

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HOÀN NGUYÊN BỘT AMONI URANI TRICACBONAT (AUC) THÀNH UO_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

Trong báo cáo này bột AUC được nghiên cứu hoàn nguyên thành bột UO_2 theo hai con đường. Con đường thứ nhất thông qua quá trình tách loại flo sử dụng các tác nhân H_2O (hơi)/ N_2 , bột AUC được chuyển hóa thành U_3O_8 . Sau đó, bột U_3O_8 được hoàn nguyên thành UO_2 . Con đường thứ hai là hoàn nguyên trực tiếp bột AUC thành UO_2 sử dụng tác nhân hoàn nguyên (tách loại flo) là H_2O (hơi)/ H_2 . Ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, đến tính chất của bột UO_2 đã được nghiên cứu. Bột UO_2 thu được sau quá trình hoàn nguyên thể hiện tính năng thiêu kết tốt.

Từ khóa: AUC, UO_2 , hoàn nguyên, thiêu kết

1. Mở đầu

Urani oxit được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo viên gốm nhiên liệu cho lò phản ứng hạt nhân. Trong chu trình nhiên liệu hạt nhân UO_2 được điều chế từ UF_6 thông qua hai phương pháp chủ yếu là phương pháp khô và phương pháp ướt. Theo phương pháp ướt có hai con đường để điều chế bột UO_2 là kết tủa AUC và ADU (amoni diuranat). Với con đường kết tủa AUC, quá trình phân hủy nhiệt, chuyển hóa, hoàn nguyên AUC thành UO_2 có ảnh hưởng to lớn đến các tính chất thiêu kết, ép, co ngót của viên gốm UO_2 [2,5-8].

Để thu được UO_2 từ AUC, trước hết muối AUC được phân hủy ở nhiệt độ cao để tạo thành U_3O_8 . Trong quá trình phân hủy nhiệt, hỗn hợp của hơi nước và một khí trơ về mặt hóa học (N_2 , CO_2 ...) được thêm vào nhằm loại bỏ flo ra khỏi mẫu bột. Bột U_3O_8 thu được sau đó được khử thành UO_2 dưới tác dụng của H_2 . Nếu trong quá trình phân hủy nhiệt (tách loại flo) hỗn hợp hơi nước và khí H_2 được cho vào thì sản phẩm cuối của giai đoạn này là bột UO_2 [1,3,4,8]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng cả hai phương pháp trên nhằm thu được UO_2 từ AUC. Ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian lên quá trình phân hủy, hoàn nguyên cũng như tính chất của bột UO_2 đã được nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

Bột AUC trong các thí nghiệm của báo cáo này được điều chế tại Trung tâm Công nghệ nhiên liệu hạt nhân – Viện công nghệ xạ hiếm. Hàm lượng flo trong mẫu đã biết trước, khối lượng cho mỗi thí nghiệm là 15g. Quá trình phân hủy và hoàn nguyên được thực hiện trong lò nung ống. Nhiệt độ nung dao động từ 600 đến 750°C, tốc độ nâng nhiệt là 200°C/h. Lưu lượng khí N_2 sử dụng trong quá trình phân hủy AUC là 46ml/phút. Bột U_3O_8 thu được sau quá trình phân hủy nhiệt AUC sẽ được đem đi phân tích đánh giá rồi tiến hành hoàn nguyên thành bột UO_2 trong môi trường hỗn hợp khí N_2 và H_2 với tỷ lệ tỷ lệ H_2/N_2 là 3/1. Để hoàn nguyên trực tiếp AUC thành UO_2 thì sau khi

