

**The Fabrication Process of Ceramic Grade UO_2
Powder via Fluorid System AUC and the
Treatment on AUC Precipitation Filtrate**
(*In Chinese*)

LIU Jinhong XU Kui LI Zhiwan YI Wei
TANG Yueming LI Guangrong LEI Maolin CUI Chuanjiang
(National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Material,
Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041)

ABSTRACT

It is described about the technology of fabricating AUC powder by Circumfluence Precipitation Reactor with Gas (CPRG) from UF_6 hydrolyzed liquid, manufacturing nuclear pure ceramic grade UO_2 powder via fluorid system AUC process with fluidized bed method, recovering U(VI) with ion exchange resin, depositing fluorin in an outflow of effusion wastewater from the ion exchange using calces. The primary control parameters on the fabricating AUC powder is study, it is discussed to character difference of AUC powder between fluorid system and nitrate. Result show that the composing to manufacture AUC powder is invariable by CORG, and that the AUC quality is consistent, and that by decomposition and reduction of AUC and stabilization of UO_2 powder with fluidized bed, through optimum technological parameters, the excellent UO_2 powder is obtained on the quality.

Key words: UF_6 hydrolyze, AUC powder, UO_2 powder, AUC decomposition and reduction, Containing fluorin wastewater

引言

UO₂是压水堆(PWR)或沸水堆(BWR)陶瓷燃料的主要原料。在可烧结陶瓷级 UO₂粉末转换制备工艺中,通常分为两大类:湿法和干法流程。湿法流程主要是 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)流程和 ADU 流程。由 AUC 制备 UO₂粉末的工艺首先由联邦德国 NUKEM 开发成功^[1,2],并由德国最大的两家燃料制造厂 KWU 和 RBU 投入工业规模生产^[3~7]。与 ADU 流程相比较,AUC 工艺流程的优点是流程短,AUC 晶体纯度高,具有好的流动性,尤其在 UF₆制备 UO₂过程中,AUC 的氟含量在一个很低的水平,因此 AUC 型 UO₂粉末的杂质含量低;且 AUC 具有良好的结晶形态、稳定的化学组成、良好的成型性能及较高的烧结活性。这些特点^[8~10]使得 AUC 流程制备的 UO₂芯块成品率高和成本低。

AUC 晶体制备工艺方面,最典型的有德国 RBU 公司的三气通工艺和韩国的以 UO₂(NO₃)₂为原料的泵循环工艺^[15]。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 UO₂(NO₃)₂为原料的 AUC 流程的工艺及设备进行了大量的实验研究,先后进行了机械搅拌沉淀槽、流化沉淀柱、扁形沉淀器等设备及其工艺的研究,最终结合反应的特点,研制出了气提环流搅拌沉淀反应器,完善了以 UO₂(NO₃)₂为原料的 AUC 沉淀的两气通工艺。以气提环流搅拌反应装置作为反应器、两气通方式制备 AUC 粉末与国外的这些生产工艺相比,由于气提环流搅拌反应装置是利用 CO₂和 NH₃气的喷射动能和反应器中心管内外反应物的密度差推动物料循环的,省去了搅拌装置和泵循环系统,具有设备简单,操作方便,反应高效等优点。在制备工艺上,两气通工艺主要是通过控制反应温度、NH₃/U 比、反应时间、老化时间、通气流量来控制最终的 AUC 粉末的性能和氟含量。

AUC 制备 UO₂粉末技术在国际上已趋于成熟。德国已实现工业化生产,日本、韩国已完成中间规模装置的试验和生产。这些国家关于 AUC 制备 UO₂粉末工艺技术的研究已有较多文献报道,但涉及生产性技术因属于技术核心而未见公开报道,因此自主开发有自身特点的 AUC 制备 UO₂粉末技术十分必要。中国核动力研究设计院从 20 世纪 70 年代末期开始,在广泛调研国外相关技术的基础上,对硝酸体系 AUC 制备 UO₂粉末的工艺进行了深入的实验室研究,研究工作一直延续到 80 年代末期,工艺定型且取得较大的成功,完成了实验室研究,形成了较为成熟的实验室技术。于 90 年代初建立了一条采用流化床由硝酸体系 AUC 制备 UO₂粉末的生产装置,实现了由实验室技术向小批量生产的转化,并取得成功。90 年代中后期,因初始原料发生变化,必须改用低加浓的 UF₆为原料,因此,针对氟体系 AUC 的特点,开展并完成了流化床技术制备 UO₂粉末生产性实验研究。在实验研究过程中,对流化床结构和控制装置不断地改进和完善,形成了中试规模的生产能力,用此流化床完成了设备考验和氟体系 AUC 制备 UO₂粉末的试验,同时着重就各工艺参数对 UO₂粉末性能的影响作了大量的较为深入的研究,摸索出了一套合理的工艺参数。有效解决了以氟体系 AUC 并用流化床制备陶瓷级 UO₂粉末的技术问题,使 UO₂粉末性能达到 UO₂粉末技术要求,满足了制备高性能可燃毒物芯块要求。

