

二氧化铀产品堆密度提升研究

冯博能, 冯鹏程, 龚道坤

(中核二七二铀业有限责任公司, 湖南 衡阳 421004)

摘要: 为提升二氧化铀产品品质, 分析了铀纯化新老生产线二氧化铀产品的堆密度, 发现铀纯化老生产线产品堆密度均高于新生产线产品的堆密度。分析其主要原因是新生产线结晶剂浓度波动较大, 导致三碳酸铀酰铵的结晶效果变差, 晶体粒径变小, 进而影响了晶体煅烧效果和二氧化铀产品堆密度。通过将新老生产线碳酸铵配制岗位合并, 统一、就近供应结晶剂, 对回收的碳酸铵溶液进行增浓, 并用蒸汽冲洗输送管道, 解决了新生产线结晶效果波动问题, 使新生产线二氧化铀产品平均堆密度提升了 5.71%, 平均每桶产品净重提升了 4.73%, 并提升了二氧化铀的产品品质。

关键词: 二氧化铀; 堆密度; 每桶产品净重; 结晶剂; 浓度控制

中图分类号: TL213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)02-0053-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.10.21

铀纯化制备二氧化铀是核燃料生产流程中的重要步骤^[1], 其主要目的是将含铀物料中的 Fe、Mg、Si、P、S、Cl、Ti、Mo、Cr、V、W、B、Th 等杂质元素与铀元素进行分离^[2]。目前主流的铀纯化方式主要有 PNC 流程法、胺类萃取法和 TBP 萃取法^[3-33]。日本主要采用 PNC 流程法, 直接得到六氟化铀, 过程中不产出二氧化铀产品。阿根廷主要采用胺类萃取法, 用胺类直接对铀化学浓缩物萃取得到三碳酸铀酰铵, 最后制成二氧化铀。TBP 萃取法是用 TBP 对硝酸铀酰进行萃取, 通过冲洗、反萃取等流程得到较为纯净的硝酸铀酰溶液, 再通过硝酸铀酰法、三碳酸铀酰铵法和重铀酸铵法等制备二氧化铀^[4]。其中, 硝酸铀酰法是使用脱硝反应器将高浓度硝酸铀酰转化成二氧化铀; 三碳酸铀酰铵法是将三碳酸铀酰铵晶体送入煅烧炉中, 三碳酸铀酰铵在高温、密封环境中受热分解, 生成的氨气会在高温下进一步分解成氢气和氮气, 利用氢气的还原性将八氧化三铀转化成二氧化铀产品; 重铀酸铵法是高浓度重铀酸铵溶液在反应器中经高温分解, 制备出二氧化铀产品^[5]。

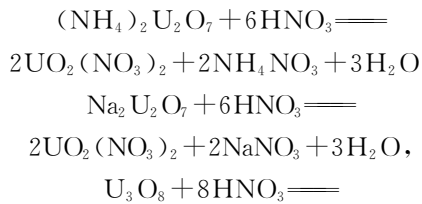
2035 年中国天然铀的年需求量将达到 3.5

万吨, 供应需求形势十分严峻^[6], 而二氧化铀是国际上大型商业水堆的燃料芯块材料^[7], 其需求量极大。燃料芯块是核电站中保障能源供应的重要组成部分, 其使用性能是由芯块制造工艺技术和高活性的二氧化铀粉末性能来保障^[8-9]。目前某铀业公司铀纯化生产线采用硝酸溶解、TBP 萃取法除杂、碳酸铵沉淀法与三碳酸铀酰铵法相结合的方式生产二氧化铀产品。产品堆密度是体现高活性二氧化铀粉末性能的重要参考指标之一, 因此对该铀业公司铀纯化新老生产线产品堆密度进行数理统计分析, 梳理影响因素, 优化生产工艺条件, 进而提升二氧化铀产品堆密度显得十分必要。

1 某公司铀纯化生产线基本原理

1.1 铀纯化反应原理

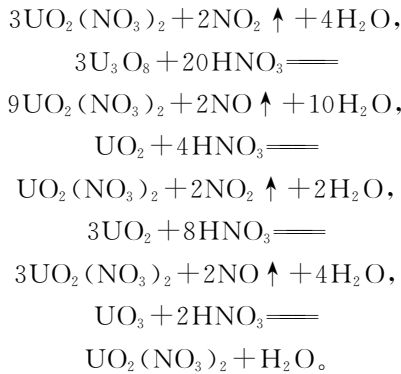
使用硝酸溶解铀化学浓缩物或铀氧化物得到硝酸铀酰原液, 其化学反应式为^{[3]31}



