

U₃O₈ 的硝酸连续溶解试验研究

康绍辉,牛玉清,李大炳,周志全,张永明,曹令华,任燕,
王皓,曹笑豪,叶开凯,张佳宇

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:针对 U₃O₈ 原料粒级分布呈“两头多”现象,提出了细颗粒 U₃O₈ 快速溶解、大颗粒 U₃O₈ 设备底部持续溶解的工艺思路,设计了一种槽式连续溶解装置。通过微型、小型和扩大试验验证了该槽式溶解装置的合理性、U₃O₈ 硝酸连续溶解工艺的可行性,以及对不同原料的适用性。结果表明:在硝酸浓度 6 mol/L、溶解温度约 60 °C、停留时间 40 min 条件下,溶解液中铀平衡质量浓度在 350~400 g/L 之间,不同来源的 U₃O₈ 原料均能得到有效溶解。

关键词:八氧化三铀;连续溶解;硝酸;铀酰

中图分类号:TL212 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)06-0640-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.007

铀纯化转化是我国核燃料循环的重要环节之一,流程主要包括铀矿浓缩物溶解—萃取—浓缩脱硝—还原—氢氟化—氟化—冷凝液化等工序^[1]。而铀矿浓缩物溶解是铀纯化转化的首要工序,其重要性可见一斑。

目前,在工业生产中,铀矿浓缩物的溶解过程为间歇式溶解,该法采用罐式容器作为主体设备,其优势在于装置结构简单、易于操作和维护。但该法还存在一些不足,如间歇式操作使得设备在每次溶解周期之间存在空闲,无法持续高效运行,影响生产效率;物料批次加入后,有害废气也随之批次产出,瞬时产生量和气体浓度存在很大波动,给后续连续稳定处理带来极大困难,若要保证废气的处理效果,处理设备体积必然增大,进一步增加投资成本。另外,现在多数系统基本为手动操作,需要的生产人员较多,生产效率较低,由于工作环境涉及放射性粉尘,也会对操作人员的健康构成潜在威胁。相较而言,连续溶解装置易于自动控制,有利于连续稳定运行,溶解液组成较为

恒定,且操作人员劳动强度低,目前已在海外得到广泛应用。为提升生产效率、降低生产成本和能耗、改善工作环境、保障人员健康,加快研制出适用于我国行业特性的连续溶解装置,助推我国铀纯化转化的技术升级^[2-3],具有重要意义。

试验测定了 U₃O₈ 的粒级分布特性,并在此基础上,提出了 U₃O₈ 在硝酸介质中连续溶解的工艺路线。旨在通过一系列连续溶解试验,深入探索并优化该工艺过程,进而构建一套高效、稳定的 U₃O₈ 硝酸连续溶解系统,实现 U₃O₈ 的连续高效溶解,并为其后续的工业开发与应用提供技术参考。

1 U₃O₈ 的特性

1.1 U₃O₈ 的粒级筛分

试验用 U₃O₈ 原料呈黑色、细粉末状,含水率为 0.035%,分散性好,粒级筛分结果见表 1。可以看出: +75 目粗颗粒占比为 10.32%, -320 目细颗粒占比达 74.86%,其他粒级范围之和仅占 10.71%,呈现“两头多”现象。

收稿日期:2024-07-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U2267225);国家重点研发计划项目(2023YFC2907802);中核集团领创科研项目(CNNC-JCYJ202211)。

第一作者简介:康绍辉(1978—),男,本科,研究员级高级工程师,主要研究方向为铀纯化转化、铀矿冶。

表 1 U₃O₈的粒级筛分结果

粒级/目	质量/g	占比/%
+75	30.95	10.32
+120~-75	16.04	5.35
+190~-120	6.29	2.10
+250~-190	8.04	2.68
+320~-250	1.75	0.58
-320	224.59	74.86
合计	287.66	95.89

