



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107134299 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201710316214.3

G21C 3/42(2006.01)

(22)申请日 2017.05.08

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107134299 A

US 3171715 A, 1965.03.02, 全文.

US 3518328 A, 1970.06.30, 全文.

US 4261935 A, 1981.04.14, 全文.

CN 1062126 A, 1992.06.24, 全文.

CN 1937097 A, 2007.03.28, 全文.

(43)申请公布日 2017.09.05

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

James L et al.Sol-gel process for preparing spheroidal of dicarbides of thorium and thorium-uranium mixtures.《In & EC Process Design And Development》.1965,第4卷(第2期),

严超等.溶胶凝胶法制备ThO2核芯微球的工艺研究.《中国核科学技术进展报告(第四卷)》.2015,

(72)发明人 严超 黄鹤 曹长青 林俊

朱智勇

审查员 周桂芳

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 邓琪 宋丽荣

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(51)Int.Cl.

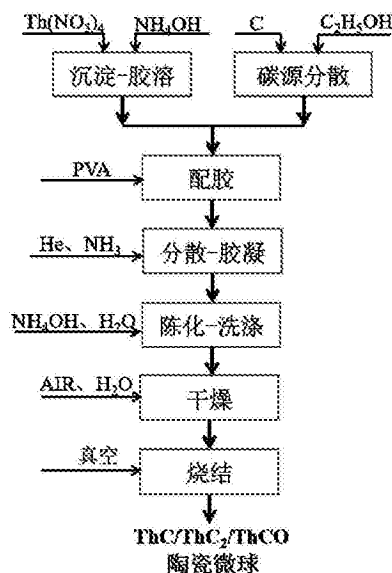
G21C 3/62(2006.01)

(54)发明名称

一种钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法,包括将硝酸钍溶液滴加到氨水中形成水解溶液,在水解溶液搅拌的情况下加入聚乙烯醇,形成溶胶;利用与水互溶的有机试剂分散碳粉,形成预分散的碳粉;将溶胶加入预分散的碳粉中,形成含碳胶体溶液;将含碳胶体溶液分散成液滴后依次通过氨气区、氨气区、氨水区,形成凝胶颗粒;将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化,用去离子水洗涤,将洗涤后的凝胶颗粒放于干燥炉中,控制湿度升温干燥,形成干燥后的凝胶颗粒;以及将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中,在真空条件下升温烧结得到陶瓷微球。本发明的制备方法通过简单的工艺制备钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球。



1. 一种钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,将硝酸钍溶液滴加到氨水中形成水解溶液,在水解溶液搅拌的情况下加入聚乙烯醇,形成溶胶;利用与水互溶的有机试剂分散碳粉,形成预分散的碳粉;将溶胶加入预分散的碳粉中,形成含碳胶体溶液;

S2,将含碳胶体溶液分散成液滴后依次通过氨气区、氨气区、氨水区,形成凝胶颗粒;

S3,将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化,用去离子水洗涤,将洗涤后的凝胶颗粒放于干燥炉中,控制湿度升温干燥,形成干燥后的凝胶颗粒;以及