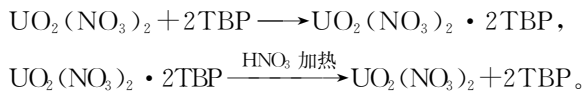
收稿日期: 2023-11-01

第一作者简介: 冯博能(1999—), 男, 湖南湘潭人, 学士, 助理工程师, 主要从事铀纯化工艺生产和管理。

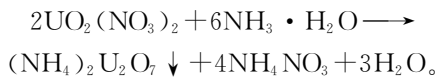
通信作者简介: 龚道坤(1985—), 男, 湖南常德人, 学士, 高级工程师, 主要从事天然铀纯化转化科研和管理。



使用 TBP-磺化煤油萃取,使硝酸铀酰从水相进入有机相中,无法被萃取的杂质留在水相中;再使用稀硝酸进行反萃取,将硝酸铀酰由有机相转入水相中,完成铀与杂质的初步分离,其化学反应式为^{[3]31}



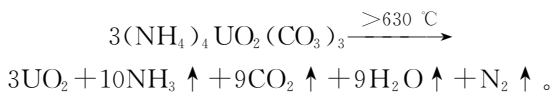
加入氨水将硝酸铀酰转化成重铀酸铵,其化学反应方程式为^{[3]32}



再加入过量碳酸铵将重铀酸铵转化成三碳酸铀酰铵,同时利用同离子盐析效应析出三碳酸铀酰铵细晶,以此为晶种,促进沉淀结晶、沉降迅速进行^[10],得到三碳酸铀酰铵浓浆;不能结晶析出的杂质留在水相中,完成铀与杂质的再次分离。其化学反应式为^{[11]39}



然后过滤去除水分后,煅烧三碳酸铀酰铵晶体生成二氧化铀产品,其化学反应方程式为^[12]



1.2 铀纯化新老生产线区别

1.2.1 工艺方面

对于铀纯化使用的萃原液铀浓度,新线是老线的 4 倍左右。因新线铀浓度偏高,在经过 TBP-磺化煤油萃取时,加入了更多的稀硝酸溶液进行反萃,最终新线反萃后水相的铀浓度仅是老线的 1.1 倍左右,铀浓度相差较小。

1.2.2 设备方面

在萃取和反萃取时,老线均使用填料塔;而新线分别使用振动筛板塔和混合澄清器,用于提高

含铀溶液处理效率。在结晶时,因结晶剂供应不足,新线结晶剂配制槽为后期新增,其安装位置距结晶槽较远。在三碳酸铀酰铵晶体过滤时,老线使用平面过滤机,新线使用罐式过滤机。

2 新老线二氧化铀产品堆密度分析

二氧化铀产品形态均匀度、规则性是体现二氧化铀产品生产稳定性和品质的重要指标。产品的堆密度越大,说明二氧化铀颗粒之间的间隙越小,三碳酸铀酰铵煅烧分解越彻底,反应越完全,四价铀含量越高。堆密度保持平稳,说明反应转化率和二氧化铀形态稳定性较好。而当二氧化铀堆密度出现波动时,说明生产出现异常,需增加后续处理工序的调整频次以控制产品质量,生产控制难度较大;同时,伴随的二氧化铀产品形态、四价铀含量异常波动,也会干扰后续流化床中的氢氟化反应,影响流化床流化状态和四氟化铀含量。

某铀业公司 2022 年 1—6 月铀纯化老生产线(老线)比新生产线(新线)二氧化铀产品的平均堆密度高 0.15 g/cm³(表 1)。

表 1 2022 年 1—6 月铀纯化新老生产线产品堆密度
Table 1 Bulk density of new and old production lines of uranium purification from January to June 2022

日期	平均堆密度/(g/cm ³)		
	新线	老线	差值
1 月	2.05	2.20	-0.15
2 月	2.09	2.23	-0.14
3 月	—	—	—
4 月	2.14	2.22	-0.08
5 月	2.11	2.26	-0.15
6 月	2.13	2.25	-0.11
平均	2.10	2.25	-0.15

3 二氧化铀产品堆密度影响因素

根据铀纯化生产线现状,针对新老线二氧化铀堆密度差异,初步判断对二氧化铀堆密度可能造成干扰的因素主要有二氧化铀杂质含量、三碳酸铀酰铵晶体水分含量、煅烧收尘水使用量、结晶剂添加量、结晶剂配制浓度、反槽浓浆使用量等。

3.1 二氧化铀杂质含量

二氧化铀产品杂质含量超标时,在结晶过程中,杂质元素会干扰三碳酸铀酰胺的结晶效果,导致晶体煅烧不完全,四价铀含量不足。《铀矿石浓缩物》(GB/T 10268—2008)和《天然二氧化铀技术条件》(EJ/T 989—1996)等标准对铀产品中各类杂质的含量进行了严格、明确的要求^[13]。

在铀纯化生产线中,有 2 次除杂过程(TBP 萃取—反萃取和三碳酸铀酰胺结晶),对杂质的去除效果较好。在溶解时,一般采用铀化学浓缩物和铀氧化物搭配投放的方式,严格控制溶解液的含杂量;在萃取时,定期洗塔,使 TBP 浓度保持在可控范围内。2022 年 1—6 月二氧化铀产品杂质检测结果显示,产品中杂质含量未出现超标情况。因此,二氧化铀杂质含量对二氧化铀产品堆密度干扰较小。

3.2 三碳酸铀酰胺晶体水分含量

将三碳酸铀酰胺煅烧生产二氧化铀是铀纯化生产过程中的关键工序,该煅烧设备一般采用卧式回转炉^[14]。三碳酸铀酰胺晶体在炉筒中煅烧时,需要充足的热量保障三碳酸铀酰胺的热解自还原过程。若过滤去除水分不充分,会使过量水分进入煅烧炉,造成物料煅烧温度不足、煅烧不均、晶体分解不完全,使六价铀还原效果变差,二氧化铀转化率降低,堆密度下降,影响产品品质。

生产中通过保证平面过滤机和罐式过滤机等三碳酸铀酰胺浆体过滤设备的稳定运行,使得物料水分含量控制在 8% 以下,因此三碳酸铀酰胺晶体水分含量对产品堆密度的影响较小。

3.3 煅烧收尘水使用量

煅烧收尘水是用软水吸收煅烧炉煅烧过程中产生的炉气后得到的液体。炉气主要成分为氨气、二氧化碳、水和少量二氧化铀粉尘。当炉气进入收尘水中,温度快速降低,炉气中的氨气与二氧化碳发生反应生成碳酸铵,溶入水中形成稀碳酸铵溶液,当碳酸铵浓度达到 350 g/L 以上时,将其转移至废水处理系统回收碳酸铵或直接用于配制结晶剂。

为节约生产成本,现场一般用收尘水与软水结合方式配制碳酸铵溶液(结晶剂)。收尘水中携带的二氧化铀粉尘被夹带进入结晶槽,使得结晶槽中除碳酸铵与重铀酸铵反应生成的三碳酸铀酰胺作为结晶晶核外,二氧化铀颗粒也被作为结晶

晶核,造成溶液中细晶过多,进而影响结晶效果和煅烧效果。

使用煅烧收尘水配制结晶剂工艺中,当收尘水与软水投加比控制在 5:1 时,可有效防止过多二氧化铀粉尘进入结晶槽并对三碳酸铀酰胺晶体成长造成干扰。因此,在适宜的投加比下回收利用煅烧收尘水,对产品堆密度影响程度较低。

3.4 反槽浓浆使用量

反槽浓浆是结晶槽中的三碳酸铀酰胺浓浆经水力旋流器离心分离^[15]后的清液,再通过重力沉降得到的底层浆体,其主要由三碳酸铀酰胺细晶构成。在生产过程中,会定期清理中转储槽底部的浓浆,防止过量细晶堵塞管道和后续的碳酸铵回收系统。但生产中为节约成本,一般会将反槽浓浆输送回结晶槽,再次用于结晶。当大量细晶进入结晶槽后,会导致结晶槽内晶核过多,晶体无法成长至预期大小,影响煅烧效果。

中转储槽内底部浓浆反槽频次较高,通过每班员工定期观察储槽底部浓浆情况并及时反槽清理,可防止过多细晶进入结晶槽。因此反槽浓浆不会对产品堆密度造成太大影响。

3.5 结晶剂添加量

该公司铀纯化工艺需要制备出棱柱状、颗粒粗、核燃料纯度级别的三碳酸铀酰胺晶体。制备合格的三碳酸铀酰胺晶体需要向重铀酸铵中加入足够的碳酸铵溶液作为结晶剂,三碳酸铀酰胺晶体粒径大小会随着碳酸铵溶液加入量的增加而增加,当碳酸铵与铀的相对分子质量之比大于 5.26 时,三碳酸铀酰胺晶体结晶效果较好。

经调查,在结晶过程中,结晶剂的添加量均使碳酸铵与铀的相对分子质量之比保持在 6 以上,没有出现结晶剂添加量不足的情况。因此,本生产中结晶剂的添加量对产品堆密度的影响较低。

3.6 结晶剂配制浓度

三碳酸铀酰胺在碳酸铵溶液中的溶解度会随着 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 的上升而降低^[11]⁴⁰,即碳酸铵浓度升高会促进晶体的析出;碳酸铵浓度不足会导致三碳酸铀酰胺晶体形成速度慢,晶核无法及时长大,产生大量细晶,影响煅烧效果。

在配制结晶剂时,需进行加温,以增加碳酸铵的溶解速度和溶解度。新线的碳酸铵配制岗位和结晶岗位距离较远,结晶剂输送管道较长,致使碳酸铵晶体析出,使得新线的碳酸铵溶液浓度比老

线碳酸铵溶液浓度低 50 g/L 左右。析出的碳酸铵晶体会造成管道堵塞,在物料输送完成后需对管道进行清洗,残留的清洗液进一步降低了碳酸铵溶液的浓度。另外,每日室外温度不同,碳酸铵晶体析出程度随室外温度而变化,结晶剂浓度波动大,对结晶效果有较大影响。因此,结晶剂配制浓度对二氧化铀产品堆密度影响较大。

4 干扰因素处置方案

4.1 降低温度对碳酸铵浓度的影响

碳酸铵在水中的溶解度随着温度的降低而降低,但铀纯化新线的碳酸铵输送管道长约 170 m,且大部分处于露天环境中;而老线的碳酸铵配制岗位距新线结晶槽约 50 m,且大部分管道处于厂房内部,受外部环境温度的影响较小。

经测量,通过新线将碳酸铵溶液输送至结晶槽时,溶液温度较老线低 10~15 ℃,这限制了碳酸铵溶液输送浓度上限。因此,撤销新线碳酸铵配制岗位,所有碳酸铵均由位置较近的老线碳酸铵配制岗位统一配制,确保结晶剂配制浓度高于 480 g/L。调整后,可满足现场生产需求,保障结晶控制效果。

4.2 对回收的碳酸铵溶液增浓

为提高生产原材料利用率,并节约生产成本,铀纯化生产线回收利用三碳酸铀酰铵结晶后的上层清液(结晶母液),将结晶母液输送至结晶母液处理岗位后,通过蒸馏、冷凝等处理得到碳酸铵溶液。考虑到回收经济性和输送管道裸露、偏长等因素,回收的碳酸铵溶液浓度一般控制在 400~450 g/L,其浓度偏低,影响三碳酸铀酰铵结晶效果。因此,将回收的碳酸铵稀溶液输送至老线碳酸铵配制岗位,补加固体碳酸氢铵进行增浓后再使用,进而提升结晶效果。

4.3 优化管道冲洗方式

在完成每次碳酸铵溶液输送工作后,为防止管道内的碳酸铵溶液冷却结晶,堵塞输送管道,都使用软水冲洗管道 1~2 min,冲洗水也进入碳酸铵储槽,这会稀释碳酸铵溶液,使三碳酸铀酰铵结晶效果下降。

为解决这一问题,在回收碳酸铵的输送管道上安装蒸汽支管,将软水冲洗改为蒸汽冲洗,降低外来水源添加量;同时高温也可溶解管道内残留的碳酸铵晶体,有利于保证碳酸铵溶液的浓度。

5 处置效果

在取消新线碳酸铵配制岗位、对回收稀碳酸铵溶液进行增浓和使用蒸汽冲洗管道后,三碳酸铀酰铵结晶效果有了较大改善,堆密度和每桶产品净重均有不同程度上升(表 2)。与调整前的 1—6 月相比,平均堆密度提升 5.71%,平均每桶产品净重提升 4.73%。

表 2 2022 年新线二氧化铀产品堆密度情况

Table 2 Bulk density of uranium dioxide products of the new line in 2022

日期	平均堆密度/(g/cm ³)
7 月	2.20
8 月	2.24
9 月	2.20
10 月	2.21
11 月	2.23
12 月	2.21
7—12 月平均	2.22
1—6 月平均	2.10

6 结论

通过采用取消新线碳酸铵配制岗位、统一由老线供应结晶剂,对回收稀碳酸铵溶液进行增浓,用蒸汽冲洗管道等措施,提升了结晶槽内的三碳酸铀酰铵结晶效果和稳定性,降低了碳酸氢铵和氨水的消耗,使二氧化铀产品平均堆密度提升了 5.71%,平均每桶产品净重提升了 4.73%,二氧化铀产品品质有了明显改善。

参考文献:

- [1] 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):231-238.
- [2] 谭焕昌,文锦凤.用重结晶法纯化重铀酸铵和高钼三碳酸铀酰铵[J].铀矿冶,1995,14(1):30-36.
- [3] 黄伦光,庄海兴,左建伟,等.国内外铀纯化工况状况[J].铀矿冶,1998,17(1):31-42.
- [4] 沈朝纯,沈天荣.铀及其化合物的化学与工艺学[M].北京:原子能出版社,1985:28-50.
- [5] 李帅.反萃取液浓缩结晶技术制备 AUC[J].铀矿冶,2021,40(3):214-218.

- [6] 苏学斌,原渊,张勇,等.超大型难采砂岩铀矿绿色高效地浸成套技术与应用[Z].通辽:中核通辽铀业有限责任公司,2022.
- [7] ALBARHOUM M. Performance of UO_2 ceramic fuel in low-power research reactors[J]. *Progress in Nuclear Energy*,2011, 53(1):73-75..
- [8] 刘辰,金恩泽,徐乐昌.一种电磁感应烧结 UO_2 的发热体设计及优化[J]. *核科学与工程*,2020,40(6):1077-1084.
- [9] 张希祥,叶国安,段德智,等.高活性 UO_2 粉末制备的影响因素研究[J]. *苏州科技学院学报(工程技术版)*,2006(1):48-50.
- [10] 张纲,王静康,熊晖.沉淀结晶过程中的添加晶种技术[J]. *化学世界*,2002(6):326-328.
- [11] 唐儒煜,胡锦明. ADU 制备 AUC 工艺的优化研究[J]. *铀矿冶*,2021,40(1):39-42+53.
- [12] 龚道坤,黄召,王英. AUC 煅烧生产 UO_2 煅烧炉加热功率的研究[J]. *铀矿冶*,2015,34(4):270-272.
- [13] 黄召,龚道坤,王英. TBP 萃取-ADU-AUC 联合纯化工艺对杂质元素钒的净化能力分析[J]. *铀矿冶*,2016,35(2):94-96.
- [14] 刘培. 中国放射化学的发展历程(1934—2000) [D]. 合肥:中国科学技术大学,2015.
- [15] 邹敏红,刘道喜,周冶. 水力旋流器控制方法研究及应用[J]. *中国矿业*,2023,32(S2):92-96.

Research on Improving the Bulk Density of Uranium Dioxide Products

FENG Boneng, FENG Pengcheng, GONG Daokun

(No. 272 Uranium Co., Ltd., CNNC, Hengyang 421004, China)

Abstract: In order to enhance the quality of uranium dioxide products, a comparison and analysis was conducted on the bulk density of uranium dioxide products in both the new and old uranium purification production lines. It was observed that the bulk density of products in the old production line exceeded that of products in the new line. The primary factor contributing to this difference was identified as significant fluctuations in crystallizing agent concentration of the new production line, resulting in inadequate crystallization effects for uranyl ammonium tricarbonate and smaller crystal sizes, consequently impacting crystal calcination effectiveness. As a result, there was a decrease in uranium dioxide product density and overall product quality. To address this issue, several measures were implemented, such as merging ammonium carbonate preparation positions between the new and old production lines, unifying and localizing crystallizing agent supply, enriching recovered ammonium carbonate solution, and flushing pipeline with steam flushing. These actions successfully resolved fluctuation problems related to crystallization effects within the new production line, leading to an average increase of 5.71% in bulk density of uranium dioxide products as well as an average net weight per barrel increase by 4.73%. Consequently, notable improvements were achieved regarding product quality for uranium dioxide.

Key words: uranium dioxide; bulk density; net weight of product per barrel; crystallizing agent; concentration control