

干法生产四氟化铀中氢氟化尾气 在线分析研究

戴忠明 魏 刚

(兰州市 508 信箱一分箱, 732850)

在四氟化铀干法生产中, 利用电导法测量尾气中氟化氢含量的在线分析装置, 不仅快速、准确、方便, 易于实现连续自动化, 而且能及时反映工艺运行状况。所研制的在线分析装置的氟化氢含量测量范围为 6%—28%, 相对误差小于 10%。

关键词 四氟化铀 氢氟化尾气 在线分析

中图法分类号 TL 213.3

1 电导法测量氢氟酸浓度的基本原理

1.1 实验目的

在四氟化铀干法生产中, 为了保证四氟化铀的高转化率, 要求氟化氢气体有一定的过剩量。由于生产中尾气的初始温度约 200℃, 氟化氢气体和溶液的腐蚀性又较强^[1], 在线分析的实现比较困难。在实际生产中, 一般通过手工取样中和滴定法测定尾气中氟化氢的含量, 来控制氟化氢气体的加料量和过剩量。

由于手工取样方法的间断性和不准确性, 1991 年开始研究氟化氢尾气的在线分析技术。利用 DDS-A 型实验室用电导仪进行的小型实验, 证明测量氟化氢溶液中 HF 的含量是可行的, 但存在着一次表结构、二次表性能等不能满足工程使用等问题, 并且尾气的冷凝难以解决。

在对电极材料、电导池结构等进行大量研究改进基础上, 选用交流供电方式的 DDD-91 C 型电导率仪, 根据生产工艺条件设计一新型冷凝器后, 用电导法测量尾气中氟化氢含量, 以满足工程应用的要求。

1.2 基本原理

在电解质溶液中, 导电能力的强弱取决于溶液的电导率, κ 是电阻率的倒数, 电导 G 是电阻的倒数:

$$G = \frac{1}{R_x} = \kappa \cdot \frac{L}{A}$$
$$\kappa = 1/\rho^{[2]}$$

实验证明: 在一定温度下, 不同浓度的氢氟酸在同一电导池中有不同的电阻 R_x 。 R_x 的大小不仅与 HF 浓度有关, 还取决于电导池的基本结构。在选用同一电导池测量的情况下, R_x 的大小仅随 HF 浓度变化而变化。图 1 为电导仪测量的基本原理图。

由图 1 可知:

$$E_R = \frac{E \cdot R}{R_x + R}$$

在 E, R 不变的情况下, 通过测定 E_R , 可确定溶液的 R_x , 并经转换电路转换为电信号输出, 从而间接测得溶液中 HF 的含量。

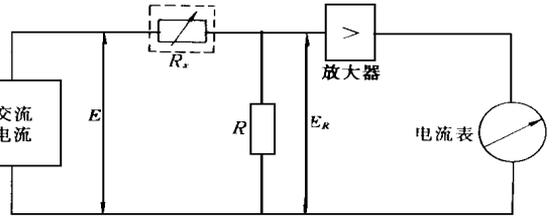


图 1 电导仪的测量原理图

Fig 1 Schematic diagram of electro-conductometer

2 测量电极的选择

DDD-91C 型电导率变送器使用的电极为同心圆形不锈钢电极, 不适用于氢氟酸的测量。经多次实验和分析, 决定将电极结构改为连通式银电极, 电导池的基体材料为聚四氟乙烯, 并用耐氟橡胶作为电极与基体间的密封物质。通过调整电极间距、连通管内径的大小, 使电导仪输出变化范围加大, 达到记录仪刻度的要求。经以上改进, 基本上解决了仪表示值不稳、渗漏等问题, 有效地减弱了极化现象的影响。

