

天然二氧化铀产品质量薄弱环节分析

龚道坤, 宋传令, 肖 维

(中核二七二铀业有限责任公司, 湖南 衡阳 421004)

摘要: 在二氧化铀生产中, 煅烧工序是影响二氧化铀产品(四价铀)指标的关键环节。基于三碳酸铀酰铵分解还原生成二氧化铀的机理, 分析了影响四价铀产品质量的主要因素与控制手段, 发现由于二氧化铀被氧化导致四价铀不合格是无法被直观测量的, 但又是最主要的影响因素。从物料异常、设备故障、异常操作等方面总结了四价铀不合格的原因, 其中设备故障与异常操作极易引起二氧化铀被氧化, 从而导致四价铀不合格。因此, 天然二氧化铀生产的质量薄弱环节主要在于三碳酸铀酰铵的煅烧设备故障与冷却过程的异常操作。

关键词: 二氧化铀; 四价铀; 质量分析; 煅烧; 产品质量

中图分类号: TL213.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)04-0060-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.04.11

目前, 核电是全球的第二大低碳电力能源, 仅次于水电^[1]。预计到 2035 年, 核能发电量在中国电力结构中的占比将达 10%, 与全球平均水平相当^[2]。随着核电技术的发展, 核能利用过程的质量控制和安全控制也更为重要^[3-4]。

天然二氧化铀是制备六氟化铀的重要原料, 是天然铀纯化转化生产的中间纽带, 其产品质量直接关系到六氟化铀的产品质量^[5], 也间接影响核电燃料元件质量。因此, 天然二氧化铀产品质量是判定天然铀纯化生产质量控制效果的关键指标。

中国天然二氧化铀交付验收以《天然二氧化铀技术条件》(EJ/T 989—1996)为依据, 主要指标有总铀、四价铀、Ti、Mo、Cr、V、W 等含量, 以及水分、堆密度等^[6]; 任何一项指标不满足标准, 均将被判定为不合格品。目前, 对于天然二氧化铀生产, 在控制产品杂质含量、优化产品堆密度等方面的研究

较多^[7-9], 但对四价铀指标的控制分析较少。为此, 根据实际生产统计数据, 分析常见不合格指标及其主要影响因素, 从而确定天然二氧化铀生产的质量控制薄弱环节, 达到指导生产并优化控制的目的。

1 产品质量现状

在铀纯化生产过程中, 导致天然二氧化铀产品不合格的主要指标有总铀、四价铀、杂质含量等, 其中四价铀指标最易出现不合格的情况。某天然二氧化铀生产单位近 4 年的不合格品情况见表 1。可以看出, 每年因四价铀指标不合格导致天然二氧化铀产品不合格的占比在 80% 以上, 在 2023 年甚至达到了 100%。因此, 四价铀指标是影响天然二氧化铀产品质量的最重要指标。分析导致二氧化铀产品中四价铀不合格的原因, 找出质量薄弱环节, 对天然二氧化铀生产具有重要意义。

表 1 天然二氧化铀不合格品情况

Table 1 Unqualified product situation of natural uranium dioxide

年份	不合格的项目及数量/桶			不合格品总数/桶	四价铀不合格占比/%
	四价铀	杂质含量	总铀		
2020	54	0	1	55	98.18
2021	37	5	2	44	84.09
2022	69	0	2	71	97.18
2023	24	0	0	24	100.0

收稿日期: 2024-04-18

第一作者简介: 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生产技术研究。

2 影响四价铀的关键工艺过程

天然二氧化铀生产工艺主要过程为:天然八氧化三铀原料经硝酸溶解,制成符合萃取工艺需求的硝酸铀酰溶液;再经过 TBP 溶剂萃取、反萃取操作,除去 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子杂质,以及 Ti、Mo、Cr、V 等金属杂质,得到较为纯净的硝酸铀酰溶液;该溶液经过氨水沉淀、碳酸铵溶液结晶转化,生成三碳酸铀酰铵(AUC)晶体;AUC 晶体在隔绝空气条件下煅烧,分解并自还原得到二氧化铀产品。该工艺生产的二氧化铀产品颗粒大、流动性好、化学活性高,是生产天然二氧化铀的重要工艺^[10]。

