

核化-1002A

硝酸铀的转变化学

内部资料·注意保密

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会
文 献 编 辑 室 编 辑

內 容 簡 介

本文叙述了在把硝酸铀和硝酸溶液內的铀轉变为金属铀的整个过程中所采用的步骤:

1. 制备一种成份适于进一步处理的铀溶液;
2. 沉淀一种卤化铀(例如 PuF_3) 或沉淀一种通过干化学处理法能轉变为卤化物的化合物
3. 干燥所沉淀的卤化物, 或用于干化学处理法把化合物轉变为卤化物;
4. 在一个熔接密封容器內, 用一个正电性更强的金属把卤化铀还原。

本文的目的就是提供适合这些处理过程用的数据和資料。

本书譯自美国华盛顿州里奇兰市汉福特产品工厂报告, TID-7534。由譚曾振、戴岡夫譯。

图 / 给出了铈离子在水溶液内的氧化-还原电位。由图 / 我们可以看出，铈是一个类似于铟和铊的正电性很强的金属，并且需要非常强的还原剂从它的盐或化合物中制取金属铈。我们也注意到：铈的正五价氧化态对于 Pu^{+4} 和 Pu^{+3} 离子来说是不稳定的，因而在研究铈的水溶液化学时， Pu^{+5} 离子常常可以忽略不计。另外， Pu^{+4} 离子也能够按照以下平衡歧化：
$$3\text{Pu}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Pu}^{+3} + \text{PuO}_2^{++} + 4\text{H}^+$$
$$K = 1 \times 10^{-3}$$
。虽然这个反应的平衡常数 K 很小，但是我们常常发现在 Pu(IV) 的溶液内有可测浓度的 Pu^{+3} 和 PuO_2^{++} 。

虽然时间并不允许我们详细地讨论各种铈离子的转变化学，但是在这里提一下 Pu^{+3} 与正三价稀土离子， Pu^{+4} 与 U^{+4} 、 Zr^{+4} 和 Ce^{+4} ，以及 PuO_2^{++} 与 UO_2^{++} 的转变化学的相似性是有益的。当然，一个特定铈离子与上面提到的类似离子在化学上的差别是我们可以预料到的，并且也是可以常常观察到的。

水 法 处 理

为了讨论方便，我们假设用来生产金属铈的起始铈溶液是从雷道克斯 (Redox) 或 普雷克斯 (Purex) 类型溶剂萃取过程中得到的。在这种情况下，最后带有产物的液流是稀释的硝酸铈-硝酸溶液。

在金属还原过程中的第一个步骤就是把起始溶液中的硝酸铈浓缩到每升含有 10 到 100 克铈。这样做是为了在下一步骤中避免重大的沉淀损失，并且将工艺设备的大小减到最低限度。我们可以采用几种交替的浓缩方法。例如，我们会利用蒸发法、离子交换树脂以及溶剂萃取循环法满意地浓缩了铈溶液。

一旦铈已浓缩，就可以把适于直接还原成金属的各种铈化合物，或以后能转变为还原所需的一种良好物料的各种铈化合物沉淀下来。图2是一张示意图，图中示出了所选用的可以制备的沉淀剂和随后生产金属铈所需的步骤。表1给出有关的铈化合物的一些比较重要的化学和物理性质。

在研究了起始溶液的纯度、从废液流中回收铈的难易程度，以及可以利用的或必须购置的工艺设备的类型和大小以后，我们就可以很好地最后选择出制取金属的方法。图2中所示的化合物的制备法及每种方法的优点及局限性将在本文的各个部份中描述。

过氧化铈的沉淀

图3示出了从一种典型进料中沉淀过氧化铈的流程。

在有高浓度的其它金属离子存在的情况下，可以把过氧化铈从含有10—100克铈/升、1.5—6 M硝酸的进料溶液中很好地沉淀下来。因为六价和三价铈都已被过氧化氢转变为四价状态，所以不需要分别调整价态。

这种化合物的组成随沉淀条件的不同而变化很大，但是它通常约含有3个过氧化物的氧原子/铈原子以及少量而不足量的硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物和水。

过氧化铈以大而容易过滤的颗粒形式沉淀的条件是：在其形成时有硫酸盐存在，引发温度（strike temperature）超过30℃或有足够量的酸存在，使矿浆酸度为2.5 M或更高。一般地说，因为过氧化氢是不稳定的并且需要使用低温来降低它的分解速率，所以需要加入硫酸盐以便生成所需要的结晶形式。

