

核化—1009

热 铀 处 理 汇 編

第 二 辑

在Purex过程中作铈(IV)还原剂的硝酸铀
硝酸铀 (IV) 溶液的制备、稳定和分析

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会
文 献 編 輯 室 編 輯

內 容 簡 介

本專輯共包括兩篇文章：（一）在Purex過程中作鈾（IV）還原劑的硝酸鈾和（二）硝酸鈾（IV）溶液的製備、穩定和分析。前一篇文章討論了四價鈾的化學，描述了用硝酸鈾從鈾中分離出鈾的程序，以及對處理流程的試驗。第二篇介紹了鈾（IV）的電解製備法，討論了鈾（IV）溶液的穩定性並比較了各種穩定劑。同時還討論了亞硝酸根與穩定劑反應的位置。最後介紹了幾種分析方法。

這兩篇文章分別譯自美國原子能委員會報告DP—808和英國原子能委員會報告AERE—R—3938。後一篇由袁良本譯。

注意：本書內部發行，允許有關人員個人購買和保存，但請勿遺失

在Purex过程中作为钚 (IV)

还原剂的硝酸铀 (IV)

改进了在Purex过程中用肼稳定的硝酸铀(IV)做钚的还原剂以便自铀中分离钚的程序, 而且此程序已证明能实际应用。典型的分离结果表明有0.04—0.2% 的钚损失到铀产品中, 而损失到钚产品中的铀少于1% (重量)。

使用硝酸铀(IV)的分离流程代替了原来用氨基磺酸亚铁作还原剂的流程。在原来的 Purex 流程中氨基磺酸亚铁被转化为硫酸铁, 而硫酸铁在废物贮存罐中是固体物质。在改进的流程中, $U(IV)$ 被转化为 $U(VI)$, 而 $U(VI)$ 可以被有机相萃取。肼与通常出现在过程中的亚硝酸反应转化为气体产品。由肼稳定的硝酸铀 (IV) 以一股侧流的形式在接近分离接触器的中心处加入。此液流也含有足够的硝酸以提供使 $U(IV)$ 被有机相萃取所需的盐析强度, 因此防止了没有反应的 $U(IV)$ 对钚产物的严重污染。肼也被加入到普通的含水萃取剂液流中, 以便与体系中的亚硝酸反应。

在小型混合澄清槽中足以保证分离的 $U(IV)$ 的最低量是钚分子当量的三倍。影响去除钚中铀产物的主要因素是在接触器中搅拌的程度, 影响钚产品

中鈾的总量的主要因素是分离接触器水相中盐析强度。用离心提取器进行分离和用混合澄清槽进行分离是类似的，在离心提取器中停留时间为一般的泵搅拌的混合澄清槽的 $1/40$ ，用离心提取器进行的分离表明，速率由质量传递控制。

胼和亚硝酸之间的化学作用会产生稀的迭氮酸 HN_3 溶液。由于采用胼的稀溶液，迭氮酸在过程中不会达到危险的浓度。

緒 言

用 Purex 过程从已辐照的天然鈾中回收和提纯钚的程序首先是将 Pu(IV) 和 U(VI) 自硝酸内共萃取到稀释的磷酸三丁酯 (TBP) 中，然后，通过将 Pu(IV) 还原为 Pu(III) 的方法，使钚选择地分配到水溶液中。最常用的还原剂是氨基磺酸亚铁， $\text{Fe(SO}_3\text{NH}_2)_2$ ，它是一个有效的还原剂，因为， Fe(II) 能迅速地把 Pu(IV) 还原为 Pu(III) ，而且氨基磺酸盐离子能稳定 Pu(III) 。但氨基磺酸亚铁有把不挥发组份（铁和硫酸盐）带到此过程废物中去的缺点。这些组份增加了贮藏的放射性废物的体积而且可以加速蒸发器的腐蚀。

在 Purex 过程的发展中早就看到了氨基磺酸亚铁的这个缺点。在巧克河，开始试图用 U(IV) 作为还原剂。自那时起，硫酸鈾 (IV) 已成功地应用于法国的改进了的 Purex 过程中，在 Harwell 也研究了 U(IV) 的应用。 U(IV) 的优点是没有把不挥发的或腐蚀性的组份带到过程中。

