

CN8900342

CNIC-00148

SINRE-0008

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

三碳酸铀酰铵的热分析研究



中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC-00148

SINRE-0008

三碳酸铀酰铵的热分析研究

曹新生 马学忠 王发品 刘乃新 姬长鸿

(西南反应堆工程研究设计院, 四川)

中国核情报中心

北京·1988.1

摘 要

本文介绍了用热天平在空气、氩气及氩气-8%氢气气氛中对三碳酸铀酰铵 (AUC) 粉末所进行的热重法与差热分析同时联用分析, 给出了三种不同来源的三碳酸铀酰铵粉末的热重曲线和差热分析曲线, 并对这些曲线进行了分析讨论。

关键词 三碳酸铀酰铵 热重法 差热分析 同时联用技术

THERMAL ANALYSIS STUDIES OF AMMONIUM URANYL CARBONATE

Cao Xinsheng Ma Xuezhong Wang Fapin

Liu Naixin Ji Changhong

**(Southwest Institute of Nuclear
Reactor Engineering, Sichuan)**

ABSTRACT

The simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis studies of the ammonium uranyl carbonate powder were performed with heat balance in the following atmospheres, Air, Ar and Ar-8% H_2 . The thermogravimetry and differential thermal analysis curves of the ammonium uranyl carbonate powder obtained from different source were reported and discussed.

一、引 言

AUC工艺是制备陶瓷级二氧化铀的一种湿法工艺流程，它较传统的ADU工艺具有如下的优点：AUC工艺流程短，所制得的三碳酸铀铵（AUC）为棱柱状晶体，流动性好，所得二氧化铀保持AUC的优点并具备良好的微观结构，成型前无须制粒和添加粘结剂；同时，由于AUC为结晶化合物，对杂质有较好的净化能力，因而AUC工艺的成品率高。

我们研究所对AUC工艺也进行了研究，获得了较为满意的结果。但是，尽管通常可以方便地制得具有恒定组成的三碳酸铀铵晶体，然而在制备过程中如有碳酸铀酰（ UO_2CO_3 ）或碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 夹带于其中，或者混有因制备AUC过程中温度过高而产生的少量的三氧化铀（ UO_3 ），将会影响AUC粉末的粉冶工艺性能。因此，需要对所制备的AUC粉末进行鉴定。热分析配合其他化学分析以及X射线衍射分析可以较为准确地解决这些问题。还应指出，热分析是控制二氧化铀制造工艺的最重要的手段之一。

本研究采用热天平，在程序控制温度下对AUC粉末同时进行了热重和差热分析。从而达到了鉴定AUC粉末，并研究AUC粉末在三种不同气氛条件下受热时的行为，以供制定粉冶工艺参数时作参考。

二、仪器、试剂和材料

仪器：LCT型热天平，灵敏度0.1mg，程序控制温度，可同时记录温度、热重曲线和差热分析曲线。

氩气：Ar > 99.99%

氢气： H_2 > 99.99%

参比物： Al_2O_3 ，粉末，分析纯，经1100°C处理。

试样：AUC粉末，经60°C、18h干燥，取样量55mg左右。包括三种来源的AUC粉末（皆由本研究所研制*）：

1. 通氨气（ NH_3 ）和二氧化碳气（ CO_2 ）进入氟化铀酰（ UO_2F_2 ）溶液沉淀得来的；
2. 通氨气（ NH_3 ）和二氧化碳气（ CO_2 ）进入硝酸铀酰 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ 溶液沉淀得来的；
3. 由含铀有机相经碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 溶液结晶反萃取得来的。

坩埚：氧化铝常量坩埚，坩埚底部有一小凹孔，以利热电偶接点与坩埚底接触良好，坩埚顶加有带孔的坩埚盖以防止试样受热分解时溅出。试样以粉末状装入，稍加振实。

三、实 验

为了提高热分析实验精度，必须准确测温温度，但由于热分析实验多在动态条件下进行，并具有程序性的特点，对于同一物质的特征温度，报道值相差甚殊，有的甚至相差20°C

*这方面的工作见：《核动力工程》，第三卷，301~319（1982），贺德禄、盛兆琪和周志春等人的研究报告。

之多。为此，我们选择了草酸钙 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 等试剂作为参考试样〔当时我们实验室尚无国际热分析协会 (ICTA) 和美国标准局 (NBS) 所规定的标准参样 (SRM)〕，以所测曲线对照标准热分析曲线，这样就较为准确地测量了所要测的温度。