改进后的测量池结构示于图 2。

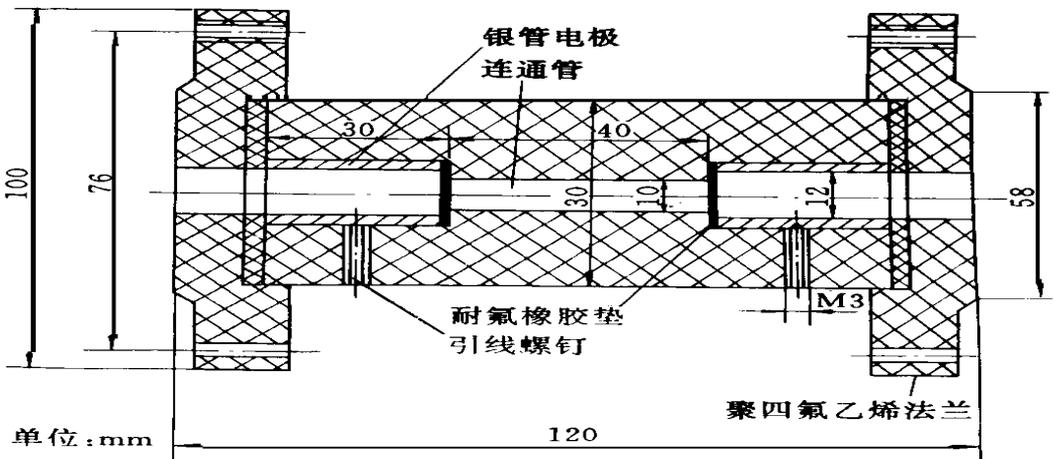


图 2 测量池结构图

Fig 2 Structure of the electro-conduction cell

3 仪器的实验室标定

实际生产中, 尾气中 HF 的含量要求控制在 5%—30% 范围内, HF 的过剩量为 3%—20%。因此, 实验标定中以此为标定范围。

实验中用 DDD-91C 电导率变送器, 分别对由分析纯氢氟酸配制的标准液和生产用氢氟酸配制的溶液试样进行检测, 证实了这 2 种试样均能够以较好的线性关系复现。

实验结果的数据分析表明:对分析纯氢氟酸配制的标准溶液, HF 含量在 5.1 %—30 % 范围内变化时, 对应仪表输出电流范围为 7.45—18.8 mA。以生产用 HF 酸配制的试样 HF 含量从 7.6 %—29.4 % 变化时, 对应仪表输出电流范围为 9.25—15.65 mA。两者的输出结果不一致, 主要是由于生产用 HF 酸中含有较多杂质(物别是含有水分)造成的。

考虑到应与实际生产状况相一致, 最终标定仪器时采取生产用 HF 酸配制的试样, 并由中和滴定的化学分析法确定试样中 HF 的含量。标定后的工作曲线示于图 3, 并以此作为工作曲线对记录仪进行刻度。

由图 3 可知, 当 HF 含量低于 25 % 时, 输出电流 I (mA) 值与 HF 的百分含量呈正比线性关系, 当 HF 含量为 25 %—30 % 时, 这种关系略有畸变, 但仍能满足工业生产的要求。

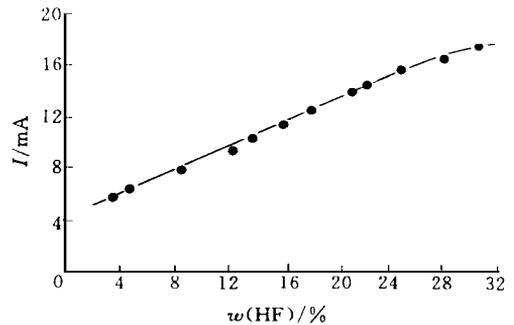


图 3 氢氟酸浓度与输出电流关系

Fig. 3 Relation between HF concentration and output current

4 实验系统装置

UO₂ 氢氟化尾气中 HF 含量在线分析方法的技术关键是来自氢氟化炉约 200 ℃ 高温尾气的充分冷凝。实验及应用过程都要求取样分析系统中使用的冷凝器冷凝功率应足够大。实验中冷凝器是根据生产和实验现场条件设计的, 其冷凝能力为每小时冷凝 12 L 左右的冷凝液, 冷凝液出口温度为 (20 ± 0.5) ℃。

实验系统的装置根据实验要求和生产现场条件安装。图 4 为该实验系统的流程图。

在真空抽吸的情况下, 来自氢氟化炉的尾气经连接阀进入实验取样系统。尾气由冷凝器冷却冷凝后, 冷凝液和不凝液进入气液分离器中分离, 不凝液经中和罐中和、干燥器干燥后由真空泵排空, 冷凝液经电导池检测后流入废酸罐中。

气液分离器中设置了 1 个折流板, 下部填加聚四氟乙烯切屑^[3], 这样基本上保证了流出气液分离器的冷凝液是澄清的, 并顺利进入测量池中, 有效地避免了不溶性固体杂质混入测量池而沾污测量电极。

5 实验结果与讨论

5.1 生产与实验系统引入的杂质对 HF 含量分析的影响

在实验室实验过程中, 该实验系统分析的 HF 含量与中和滴定的化学分析结果相吻合, 其最大相对误差为 1.5 %。

在将实验系统移至生产现场考核的初期, 对同一试样检测时, 在线分析实验系统分析 HF 含量的结果比中和滴定法确定的 HF 含量低 10 % 以上。产生这种差异的原因, 主要是高温尾气在冷凝及冷凝液在实验系统冷却流动过程中, 对实验装置表面的氧化膜等产生溶解腐蚀, 消耗了部分 HF, 又引入可溶性离子造成的。经过对氟离子含量的分析而确定的尾气中 HF 初始含量^[4], 与实验系统检测结果基本一致。随着在线分析实验装置运行时间的延长, 这种差异趋于减小。此时两者之间的差异, 主要是由生产系统引入的可溶性杂质离子造成的, 两者间的示值误差小于 2 %, 最大相对误差小于 10 %。