只要硝酸鈾能被一种像胼这样的化学试剂稳定，它就能做为一个有效的还原剂，在此，胼将迅速地把来自第一级共

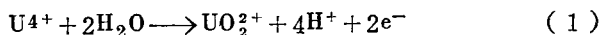
萃取接触器的在有机产物流中与 Pu(IV) 共存的亚硝酸完全破坏掉。如果不把亚硝酸完全破坏，它将把 Pu(III) 重新氧化成为 Pu(IV) 。因为 U(IV) 和肼同时被导入分离接触器中，所以亚硝酸盐的破坏作用必需是很迅速的，以便防止 U(IV) 的过量消耗。因为反应产物 N_2 、 N_2O 和 H_2O 不会增加贮藏废物的体积，所以肼是极其优越的。

討 論

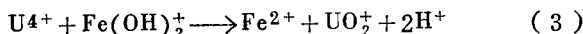
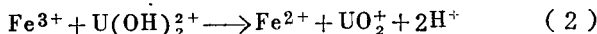
U(IV) 的化学

氧化-还原作用

$\text{U(IV)} - \text{U(V)}$ 和 $\text{U(IV)} - \text{U(VI)}$ 的氧化势 (E°) 分别为 -0.58 伏和 -0.33 伏。两个电极都不是热力学可逆的，半电池反应



说明氢离子对 U(IV) 具有稳定作用。确信 U(IV) 金属离子的还原作用是通过水解了的离子而发生的，水解离子允许电子在单一碰撞中传递。例如 Fe^{3+} 被 U(IV) 还原的过程⁽⁵⁾，已被证明按以下机构进行



根据所研究过的少数 U(IV) 还原作用和 $\text{U(IV)} - \text{U(V)} - \text{U(VI)}$ 交换得出：许多用 U(IV) 进行的还原作用是通过 U(OH)^{3+} 离子实现的，因此，还原过程的速率在低酸度时是较快的。根据是否含有单电子或双电子反应，最初的氧化离子可以是 UO_2^+ 或 UO_2^{2+} ；若生成 UO_2^+ ，则平衡被迅速破坏，而

生成 U^{4+} 和 UO_2^{2+} 。

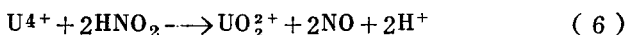
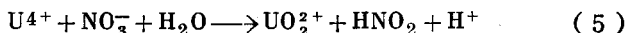
$Pu(IV)$ 与 $U(IV)$ 的反应只略加研究。在1—2 M酸溶液中 $Pu(IV)$ 被 $U(IV)$ 还原的过程是很快的。

在TBP和水溶液中研究了 $U(IV)$ 对空气氧化的稳定性，反应在TBP中进行得很慢（半衰期为几天）。高氯酸溶液中氧的氧化作用符合以下关系式：

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = \frac{K[U(IV)][O_2]}{[H^+]} \quad (4)$$

在1 M $HClO_4$ 中 $K=10^{-3}$ /秒。在喷入氧的1 M HNO_3 溶液中半衰期约为1小时，在用扩散法通过溶液传递氧的静态体系中，半衰期约一个月。对空气氧化的稳定性随着酸度和与空气接触的程度而变化；提高酸度和减少与空气接触可以提高稳定性。

在硝酸溶液中 $U(IV)$ 对 HNO_3 所产生的亚硝酸加速的氧化是不稳定的，其反应过程是



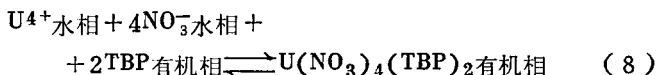
纯粹的氧化反应式(5)是产生 HNO_2 的重要方法。一旦有足够的 HNO_2 生成，则 $U(IV)$ 就通过反应式(6)而被氧化，而且反应式(6)所生成的 NO 产生更多 HNO_2 [反应式(7)]。因为每消耗1克分子的 HNO_3 就有1.5克分子的 HNO_2 产生，因此当 HNO_2 浓度增加时反应进行较快，而且是自动催化的。反应速率正比于 $U(IV)$ 浓度的一次方和 HNO_2 浓度的平方根；在 HNO_3 浓度为0.8—3.7 M时^[8,9]，反应速率与硝酸浓度无关。