在正式进行试样分析前，我们还分别测定了空坩埚- Al_2O_3 在静态空气、流动氩气及流动氩气-8%氢气气氛中的热重曲线及差热分析曲线的基线漂移(空白)；在试样分析后所得的热重曲线及差热分析曲线上进行了基线漂移的修正。

我们采用不同的升温速度、走纸速度和测重量程及试样量进行多次试验并进行比较，最终选定的对三种不同来源的AUC试样的测试条件如下：

加热速度：5°C/min；

差热量程：25μV；

测重量程：50mg；

走纸速度：4mm/min；

温度范围：室温~850°C；

气氛：分别为静态空气、流动氩气及流动氩气-8%氢气。

四、结果和讨论

AUC受热分解的整个反应可用下式表示：



三氧化铀在空气及氩气气氛下在高温时又进一步转化成八氧化三铀，而在氩气-8%氢气气氛下则转变成二氧化铀。

对三种不同来源的AUC试样所做的在三种不同气氛条件下的热重及差热分析得到的热分析结果如图1~3所示。图中，热重曲线(TG曲线)以试样质量减少量作纵坐标，由上向下增加，温度作横坐标，自左向右增加；差热分析曲线(DTA曲线)以温度差(ΔμV)作纵坐标，温度作横坐标，自左向右增加，差热峰吸热反应峰向下，放热反应峰向上。

图1~3为三种不同来源的AUC粉末在空气中的热分析结果。由图可看出AUC粉末在空气中的热分解是属于吸热反应，且是一步完成的。从DTA曲线可以看出AUC的热分解温度(分解反应最快时)为 $185 \pm 1^\circ\text{C}$ ；生成 UO_3 的温度为 $110 \sim 250^\circ\text{C}$ ； UO_3 转化为 U_3O_8 的温度为 $540 \sim 590^\circ\text{C}$ ，此时DTA曲线上出现了一个峰高甚微的吸热峰，表明 UO_3 在空气中转化为 U_3O_8 的反应是属于吸热反应。若温度继续升高，试样重量已基本不变，表明AUC已全部转化为稳定化合物 U_3O_8 。从图1~3还可看出本研究所研制之三种AUC粉末，其热分析曲线是基本一致的。这表明，尽管其制备途径不一，但其组成和结构却是近乎一致的。

图4~6是三种不同来源的AUC粉末在流动氩气气氛中的热分析结果，由图中可以看出，AUC在氩气中的热行为与在空气中的热行为是相似的，其热分解是属于吸热反应，并且是一步完成的，分解温度为 $185 \pm 1^\circ\text{C}$ ； UO_3 转变为 U_3O_8 也是属于吸热反应，发生在 $540 \sim 590^\circ\text{C}$ 之间。这种现象是可以理解的，因为在常压下AUC的分解只取决于温度，与所处的气氛无关，而 U_3O_8 的形成又只与温度和氧的分压有关，故AUC粉末在空气气氛中和氩气气氛中的热分析得出一致的结果是理所当然的。

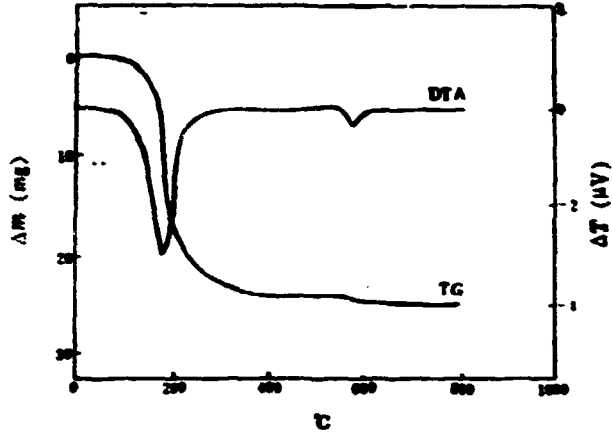


图1 物料来源：由 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液沉淀制得；
试样量：51.34mg；气氛：静态空气。