高含氟 AUC 母液的处理在 AUC 流程中是较为棘手与关键的一环,国际国内诸多生产厂在处理含氟废液上都存在一些难以很好地解决的问题,因为高浓度的氟离子不仅严重影响废液中铀的回收,而且对生产厂普遍采用的铀吸附剂硅胶有很强的腐蚀性^[19];因此对除铀工艺的研究、除氟工艺的研究意义重大,尤其是离子交换树脂选择是高含氟 AUC 母液处

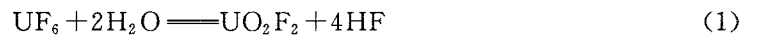
理的关键。中国核动力研究设计院在完成实验室研究基础上,建立了一条与 AUC 晶体制备配套的高含氟处理装置,并在此装置上实现了中间规模验证实验,取得较好结果,有效解决了高氟 AUC 母液处理的难题。

随着我国对核能需求的不断增加以及在我国核电技术的发展进程中,尤其对高性能燃料组件已逐步采用;对于高性能燃料的生产,最显著的特点是批量较小,中国核动力研究设计院研究开发了具有自主知识产权的 AUC→UO₂转化工艺技术和已建立的生产线恰好适应这样的特点。

1 基本原理

1.1 UF₆水解

UF₆在 56.4 °C 以上升华或汽化,UF₆气体通入水中发生如式(1)所示反应,生成含 4 个游离 HF 酸的氟化铀酰溶液。



1.2 AUC 沉淀

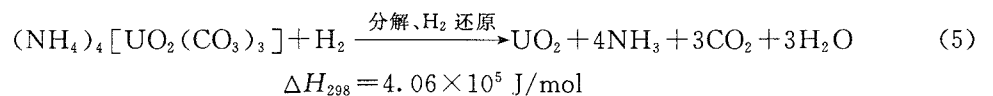
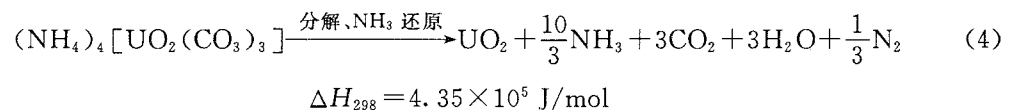
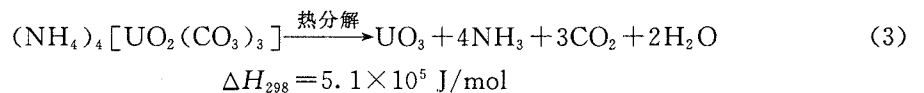
用 NH₃和 CO₂气作沉淀剂从 UF₆水解液中沉淀 AUC 的反应如式(2)所示:



在整个沉淀工艺过程中,包括气—液、液—液、液—固三种类型的反应,前两种反应决定中间络合物的形成与性质,后一种反应是 AUC 析出的最终过程。由于溶液中同时存在着 CO₃²⁻、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: (NH₄)₆[(UO₂)₂F_n(H₂O)₂]·H₂O, (NH₄)₆[(UO₂)₂F_n(OH)_n(H₂O)₂]·H₂O, (NH₄)₆[(UO₂)₂(CO₃)₅(H₂O)₂]·H₂O, (NH₄)₆[(UO₂)₂(CO₃)₅(H₂O)₂]·H₂O, NH₄[UO₂(CO₃)₂(H₂O)₂], NH₄[(UO₂)₂(CO₃)₃(OH)(H₂O)_n], UO₂CO₃·H₂O, NH₄[(UO₂)₂CO₃(OH)_n(H₂O)_n]^[5]等。随着沉淀剂 NH₃和 CO₂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。

1.3 AUC 分解还原制备 UO₂粉末

由 AUC 转化至 UO₂粉末主要经历分解和还原两个过程,其反应机理比较复杂,是非催化型的气固反应,反应可简化为^[14]:



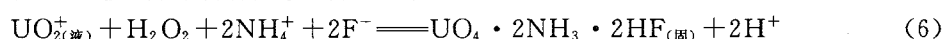
AUC 的分解还原过程系强烈吸热过程,汽化物料中的水分需吸热,加上预热气体、物料和尾气离开反应体系带走的热量及体系散热,则分解还原过程吸热量相当可观。通过准确地控制分解还原温度以控制反应速度是至关重要的。每摩尔 AUC 分解还原产生 9~10

mol 的气体,连同其中水蒸气,则其气体释放量是相当大的。AUC 转化至 UO_2 时,虽然自身产生的还原剂(氨气)自给有余,但由于自流化床顶部加入的 AUC 在落入床层过程中分解而产生的氨气只用于还原料层上部的 UO_2 后便逸出,因此,另外引入一定量的还原剂(氨气)同时又作为流化介质是完全必要的。加入的气量和方式必须适应上述特点,使物料在流化床内处于正常的流化状态。

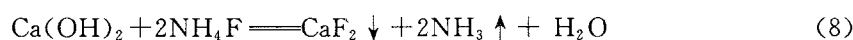
还原完成的 UO_2 粉末,在精细控制的温度和氧分压下进行预化学吸附氧,使其粉末表面或亚表面形成化学吸附氧层,以限制物料被空气氧化的速率,避免发生整体氧化现象,从而控制被空气氧化的程度。因此,温度、时间和氨气中氧分压是控制 O/U 的主要参数。由于具体设备和工艺的不同,要求对这三个主要参数进行合理的组合以控制 O/U 在适宜的范围内(2.04~2.18),这导致了不同研究者得出的参数的一些差异。

1.4 AUC 母液处理

AUC 母液处理包括除铀除氟两步,除铀又分沉淀、吸附两步。反应如式(6),(7)所示:



除氟原理是: CaF_2 的溶度积 2.7×10^{-11} 远小于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积 1.3×10^{-6} ,利用二者的溶度积差以达到除氟的目的^[19],反应如式(8)所示。



2 结果和分析

2.1 AUC 晶体制备

2.1.1 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 摩尔 NH_3 ;以 UF_6 水解液为原料的体系中,生成每摩尔 AUC,消耗 10 摩尔 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,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 NH_3/U 控制在(14~18)/1,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^- ,生成的中间产物难于转化为 AUC, NH_3/U 的数值比硝酸体系必须高出更多。图 1 是氟体系沉淀过程中,体系中母液铀含量随着 NH_3/U 变化的关系,从曲线可以看出, NH_3/U 比值在 20/1 以后母液铀含量的变化已经很小,但为了降低产品 AUC 的氟含量, NH_3/U 控制在(26~28)/1 较为适宜。

2.1.2 氟含量的控制

以 UF_6 水解液为原料与硝酸体系最大的不同在于, F^- 和 NO_3^- 与 UO_2^{2+} 的络合稳定常数分别为 6.3×10^{11} 和 $0.24^{[17]}$,这种差异造成工艺过程中生成的中间产物不同,前者为 $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (AUF),后者生成 ADU;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有较大的关系。图 2 是 AUC 沉淀过程中不同时间段 AUC 中氟含量变化的情况,反应 2.5 h 后,氟含量的变化很小,表明 AUF 转化达到平衡。表 1 是同一批 AUC 不同洗涤条件下的氟含量数据,经过一次 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液和一次无水乙醇洗涤后,氟含量与两次洗涤差异很小,由此可看出,经过一次 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液和一次无水乙醇洗涤就能较为完全地去除 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。

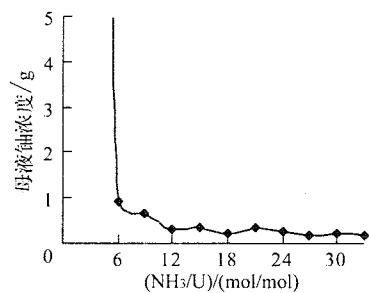


图1 NH_3/U 与母液铀浓度的关系

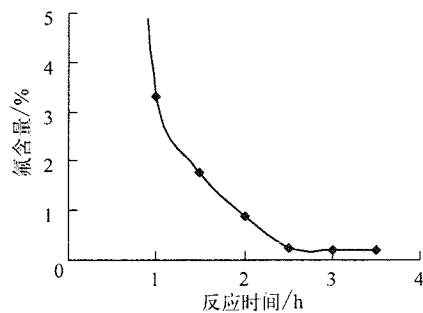


图2 反应时间与 AUC 中氟含量的关系

表 1 洗涤状况对 AUC 中氟含量的影响

洗涤状况	未洗涤	一次碳酸铵 溶液洗涤	一次无水 乙醇洗涤	二次碳酸铵 溶液洗涤	二次无水 乙醇洗涤
氟含量/ 10^{-6}	5 500	1 200	1 000	1 300	1 300