在 30% TBP-“Ultrasene” 中的氧化作用比在水溶液中要慢。

加入稳定剂后可以使硝酸溶液中 $U(IV)$ 的氧化作用降低很多, 稳定剂与亚硝酸反应并阻止基于上述自动催化机构所进行的氧化作用。胂、氨基磺酸离子和尿素已被采用, 其中胂是最有效的^[3]。Ondrejcin^[11] 发现在原来含有 0.1—0.2 M $U(IV)$, 0.5—1 M HNO_3 和 0.1—0.2 M N_2H_4 的溶液中, $U(IV)$ 每天平均氧化 ~0.5%。超过 90 天氧化作用是线性的, 但曝光后则氧化速度更高。胂浓度约每月减少 0.05 M。长期储存硝酸铀 (IV) 需要定期加入胂以保持稳定剂的有效浓度。

溶剂萃取

如同其他的四价锕系元素一样, 硝酸铀可以用 TBP 萃取。萃取反应为



在图 1 中表明随着酸度的增加, 四价铀的萃取率也增加。 $U(IV)$ 像 $Th(IV)$ 一样可提取, 并且像 $Pu(VI)$ 一样可提取 1/5, 像 $U(IV)$ 一样可提取 1/10。像在 Purex 过程的分离接触器中一样, 由于 $U(IV)$ 的提取程度比 $U(VI)$ 低, 大量 $U(VI)$ 的存在将大大降低 $U(IV)$ 的萃取程度。

络合物和水解作用

对 $U(IV)$ 所形成的络合离子只作了有限的研究; 一般说来, 估计这些络合物都是能与其它四价锕系元素络合的阴离子。硫酸盐、磷酸盐、草酸盐及氟化物的络合物是较稳定的, 但可能减少 TBP 对硝酸铀 (IV) 的萃取作用。

虽然对 $U(IV)$ 之水解作用不像对其它四价离子的研究得广泛, 但此研究示出在不络合的酸性溶液中 U^{4+} 离子是主要

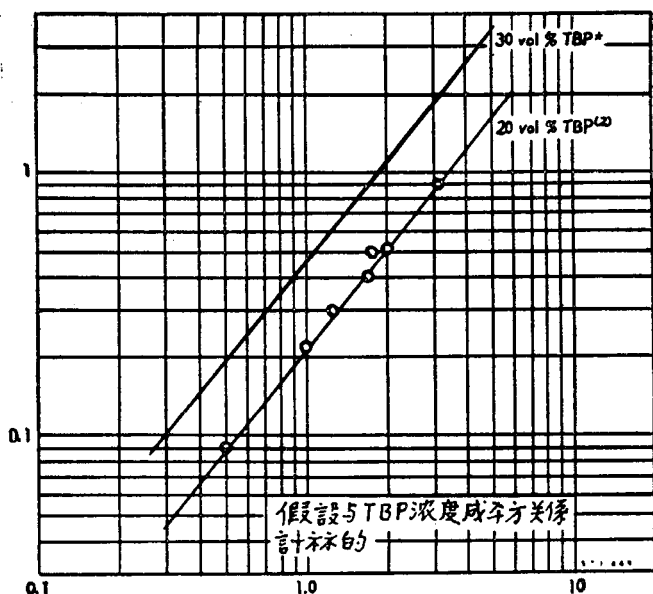
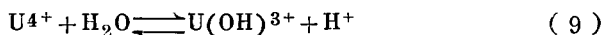


图 1 TBP 对硝酸鈾的萃取作用

的。U(IV) 的水解行为和P(IV) 类似：



反应的平衡常数约为0.21，而对于Pu(IV) 的同一反应， $K = 0.18$ （离子强度最低）^[12]。在弱酸溶液中用和Pu(IV) 相同的方法，大概可以使U(IV) 聚合。

处理流程的说明

以硝酸鈾(IV) 做为鈾的还原剂的 Purex 溶剂萃取流程示于图 2。参加分离接触器运转的有两股输出液流和四股输入液流。共萃取接触器 (IA 槽) 的有机产品 (IAP) 由接近