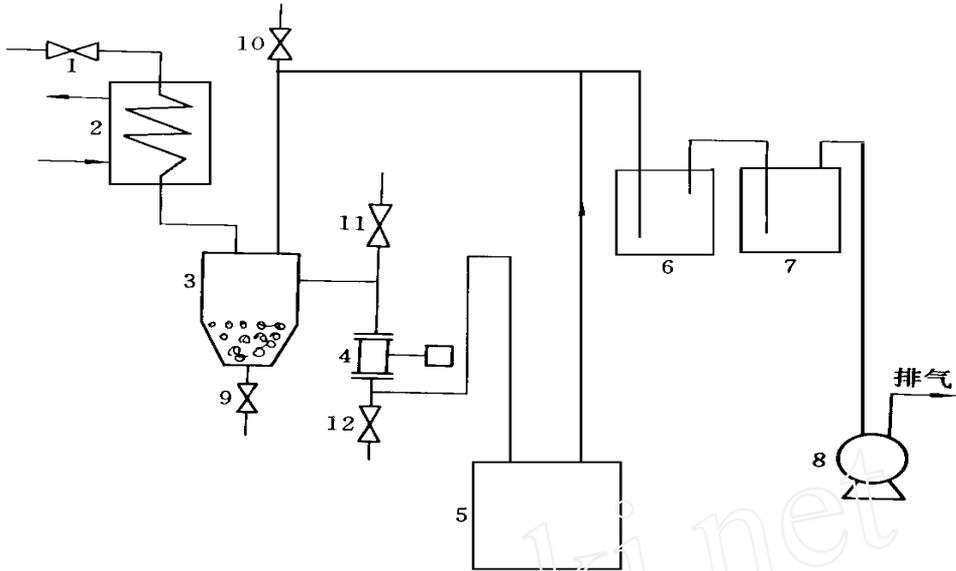


图 4 试验装置系统图

Fig 4 Schematic diagram of experimental equipments

1——进气阀; 2——冷凝冷却器; 3——气液分离器; 4——测量电极; 5——废酸罐; 6——中和罐;
7——干燥器; 8——真空泵; 9——排空阀; 10——放空阀; 11——清洗阀; 12——取样阀

5.2 冷凝流量与电极污染

实验系统冷凝器冷凝液流量约为 $12 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 冷凝液出口温度约为 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。由于冷凝器冷凝效果比较好, 不仅对 HF 含量的测量有利, 也减弱了高温氢氟酸对系统材料的腐蚀。

气液分离器装入折流板后冷凝液可顺利地进入测量池中, 不凝气体直接进入中和罐而不流经测量池, 保证了测量池在检测过程中的稳定性。由于聚四氟乙烯切屑有效地过滤了不溶性固体杂质, 电极沾污得到有效地控制。

5.3 实验系统的稳定性

在线分析测量系统的稳定性考核是在生产现场实验装置上进行的。在生产系统正常运行过程中, 中断测量取样系统, 关闭尾气冷凝及流通系统, 保持测量池中试样量不变, 检测系统所测定的同一试样中 HF 含量随时间的变化列于表 1。

表 1 试样稳定性检测情况
Table 1 The stability test of sample

样品序号	样品中 $w(\text{HF})$ 随放置时间(h)的变化/%							
	0	2	4	6	12	24	48	72
1	8.90	8.85	8.85	8.83	8.80	8.80	8.75	8.75
2	18.25	18.25	18.25	18.20	18.20	18.20	18.15	18.15
3	28.30	28.30	28.30	28.25	28.20	28.20		
4	23.70	23.70	23.65	23.60	23.60			
5	21.10	21.10	21.10	21.10	20.95	20.90	20.90	

在连续 72 h 测量中,不同样品的变化均小于 2%,说明测量系统是稳定的,最大相对误差均小于 10%。表 1 仅为其中几个试样的检测情况。

5.4 实验系统连续检测考核

实验系统经多次调试实验后,进行了生产运行可行性考核。

由于生产取样分析过程中仅靠取样管在大气中自然冷却,尾气中 HF 不可能安全冷凝,生产中手工取样中和滴定的分析结果普遍偏低,在线分析实验系统的检测结果。

经过 60 余天的运行后,在线分析实验系统检测结果的可靠性显得更高,更能反映出生产工艺中 HF 投料量的控制情况,其检测曲线与 HF 投料量计量曲线所反映的状况更相一致。图 5 为试验系统 24 h 内检测尾气中 HF 含量的变化曲线。

