

以 UF_6 水解液为原料制备 AUC 粉末

许奎, 刘锦洪, 胡柏贵, 崔川江

(中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要:以 UF_6 水解液为原料, 采用 AUC 工艺流程制备 AUC 粉末。研究了以 UF_6 水解液为原料制备 AUC 粉末的主要控制参数, 讨论了氟体系制备的 AUC 粉末与硝酸体系制备的粉末性能间的各种差异。实验结果表明: 以 UF_6 水解液为原料制备 AUC 粉末时, $n(NH_3)/n(U)$ 控制在 26~30 之间, 沉淀时间控制在 3~4 h 较为适宜; 按此工艺生产的 AUC 粉末粒度约为 30 μm , 松装密度为 1.2~1.4 g/cm^3 , 组成恒定且质量稳定, 重现性好; 经分解还原得到的 UO_2 粉末性能稳定, 烧结活性高, 烧结密度大于 97% T. D. (理论密度)。

关键词: AUC; UO_2 粉末; 气-液反应; 沉淀

中图分类号: TL211.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)05-0637-04

Preparation of AUC by Hydrolysis Product of UF_6

XU Kui, LIU Jin-hong, HU Bai-gui, CUI Chuan-jiang

(National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials,
Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The preparation process of AUC by the hydrolysis product of UF_6 was described. The equipment and the basic theory of AUC preparation were introduced. The difference between nitric acid system and fluorine system was discussed. The experiment results show that controlling the precipitation time in 3-4 h and the NH_3/U ratio in 26-30 are feasible. By this process, the granularity of AUC powder is about 30 μm , the bulk density is about 1.3 g/cm^3 , and the capability of UO_2 powder which produced by AUC is excellent. The sinter density is above 97% T. D.

Key words: AUC; UO_2 powder; gas-liquid reaction; precipitation

AUC 流程制备陶瓷级 UO_2 粉末在 20 世纪 50 年代由美国开创, 但由于研究工作不够仔细, 误认为该工艺不能制备出陶瓷级 UO_2 而被中途放弃。西德 NUKEM 公司在坚持进行了大量研究工作后, 成功地将此工艺在 20 世纪 60 年代末应用于工业生产^[1-2]。中国核动力研

究设计院核燃料元件与材料研究所在 20 世纪 70 至 80 年代对以 $UO_2(NO_3)_2$ 为原料的 AUC 流程工艺及设备进行了大量的实验研究, 在德国 NUKEM 公司三气通(UF_6 、 NH_3 、 CO_2 三种气体同时通入 H_2O 中的沉淀工艺)的基础上, 提出了以 $UO_2(NO_3)_2$ 为原料进行 AUC 沉淀

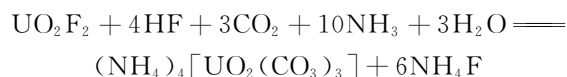
的两气通工艺,并对沉淀装置进行了改进,研制出了气提环流搅拌沉淀反应器;20世纪90年代初,对以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 为原料的 AUC 工艺进行了生产规模的中试,得到了一套较为稳定的生产工艺参数。

与硝酸体系相比较,以 UF_6 水解液为原料制备 AUC 粉末时,原料 UF_6 水解液与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液存在着较大差异,如 UF_6 水解液对不锈钢等金属材料有较强的腐蚀性,其中有 4 倍于铀浓度的游离 HF ,而 F^- 和 NO_3^- 与 UO_2^{2+} 的络合稳定常数则分别为 6.3×10^{11} 和 $0.24^{[3]}$ 。这些差异不仅要求对沉淀设备进行防腐处理,还将引起沉淀反应参数的改变,如沉淀剂加入量、反应时间、反应温度、氟含量的控制等。因此,本工作主要针对制备 AUC 粉末原料上的差异,从设备及工艺两方面进行实验研究,以期获得一套适合以 UF_6 水解液为原料制备 AUC 粉末的生产工艺参数。

1 实验

1.1 基本原理

用 NH_3 和 CO_2 气作沉淀剂从 UF_6 水解液中沉淀 AUC 的反应如下^[3]:



在整个沉淀工艺过程中包括气-液、液-液、液-固 3 种类型的反应,前 2 种反应决定中间络合物的形成与性质,后 1 种反应是 AUC 析出的最终过程。由于溶液中同时存在 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 F^- 等阴离子,实际上反应还要复杂得多,过程中形成一系列的中间络合物,如 $(\text{NH}_4)_6[(\text{UO}_2)_2\text{F}_n(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6[(\text{UO}_2)_2\text{F}_n(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]$ 、 $\text{NH}_4[(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_n]$ 等^[4]。随沉淀剂 NH_3 和 CO_2 气体的不断加入,体系的 pH 值缓慢上升,当 pH 值达到 8~9 时,体系处于 pH 值缓冲状态,最终这些中间络合物完全转化为 AUC 晶体。

1.2 实验方法

两气通 AUC 沉淀工艺的关键设备——气

提环流搅拌反应器,是一种新型高效反应器,它利用反应气体的喷射动能和提升管与循环管内浆体的密度差推动浆体循环而达到搅拌的目的,使生成的 AUC 产品具备流动性好、颗粒完整、还原压烧性能好等特点。试验过程中,先将一定体积的 UF_6 水解液一次性加入反应器中,加热到设定温度后,按一定流量加入 NH_3 和 CO_2 气体进行反应,老化 30 min,最后进行过滤和洗涤。

2 实验结果及讨论

2.1 沉淀剂的加入量

从 AUC 沉淀反应的方程式看,在以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 为原料的体系中,生成每摩尔 AUC 消耗 6 mol NH_3 ;以 UF_6 水解液为原料的体系中,生成每摩尔 AUC 消耗 10 mol NH_3 。但由于 AUC 在水中的溶解度很大,必须加入过量的沉淀剂使铀转化完全,以降低母液中铀含量。实际上,在以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 为原料的体系中, $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 控制在 14~18,而以 UF_6 水解液为原料的体系中,由于 F^- 与 UO_2^{2+} 的络合稳定常数远大于 NO_3^- ,生成的中间产物难以转化为 AUC, $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 较硝酸体系要高出更多。图 1 是氟体系沉淀过程中,体系中母液铀浓度随 $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 变化的关系曲线。从曲线可看出, $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 大于 20 后母液铀浓度的变化已很小。为降低产品 AUC 中的氟含量, $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 控制在 26~28 较为适宜。

2.2 氟含量的控制

以 UF_6 水解液为原料与硝酸体系最大的

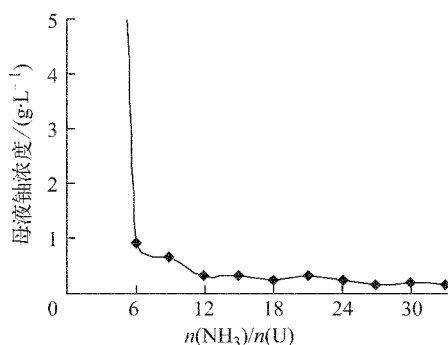


图 1 母液铀浓度随 $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 的变化
Fig. 1 Variation of uranium concentration in mother liquid with $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$

不同在于, F⁻ 和 NO₃⁻ 与 UO₂²⁺ 的络合稳定常数分别为 6.3×10^{11} 和 0.24。这一差异造成工艺过程中生成的中间产物有所不同,前者为 (NH₄)₃ UO₂ F₅ (AUF), 后者生成 ADU^[5]; 与 ADU 相比, AUF 更难以转化为 AUC, 因此, 产品中氟含量的高低与反应时间和沉淀剂的加入量密切相关。图2是AUC沉淀过程中不同时

