

文章编号: 1000-6931(2001)04-0351-05

制备近似球形 AUC 结晶的初步研究

康仕芳, 陈松, 赵君

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要:研究了沉淀剂组成、搅拌速度、溶液的过饱和度等因素对 AUC 沉淀结晶的影响。结果表明： $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{U}) > 3$ 、 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{U}) > 6$ 时可得到符合 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 化学计量的化合物。溶液中沉淀结晶物质的过饱和度对 AUC 沉淀结晶的粒度、形貌有重要影响。过饱和度较低时，形成的结晶为长径比较大的棱柱形结晶，流动性较差；饱和度较高时，造成晶核严重泛滥，从而改变了晶体的生长习性，晶体呈同向生长，可形成球形度较好的 AUC 沉淀结晶。

关键词: AUC; 沉淀; 结晶; 二氧化铀

中图分类号: TL211 **文献标识码:** A

三碳酸铀酰铵(以下简称 AUC)是核燃料生产过程中的重要中间产物。AUC 的化学组成恒定且性质稳定,制备过程中的重现性好,质量易于控制,由于 AUC 中含有大量挥发性物质,分解还原时在颗粒内部产生大量孔隙,因此分解还原产物具有良好的反应性能和烧结性能。AUC 为结晶化合物,结晶时对杂质,特别是对氟具有较好的净化能力,杂质氟的含量低且脱氟容易。因此,经 AUC 沉淀生产二氧化铀陶瓷粉末的生产路线受到重视。

AUC 结晶属单斜晶系(晶格常数^[1] $a = 1.068 \text{ nm}$ 、 $b = 0.938 \text{ nm}$ 、 $c = 1.285 \text{ nm}$ 、 $\beta = 96.45^\circ$),在通常制备条件下得到的 AUC 沉淀结晶为长径比较大的棱柱形晶体。固体分解时的继承性使得由 AUC 分解还原后制得的二氧化铀粉末形状仍是长径比较大的棱柱形,其流动性不佳。

为制备流动性好的二氧化铀陶瓷粉末,已对 AUC 结晶制备进行了较多研究^[2,3]。德国 RBU 公司开发了经 AUC 分解还原制备核燃料元件的工艺过程,该过程采用特殊设备制得的 AUC 结晶近似球形,具有良好的流动性。由这种 AUC 经分解还原后制得的二氧化铀陶瓷粉末在压制芯块前不需造粒,制得的芯块重现性好,产品成品率高。为了解 AUC 结晶过程中的内在规律及其影响因素,本工作对 AUC 结晶沉淀条件进行初步研究,以寻找制备类似球形 AUC 沉淀结晶的条件。

收稿日期:2000-03-06;修回日期:2000-06-26

作者简介:康仕芳(1946—),男,河北平山人,副教授,核化工专业

1 实验

1.1 主要试剂

硝酸铀酰溶液, $(U) = 200 \text{ g/L}$; 沉淀剂为用碳酸铵、碳酸氢铵、浓氨水配置成的不同浓度比 ($c(\text{NH}_4^+)/c(\text{CO}_3^{2-})$) 的溶液, 或 $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ 混合气体。

1.2 实验方法

实验在一自制的小型结晶器中进行, 结晶温度为 60°C [4]。通常, 取 300 mL 硝酸铀酰溶液于结晶器中, 在一定搅拌速度下, 将不同成分的沉淀剂以不同的速度加入到结晶器中, 用 pH 计测定沉淀过程中 pH 值的变化。加完沉淀剂后, 继续搅拌 30 min, 室温下老化 24 h 后进行真空过滤, 滤饼用无水乙醇洗 3 次、继用乙醚洗 1 次, 在 50°C 下干燥 4 h。应用扫描电镜对样品进行形貌观测; 应用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析; 样品中铀含量用重量法测定; 碳酸根含量用中和法测定; 铵根含量用甲醛法测定。

2 实验结果和讨论

2.1 沉淀剂加入量对 AUC 结晶组成的影响

应用不同组成的沉淀剂实验研究沉淀剂组成对 AUC 沉淀结晶组成的影响。实验结果表明: 沉淀体系中 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(U)$ 和 $n(\text{NH}_4^+)/n(U)$ 增加, 沉淀结晶中的铀含量随之减少, CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 含量随之增加。当 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(U) > 3$ 和 $n(\text{NH}_4^+)/n(U) > 6$ 时, 沉淀结晶的化学组成基本不变, 与化学计量式 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 相符。X 射线衍射分析证明: 沉淀为 AUC 结晶, 属单斜晶系; 扫描电镜观测为长径比较大的棱柱形结晶。在 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(U) < 3$ 和 $n(\text{NH}_4^+)/n(U) < 6$ 时, 沉淀组成偏离 AUC 化学计量组成, 经 X 射线衍射分析证实, 沉淀中含有 $(\text{NH}_4)_3(\text{UO}_2)_2(\text{HO})(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ 和 $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{HO})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, 未观测到 $(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ 单斜结晶。

应用硝酸铀酰溶液作为原料液制备 AUC 时, 溶液中存在的阴离子主要是 CO_3^{2-} 、 OH^- 和 NO_3^- , 这 3 种阴离子与 UO_2^{2+} 离子的络合能力顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{NO}_3^-$ [4]。 OH^- 络合能力虽较弱, 但当 CO_3^{2-} 浓度较低时, OH^- 与 UO_2^{2+} 的络合可能对沉淀结晶的组成产生一定影响, 从而不可能得到 AUC 的化学计量化合物。实验结果表明: 沉淀剂的用量足够充分时, 可以得到组成恒定的化学计量化合物。

2.2 搅拌速度对沉淀结晶的影响

实验用铀原料液为 $(U) = 200 \text{ g/L}$ 的硝酸铀酰, 用 40% 的碳酸铵为沉淀剂, 加料速度为 100 mL/min , 控制 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(U) = 7.5$ 和 $n(\text{NH}_4^+)/n(U) = 15$ 。在此条件下, 考察两种搅拌速度对沉淀结晶的影响: 低速搅拌, 转速为 500 r/min (A 条件); 高速搅拌, 转速为 1500 r/min , 结晶器内未设内部构件 (B 条件), 结晶器内增设多块挡板 (C 条件), 以便增大对结晶颗粒的磨损, 使其球形化。在此 3 种搅拌条件下制得的 AUC 沉淀结晶的扫描电镜照片示于图 1。由图 1 可以看出: 在此 3 种搅拌条件下, AUC 结晶均为棱柱形, 高速搅拌下的结晶长度短些。这说明, 升高搅拌速度和结晶器的内部增设构件难以得到类似球形的 AUC 结晶。

2.3 沉淀剂的加入速度对 AUC 沉淀结晶形貌的影响

在 C 条件下研究了沉淀剂的加入速度为 20、50、100、800 mL/min 时 AUC 结晶的变化。实验结果表明: 沉淀颗粒的平均直径及长径比随沉淀剂加入速度增加而减小, 其流动性有较大

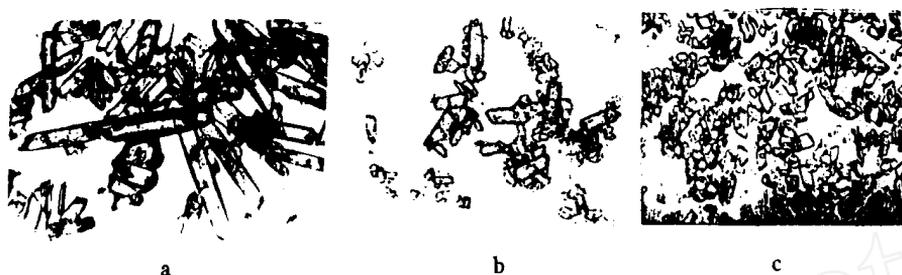


图 1 在不同条件下制得的 AUC 形貌

Fig.1 The micromorphology of AUC crystal obtained in different conditions

a——A 条件;b——B 条件;c——C 条件

增加。当沉淀剂的加入速度由 20 增至 800 mL/min 时,平均粒径由 45.7 μm 减小到 28 μm ,颗粒长径比由约 7:1 降至约 1:1~2:1,晶体颗粒流动性由 2.7 g/s 增加到 5.28 g/s(粉体流动性应用 60 锥形漏斗测定)。

图 2 示出了沉淀剂的加入速度为 20、800 mL/min 时得到的晶体颗粒的扫描电镜照片。由图 2 看出:增加沉淀剂的加入速度,结晶颗粒趋向于球形化。

增加沉淀剂的加入速度实际上增加了沉淀结晶的过饱和度。根据结晶学原理^[5],当溶液的过饱和度较低时,晶体按其晶习生长。AUC 结晶为单斜晶系,各结晶面具有不同的生长速度。在过饱和度较低的情况下,晶体按其晶习缓慢生长,得到长径比较大的棱柱形晶体。当沉淀剂的加入速度较大,即溶液的过饱和度增加时,较大的过饱和可造成晶核泛滥,结晶粒度减小,同时也可强化结晶过程中的传质速度,使晶体不能按其习性异向生长,而是不同程度地变为同向生长,因而可得到粒度较小、流动性较好、类似球形的 AUC 结晶。

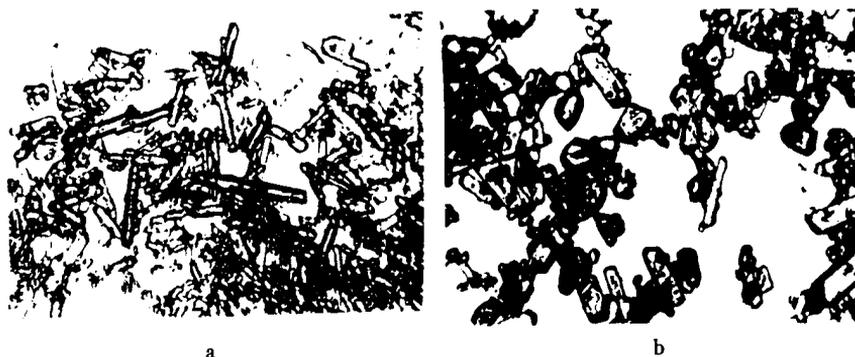


图 2 沉淀剂的加入速度对 AUC 结晶的影响

Fig.2 The micromorphology of AUC crystal at different adding rates of precipitant

沉淀剂的加入速度, mL/min : a ——20; b ——800

2.4 应用氨气和二氧化碳气体为沉淀剂时对 AUC 结晶的影响

由以上实验及分析可见:增加溶液的过饱和度对制得类似球形的结晶是有效的。为强化这一过程,以进一步提高溶液的过饱和度,在 C 条件下,硝酸铀酰溶液的加入量为 500 mL,控

制 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{U}) = 7.5$ 和 $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{U}) = 15$,应用气相氨和二氧化碳为沉淀剂进行实验。

CO_2 流量分别为 0.11 和 $0.21 \text{ m}^3/\text{h}$, NH_3 的流量分别为 0.21 和 $0.42 \text{ m}^3/\text{h}$ 。实验所得到的 AUC 样品皆呈类似球形。典型的样品形貌照片示于图 3。在相同的试验条件之下, CO_2 和 NH_3 按接近 AUC 中的含量比加入,加入速度分别为 0.25 和 $0.32 \text{ m}^3/\text{h}$,得到了相同的结果。

由图 3 可看出:应用气相氨和二氧化碳作沉淀剂时,制得的 AUC 沉淀结晶的球形度较好,且粒度较均匀。气体的加入量并不太大,但气体沉淀剂必须通过气液界面才能进入溶液,使得气液界面处沉淀剂的浓度极高,造成的晶核泛滥更为严重,加大了结晶的同向生长趋势。得到的结晶样品的化学分析结果为: UO_2^{2+} 质量分数为 51.13% , NH_4^+ 含量为 13.53% , CO_3^{2-} 含量为 34.23% ,与 AUC 的化学计量式一致。测定出的物理特性为:松装密度为 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$,振实密度为 $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$,平均粒径为 $34.2 \mu\text{m}$,流动性为 $9.8 \text{ g}/\text{s}$ 。

应用相同铀浓度的氟化铀酰溶液在相同实验条件下获得的沉淀结晶亦呈近似球形,其平均粒径为 $35 \mu\text{m}$,组成与 AUC 化学计量式一致,流动性较好,为 $8.9 \text{ g}/\text{s}$ 。

由此可见:无论是在硝酸铀酰溶液还是在氟化铀酰溶液中,以气相氨和二氧化碳为沉淀剂时均能制得具有较好物理性能的 AUC 结晶。

4 结论

1) 沉淀结晶条件对 AUC 结晶组成有影响。实验结果表明:在 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{U}) > 3$ 和 $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{U}) > 6$ 条件下,可以得到化学计量式为 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 AUC 沉淀结晶。

2) 在通常的结晶条件下,溶液的过饱和度较低,AUC 结晶按其晶习异向生长成为长径比较大的棱柱形;提高溶液的过饱和度,造成严重的晶核泛滥,在较大程度上改变了晶体生长的习性,增大了 AUC 结晶的同性生长趋势,可得到球形度较好的 AUC 结晶。

参考文献:

- [1] Bombleri G, Forsellini E. Crystal Structure of Tetr ammonium Uranyl Tricarbonat[J]. J Chem Soc Dalton, 1972, 19: 2 059 ~ 2 061.
- [2] Mathien V. UO_2 Fuel Fabrication by Means of the AUC Powder Process[J]. Trans Am Nucl Soc, 1978, 28: 327 ~ 328.
- [3] Assmann H. Technology of UO_2 Fuel Fabrication by the AUC Powder Process[J]. Trans Am Nucl Soc, 1979, 31: 147 ~ 148.
- [4] 许贺卿,邱履福. 铀化合物转化工艺学[M]. 北京:原子能出版社,1994. 275 ~ 284.
- [5] 丁绪淮,谈 遵. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社,1985. 24 ~ 132.



图 3 气相氨和二氧化碳为沉淀剂时得到的 AUC 结晶形貌

Fig. 3 The shape of AUC crystal precipitated by CO_2 and NH_3

Preliminary Study on Preparation Method of Spherical AUC Crystal

KANG Shi-fang , CHEN Song , ZHAO Jun

(*Chemical Engineering Department, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract :The influences of the composition of precipitant , stirring rate and supersaturation level on AUC crystal are studied. It is found that AUC crystal with a stoichiometrical compound presented by formula $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ can be obtained in the case of $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{U}) > 3$ and $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{U}) > 6$. The supersaturation level of precipitant influence greatly on the size and shape of AUC crystal. When the supersaturation level of precipitant is lower , the size of AUC crystal is larger and the ratio between length and diameter of AUC crystal is larger and the fluidity of AUC crystal is worse. When the supersaturation level of precipitant is higher , since AUC crystal habit is changed and AUC crystal grow in all direction , the AUC crystal can be sphericized.

Key words :AUC ; precipitation ; crystal ; UO_2

放射评定:源与剂量

Radiological Assessment :Source and Doses

著者:Richard E. Faw。1999年美国核学会出版。

本书讨论了辐射防护中的一个重要问题——放射评定,这也是保健物理学、医学物理学和工业卫生学领域中的重要课题。放射评定研究的内容有:接触辐射源的个人和群体的辐射剂量评定、辐射源的特性以及环境中放射性物质的驱散。本书汇集了许多用于评定辐射源和相关剂量的不同方法,并尽量详细地介绍了放射性评定的概念,以便读者能全面了解放射分析的原理和技术。

目次如下:1) 放射评定概论;2) 辐射相互作用与响应函数;3) 电离辐射的生物效应;4) 天然辐射源的照射;5) 人工辐射源与增强型天然辐射源的照射;6) 射线、中子屏蔽和外剂量评定;7) 中子穿透与剂量评定;8) 内剂量评定;9) 大气中放射性核素的弥散;10) 地表水与地下水中放射性核素的弥散;11) 环境路径模拟。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》