S4,将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中,在真空条件下升温烧结得到陶瓷微球。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S1具体为:将 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成硝酸钍溶液,升温,将硝酸钍溶液滴加到氨水中形成水解溶液,水解溶液冷却后在搅拌情况下加入聚乙烯醇,形成溶胶;在碳粉中加入与水互溶的有机试剂搅拌或超声,形成预分散的碳粉;将溶胶加入预分散的碳粉,充分搅拌均匀后静置,消除气泡,形成含碳胶体溶液。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,硝酸钍溶液的浓度为 $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/L}$,硝酸钍溶液在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下滴加到氨水中水解形成水解溶液,形成的水解溶液的pH为 $3.0 \sim 4.0$ 时达到水解终点。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,与水互溶的有机试剂为乙醇、甲醇或四氢糠醇。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,碳粉的粒径小于 $20 \mu\text{m}$,与水互溶的有机试剂在室温下分散碳粉,碳粉与有机试剂的用量在 $1\text{g}/3\text{mL} \sim 1\text{g}/5\text{mL}$ 之间。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 时的搅拌情况下加入 $80 \sim 120\text{g/L}$ 的聚乙烯醇溶液,形成溶胶,其中,聚乙烯醇溶液的体积 V_{pva} 与水解溶液的体积 V_{sol} 之间的比值为 $10\% \sim 20\%$, 25°C 的溶胶粘度为 $15 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S3具体为:将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化,用去离子水洗涤,将洗涤后的凝胶颗粒放于干燥炉中,控制湿度在 $60\% \sim 90\%$,升温至 120°C 除去自由水,升温至 200°C 除去结晶水,形成干燥后的凝胶颗粒。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,凝胶颗粒置于 $10 \sim 15 \text{ mol/L}$ 的浓氨水中陈化 $8 \sim 12\text{h}$,用小于 60°C 的去离子水 批次洗涤,首先测量洗涤液的 NO_3^- 小于 10mg/L ,再测量洗涤液电导率小于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 时达到洗涤终点。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,将洗涤后的凝胶颗粒放置于干燥炉中,升温速率为 $3 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温程序如下: 120°C 保温 1h , 200°C 保温 $2 \sim 3\text{h}$ 。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S4具体为:将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中,升温至 $1650 \sim 2000^\circ\text{C}$ 烧结,降温,得到陶瓷微球。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,烧结真空度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$,升温程序为:室温 $\sim 600^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 1h ;然后从 600°C 起,升温至 $1650 \sim 2000^\circ\text{C}$ 之间的任意温度, $10^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 $0.5 \sim 5\text{h}$ 。

一种钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及核燃料的制备,更具体地涉及一种钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法。

背景技术

[0002] 随着核能的发展,铀资源短缺的问题日益突出。另一方面,由于钍资源储量丰富,中子吸收截面较大,因此,钍资源的利用是一种潜在的解决核能可持续发展的方案。国际上对于钍资源的利用展开了大量的研究。

[0003] 由于氧化物具有稳定性高、熔点高等优点,因此目前以三结构同向性型(Tri-structural isotropic TRISO)包覆燃料颗粒为基础的球形燃料元件都采用氧化物作为燃料核芯。但是,在裂变过程中,氧化物过剩的氧原子易在高温下与热解碳反应生成CO或CO₂,这些气体将会增加对TRISO颗粒包覆层的压力,从而降低TRISO颗粒的安全性。另一方面,碳化物或碳氧化物具有重金属密度高、热导率高、中子性能好、耐高温等优点,因而可以有效避免上述情况发生,提高反应堆运行的安全性。

[0004] 在60年代美国橡树岭曾采用脱水法制备出碳化钍微球,此法胶凝时间较长,目前已经很少采用。同时支撑沉淀流程(SNAM流程)对碳化物微球进行了一定的研究,但主要涉及碳化铀(UC)的制备,它采用超声将炭黑分散于溶胶中,不利于流程的连贯及操作便捷。文献HIGH TEMPERATURE GAS COOLED REACTOR FUELS AND MATERIALS(IAEA-TECDOC-1645, 2010)采用内胶凝法制备了碳氧化铀(UO)凝胶颗粒,但是这种方法具有内胶凝法的弊端,需要低温冷却而且洗涤困难。瑞士K.Bischoff等人研究了铀-钚(U-Pu)碳化物中碳的分散要求:颗粒大小约300Å,比表面积约100m²/g,pH值在3~5之间,要求较为苛刻。

[0005] 总之,已知的方法均无法通过简单的工艺制备钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球。

发明内容

[0006] 为了解决上述现有技术存在的无法简单地制备碳化钍的问题,本发明旨在提供一种钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法。

[0007] 本发明所述的钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法,包括以下步骤:S1,将硝酸钍溶液滴加到氨水中形成水解溶液,在水解溶液搅拌的情况下加入聚乙烯醇,形成溶胶;利用与水互溶的有机试剂分散碳粉,形成预分散的碳粉;将溶胶加入预分散的碳粉中,形成含碳胶体溶液;S2,将含碳胶体溶液分散成液滴后依次通过氨气区、氨气区、氨水区,形成凝胶颗粒;S3,将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化,用去离子水洗涤,将洗涤后的凝胶颗粒放于干燥炉中,控制湿度升温干燥,形成干燥后的凝胶颗粒;S4,将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中,在真空条件下升温烧结得到陶瓷微球。

[0008] 其中,该陶瓷微球包括钍基碳化物(ThC、ThC₂)和钍基碳氧化物(ThCO)。特别地,钍与碳的摩尔比为1/3时得到ThC,钍与碳的摩尔比在1/4~1/4.1之间时得到ThC₂,钍与碳的

摩尔比为1/2时得到 ThCO 。该陶瓷微球为直径为 $300\mu\text{m}\sim 1.0\text{mm}$ 燃料微球。该钍基碳化物和/或钍基碳氧化物被称为 $\text{ThC}_x\text{O}_{2-x}$ ，其中 x 在 $0\sim 2$ 的范围内可控。

[0009] 所述步骤S1具体为：将 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成硝酸钍溶液，升温，将硝酸钍溶液滴加到氨水中形成水解溶液，水解溶液冷却后在搅拌情况下加入聚乙烯醇，形成溶胶；在碳粉中加入与水互溶的有机试剂搅拌或超声，形成预分散的碳粉；将溶胶加入预分散的碳粉，充分搅拌均匀后静置，消除气泡，形成含碳胶体溶液。

[0010] 其中，硝酸钍溶液的浓度为 $1.0\sim 2.0\text{mol/L}$ ，硝酸钍溶液在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下滴加到氨水中水解形成水解溶液，形成的水解溶液的 pH 为 $3.0\sim 4.0$ 时达到水解终点。

[0011] 其中，与水互溶的有机试剂为乙醇、甲醇或四氢糠醇。

[0012] 其中，碳粉的粒径小于 $20\mu\text{m}$ ，与水互溶的有机试剂在室温下分散碳粉，碳粉与有机试剂的用量在 $1\text{g}/3\text{mL}\sim 1\text{g}/5\text{mL}$ 之间。

[0013] 其中，在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 时的搅拌情况下加入 $80\sim 120\text{g/L}$ 的聚乙烯醇溶液，形成溶胶，其中，聚乙烯醇溶液的体积 V_{pva} 与水解溶液的体积 V_{so1} 之间的比值为 $10\%\sim 20\%$ ， 25°C 的溶胶粘度为 $15\sim 30\text{mPa}\cdot\text{S}$ 。

[0014] 所述步骤S3具体为：将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化，用去离子水洗涤，将洗涤后的凝胶颗粒放于干燥炉中，控制湿度在 $60\%\sim 90\%$ ，升温至 120°C 除去自由水，升温至 200°C 除去结晶水，形成干燥后的凝胶颗粒。

[0015] 其中，凝胶颗粒置于 $10\sim 15\text{mol/L}$ 的浓氨水中陈化 $8\sim 12\text{h}$ ，用小于 60°C 的去离子批次洗涤，首先测量洗涤液的 NO_3^- 小于 10mg/L ，再测量洗涤液电导率小于 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 时达到洗涤终点。

[0016] 其中，将洗涤后的凝胶颗粒放置于干燥炉中，升温速率为 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温程序如下： 120°C 保温 1h ， 200°C 保温 $2\sim 3\text{h}$ 。

[0017] 所述步骤S4具体为：将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中，升温至 $1650\sim 2000^\circ\text{C}$ 烧结，降温，得到陶瓷微球。

[0018] 其中，烧结真空度小于 $1 \times 10^{-3}\text{mbar}$ ，升温程序为：室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ ， $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，保温 1h ； $600\sim 1650/2000^\circ\text{C}$ ， $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，保温 $0.5\sim 5\text{h}$ 。

[0019] 本发明的制备方法通过在硝酸钍溶液中逐步添加氨水或氨气反应生成胶体，将碳粉用有机试剂预分散后添加至胶体中，通过聚乙烯醇调节粘度，然后通过分散、陈化、洗涤、干燥和烧结步骤，得到钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球。该制备方法采用外胶凝工艺，对设备要求简单，添加剂较少。其中，反应速率可以通过温度进行控制， pH 判断控制水解反应终点，粘度控制聚乙烯醇加入量，有效地改善了胶体胶凝成球性能。采用有机试剂预分散碳粉，再将其加入至溶胶中分散，保证了碳粉在凝胶球中的均匀性，降低了碳热反应过程中局部应力过大的问题，降低了陶瓷微球的破裂率。也使得 $\text{ThC}_x\text{O}_{2-x}$ （其中 x 在 $0\sim 2$ 可控）中 C 、 O 元素分布均匀。采用去离子水洗涤避免了氨水或有机物的使用，减少了废液量，降低了成本。在 120°C 保温除去自由水，在 200°C 保温除去结晶水，降低了凝胶球的破裂率。增加湿度控制，有利于凝胶球的均匀干燥及水分的缓慢挥发，使得凝胶颗粒基本无破裂。陶瓷微球产品表面光滑，球形度好，元素分布均匀，密度大于 $95\%\text{TD}$ ，具有较高的机械强度及力学性能。