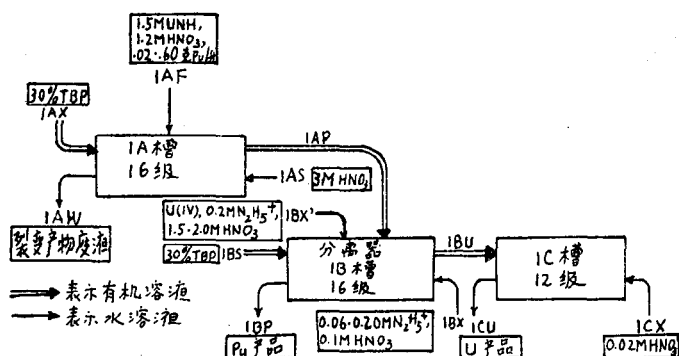


图2 溶剂萃取流程

分离接触器的中心导入，含铀的水萃取剂（IBX）在萃取段的末端加入，与有机相逆流反向。有机洗涤液（IBS）在洗涤段的末端加入并从含铀产品的水相（IBP）中除去铀。硝酸铀（IV）以侧流（IBX'）形式由靠近接触器的中心加入，并被有机洗涤液萃取、在接触器的萃取段中迴流，把Pu(IV)还原成Pu(III)并且最后同铀产品（IBP）一起离开分离接触器。在铀产物中的过量肼用亚硝酸盐破坏，亚硝酸盐是为进行下一步处理而加入以氧化Pu(III)为Pu(IV)的。

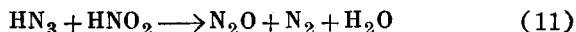
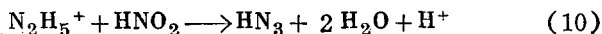
由于以硝酸铀（IV）代替氨基磺酸亚铁，在工序中较大的变化是导入还原剂的位置。在原来的流程中，不被萃取的氨基磺酸亚铁是以IBX流由萃取段的一端导入，过量的氨基磺酸亚铁和由于铀还原及硝酸盐破坏作用而生成的硫酸铁和铀产品流（IBP）一起离开接触器。在改进了的流程中用肼稳定的U(IV)以侧流形式在靠近接触器的中心加入；消除了最后以固态颗粒形式存留在废物贮存桶中的硫酸铁。

为达到足够分离所需的U(IV)和肼的量分别等于 Fe^{2+}

和 SO_3NH_2 离子的化学当量，这是原来流程中所需的量。1 克分子的 U(IV) 与 2 克分子的 Fe^{2+} 相当，1 克分子的胂与 2 克分子的 SO_3NH_2 相当。实际上， U(IV) 和胂的耗费量随着被处理的燃料的辐照水平及辐射分解而产生的 HNO_2 的浓度变化。在 IBX 流中的典型浓度是 $0.04\text{M Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ；在 IBX 流中相应量为 $0.04\text{M N}_2\text{H}_4$ 而且在 0.02M 的 IBX' 流中 U(IV) 的浓度与 IBX/IBX' 流量比相乘。

在 IB 槽的洗涤段中要求能适当地萃取铀以防止在铀产品中存在过量的铀。达到此要求的两个途径是：（1）在 IBX' 中加入硝酸以提高在洗涤段中 U(IV) 的分配系数，（2）调整有机相对水相的流量比。如果不向 IBX' 中加入硝酸，则硝酸在 IBP 中的浓度约为 0.6M ，这个浓度对于由铀产品中萃取铀来说过低。然而，当在 IBX' 中加入 HNO_3 使 IBP 酸浓度增加到 $1.2-1.5\text{M}$ 时只有微量的铀留于铀产品中。

在第二循环溶剂萃取过程中，使 Pu(III) 再次氧化为 Pu(IV) 之前，必须破坏 IBP 中的胂。在 Purex 过程中，通常的价态调整是用亚硝酸钠氧化 Pu(III) 和氨基磺酸亚铁；这种处理方法对 Pu(III) 和胂的氧化都是有效的。用亚硝酸破坏胂是一个两步反应^[13]：



对于速率测量来说，这两个反应都太快， N_2H_5^+ 和 HN_3 的完全破坏发生在 P(III) 被完全氧化之前。

处理流程的试验

使用小型混合澄清槽^[14]和离心提取器^[15]的实验室试验法

表明, 用肼所稳定的硝酸铈(IV)是一个令人满意的还原剂。典型的结果表明有0.04—0.2%的Pu损失到铈产品(ICU)中, 而在Pu产品中的U少于1% (重量) (10^{-5} — 10^{-7} M的U留在IBP中)。在IB槽的运转中主要的变量是两相体系中的搅拌程度, 搅拌不充分会导致在ICU中铈的浓度提高。正象用离心提取器进行当量分离所表明的那样, 在分离接触器中的停留时间是不重要的, 处理溶液在离心提取器中停留的时间是在混合澄清槽中停留的时间的1/40。