生成容易过滤的晶体的沉淀作用是这样完成的：缓慢加入（1.5小时或更长的时间）足够量的30—50%过氧化氢以使最后的浆液含过氧

表 1 所选用的沉淀物和化合物的性质

名 称	所测得的溶解度			松密度 克/厘米 ³	
	介 质	克/升	结 晶	干化合物	
草酸铈(Ⅲ)	0.5M H ₂ O ₂ - 3M HNO ₃	0.01	0.6-0.8	--	
草酸铈(Ⅳ)	0.1M H ₂ C ₂ O ₄ - 4M HNO ₃	0.002	0.5-0.6	0.6	
过氧化铈(Ⅳ)	3M H ₂ O ₂ - 1M HNO ₃	0.10	0.1-0.6	--	
氯化铈(Ⅲ)	1M HF - 1M HCl	0.037	--	1-2.5	
六氟络铈(Ⅳ)酸钙	2M HF - 4M HNO ₃	0.06	0.9	1	
氟化铈(Ⅳ)	2M HF - 2M HNO ₃	0.70	0.6-1.0	0.5-2	
氧化铈(Ⅳ)	--	--	--	1.3-2.2	

化氢的浓度为8—12%。对于每升含有多于1克铁（它能催化过氧化氢的分解）的进料来说，希望引发剂溶液的温度低于室温。

最后浆液的酸度在1—3 M间是最佳的。在更低的酸度下，沉淀颗粒的体积有变小的倾向，并且像钒、铈、钍和铀这样的元素的分离效率就较差。在更高的酸度下，过氧化铀的溶解度迅速增加，并且在酸度为6 M以上时沉淀作用多少是不完全的。

最常见的阳离子杂质（铈除外）对沉淀过氧化铀的影响，直到杂质对铀的克分子比大约为5时，都是比较小的；然而能生成强的铀络合物的离子杂质，例如氟化物、磷酸盐和草酸盐（硫酸盐除外），却能使过氧化铀的溶解度增高，而使其很少生成沉淀物。

新沉淀的过氧化铀滤饼的松密度可从0.1变化到0.6克铀/厘米³。颗粒较粗的沉淀物可用平均孔大小为60微米的烧结过滤介质截留，而细粉状沉淀物则需用孔大小为30微米的介质截留。

草酸铀（IV）

图4是沉淀草酸铀（IV）的一个典型的流程图。

这种化合物可以从含有1—300克铀/升和足够量的酸（使得最后浆液为1.5—4.5 M 硝酸）的溶液中满意地沉淀下来。在低于1.5 M的酸度下，有利于杂质的共沉淀，但沉淀太细，以致不能迅速沉降或过滤。在浆液的酸度高于4.5 M的情况下，草酸铀（IV）的溶解度很高，并且沉淀是摇溶的。

在加入草酸以前或正当加入草酸时，可加入过氧化氢来调整价态，并且加入的速率视泡沫发生的程度而足。价态调整〔它可以产生作为中间物的铀（III）〕，在50°C时是迅速的，但是在更低的温度下，对于含有少于30克铀/升的和未含能催化过氧化氢分解的杂质的溶液来说，价态调整是非常慢的。

草酸鈣 (IV) 的平衡溶解度要比在通常快速沉淀作用中所得到的那些值低得多。草酸鈣 (IV) 在 0.75M 硝酸—草酸溶液中的溶解度曾經報道并且可用以下方程表达:

$$\text{溶解度 (M)} = \frac{3.11 \times 10^{-5} (\text{H}^+)^2}{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} + 3.0 \times 10^{-5} + \frac{7.54 \times 10^{-4} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{(\text{H}^+)^2}$$

从实用的观点来看, 游离草酸浓度的最佳范围是在 0.05 和 0.15M 之間 (視溶液的純度而定)。溶解度还与浆液温度有关, 最好的沉淀作用似乎在 50—60°C 温度下产生, 而加入的草酸視搅动的程度和浆液的体积大小而需要 10 到 60 分钟才能分散开。加入的速率太快或温度太低都会产生一种細粉状的难过滤的沉淀物。在高于 60°C 的温度下会产生溶解沉淀。