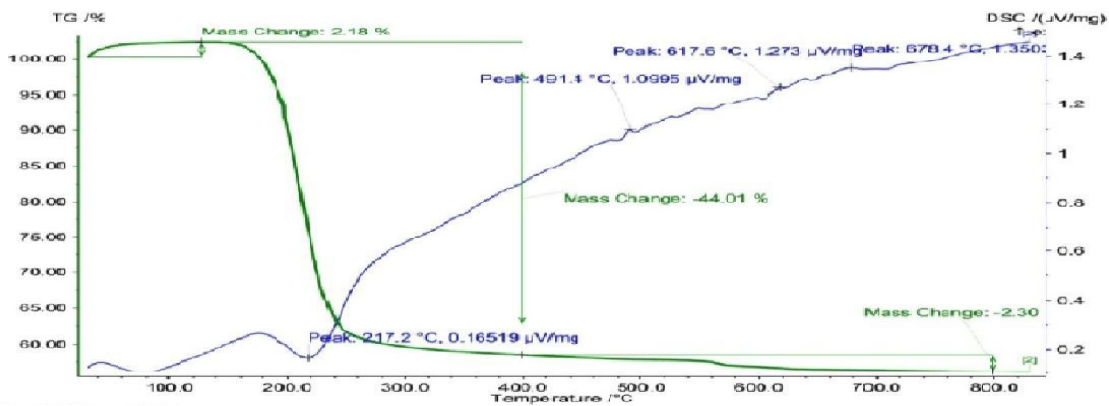
thời gian phân hủy nhiệt kết thúc, hỗn hợp khí N_2 và H_2 được nạp vào lò và được giữ ở các nhiệt độ khác nhau trong 3h.

Phương pháp phân tích nhiệt được sử dụng để xác định nhiệt độ phân hủy của AUC. Mẫu bột thu được sau các thí nghiệm được xác định tỷ trọng đồng, tỷ trọng lắc và tỷ số U/O. Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 ADVANCE-Bruker. Hàm lượng F trong các mẫu được xác định bằng phương pháp sắc kí ion trên thiết bị ICS 2100 – DIONEX. Hình thái học của bột được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét SEM JSM 9490 – JED 2300. Diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp BET trên thiết bị Coulter SA 3100. Phổ kích thước hạt được xác định bằng phương pháp tán xạ laze.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt AUC và hoàn nguyên U_3O_8 thành UO_2

Quá trình phân hủy nhiệt của AUC là một chuỗi các phản ứng phức tạp tạo ra các sản phẩm trung gian khác nhau tùy thuộc vào nhiệt độ và môi trường phân hủy. Trong môi trường không khí, sản phẩm cuối được tạo thành sau quá trình phân hủy là U_3O_8 [3,9]. Để tiến hành xác định khoảng nhiệt độ phân hủy AUC, giản đồ phân tích nhiệt của mẫu AUC đã được sử dụng.



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của AUC trong môi trường không khí

Từ hình 1 nhận thấy rằng từ khoảng 170°C đến 420°C khối lượng của mẫu giảm 44,01%. Đây là quá trình chuyển hóa AUC thành UO_3 theo phương trình phản ứng: $(NH_4)_3UO_2(CO_3)_3 = 4NH_3\uparrow + 3CO_2\uparrow + UO_3 + 2H_2O$. Theo [3,7] urani trioxit ngậm nước sẽ được tạo ra ở giai đoạn đầu của quá trình phân hủy, khi nhiệt độ phân hủy tăng oxit này mất dần nước và chuyển hóa thành urani trioxit. Tuy nhiên khoảng nhiệt độ của các phản ứng trên khó phân định. Từ nhiệt độ lớn hơn 500°C là quá trình chuyển hóa UO_3 thành U_3O_8 . E.H. Kim [7] cũng chỉ ra rằng UO_3 bị khử thành U_3O_8 trong khoảng nhiệt độ từ 502 đến 702°C . Như vậy để phân hủy AUC hoàn toàn thì nhiệt độ cần thiết phải lớn hơn 500°C .

Do sự có mặt của flo trong viên gốm nhiên liệu ảnh hưởng to lớn đến việc vận hành của lò phản ứng hạt nhân, nên việc tách loại flo là một việc không thể thiếu trong quá trình chế tạo bột gốm UO_2 . Thông thường flo được tách loại bằng phương pháp nhiệt thủy phân, sử dụng hỗn hợp của hơi nước và khí trơ làm tác nhân tách loại. Đối với AUC nhiệt độ cần thiết để tách loại flo là 600°C do đó, quá trình chuyển hóa AUC thành U_3O_8 [8,9] và quá trình tách loại flo luôn đi kèm với nhau

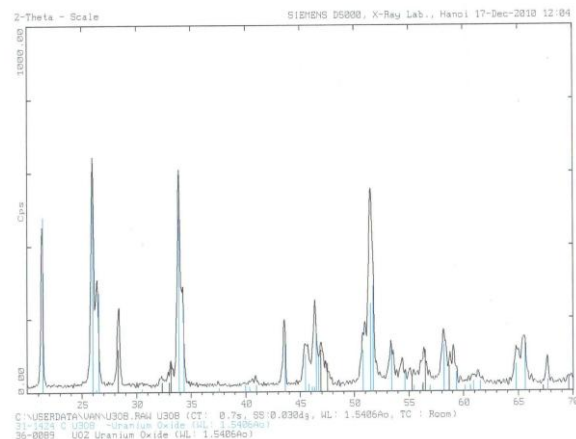
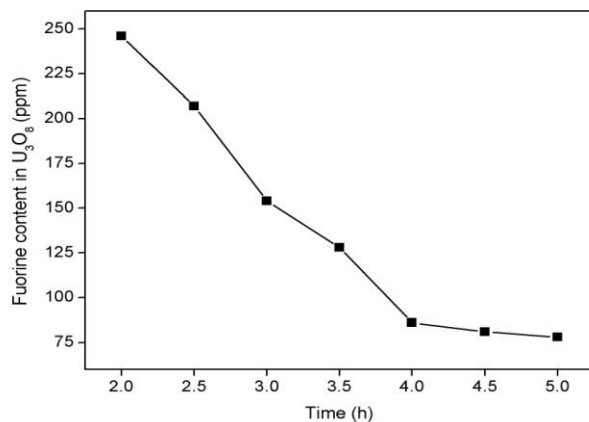
do nhiệt độ cần thiết cho hai quá trình này là tương đương nhau.

Bảng 1: hàm lượng flo còn lại trong mẫu sau khi nung phân hủy AUC

Kí hiệu	Nhiệt độ phân hủy (°C)	Thời gian phân hủy (h)	Hàm lượng flo ban đầu (ppm)	Hàm lượng flo còn lại (ppm)
M1	600	4	1263	111
M2	650	4	1263	86
M3	700	4	1263	78

Bảng 1 cho thấy hàm lượng flo còn lại trong mẫu giảm tỷ lệ nghịch với nhiệt độ. Ở nhiệt độ 650 và 700°C thì hàm lượng flo còn lại nhỏ hơn 100ppm. Lượng flo còn lại trong mẫu sẽ tiếp tục được tách trong quá trình hoàn nguyên U_3O_8 thành UO_2 đến tiêu chuẩn cho phép (nhỏ hơn 15ppm) [8].

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình phân hủy AUC và hàm lượng flo còn lại trong mẫu, các thí nghiệm được thực hiện ở 650°C với thời gian thay đổi từ 2 đến 5h. Các kết quả được chỉ ra sau đây:



Hình 2: Sự phụ thuộc của hàm lượng flo còn lại trong mẫu vào thời gian nung (phải) và giản đồ XRD của mẫu AUC phân hủy ở 650°C/ 2h (trái)