用像在Purex第一循环(图2)中所连接的小型混合澄清槽^[4]或小型离心提取器^[15]进行以U(IV)做为分离试剂的实验。此流程示于表I。

表 I Purex 流程

液流	相对流量	进入过程中的级数	成份
IAF	100	A—8	1.5M UNH ₃ , 1—2M HNO ₃ 0.02—0.60克Pu/升
IAS	67	A—1	3M HNO ₃
IAX	380—400	A—16	30% TBP ⁽²⁾
IBX	50	B—1	0.06—0.20M H ₂ H ₅ ⁺ , 0.1M HNO ₃
IBX'	20	B—7或B—9 ⁽¹⁾	U(IV), 0.2M N ₂ H ₅ ⁺ , 1.5— 2.0M HNO ₃
IBS	160	B—16	30%TBP ⁽²⁾
ICX	610	C—1	0.02M HNO ₃

(1) U(IV)的浓度和导入IB槽的位置在实验过程中是变的。

(2) 应用了“Ultrasene”和“Adakane 12”做稀释剂“Adakane 12”是Archer-Daniels-Midland公司的产品。

在硝酸中溶解被辐照的天然铀燃料元件，然后，用其它的胶或 MnO_2 沉淀澄清溶液，再用水或硝酸调整已澄清溶液到适当的浓度，用这样制备好的料液进行实验。用准备好的模仿料液进行辅助实验，通常是将硝酸、亚硝酸、钷和水混合，制成这种料液。实验结果示于表 I。

表 I 以硝酸铀 (IV) 做为还原剂的实验

实验号	IAF中的 Pu 克/升	U(IV) 导入级数	U(IV) 消耗量		ICU中的 Pu %	IBP中 UM
			U(IV)/U(IV)	U(IV)/Pu		
1	0.6	B—9	0.021	12.8	0.04 ⁽¹⁾	6×10^{-7}
2	0.6	B—9	0.005	3.2	0.04 ⁽¹⁾	9.5×10^{-6}
3	0.6	B—9	0.0018	1.1	10 ⁽¹⁾	9.1×10^{-6}
4	0.24	B—9	0.016	23.9	9 ⁽²⁾	1.3×10^{-5}
5	0.02	B—9	0.0125	260	0.2	3.4×10^{-7}
6	0.02	B—9	0.0125	260	1.1 ⁽³⁾	
7	0.02	B—7	0.0125	260	0.17	4×10^{-7}
8	0.02	B—7	0.025	520	0.17	
9	0.6	B—1	0.007	4.5	20	
10 ⁽⁴⁾	0.55	B—9	0.006	3.7	0.02	

(1) 实验中 IBX 流中酸不到 0.05M。

(2) 混合速度是慢的 (减低了叶轮的速度)。

(3) 此次实验中 IBX 流未含有胂。

(4) 用小型离心提萃取器；其它实验全部用小型混合澄清槽。

当 U(IV) 由接近来自 IA 槽的有机产品流 (IAP) 加入的地方加入并且在标准的 IBX 流中加入胂时，分离是最有效

的。在此情况下，分离最好， $U(IV)$ 消耗量小至 3 克分子 $U(IV)$ / 克分子 $Pu(IV)$ (实验 2 和 10)。仅铀总量的 0.04% 损失到 1 CU 流中和 10^{-5} MU 带到 IBP 流中，这相当于在铀产品中有 0.25% (重量) 的铀。 $U(IV)$ 的总量等于全部铀通过量 0.5-2 %。

其它实验表明在 IBX 和 IBX' 中的肼是必要的而且 $U(IV)$ 可以在第 7 级或第 9 级导入。在 IBX 中加入 $U(IV)$ 是无效的，因为 $U(IV)$ 的萃取阻碍了 2 或 3 级以上的分离。

$U(IV)$ 在 IB 槽的洗涤段 (8-16 级) 萃取得较好，但在萃取段 (1-7 级) 萃取得较差，因为大部分 TBP 与 $U(IV)$ 络合而且酸度低。估计在第 6 级中的萃取系数是 0.5-1.5； $U(IV)$ 的颜色是非常显著的，而且通过铀 (IV) 的光学吸收作用检测绿色的 $U(IV)$ 离子对控制 $U(IV)$ 在槽中的分布是有用的。在含水级样品中 $U(IV)$ 有以下浓度，此浓度说明 IB 槽萃取段中 $U(IV)$ 的主要迴流过程。

