



(45) 授权公告日 2015.11.25

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

1. 一种三氧化铀流化床氢还原工艺,其特征在于包括以下步骤:

步骤 1, 试验平台搭建; 试验系统包括第一级氢气缓冲罐、氢气除尘器、氢气膜压机、第二级氢气缓冲罐、混合气缓冲罐、混合气体预热器、混合气体加热器、流化床反应器、氮气储罐、氮气加热器、加料料斗、伸缩料斗、储料料仓和卸料小室;

步骤 2, 气体混合

步骤 2.1, 从中温电解制氟岗位出来的氢气, 先经第一级氢气缓冲罐, 然后依次经氢气除尘器除尘和氢气膜压机增压后, 经第二级氢气缓冲罐缓冲和流量计计量后, 进入混合气缓冲罐;

步骤 2.2, 从氮气总管来的氮气分为两路, 一路经分减压后经流量计计量, 然后进入混合气缓冲罐, 与步骤 2.1 的氢气按照 1:3 的气体比混合;

步骤 3, 进料

步骤 3.1, 混合气体从混合气缓冲罐进入混合气体预热器预热至 $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$, 再经混合气体加热器加热到 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 后, 从流化床反应器的底部经气体分布板均匀进入流化床反应器;

步骤 3.2, 加料料斗中的 UO_3 物料从流化床反应器的中上部进入流化床反应器;

上述步骤 3.1、3.2 同时进行;

步骤 4, 反应

步骤 4.1, 产生的高温混合气体从底部进入流化床反应器, 经气体分布板均匀分布后, 在流化床内使 UO_3 物料流化, 处在悬浮翻滚状态, UO_3 物料完全浸在氮氢混合气中, 与混合气充分接触并反应生成 UO_2 , 控制流化床反应器的温度为 600°C , 氢气与三氧化铀的每小时摩尔比为 1.8:1, 物料在流化床反应器的停留时间为 7h; 流化床反应器的内顶部设置用于截留气体夹带的细小颗粒过滤器;

步骤 4.2, 随着步骤 4.1 的进行, 尾气夹带的固体物料在过滤器中的积累量逐步增加, 过滤器表面的料层将越来越厚, 系统压力随之增加, 为确保系统畅通性, 采用氮气进行周期性的反吹, 以除去粘附在过滤器上的粉尘; 氮气由氮气总管依次经氮气储罐和氮气加热器后进入流化床反应器顶部周期性反吹, 反吹氮气压力为 0.3MPa, 温度为 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$, 每 30min 反吹一次, 反吹时间为 2 ~ 3s;

步骤 5, 出料与尾气排放

步骤 5.1, 步骤 4 反应生成的 UO_2 产品从流化床反应器底部的卸料口进入伸缩料斗, 然后进入储料料仓, 再送入卸料小室进行卸料;

步骤 5.2, 步骤 4 反应产生的尾气经过流化床顶部的过滤器过滤后, 经尾气总管进入淋洗塔淋洗后, 再经阻火器排入大气。

2. 如权利要求 1 所述的一种三氧化铀流化床氢还原工艺, 其特征在于步骤 4.1 中, 过滤器放置在流化床床体之外。

一种三氧化铀流化床氢还原工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及铀转化领域中三氧化铀流化床氢还原工艺技术,具体涉及铀转化领域中利用氟化氢电解制备的氢气与三氧化铀在流化床为主反应器中反应生成二氧化铀的工艺。

背景技术

[0002] 作为主要的铀转化工序之一,目前,UO₃还原制备UO₂的工艺路线很多。但在天然铀的转化过程中,可规模化生产、具有实际应用价值的工艺路线主要有AUC热解还原法、ADU煅烧-还原法、UNH脱硝-还原法三种。然而,前两种方法的工艺过程中,必须采用(NH₄)₂CO₃、NH₃、CO₂等沉淀剂,并会产生一定量的废液。但UNH脱硝-还原法不需消耗其他试剂,基本上不产生废液和固体废物且工艺流程短,已逐渐成为符合产业技术发展方向的代表性工艺路线。例如,目前法国AREVA公司的Comurhex II就采用该方法来替代其在Comurhex I中的ADU煅烧制备UO₃,UO₃在L·C炉还原制备UO₂的工艺,具体工艺路线为先将UNH溶液闪蒸脱硝,然后在L·C炉还原制备UO₂的工艺,生产能力约达到4500tU/a。而加拿大Cameco公司采用的UNH脱硝-还原工艺路线是先将UNH溶液在多级搅拌罐内脱硝,然后采用流化床还原脱硝UO₃来制备UO₂。英国采用的是将UNH溶液脱硝制备UO₃,再水合活化,氢还原来制备UO₂;但是,上述相关工艺流程资料均为公开。为适应未来核电对燃料的需求,我国拟建的9000tU/a铀纯化及6000tU/a铀转化工程项目中,其制备UO₂过程也确定采用UNH脱硝-还原路线,亟需进行相关研究。

发明内容

[0003] 本发明的目的是克服现有技术缺陷,填补国内相关领域的空白,掌握三氧化铀流化床氢还原制备二氧化铀工艺,制备合格的UO₂产品,并将此产品用于后续的氢氟化及氟化工序,制备出合格的UF₄与UF₆产品。

[0004] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为,一种三氧化铀流化床氢还原工艺,包括以下步骤:

[0005] 步骤1,试验平台搭建;试验系统包括第一级氢气缓冲罐、氢气除尘器、氢气膜压机、第二级氢气缓冲罐、混合气缓冲罐、混合气体预热器、混合气体加热器、流化床反应器、氮气储罐、氮气加热器、加料料斗、伸缩料斗、储料料仓和卸料小室;

[0006] 步骤2,气体混合

[0007] 步骤2.1,从中温电解制氟岗位出来的氢气,先经架空输送管道进入第一级氢气缓冲罐,然后依次经氢气除尘器除尘和氢气膜压机增压后,经第二级氢气缓冲罐缓冲和流量计计量后,进入混合气缓冲罐;

[0008] 步骤2.2,从氮气总管来的氮气分为两路,一路经分减压后经流量计计量,然后进入混合气缓冲罐,与步骤2.1的氢气按照1:2~1:4的气体比混合;

[0009] 步骤3,进料

[0010] 步骤 3.1,混合气体从混合气缓冲罐进入混合气体预热器预热至 $150\pm 10^{\circ}\text{C}$,再经混合气体加热器加热到 $300\pm 10^{\circ}\text{C}$ 后,从流化床反应器的底部经气体分布板均匀进入流化床反应器;

[0011] 步骤 3.2,加料料斗中的 UO_3 物料经加料螺旋输送机从流化床反应器的中上部进入流化床反应器;

[0012] 上述步骤 3.1、3.2 同时进行;

[0013] 步骤 4,反应

[0014] 步骤 4.1,产生的高温混合气体从底部进入流化床反应器,经经气体分布板均匀分布后,在流化床内使 UO_3 物料流化,处在悬浮翻滚状态, UO_3 物料完全浸在氮氢混合气中,与混合气充分接触并反应生成 UO_2 ,控制流化床反应器的温度为 $580\sim 620^{\circ}\text{C}$,氢气与三氧化铀的每小时摩尔比为 $1.6\sim 2.0:1$,物料在流化床反应器的停留时间为 $6\sim 8\text{h}$;由于,流化床内物料处于流化状态,尾气中粉尘的夹带量一般较大,为此,在流化床反应器的内顶部设置用于截留气体夹带的细小颗粒过滤器;

[0015] 步骤 4.2,随着步骤 4.1 的进行,尾气夹带的固体物料在过滤器中的积累量逐步增加,过滤器表面的料层将越来越厚,系统压力随之增加,为确保系统畅通性,采用氮气进行周期性的反吹,以除去粘附在过滤器上的粉尘;氮气由氮气总管依次经氮气储罐和氮气加热器后进入流化床反应器顶部周期性反吹,反吹氮气压力为 0.3MPa ,温度为 $\sim 300\pm 10^{\circ}\text{C}$,每 30min 反吹一次,反吹时间为 $2\sim 3\text{s}$;

[0016] 步骤 5,出料与尾气排放

[0017] 步骤 5.1,步骤 4 反应生成的 UO_2 产品从流化床反应器底部的卸料口进入伸缩料斗,然后经出料螺旋输送机进入储料料仓,再由卸料螺旋输送机送入密封的卸料小室进行卸料;

[0018] 步骤 5.2,步骤 4 反应产生的尾气经过流化床顶部的过滤器过滤后,经尾气总管进入淋洗塔淋洗后,再经阻火器排入大气。

[0019] 所述步骤 2.2 中,氮气与氢气的最优体积比为 $1:3$ 。

[0020] 所述步骤 4.1 中,控制流化床反应器的最优温度为 600°C ,氢气与三氧化铀的最优摩尔比为 $1.8:1$,物料在反应器的最优停留时间为 7h 。

[0021] 所述步骤 4.1 中,为避免流化床因振动而导致的应力破坏,过滤器放置在流化床床体之外。

[0022] 本发明的进步之处在于:国内首次实现 UO_3 氢还原制备 UO_2 工艺技术路线,路线中还原反应器选择流化床,其具有优良的传热性能和易于实现床层温度的均一控制,结构简单、维护方便且产能大。此外,流态化技术应用,可以实现气固相的充分接触,强化传质和传热效果,易于实现物料的高反应产率。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例对本发明进行进一步描述。

[0025] 按上述工艺流程,建立 100kgU/h 工艺系统,开展工程化试验系统。

[0026] 在温度分别为 $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $580\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $600\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $620\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $640\pm 10^{\circ}\text{C}$,氢气过量约 100% (以每小时反应 100kgU 计),氮气和氢气的摩尔比为 1:3,反应时间均为 8h 的条件下,进行还原反应。产品 UO_2 的分析结果见表 1。从表 1 中数据可知,随着温度的升高,还原的转化率也增高,达到 $600\pm 10^{\circ}\text{C}$ 时, UO_3 的还原转化率基本不再增高,故最优的反应温度 $600\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

[0027] 表 1 UO_3 还原转化率和温度的关系

[0028]

分析项目 样品类别	U^{4+} 浓度 (%)	总 U 浓度 (%)	转化率 (%)
UO_2 (550 $^{\circ}\text{C}$ 还原)	77.22	87.37	88.39
UO_2 (580 $^{\circ}\text{C}$ 还原)	82.87	87.13	95.10
UO_2 (600 $^{\circ}\text{C}$ 还原)	84.67	87.57	96.70
UO_2 (620 $^{\circ}\text{C}$ 还原)	84.16	87.13	96.59
UO_2 (640 $^{\circ}\text{C}$ 还原)	84.30	87.24	96.63

[0029] 在温度分别为 $600\pm 10^{\circ}\text{C}$,氢气分别过量约 20%、60%、80% 和 100%,氮气和 氢气的摩尔比为 1:3,反应时间均为 8h 的条件下,进行还原反应。产品 UO_2 的分析结果见表 2。表 2 中数据说明,氢气过量在 80% 以下时, UO_3 的还原转化率较低。而过量 80% 和 100% 时, UO_3 的还原转化率相差不大,均大于 95%。所以氢气最佳过剩量取 80%。

[0030] 表 2 UO_3 还原转化率和氢气量的关系

[0031]

分析项目 样品类别	U^{4+} 浓度 (%)	总 U 浓度 (%)	转化率 (%)
UO_2 (过量 20%)	75.81	87.62	86.52
UO_2 (过量 60%)	80.13	87.58	91.50
UO_2 (过量 80%)	84.67	87.57	96.70
UO_2 (过量 100%)	84.10	87.15	96.50

[0032] 在温度为 $600\pm 10^{\circ}\text{C}$,氢气过量约 80%,氮气和氢气的摩尔比分别为 1:1、1:2、1:3,反应时间均为 8h 的条件下,进行还原反应。产品 UO_2 的分析结果见表 3。表 3 中数据说明,氮气和氢气的摩尔比为 1:1 条件下,还原转化率低于 95%,而氮气和氢气的摩尔比为 1:2 与 1:3 时均大于 95%,产品符合标准,而氮气和氢气的摩尔比为 1:3 时,转化率最高,故氮气和氢气的最优摩尔比为 1:3。

[0033] 表 3 UO_3 还原转化率和氮氢比的关系

[0034]

分析项目 样品类别	U ⁴⁺ 浓度 (%)	总 U 浓度 (%)	转化率 (%)
UO ₂ (1:1)	80.82	87.34	92.53
UO ₂ (1:2)	83.13	87.30	95.22
UO ₂ (1:3)	84.78	87.41	97.00

[0035] 温度为 $600 \pm 10^\circ\text{C}$, 氢气过量约 80%, 氮气和氢气的摩尔比为 1:3, 反应时间分别为 6h、7h、8h 的条件下, 进行还原反应。产品 UO₂ 的分析结果见表 4。表 4 中数据说明, 三个反应时间下, 还原转化率均大于 95%, 而当反应时间为 7h 后, 还原转化率不再增高, 故最优反应时间为 7h。

[0036] 表 4UO₃还原转化率和反应时间的关系

[0037]

分析项目 样品类别	U ⁴⁺ 浓度 (%)	总 U 浓度 (%)	转化率 (%)
--------------	------------------------	------------	---------

[0038]

UO ₂ (6h)	83.22	87.40	95.22
UO ₂ (7h)	84.62	87.30	96.93
UO ₂ (8)	84.71	87.47	96.84

[0039] 因此, 流化床氢还原工艺, 最优温度为 $600 \pm 10^\circ\text{C}$, 氢气过量最优约 80%, 氮气和氢气的摩尔比最优为 1:3, 最优反应时间分别为 7h。

[0040] 上面对本发明的实施例作了详细说明, 上述实施方式仅为本发明的最优实施例, 但是本发明并不限于上述实施例, 在本领域普通技术人员所具备的知识范围内, 还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

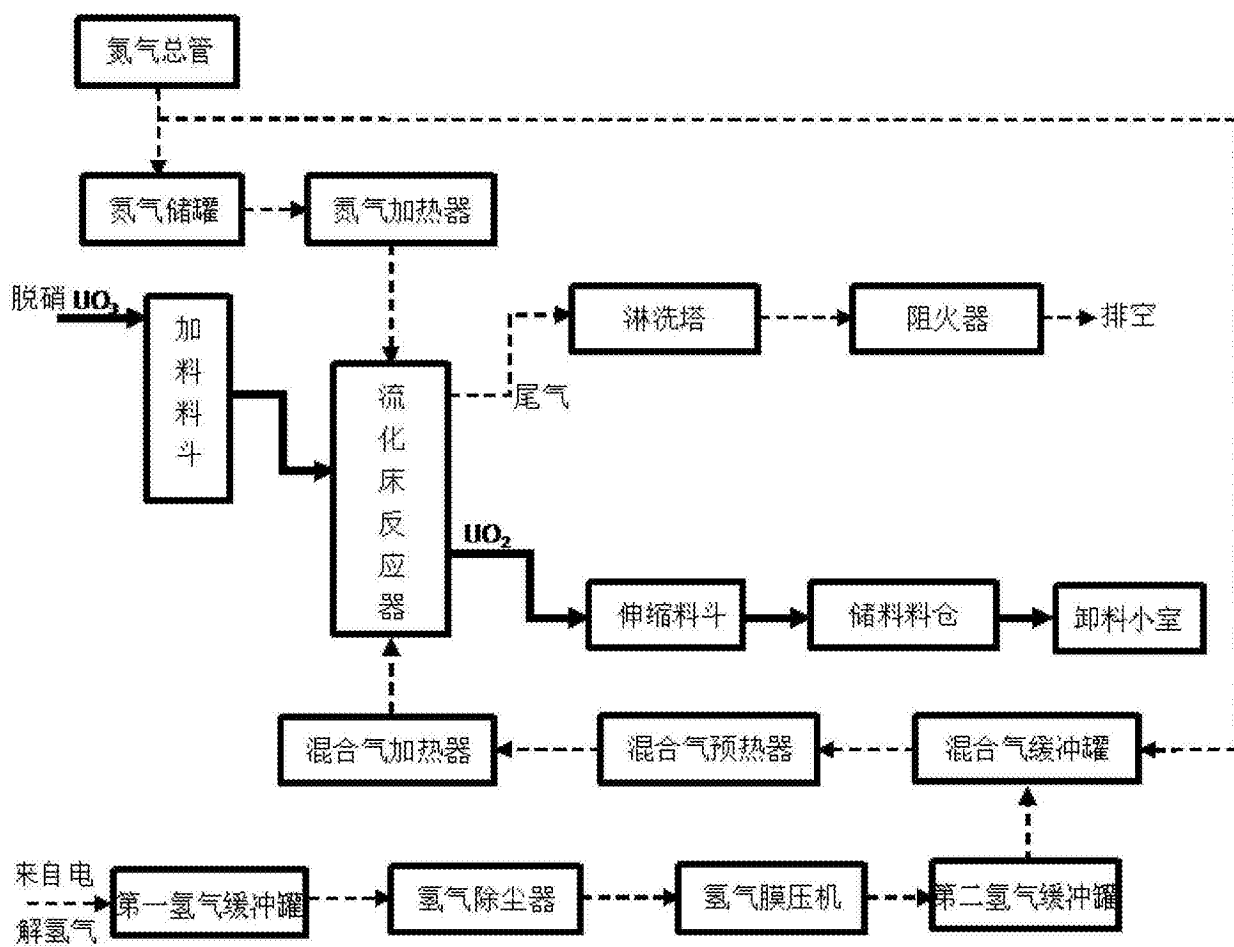


图 1