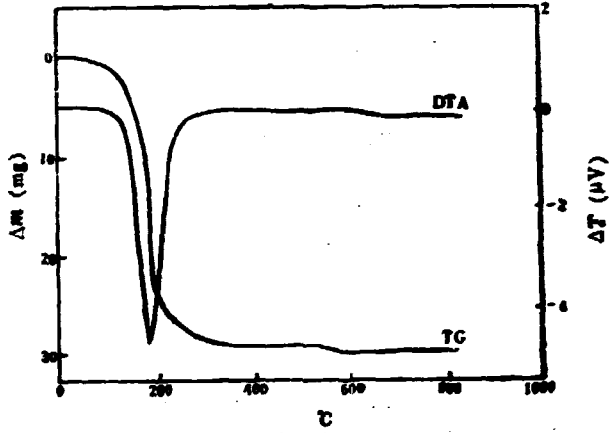


图2 物料来源：由 UO_2F_6 溶液沉淀制得；
试样量：65.53mg；气氛：静态氮气。

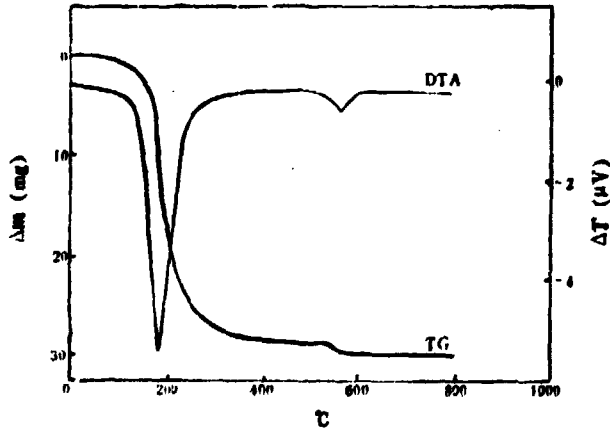


图3 物料来源：由结晶反萃取制得；试样
量：64.36mg；气氛：静态空气。

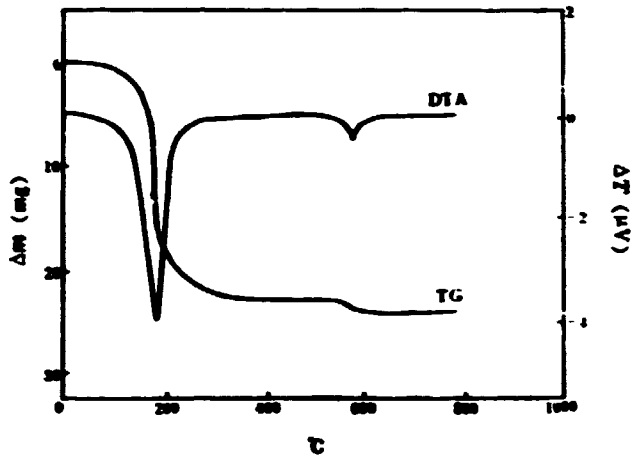


图4 物料来源：由 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液沉淀制得；
试样量：52.58mg；气氛：流动氢气。

