

[苏] B. M. 达维多夫 主编

制取稀有和放射性 金属氧化物的 热过程与设备

ZHIQU XIYOU HE
FANGSHEXING
JINSHU YANGHUAWU
DE REGUOCHENG
YU SHEBEI

原子能出版社

制取稀有和放射性金属氧化物的 热过程与设备

[苏] B. И. 达维多夫 主编
赵国光 高晓芳 庄维岳 译

原子能出版社

内 容 简 介

本书讨论了热法制取稀有和放射性金属氧化物的特性,阐述了传热、传质及盐类热分解和氧化物合成过程动力学的理论基础。对于在悬浮状态、火焰中和等离子体中干燥及煅烧有发展前途的过程给予了很大的注意。书中还给出了进行上述热过程所用的设备选择基础,并对工业用干燥设备和煅烧设备做了阐述。同时还列出了干燥及煅烧的主要过程和设备的计算方法,对辅助设备也做了讨论。

本书适用于从事稀有和放射性金属工艺以及研制与设计干燥及煅烧设备工作的工程技术人员和专家。

В. И. Давылов

М. Н. Гамрекли

П. Г. Добрыгин

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛОВ РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Москва Атомиздат 1977

制取稀有和放射性金属氧化物
的热过程与设备

[苏] В. И. 达维多夫 主编

赵国光 高晓芳 庄维岳 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

重庆印制一厂印刷

(重庆市枇杷山后街)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 $1/32$ ·印张 8 $1/8$ ·字数 182 千字

1984 年 8 月第一版·1984 年 8 月第一次印刷

印数 1—1,200·统一书号: 15175·519

定价: 1.05 元

序

稀有和放射性金属在现代技术中具有越来越大的意义。这些金属的氧化物得到广泛应用：在冶金上作为添加剂；在化学上作为催化剂和染料；在核技术上用作制备陶瓷燃料元件的原料；在无线电电子学上用于制备半导体，铁磁材料等。

热过程在生产稀有和放射性金属氧化物的工艺中是最后的、最复杂的而且是最关键的阶段，常常决定着被制取产品的质量。对于工程实际来说，只知道工艺过程是不够的，还必须选取对工艺最合适的设备。

研究并在工业上应用新的高效工艺过程和设备，如流化床设备，火焰反应器和等离子体反应器，在很多情况下可以修改传统的流程，使其由间歇式转为连续式，完全成为自动化过程。

目前，关于制取稀有和放射性金属氧化物的热方法和设备方面的综合性资料还很缺乏。

本书把制取氧化物现有流程的主要过程和设备做了系统的整理，并对可以成功地用于生产氧化物的一些新工艺过程进行了讨论。书中既讨论了理论基础，又讨论了热化学过程的传热和传质的研究成果和动力学，还列举了经验方程和设备的工程计算方法。

本书的第一章和第三章及2.1, 4.1, 4.2, 4.13, 4.14, 5.3各节由В. И. Давыдов编写；2.3, 2.8, 2.9, 4.5,

4.9—4.12各节由 М.Н. Гамрекели编写; 2.2, 2.4—2.7, 4.7, 4.8和5.1各节由 П. Г. Добрыгин 编写; 4.3, 4.4, 4.6, 5.2各节由 М. Н. Гамрекели 和 П. Г. Добрыгин 合写。

作 者

主 要 符 号

a ——温度传导系数	R ——气体常数
c ——比热	t ——温度
C ——浓度	T ——绝对温度
D ——设备直径	v ——比容
D_n ——扩散系数	V ——体积流量, 容积
d ——颗粒直径, 孔眼直径	w ——速度
F ——表面积, 截面积	α ——散热系数
G ——质量流量, 生产能力	δ ——线性尺寸, 床层厚, 壁厚
g ——自由下落加速度 (重力加速度)	Δt ——平均对数温差
H ——床层高度	ε ——流化床的孔隙率
k ——传质系数	ε' ——相对黑度
K ——传热系数	ε_0 ——固定床的孔隙率
n ——旋转频率	λ ——导热系数
M ——质量	μ ——动力粘滞系数
N ——颗粒数, 核数	ν ——运动粘滞系数
r ——半径	ρ ——密度
	τ ——时间
	σ_0 ——绝对黑体的黑度
	注
角	r ——气体
a ——设备	rp ——边界, 界面
b ——带出	

ж — 液体	c — 平均
к — 液滴	см — 混合物
кп — 临界	сп — 介质
л — 辐射	ст — 壁
м — 物料	сл — 床 (层)
н — 松散	сф — 球
нп — 固定	т — 固体
о — 流化剂	теор — 理论
п — 蒸汽	то — 热交换
пв — 表面	ф — 过滤
пс — 流化床	ч — 颗粒
р — 工作	э — 当量

相似准数

$Ar = gd^3(\rho_u - \rho_r) / \nu^2 \rho_r$ — 阿基米德准数

$Gr = \frac{gd_u^3}{\nu^2} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\rho_u - \rho_r}{\rho_r}$ — 格拉斯霍夫准数

$Fr = w^2 / gd_u$ — 弗鲁德准数

$Nu = \alpha d_u / \lambda_r$ — 努歇特准数

$Pr = \nu / \alpha$ — 普兰德准数

$Re = wd / \nu_r$ — 雷诺准数

$Sc(Pr_d) = \nu_r / D_d$ — 施米特准数 (普兰德扩散准数)

$Sh = kd_u / D_d$ — 舍伍德准数

目 录

序	iii
主要符号	v
第一章 生产稀有和放射性金属氧化物热过程的一般特点	1
1.1 氧化物在技术上的应用	1
1.2 制取氧化物的工艺特性和主要化学反应	4
1.3 氧化物和氢氧化物的干燥与煅烧	6
1.4 盐的热分解和氧化物的制取	7
1.5 混合氧化物的热合成	17
1.6 干燥或等离子体加工过程中粒状氧化物的制取	20
参考文献	22
第二章 干燥和热分解过程中传热及传质的理论基础	30
2.1 过程的热力学特性	30
2.2 分散物料固定床的流体动力学、传热与传质	32
2.3 悬浮状态下分散颗粒的传热	39
2.4 流化床的流体动力学、传热和传质	48
2.5 高湿物料脱水时流化床的传热和传质特性	58
2.6 溶液在流化床中脱水时火焰区的传热和传质; 造粒动力学	60
2.7 振动沸腾床流体动力学和传热的一些规律性	67
2.8 高温壁雾化器内的传热特性	69
2.9 等离子体化学反应器中的一些传热和流体动力学问题	77
参考文献	90
第三章 制取氧化物热过程的动力学	95

3.1 固体物质分解的基本规律	96
3.2 混合氧化物合成过程的特性	104
3.3 碳酸盐和硝酸盐的分解	107
3.4 稀土元素草酸盐的热分解	108
3.5 铀、钚和镭草酸盐的热分解	109
3.6 水蒸气和其它因素对盐类热分解动力学的影响	110
参考文献	112
第四章 制取氧化物设备的主要结构和计算	117
4.1 选择设备的一般原则	117
4.2 制取浓缩的U、Pu和超铀元素氧化物的核安全干燥及 煅烧设备	118
4.3 用于生产稀有和放射性金属氧化物的干燥器	123
4.4 间歇作用的设备	130
4.5 管式回转设备和螺旋输送式设备	133
4.6 带有流动层的设备	146
4.7 带有沸腾层的设备	153
4.8 振动沸腾层设备	173
4.9 旋风煅烧室	177
4.10 喷雾干燥煅烧设备	180
4.11 火焰反应器	193
4.12 等离子体过程的设备和工艺	198
4.13 氧化物的热合成设备	206
4.14 使用新的高效设备的前景	213
参考文献	214
第五章 辅助设备	224
5.1 固体和液体物料给料机及计量器	224
5.2 加热设备	236
5.3 气体净化设备	241
参考文献	249

第一章 生产稀有和放射性金属氧化物热过程的一般特点

在50种稀有和放射性金属中^[24]，用于核动力工程和核技术上的约有40种：在轻稀有金属中有锂和铍；在难熔金属中有钛、锆、钨、铌、钽、钼；在稀土和放射性稀有金属中几乎全部。没有得到直接应用的只有分散金属，但是它们已成为半导体制品的一部分，用于核动力工程和核技术中。

稀有和放射性金属氧化物在现代技术上占有重要位置。

1.1 氧化物在技术上的应用

稀土元素氧化物具有独特的实用价值，同时也是制取金属的一种中间产品。

铈、镨、铽生成高价氧化物 CeO_2 ， Pr_6O_{11} ， Tb_4O_7 ；钐、铕和镱生成一氧化物 MeO ；其余的稀土元素以 Me_2O_3 型倍半氧化物出现^[13,49]。在核技术上，稀土元素氧化物用于制作在电离辐射作用下不变黑的玻璃、特殊的耐火陶瓷材料、热中子有效吸收剂和其它结构材料。

分散在相应金属中的稀土元素氧化物用作核反应堆的控制棒或者作为释热元件中能烧掉的毒物^[46]。镉、铕、钐、钐的氧化物以弥散相形式加到金属或非金属（碳化硅，刚玉）基的合金中，可用来制作控制棒^[67]。

在电子学上利用铈和镧的氧化物来改变制作电容器用的钛酸钡的温度补偿和介电性质^[49]。

对镧、铈、钕的氧化物和二氧化铈这种新型激光器材料，给予很大的注意。配有铈和钕的玻璃激光器应用于医学^[49]。

由一定粒度组成的晶状稀土元素氧化物可作为抛光光学玻璃磨料^[25]。

在核技术上，轻稀有金属（Li, Rb, Cs, Be）氧化物中，具有最大意义的是锂和铍的氧化物。

氧化锂 Li_2O 用作玻璃、陶瓷、珐琅和珐琅质的添加剂。

过氧化锂 Li_2O_2 易放出达 35% 的氧，可作为空气调节器的氧源用于飞机、火箭、潜艇的密闭仓^[48]。

氧化铍 BeO 的熔点很高（2550℃），可用于制作专用陶瓷^[35]。此外，由于氧化铍的耐火性能高，中子吸收截面小，抗热冲击强度好，故可作为结构材料用于核反应堆工程^[8,9]。铍的原子量和中子吸收截面都小，它是可做核反应堆慢化剂的为数不多的化学元素之一，作这种用途的既有金属铍又有氧化铍^[46]。

氧化锆（锆是难熔稀有金属）具有相当小的中子吸收截面，它与氧化铍一样作为结构材料用于刚性中子平衡的热中子反应堆。锆在核反应堆中，尤其是在制造释热元件的包壳时得到最广泛的应用。与其伴生的钍用于制作核反应堆的控制棒。

二氧化锆用作释热元件中核燃料的基体。它还可以与硅酸钡、氧化铍或氧化钙一起制作核反应堆的陶瓷覆盖层^[20]。

在实验性核反应堆中钍可用作结构材料^[46]。纯度为 99.5% 的二氧化钍用于生产硬质合金和制取金属钍^[22]。纯度较低的二氧化钍用于生产白色颜料、中间合金及涂料等。

二氧化铀广泛用于制造释热元件。

二氧化钍是生产释热元件的原料或者作为生产金属钍的中间产品。用二氧化钍作核燃料时，通常是将它与二氧化铀混合并压成片状元件^[46]。

钍有一氧化物、二氧化物和三种倍半氧化物变体。其中最稳定的是二氧化钍，它在反应堆中作核燃料用^[47]。

制得含18克铀呈 Ac_2O_3 形式的同位素源，功率为250瓦，其放射性强度为1300居里 (4.8×10^{13} 衰变/秒)^[51]。

镨有二价、四价和五价氧化物 (PaO , PaO_2 , Pa_2O_5)^[10]。

镓有一氧化镓 NpO ，二氧化镓 NpO_2 ，五氧化二镓 Np_2O_5 ，八氧化三镓 Np_3O_8 和三氧化镓 NpO_3 几种氧化物。

三氧化二铈 Ce_2O_3 是作宇宙系统同位素电源的最有发展前途的一种材料。这种氧化物的产量目前可达千克级^[59]。

核燃料的混合氧化物和铁氧体在现代技术上具有很大意义。

核燃料的混合氧化物——陶瓷燃料，可使我们更有效地在核反应堆中进行操作，这在建造核动力堆和专用运输堆时非常重要。

铁氧体——氧化铁和其它金属氧化物（其中包括稀有金属氧化物）的化合物，近些年来在计算机技术、无线电电子学、自动化和遥控技术方面得到越来越广泛的应用。由于铁氧体具有铁磁体和电介体的特殊性质，若不用它，现代化的快速电子计算机是不可能生产出来的^[60]。具有石榴石结构含钇和钆的铁氧体用在超高频技术上并做永久磁铁材料^[7, 19, 50, 66]。