2.1.3 AUC 粉末性能

(1) AUC 颗粒尺寸分布

从图 3、图 4 中 AUC 粉末等效颗粒直径分布曲线可以看出,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,且小颗粒占的累计分数较大;从图 5、图 6 中 AUC 粉末显微相片也可看出,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。这可能和氟体系中 F^- 的极性较强,与 UO_2^{2+} 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。

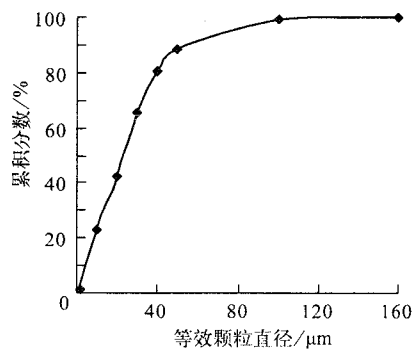


图 3 氟体系 AUC 颗粒粒度分布

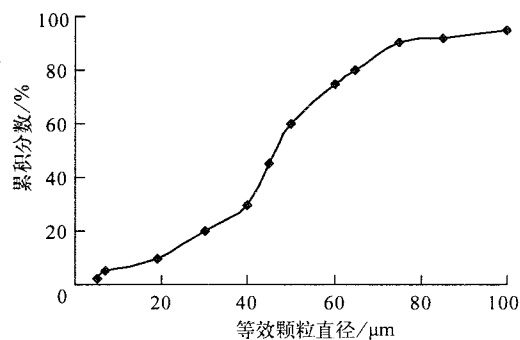


图 4 硝酸体系 AUC 颗粒粒度分布

(2) AUC 粉末松装密度

由表 2 可以看出,在沉淀的料液浓度、反应温度和通气速度等影响 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,因为颗粒粒度的宽范围的配比增加了粉末的填充效果,提高了粉末的松装密度。

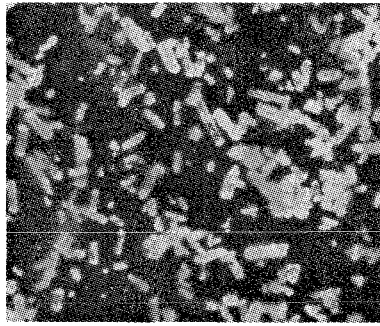


图5 氟体系 AUC 粉末

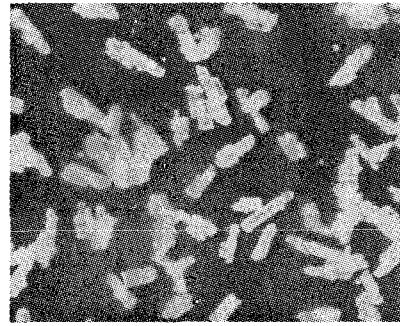


图6 硝酸体系 AUC 粉末

表2 氟体系与硝酸体系粉末松装密度数据

硝酸体系	批号	95-C-01	95-C-02	95-C-03	95-C-04	95-C-05	95-C-06	95-C-07
	松装密度/(g/m ³)	1.01	1.01	0.96	1.00	1.05	0.95	1.05
氟体系	批号	01U0D001	01U0D002	01U0D003	01U0D004	01U0D005	01U0D006	01U0D007
	松装密度/(g/m ³)	1.26	1.29	1.35	1.21	1.33	1.34	1.29

(3) AUC 粉末的分解还原性能

与硝酸体系的粉末相比,氟体系的 AUC 粉末在分解还原制度上除了增加脱氟工艺外,在其他工艺参数上也需要进行较大的改变(见表3);得到的 UO₂ 粉末在烧结芯块密度上高于硝酸体系(2~3)%,但成型性能普遍不如硝酸体系的粉末。

表3 氟体系与硝酸体系粉末分解还原参数比较

氟体系 AUC	分解温度/ ℃	还原温度/ ℃	还原脱氟时间/ min	稳定化温度/ ℃	UO ₂ 烧结密度/ (T.D%)	UO ₂ 成型性能
	450~500	600~650	120~150	50~60	96~98	一般
硝酸体系 AUC ^[18]	分解温度/ ℃	还原温度/ ℃	还原时间/ min	稳定化温度/ ℃	UO ₂ 烧结密度/ (T.D%)	UO ₂ 成型性能
	300~400	700±20	50~60	40	94~96	好