由图 5 可看出,尾气中 HF 含量随时间的变化幅度比较大,产生这种现象的原因在于 UF_4 干法生产中 HF 的投料难以精细控制。在线分析系统的建立,可以为 HF 投料的精细控制提供依据。

5.5 在线分析测量系统的滞后时间

氢氟化尾气在进入冷凝器前处于高速气流状态,其滞后时间基本上可以忽略。

冷凝器冷凝能力为 12 L/h。气液分离器有效容积为 0.5 L,连接管与测量池的容积较小,总体积不超过 1 L。按总体积 1 L 计算,则测量系统中的氢氟酸每 5 min 可更换 1 次。故测量系统的最大滞后时间不超过 5 min,低于手工取样的滞后时间,在连续性生产运行中,其影响不大。

5.6 温度对测量结果的影响

DDD-91C 型电导仪带有温度补偿功能,在实验室调试阶段观测到有过头补偿现象,经调整温度补偿电阻后基本达到了温度补偿的要求。

在实验系统现场测量中,通过控制冷凝器冷却水的入口温度,冷凝液的出口温度可控制在 (20 ± 0.5) 范围内,保证了测量温度基本恒定,因此温度对测量结果的影响不大。

6 结论

从实验情况看, UF_4 干法生产中尾气 HF 含量的电导法在线分析系统在工艺应用中易于实现连续自动化,流通性好,运行稳定,操作简便,能准确及时地反映出生产系统的反应情况,为 HF 投料量提供可靠的依据。尾气中 HF 浓度的测量范围为 6%—28%,与实际生产控制相适应。在 28%—32% 范围内,测量结果较好地反映出尾气中 HF 的实际含量,分析结果的相对误差小于 10%,满足工程应用的要求。

实验研制的贵金属材料电极,流通式的电导池结构形式,具有耐氢氟酸腐蚀性能,电极沾污小。

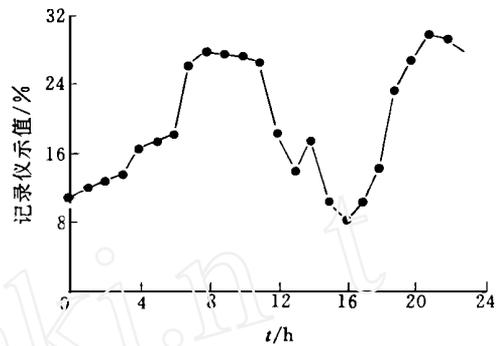


图 5 工艺生产运行记录曲线

Fig 5 Operation record during UF_4 production

参 考 文 献

- 1 席梦斯 JH 主编 氟化学 路之康等译 北京: 科学出版社, 1961.
- 2 杨孙楷等编 电化学与分析仪器 北京: 机械出版社, 1983.
- 3 沈朝纯主编 铀及其化合物的化学与工艺学 北京: 原子能出版社, 1991. 189.
- 4 鄢国强编 工厂实用化学分析手册 北京: 机械工业出版社, 1995.

STUDY OF ON-LINE ANALYSIS FOR HYDROFLUORIDE TAIL GAS IN DRY PRODUCTION OF TETROFLUORIDE URANIUM

Dai Zhongming Wei Gang

(P. O. Box 508-1, Lanzhou, 732850)

ABSTRACT

An on-line analysis equipment was used to determine hydrogen fluoride in tail gas in the dry production of uranium fluoride by conductivity. It can be quickly, accurately and easily completed, and it is easy to realize automatization. Technological condition can be reflected on time. The determination range of hydrogen fluoride is 6%—28%, relative error is below than 10%.

Key words Uranium tetrafluoride Hydrofluoride tail gas On-line analysis

声化学与空化

Sonochemistry and cavitation

著者: Milia A. Margolis 1996 年 Gordon and Breach 出版社出版。

在近代化学中, 声化学与空化是近几年取得的成就, 其重要性与日俱增。本书著者详细介绍了这些成果及其基本概念, 旨在能拓宽超声在化学工艺中的应用, 提高现有的生产效率, 因而本书是一本实用性很强的手册, 适用于从事化学、工程和物理学研究的研究人员和大学生。本书内容如下: 1. 液体中的声空化作用; 2. 空化的物理及物理化学效应机理的理论概念; 3. 声致冷光和声化学反应; 4. 声化学反应的能量学与空化作用引起的物理化学过程; 5. 声化反应的动力学; 6. 水与水溶液的声化学; 7. 声场中的振荡反应; 8. 非水系统中超声波对化学反应的效应; 9. 超声场内催化与电化学过程; 10. 超声场内的高分子反应; 11. 超声的技术应用前景。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》