通过测量天然二氧化铀中的四价铀、总铀含量可以计算出二氧化铀产品的 O/U^[11],即在总铀确定的情况下,四价铀反映了二氧化铀偏离化学计量的程度^[12]。四价铀含量与总铀含量的比值代表了煅烧制备二氧化铀产品的转化率。因此,AUC 晶体煅烧的化学反应过程是影响二氧化铀产品四价铀指标的关键过程。

3 煅烧设备分析

AUC 晶体煅烧采用的工艺设备为电热式煅烧回转炉(煅烧炉)和冷却回转炉(冷却炉),设备示意图如图 1。煅烧炉与冷却炉通过不锈钢直管连接,AUC 晶体在煅烧炉内隔绝空气发生分解和自还原反应,生成的二氧化铀粉末顺着不锈钢直管落入冷却炉内,冷却至常温后用专门的包装容器包装,煅烧产生的炉气由煅烧炉顶部进入吸收装置进行处理。

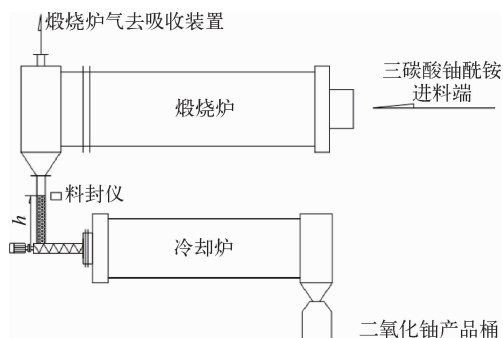
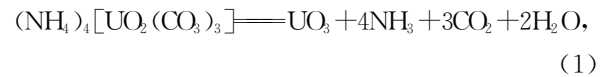


图 1 AUC 晶体煅烧生产二氧化铀的设备示意图

Fig. 1 Schematic of the equipment for AUC crystal calcination

4 煅烧过程影响因素

为研究方便,将 AUC 晶体煅烧生产二氧化铀的过程简化为脱水、分解、还原、冷却阶段,其中脱水、冷却主要是物理过程;分解、还原是化学过程,其化学反应方程式分别为



由式(1)~式(2)可知,二氧化铀是还原过程的产物,还原反应速率决定了转化率,即还原过程直接影响二氧化铀产品中的四价铀含量。由于该还原过程是典型的气固反应过程,所以采用气固反应动力学基本原理^[13]来分析各主要影响因素。

4.1 煅烧停留时间的影响

AUC 的分解产物还原为二氧化铀的过程,是整个煅烧反应的动力学控制步骤^[14],应有充足的反应时间,物料在煅烧炉的停留时间是影响产品四价铀含量的重要因素之一。

物料在煅烧炉的停留时间主要受炉筒结构与炉筒转速的影响。在实际生产中,炉筒结构是固定的,物料在煅烧炉内的停留时间主要受炉筒转速影响;而炉筒的转速主要靠带动炉筒转动的电机频率来调节和控制,炉筒电机频率可通过频率表直接测量。

4.2 还原气相压力的影响

AUC 煅烧分解产生的还原气相压力,是影响反应速率的重要因素之一。还原气相压力靠煅烧炉内的炉压反映,因此煅烧炉内的炉压是调节和控制还原气相压力的主要手段,且炉压可以通过压力表直接测量。

4.3 煅烧加热功率的影响

AUC 晶体煅烧生产二氧化铀是吸热反应,且煅烧炉有一定的热损失,所以煅烧过程需要持续加热。AUC 晶体的脱水、分解过程均是强吸热反应^[15];要根据各自的反应速率、物料的停留时间,合理进行煅烧加热功率的布置。加热功率是影响产品四价铀的重要因素之一。

在生产过程中,煅烧加热功率是否能够支持反应的进行,会通过煅烧温度反映出来,且煅烧温度是反应进行的热力学控制条件。因此,煅烧加热温度不仅是控制反应的条件,也是煅烧加热功率能否满足要求的直观体现。

4.4 二氧化铀被氧化的影响

二氧化铀易被氧化,从而导致产品四价铀含量不合格。在煅烧炉内,物料有还原性分解炉气的保护,在炉压满足要求的情况下,二氧化铀粉末不易被氧化。当物料移到冷却炉内时,没有还原性分解炉气的保护,易在冷却过程中被氧化,所以必须保证冷却炉隔绝空气。

因此,在连接煅烧炉与冷却炉的直管内始终保持一定的物料高度(即料封),以保证煅烧炉内的炉气不窜入冷却炉,也防止冷却炉内的气体进入炉气吸收装置。直管内的物料高度通过料封仪

来控制。另外,还要确保冷却炉的出料端与产品桶的接触位置密封,防止空气窜入冷却炉。因此,控制直管料封高度与隔绝空气是防止二氧化铀被氧化的主要手段;但这些手段没有直观测量装置,是最不容易发现的异常和影响因素。

4.5 统计分析最主要影响因素

对近 3 年四价铀不合格的天然二氧化铀生产过程进行分析,将不同影响因素导致的四价铀不合格数量统计于表 2。可以看出,在天然二氧化铀生产过程中,二氧化铀被氧化是导致四价铀不合格的最主要因素。

表 2 不同影响因素导致的四价铀不合格数量

Table 2 Quantity of unacceptable U(IV) due to different influencing factors

年份	四价铀不合格数量/桶				四价铀不合格总量/桶
	煅烧停留时间异常	还原气相压力异常	煅烧加热功率异常	二氧化铀被氧化	
2021	0	8	2	27	37
2022	0	22	10	37	69
2023	0	2	0	22	24
小计	0	32	12	86	130
占比/%	0	24.62	9.23	66.15	

5 质量薄弱环节及改进建议

5.1 质量薄弱环节分析

根据影响四价铀的主要因素,对生产过程的物料异常、设备故障、异常操作等常见异常情形进行分析,确定天然二氧化铀生产的质量薄弱环节;再结合控制手段失效与控制参数偏离是否能被及时发现或直观测量,提出改进建议。

5.1.1 物料异常

物料异常一般是 AUC 晶体的化学构成或含水率偏离了正常工况。AUC 晶体的化学构成受结晶影响^[16],当 C/U(物质的量之比)过低时,煅烧过程的还原分压不足,从而导致产品颗粒过细,易被氧化,最终导致产品四价铀不合格。

AUC 晶体的含水率过大,会导致脱水、分解区过长;还原区停留时间不足,还原不彻底;炉气含水率过高,还原性气体分压不足;进而影响产品四价铀质量。

这些异常现象一般可在 AUC 的结晶与过滤过程及时发现,通过采取补加碳酸铵溶液结晶剂

和加强过滤控制的方法及时解决。

5.1.2 设备故障

常见的设备故障有炉丝熔断导致煅烧温度异常、煅烧炉筒裂缝、煅烧炉筒的进料端与出料端密封失效、冷却炉筒的进料端与出料端密封失效、二氧化铀产品桶密封失效等。煅烧温度异常直观且易被发现,发现后及时更换炉丝。煅烧炉筒裂缝一般会出现加热电流异常现象,同时会有产品泄漏甚至是炉丝熔断现象,易发现,但只能停炉处理。煅烧炉密封失效,易发现,会出现产品或氨泄漏情况,发现后需及时停炉处理。冷却炉与产品桶密封失效不易被发现,尤其是微小的泄漏,解决办法主要在于定期维护、加强巡查和产品桶使用前的检查。

5.1.3 异常操作

异常操作主要有 AUC 晶体未及时进料、料封仪参数设置不当导致的二氧化铀料层高度失控(即料封失效)、冷却炉的出料端与产品桶的接触位置未密封、冷却炉内温度偏高等情形。AUC 晶体未及时进料直接影响煅烧炉的炉压,可从进料

或出料速率上直观反映,易于发现和纠正。由于料封高度受输送物料的螺旋转速、二氧化铀堆密度等多种因素影响,所以生产上易出现料封失效异常问题,需要经常检查料封高度,及时调整相关参数。冷却炉的出料端与产品桶的接触位置未密封、冷却炉内温度偏高都会导致二氧化铀粉末在冷却包装过程中被氧化,从而造成产品四价铀不合格。

5.2 改进建议

从上述分析可看出,在 AUC 晶体的煅烧设备故障与冷却过程异常操作中,极易出现二氧化铀被氧化的情形,同时二氧化铀被氧化又是导致四价铀不合格的最主要影响因素。因此认为,天然二氧化铀生产的质量薄弱环节主要在于 AUC 晶体的煅烧设备故障与冷却过程的异常操作,尤其要注意冷却过程的操作细节,防止二氧化铀被氧化。

在分析中发现,冷却炉与产品桶的故障导致密封失效,料封仪参数设置不当导致料封失效,冷却炉的出料端与产品桶的接触位置操作不当导致密封失效等,因密封失效而导致二氧化铀被氧化的情形都不易被及时发现,无法得到及时干预或纠正。基于此,需要对防止二氧化铀被氧化的各手段增加可直观测量或调节的装置。因此,建议在冷却炉内充入微正压的氮气,并安装相应的压力指示表,实现保护冷却炉内二氧化铀不被氧化的目的,并确保各密封失效后能通过氮气压力变化而及时发现。

6 结论和建议

在天然二氧化铀生产中,煅烧工序是影响二氧化铀产品四价铀指标的关键工艺过程。物料煅烧的停留时间、煅烧还原气相压力、煅烧加热功率、二氧化铀被氧化是煅烧过程影响二氧化铀产品四价铀的主要因素,其中二氧化铀被氧化导致四价铀不合格是无法被直观测量的,但又是主要影响因素,需在生产中高度重视。

天然二氧化铀生产的质量薄弱环节主要在于 AUC 晶体的煅烧设备故障与冷却过程的异常操

作,尤其是要注意冷却过程的操作细节,防止二氧化铀被氧化。

建议在冷却炉内充入微正压的氮气,并安装相应的压力指示表,以保护二氧化铀不被氧化并实时监测密封效果。

参考文献:

- [1] 伍浩松,张焰. 国际能源署预计核能将为推进能源转型作出更大贡献[J]. 国外核新闻,2023(11):1-2.
- [2] 王璐,裴桐. 2023 年我国核电发电量位居全球第二[N]. 经济参考报,2024-04-16(001).
- [3] 王东海,吕志锋,苏宽,等. “极致安全协同创新”质量管理模式的实践与思考[J]. 核标准计量与质量,2022(4):14-17.
- [4] 向群. 核电站建设期间质量控制研究[D]. 武汉:华中科技大学,2005.
- [5] 栗万仁,魏刚,姚守忠. 铀转化工艺学[M]. 北京:中国原子能出版社,2012.
- [6] 中国核工业总公司. 天然二氧化铀技术条件:EJ/T 989—1996[S]. 北京:核工业标准化研究所,1996.
- [7] 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.
- [8] 张平. 硝酸铀酰溶液中杂质元素钼超标的原因及对策[J]. 铀矿冶,2018,37(4):258-262.
- [9] 冯博能,冯鹏程,龚道坤. 二氧化铀产品堆密度提升研究[J]. 铀矿冶,2024,43(2):53-57.
- [10] 沈朝纯. 铀及其化学物的化学与工艺学[M]. 北京:原子能出版社,1991:42-44.
- [11] 赫尔琴斯卡,向家忠. 用亚甲蓝作氧化还原指示剂以重铬酸钾滴定测定氧铀比[J]. 核原料,1977(4):38-41.
- [12] 许贺卿. 铀化合物转化工艺学[M]. 北京:原子能出版社,1994.
- [13] 陈甘棠. 化学反应工程:第三版[M]. 北京:化学工业出版社,2021.
- [14] 葛庆仁,康仕芳,周蒙. AUC 分解及还原动力学[J]. 核科学与工程,1987(Z1):229-237+7.
- [15] 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.
- [16] 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.

