое на нагрев шихты до заданной температуры (продуктов реакции): $\Delta Q_{\text{нагр}} = Q_{\Gamma} + Q_{\text{Д}} + Q_{\text{Е}} + \dots + Q_{\text{Z}}$; $Q_{\Gamma} = (m_{\Gamma} \cdot C_{p\Gamma} \cdot t_{\Gamma}) / M$;

2) тепло затрачиваемое на испарение вещества в час, основное вещество, испаряемое в печах – влага:

$$Q_{\text{исп.}} = g \cdot W_{\text{вл.}}, \text{ кДж/ч,}$$

g – удельная теплота парообразования, кДж/кг;

$W_{\text{вл.}}$ – количество влаги, подаваемое в аппарат за 1 час, кг/ч.

При испарении температура остается постоянной, для воды при атмосферном давлении она равна 100 °С. Подводимое тепло расходуется только на изменение агрегатного состояния.

Удельная теплота парообразования – количество тепла, необходимое для превращения 1 кг вещества при температуре кипения в пар той же температуры. Данный параметр зависит от существующего давления и имеющейся температуры кипения. Поэтому при указании численных значений удельной теплоты парообразования обязательно приводится и давление.

3) тепло, расходуемое на проведение физико-химических процессов, протекающих в реакторе,

$$\Delta Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3} + \dots + Q_{pn};$$

$$Q_p = m \cdot g, \text{ кДж/ч,}$$

m – масса вещества, подаваемая в единицу времени, кг/ч;

g – теплота, расходуемая на протекание физико-химических процессов, отнесенная к 1 кг продукта, кДж/кг. При технологических расчетах данная величина определяется экспериментально.

4) Тепло, теряемое через стенки и футеровку печи:

$$Q_{\delta} = \frac{0,001(t_{\text{н}01} - t_{\text{н}02}) F}{\sum \frac{\delta}{\lambda} \cdot 3600}, \text{ кДж/ч, где}$$

λ – теплопроводность материала, Дж/(К*м*с);

δ – толщина стенки, м;

$t_{\text{ст1}}$ – температура внутренней стенки, К;

$t_{\text{ст2}}$ – температура внешней стенки, К;

F – поверхность стенки, м^2 .

Данные потери необходимо на практике минимизировать. Зная тепло необходимое на протекание химических процессов и нагрев шихты можно определить толщину огнеупора необходимого для предотвращения потерь тепла в окружающую среду.

5) Количество тепла теряемого через открытые отверстия в единицу времени рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{эб}} = \tilde{n}_{i\delta} \cdot F \cdot \varphi \cdot z \cdot 0,001 \left[\left(\frac{\dot{Q}_i}{100} \right)^4 - \left(\frac{\dot{Q}_{i\text{эд}}}{100} \right)^4 \right], \text{ кВт};$$

$c_{\text{пр}}$ – приведенный коэффициент излучения из печной камеры в окружающее пространство,

F – площадь сечения отверстия, м^2 ,

φ – коэффициент диафрагмирования, зависит от формы отверстия и отношения высоты отверстия к толщине.

$$c_{\text{пр}} = \varepsilon \cdot c_s,$$

где c_s – коэффициент излучения черного тела = $5,67 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$;

ε – степень черноты.

z – продолжительность открытия отверстия, ч,

$T_{\text{п}}$, $T_{\text{окр}}$ – температура печного пространства и окружающей среды, К.

Диатермичная среда – излучение не поглощается в среде, а переносится от одной поверхности к другой.

б) Потери тепла с технологическими газами (углекислый газ, пары воды, воздух и др.), данный вид тепловых потерь оказывает значительное влияние при газовом обогреве печи за единицу времени:

$$Q_{\text{г}} = V_{\text{г}} \cdot c_{\text{г}} \cdot t_{\text{г}}, \text{ кДж/ч};$$

$V_{\text{г}}$ – объем газов, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$c_{\text{г}}$ – объемная теплоемкость газа при данной температуре, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$;

$t_{\text{г}}$ – температура, при которой газы покидают печь, К.

Объемная теплоемкость газа складывается из теплоемкостей газов компонентов смеси:

$c_{\text{г}} = \sum g_i \cdot c_i$, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; где g_i – доля компонента в смеси (объем смеси принимается за 1), c_i – объемная теплоемкость компонента при данной температуре, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$.

Тепло затраченное на нагрев вспомогательных устройств и аккумулированное кладкой, конструкционными материалами и вспомогательными устройствами незначительны для печей непрерывного цикла работы, но существенны для печей периодического действия и зависят от времени цикла обжига:

7) Расход тепла на нагрев вспомогательных устройств в час:

$$Q_{\text{в}} = m_{\text{в}}(c_{\text{к}}t_{\text{к}} - c_{\text{н}}t_{\text{н}})/(3600 \cdot M), \text{ кДж/ч};$$

$m_{\text{в}}$ – масса кладки, кг;

c – теплоемкость материала вспомогательного устройства при конечной ($t_{\text{к}}$) и начальной ($t_{\text{н}}$) температурах, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

M – молекулярная масса вещества, г/моль.