1.2 U₃O₈的沉降性能测试

试验对 U₃O₈ 颗粒的沉降性能进行了测试,结果表明:整体沉降速度较慢,仅为 0.12~0.13 cm/min,这是细粒级占比较大所致;而粗颗粒沉降速度较快,+75 目颗粒平均沉降速度可达 144 cm/min。由于粗颗粒沉降速度过快,采用管道式溶解装置需要管道足够长才能保证颗粒充分溶解,否则可能造成大颗粒在管道底部沉积,影响溶解效果^[4];而采用槽式溶解装置并辅以适当搅拌机制更适用于溶解该颗粒,这种装置不仅能够有效避免大颗粒沉积问题,还能通过搅拌维持大颗粒物料的溶解平衡,确保溶解过程的高效与稳定进行。

2 试验结果与讨论

2.1 微型连续溶解试验

为验证槽式溶解工艺的可行性,设计了一种微型连续溶解试验装置。该装置为圆筒状,内径 3.5 cm,筒高 14 cm,筒底设有磁力搅拌装置。在硝酸溶液浓度 6 mol/L、加入速度 1.33 mL/min、U₃O₈ 加入速度 0.6 g/min、停留时间 60 min 条件下,采用该试验装置进行 U₃O₈ 连续溶解试验,结果见表 2。U₃O₈ 和硝酸溶液从筒顶加入,开启筒底磁力搅拌,将溶解筒置于水浴槽中加热,溶解液从溶解装置底部向上导出^[5]。

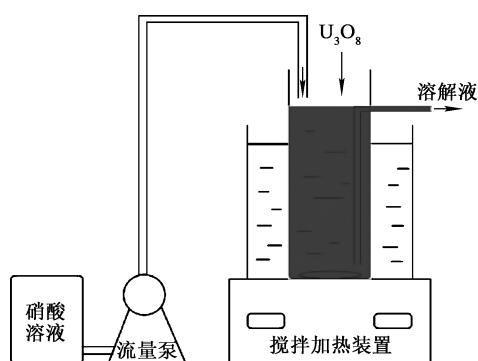


图 1 U₃O₈连续溶解试验装置示意

表 2 微型连续溶解试验结果

累计时间/min	溶解温度/℃	现象	溶解液中铀质量浓度/(g·L ⁻¹)
44	45	有黑色不溶物	285
50	47	黑色不溶物减少	320
62	48	黑色不溶物减少	343
80	49	极少黑色不溶物	356
86	50	极少黑色不溶物	366
98	50	无黑色不溶物	369
104	50	无黑色不溶物	372
116	51	无黑色不溶物	370
128	51	无黑色不溶物	372
140	51	无黑色不溶物	365
152	51	无黑色不溶物	355
162	50	无黑色不溶物	372
168	50	无黑色不溶物	370
174	51	无黑色不溶物	369
180	51	无黑色不溶物	364

由表 2 看出:试验初始阶段,由于还未将溶解体系完全加热,溶解温度较低,溶解速度较慢,流出的溶解液中含有黑色未溶解的 U₃O₈ 颗粒;随溶解进行,加热持续,溶解温度逐渐升高,溶解速度也随之逐步变快;溶解温度达 50 ℃时,溶解液中基本无黑色颗粒出现,U₃O₈ 已完全溶解,说明该溶解方案能连续溶解 U₃O₈,溶解液可连续稳定产出。

2.2 小型连续溶解试验

为验证微型连续溶解工艺的可行性及溶解装置结构设计的合理性,设计了 1 kgU/h 级小型连续溶解装置。该装置为立式双层筒,材质为有机玻璃,外筒内径 10 cm,内筒内径 7 cm,筒高 30 cm,搅拌桨为多层复合搅拌桨,桨外径 5~8 cm,水浴加热。在硝酸溶液浓度 6 mol/L、加入速度 44 mL/min、U₃O₈ 加入速度 20 g/min、停留时间 40 min 条件下进行小型连续溶解试验,结果见表 3。可以看出:溶解温度为 50 ℃以上,U₃O₈ 均能有效溶解,验证了微型试验结果,流出液中无未溶解的 U₃O₈ 颗粒。试验采用的是复合磁力搅拌系统,该系统相较单纯磁力搅拌系统,U₃O₈ 颗粒和硝酸溶液混合效果更佳,因此在停留 40 min 时,U₃O₈ 即可得到有效溶解。U₃O₈ 的硝酸溶解放热,因此存在一定的放热效应;由于溶解产生的

