

# NGHIÊN CỨU TÁCH LOẠI FLO TỪ BỘT AMONI URANI TRICACBONAT (AUC) THU ĐƯỢC TỪ QUÁ TRÌNH KẾT TỦA DUNG DỊCH $UO_2F_2$

Nguyễn Thanh Thủy, Nguyễn Văn Tùng, Nguyễn Trọng Hùng  
Viện Công nghệ xạ hiếm – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam  
48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội  
Email: ntthuy.k51a@gmail.com

## Tóm tắt

Bột AUC thu được theo con đường kết tủa dung dịch  $UO_2F_2$  được tách loại flo theo phương pháp nhiệt thủy phân. Các tác nhân tách được sử dụng là  $H_2O$  (hơi) /  $N_2$ ,  $H_2O$  (hơi) /  $CO_2$  và  $H_2O$  (hơi) /  $H_2$ . Ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian nung và tỷ lệ giữa hơi nước và các khí trợ đến khả năng tách loại flo đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy hỗn hợp  $H_2O$  (hơi) /  $H_2$  cho hiệu quả tách loại flo tốt nhất. Các thông số công nghệ của quá trình tách loại flo khi sử dụng các tác nhân tách khác nhau được chỉ ra trong báo cáo này.

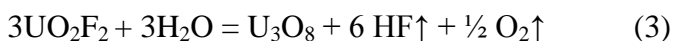
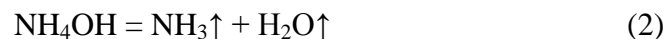
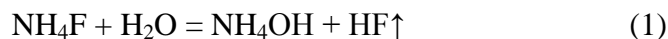
*Từ khóa: AUC, flo, tách loại flo, nhiệt thủy phân*

## 1. Mở đầu

Trong quá trình chuyển hóa  $UF_6$  thành gốm  $UO_2$  theo con đường kết tủa AUC, ADU (amoni diuranat) các sản phẩm luôn chứa một lượng tạp chất flo [1]. Sự có mặt của flo gây ra các tác động nguy hiểm đến quá trình vận hành của lò phản ứng hạt nhân do flo có thể tương tác với vỏ thanh nhiên liệu. Thông thường hàm lượng flo trong viên gốm  $UO_2$  được giới hạn là 15ppm [2,3].

Hàm lượng flo trong kết muối ADU nằm trong khoảng 10.000 ~ 45.000 ppm do nó rất khó để loại thông qua quá trình rửa. Flo trong ADU tồn tại dưới dạng  $UO_2F_2 \cdot 3NH_4F$  hoặc ở dạng phức hydroxyl như là  $(0.33 \sim 0.72)NH_4^+ \cdot UO_3 \cdot (0.1 \sim 0.44)F^- \cdot x(OH)^- \cdot yH_2O$ . Trong AUC, flo có giá trị vào khoảng 500~2.500 ppm và tồn tại dưới dạng  $UO_2F_2$ ,  $NH_4F$  [2]. Lindman [3] đưa ra nhận định rằng dung dịch rắn  $UO_{2+x}F_y$  ( $y < 2$ ) có thể được hình thành trong AUC.

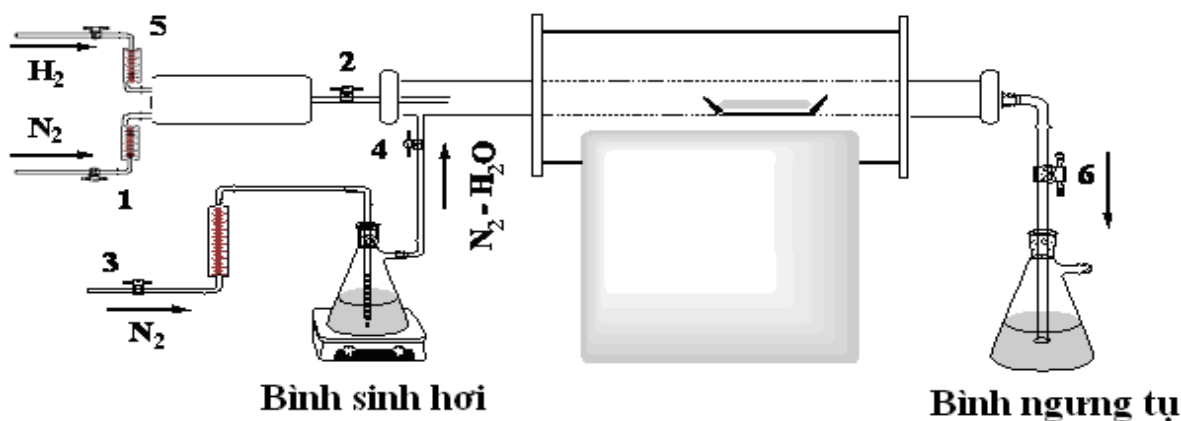
Thông thường flo được tách khỏi bột AUC trong quá trình phân hủy nhiệt bằng phương pháp nhiệt thủy phân. Nhiệt độ thích hợp để tách flo là trên  $500^\circ C$  đối với ADU và trên  $600^\circ C$  đối với AUC. Nhiệt độ càng cao thì thời gian đòi hỏi để đuổi kiệt flo (đến 98%) càng ngắn. Tác nhân thường được dùng để tách loại flo là hỗn hợp của  $H_2O$  (hơi) và một khí trợ về mặt hóa học. Cơ chế tách loại flo như sau [2-5]:



Như vậy việc tách loại flo không thể xảy ra nếu không có mặt của hơi nước. Sản phẩm của quá trình nhiệt thủy phân sử dụng hỗn hợp hơi nước và khí trợ là  $U_3O_8$ . Ngoài ra hỗn hợp hơi nước và hydro cũng được sử dụng làm tác nhân tách loại flo vì trong quá trình sản xuất bột gốm  $UO_2$ , bột AUC hoặc ADU có thể được khử trực tiếp thành  $UO_2$ .

## 2. Thục nghiệm

Bột AUC trong báo cáo này được điều chế từ hệ dung dịch  $UO_2F_2/HF$  sử dụng tác nhân kết tủa là dung dịch amoni cacbonat. Kích thước hạt, diện tích bề mặt của AUC lần lượt là  $\sim 30\mu m$  và  $\sim 3m^2/g$ . Hàm lượng flo trong bột là 1263ppm. Flo được tách từ AUC bằng phương pháp nhiệt thủy phân với sơ đồ thiết bị được chỉ ra trong hình dưới đây:



Hình 1: Thiết bị tách loại flo từ bột AUC

Khối lượng AUC cho mỗi thí nghiệm là 15g. Nhiệt độ nung mẫu dao động từ 600 đến 700°C, thời gian nung từ 2 đến 5h, tốc độ nâng nhiệt của lò là 200°C/h. Nhiệt độ lò được giữ ở 217°C trong 1h. Dòng hỗn hợp hơi nước và khí được cho vào lò khi lò đạt nhiệt độ. Tốc độ khí được điều chỉnh bằng lưu lượng kế, lưu lượng hơi nước được điều chỉnh bằng nhiệt độ bình sinh hơi. Tỷ lệ tốc độ của H<sub>2</sub>O (hơi):khí lần lượt là 1:4, 1:1, và 4:1. Tổng lưu lượng hơi nước và khí được điều chỉnh trong khoảng từ 60 đến 90 ml/phút. Khi nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến khả năng tách loại flo thì nhiệt độ được chọn là 650°C, thời gian nung là 4h, tỷ lệ H<sub>2</sub>O (hơi):khí là 1:1 và tổng lưu lượng H<sub>2</sub>O (hơi) + khí là 90ml/phút.

Hơi nước, khí sau khi đi ra khỏi lò được dẫn vào bình ngưng tụ chứa NaOH loãng. Hàm lượng flo trong mẫu được xác định bằng phương pháp sắc kí ion trên thiết bị ICS 2100 – DIONEX.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Nghiên cứu tách loại flo bằng hỗn hợp H<sub>2</sub>O(hơi)+N<sub>2</sub>

Bảng 1 cho thấy ở cả hai nhiệt độ phân hủy khả năng tách loại flo phụ thuộc vào tỷ lệ H<sub>2</sub>O(hơi):N<sub>2</sub>. Khi tỷ lệ H<sub>2</sub>O(hơi):N<sub>2</sub> là 1:1 việc điều chỉnh tổng lưu lượng hỗn hợp H<sub>2</sub>O(hơi) và khí N<sub>2</sub> từ 60 lên 90ml/ph ít làm thay đổi khả năng tách loại flo. Ở tỷ lệ H<sub>2</sub>O(hơi):N<sub>2</sub> là 1:4 thì khả năng tách loại flo của hỗn hợp giảm. Điều này khẳng định vai trò của hơi nước đối với quá trình tách loại flo. Dựa vào cơ chế tách loại flo của giai đoạn thứ tư [3], ta có thể giải thích được tại sao ở tỷ lệ H<sub>2</sub>O(hơi):N<sub>2</sub> lớn hơn 1:1 thì khả năng tách loại flo của hỗn hợp khí lại giảm.

Bảng 1. Hiệu suất tách flo bằng tác nhân H<sub>2</sub>O (hơi) + N<sub>2</sub>

TT	Tỷ lệ H <sub>2</sub> O(hơi):N <sub>2</sub>	Tổng lưu lượng H <sub>2</sub> O(hơi) + N <sub>2</sub> (ml/phút)	Hàm lượng flo trong U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ppm)
<i>Nhiệt độ 600°C</i>			
1	1:4	60	235
2	1:1	60	118
3	1:1	90	111
4	4:1	75	148
<i>Nhiệt độ 700°C</i>			
5	1:4	60	142
6	1:1	60	81
7	1:1	90	78
8	4:1	75	102

Kết quả trong bảng 1 cũng chỉ ra rằng ở nhiệt độ 700<sup>0</sup>C khả năng tách loại flo của hỗn hợp H<sub>2</sub>O (hơi) + N<sub>2</sub> cao hơn so với nhiệt độ 600<sup>0</sup>C. Với 15g AUC thì tỷ lệ H<sub>2</sub>O(hơi):N<sub>2</sub> là 1:1, tổng lưu lượng dòng hỗn hợp khí khoảng 90 ml/phút là phù hợp để tách loại flo. Do đó, chúng tôi chọn điều kiện này để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian nung đến khả năng tách loại flo. Nhiệt độ được chọn cho thí nghiệm này là 650<sup>0</sup>C. Kết quả được chỉ ra trong bảng 2.

*Bảng 2. Sự phụ thuộc của hàm lượng flo trong U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> vào thời gian nung*

TT	Thời gian nung (h)	Hàm lượng flo trong U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ppm)
1	2,0	246
2	2,5	207
3	3,0	154
4	3,5	128
5	4,0	86
6	4,5	81
7	5,0	78

Từ bảng 2 có thể nhận xét nếu tăng thời gian nung, hiệu suất tách flo tăng lên. Thời gian nung lớn hơn 4h, hiệu suất tách loại flo tăng chậm theo chiều tăng của thời gian nung. Với thời gian nung lớn hơn 4h, hàm lượng flo trong bột U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nhỏ hơn 100 ppm. Lượng flo còn lại này sẽ còn được tách tiếp trong quá trình hoàn nguyên bột U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> thành bột gồm UO<sub>2</sub>.

Qua các thí nghiệm trên có thể thấy rằng khi sử dụng hỗn hợp H<sub>2</sub>O (hơi) + N<sub>2</sub> là tác nhân tách loại, để hàm lượng flo trong bột U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nhỏ hơn 100ppm thì điều kiện cần thiết là: nhiệt độ nung 650-700<sup>0</sup>C, thời gian nung lớn hơn 4h và tỷ lệ H<sub>2</sub>O(hơi):N<sub>2</sub>=1:1 cùng với tổng lưu lượng hơi nước + khí là 90 ml/phút.

### 3.2. Nghiên cứu tách loại flo bằng hỗn hợp H<sub>2</sub>O(hơi) + CO<sub>2</sub>

Trong quá trình nung phân hủy AUC, các khí NH<sub>3</sub> và CO<sub>2</sub> sẽ được giải phóng. Việc đưa khí CO<sub>2</sub> vào quá trình phân hủy AUC sẽ làm tăng áp suất riêng phần của CO<sub>2</sub> trên bề mặt của bột AUC, làm thay đổi tốc độ phân hủy của AUC. Điều này được kỳ vọng làm tăng khả năng tách loại flo. Vì vậy việc sử dụng tác nhân tách loại flo là hỗn hợp H<sub>2</sub>O (hơi) + CO<sub>2</sub> được mong đợi khả năng tách loại flo đạt hiệu quả hơn.

*Bảng 3. Hiệu suất tách flo bằng tác nhân H<sub>2</sub>O (hơi) + CO<sub>2</sub>*

TT	Tỷ lệ H <sub>2</sub> O(hơi):CO <sub>2</sub>	Tổng lưu lượng	Hàm lượng flo
		H <sub>2</sub> O(hơi)+CO <sub>2</sub> (ml/phút)	trong U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ppm)
<i>Nhiệt độ 600<sup>0</sup>C</i>			
1	1:4	60	302
2	1:1	60	158
3	1:1	90	143
4	4:1	75	176
<i>Nhiệt độ 700<sup>0</sup>C</i>			
5	1:4	60	207
6	1:1	60	143
7	1:1	90	131
8	4:1	75	164

Bảng 3 trên cho thấy kết quả diễn ra tương tự như trong phần 3.1. Theo đó tỷ lệ H<sub>2</sub>O (hơi):CO<sub>2</sub> là 1:1 cho kết quả tách flo cao hơn ở cả hai nhiệt độ 600 và 700<sup>0</sup>C. Cũng tại tỷ lệ đó việc tăng tổng lưu lượng hơi nước và khí CO<sub>2</sub> từ 60ml/ph – 90ml/ph ít làm thay đổi khả năng tách loại flo. Hàm lượng flo còn lại trong mẫu khi phân hủy ở nhiệt độ 700<sup>0</sup>C thấp hơn so với ở nhiệt độ

600°C. Điều này khẳng định một lần nữa việc tách loại flo ở nhiệt độ cao có tác dụng tốt hơn. Tuy nhiên trong tất cả các mẫu  $U_3O_8$  hàm lượng flo đều lớn hơn 100ppm. Như vậy khả năng tách loại flo của hỗn hợp  $H_2O$  (hơi) +  $CO_2$  không đạt hiệu quả như mong đợi so với sử dụng tác nhân tách loại là hỗn hợp  $H_2O$  (hơi) +  $N_2$ . Điều này có thể được giải thích là việc đưa khí  $CO_2$  vào lò sẽ làm tăng áp suất riêng phần của  $CO_2$  trên bột AUC dẫn đến làm giảm quá trình phân hủy AUC và giảm khả năng tách loại flo.

Bảng 4 chỉ ra kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của khả năng tách loại flo vào thời gian nung phân hủy AUC. Các thí nghiệm được thực hiện ở 650°C trong khoảng thời gian từ 2 đến 5h. Tỷ lệ  $H_2O$ (hơi): $CO_2$  là 1:1 với tổng lưu lượng hơi + khí là 90ml/phút.

*Bảng 4. Sự phụ thuộc của hàm lượng flo trong  $U_3O_8$  vào thời gian nung*

TT	Thời gian nung (h)	Hàm lượng flo trong $U_3O_8$ (ppm)
1	2,0	282
2	2,5	204
3	3,0	171
4	3,5	142
5	4,0	124
6	4,5	117
7	5,0	106

Qua bảng trên có thể nhận xét nếu tăng thời gian nung, hiệu suất tách tăng lên. Thời gian nung lớn hơn 4h, hiệu suất tách tăng chậm theo chiều tăng của thời gian. Thời gian nung đến 5 giờ, hàm lượng flo trong bột  $U_3O_8$  có giá trị xấp xỉ 100 ppm. Như vậy để hàm lượng flo trong mẫu nhỏ hơn 100ppm thì thời gian cần thiết trong trường hợp sử dụng khí  $CO_2$  là trên 5h, trong khi đó thời gian 4h là đủ đối với trường hợp sử dụng khí  $N_2$ . Kết quả này khẳng định thêm khả năng tách loại flo của hỗn hợp  $H_2O$  (hơi) +  $CO_2$  kém hơn so với hỗn hợp  $H_2O$  (hơi) +  $N_2$ .

### 3.3. Nghiên cứu tác nhân tách loại flo là hỗn hợp $H_2O$ (hơi) + $H_2$

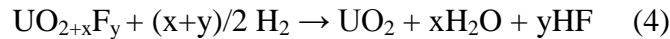
Theo một số công nghệ sản xuất bột gốm  $UO_2$  theo phương pháp ướt, bột AUC (hoặc ADU) được khử trực tiếp thành bột gốm  $UO_2$ . Trong nội dung này chúng tôi báo cáo kết quả nghiên cứu khả năng tách loại flo của tác nhân tách  $H_2O$  (hơi) +  $H_2$ . Kết quả được chỉ ra ở bảng dưới đây.

*Bảng 5. Hiệu suất tách flo bằng tác nhân  $H_2O$  (hơi) +  $H_2$*

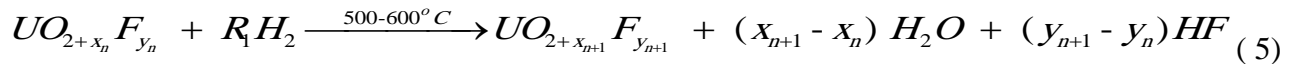
TT	Tỷ lệ $H_2O$ (hơi): $H_2$	Tổng lưu lượng	Hàm lượng flo
		$H_2O$ (hơi)+ $H_2$ (ml/phút)	trong $UO_2$ (ppm)
<i>Nhiệt độ 600°C</i>			
1	1:4	60	106
2	1:1	60	78
3	1:1	90	67
4	4:1	75	82
<i>Nhiệt độ 700°C</i>			
5	1:4	60	84
6	1:1	60	56
7	1:1	90	52
8	4:1	75	71

Nhận thấy rằng, sự phụ thuộc của hàm lượng flo còn lại vào tỷ lệ  $H_2O$ (hơi): $H_2$  và nhiệt độ nung phân hủy diễn biến tương tự khi sử dụng các hỗn hợp tách  $H_2O$ (hơi): $N_2$  và  $H_2O$ (hơi): $CO_2$ . Tuy nhiên hàm lượng flo trong các mẫu khi sử dụng hỗn hợp này thấp hơn nhiều so với việc sử dụng các hỗn hợp khác ở cùng một điều kiện. Điều này được giải thích là do sự tạo thành hợp chất  $UO_{2+x}F_y$

( $y < 2$ ) trong quá trình phân hủy AUC nên việc sử dụng hỗn hợp hơi nước và khí trơ không thể loại bỏ flo một cách triệt để. Tuy nhiên khi có mặt của hidro thì flo trong hợp chất trên được tách loại theo phương trình được Bandberg [3] dưới đây:



Quá trình trên có thể xảy ra từng bước thuận nghịch, tăng dần tỷ lệ của oxy và giảm dần tỷ lệ của flo.



Theo (5),  $x_n$  ngày càng lớn,  $y_n$  ngày càng nhỏ cho đến khi hình thành hợp chất  $UO_2$ . Kết quả là hàm lượng flo được loại bỏ một cách triệt để hơn.

Bảng 6 chỉ ra kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của hiệu suất tách vào thời gian nung phân hủy AUC, tác nhân tách là  $H_2O$  (hơi) +  $H_2$ .

*Bảng 6. Sự phụ thuộc của hiệu suất tách flo vào thời gian nung*

TT	Thời gian nung (h)	Hàm lượng flo trong $UO_2$ (ppm)
1	2,0	148
2	2,5	106
3	3,0	76
4	3,5	65
5	4,0	57
6	4,5	48
7	5,0	43

Từ kết quả chỉ ra ở bảng 6 có thể thấy sau 3 giờ tách loại, hàm lượng flo trong các mẫu bột  $UO_2$  đạt giá trị  $< 100$ ppm. Như vậy, ở nhiệt độ tách loại  $650^\circ C$ , thời gian 3 giờ tách loại đã đưa hàm lượng flo trong bột  $UO_2 < 100$ ppm.

#### 4. Kết luận

Ba tác nhân tách đã được sử dụng để nghiên cứu tách loại flo. Kết quả cho thấy, khả năng tách loại flo của hỗn hợp  $H_2O$ (hơi) +  $N_2$  lớn hơn của hỗn hợp  $H_2O$ (hơi) +  $CO_2$ . Tách flo bằng  $H_2$  trong môi trường hơi nước là hiệu quả nhất. Điều này đã được giải thích là bởi  $H_2$  đóng vai trò vừa là tác nhân tách loại, vừa là tác nhân khử. Nếu sau quá trình nung phân hủy kết hợp với quá trình hoàn nguyên cố sử dụng khí  $H_2$  thì khả năng tách flo rất hiệu quả bởi theo kết quả thí nghiệm cũng như các tài liệu khác thì tác nhân  $H_2$  có khả năng trong việc loại bỏ gần như hoàn toàn flo trong bột  $UO_2$ .

## Tài liệu tham khảo

- [1] Maw-Chwain Lee et al., “Conversion of  $UF_6$  to  $UO_2$ : A quasi-optimization of the ammonium uranyl carbonate process”, Journal of Nuclear Materials 185 (1991) 190-201.
- [2] Z.X. Song et al., “Defluorination behavior and mechanism of uranium dioxide”, Journal of Radioanalytical of Nuclear Chemistry, Vol.237, Nos 1-2 (1998) 81-84.
- [3] N. Lindman, “The kinetics of the elimination of fluorine from uranylfluoride/uraniumdioxide pellets”, Journal of Nuclear Materials 66 (1977) 23-36.
- [4] Beutner et al., “Method for removing fluoride ions from  $UO_2$  powders”, United States Patents, Feb. 10 1976.
- [5] Grossman et al, “Dehalogenation process”, United States Patents, Dec 14 1976.

## STUDY ON DEFLUORINATED IN AMMONIUM URANYL TRICARBONATE (AUC) OBTAINED FROM THE PRECIPITATION OF $UO_2F_2$ SOLUTION

**Nguyen Thanh Thuy, Nguyen Van Tung, Nguyen Trong Hung**

*Institute for technology of radioactive and rare elements – Vietnam atomic energy institute  
48, Lang Ha st., Dong Da, Hanoi  
Email: [ntthuy.k51a@gmail.com](mailto:ntthuy.k51a@gmail.com)*

### ABSTRACT

AUC powders obtained via AUC precipitation route from  $UO_2F_2$  solution was defluorinated by pyrohydrolysis method. The F elimination agents used are  $H_2O$  (vapor) /  $N_2$ ,  $H_2O$  (vapor) /  $CO_2$  and  $H_2O$  (vapor) /  $H_2$ . The influence of temperature, time and  $H_2O$  (vapor) / gas ratio to the defluorination ability has been investigated. The results show that the  $H_2O$  (vapor)/ $H_2$  mixture is the best agent for the defluorination process. The technological parameters of the defluorination process with the different defluorination agents are indicated in this report.

*Key words: AUC, fluorine, defluorination, pyrohydrolysis*