

核化—1021

排出气体中 六氟化铀的回收

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会
文 献 編 輯 室 編 輯

內 容 簡 介

敘述了中間工厂利用四氟化鈾流化床从供料車間排出气流中回收少量六氟化鈾的研究。在床溫为150—500°F时，六氟化鈾的回收率大于90%，而且沒有碰到操作困难。发现在溫度比較高时回收率降低。处理含11.5%六氟化鈾、17.0%氟和10.5%氟化氢的气体沒有困难，对比較高的浓度沒有研究。

本文譯自美国原子能委员会报告 K-1367 “Recovery of Uranium Hexafluoride From Feed Plant Vent Gases”

(1959年3月)，由謝汝泰翻譯。

注意：本书內部发行，允許有关人員个人

購買和保存，但請勿遺失

在目前的级联供料设备中，把气态产品六氟化铈收集在冷阱中以冷凝成固体，而所有不能冷凝的气体（主要是氮和氧）被排入大气。在帕都卡工厂中，系统的最后一级冷阱的操作压力为7—10磅/吋²、温度为负55°F；在此条件下，排出气体中六氟化铈的浓度为400到1000ppm。

因帕都卡^{C13}探索实验室的实验指出，可应用四氟化铈流化床从排出的气体中提取六氟化铈，所以于1956年10月要求技术处研究在帕都卡供料厂采用此种方法的可能性。虽然当时铈的损失量很少，但企图改变操作方法就会增加供料厂排出的不冷凝性气体的量以致因而造成铈的大量损失。本报告叙述了此试验性的研究。此研究是用单级流化床反应器进行的，操作是采用连续供料并收回固体。

概 述

中间工厂的试验证实了早期帕都卡工厂实验室研究的结果；当冲稀了的六氟化铈气体穿过四氟化铈流化床时，基本上能完全回收六氟化铈。虽然中间工厂的粉末床的深度只有24吋，但汽提率已超过90%，此时的操作温度为400°F，六氟化铈的入口浓度为0.1到11.5%（实验最大值），四氟化铈的进料速度约为65磅/小时·呎³床。用中间工厂的设备，不能得到帕都卡工厂所希望的低于400ppm的入口浓度，但测得的小于0.01%的出口浓度表明，在这些条件下回收率最少有75%。在氟和氟化氢的浓度分别为17和10.5%时没有观察到诸如床的结块和不可控制的高温等操作困难。

对操作条件的效应的研究表明：在入口气体压力和粉末

温度下计算出的表面气体流速 (0.2 到 0.5 呎/秒) 使用起来很成功。在 150—500°F 的温度范围内也发现能获得良好的吸收, 但在床温为 550—600°F 时汽提率下降。

在各次探索性中间工厂实验无障碍地共进行了 110 小时后, 又继续进行了一个 106.5 小时的试验。在这个试验期间, 氟和六氟化铀流量及浓度的变量模拟了比工厂的操作更为严格的变量。除预定的停工外没有中断过实验。此试验的六氟化铀总回收率约为 93%。

根据中间工厂的经验, 给帕都卡工厂提出了设计依据, 并在 1958 年 7 月^[3]把工厂的设备安装好。设备的操作情况是良好的。

工 艺 过 程

六氟化铀和四氟化铀反应会产生中间化合物 U_4F_{17} , U_2F_9 和 UF_5 , 它们随着六氟化铀和四氟化铀的比例增加而加速挥发。这些化合物也可以通过氧气和四氟化铀的反应生成。在 400°F 时, 六氟化铀对这些化合物的平衡压力分别为 6.45×10^{-3} , 2.4×10^{-2} 和 97.5 毫米汞柱^[2]。在 500°F 时 U_4F_{17} 和 U_2F_9 的值分别增加到 2.29×10^{-1} 和 1.1 毫米汞柱。因为在 1 个大气压的气流中, 100ppm 六氟化铀的蒸汽压为 7.6×10^{-2} 毫米汞柱, 所以在理论上形成 U_2F_9 或 U_4F_{17} 也能很好的回收六氟化铀。