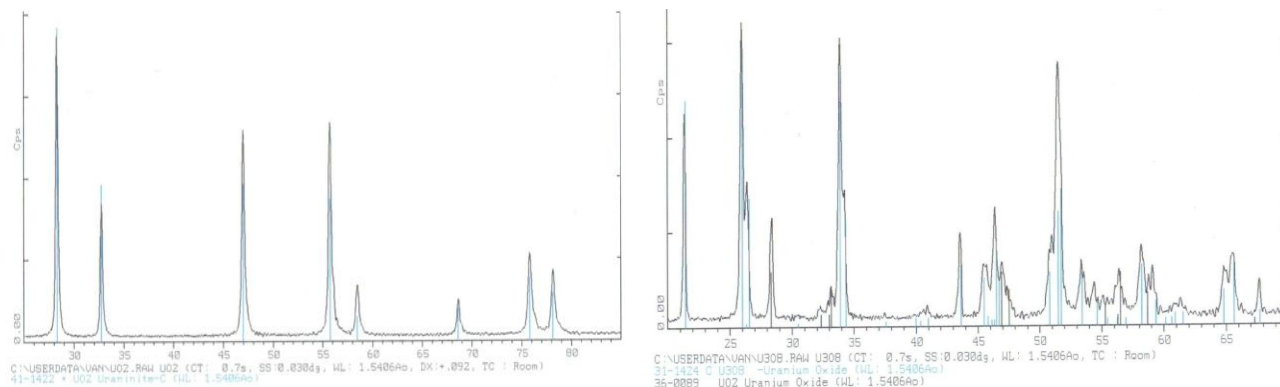
Hình 2 (phải) cho thấy hiệu suất tách loại flo tăng khi thời gian nung phân hủy tăng lên. Khi thời gian nung lớn hơn 4h hàm lượng flo còn lại nhỏ hơn 100ppm và cũng tại đó hiệu suất tách loại flo tăng chậm theo chiều tăng của nhiệt độ. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu AUC nung trong 2h (hình 2 (trái)) cho thấy AUC đã chuyển hóa gần như hoàn toàn thành U_3O_8 . Như vậy, nhiệt độ 650°C và thời gian 2h là đủ để cho quá trình phân hủy AUC. Tuy nhiên để hàm lượng flo trong mẫu nhỏ hơn 100ppm thì thời gian nung cần phải lớn hơn 4h. Bột U_3O_8 thu được sau đó được hoàn nguyên thành UO_2 bằng hỗn hợp khí $N_2 + H_2$ với tỷ lệ H_2/N_2 bằng 3/1. Các kết quả của quá trình hoàn nguyên được chỉ ra trong bảng sau:

Bảng 2. Tính chất bột UO_2 điều chế ở các chế độ nhiệt và thời gian khác nhau

Kí hiệu	T^0 khử (°C)	KT hạt (μm)	d_B (g/cm^3)	d_t (g/cm^3)	O/U	F (ppm)
---------	----------------	--------------------	--------------------	--------------------	-----	---------

Thời gian hoàn nguyên 5h						
T1	600	19,8	2,04	-	2,06	-
T2	650	18,3	2,03	2,41	2,06	12
T3	700	17,4	2,06	-	2,05	5
T4	750	17,0	2,07	-	2,04	-
Thời gian hoàn nguyên 4h						
T5	600	21,1	2,01	-	2,07	-
T6	650	18,9	2,02	2,36	2,09	65
T7	700	19,2	2,05	-	2,07	7
T8	750	17,8	2,07	-	2,05	-
Thời gian hoàn nguyên 3h						
T9	600	21,7	1,86	-	2,12	-
T10	650	19,8	2,01	2,28	2,08	-
T11	700	18,4	1,96	-	2,07	-
T12	750	18,1	2,01	-	2,06	-
Thời gian hoàn nguyên 2h						
T13	600	23,2	1,87	-	2,32	-
T14	650	20,6	2,01	2,21	2,25	-
T15	700	19,8	2,01	-	2,19	-
T16	750	20,1	2,04	-	2,13	-

Kết quả bảng 2 cho thấy khi tăng thời gian hoàn nguyên thì kích thước hạt giảm dần, kéo theo đó là sự tăng của tỷ trọng đồng (d_B) và tỷ trọng lặc (d_T). Đây là kết quả của sự co ngót các lỗ xốp trong tinh thể (lỗ xốp được hình thành do quá trình phân hủy AUC có tạo ra các sản phẩm khí CO_2 , NH_3). Theo chiều tăng của thời gian và nhiệt độ hoàn nguyên, tỷ lệ O/U dần tiến về tỷ lệ hợp thức (bảng 2). Khi tỷ lệ O/U càng gần 2 thì sản phẩm tạo thành chủ yếu là UO_2 . Trong thực tế tỷ lệ O/U đối với viên gốm UO_2 dao động trong khoảng từ 2,0 đến 2,05. Như vậy nhiệt độ cần thiết cho quá trình hoàn nguyên là lớn hơn hoặc bằng $700^\circ C$, thời gian cần thiết là 4h. Kết quả XRD dưới đây chứng minh thêm cho nhận định đó.



Hình 3: Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu T8 (trái) và T16 (phải)

Theo hình trên sản phẩm tạo thành sau thời gian hoàn nguyên 4h ở $750^\circ C$ (T8) chỉ có UO_2 ,

trong khi đó ở cùng nhiệt độ đấy, với thời gian 2h thì sản phẩm thu được đa phần là U_3O_8 chưa chuyển hóa.

Hàm lượng flo còn lại trong mẫu bột UO_2 thu được khi thời gian hoàn nguyên bằng 5h đều dưới 15ppm. Giá trị này thỏa mãn tiêu chuẩn về hàm lượng flo có trong viên gốm UO_2 .

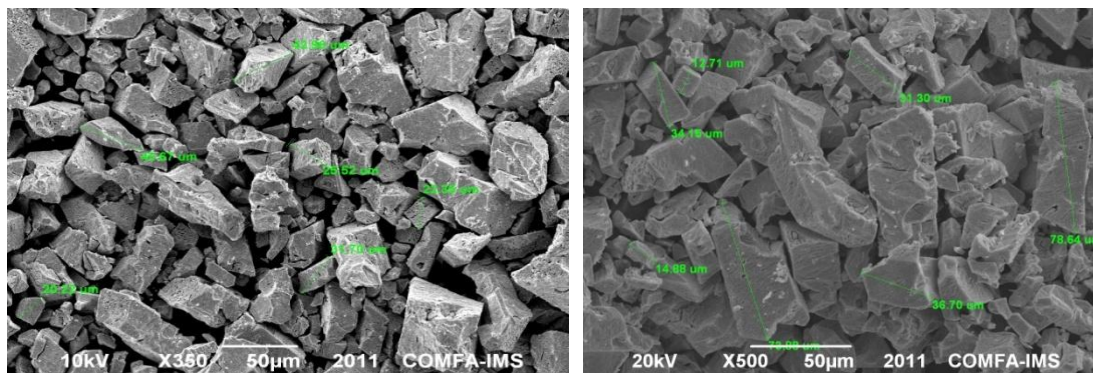
3.2. Nghiên cứu chuyển hóa trực tiếp bột AUC thành UO_2

Trong quá trình tách loại flo hỗn hợp hơi nước và H_2 có thể được sử dụng. Khi đó, sản phẩm của quá trình tách loại không phải là U_3O_8 như khi sử dụng N_2 mà là UO_2 . Sau thời gian tách loại flo, quá trình khử tiếp theo được thực hiện trong môi trường hỗn hợp khí N_2 và H_2 để chuyển hóa hoàn toàn mẫu bột thành UO_2 . Trong phần này quá trình tách loại flo được thực hiện trong 4h với tỷ lệ hơi nước trên H_2 là 1/1. Sau thời gian đó hỗn hợp khí N_2 và H_2 với tỷ lệ H_2/N_2 bằng 3 được cho vào rồi tiến hành hoàn nguyên trong thời gian 3h. Các kết quả được chỉ ra trong bảng dưới đây:

Bảng 3. Tính chất bột UO_2 điều chế ở các nhiệt độ khác nhau

Kí hiệu	Nhiệt độ tách flo ($^{\circ}C$)	Nhiệt độ hoàn nguyên ($^{\circ}C$)	KT hạt (μm)	d_B (g/cm^3)	d_t (g/cm^3)	O/U
U1	600	600	22,5	2,02	-	2,07
U2	600	650	19,8	2,05	2,23	2,09
U3	600	700	20,7	2,11	-	2,09
U4	600	750	16,9	2,15	-	2,06
U5	700	600	21,1	2,02	-	2,09
U6	700	650	18,6	2,06	2,37	2,06
U7	700	700	19,1	2,11	-	2,04
U8	700	750	15,7	2,11	-	2,05

Dựa vào tỷ lệ O/U nhận thấy để quá trình hoàn nguyên diễn ra hoàn toàn thì nhiệt độ phân hủy và nhiệt độ hoàn nguyên cần phải lớn hơn $700^{\circ}C$. Như vậy quá trình hoàn nguyên trực tiếp AUC thành UO_2 phần nào đã đáp ứng được yêu cầu sản xuất bột UO_2 cho quá trình chế tạo viên gốm tuy nhiên còn phải nghiên cứu để hoàn thiện thêm các chỉ tiêu khác về hàm lượng các tạp chất đặc biệt là flo.



Hình 4: Ảnh SEM của bột UO_2 sau khi hoàn nguyên qua U_3O_8 (phải) và hoàn nguyên trực tiếp (trái) ở $700^{\circ}C$

Hình SEM của mẫu bột thu được của hai quá trình hoàn nguyên cho thấy các hạt UO_2 hình thành khá rõ ràng ở cả hai điều kiện. Qua hình trên qua kích thước hạt trong bảng 2 và 3 cho thấy các hạt có kích thước tương đối đồng đều và có giá trị khoảng $20\mu m$. Giá trị này hoàn toàn thích hợp cho quá trình ép viên và thiêu kết viên gồm UO_2 .

4. Kết luận

Các nghiên cứu đã xác định được nhiệt độ và thời gian cần thiết để phân hủy AUC thành U_3O_8 . Các điều kiện hoàn nguyên U_3O_8 thành UO_2 cũng đã được nghiên cứu. Bột UO_2 thu được có độ tinh khiết, kích thước hạt, hàm lượng flo đáp ứng được tiêu chuẩn chế tạo viên gồm UO_2 . Quá trình hoàn nguyên trực tiếp AUC thành UO_2 cũng đã được nghiên cứu ở các điều kiện nhiệt độ và thời gian khác nhau. Kết quả phân tích tỷ số O/U cho thấy bột AUC đã chuyển hóa hoàn toàn thành UO_2 .

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Becker, “*Manufacture of uranium dioxide*”, United States Patents, June 15, 1976
- [2] Y.M. Pan, C.B. Ma, N.N. Hsu, “*The conversion of UO_2 via ammonium uranyl carbonate: study of precipitation, chemical variation and powders properties*”, Journal of Nuclear Materials 99 (1981) 135-147
- [3] L. Halldahl, “*Thermal analysis studies of the reactions occurring during the decomposition of ammonium uranyl carbonate in different atmospheres*”, Journal of Nuclear Materials 138 (1986) 99-106
- [4] G. Qingren, R. Shifang, “*Study of AUC thermal decomposition kinetics in nitrogen by a non-isothermal method*”, Thermochimica Acta 116 (1987) 71-77
- [5] K.S. Chou, D.Y. Lin, “*Precipitation studies of ammonium uranyl carbonate from UO_2F_2 solutions*”, Journal of Nuclear Materials, 165 (1989) 171-178
- [6] A. Marajofsky, L. Perez, J. Celora, “*On the dependence of characteristics of powders on the AUC process parameters*”, Journal of Nuclear Materials 178 (1991) 143-151
- [7] E.H. Kim, J.J. Park, et al., “*Thermal decomposition kinetics of ammonium uranyl carbonate*”, Journal of Nuclear Materials 209 (1994) 294-300
- [8] Z.X. Song, X.W. Huang et al., “*Defluorination behavior and mechanism of uranium dioxide*”, Journal of Radioanalytical of Nuclear Chemistry, Vol.237, Nos 1-2 (1998) 81-84
- [9] Grossman et al, “*Dehalogenation process*”, United States Patents, Dec 14 1976

STUDY ON THE RECOVERY PROCESS OF AMMONIUM URANYL TRICARBONAT (AUC) TO UO_2 POWDER

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

ABSTRACT

The AUC powder in this report was recovered to UO_2 by two different routes. The first, through the defluorination process by H_2O (vapor) / N_2 or H_2O (vapor) / CO_2 mixture, the AUC was converted to U_3O_8 powder. Then, U_3O_8 was recovered into UO_2 . The second, AUC was recovered directly into UO_2 using H_2O (vapor)/ H_2 mixture as a recovery agent (also a defluorination agent). The influence of temperature, time recovery to the characteristics of UO_2 was investigated. The UO_2 powder obtained shows a good sintering ability.

Key words: AUC, UO_2 , recovery, sintering