附图说明

[0020] 图1是根据本发明的钍基碳化物和/或钍基碳氧化物的陶瓷微球的制备方法的流程图示意图;

[0021] 图2是不同方法分散碳粉的结果对比图。图a、b为碳粉直接分散后的干燥凝胶球SEM图;图c、d为采用乙醇预分散后的干燥凝胶球SEM图;可以发现,直接分散的小球内部有大量团聚的石墨粉块,而采用无水乙醇预分散的小球无明显的团聚石墨粉。说明无水乙醇的使用可以明显提高石墨粉在钍溶胶中分散的均匀性,并缩短了石墨粉分散所需时间。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图,给出本发明的较佳实施例,并予以详细描述。

[0023] 实施例1:

[0024] S1,含碳胶体制备:称70.5g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成1.2mol/L的硝酸钍溶液100mL,升温至60℃,以1mL/min的速率滴加15mol/L的氨水至溶液pH为3.4,形成水解溶液;该水解溶液冷却后在搅拌情况下加入100g/L的聚乙烯醇(PVA) 20mL,形成溶胶。称取4.8g粒径为7~11 μm 的碳粉,加入20mL无水乙醇搅拌均匀,形成预分散的碳粉。将溶胶缓慢加入用乙醇预分散好的碳粉中,充分搅拌均匀后静置,消除气泡,形成含碳胶体溶液。

[0025] S2,凝胶颗粒分散:将含碳胶体溶液分散成液滴后依次通过氩气区、氨气区、氨水区,形成凝胶颗粒。

[0026] S3,陈化洗涤干燥:将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化一夜,常温下采用去离子水洗涤8次,去离子水浸泡30min后测量洗涤液电导率为14 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。将洗涤后的凝胶颗粒平铺,放于干燥炉中,控制湿度在80%,升温速率为3℃/min至120℃保温1h,200℃保温3h,自然降温,形成干燥后的凝胶颗粒。

[0027] S4,烧结:将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中,设置为高真空,真空度小于 $1 \times 10^{-3}\text{mbar}$ 。升温程序设置为室温~600℃,5℃/min,600℃保温0.5h,600℃~1500℃,20℃/min,1500℃~1950℃,10℃/min,1950℃保温0.5h。降温程序设置为1950℃~1500℃,5℃/min,1500℃~室温,自然降温。获得金黄色 ThC_2 陶瓷微球,密度为97.9%TD。

[0028] 实施例2:

[0029] S1,含碳胶体制备:称60g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成1.0mol/L的硝酸钍溶液100mL,升温至80℃,以1.5mL/min的速率滴加15mol/L的氨水至溶液pH为3.86,形成水解溶液;该水解溶液冷却后在搅拌情况下加入100g/L的PVA25mL,形成溶胶。称取2.4g粒径为纳米尺寸的碳粉,加入10mL无水乙醇搅拌均匀,形成预分散的碳粉。将溶胶缓慢加入用乙醇预分散好的碳粉中,充分搅拌均匀后静置,消除气泡,形成含碳胶体溶液。

[0030] S2,凝胶颗粒分散:将含碳胶体溶液分散成液滴后依次通过氩气区、氨气区、氨水区,形成凝胶颗粒。

[0031] S3,陈化洗涤干燥:将凝胶颗粒置于浓氨水中陈化10h,采用去离子水在50℃洗涤6次,浸泡10min后测量电导率为8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。将洗涤后的凝胶颗粒平铺在刚玉坩埚内,放于干燥炉中,控制湿度在60%,升温速率为3℃/min至120℃保温1h,180℃保温0.5h,200℃保温3h,自然降温,形成干燥后的凝胶颗粒。

[0032] S4,烧结:将干燥后的凝胶颗粒放置于烧结炉中,设置为高真空,真空度小于 $1 \times$

10^{-3} mbar。升温程序设置为室温 $\sim 600^{\circ}\text{C}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 600°C 保温0.5h, $600^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 1650°C 保温5h。降温程序设置为 $1650^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1500^{\circ}\text{C}\sim$ 室温, 自然降温。获得黄黑色ThCO陶瓷微球, 密度为96.4%TD。