2.2 AUC 分解还原

2.2.1 AUC 分解

(1) AUC 分解对 UO₂ 粉末颗粒形貌的影响

由反应式(3),AUC 分解时吸热量大,同时产生大量气体(NH₃,CO₂,H₂O),将近损失其重量的 50%,原子数的 90%,如此大量气体的产生使得 AUC 分解时形成大量孔洞和连通空隙,这是 AUC 型 UO₂ 粉末具有发达表面的重要原因。如果分解条件选择不当而使分解不完全,则残留的可挥发组分不但使粉末活性降低而且使烧结芯块产生大量的孔洞或裂纹,过于剧烈的分解也会破坏其颗粒形貌和尺寸的继承性,因此,AUC 的分解过程强烈地影响 UO₂ 粉末的物理性能、表面和内部结构,进而影响其压烧性能。图7为原始 AUC 晶体颗

粒形貌;图 8 为分解还原后的 UO_2 粉末颗粒形貌。

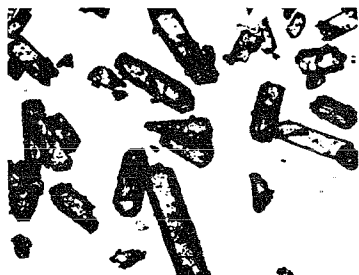


图 7 AUC 晶体颗粒形貌



图 8 UO_2 粉末颗粒形貌

(2) 分解温度

由化学平衡热力学导出反应等容方程式^[12]

$$\ln K_0 = B - \frac{\Delta U}{RT}$$

在吸热反应过程中, $\ln K_0$ 是温度倒数的线性函数, 平衡常数 K_0 随温度升高而增大, 因此, AUC 分解温度直接地影响反应速率, 进而影响分解物料的比表面积、松装密度和流动性。如图 9(a~c) 所示, 在 300~500 °C 的分解温度下, UO_2 粉末比表面积随温度的升高而增大; 粉末的松装密度在 420~460 °C 左右有最大值, 随着分解温度升高, 流动性下降。因为在高的分解温度下, 分解反应剧烈, 造成颗粒破碎, 平均颗粒直径减小(如表 4 所示), 颗粒形状不规则且表面粗糙, 而导致松装密度和流动性下降。我们认为适宜的分解温度为 400~460 °C, 此时, UO_2 粉末的比表面积为 4~6 m^2/g , 松装密度和流动性也分别达到最高值。

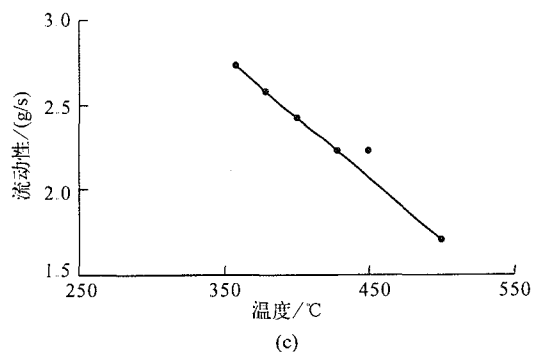
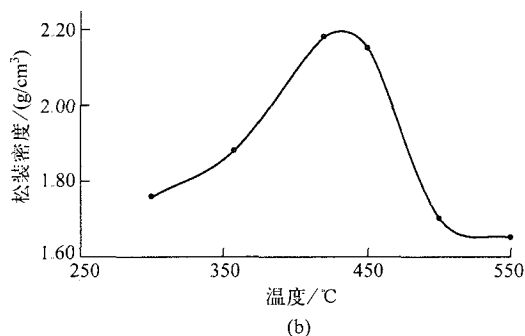
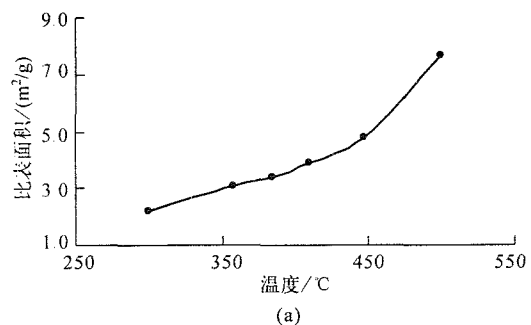


图 9 AUC 分解温度同 UO_2 粉末比表面积、松装密度和流动性的关系

表 4 AUC 分解温度同 UO_2 粉末粒度和长径比的关系

分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	300	360	380	500
平均颗粒尺寸/ μm	36.48	28.19	26.42	20.52
颗粒长径比	2.05	1.92	1.98	1.75

2.2.2 AUC 还原

(1) 还原温度

还原温度是控制 UO_2 粉末性能的关键参数之一。图 10(a~c) 是还原温度与 UO_2 粉末的比表面积、松装密度和流动性的关系。在相同的分解条件下, UO_2 粉末的比表面积随还原温度升高而降低。松装密度和流动性在还原温度为 700°C 左右有一最大值。我们得出的适宜的还原温度为 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$, 此时 UO_2 粉末比表面积为 $4\sim 7\text{ m}^2/\text{g}$ 。

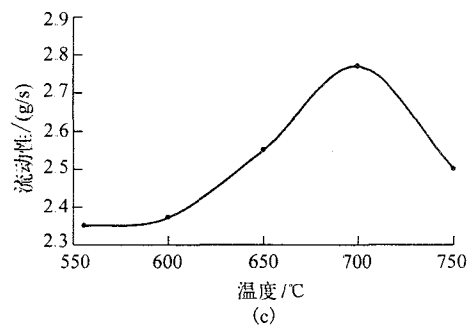
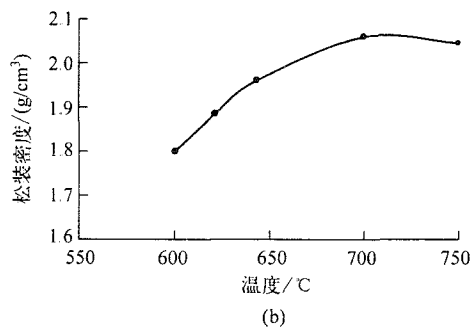
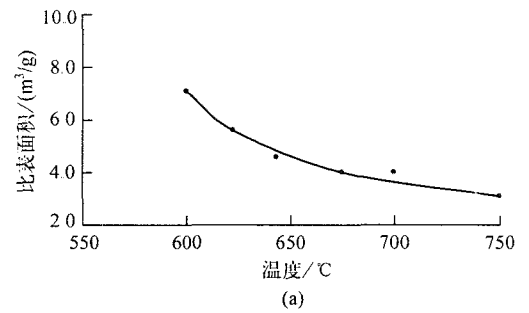


图 10 AUC 还原温度与 UO_2 粉末的比表面积、松装密度和流动性的关系

(2) 还原时间

表 5 为分解温度 450°C 、还原温度 700°C 的物料在床中停留时间对产物比表面积、松装密度和流动性的影响。由于分解温度相同,也就决定了颗粒内部微孔的数量大致相同,而颗粒内部微孔对颗粒比表面积贡献甚大^[13],因此,在此还原条件下,随着还原温度时间的延长,比表面积的变化并不显著,过长时间的保温(120 min)使颗粒长时间相互碰撞,颗粒尺寸和长径比趋于减小,颗粒形态变差,流动性下降,粉末活性降低。综合考虑各项因素对粉末性能的影响,表明 $30\sim 60\text{ min}$ 的还原时间是适宜的。

2.2.3 UO_2 粉末的稳定化处理

在上述分解还原条件下,进行了 UO_2 粉末的稳定化处理。表 6 和表 7 分别列出了稳定化混合气体中氮气和空气的比例、稳定化起始温度与 O/U 的关系。当稳定化起始温度低于

50 °C左右时,氧化发生在 UO_2 颗粒的亚表面层中,其表面组成为 UO_3 ;大约在 60 °C以上时,整体氧化起支配作用^[14],因此,必须将氧化控制在亚表面层中,以防止与大气接触时整体的迅速氧化。因此,稳定化时间控制在 30 min,最高稳定化起始温度应小于 60 °C是适宜的。

表 5 还原时间对 UO_2 粉末比表面积、松装密度、流动性、平均颗粒尺寸和颗粒长径比的影响

还原时间/min	10	30	60	120
比表面积/(m^2/g)	4.6	5.6	4.3	5.5
松装密度/(g/cm^3)	1.99	2.06	1.97	2.05
流动性/(g/s)	2.44	2.77	2.56	0.00
平均颗粒尺寸/ μm	37.58	28.19	36.48	19.09
颗粒长径比	2.14	1.92	2.05	1.69

表 6 稳定化混合气体中 N_2/Air 与 O/U 的关系

N_2/Air	2:1	10:1	纯氮气
O/U	2.244	2.088	2.024

表 7 稳定化起始温度与 O/U 的关系

温度/ $^{\circ}C$	30	40	50	80
O/U	2.063	2.086	2.121	2.553

2.2.4 脱氟

AUC 在纯氢中加热几乎不能发生脱氟反应,在湿氢气氛中脱氟反应可以明显的速率进行。在 700 °C 温度下反应 20~120 min,产品中的氟含量下降至 $(200\sim54)\times 10^{-6}$,这说明 AUC 中的氟与铀是化学结合(氟与铀氧化物结合成一种固溶体 $UO_{2+x}\cdot F_y$),脱氟反应实质上为铀氟化物的水解反应。