回收过程包括四氟化铀粉末和排出气流接触, 在排出的气流中六氟化铀的浓度一般都是较低的, 大约 400ppm。

因为在流化床反应器中传热和传质系数高, 能良好地控

制温度，且气-固接触都极好，所以选用这种类型的设备来回收 UF_6 。

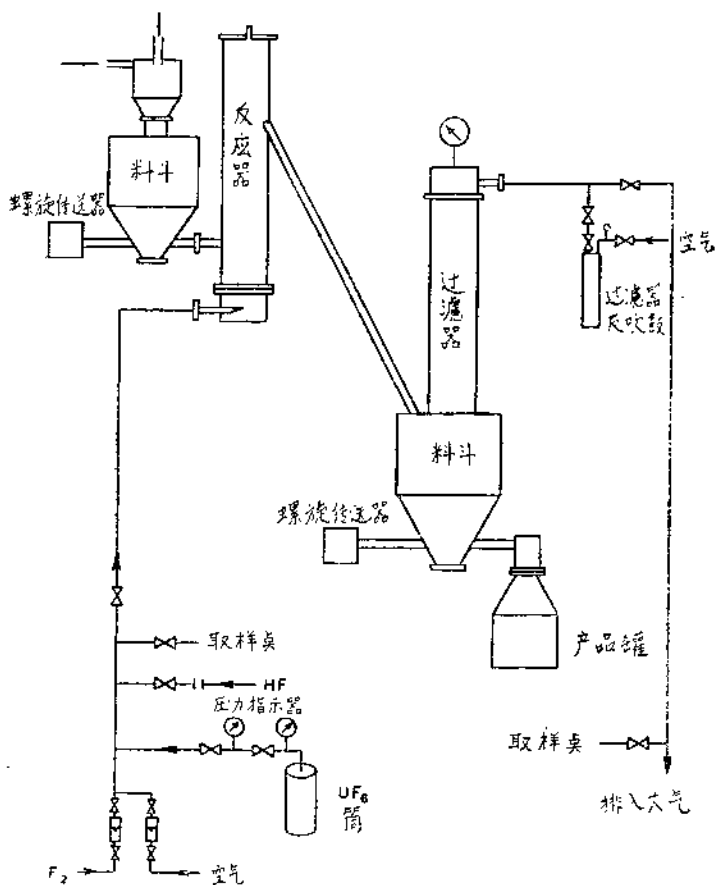
设备的描述

如图 1 所示，中间工厂设备包括四氟化铀料斗和螺旋供料装置，单级流化床反应器，一个气体计量管线和包括产品料斗、气体过滤器和螺旋传送器的组合件。供料料斗和产品料斗容积约为 2 立方呎，料斗上装有标准螺旋供料器，此供料器由变速装置驱动。供料斗上装了一个旋风器，以便气动装载四氟化铀。该反应器是用 6 吋的 40 号蒙乃尔管制成的而流化的气体穿过一个多孔气体分配板进入反应器内。四氟化铀在板上 6 吋处装料，粉末和气体穿过塔板上 24 吋处的一个溢流管一同被排放。在 15 次实验后，为了改善流化情况在反应器中加了一个由直径为 $\frac{1}{2}$ 吋的蒙乃尔棒构成的三角架，此三角架顶距粉床顶 8 吋。

反应器所需的热量由外面包有绝缘球的镍铬丝供给，而且自动控制以保持所需的壁温。反应器壁和粉末床的温度有几个测点。为了测量和控制氟气、氟化氢和空气的流量安装了一个进气管，调整六氟化铀流量是通过改变手控针形阀的上侧流压力，而测定浓度是通过分析气体样品。取样口在气体的入口和出口管线上。

数据和讨论

实验研究是使用四氟化铀进行的，四氟化铀是用汉福特

图 1 回收 UF_6 的中间工段

连续煅烧炉中碎氧化物制备的,这些氧化物来自流化床还原、螺旋氢氟化的一个管线里。这种粉末的平均组分是:四氟化铀为92.0%,氟化铀酰为3.5%和二氧化铀为4.5%。在各种

床温和不同的氟气、氟化氢和六氟化铀的入口浓度及流化速度下所作的实验综述于表1并详细地叙述于下文中。所有的实验都是以四氟化铀的供料速度为65磅/小时·呎³床进行的（用现有供料器可能达到的最低速度）。

在实验性操作12小时以后，进行了第3到第9和第12到第15次实验以测定床温对六氟化铀回收率的影响。实验时的表面气流速度为0.21到0.37呎/秒，氟气的入口浓度大约为3.5%。在温度为150—500°F时六氟化铀的出口浓度基本一样，但于550°F就开始增高，而在600°F有明显的增高。

以不同的六氟化铀入口浓度所作的第10，11次、16到20次和第24次实验产生了重要的结果。在第24次实验中，六氟化铀的浓度每25分钟增加一次，共增加了三次，在入口浓度变化后10分钟取一次气体样品。其余的实验中流量是保持不变的。虽然在所有情况下六氟化铀的回收率都是好的，但其出口浓度决定于入口浓度，并就使用的大量过量的四氟化铀来讲，可能出现较少的沟流或是气体以大气泡形式穿过床。利用比较深的粉末床会使这些效应减至最小。第15次实验以后，为了改进床的流化情况和降低出口浓度，在粉末床中放了一个金属棒制的三角架，但没有观察到什么重大的改进。

在第21和23次实验中，把入口气体中氟气的浓度增加到17%（最大值），而没有影响到六氟化铀的回收率。有趣的是应用高浓度氟没有产生快的不可控制的反应速度的倾向。然而有些氟气很明显地与四氟化铀起了反应，并可预料到粉末床的吸收能力会降低。

在第25到30次实验中测定了表面气体流速的影响，其速度范围从0.1到0.8呎/秒。在0.2呎/秒或更高些速度下没有

表1 中间工厂用四氟化铈吸收六氟化铈概要

实验 序号	床温 °F	气体 流速 呎/秒	入口气体		出口气体		UF ₆ 汽提 率, %	F ₂ 汽提 率, %	操作 时间, 小时
			UF ₆ 克 分子%	F ₂ 克 分子%	UF ₆ 克 分子%	F ₂ 克 分子%			
1	425	0.30	0.47	3.6	0.09	1.2	81	67	4.3
2	415	0.30	1.44	3.1	<0.01	1.9	>99	39	7.8
3	410	0.30	1.36	3.3	0.03	1.6	98	51	6.0
4	390	0.30	0.92	2.7	<0.01	2.0	>99	26	2.0
5	335	0.27	0.57	3.1	0.04	2.2	93	29	5.5
6	315	0.27	0.52	3.1	0.03	2.1	94	32	3.0
7	260	0.25	0.77	3.6	0.04	2.7	95	35	3.0
8	210	0.23	0.78	3.3	0.03	2.9	96	12	3.0
9	155	0.21	0.75	3.3	0.03	2.8	96	15	3.0
10	150	0.21	1.53	3.9	0.05	2.8	97	28	1.5
11	225	0.24	2.74	3.0	0.06	2.6	98	13	2.5
12	455	0.31	0.90	3.5	0.02	2.2	98	37	4.1
13	505	0.33	0.52	3.4	0.03	2.1	95	38	1.0
14	550	0.35	0.55	3.1	0.06	1.6	89	48	1.0
15	600	0.37	0.71	4.2	0.11	1.5	84	64	2.5
16	410	0.31	1.20	3.5	0.06	1.6	95	54	2.5
17	410	0.31	0.55	3.5	0.05	1.6	91	54	2.5
18	410	0.31	0.35	3.5	0.01	1.6	97	54	1.0
19	410	0.31	0.19	3.5	<0.01	1.6	>95	54	1.5
20	410	0.31	0.09	3.5	<0.01	1.6	>89	54	2.0
21a	380	0.30	0.36	3.1	0.03	1.7	92	45	6.4
21b	380	0.30	0.75	9.2*	0.08	7.7	90	16	—
21c	380	0.30	0.55	8.6*	0.02	5.1	97	41	—
21d	380	0.30	0.47	8.3*	0.02	5.0	96	40	—
22	385	0.29	0.40	3.2	0.01	2.4	98	25	5.3

续表 1

实验序号	床温 °F	气体 流速 呎/秒	入口气体		出口气体		UF ₆ 汽提 率, %	F ₂ 汽提 率, %	操作 时间, 小时
			UF ₆ 克 分子%	F ₂ 克 分子%	UF ₆ 克 分子%	F ₂ 克 分子%			
23	385	0.31	0.45	17.1	0.01	14.7	98	14	2.5
24a	400	0.29	0.38	3.4	0.02	2.8	95	18	5.9
24b	400	0.29	1.40**	3.4	0.03	2.8	98	18	—
24c	400	0.29	2.64**	3.4	0.04	2.8	99	18	—
24d	400	0.29	4.50**	3.4	0.06	2.8	99	18	—
25	400	0.29	0.24	3.1	0.02	2.9	92	65	2.5
26	400	0.15	0.30	3.5	0.01	2.1	97	40	5.0
27	400	0.07	0.33	4.7	0.01	1.5	97	68	6.0
28	400	0.52	0.40	3.7	<0.01	1.9	>97	49	2.5
29	400	0.50	0.17	3.6	0.01	2.7	94	25	5.2
30	390	0.78	0.18	2.6	0.03	1.4	83	46	3.0
31	400	0.37	0.27	3.0	0.01	2.3	96	23	6.2

* 十分钟一次氟气高峰

** 二十五分钟一次六氟化铀高峰

遇到操作困难,但在0.1呎/秒时供料螺旋超载。检查反应器时没有看到结块。当以0.1呎/秒的速度再次进行实验时,在3小时的实验中,没有发生问题。但认为这是一个边界条件,所以推荐最小流化速度用0.2呎/秒。在使用最高速度(0.8呎/秒)实验时,其结果是使回收率减少到83%,这表明气体的接触时间太少或者说气体循环的时间少。

为结束这一实验计划,作了第31次实验,实验表明:在入口气体中加入高达10.5%克分子氟化氢,可使装置良好地进行工作。

表 2 用 UF_4 吸收 UF_6 106.5小时的实验摘要

实验 序号	入口 气 体		出口 气 体		UF_6	F_2
	UF_6 , 克分子%	F_2 , 克分子%	UF_6 , 克分子%	F_2 , 克分子%	汽提率, %	汽提率, %
正常的 UF_6 流量和 F_2 流量						
1	0.04	3.2	0.03	1.6	25	50
2	0.15	5.2	<0.01	3.6	>93	31
3	0.20	3.4	0.01	2.3	95	32
4	0.18	3.4	0.01	2.3	94	32
5	0.28	3.5	0.02	2.8	93	20
6	0.39	4.4	0.05	2.6	87	41
7	0.19	2.4	0.01	1.8	95	25
8	0.16	2.8	<0.01	1.6	>94	43
9	0.41	3.1	0.06	2.4	85	23
10	0.31	3.1	<0.01	2.3	>97	26
11	0.19	3.3	<0.01	2.6	>95	21
12	0.05	2.1	0.01	1.9	80	10
13	0.11	3.2	0.02	2.5	82	22
14	<0.01	3.3	<0.01	2.4	—	27
15	0.07	3.9	0.06	3.8	14	3
16	0.14	4.6	0.06	3.8	57	17
17	0.02	3.9	<0.01	1.6	>50	59
18	0.29	3.4	0.06	2.8	79	18
19	0.31	3.2	<0.01	2.7	>97	16
20	0.02	3.9	0.02	2.8	0	28
21	<0.01	3.1	<0.01	2.5	—	19
22	<0.01	3.5	<0.01	2.4	—	31
23	<0.01	4.4	<0.01	2.1	—	52
24	0.31	3.4	0.04	1.7	87	50

续表 2

实验序号	入口 气 体		出口 气 体		UF ₆	F ₂
	UF ₆ , 克分子%	F ₂ , 克分子%	UF ₆ , 克分子%	F ₂ , 克分子%	汽提率, %	汽提率, %
25	0.47	2.7	0.08	2.6	83	4
26	0.26	3.2	<0.01	2.5	>97	22
27	0.12	3.3	0.11	2.2	8	33
28	0.15	3.9	0.04	3.2	73	13
高 UF ₆ 流量, 正常 F ₂ 流量						
1	1.48	2.2	<0.01	2.0	>99	10
2	1.37	3.7	0.20	3.6	85	3
3	2.06	3.0	0.11	2.7	95	10
4	0.56	3.1	0.18	2.7	68	13
5	10.10	2.6	0.03	2.6	100	0
6	1.80	4.5	0.09	3.1	95	31
7	8.69	3.6	0.01	1.7	100	53
8	0.84	2.9	0.06	1.6	93	45
9	1.50	3.1	0.03	2.9	98	6
10	2.50	3.8	0.06	3.6	98	5
11	1.30	3.2	0.05	3.0	96	6
12	0.68	3.8	<0.01	3.2	>98	16
13	1.50	3.2	0.04	1.6	97	50
14	1.20	3.4	0.04	2.7	97	20
15	7.10	4.2	0.21	3.0	97	29
16	1.30	3.9	0.04	2.5	97	36
17	5.40	3.1	0.03	2.1	99	32
18	1.30	4.3	0.03	3.1	98	28
19	11.20	4.2	0.15	3.6	99	14
20	0.70	5.0	0.02	2.6	97	48

续表 2

实验 序号	入 口 气 体		出 口 气 体		UF ₆	F ₂
	UF ₆ , 克分子,	F ₂ , 克分子,	UF ₆ , 克分子%	F ₂ , 克分子%	汽提率, %	汽提率, %
21	1.30	4.4	0.01	2.8	99	36
22	1.10	4.2	0.08	3.4	93	19
23	1.20	3.5	0.07	2.3	94	34
24	1.20	3.5	0.08	2.3	93	34
正常 UF ₆ 流量, 高 F ₂ 流量						
1	0.14	12.2	0.01	6.7	93	45
2	1.08	—	0.06	9.0	94	—
3	0.48	14.5	<0.01	13.3	>98	8
4	0.33	12.7	<0.01	11.5	>97	9
5	0.18	12.9	0.01	11.4	94	12
6	0.12	13.5	0.08	12.5	33	7
7	0.51	14.4	0.06	13.1	88	9
8	1.15	13.0	0.02	10.6	98	19
9	0.63	11.3	0.06	9.2	91	19
10	3.15	10.8	0.03	10.6	99	2
11	0.45	10.5	0.02	9.1	95	13
12	0.63	12.0	0.03	8.1	95	48
13	0.09	13.3	0.13	11.9	0	11
14	0.15	12.6	0.24	11.0	0	12
15	0.38	12.0	0.03	9.8	92	18
16	1.98	12.8	0.15	12.5	92	2
17	0.73	5.0	0.02	2.6	96	48
18	1.12	16.0	0.09	18.7	92	0
高 UF ₆ 流量, 高 F ₂ 流量						
1	3.40	11.7	<0.01	7.9	100	33