[0033] 以上所述的, 仅为本发明的较佳实施例, 并非用以限定本发明的范围, 本发明的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本发明申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰, 皆落入本发明专利的权利要求保护范围。本发明未详尽描述的均为常规技术内容。

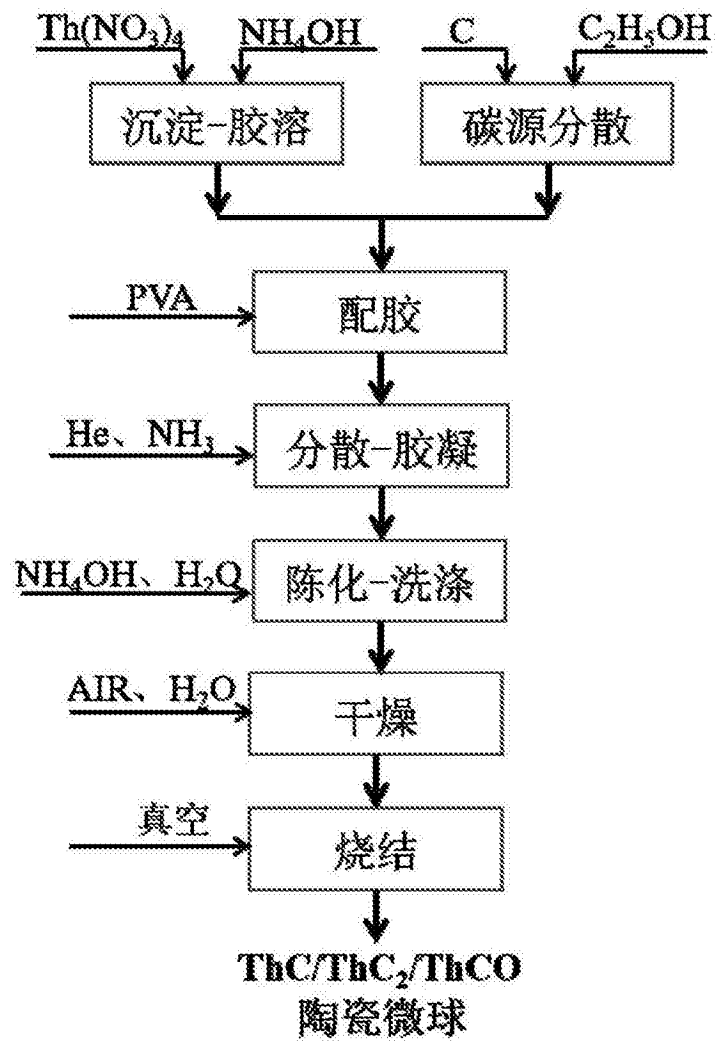


图1

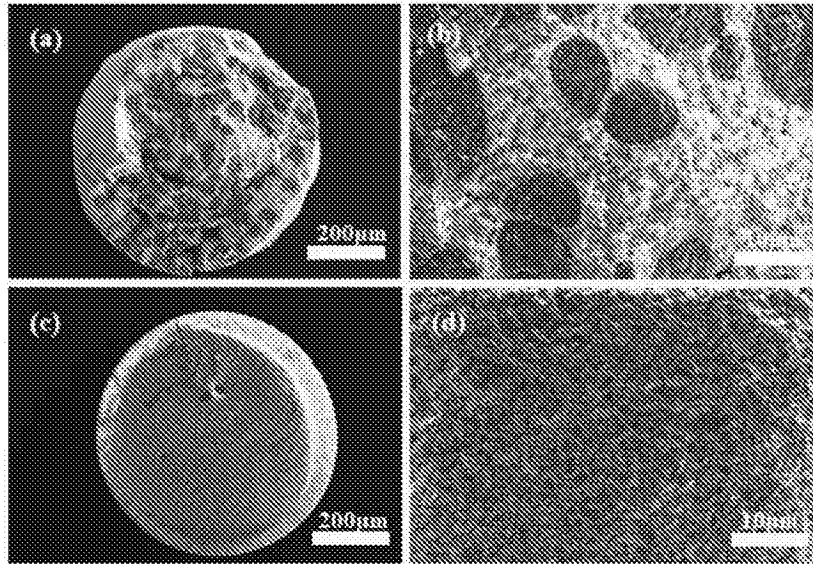


图2