AUC 在分解及还原过程中将近损失其重量的 50%,原子数的 90%。由于在过程中物料不发生熔融又无明显的烧结,因此其内部结构不可能产生大规模的物质迁移,其结果必然在颗粒内部形成丰富孔隙网络,构成多孔蜂窝状结构, UO_2 粉末中残留氟是其中的微量组分,应均匀分布在蜂窝结构中。脱氟时间应控制在 60 min 以下(见表 8)。

表 8 脱氟时间对 UO_2 粉末氟含量的影响

时 间/min	20	30	60	80	120
氟含量/ 10^{-6}	>200	110	80	73	54

2.3 AUC 母液处理

2.3.1 离子交换树脂的选择

表 9 是用 $[U]=148\text{ mg/L}$, $[F]=5.08\text{ mg/L}$ 除氟后的 AUC 母液对硅胶,001 \times 7,001

×8, 201×7, D201 和 D418 树脂进行静态吸附实验得到的静态吸附容量数据。从表中可以看出: D418 对铀的吸附容量远高于其他树脂, 这种结果的原因在于: D418 型大孔阳离子螯和树脂是一种选择性离子交换树脂, 在溶液中它只选择交换二价阳离子, 对同一种二价阳离子, 溶液的离子浓度越高, 则饱和吸附容量越大; 对同一浓度的不同的二价阳离子, 离子基团的体积越大则优先吸附。

表 9 吸附剂对除氟后含铀废液的静态吸附容量

吸附剂	硅胶	001×7	001×8	201×7	D201	D418
吸附容量/(mg/g) ¹⁾	0.8	0.56	0.42	0.6	0.44	11.6

1) 指每克湿树脂吸附铀的质量。

2.3.2 除铀工艺

选择 H_2O_2 为沉淀剂, 从图 11 可以看出, 沉淀剂用量在沉淀剂与铀摩尔比为 $H_2O_2/U=1.50\sim3.00$ 时, 沉淀反应比较完全。沉淀剂用量在 $H_2O_2/U=1.8$ 时, 沉淀效果最好。当沉淀剂用量过多时, 不仅影响后续离子交换除铀工序, 而且使得沉淀效果变差。图 12 是沉淀反应温度对沉淀效果的影响曲线, 可以看出, 在 $30\sim50\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 铀的沉淀反应沉淀比较完全(沉淀滤液中残余铀含量小于 10 mg/L)。沉淀温度低于 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 由于反应速度的问题, 沉淀滤液中铀含量较高; 温度高于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 随着温度升高, 沉淀剂 H_2O_2 及沉淀产物 $UO_4\cdot 2NH_3\cdot 2HF$ 分解速度明显加快, 沉淀效果变差。因此沉淀温度不宜大于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

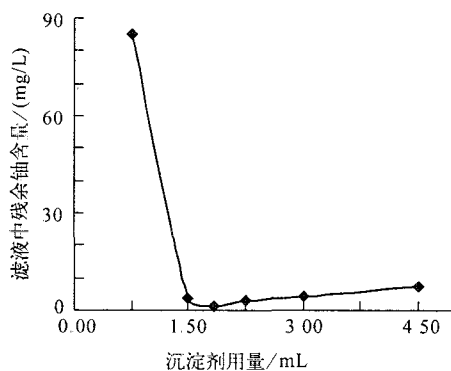


图 11 沉淀剂用量与滤液中铀含量的关系
反应温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$; 反应时间 20 min ; $\text{pH}=8.5$

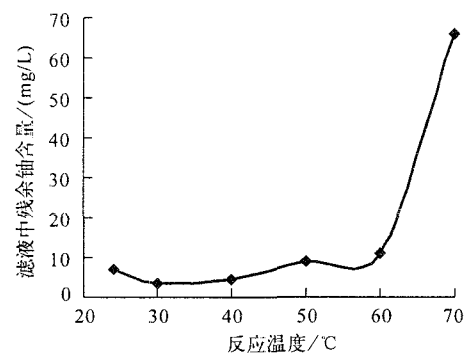


图 12 反应温度与滤液中铀含量的关系
 H_2O_2/U (摩尔比)=2.0; 反应时间 20 min ; $\text{pH}=8.5$

2.3.3 除氟工艺

从表 10 中的数据可以看出, 当工业级生石灰的用量达到理论用量的 240% 时, 废液中的氟含量 $[F^-]<10\text{ mg/L}$, 达到国家规定氟的排放标准。