对于草酸鈣 (IV) 沉淀物所測得的去杂质系数如下: 鋁—鈣为 3 到 6, 鈣为 12, 錳为 1, UO_2 (鈷) 为 1。对于鋁、錳和鎳來說, 整个杂质的分离系数 (以每百万份鈣含有十万份杂质为計算单位) 平均約为 100, 而对于鈾來說約为 60。

草酸鈣 (III) 的沉淀作用

草酸鈣 (III) 是一种兰綠色固体。它具有低的溶解度和所需要的迅速沉降以及容易过滤的性质。草酸鈣 (III) 的溶解度可用以下方程表达:

$$\text{毫克鈣/升} = 3.24 (\text{H}^+)^3 (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^{3/2}$$

这种化合物可以在室温下, 从任何含有 1 克鈣/升或更多的鈣以及酸度不高于 4M 的酸性鈣 (III) 溶液中沉淀出来。草酸可呈溶液或固体的形式像所要求的那样迅速地加入, 并約需 1.5 小时的煮沸时间。可以用来

制取铈(Ⅲ)的还原剂包括氢碘酸和羧基络离子。

六氟络铈酸钙的沉淀

图5是沉淀六氟络铈(Ⅳ)酸钙的典型流程图。在氩或氮中干燥后的固体产物可以很好地被还原为金属铈。

探讨性和发展性研究指出,应采用以下步骤来保证对沉淀组成的控制和易过滤性:①进料应含有等克分子浓度的铈和钙;②应缓慢地把进料加到6 M或更低浓度的氢氟酸内。发现这一沉淀作用稍能或不能使六氟络铈酸钙与铝、铁、铬、镍或钒分离。然而,对于铈-铈所观察到的分离系数为80—200。

氟化铈(Ⅲ)的沉淀作用

沉淀简单的铈的氟化物(PuF_3 和 PuF_4)的大多数经验告诉我们,沉淀物不胶溶就难以洗涤,同时也不易于与上层清液分离开。然而,证明了从相当纯的铈溶液中可以沉淀出容易过滤的结晶形氟化铈(Ⅲ)。沉淀三氟化铈有两个较大的优点:①它便于干燥并且不需高温氟化步骤就能还原成金属;②在适当的条件下,它的溶解度是很低的。另一方面,这种沉淀作用不能使三氟化铈与一些杂质,例如铝很好地分离。

研究出了两种从纯硝酸铈溶液中沉淀出三氟化铈的方法。第一种方法是,于40℃或更高的温度下,用30分钟的时间把2.7M HF加入到等体积的铈溶液中去。第二种方法是,在25℃时用30分钟的时间把等体积的2.7M HF和铈溶液同时加入到1.5体积的0.1 HNO_3 中去。剧烈搅动是十分重要的。虽然用第二种方法得到颗粒较大的晶体,但两种方法都是在煮沸30分钟后进行的,并得到了易过滤的沉淀物。

过滤后，可用 0.8M HF 洗滌沉淀物以防止铈的氧化，并用酒精洗滌 2 次（任意的），同时在室温下抽气以干燥滤餅。在 200°C 下使氯气流过滤餅数小时，或在 600°C 干燥 1.5 小时就可使沉淀物脱水。用第二种方法得到的产物含水量少于 0.2%。

干化学处理法

在本文的前几部份，我們已經研究了产生以下化合物所需的步骤：
①能够直接还原成金属的铈的卤化物，和②能够容易地轉化成用于以后还原步骤的卤化物的铈化合物。在后一情况下，草酸铈（Ⅲ）、草酸铈（Ⅳ）和过氧化铈不能还原成金属，因而必須用于化学法处理以产生一种无水的卤化铈。虽然，为了討論方便起见，我們將只考虑把这三种化合物轉化为氯化铈的过程，但是其它卤化物能够并且已經用于制取金属铈。因为氧化铈在每一个这样的过程中都作为一种中间化合物出現，所以我們也要討論氧化铈轉化为氯化铈的过程。图 6 是上述化合物轉化为氯化铈（Ⅳ）的一个簡化流程图。

我們可以用无水氢氟酸和氧的混合物处理草酸铈（Ⅲ）或草酸铈（Ⅳ）、过氧化铈或氧化铈来制备氯化铈（Ⅳ）。氧是用来防止氯化铈（Ⅲ）的生成，否則它会由于市售氯化氢中經常含有的氢而产生。当然，三氯化铈也能还原成金属铈，但是还原条件多少要更加严格一些。如果有氯化铈（Ⅲ）生成，那么用氯化氢和氧在至少等于原来氢氟化温度的温度下进行处理，就可以使其轉变成四氯化物。