8) Потери тепла, аккумулированные кладкой, конструкционными материалами и вспомогательными устройствами в час:

$$Q_{\text{кл.}} = \frac{\sum m_{\text{ээ}}(\varphi_{\text{е}} - \varphi_{\text{н}})}{3600}, \text{ кДж/ч};$$

$m_{\text{кл}}$ – масса кладки, кг;

$\varphi_{\text{к}}$, $\varphi_{\text{н}}$ – конечное и начальное теплосодержание слоя кладки, кДж/кг;

$$\varphi = \frac{\tilde{n}_{\delta} \cdot t}{M}.$$

9) Для расплавления (сжижения) твердого вещества его необходимо нагреть до температуры расплавления и затем подвести теплоту плавления $Q_{\text{пл}}$:

$$Q_{\text{пл}} = q \cdot m, \text{ кДж/ч};$$

q – удельная теплота плавления, кДж/кг;

m – масса расплавляемого вещества подаваемого в аппарат за 1 час, кг/ч.

При расплавлении температура остается постоянной – например, у воды при атмосферном давлении она составляет 0 °С. Подводимое тепло расходуется только на изменение агрегатного состояния. Удельная теплота плавления q есть количество тепла, необходимое для превращения 1 кг твердого вещества в жидкость той же температуры. Параметр определяется для каждого конкретного вещества. Зависит только от высокого давления.

10) Потери тепла через стенку трубы за 1 час:

$$Q_{\text{тр}} = \frac{0.001 \cdot \lambda}{s \cdot 3600} \cdot 2\pi \cdot r \cdot l \cdot (t_{\text{ст1}} - t_{\text{ст2}}), \text{ кДж / ч};$$

λ – теплопроводность материала, $\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{К} \cdot \text{с}}$;

s – толщина стенки, м;

r – средний радиус трубы, м;

l – длина трубы, м;

$t_{\text{ст1}}$ – температура внутренней стенки, К;

$t_{\text{ст2}}$ – температура внешней стенки, К.

Разница между расходуемым и входящим теплом необходимо компенсировать за счет внешнего источника тепла. Тепло можно получать сжиганием твердого (уголь), жидкого (мазут) или газообразного (природный газ) топлива или используя электрический ток.

2. Ход работы

1. Получить 100 мл 20 % раствора нитрата уранила.

2. Обработать 25 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 20 % до рН 6.

3. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в тигель №1.

4. Прокалить тигель 1 при температуре 400 °С в течении 1 часа.
- 5.1. Остаток после прокалики взвешивается и проводится расчет содержания кислорода в оксиде урана.
- 5.2. Объемным методом определить количество четырехвалентного урана в полученном образце.
6. Обработать 25 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 20 % до рН 6.
7. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в тигель №2.
8. Прокалить тигель 1 при температуре 700 °С в течении 1 часа.
- 9.1. Остаток после прокалики взвешивается и проводится расчет содержания кислорода в оксиде урана.
- 9.2. Объемным методом определить количество четырехвалентного урана в полученном образце.
10. Обработать 25 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 20 % до рН 6.
11. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в тигель №3.
12. Прокалить тигель 1 при температуре 1100 °С в течении 1 часа.
- 13.1. Остаток после прокалики взвешивается и проводится расчет содержания кислорода в оксиде урана.
- 13.2. Объемным методом определить количество четырехвалентного урана в полученном образце.
14. Обработать 25 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 20 % до рН 6.
15. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в тигель №4.
16. Провести термогравиметрический анализ и методом дифференциальную сканирующую калориметрию полученного осадка на ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 со скоростью нагрева 20 °/минуту в токе атмосферного воздуха до 1200 °С и описать процесс разложения диураната аммония.

Вопросы

1. Процессы сушки в технологии ядерного топлива.
2. Аппаратурное оформление процессов сушки.
3. Факторы, влияющие на размер продукта.
4. Факторы, влияющие на скорость сушки.
5. Основы определения размера частиц на приборе SDT Q600.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н. Введение в химическую технологию ядерного топлива. – Томск: Изд. ТПУ. 2010. – 167 с.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Издат. Дом «Руда и металлы». 2006. – С. 12 – 37.
3. У. Уэтландт. Термические методы анализа. Перевод с английского под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: Мир. 1978. – 528 с.
4. Э. Игнатович. Химическая техника. Процессы и аппараты. – М.: Техносфера. 2007. – 656 с.

Учебное издание

ДЬЯЧЕНКО Александр Николаевич
КРАЙДЕНКО Роман Иванович

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Технология ядерного топлива» для студентов V курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»


Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Херох. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ _____. Тираж _____ экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru