

CNIC-01358

NFE-0012

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

ADU 两步沉淀条件研究 THE CONDITIONS OF ADU TWO STEPS PRECIPITATION

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01358, NFE-0012: ADU 两步沉淀条件研究/李朝端等著. —北京: 原子能出版社, 1999. 8
ISBN 7-5022-2016-X

I. 中... II. 李... III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 18852 号

原子能出版社出版 发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 mm 1/16 印张 1 1/2 字数 8 千字

1999年11月北京第一版 1999年11月北京第一次印刷

印数: 1—150

定价: 5.00 元



李朝端：高级工程师。1986 年毕业于华东地质学院。主要从事核化工。

Li ChaoDuan: Senior engineer. Graduated from Huadong Geological College in July 1986, majoring in nuclear chemistry.

CNIC-01358
NFE-0012

ADU 两步沉淀条件研究

李朝端 龚兴元 唐安远 段德智 张维野

(宜宾核燃料元件厂, 644000)

摘 要

研究了由六氟化铀水解液制取适于制备高活性可烧结 UO_2 粉末的 ADU 沉淀物的两步沉淀工艺, 推荐了 ADU 两步沉淀工艺的最佳沉淀条件。研究表明, 当控制一级沉淀的 pH 值 3.0~4.0, 沉淀温度 30~40℃, ADU 浆体中絮凝剂 (PAM) 浓度 0.05 g/L 时, 采用该工艺制备的 ADU 粉末具有颗粒细、表面发达, 比表面积高 (24~30 m^2/g) 等优点; 制备的 UO_2 粉末活性高、烧结性能好, 基体密度 (水测密度) $\geq 96.5\%$ T.D.。

The Conditions of ADU Two Steps Precipitation

(In Chinese)

LI Chaoduan GONG Xinyuan TANG Anyuan DUAN Dezhi ZHANG Weiye
(Yinbin Nuclear Fuel Element Plant, 644000)

ABSTRACT

The two steps precipitation process of ADU powder from UF_6 hydrolyzate to high active and sinterable UO_2 powder is studied. The optimized precipitation is obtained. The results indicate that the prepared ADU powder has such advantages as fine particle and active surface with higher SSA ($24\sim30\text{ m}^2/\text{g}$) by the first step of pH value $3.0\sim4.0$, temperature $30\sim40\text{ }^\circ\text{C}$, PAM concentration 0.05 g/L . The UO_2 powder produced by such ADU has higher activity, sinterbility and matrix density ($\geq 96.5\%$ T.D.).

工程上称作 ADU 的沉淀物, 是 ADU 法生产陶瓷级 UO_2 粉末工艺过程中的中间产品。ADU 产品的主要性能如比表面积、密度、颗粒尺寸以及产品含氟量等都直接影响到 UO_2 粉末的性能 (如 UO_2 粉末的压制、烧结性能等)^[1], 而 ADU 的性能主要由沉淀条件所决定。因此, 采用最佳的沉淀条件是获得性能优良的可烧结 UO_2 粉末的关键。

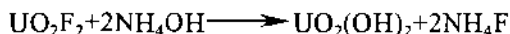
在 UO_2 芯块的制备工艺过程中, 为了进一步改善芯块的性能如晶粒尺寸、热稳定性等以及大量干法回收 U_3O_8 , 降低产品制造成本等, 通常要求 UO_2 粉末具有足够高的活性 (基体密度要求达到 96.5% T.D. 以上)。为此, 我们开展了 ADU 两步沉淀工艺的研究工作, 并达到了满足实际应用的目的。

1 概述

ADU 两步沉淀是先用氨水将溶液的 pH 值调节到微酸性范围:



通常 pH 值 3~5。在此溶液中, F^- 对 UO_2^{2+} 水解过程的干扰作用受到抑制, 十分有利于 UO_2^{2+} 水解开成 $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{UO}_2] (\text{OU})_2^{2+}$ 络离子。然后, 形成的络离子与继续加入的 NH_4OH 反应形成高活性的亚稳态的中间产物 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, 该产物在高 pH 值条件下 (通常 pH 值大于 10) 与溶液中的 NH_4^+ 反应形成重铀酸铵盐:



重铀酸铵盐经干燥后即得到 ADU 产品。

2 试验

2.1 工艺流程

工艺流程示意图如图 1 所示。

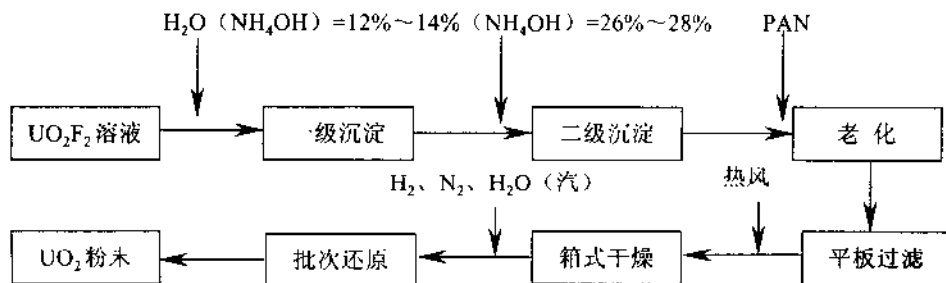


图 1 工艺流程示意图

2.2 试验方法和步骤

2.2.1 滴定试验

滴定试验按常规碱滴定操作步骤进行。记录氨水滴加量和溶液 pH 值。

2.2.2 参数试验

2.2.2.1 试验方法

采用两步沉淀方式,选择不同的沉淀条件,采用正交法安排试验。试验所制备的 ADU 粉末经脱氟还原后进行 UO_2 粉末的压烧试验。根据 UO_2 粉末的压烧试验结果选择 ADU 两步沉淀的最佳沉淀条件。

2.2.2.2 试验步骤

按试验计划准备好各种试剂。一级沉淀槽内加无离子水至搅拌叶片处,启动一级沉淀槽电机搅拌,同时加入水解液和稀氨水并按试验要求控制其流量。当一级沉淀槽内的反应液溢流入二级沉淀槽时,启动二级沉淀槽电机搅拌,同时加入浓氨水并控制其流量。当二级沉淀槽反应液溢流入三级槽时,启动三级老化槽电机搅拌,同时加入絮凝剂溶液,控制其流量。当三级老化槽内的浆体开始溢流时,启动抽滤真空系统进行 ADU 浆体过滤。过滤后的 ADU 滤饼送入干燥器内干燥、破碎后即 ADU 粉末。

2.3 试验条件

2.3.1 滴定试验条件

滴定试验条件见表 1。

表 1 滴定试验条件

项 目	条 件
体系温度	35℃
水解液体积和浓度	100 mL; 103 g/L(U)
氨水浓度及滴定速度	12%~14%; 6 mL/min
絮凝剂配制浓度	0.2 g/L

2.3.2 参数试验条件

ADU 沉淀过程非常复杂,且影响因素较多,如水解液浓度、沉淀剂氨水浓度、沉淀反应温度、沉淀 pH 值、搅拌强度等均对 ADU 的性能有较大影响。但在 ADU 两步沉淀过程中,根据其沉淀反应原理,在所有沉淀条件中,一级沉淀 pH 值、沉淀反应温度对 ADU 粉末性能起着决定性的作用,同时,在 ADU 沉淀过程中加入适量絮凝剂,有利于改善其浆体的过滤性能,因此,在参数试验过程中,将一级沉淀 pH 值、沉淀反应温度以及浆体中絮凝剂浓度作为变动参数进行试验而将其余条件如水解液和氨水浓度等作为固定条件。

试验固定条件如表 2 所示。试验变动条件如表 3 所示。

表 2 试验固定条件

工 序	条件名称	条件范围	条件名称	条件范围
沉淀	水解液浓度及流量	(100±5) gU/L; 30 L/h	PAM 浓度	0.2 g/L
	一、二级氨水浓度	12%~14%; 26%~28%	干燥湿度	(140±10) °C
	二级沉淀 pH	10.0±0.2		
还原	还原气氛	H_2 : 3 m ³ /h; N_2 : 0.5 m ³ /h	还原温度	T_1 : 300 °C
		H_2O (汽): 3 m ³ /h		T_2 : 520 °C

表 3 参数试验变动条件的正交因素位级

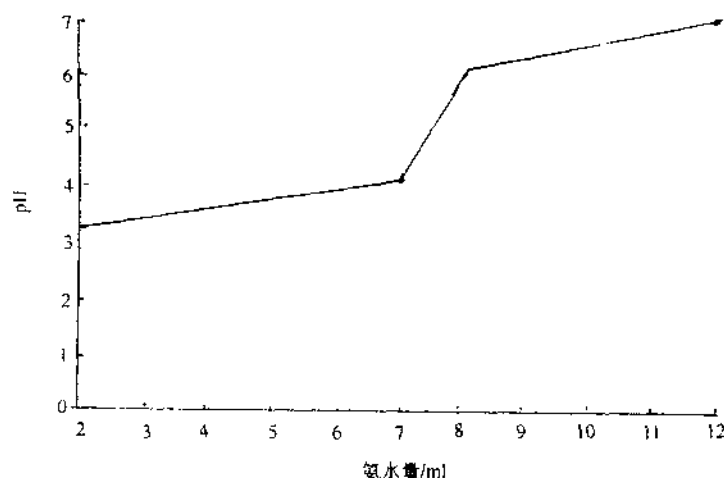
位 级	因 素		
	A	B	C
	一级 pH 值	沉淀温度/℃	浆体中 PAM 浓度/g.L
1	3.0	30	0.05
2	3.5	35	0.10
3	4.0	40	0.20

3 结果与讨论

3.1 滴定试验

滴定试验的目的在于探索 $\text{UO}_2\text{F}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ 体系的沉淀过程, 为沉淀试验条件范围的选择提供依据。

根据滴定试验结果绘制的滴定曲线图如图 2 所示。

图 2 $\text{UO}_2\text{F}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ -pH 滴定曲线图

由图 2 可以看出 ADU 自 $\text{UO}_2\text{F}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ 体系的沉淀过程。从图 2 可以看出曲线出现了两个拐点, 当 pH 值低于 4.1 时, 由于在体系中主要是水解液中的 HF 与 NH_4OH 发生中和反应以及体系中的 UO_2^{2+} 水解形成氢氧化铀酰络离子, 尽管增加 NH_4OH 量, 此时 pH 值变化不大, 在此过程中, 溶液呈金黄色透明状; 当 pH 值达到 4.1 时, 由于水解液中的 HF 几乎中和完毕, 即使加入微量的氨水也可使 pH 值发生大的变化, 曲线出现第一个拐点; 当 pH 值超过 4.1 时, 溶液中形成了淡黄色的沉淀物, 且随着 pH 值的不断增大沉淀物也不断增多, 同时逐渐伴随有乳白色细小的结晶物形成, 附着在器壁及搅拌器上; 当 pH 值达到 6.0 时, 容器中的淡黄色沉淀物迅速转变为黄色的沉淀物 (即 ADU 沉淀物), 在此过程中, 容器内结晶物的形成速度明显加快。继续加入氨水, pH 值变化趋于缓慢, 曲线出现第二个拐点。根据 ADU 两步沉淀原理及滴定试验结果, 为避免在一级沉淀反应中形成 ADU 的沉淀物及在一级沉淀槽内形成结晶物, 一级沉淀的

pH 值应控制在小于 4.1 的范围内。因此,在参数试验中,一级沉淀的 pH 试验值选择了 3.0、3.5 和 4.0。

3.2 参数试验

根据参数试验结果绘制的正交因子与指标的关系图如图 3 所示。

试验结果表明,在所取因子水平范围内影响 UO_2 粉末基体密度性能的首要因子是沉淀反应温度,其次是一级沉淀的 pH 值,最后是 ADU 浆体中絮凝剂的浓度。图 3 表明,沉淀条件的最佳组合为: $A_2B_2C_3$ 。同时,试验结果表明,当一级沉淀的 pH 值为 3.0~4.0,沉淀反应温度为 30~35℃,ADU 浆体中絮凝剂的浓度为 0.05 g/L 时(PAM 选择低浓度便于快速溶解),其 UO_2 粉末的基体密度均达到或超过 96.5% T.D.。

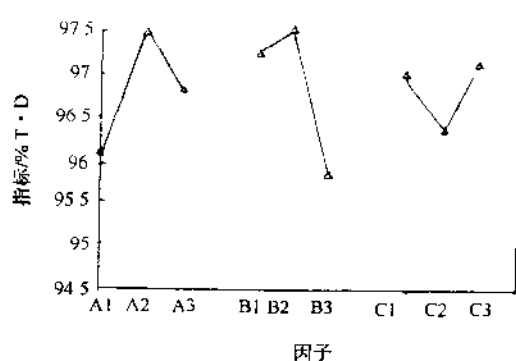


图 3 参数试验正交因子与指标的关系

4 结论

(1) ADU 两步沉淀的最佳沉淀条件为:沉淀反应温度为 30~40℃,一级沉淀 pH 为 3.0~4.0,ADU 浆体絮凝剂浓度为 0.05 g/L。

(2) 不同的沉淀条件对 ADU 的性能如此表面积、沉降粒度等影响很大。ADU 两步沉淀的关键在于沉淀条件的有效控制。

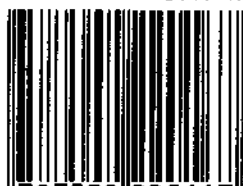
参 考 文 献

1 Japanese Patent, Publication 7368146, 1971

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-2016-X



9 787502 220167 >