2.3.4 先除氟与先除铀的选择

表 11 是用 $[U]=770.9\text{ mg/L}$, $[F]=53.5\text{ g/L}$ 未除氟的原始 AUC 母液对 D418 型树脂进行静态吸附实验的铀浓度数据, 远远高于表 9 中 D418 先除氟后的废液中铀的吸附容量 11.6 mg/g 。这可能是由于两方面的原因造成: 一方面, 用氢氧化钙除氟后母液中存在大

量二价钙离子被 D418 选择吸附,造成铀的吸附容量降低;另一方面,根据离子交换与吸附平衡的原理,母液铀浓度高又会提高离子交换树脂的吸附容量。因此,选择 D418 作为高含氟 AUC 母液铀回收的交换树脂,就必须选择先除铀后除氟的废液处理工艺。

表 10 AUC 废液除氟实验数据表

样品编号	生石灰的实际用量与理论用量比/%	滤液 $[F^-]$ /(g/L)
L010313-c	130	6.41
L010313-d	150	3.66
L010313-e	170	1.62
L010327-a	200	0.76
L010327-c	220	0.15
L010327-d	240	0.005 9
L010327-w	260	0.001 7

表 11 D418 对 $[U]=770.9 \text{ mg/L}$, $[F]=53.5 \text{ g/L}$ 溶液的静态吸附数据

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
浓度/(mg/L)	106	50	65	117	129	208	210	276	384
编号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
浓度/(mg/L)	435	506	542	592	632	698	708	743	773
铀吸附容量	67(mg/g)								

3 结 论

(1) 对沉淀装置进行衬胶处理后,解决了氟腐蚀问题,实现了氟体系 AUC 粉末制备;与硝酸体系相比,在沉淀工艺参数上要进行改变, NH_3/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 粉末粒度在 30 μm 左右,松装密度在 1.2~1.4 之间,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,完全能满足要求。

(2) 采用氟体系 AUC 流程制备 UO_2 粉末的生产线,是将自主开发实验室的科研成果成功转化为工程规模应用和完全拥有自主知识产权的 UO_2 粉末制备技术。它是国内首次采用流化床技术实现氟体系 AUC 转化制备陶瓷级 UO_2 粉末的工业化制造,经过近 3 年 300 个循环实验及稳定性试验,已解决了生产性技术难题,是具有自身特色的 UO_2 粉末批量生产技术。

(3) 选择 D418 阳离子交换树脂较好地解决了硅胶吸附的不足,解决了高含氟废液铀的直接回收问题;采用先除铀后除氟的处理工艺,完全满足含氟 AUC 母液回收处理的要求,铀和氟的含量均能达标排放。

参 考 文 献

- 1 Ploger F, Vietzke H. Chemi. Ing. Techn. 1965, 37:692

- 2 Hackstein K G, Ploger F. *Atomwirtsch. Atomtech.* 1967, 12:542
- 3 Sondermann T. *J. Nucl. Mater.*, 1982,106:45
- 4 Becker M. US Patent 3963828(1976)
- 5 Yiming, et al. *J. Nucl. Mater.*, 1981, 99:135
- 6 Assmann H, Stehle H. in *Proc. 4th Int. Meeting on Modern Ceramics Technologies, St-Vincent, Italy, 1979.* Ed. P. Vincencini (Elsevier, Amsterdam, 1980). 893
- 7 Assmann H, Becker M. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 1979, 31:147
- 8 Mathieu V. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 1978, 28:327
- 9 Dorr V, Assmann H. in *Proc. 4th Int. Meeting on Modern Ceramics Technologies, St-Vincent, Italy, 1979.* Ed. P. Vincencini (Elsevier, Amsterdam, 1980). 913
- 10 Baran V. *At. Energy Rev.*, 1979, 19:891
- 11 蔡文仕,舒保华编著. 陶瓷二氧化铀制备(第一版). 北京:原子能出版社,1987. 96
- 12 C. H. 康德拉耶夫. 物理化学简明教程(第一版). 北京:人民教育出版社,1981. 170
- 13 Choi C S, et al. *J. Nucl. Mater.*, 1988, 153:148
- 14 Bannister M J. *J. Nucl. Mater.*, 1968, 26:147
- 15 Maw-Chwain Lee, Chung-Jyi Wu. *J. Nucl. Mater.*, 1991, 185:190
- 16 Kan-Sen Chou, Ding-Yi Lin. *J. Nucl. Mater.*, 1989, 165:171
- 17 Taylor J C, et al. *Acta cryst.*, 1965, 19:538
- 18 朱常桂,等. AUC 流程制备陶瓷级 UO_2 的生产工艺技术
- 19 金熙,项成林,齐冬子. 工业水处理技术问答及常用数据(第二版). 北京:化学工业出版社,1997. 121