氮氧化物气体逸出时会形成气泡,溶解设备放大时应留出相应的空间。小型连续溶解试验结果说

明,采用槽式溶解器并辅以复合浆搅拌能实现 U_3O_8 的连续溶解,溶解液中无黑色未溶解 U_3O_8 。

表 3 小型连续溶解试验结果

累计时间/min	累计 U_3O_8 加入量/g	溶解温度/℃	现象
0	0	52	无黑色不溶物
10	200	55	无黑色不溶物
20	400	59	无黑色不溶物
30	600	60	无黑色不溶物
36	720	62	无黑色不溶物,泡沫高于液面 3 cm
50	1 000	62	无黑色不溶物
60	1 200	62	无黑色不溶物,内筒泡沫高于液面 3~4 cm
70	1 400	63	无黑色不溶物,内筒仍积存泡沫 3 cm
80	1 600	63	无黑色不溶物,内筒仍积存泡沫 3 cm
90	1 800	63	无黑色不溶物,内筒仍积存泡沫 2~3 cm
100	2 000	63	无黑色不溶物,内筒仍积存泡沫 2~3 cm
110	2 200	62	无黑色不溶物,内筒仍积存泡沫 2~3 cm

2.3 连续溶解扩大试验

为进一步验证小型试验溶解工艺的可行性及溶解装置结构设计的合理性,沿用 1 kgU/h 级试验装置的设计方案设计了 10 kgU/h 级试验装置。该装置的材质为有机玻璃,外筒内径 216 mm,内筒内径 165 mm,筒体总高度 1 100 mm,搅拌桨为多层复合搅拌桨,共 4 层,外径 12 cm;顶盖设有加料口、温度测量口和废气排出口,采用热水夹套加热; U_3O_8 原料采用螺旋加料机进料,将螺

旋旋转频率与加料速度关联,以达到控制加料速度的目的^[6-9];硝酸溶液通过计量泵加入到溶解罐中,将流量计与计量泵变频器关联控制速度。

试验先选用哈萨克斯坦 NAC KAZATOMPROM 公司的 U_3O_8 原料进行连续溶解试验。试验条件为: U_3O_8 原料加入速度 14~15 kg/h、硝酸溶液加入速度 0.032~0.033 m³/h、停留时间 40 min。NAC KAZATOMPROM 公司的 U_3O_8 溶解扩大试验结果见表 4、图 2。

表 4 NAC KAZATOMPROM 公司的 U_3O_8 溶解扩大试验结果

溶解时刻	溶解温度/℃	铀平衡质量浓度/(g · L ⁻¹)	溶解液浊度/NTU	现象
9 : 40	65.4	376.04	12	无黑色不溶物
10 : 00	59.4	320.72	15	无黑色不溶物
10 : 39	60.4	348.84	13	无黑色不溶物
11 : 00	60.4	363.08	15	无黑色不溶物
11 : 30	59.4	362.50	10	无黑色不溶物
12 : 00	60.4	355.79	16	无黑色不溶物
13 : 00	61.8	399.54	18	无黑色不溶物
13 : 30	60.7	390.38	16	无黑色不溶物
14 : 30	63.3	375.69	20	无黑色不溶物
15 : 00	63.8	380.36	15	无黑色不溶物
15 : 30	62.7	378.36	11	无黑色不溶物
16 : 00	62.1	374.54	12	无黑色不溶物



图 2 NAC KAZATOMPROM 公司的 U₃O₈ 硝酸连续溶解试验现象

由表 4 看出:在溶解温度约为 60 °C 时, NAC KAZATOMPROM 公司的 U₃O₈ 原料能得到有效连续溶解,溶解达到平衡后,溶解液中铀质量浓度在 348.84~399.54 g/L 范围内,未发现黑色不溶物,说明 U₃O₈ 已完全溶解,这与小型试验结果基本一致;该公司的 U₃O₈ 原料中不溶性杂质较少,所得溶解液浊度仅为 10~20 NTU,完全能满足后续萃取要求。

由图 2 看出:装置底部呈黑色,说明大量 U₃O₈ 颗粒未溶解,而装置上部呈棕色,说明 U₃O₈ 颗粒基本溶解完全。这大致符合大颗粒 U₃O₈ 在装置底部持续溶解、而溶解完成后所得溶解液从上部溢出的溶解方案构建思路。