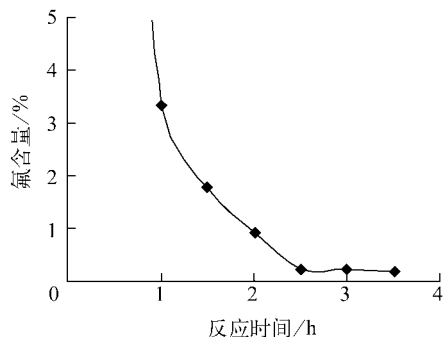


图2 AUC 中氟含量随反应时间的变化
Fig. 2 Variation of fluorine content in AUC with reaction time

间段所采集 AUC 样中的氟含量的变化。反应 2.5 h 后, 氟含量的变化已很小, 表明 AUF 转化达到平衡。表 1 所列为同一批 AUC 不同洗涤条件下的氟含量, 经 1 次 (NH₄)₂ CO₃ 溶液和 1 次无水乙醇洗涤后氟含量与两次洗涤差异很小, 由此可看出, 经 1 次 (NH₄)₂ CO₃ 溶液和 1 次无水乙醇洗涤便能较为完全地去除 AUC 粉末表面吸附的氟, 产品 AUC 中的氟主要为 AUC 晶格内未转化完全的 AUF 中所含的氟。

表 1 不同洗涤条件下 AUC 中的氟含量

Table 1 Fluorine content in AUC at different washing conditions	氟含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
未洗涤	5 500
1 次碳酸铵溶液洗涤	1 200
1 次无水乙醇洗涤	1 000
2 次碳酸铵溶液洗涤	1 300
2 次无水乙醇洗涤	1 300

2.3 AUC 粉末性能

2.3.1 AUC 颗粒尺寸分布 从 AUC 粉末等效颗粒直径分布曲线(图 3)可看出, 氟体系与硝酸体系相比, 同样平均粒度的 AUC 粉末, 氟体系粉末等效颗粒直径分布范围较宽, 且小颗粒占的累积分数较大; 从 AUC 粉末显微相片(图 4)也可看出, 硝酸体系粉末晶形较完整, 尺寸均匀, 氟体系粉末晶形不完整, 尺寸大小不均匀。这可能与氟体系中 F⁻ 的极性较强, 与 UO₂²⁺ 络合稳定常数较大, AUC 晶体形成过程中要克服的势能较大有关。

2.3.2 AUC 粉末松装密度 氟体系与硝酸体系 AUC 粉末松装密度列于表 2。由表 2 可看出, 在沉淀的料液浓度、反应温度、通气速度等影响 AUC 粉末松装密度较大的参数一致的情况下, 氟体系 AUC 粉末的松装密度比硝酸体系的高 20%~30%。这与氟体系 AUC 粉末的粒度尺寸分布范围较宽相一致。因为颗粒粒度宽范围的配比增加了粉末的填充效果, 从而提高了 AUC 粉末的松装密度。

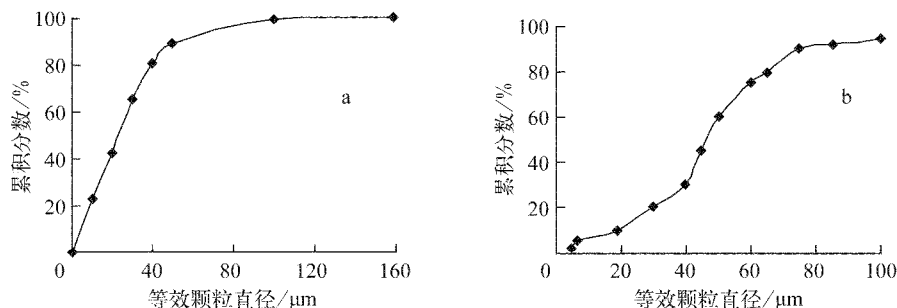


图 3 氟体系(a)和硝酸体系(b)AUC 颗粒粒度分布

Fig. 3 Granularity distributions of AUC for fluorine system (a) and nitric acid system (b)

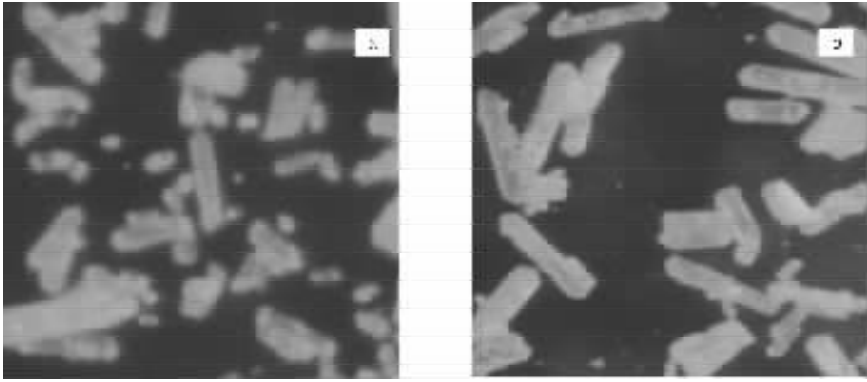


图4 氟体系(a)和硝酸体系(b)AUC粉末显微相片

Fig.4 Micrography of AUC powder for fluorine system (a) and nitric acid system (b)

表2 氟体系与硝酸体系 AUC 粉末松装密度

Table 2 Bulk density of AUC from nitric acid and fluorine system

体系	批号	松装密度/ (g · cm ⁻³)	体系	批号	松装密度/ (g · cm ⁻³)
硝酸体系	C-01	1.01	氟体系	D001	1.26
	C-02	1.01		D002	1.29
	C-03	0.96		D003	1.35
	C-04	1.00		D004	1.21
	C-05	1.05		D005	1.33
	C-06	0.95		D006	1.34
	C-07	1.05		D007	1.29

2.3.3 AUC 粉末的分解还原性能 与硝酸体系的 AUC 粉末相比,氟体系的 AUC 粉末在分解还原制度上除了增加脱氟工艺外,在其它工艺参数上也需进行较大的改变(表 3)。这样,得到的 UO₂ 粉末虽在烧结芯块密度上高于硝酸体系的 2%~3%,但 UO₂ 粉末的成型性能普遍不及硝酸体系的 UO₂ 粉末。

3 结论

1) 氟体系与硝酸体系相比,在沉淀工艺参

表3 氟体系与硝酸体系 AUC 粉末性能

Table 3 Capability of nitric acid and fluorine system AUC

体系	分解 温度/℃	还原 温度/℃	还原脱氟 时间/min	还原 时间/min	稳定化 温度/℃	UO ₂ 烧结 密度/ %	UO ₂ 成型 性能
氟体系	450~500	600~650	120~150		50~60	≥97	一般
硝酸体系	300~400	700±20		50~60	40	94~96	好

注:UO₂ 烧结密度以理论密度(T. D.)为准计

数上要进行改变, $n(\text{NH}_3)/n(\text{U})$ 控制在 26~30 之间、沉淀时间控制在 3~4 h 较为适宜。

2) 按此工艺生产的 AUC 粉末粒度约为 30 μm,松装密度为 1.2~1.4 g/cm³,组成恒定且质量稳定,重现性好;经分解还原得到的 UO₂ 粉末性能稳定,烧结活性高,烧结密度大于理论密度(T. D.)的 97%。

参考文献:

[1] PAN Y M, MA C B, HSU N N. The conversion of UO₂ via ammonium uranyl carbonate[J]. Nucl Mater, 1981, 99:135-138.

[2] PLÖGER F, VIETZKE H. A process for the production of ammonium uranyl carbonate[J]. Chem Ing Technol, 1965, 37: 692.

[3] LEE M C, WU C J. Conversion of UF₆ to UO₂: A quasi-optimization of the ammonium uranyl carbonate process[J]. Nucl Mater, 1991, 185: 190-201.

[4] CHOU K S, LIN D Y. Precipitation study of ammonium uranyl carbonate from UO₂F₂ solutions[J]. Nucl Mater, 1989, 165: 171-178.

[5] ASSMANN H, BECKER M. Technology of UO₂ fuel fabrication by the AUC powder process [J]. Trans Am Nucl Soc, 1979, 31: 147-148.