续表 2

实验 序号	入口 气 体		出口 气 体		UF ₆ 汽提率,	F ₂ 汽提率,
	UF ₆ , 克分子%	F ₂ , 克分子%	UF ₆ , 克分子%	F ₂ , 克分子%	%	%
2	1.54	6.4	0.18	3.4	88	47
3	1.25	8.5	<0.01	8.0	>99	6
4	6.30	12.2	0.09	12.9	99	0
5	5.45	12.0	<0.01	11.4	100	5
6	0.51	14.4	0.06	13.1	88	9
7	1.30	16.1	0.07	14.5	95	10
8	1.21	10.0	0.01	8.1	99	19
9	1.15	12.0	0.02	10.6	98	12
10	6.03	14.7	0.21	15.6	97	0
11	0.63	11.3	0.06	9.2	91	19
12	0.73	10.7	0.08	8.7	89	19
13	0.56	17.8	0.06	14.7	89	17
14	15.65	12.0	0.06	11.1	100	8
15	10.10	7.4	0.06	3.9	99	47
16	4.67	6.7	0.51	3.1	89	54
17	3.15	10.8	0.03	10.0	99	7
18	9.00	15.3	0.38	9.5	96	38
19	11.25	12.1	0.26	11.3	98	7
20	2.92	13.1	0.12	10.5	96	20
21	3.03	18.3	0.03	11.0	99	40
22	1.98	12.8	0.15	12.5	92	2
23	6.18	12.7	0.04	10.7	99	16
24	3.11	14.1	0.03	9.4	99	33
25	1.12	16.0	0.09	8.7	92	46
26	1.15	9.9	0.10	9.3	91	6

在上述实验累积进行了 110 小时后，此装置又在至少与工厂操作条件相类似的严格条件下继续工作了 106.5 小时。在该过程中床的平均温度维持在 400°F ，四氟化铈的平均供料速度是 36 磅/小时·呎床，六氟化铈的平均供料速度是 0.88 磅/小时，表面气体流速大约为 0.3 呎/秒，其值综述于表 2。四氟化铈和六氟化铈总的比值为 15.3 比 1。实验的开工效率为 93%，所有的停工都是有计划的。

为了严格模拟预计在工厂实际操作的条件，根据下表改变六氟化铈和氟气的浓度。

第一小时：先增加六氟化铈流量 15 分钟，而后再恢复正常流量 45 分钟。

第二小时：增加氟气流量 30 分钟，而后恢复正常流量 30 分钟

第三小时：增加六氟化铈和氟气流量 15 分钟，而后再恢复正常流量 45 分钟。

第四小时：一直用标准流量操作 60 分钟。所用的气体入口浓度在表 I 中示出。在整个的实验期间重复使用了上表。

在实验过程中没有发现粉末结块，在氟气（和（或）六氟化铈）峰值时，床温基本上仍然是常数。虽然所有的六氟化铈回收率都是良好的，但在相似的操作条件下观察到汽提效率有些波动。就此种波动的可能解释是：虽然供料器的调节情况相同，但固体的平均供料速率仅为以前实验的一半。这可能是由于供料斗中的粉末发生桥连，从而导至波动的而不是稳定的低供料速率。气体通过较浅床时的短时间循环，也是出口气体浓度较高的原因。

中间工厂的研究指出，流态化吸附系统的操作基本上是

沒問題的。在寬的入口氣體濃度範圍中和寬的操作條件下六氟化鈾的回收情況是良好的，而且沒有粉末床過熱的趨勢。

參 考 文 獻

- [1] Colliher, W. R., Mayo, T. J., and Rossmassler, W. R., *Recovery of Uranium Hexafluoride from Vent Gases*, Union Carbide Nuclear Company, Paducah Gaseous Diffusion Plant, December 14, 1956(KY-197).
- [2] Katz, J. J., and Rabinowitch, E., *The Chemistry of Uranium, Part I*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York(1951).
- [3] Powell, J. L., Foreshee, W. R., and Bernstein, S., *Recovery of Uranium Hexafluoride from a Gas Stream by Absorption in a Fluidized Bed of Uranium Tetrafluoride*, Union Carbide Nuclear Company, Paducah Gaseous Diffusion Plant, October 30, 1958 (KY-265).

书 号：核化—1021
定 价：0.10 元