锂基铁氧体也得到了应用，如在已知的尖晶石结构的铁氧体中一元锂铁氧体 $\text{Li}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 具有最高的居里温度^[17]。

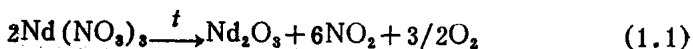
除了上述氧化物外，大家所熟知的还有以二氧化铈为基体的陶瓷体^[21, 23, 27, 32, 46]。这些陶瓷体的导热系数比纯二氧化铈的导热系数高2—7倍，而且其强度也非常高。

由此可知，许多稀有和放射性金属氧化物在一些新的技术领域里都具有很重要的意义。

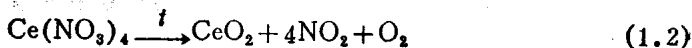
1.2 制取氧化物的工艺特性和主要化学反应

辐照核燃料后处理的现代工艺越来越以萃取和离子交换法为基础^[19]。这些方法也用于稀土元素的工艺中。

有些元素通常以硝酸盐形式存在于溶液中。如果它们经过萃取或离子交换法进行纯化，则制取氧化物的最简单途径是硝酸盐的直接热分解。如三价钕的硝酸盐分解反应为：



四价铈的硝酸盐分解反应为：

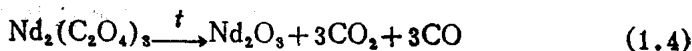


六价铀的硝酸盐分解反应为：

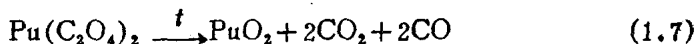
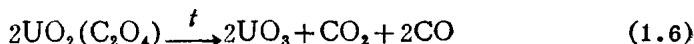
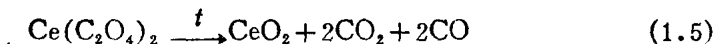


所有这些反应都是吸热的。

如果工艺上预先考虑的是草酸盐沉淀，则分解草酸盐时可以制取氧化物，如：

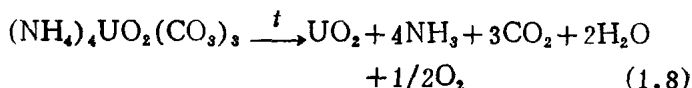


① 原文为 $2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} \text{U}_2\text{O}_3 + 4\text{NO}_2 + 2^{1/2}\text{O}_2$ 疑误。——译者注



反应(1.4)~(1.7)可在空气中进行分解,甚至因CO的氧化而放出一些热量^[53,74]。

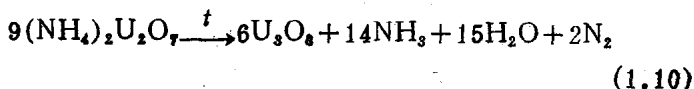
在铀水冶工业中广泛使用铀的碳酸盐净化法除去杂质,这种方法是以生成可溶的三碳酸铀酰铵络合物 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 为基础的^[14]。如果这种盐的分解是在隔绝空气情况下进行,则可得到二氧化铀:



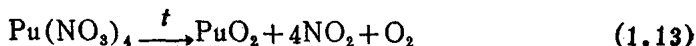
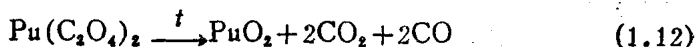
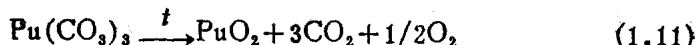
化学净化铀的最终产品(重铀酸铵)在250—400℃下于空气中分解^[62]:



重铀酸铵在600—900℃下进行煅烧,生成八氧化三铀:



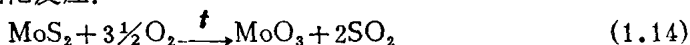
铈盐的热分解性能非常不同。文献[29, 47]指出,铈的碳酸盐化合物容易分解。在较高温度下草酸盐和硝酸盐发生分解。其分解反应为:



草酸盐热分解时得到化学活度最大的二氧化物^[47]。

上述难熔金属中的大多数氧化物是由氢氧化物的热分解制取的。

钼的生产具有一些特点^[74]。在大多数矿石中，钼以硫化物形式（辉钼矿）存在。在温度为550—650℃下辉钼矿进行氧化反应：



三氧化钼或者在900—1100℃下用挥发法，或者先制取仲钼酸铵或钼酸，然后将其煅烧进行精制^[74]。

铜系金属氧化物通常是用草酸盐或硝酸盐的热分解法进行制取的，也可把精净化溶液中所取得的硝酸盐直接进行热分解制取。

1.3 氧化物和氢氧化物的干燥与煅烧

干燥过程在制取商品氧化物或需要进一步加工的氧化物中广泛采用。

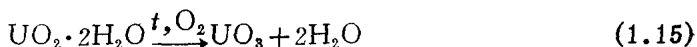
干燥过程通常在110—200℃下进行。如果还必须除去结晶水即破坏结晶水合物而得到氧化物时，则必须将过程的温度提高到400℃，有时甚至要提高到600℃。这实质上已是煅烧过程。如 $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在200℃下放出水分子生成氢氧化物^[21]。

在温度为320—390℃时稀土元素的三水氢氧化物发生分解，生成相应的氧化物，而四价铈的氢氧化物只有在600℃时才失去全部的水^[21]。

当小规模生产时，干燥和煅烧过程在间歇式设备，如干燥箱和马弗炉中进行。当生产规模相当大时，这两个过程力争在连续式设备中进行。例如在物料流化床设备中的对流干

燥和煅烧过程是非常有效的^[20,52]。

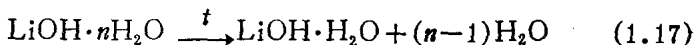
制取 $\alpha\text{-UO}_3$ 的最简单方法是在 550°C 下煅烧二氧化铀二水合物^[10]：



制取氧化铍的方法之一是煅烧从溶液中沉淀下来的氢氧化铍^[7]：



制取商品一水氢氧化锂，与氢氧化锂湿晶体的干燥相关^[48]：



铈和钽的氧化物是在 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 下用煅烧法从氢氧化物取得的^[74]。氢氧化钽的煅烧还要在更高的温度 $850\text{—}950^\circ\text{C}$ 下进行^[74]。

1.4 盐的热分解和氧化物的制取

1.4.1 盐的热稳定性

一种盐的热稳定性既取决于金属的性质，又取决于酸根的性质，更确切地说取决于它们的键合强度。大家知道，硫酸盐或磷酸盐的热稳定性最好，而硝酸盐、草酸盐和碳酸盐的热稳定性较差。同时可以找到一种酸与性质很相近的各种金属，如镧系元素所生成的盐的热稳定性的规律。镧系元素的盐可有相似的规律。

文献[23]给出了硝酸盐分解次序：Th, Ce^{4+} , Sc, Yb, Tm, Er, Ho, Tb, Y, Sm, Gd, Nd, Pr, La；硫酸盐

热分解次序为: Sc, Sm, Gd, Nd, Pr, Er, Yb, Lu, Y, La。

表征稀有和放射性金属一些盐的热稳定性的特性列于表 1.1。

表中所列数据可供制取氧化物选择最适宜的盐作为中间产物时使用。

1.4.2 氧化物的制取

稀土元素的氧化物通常在600—700℃下煅烧草酸盐或氢氧化物来制取^[23]。制备条件,特别是温度和压力,影响所得氧化物的结构和性质^[13]。

氧化锂可在干燥的氢气流中高于800℃的温度下,加热锂的硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐制取^[48]。氧化锂易与水化合生成氢氧化锂LiOH。氢氧化锂是制取金属锂或碳酸锂的主要中间产物。

过氧化锂 Li_2O_2 由过氧化锂水合物 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 制得。这种水合物在0℃时向氢氧化锂的浓溶液添加30% H_2O_2 ,然后用酒精稀释便可析出。析出的过氧化锂水合物在装有五氧化二磷的真空中进行干燥^[48]。当固体LiOH与气态 H_2O_2 相互作用时表明有制取 Li_2O_2 的可能性^[47]。

煅烧沉淀的氢氧化铍或在低于400℃下分解铍盐所制得的氧化铍是无定形的。在400—500℃下煅烧氢氧化铍 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 或铍的含氧酸盐,如硫酸铍、碳酸铍或硝酸铍可制取结晶的氧化铍^[8, 22]。

煅烧氢氧化锆或某些锆盐,如硫酸锆、硝酸锆可制得锆的高价氧化物 ZrO_2 ^[22]。

在用硫酸分解钛精矿,除去铁和水解钛之后,在850—