氢氟化反应是放热的，而就某些化合物來說（例如过氧化铈），反应将在周围的温度下开始。然而，为了得到无水的产物，反应温度至少應該是 400°C。通常使用的温度是 400—600°C。

如果进行一个单独煅烧步骤的话（见图6），那么最高温度应该保持在480°C以下，并且氢氟化温度至少应该等于煅烧温度。在高温下制备的铈的氧化物变成了耐熔的和难以氢氟化的。

在氟化过氧化铈时，重要的是不要使过氧化物在氢氟化以前明显地分解，因为分解的产物不易转变为氟化物。因此氢氟化过程最好分成两步来进行：一是在约180°C的低温氢氟化阶段，一是在500-600°C的高温阶段。

金属还原作用

我们可以用一种适当的碱或碱土金属还原几种卤化铈中的任何一种来制取块状的金属铈。表2列出所选用的铈还原反应、291°K时的反应热和反应渣的熔点。只有在考虑了许多因素以后，才能对用于金属还原的体系作出选择。例如，我们要求：为了便于操作，卤化铈和还原剂对于潮

表2 制取金属铈的可能反应

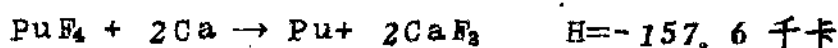
反 应	$\Delta H, 291^\circ K$ 千卡/克分子 Pu	渣的熔点, °C
$PuO_2 + 2Ca \rightarrow Pu + 2CaO$	-52.4	2572
$PuO_2 + 2Mg \rightarrow Pu + 2MgO$	-40.5	2500-2800
$PuF_4 + 4Li \rightarrow Pu + 4LiF$	-159.2	870
$PuF_4 + 2Ca \rightarrow Pu + 2CaF_2$	-149.5	1330
$PuF_3 + 3/2Ca \rightarrow Pu + 3/2CaF_2$	-54.8	1330
$PuCl_3 + 3/2Ca \rightarrow Pu + 3/2CaCl_2$	-56.0	772
$PuBr_3 + 3/2Ca \rightarrow Pu + 3/2CaBr_2$	-55.5	765
$PuI_3 + 3/2Ca \rightarrow Pu + 3/2CaI_2$	-59.9	575

湿空气要相当稳定，反应热要足够大以便使反应物质的温度升高到渣的熔点以上，以及渣的熔点要低到能使它在足够长的时间内保持熔融状态以便于金属聚结。

从表2我们可以看出，头两个反应产生高熔点的渣，并且，事实上由于这种原因未能成功地完成氧化铀的还原。用铀未还原氟化铀(IV)是可能的，但是很难安全地处理还原剂。氟化铀、溴化铀和碘化铀是很容易吸水的，因而必须慎重地采取措施以保证在容器还原操作的准备工作以前或正在进行准备时，避免与水气接触。

我们常常使用氟化铀(IV)，主要因为它是不吸水的。一般地，四氟化铀的还原是在一个用耐火材料作衬里的密封容器内进行的，它能经受50—400磅/吋²的压力和高达1600°C的温度。图7是金属还原过程的一个示意图。

用约为化学计量要求的125%的金属钙作还原剂，其反应式如下：



碘与等当量的钙可以一起加入，以供给额外的热量并且有利于改变渣的性质。

为得到高产率的金属铀所需要的“引发剂比值”(booster ratio (克分子I₂/克分子PuF₄))与还原装料量多少有关。小规模还原需要一个比较大的“引发剂比值”来补偿相对未说是较大的热损失。表3给出了碘对四氟化铀的最佳比与装料量的关系。对于约1千克或更多的铀的还原来说，由“引发剂”所供给的补偿热量就比较不重要了。然而，发现了使用仅0.05克分子碘/克分子Pu这样低的比值就能稍微地改进还原产率，并能促使金属熔块与渣和耐火材料的分离。

使用这种方法可以得到97—99%的金属还原产率。氧对金属产率有着不良的影响，然而，我们可以从含有高到10%氧化铈的氟化铈（IV）中得到相当高的产率。

表 3

在各种额定的装料量下用钙还原时，碘对四氟化铈的最佳比值：

規 模	“引发剂比值”
克 铈	克分子 I_2 / 克分子 PuF_4
5	0.50
50	0.35
500	0.30
1000	0.15
1500	0.10

我们可以用感应电炉或电阻电炉来加热压力容器。“引发剂反应”在大約400°C开始，而引发钙—氟化铈反应则需要高于600°C的温度。

在还原反应已经发生，压力容器已冷却到接近周围温度以后，金属铈熔块可与还原渣分离开。通常用浓硝酸洗滌熔块以便除去任何粘附的渣或金属钙。一般來說，所得的产物沒有夹杂物和空隙。

酸性溶液



碱性溶液

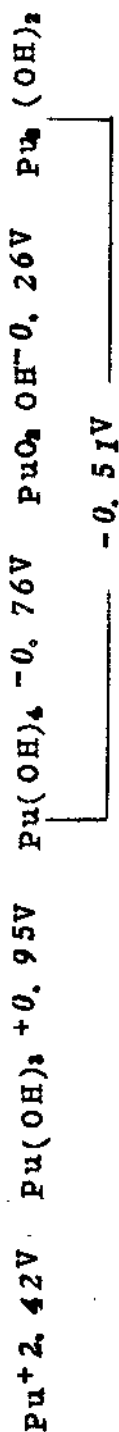


图1——铀的氧化和还原电位

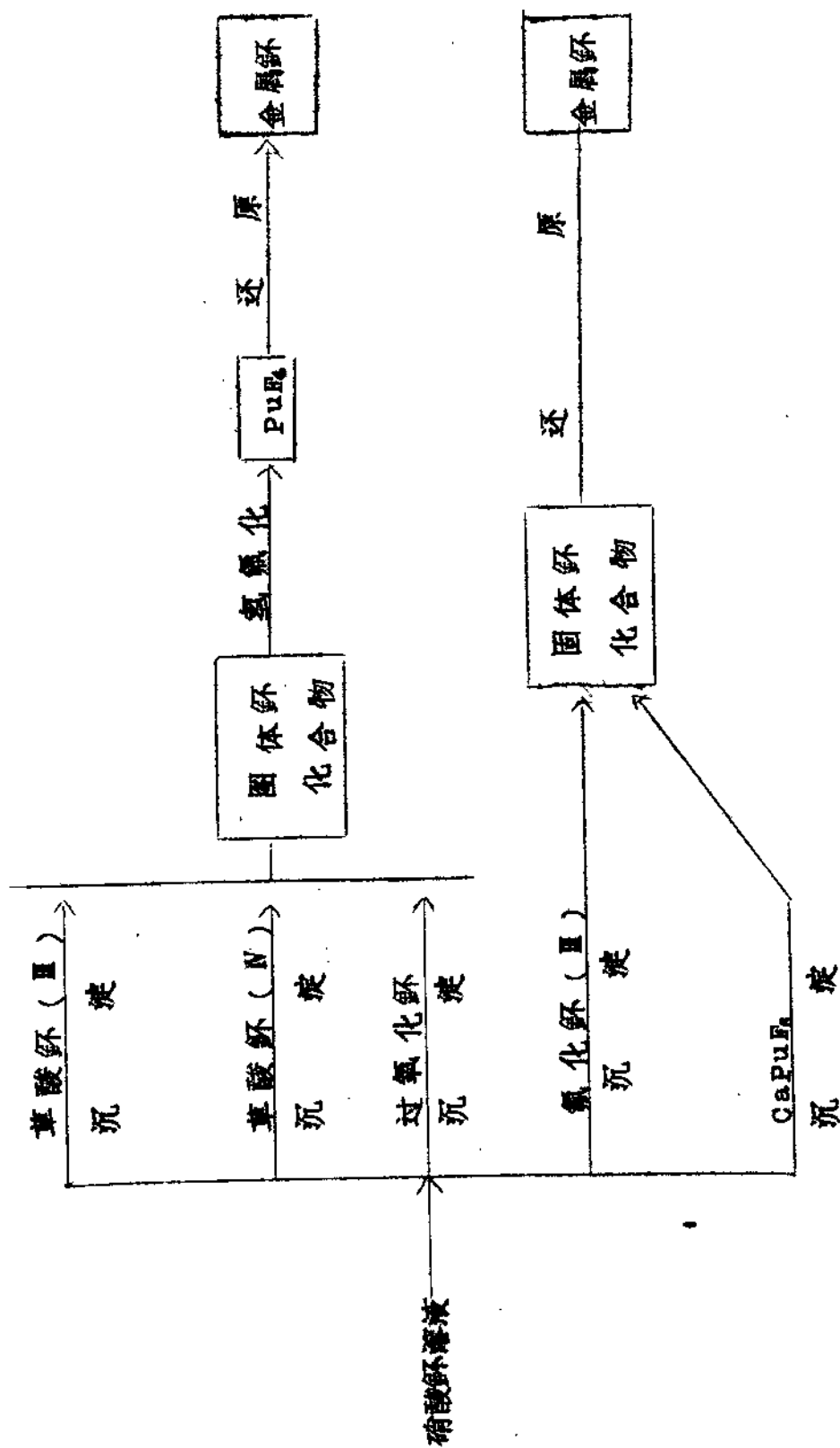


图 2——简化的流程图

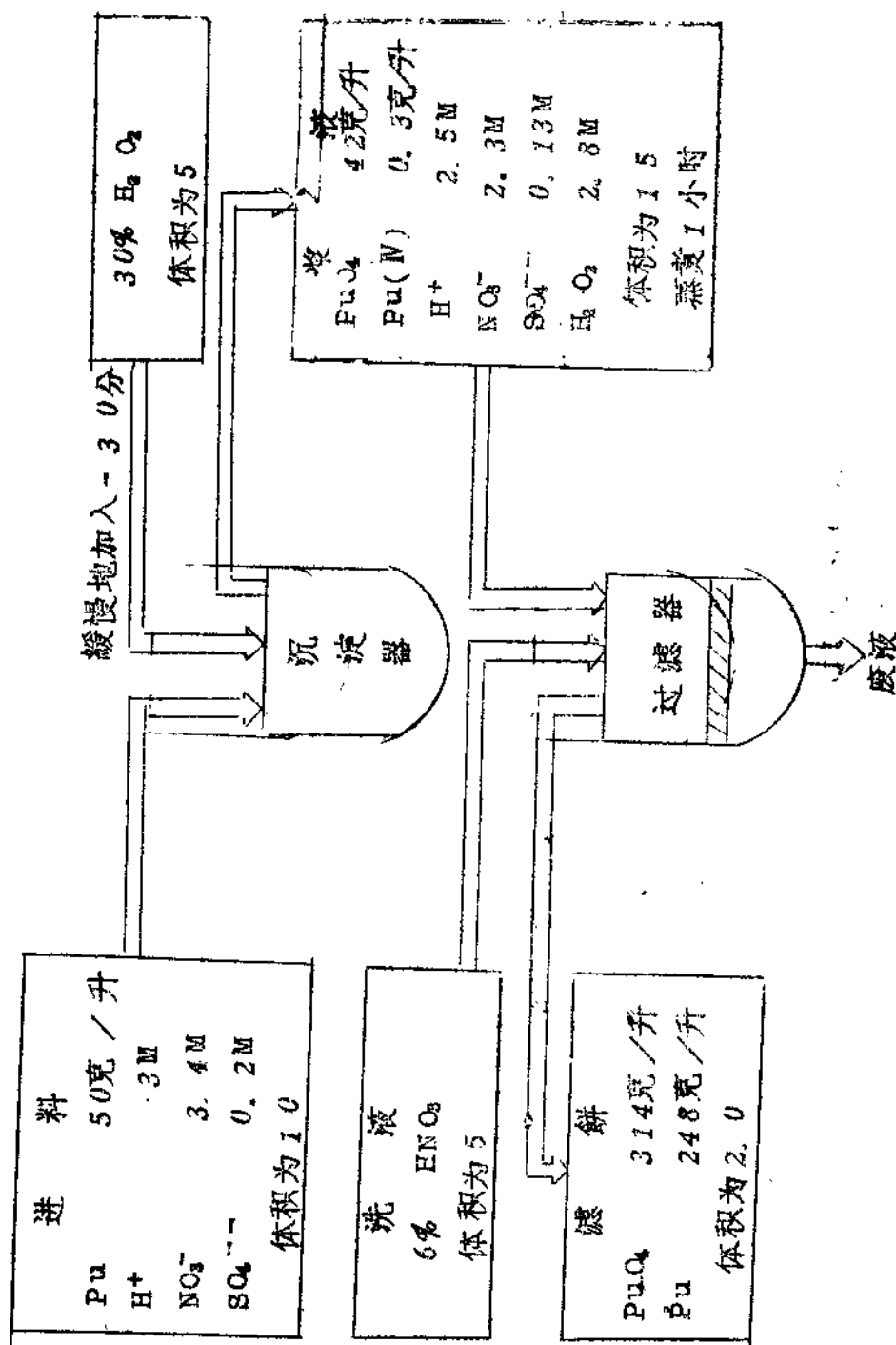


图 3 沉淀过氧化钚的典型流程图

图4 典型的草酸铈(W)流程

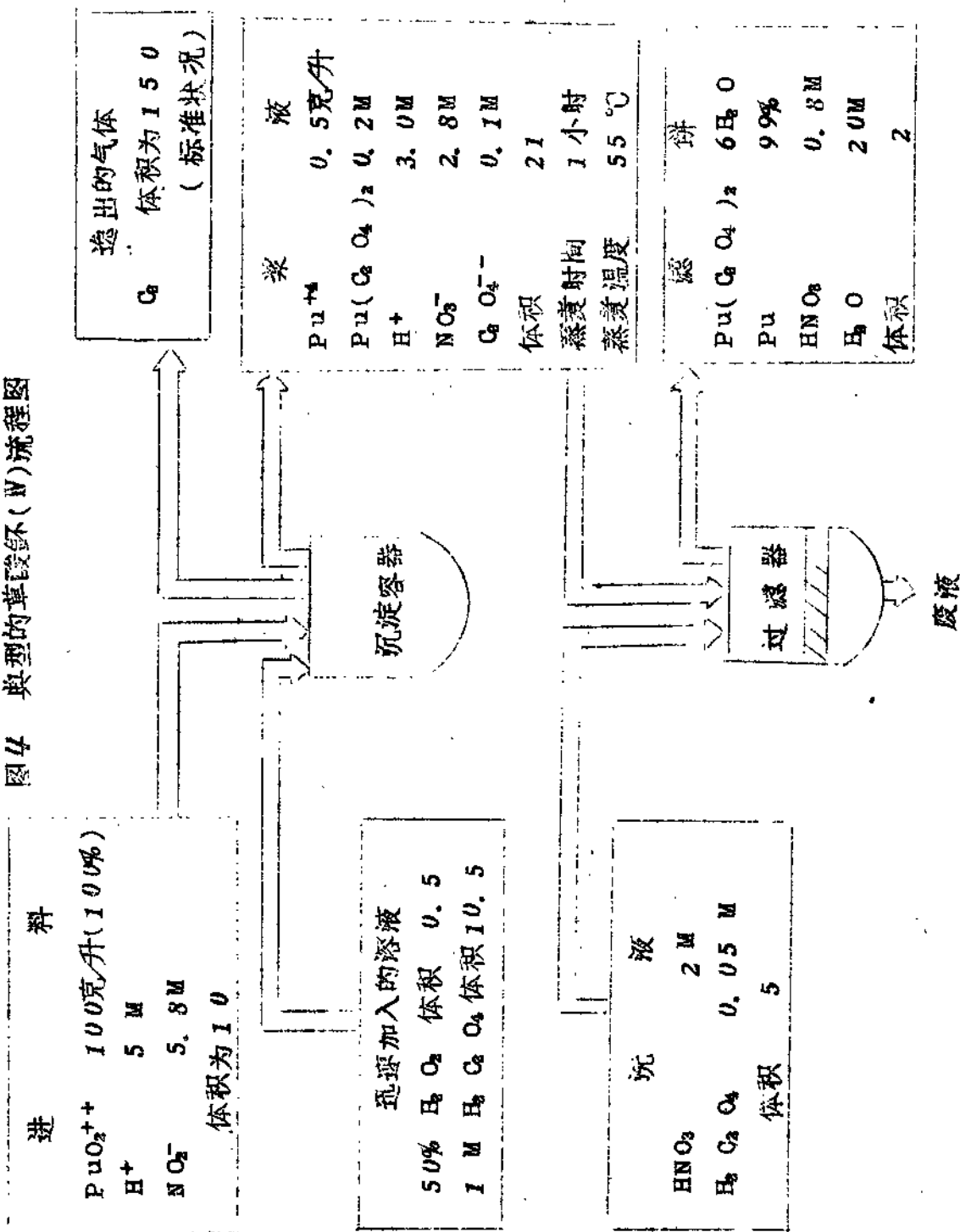


图5 沉淀 CaPuF_6 的典型流程图