为进一步考察该工艺对原料的适用性,在相同工艺条件下,对乌兹别克斯坦 NAVOI MINING 公司的 U₃O₈ 原料进行了连续溶解试验,结果见表 5 和图 3。

表 5 NAVOI MINING 公司的 U₃O₈ 溶解扩大试验结果

溶解时刻	溶解温度/°C	铀平衡质量浓度/(g·L ⁻¹)	浊度/NTU	现象
9:40	59.2	286.92	30	无黑色不溶物
10:10	66.2	271.64	38	无黑色不溶物
11:10	63.3	336.84	38	无黑色不溶物
11:40	63.3	357.75	39	无黑色不溶物
12:10	63.4	394.68	44	无黑色不溶物
13:00	62.4	389.81	42	无黑色不溶物
13:30	63.6	387.62	45	无黑色不溶物
14:30	63.5	398.96	44	无黑色不溶物
15:00	62.4	389.74	49	无黑色不溶物
15:30	63.5	384.47	45	无黑色不溶物
16:00	62.8	380.51	48	无黑色不溶物



图 3 NAVOI MINING 公司 U₃O₈ 的硝酸连续溶解试验现象

由表 5、图 3 看出:溶解达到平衡时,溶解温度在 59.2~66.2 °C 之间,溶液中铀平衡质量浓度在 357.75~398.96 g/L 范围内,未发现黑色未溶颗粒,说明 NAVOI MINING 公司的 U₃O₈ 原料得到了有效连续溶解,进一步验证了所设定溶解工艺参数合理性和所设计试验装置结构的可靠性;与 NAC KAZATOMPROM 公司的 U₃O₈ 溶解液相比,NAVOI MINING 公司的 U₃O₈ 溶解液偏浑浊,悬浮有少量浅棕色不溶物,说明其原料中不溶性杂质较多,所得溶解液浊度虽基本在 50 NTU 以下,可直接萃取,但乳化物必然会增多。试验中还发现,该公司的 U₃O₈ 原料中四价铀占比偏大,溶解过程产生的氮氧化物气体较多,溶解液表层存有一定厚度气泡,需要更大的设备空间,在今后的工业化实施时应特别关

注。由图 3 还可看出:NAVOI MINING 公司相较于 NAC KAZATOMPROM 公司的溶解装置底部颜色浅很多,推测 NAVOI MINING 公司的 U_3O_8 原料中大颗粒占比可能比 NAC KAZATOMPROM 公司的更少,表观上溶解速度

更快。

为了对比不同 U_3O_8 原料的溶解性能,进一步拓展工艺适用性,试验进一步选取哈萨克斯坦 KATCO 公司的 U_3O_8 原料进行溶解试验,工艺条件同上,试验结果见表 6、图 4。

表 6 KATCO 公司的 U_3O_8 溶解扩大试验结果

溶解时刻	溶解温度/℃	铀平衡质量浓度/(g·L ⁻¹)	浊度/NTU	现象
9:40	60.1	324.11	65	无黑色不溶物
10:30	63.9	342.54	76	无黑色不溶物
11:00	65.9	370.12	74	无黑色不溶物
11:30	63.5	386.67	82	无黑色不溶物
12:00	63.4	387.12	89	无黑色不溶物
12:30	63.5	395.83	85	无黑色不溶物
13:00	63.6	387.51	88	无黑色不溶物
14:00	63.9	397.55	86	无黑色不溶物
14:30	63.4	393.52	84	无黑色不溶物
15:00	63.5	383.91	78	无黑色不溶物
15:30	63.9	391.33	86	无黑色不溶物
16:00	63.6	388.42	75	无黑色不溶物



图 4 哈萨克斯坦 KATCO 公司 U_3O_8 的硝酸连续溶解试验现象

由表 6、图 4 看出:KATCO 公司的 U_3O_8 溶解性能与上述 2 家公司的原料基本相似,相同工艺条件下,能实现有效连续溶解,溶解达到平衡后,溶解温度在 60.1~65.9 之间,溶解液铀平衡质量浓度为 386~397 g/L。说明所提出的硝酸溶解工艺及参数能满足不同种类 U_3O_8 的溶解需求,所设计的溶解装置对于溶解过程废气量变化、溶解液浊度变化也均具有较好的适用性,废气和溶液均能顺利排出。