级数	$U(IV)$ 浓度, M
2	0.04
3	0.07
4	0.09

研究了在 30% TBP 中 $Pu(IV)$ 和硝酸铀 (IV) 的反应，表明 $Pu(IV)$ 自有机相转移的速度几乎完全决定于有机相和水相的混合程度。这个速率是伪一级的而且根本不受 $Pu(IV)$ ， $U(IV)$ 或含水酸浓度影响。这个反应是通过将混合的 IAP 溶液 ($10^6 Pu \alpha$ 绝对计数分·毫升，0.4M $UO_2(NO_3)_2$ ，30% TBP) 同含有四价硝酸铀、硝酸和肼的水相一起搅拌来加以研究的。通过测量有机相中 $Pu(IV)$ 浓度来证实还原作用。

混合的相对效果和化学组成示于表Ⅱ。

表Ⅱ 用U(Ⅳ)还原 Pu(Ⅳ)

混合程度 ⁽¹⁾	最初水相組成, M ⁽²⁾		还原作用的半衰期 ⁽³⁾
	U(Ⅳ)	HNO ₃	秒
低	0.02	0.5	40
中間	0.02	0.5	7.5
高	0.02	0.5	3
中間	0.05	0.5	6.8
中間	0.02	0.5	7.5
中間	0.005	0.5	9.5
中間	0.02	1.0	8.2
中間	0.02	0.5	7.5
中間	0.02	0.2	9.4

(1) 低, 中和高强度混合动力输入近似比例分别为 1:8: >15。这些实验中的混合强度不能定量测定, 而只能通过测量搅拌器速度来测定; 而且, 混合强度的影响是定性的。然而这些资料说明, 有效的反应速度取决于适当地混合两相体系。

(2) 水相也含有0.2M的N₂H₄

(3) 有机相中 Pu(Ⅳ) 浓度一次衰变的半衰期。

迭氮酸的危險

在IB槽中亚硝酸和肼反应时, 以及在第二循环料液调节器中剩余的肼被亚硝酸破坏时都会生成迭氮酸。因为生成的迭氮酸和肼爭夺亚硝酸, 所以迭氮酸的产额少于最初肼的当量浓度。用亚硝酸钠滴定0.2—0.4M的 N₂H₄ 以模拟二次循

环料液的调节。给于图 3 中的典型滴定曲线表明迭氮酸的产

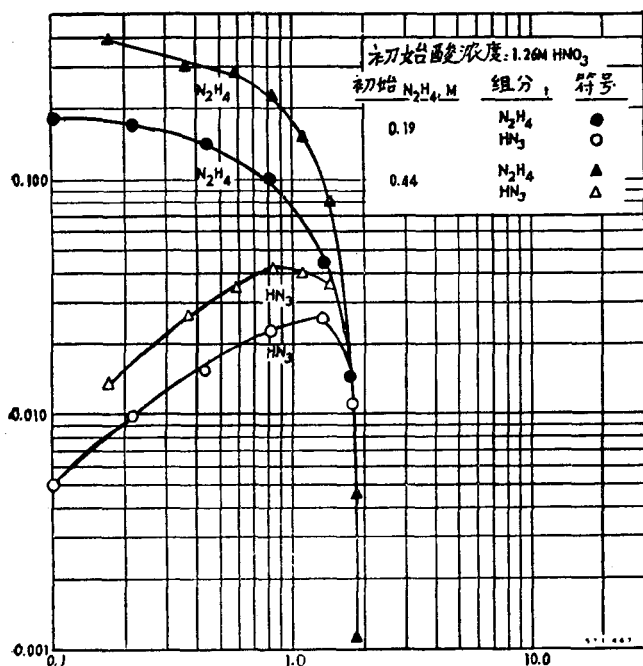


图 3 亚硝酸在无机相存在时的破坏情况

额相当于最初肼的12%。因此在用 0.2M N_2H_4 调节2AF时，估计暂时浓度小于0.024M HN_3 （在B槽中未受到破坏时的最大浓度）。模拟TBP存在时在IB槽中进行的反应的类似实验之典型结果示于图 4。迭氮酸的最高产额相当于最初肼的6%；较低的产额是由于亚硝酸和迭氮酸被选择性地萃取到有机相中，而此时肼不被萃取。

