

# 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<sup>[1]</sup>。

## 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  $\text{U}_3\text{O}_8$  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 <sup>-1</sup> )	沉降速度/(mm · min <sup>-1</sup> )		比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	
	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 <sup>-1</sup> )	沉降速度/(mm·min <sup>-1</sup> )	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	松装密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )
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。

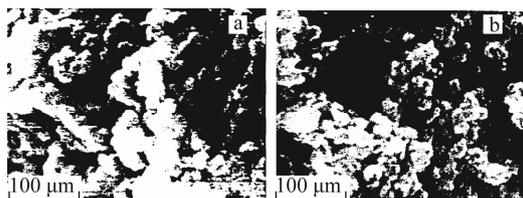


图 1 ADU 粉末扫描电镜照片

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 UO<sub>2</sub> 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 UO<sub>2</sub> 粉末的压制、烧结性能Table 3 Capability of UO<sub>2</sub> powder in pressing and sintering process

样品编号	PAA 量/(mg·g <sup>-1</sup> )	生坯密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	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 <sup>-3</sup> )	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 UO<sub>2</sub> 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.