与上述 2 家公司 U_3O_8 溶解液相比,KATO 公司的 U_3O_8 溶解液最为浑浊,呈棕红色(见图 5),说明该公司 U_3O_8 原料中不溶性杂质最多,所得溶解液浊度在 70 NTU 以上(见表 6),需采用适当的方式和设备进行固液分离才能满足后续萃取要求。



1—NAC KAZATOMPROM 公司;2—NAVOI MINING 公司;3—KATCO 公司。

图 5 不同公司的 U_3O_8 溶解液样颜色对比

3 结论

针对 U₃O₈ 原料粒级分布呈“两头多”现象导致的采用传统管道式溶解装置难以处理的问题,研究设计了一种新型的槽式连续溶解装置,并采用硝酸连续溶解工艺溶解 U₃O₈。微型、小型和扩大试验结果表明,该槽式溶解装置设计合理,溶解工艺可行,可用于处理不同种类 U₃O₈ 原料,适用性较强。该法能够实现不同种类 U₃O₈ 原料的连续高效溶解,可为其后续的工业开发与应用提供技术参考。所设计装置不仅能用于铀氧化物的溶解,满足国内生产的铀浓缩物经制浆或干燥处理需求,还能实现 U₃O₈ 的连续溶解,具有较好的推广应用价值。

参考文献:

[1] 黄伦光,庄海兴,左建伟,等. 国内外铀纯化工艺状况[J]. 铀

矿冶,1998,17(1):31-42.

- [2] 马振荣,王凯,丁峰. 精馏技术回收铀纯化工艺中的硝酸[J]. 化工设计通讯,2022,48(5):71-72.
- [3] 邓佐卿,庄海兴,黄伦光. 我国天然铀纯化技术研究的发展与现状[J]. 铀矿冶,1998,17(4):231-237.
- [4] 佚名. 煤用石油减压渣油的溶剂分解:VI 煤采用管式反应器快速加热的连续溶解液化[J]. 煤炭转化,1980(4):109-110.
- [5] 陈登丰. 搅拌器和搅拌容器的发展[J]. 压力容器,2008,25(3):33-46.
- [6] 冯殿义. 粉体介质填料密封装置的设计[J]. 辽宁工学院学报(自然科学版),2003,23(5):35-36.
- [7] 马杰,李小宁,杨嘉斌. 聚四氟乙烯粉料气力自动加料装置研究[J]. 机床与液压,2017,45(10):5-10.
- [8] 张红武,李普瑞,胡建建,等. 固体喂料机精确计量显示和加料控制技术研究[J]. 化工自动化及仪表,2018,45(8):631-635.
- [9] 李洁云,樊利民. 粉体自动加料系统的结构设计[J]. 科技传播,2010(16):112-113.

Continuous Dissolution of U₃O₈ in Nitric Acid

KANG Shaohui, NIU Yuqing, LI Dabing, ZHOU Zhiquan, ZHANG Yongming, CAO Linghua,
REN Yan, WANG Hao, CAO Xiaohao, YE Kaikai, ZHANG Jiayu

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: In view of the "bimodal" particle size distribution phenomenon of U₃O₈ raw materials, the process concept of rapid dissolution of fine U₃O₈ and continuous dissolution of large U₃O₈ at the bottom of the equipment was put forward, and a tank-type continuous dissolution device was designed. The rationality of the proposed tank-type dissolution device, the feasibility of the continuous dissolution process of U₃O₈ in nitric acid, and its applicability to different raw materials were verified through micro, small-scale, and pilot tests. The results show that under the conditions of the nitric acid concentration of 6 mol/L, dissolution temperature of approximately 60 °C, and residence time of 40 minutes, U₃O₈ from different sources can be effectively dissolved, the uranium mass concentration in the dissolution solution is 350~400 g/L.

Key words: U₃O₈; continuous dissolution; nitric acid; uranyl nitrate