

聚丙烯酸在 ADU 粉末制备中的应用

许奎, 刘锦洪, 胡柏贵

(中国核动力研究设计院 核燃料与材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要:本工作对在重铀酸铵(ADU)的沉淀反应中加入聚丙烯酸(PAA)的工艺进行试验研究。结果表明:在 ADU 沉淀过程中,通过在沉淀剂氨水中加入少量 PAA,能显著增加 ADU 的沉降速度和改善 ADU 浆体的过滤性能;干燥后的 ADU 粉末松散,经分解还原得到的 UO_2 粉末具有良好的压制、烧结性能。

关键词:ADU;聚丙烯酸; UO_2 粉末

中图分类号:TL211.7

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2008)10-0953-03

Application of Poly Acrylic Acid in Preparation of ADU Powder

XU Kui, LIU Jin-hong, HU Bai-gui

(National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: Adding poly acrylic acid (PAA) in the preparation of ammonium diuranate (ADU) was investigated. The experiment results show that adding a little amount PAA to the ammonium hydroxide can increase the sedimentation rate and improve the filtrate rate of ADU serosity evidently. The dried powder of ADU is incompact, and the UO_2 powder produced by ADU has excellent capability in pressing and sintering.

Key words: ammonium diuranate; poly acrylic acid; UO_2 powder

重铀酸铵(ADU)流程制备陶瓷 UO_2 粉末是最早定型的具备工业化生产规模的湿法流程。ADU 是无定型沉淀物,颗粒细小,制备的 ADU 浆体黏度高、过滤性较差,ADU 干燥物结块严重,这给 ADU 的工业生产带来许多困难。从沉淀反应机理上虽可通过控制料液铀浓度、反应速度、反应温度等沉淀参数来提高 ADU 的颗粒尺寸,改善 ADU 浆体的沉降速度和过滤性能,但由此获得的 ADU 粉末的比表面积往往较低,活性较差,分解还原后得到的 UO_2 粉末不适宜还原、压制和烧结。因此,制备

过滤性强、活性高的 ADU 粉末是一极有实际意义的研究课题。本工作研究通过在 ADU 沉淀过程中加入聚丙烯酸(PAA)的方法制备烧结活性和过滤特性两者可兼顾的 ADU 粉末^[1]。

1 实验

1.1 材料与试剂

U_3O_8 粉末,核纯;硝酸,分析纯;PAA,分析纯,相对分子质量 15 000;氨水,分析纯(含 28% NH_3)。

1.2 溶液制备

1.2.1 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液制备 将核纯 U_3O_8 粉末在硝酸中溶解,过滤后分析铀浓度,按试验要求配制成一定浓度的料液。

1.2.2 PAA 溶液配制 根据 PAA 加入方式的不同,配制两种不同的 PAA 溶液:1) 将 0.5 g PAA 溶解在 4 L 无离子水中;2) 将 0.5 g PAA 溶解在 2.5 L 氨水中。

1.3 试验方法

将一定量 PAA 加到氨水或铀溶液中,在一定温度下,按一定流量加入沉淀剂氨水,在量筒中测定沉淀浆体的沉降速度,过滤后,将沉淀滤饼在 120 °C 下烘干 15 h,采用 BET 吸氮法测定干燥粉末的比表面积,并用称重法测量粉末的松装密度与振实密度。

2 试验结果及讨论

2.1 PAA 加入方式的影响

2.1.1 将 PAA 加入到铀溶液中 将含量为 20 g(以铀计,下同)的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液加到反应器中,在搅拌下加入不同量的 PAA 溶液,含 PAA 分别为 0、34、68、136 mg/g。用无离子水调铀浓度至 100 g/L,升温至 55 °C 左右,在恒温条件下,以 10 mL/min 的速度加入氨水,至氨铀摩尔比为 26 时为止,在反应温度下老化 20 min。测沉降速度,过滤,取滤液分析铀含量,滤饼淋洗两次后放入烘箱,在 120 °C 下干燥 15 h,取样测比表面积等,结果列于表 1。

2.1.2 将 PAA 加入到氨水中 将不同量的 PAA 按所需用量加入到氨水中,然后将含 PAA 的氨水加入到铀溶液中,沉淀条件和操作与上述相同,最终 PAA 含量分别为 0、34、68、136 mg/g,结果同列于表 1。从表 1 可看出,上

述两种 PAA 加入方式均能改善 ADU 浆体的沉降速度;在第 1 种加入方式中,随 PAA 加入量的增加,ADU 浆体的沉降速度变化很小;在第 2 种加入方式中,随 PAA 加入量的增加,对 ADU 的沉降速度影响显著,当 PAA 加入量为 136 mg/g 时,沉降速度快至几乎无法测量,且 ADU 浆体易过滤,过滤后的 ADU 粉末松散。

2.2 PAA 加入量的影响

将批量为 20 g、铀浓度为 100 g/L 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液加到反应器中,再将不同含量的 PAA 氨水溶液按一定速度加入到铀溶液中,最终 PAA 含量分别为 0、20、40、80、120、160 mg/g,控制反应温度为 50 °C,氨水与铀摩尔比为 26,老化 20 min。测沉降速度,过滤,取滤液分析铀含量,滤饼淋洗两次后放入烘箱,在 120 °C 下干燥 15 h,取样测比表面积等。实验结果列于表 2。可看出,随 PAA 加入量的增加,ADU 浆体的沉降速度也增加,但 PAA 的加入量从 0 增加至 80 mg/g 时,ADU 浆体的沉降速度增加缓慢,当 PAA 加入量为 120 mg/g 时,沉降速度急剧增加,之后,继续增加 PAA 的加入量,沉降速度变化不大。因此,选择 PAA 的加入量略大于 120 mg/g 较为适宜。

2.3 温度对 PAA 加入量的影响

ADU 沉淀温度对 ADU 粉末颗粒大小、比表面积有较大影响。温度越高,ADU 粉末颗粒越大,比表面积越小。相对来说,ADU 粉末颗粒越大,比表面积越小,ADU 浆体的沉降速度越快,过滤性能越好。因此,不同的反应温度,达到相同的沉降速度所需加入的 PAA 的量则有所不同。ADU 浆体沉降速度急剧增加时,不同反应温度下所需加入的 PAA 量如下:20 °C, 160 mg/g;40 °C, 120 mg/g;60 °C, 75 mg/g。

表 1 PAA 加入方式对 ADU 沉淀的影响

Table 1 Effect of PAA's adding method on ADU precipitation

PAA 加入量/ (mg · g ⁻¹)	沉降速度/(mm · min ⁻¹)		比表面积/(m ² · g ⁻¹)	
	将 PAA 加至硝酸铀酰中	将 PAA 加至氨水中	将 PAA 加至硝酸铀酰中	将 PAA 加至氨水中
0	16	16	13.2	13.2
34	18	24	12.8	10.7
68	22	28	9.7	9.2
136	24	55	9.6	9.7

表 2 PAA 加入量对 ADU 沉淀的影响

Table 2 Effect of PAA's adding quantity on ADU precipitation

PAA 加入量/(mg·g ⁻¹)	沉降速度/(mm·min ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	松装密度/(g·cm ⁻³)	振实密度/(g·cm ⁻³)
0	16	13.2	0.54	0.80
20	21	11.4	0.64	0.77
40	26	11.2	0.54	0.80
80	25	8.7	0.54	0.71
120	50	8.0	0.62	0.89
160	55	8.2	0.61	0.90

可看出,沉淀反应温度越高,ADU 浆体沉降速度急剧增加时所需的 PAA 加入量越小。因此,提高沉淀反应温度,可相应减少 PAA 的加入量。

2.4 PAA 量对 ADU 颗粒大小和形态的影响

图 1 为 ADU 粉末扫描电镜照片。可见,ADU 粉末主要由不同的团块组成,每个团块中包含很多近似球形的颗粒,加 PAA 的样品的团块和颗粒较不加 PAA 样品的均略小。这也正是加入 PAA 后既使 ADU 的沉降速度快、过滤性好,而又不牺牲粉末烧结活性的优点所在。

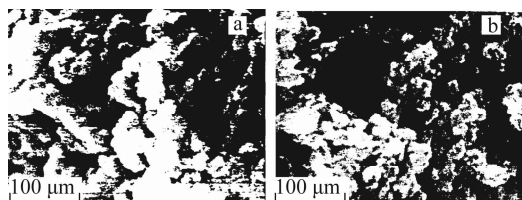


图 1 ADU 粉末扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrograph of ADU powder

a——未加 PAA;b——加入 PAA

2.5 还原、压制、烧结性能

表 3 列出加入 120 mg/g PAA 制备的 ADU 粉末经氧化还原后得到的 UO₂ 粉末的压烧性能。可看到,粉末的成型性能、烧结密度、径向收缩率、轴向收缩率等均与不加 PAA 的粉末无明显差异。

3 结论

1) 在 ADU 沉淀过程中,加入一定数量 PAA 可明显提高 ADU 浆体的沉降速度,浆体

表 3 UO₂ 粉末的压制、烧结性能Table 3 Capability of UO₂ powder in pressing and sintering process

样品编号	PAA 量/(mg·g ⁻¹)	生坯密度/(g·cm ⁻³)	成型性能	
			径向	轴向
1	120	4.02	好	好
2	120	4.24	好	好
3	120	4.41	好	好
4	120	4.61	好	好
5	120	5.30	好	好

样品编号	烧结密度/(g·cm ⁻³)	收缩率/%	
		径向	轴向
1	10.57	22.8	18.5
2	10.55	20.7	20.0
3	10.60	21.1	20.2
4	10.57	20.4	18.9
5	10.58	20.5	19.5

易过滤,滤饼干燥后,ADU 粉末松散度高于不加 PAA 的 ADU 粉末。

2) 将 PAA 加入到沉淀剂氨水中比将 PAA 直接加入到沉淀剂溶液中的效果更为显著。

3) 在不同沉淀反应温度下,ADU 浆体沉降速度急剧增加时所需加入 PAA 的量不尽相同,提高沉淀反应温度,可相应减少 PAA 的加入量。

4) 加入 PAA 的 ADU 经氧化还原得到的 UO₂ 粉末具有良好的成型与烧结性能。

参考文献:

- [1] CHIANG P T, MONROEVILLE P. Method of precipitating ADU: United States, 42552393 [P]. 1981-03-10.