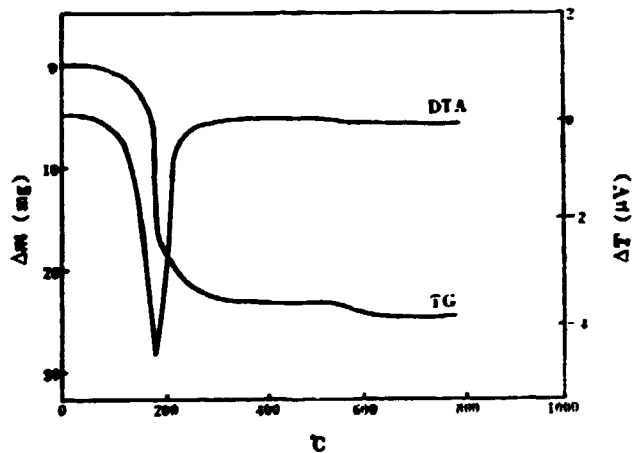


图5 物料来源：由 UO_2F_6 溶液沉淀制得；试
样量：53.91mg；气氛：流动氢气。

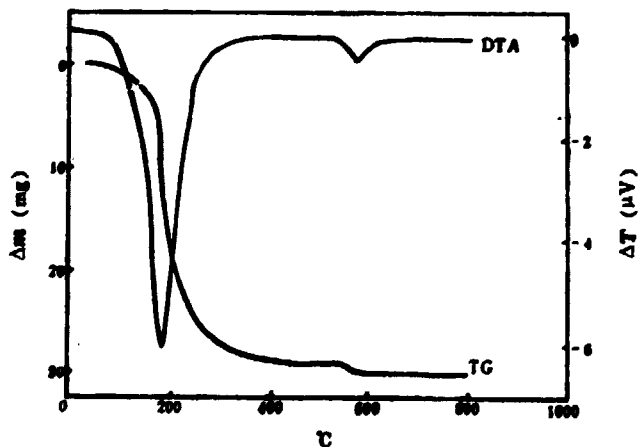


图6 物料来源：由结晶反萃制得；试样
量：66.63mg；气氛：流动氢气。

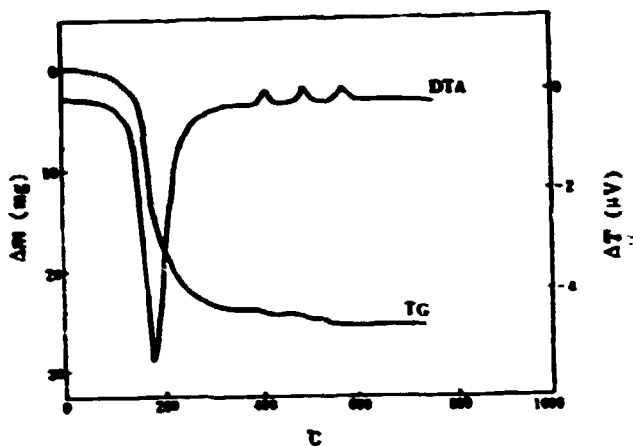


图7 物料来源: 由 UO_2F_2 溶液沉淀制得; 试样量: 59.00mg; 气氛: Ar-8% H_2 。

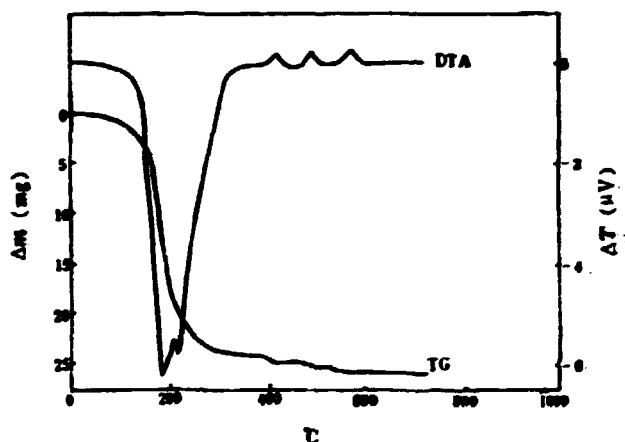


图8 物料来源: 由 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液沉淀制得; 试样量: 62.12mg; 气氛: Ar-8% H_2 。

