

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2018.03.013

## 规模化制备重铀酸铵微球的设备及工艺研究

赵兴宇, 马景陶, 郝少昌, 邓长生

(清华大学, 核能与新能源技术研究院, 先进核能技术协同创新中心, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 本文介绍了由清华大学核研院建立的规模为每批次 3 kgU, 用于制备重铀酸铵凝胶微球的外胶凝工艺生产线, 重点介绍了具有创新性的溶解、煮胶、分散一体化设备、陈化洗涤干燥一体化设备及振动分选机。并以规模化的关键设备为基础, 重点解决了如何实现欠酸溶解、煮胶沉淀问题、滴球过程中的喷嘴内径变化及陈化洗涤干燥过程对成球的影响等问题。最终采用新研制的规模化的设备及工艺成功地生产出了直径合格的重铀酸铵凝胶微球, 为后续工艺及最终得到合格的  $UO_2$  核芯微球做好了准备。

**关键词:** 重铀酸铵凝胶微球; 外胶凝; 规模化

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)03-0327-05

## Equipment and Technology Research for Large Scale Preparation of Ammonium Diuranate Microspheres

ZHAO Xingyu, MA Jingtao, HAO Shaochang, DENG Changsheng

(State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In this paper, external gelation process line established by INET (Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University) was introduced, which was used for the preparation of ammonium diuranate gel microspheres with 3 kg U each batch. The innovative integrated dissolving, cooking and dispersing equipment, AWD (aging, washing and drying) device and vibrating separator were introduced. And based on the key equipment, acid-deficient dissolution, precipitation problems in the boiling process, effects of nozzle diameter and AWD process on balling performance were studied. Finally, ammonium diuranate gel microspheres with qualified diameters were successfully produced using the newly developed scale-up equipment and process, and prepared for the rest of the dry process and the resulting qualified  $UO_2$  kernels.

**Key words:** ammonium diuranate gel microspheres; large scale preparation; external gelation process

### 0 引言

高温气冷堆具有固有安全性, 是属于第四代的先进核反应堆。高温气冷堆所用的球型燃料元件是在  $UO_2$  核芯微球基础上, 通过化学气相沉积技术制得包覆燃料颗粒, 然后将包覆燃料颗粒均匀弥散在石墨粉体中, 通过压制成型<sup>[1, 2]</sup>。 $UO_2$  核芯微球是整个球型燃料元件的基础, 微球的性能指标直接影响燃料元件的质量, 因此  $UO_2$  核芯微球的制备工艺是高温气冷堆燃料元件的关键技术之一。为满足球床模块式高温气冷堆核电站(High Temperature gas-cooled Reator-Pebble bed Module, HTR-PM)每年约

30万个燃料元件球的需求, 需要研究相应规模的制备  $UO_2$  核芯微球的设备及工艺。溶胶凝胶工艺是制备  $UO_2$  核芯微球的重要技术, 根据胶液中引起胶凝反应的铵离子的来源不同, 具体分为外凝胶、内凝胶与全凝胶工艺<sup>[3, 4]</sup>。外凝胶工艺, 具体包括溶解、煮胶配胶、分散滴球、陈化洗涤干燥、焙烧、还原、烧结及筛选振选工序, 重铀酸铵凝胶微球为其中间产品, 其最终产品为  $UO_2$  核芯微球。外胶凝工艺具有胶液常温稳定性好及设备简单等优点, 适用于规模化的生产。清华大学核研院在国家重大专项的支持下, 采用外凝胶工艺规模化制备了  $UO_2$  核芯微球, 而本文主要介绍了前端规模化制备重铀酸

收稿日期: 2017-10-13。

修订日期: 2018-01-12。

基金项目: 国家重大专项资助项目(2010ZX06901-013)。

通信联系人: 赵兴宇(1981-), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2017-10-13.

Revised date: 2018-01-12.

Correspondent author: ZHAO Xingyu(1981-), male, Master, Engineer.

E-mail: zhaoxingyu@mail.tsinghua.edu.cn

铵凝胶微球的关键设备及工艺的研究。

### 1 设备研制

#### 1.1 溶解、煮胶、分散一体化设备

清华大学核研院研发的 $UO_2$ 核芯微球溶解、煮胶、分散一体化设备示意图如图1所示，该设备的处理规模为3 kgU/批次，可实现溶解、煮胶、分散的连续化进行。外凝胶工艺所使用的初始原料 $U_3O_8$ 粉由螺旋给料器通过加粉口进入到溶解罐内与浓硝酸反应，得到的溶解液经过过滤后进入煮胶罐，再加入尿素进行煮胶。煮胶结束后待胶液冷却到常温，加入聚乙烯醇及四氢糖醇、硝酸铵进行配胶。

配制好的胶液经过滤后进入压力罐，通过加压，胶液流经已连接激振器的喷嘴振动分散成液滴，液滴在表面张力的作用下成球形，经过氨气区进入充满氨水的分散柱，最后收集在氨水槽中。整个过程中胶液在密闭管道内传送，避免了操作人员与放射性物料的直接接触。

对于规模化的核芯微球制备，其分散过程需要采用多个喷嘴才能满足产量的要求，核研院设计的圆腔式喷嘴如图2所示，包括6个均匀一致的喷头出口。模拟研究<sup>[5]</sup>表明喷头内孔的直径大小对流量的影响非常明显，半径差距0.5 mm，流量差别在5倍以上，是影响喷孔流量的关键因素，也是影响核芯直径均一性的重要因素之一。而且研究<sup>[6]</sup>表明分

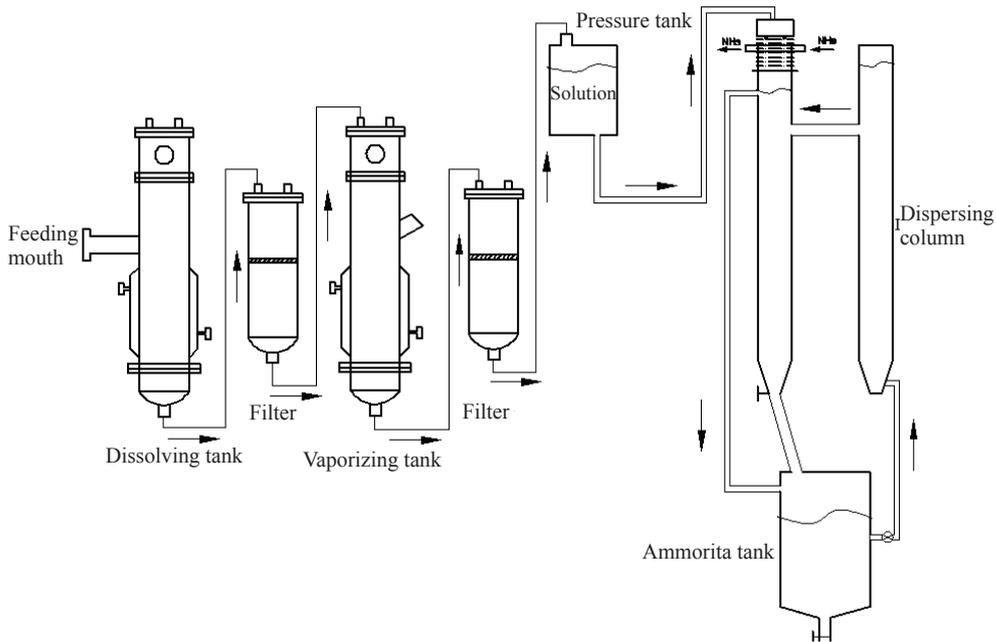


图1  $UO_2$ 核芯微球溶解、煮胶、分散一体化设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of dissolving, cooking and dispersing integrated equipment for  $UO_2$  kernel microspheres preparation



图2 圆腔式喷嘴

Fig.2 Circular cavity nozzle



图3 AWD设备

Fig.3 Aging, washing and drying device

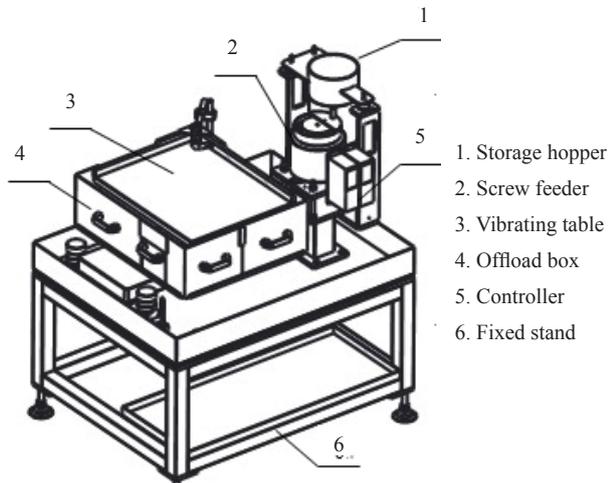


图4 振动分选机  
Fig.4 Vibrating separator

散过程中成球后小球的液滴直径D1与喷嘴直径D2有关, D1/D2两者最佳范围为2.05~2.3。

### 1.2 陈化洗涤干燥一体化设备

陈化洗涤干燥(Aging, Washing and Drying)过程用到的设备简称为AWD设备, 如图3所示。分散后得到的凝胶球由氨水槽转移到AWD设备的内腔中, 内腔可旋转, 并采用了满足几何临界安全的扁平状设计。由AWD主体设备及附属的氨气吸收塔、热水锅炉、水喷射机组及扬液器等设备可组成陈化洗涤干燥一体化处理系统, 该系统的处理能力为3 kgU/批次, 可实现废液、废气的回收及物料转移的密闭操作。通过AWD过程, 可得到干燥的凝胶微球。

### 1.3 振动分选机

干燥后的凝胶微球需通过振选去除畸形颗粒, 为适应规模化的生产需要而研制的振选机如图4所示, 需要在保证振选效果的同时提高振选速度, 本振选机对干燥凝胶微球的振选速度达到100 g/h, 可满足3 kgU/批次 $UO_2$ 核芯微球的生产需要。振选机的螺旋进料器要保证进料均匀稳定, 微球颗粒在进入振选台面前保持单层排布。振选台需无振动死角, 通过振动的频率与振幅的调节使得畸形颗粒与合格颗粒分离开来, 不再互相掺杂。

## 2 工艺过程

### 2.1 溶解

如前所述, 溶解过程是将 $U_3O_8$ 粉按一定的比例溶解在浓硝酸中, 得到欠酸的硝酸铀酰溶液, 是整个外胶凝工艺的起始且关键步骤。在外胶凝工

艺中, 球形液滴的形成是将具有低pH值的酸性胶液, 通过振动分散, 滴入具有高pH值的碱性浓氨水中。适当提高初始酸性胶液的pH值, 有利于提高滴球时的液滴与氨气的胶凝反应速度, 使液滴表面在经过氨气区时迅速反应硬化, 从而有利于形成良好的球形度, 因此本工艺用到的硝酸铀酰溶液在酸性范围内需要具有较高的pH值。而且, 在外胶凝工艺后续的干燥、焙烧、还原、烧结过程中, 微球体积不断收缩, 为避免收缩过大引起小球开裂, 硝酸铀酰溶液需要有高的U含量。因此, 对于规模化生产的溶解过程, 如何高效的得到具有高pH值、高U含量的硝酸铀酰溶液是需要解决的难点问题。

$U_3O_8$ 粉在硝酸中反应发生如下反应:



式(1)表明, 在生成的 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液中, 若 $c(NO_3^-)/c(U)=2$ 时, 溶解反应是符合化学计量的; 若 $c(NO_3^-)/c(U)<2$ , 则溶解反应为欠酸溶解。对 $U_3O_8$ 粉进行欠酸溶解可获得具有高pH值、高U含量的硝酸铀酰溶液。

欠酸溶解过程为首先在溶解罐中加入约1/2的浓硝酸和适量的去离子水, 采用缓慢、均匀的机械搅拌并加热至40~50 °C保温。然后按比例向溶解罐中缓慢加入 $U_3O_8$ 粉, 以避免因大量 $U_3O_8$ 粉与硝酸瞬间反应造成溶液温度过高及溶液溢出。在欠酸溶解过程中, 剩余的浓硝酸按照固定的间隔时间分次补足。反应过程中保持溶解罐内部有微弱的正压, 在一定的温度下保持机械搅拌一定时间后, 经过滤得到欠酸溶解的硝酸铀酰(ADUN)溶液<sup>[7]</sup>。

### 2.2 煮胶及分散

将一定体积的ADUN溶液加入到煮胶罐中, 加热至80~90 °C保温, 然后加入一定量的尿素, 进行硝酸铀酰溶液的煮胶。煮胶的作用一方面使溶液中的铀酰离子在一定温度下与尿素发生络合反应, 促使ADUN溶液转变为溶胶; 另一方面使胶液体积减小, 提高胶液U含量(可达2.5 mol/L)及初始粘度。在规模化外胶凝工艺的煮胶过程中, 容易遇到的问题是胶液易沉淀, 沉淀后的胶液无法用于分散, 只能进行回收处理。研究<sup>[8]</sup>表明沉淀物的主要成分为 $UO_3 \cdot H_2O \cdot [CO(NH_2)_2]_2$ , 表明尿素在沉淀过程中起主要作用, 再结合沉淀发生的条件可判断沉淀问题是由尿素引发的。对煮胶工艺过程进行优化, 重点控制煮胶过程中尿素加入ADUN溶液中的

表1 批量试验振选结果  
Tab.1 Batch test vibrating results

Batch	Total weight /g	Qualified weight /g	Unqualified weight /g	Yield /%
1	3671.4	3424.5	246.9	93.3
2	3819.2	3500	319.2	91.6
3	3581.8	3280.2	301.6	91.6
4	3790.5	3453.8	336.7	91.1
5	3709.1	3414.8	294.3	92.1

速度和适当控制煮胶温度后沉淀不再发生。

分散是将准备好的胶液压入振动的喷嘴中,再滴到浓氨水中固化成球的过程。分散是将胶液转变为球形液滴的最初始阶段,微球尺寸均一性与球形度的控制是这一过程的关键。

### 2.3 陈化洗涤干燥

将分散后得到的表面已成形固化的凝胶球与一定比例得分散用氨水母液一同放入陈化洗涤干燥(AWD)设备,启动AWD设备并开始升温,在陈化温度进行陈化处理,硝酸铀酰完全转变为重铀酸铵凝胶。陈化结束后,将氨水放出,将一定量去离子水加入AWD设备进行多次的洗涤过程。洗涤结束后,将洗液放出,通过AWD设备对凝胶球进行真空旋转干燥。

陈化洗涤干燥过程的目的是促使微球进一步胶凝,去除胶球内部的硝酸铵及部分有机物,得到干燥的、内外胶凝均匀一致的重铀酸铵凝胶微球。对于规模化的生产,大量凝胶微球在不同介质中的均匀反应是主要难题。通过陈化过程中的预陈化过程以及控制陈化时的升温速度,可以得到内外完全均匀胶凝的凝胶微球。通过洗涤过程中对加入去离子水温度及洗涤次数的控制,避免凝胶球破裂,减少废液的产生。通过干燥过程中真空度与温度的调节,避免凝胶球破裂,实现凝胶球的均匀干燥<sup>[9]</sup>。

### 2.4 振选

振选是将干燥好的凝胶微球装入振选机料斗,设定好进料速度及振选频率、振幅,利用因凝胶微球的球形度不同所导致的凝胶微球与振动台面间摩擦力的不同而使不同球形度的凝胶微球分离开来。振选的目的是将畸形的干燥凝胶微球选出,而将球形度好的干燥凝胶微球送入到下一步的焙烧工序。从干燥球到最后的烧结球,微球体积收缩约80%,振选将变得越来越困难,将相对具有较大粒径的干燥球振选,既避免了已属于废品的畸形球的焙烧处理又利于畸形球的选出,可以大幅提高干法工艺部

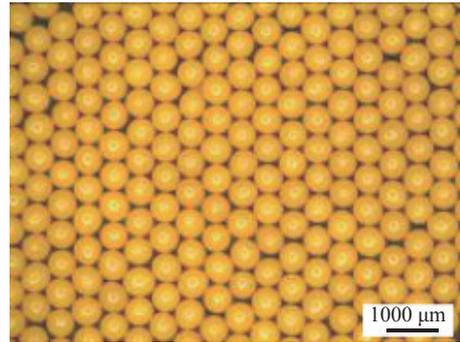


图5 干燥球的体视显微照片

Fig.5 Stereoscopic micrographs for dried microspheres

分的效率。对于大批量干燥凝胶微球的振选,其振选效率主要取决于振选机的性能。

## 3 工艺结果

以规模化的设备为基础,采用固化后外胶凝前端工艺,进行了连续五个批次(3 kgU/批次)的批量试验,结果见表1,得到的干燥凝胶微球的形貌如图5所示。可以看出干燥球尺寸均一、球形度好,五个批次的合格率均在90%以上,证明该套工艺及设备可以很好的满足规模化的生产需要。

### 参考文献:

- [1]唐春和. 高温气冷堆燃料元件[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 7-11.
- [2]常家兴, 刘荣正, 刘马林, 等. 流化床-化学气相沉积法连续制备SiC纳米线[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(6): 305-308.  
CHANG J X, LIU R Z, LIU M L, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(6): 305-308.
- [3]NAEFE P, ZIMMER E. Preparation of uranium kernels by external gelation process[J]. Journal of Nuclear Technology, 1979, 42: 163-171.
- [4]徐志昌, 唐亚平, 符晓铭, 等. 用全胶凝法生产HTR-10陶瓷UO<sub>2</sub>燃料核芯[J]. 核动力工程, 2001, 22(6): 497-500.

- XU Z C, TANG Y P, FU X M, et al. Journal of Nuclear Power Engineering, 2001, 22(6): 497-500.
- [5]刘马林, 郝少昌, 刘兵, 等.  $UO_2$ 核芯制备过程中分散滴球喷嘴内流动均匀性模拟研究[J]. 核动力工程, 2013, 34(5): 65-70.
- LIU M L, HAO S C, LIU B, et al. Journal of Nuclear Power Engineering, 2013, 34(5): 65-70.
- [6]周湘文, 郝少昌, 赵兴宇, 等. 外胶凝法制备高温气冷堆 $UO_2$ 核芯的湿法工艺[J]. 核动力工程, 2012, 33(4): 40-43.
- ZHOU X W, HAO S C, ZHAO X Y, et al. Journal of Nuclear Power Engineering, 2012, 33(4): 40-43.
- [7]郝少昌, 周湘文, 赵兴宇, 等. 溶胶-凝胶法制备二氧化铀核芯的 $U_3O_8$ 欠酸溶解工艺[J]. 原子能科学与技术. 2013, 47(1): 34-37.
- HAO S C, ZHOU X W, ZHAO X Y, et al. Journal of Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(1): 34-37.
- [8]郝少昌, 马景陶, 赵兴宇, 等. 外凝胶法制备 $UO_2$ 核芯工艺中胶液沉淀分析与微球直径控制[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(1): 287-289.
- HAO S C, MA J T, ZHAO X Y, et al. Journal of Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(1): 287-289.
- [9]赵兴宇, 马景陶, 郝少昌, 等.  $UO_2$ 凝胶球陈化洗涤干燥工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(1): 284-286.
- ZHAO X Y, MA J T, HAO S C, et al. Journal of Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(1): 284-286.