通过一系列的平衡，测量了迭氮酸的萃取作用，这些平

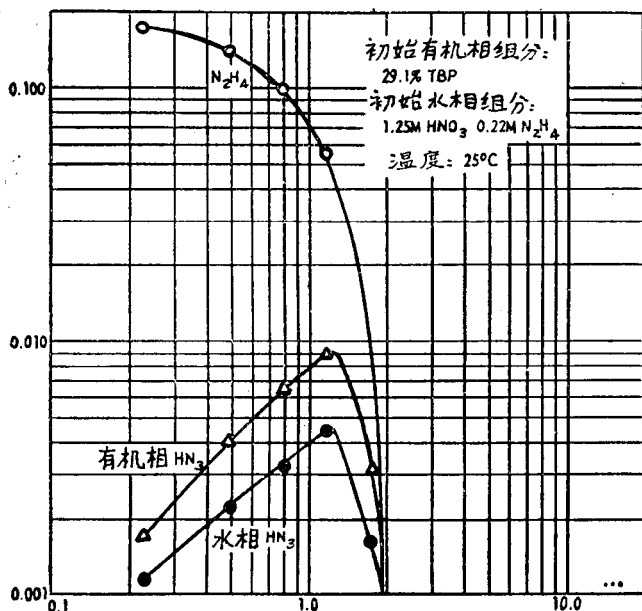


图4 亚硝酸在有机相存在时的破坏情况

衡模拟了Purex 过程的各步。分配系数取决于 TBP 的浓度，TBP 不与硝酸铀酰、亚硝酸或迭氮酸络合；这种依赖作用示于图 5。因为在 IB 和 IC 槽中未络合的 TBP 的浓度大于 0.3M 所以在整个过程中迭氮酸的破坏系数大于 2。恰当的有机相相对于水相的流量比导致迭氮酸不通过迴流而选择地进入溶剂相。约有 20% 反萃取到铀产品流中，在此常被亚硝酸破坏，硝酸是在蒸发期间由于可溶性有机物质的破坏而生成的。

在 pH 小于 4 时迭氮酸的萃取率可忽略不计；因此，用碱性溶剂洗涤液可将溶剂中的迭氮酸定量地反洗出来，并将其

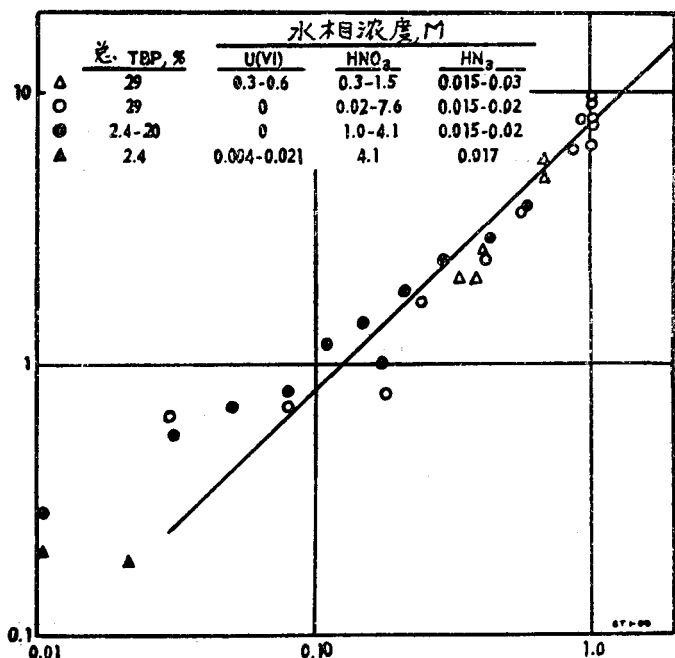


图 5 迭氮酸的萃取作用

转变成迭氮化钠。在Purex过程中，所有溶液（这些溶液中的溶剂在进入碱性洗涤器前已接触）都含有高浓度酸，以便把大多数迭氮酸保持在有机相中。迭氮酸在溶剂洗涤液中的最高浓度低于 0.045 M，此值是根据加入过程中的原有肼的产额（6%）和溶剂对洗涤液之比（4:1）而计算得的。

碱性溶剂洗涤液中的迭氮化钠是无害的，但不建议把这种迭氮化物排入废液罐中。迭氮化物可用这样的方法破坏：先加过量20%的亚硝酸钠到废液中，然后进行酸化。用含有