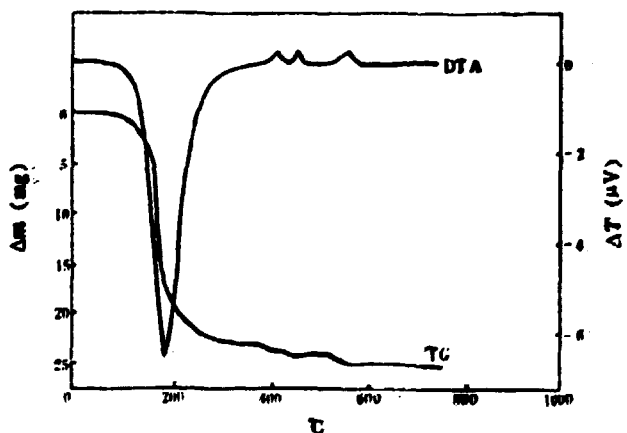


图9 物料来源: 由结晶反萃制得; 试样量: 56.57mg; 气氛: Ar-8% H_2 。

由图1~6的TG曲线可以测算出AUC粉末加热到800°C, 其失重率为45.6±0.8%, 与按AUC的分子式: $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ 计算的理论失重率46.2%基本一致。

此外, 通过TG曲线还可计算出在AUC中铀含量占46.1%左右, 而化学分析所测得结果为46.7%左右, 两者基本接近。这一方面表明了热分析作为具有恒定组成的化合物的组分元素的定量分析的可行性, 另一方面也表明了我所研制的AUC中铀元素的含量是符合AUC分子式中所规定的百分含量的。

从图7~9中可看出AUC在还原气氛($\text{Ar}-8\%\text{H}_2$)中热分解转化为 UO_3 的温度与在空气中转化为 UO_3 的温度相一致, 并且也是一个吸热反应, 同样也是一步完成的。在 UO_3 进一步还原为 UO_2 的过程中, 在DTA曲线上于400~500°C温度区间出现了三个放热峰; TG曲线上, 在相应的温度下也发生了相应的失重, 这是由于在 UO_3 还原为 UO_2 的过程中出现了几种中间产物的缘故。吉突斯^[1]所著《URANIUM》一书指出: 在 UO_3 至 UO_2 中间存在有 U_2O_6 、 U_2O_5 、 U_3O_{10} 和 U_4O_{11} 等中间产物。故DTA曲线上410°C左右出现的第一个放热峰可能是形成 U_2O_6 时生成水所放之热; 在490°C左右出现的第二个放热峰则可能是 U_2O_6 、 U_3O_{10} 或 U_4O_{11} ; 在560°C左右出现的第三个放热峰则是由于最终形成了 UO_2 。后两个放热峰同样也是由于气氛中的 H_2 与试样中的氧形成了水而放热所致。

五、结 论

本研究所研制的AUC在受热情况下的失重率与理论(计算值)失重率基本一致, 由TG曲线计算得到的铀的重量百分含量也与化学分析值相一致, 同时热分解温度也与文献值^[2,3]相符。这就从热分析方面说明了本所研制的三种AUC粉末在化学组成和结构上是符合AUC的要求的。(如果AUC粉末中混有 UO_3 、 UO_2CO_3 , 则其失重率要明显低于理论失重率; 如果混有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 则差热曲线在58°C左右要出现峰)。另外, 从热分析得知AUC的分解是一个吸热过程, 且是一步完成, 不为气氛所左右, 其热分解温度为 $185 \pm 1^\circ\text{C}$; 同时还得出了AUC转化成 UO_3 、 U_2O_6 和 UO_2 的温度, 并且通过DTA曲线揭示了 UO_3 在 $\text{Ar}-8\%\text{H}_2$ 气氛中还原成 UO_2 的过程中将会形成一些中间产物, 并伴随有热量放出。这些均可作为制定从三碳酸铀酰铵制备陶瓷级二氧化铀粉末的工艺参数时参考。

致谢: AUC试样由本所沉淀和萃取两个课题组提供, 化学分析数据由本控制分析课题组所提供, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] J.H. GITTUS; Uranium, William Clowes and Sons Limited, London and Beccles, 1963.
- [2] H.G. Beckmann, K. Seibold, H.Z. Dokuzoguz and H.M. Muller, J.Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975), P.735.
- [3] Yi-ming Pan, Che--hao Ma and Niell--nan Hsu, J.Nucl. Mater., 99 (1981), P.135.



P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre