

核化-1026

用铀(IV)作铀钚分离 还原剂的混合澄清槽 試驗研究

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

本文叙述了在鈾钚分离的 TBP (磷酸三丁酯) 流程中, 用肼稳定的硝酸鈾 (IV) 溶液来还原钚而进行的混合澄清槽的試驗研究。绘出了硝酸、鈾(VI)、鈾 (IV) 和钚的浓度分布图。計算了物料平衡和去污系数。也計算出了某些有关的分配系数。得到了关于鈾 (IV)-钚 (IV) 反应, 鈾 (IV) 的空气氧化反应 (在 TBP 相, 低酸度) 和钚 (III) 的再氧化反应 (在水相, 酸度超过 2.5M) 的动力学資料。在試驗条件下, Wall 混合澄清槽的級效率仅約为 50%。指出了所得結果与流程設計的关系。

本书譯自英国原子能委员会报告 AERE-R 4381, "Mixer-Settler Runs to Study Uranium (IV) as a Reductant in Uranium/Plutonium Separation", 1963 年 9 月。
由袁良本譯。

目 录

一、引言	(3)
二、混合澄清槽試驗条件的选择	(4)
三、有关的化学反应	(10)
1. 亚硝酸的去除	(10)
2. 鈾 (IV)-鈾 (IV) 反应	(11)
3. 鈾 (IV) 的空气氧化	(13)
4. 鈾 (III) 的再氧化	(15)
四、鈾和鈾的萃取	(16)
1. 萃取性	(16)
2. 級效率	(16)
五、实验	(19)
1. 試剂	(19)
2. 仪器	(20)
3. 混合澄清槽試驗	(20)
4. 分析	(23)
5. 分析結果的正确性	(23)
六、結果和討論	(25)
1. 物料平衡; 鈾 (IV) 的損失	(25)
2. 硝酸的分布图	(26)
3. 鈾 (VI) 的分布图	(26)
4. 鈾 (IV) 的分布图	(42)
5. 理論的鈾 (IV) 分布图	(43)
6. 鈾的分布图	(44)
7. 去污系統	(44)

七、結論.....	(45)
八、参考文献.....	(48)

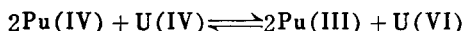
一、引言

1.1 在再处理工厂中，应用鈾(IV)来还原鈾到三价虽是20年前的老建議^[1]，但現在普遍地对它发生了兴趣^[2]。例如，在TBP流程的鈾鈾分离中，就提出应该用含肼的硝酸鈾(IV)来代替氨基磺酸亚鉄^[3]。这样作有三个主要的优点：

(1) 不必引入不挥发的物质到工厂的废液中去。

(2) 鈾(IV)能被TBP萃取，因此它既不像鉄(II)那样可以大量地从鈾流中被除去，也不会形成鈾流中的一种杂质。

(3) 氧化还原电位使得还原反应



实际上是不可逆的。另一方面。如用鉄(II)，为了确保完全还原，需要保持足够大的Fe(II)/Fe(III)比。

1.2 在这些实验室的早期工作中已经証明，(1)电解还原有硝酸和肼存在的硝酸鈾酰可以较方便地制得硝酸鈾(IV)溶液^[4]；(2)这样的溶液于室温下放置几个星期都是稳定的^[4]；(3)在混合澄清槽中，在类似于温茨凯尔新的初步分离車間的U.P.1接触器的条件下，这样的溶液可以用来去除鈾中的鈾沾污^[5]。

1.3 本报告叙述了企图闡明在混合澄清槽实验中所出现的复杂局面和确定在流程设计中应该遵循的一些原则的进一步工作。在工作中考虑了下列相互有关的諸因素：

(1) TBP在稀释剂中的浓度。

(2) 破坏亚硝酸的稳定剂的选择和需要的浓度。

(3) 鈰(IV)的完全还原和鈰(III)的可能再氧化。

(4) 鈾(IV)的用量,空气氧化所造成的损失;鈾(IV)料液的浓度和引入点。

(5) TBP 液流中去除鈰的沾污,水流中去除鈾的沾污。

(6) 料液的酸度和流速。

(7) 混合澄清槽的級效率。

1.4 酸度分布图的調节是特別重要的,因为酸度不仅影响鈾和鈰的萃取系数,而且影响鈾(IV)的空气氧化和鈰(III)的再氧化。应当指出,水相的酸度如低于約 0.5 M 則可能导致鈾(IV)的损失,而高于約 2.5 M 又可能使鈰(III)再氧化。

二、混合澄清槽試驗条件的选择

2.1 已經选定了 30%TBP/稀释剂流程^[6]作为我們研究的基础。因为在溫茨凱尔新厂中,TBP 的浓度看来可能提高到 20%以上,而且 TBP 的高百分比对鈰流去鈾是有利的。

2.2 在被 TBP 萃取的可能性方面,鈾(IV)不同于鉄(II),所以它不在水洗滌液中而在接近接触器的中心与鈾/鈰料液一道引入(见图 1—3)。使用的量是这样选择的,即在 IC 試驗組(表 3)中,它約为化学計算还原鈰所需要的量的 4 倍。

試 驗 号	IC2	IC3	IC1	IC4
U(IV)的当量/Pu(IV)的当量	3.8	4.4	4.2	4.4

虽然鈾(IV)有损失,但这样的量看来是足够的。它可以与

Baxter 和 Naylor[7] 使用的 16 倍及法国研究人员[8] 使用的 10 倍相比。

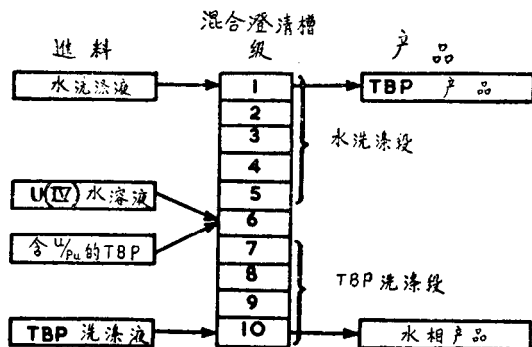


图 1 IA 试验组

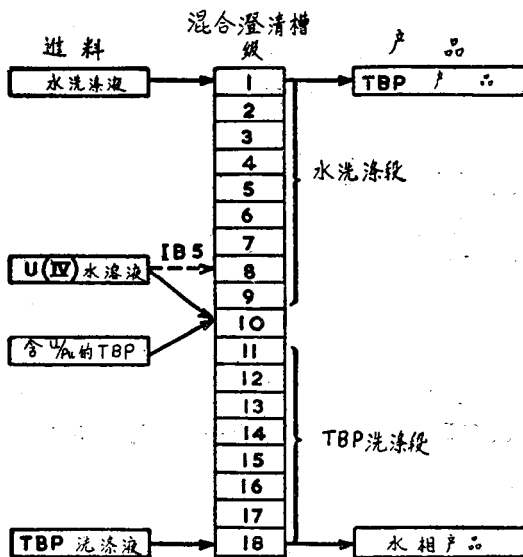


图 2 IB 试验组

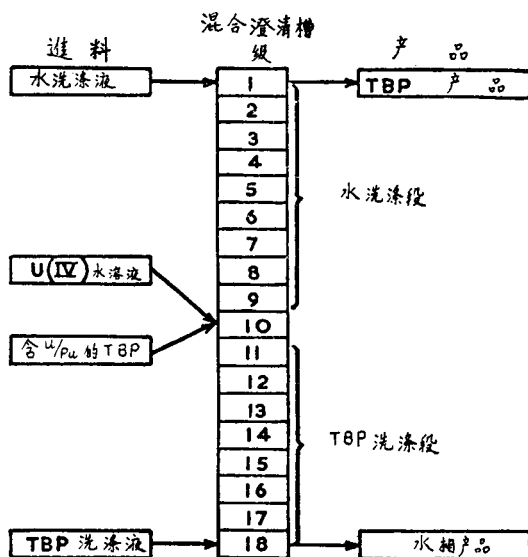


图 3 IC試驗組

2.3 鈾 (IV) 料液用肼来稳定，肼也 与水洗液一道引入 (通常为0.1M)。这样就保证了操作在沒有亚硝酸的条件下进行。在 IC4 試驗中，洗液中的肼减少到 0.01M 而未发现有何不良的影响，这就表明了能够十分經濟地使用稳定剂。

2.4 在大多数試驗中，料液的酸度和流速与用鉄 (II) 作还原剂的 30%TBP/稀释剂流程的一样。下面 5.10 段詳細地介绍了各次試驗的改进情况，而在本报告的末尾给出了关于酸度分布图的最佳化的結論。

2.5 表 1—3 给出了料液浓度和流速的詳細数据，而进料点示在图 1—3 上。需要說明的是，在图 1—3 上，分別称

表 1 IA試驗組(10級混合澄清槽, 不含鈾)

浓度, 克分子/升; 流速, 毫升/分钟

試 驗 号 图 号	IA1 8	IA2 9	IA3 —	IA4 —
进料				
含U/Pu的30%TBP				
U(VI)	0.332	0.335	0.340	0.335
Pu	—	—	—	—
HNO ₃	0.17	0.16	0.18	0.17
流速	7.5	5.0	5.0	5.0
U(IV)水溶液:				
U(IV)	0.154	0.154	0.150	0.148
HNO ₃	3.9	3.9	4.2	4.0
N ₂ H ₄	0.10	0.10	0.10	0.10
流速	0.125	0.083	0.083	0.083
水洗液:				
HNO ₃	0.115	0.115	0.100	0.090
N ₂ H ₄	0.10	0.10	NIL	0.10
流速	0.75	0.50	0.50	0.50
30%TBP洗液				
流速	1.10	0.071	0.071	0.071
产品				
30%TBP产品				
U(VI)	0.294	0.299	0.298	0.310
U(IV)	0.0013	0.0008	0.0015	0.0016
Pu	—	—	—	—
HNO ₃	0.05	0.05	0.06	0.05
流速	8.6	5.7	5.7	5.7
水相产品				
U	0.0025	0.0097	0.0044	0.0025
Pu	—	—	—	—
HNO ₃	1.54	1.32	1.80	1.60
流速	0.90	0.60	0.60	0.60
物料平衡(出料/进料)				
U(VI)	1.01	1.02	1.00	1.04
U(IV)	0.70	0.81	0.94	0.84*
Pu	—	—	—	—
HNO ₃	0.98	0.92	1.09	1.05
去污系数: 从钚产品中去除铀	1110	290	640	1120

* 总的还原剂 (見5.10段)

表 2 IB試驗組 (18級混合澄清槽, 不含鈾)

浓度, 克分子/升; 流速, 毫升/分钟

試 驗 号 图 号	IB2 10	IB3 11	IB4 12	IB6 13	IB5 14
进料					
含U/Pu的30%TBP					
U(VI)	0.345	0.343	0.340	0.335	0.340
Pu	—	—	—	—	—
HNO ₃	0.17	0.23	0.15	0.16	0.18
流速	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
U(IV)水溶液:					
U(IV)	0.20	0.173	0.162	0.230	0.23
HNO ₃	4.8	5.2	4.9	5.0	5.4
N ₂ H ₄	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
流速	0.072	0.072	0.072	0.072	0.072
水洗滌液:					
HNO ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11
N ₂ H ₄	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
流速	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
30%TBP洗滌液:					
流速	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
产品					
30%TBP产品:					
U(VI)	0.275	0.295	0.285	0.270	0.275
U(IV)	<0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0014
Pu	—	—	—	—	—
HNO ₃	0.05	0.06	0.008	0.03	0.06
流速	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
水相产品:					
U	0.0020	0.0009	0.0025	0.0025	0.0011
Pu	—	—	—	—	—
HNO ₃	1.65	1.95	1.45	1.10(?)	1.60
流速	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
物料平衡(出料/进料):					
U(VI)	0.98	1.02	1.00	1.00	0.98
U(IV)*	0.14	0.10	0.14	0.18	0.53
Pu	—	—	—	—	—
HNO ₃	1.12	0.99	0.90	0.69(?)	1.05
去污系数:					
从铀产品中去除铀:	1250	2800	1000	2300	1000

* 見6.3段关于这些低值的討論

表 3 IC試驗組 (18級混合澄清槽, 含有鈾)

浓度, 克分子/升; 流速, 毫升/分钟

試驗 号 图 号	IC2 15.16	IC3 17.18	IC1 19.20	IC4 21.22
进料:				
含U/Pu的30%TBP:				
U(VI)	0.340	0.340	0.340	0.340
Pu	0.00135	0.00125	0.00125	0.00125
HNO ₃	0.165	0.17	0.26	0.17
流速	5.0	3.3	5.0	3.3
U(IV) 水溶液:				
U(IV)	0.18	0.18	0.18	0.18
HNO ₃	5.0	5.0	5.0	0.5
N ₂ H ₄	0.10	0.10	0.10	0.10
流速	0.072	0.050	0.072	0.050
水洗滌液:				
HNO ₃	0.10	0.10	0.10	0.50
N ₂ H ₄	0.10	0.10	0.10	0.01
流速	0.6	0.4	0.6	0.4
30%TBP 洗滌液:				
流速	1.00	0.66	1.00	0.66
产品				
30%TBP 产品:				
U(VI)	0.292	0.284	0.292	0.284
U(IV)	—	0.0001	0.0001	0.0001
Pu ($\times 10^5$)	1.8	1.5	2.0	0.9
HNO ₃	0.02	0.02	0.04	0.075
流速	6.0	4.0	6.0	4.0
水相产品:				
U	0.0015	0.0017	0.0001	0.0011
Pu	0.011	0.0093	0.0093	0.0094
HNO ₃	2.1	1.8	2.5	1.1
流速	0.67	0.45	0.67	0.45
物料平衡(出料/进料):				
U(VI)	1.03	1.00	1.03	1.00
U(IV)*	>0.07	0.13	0.055	0.10
Pu	1.01	1.00	1.00	1.01
HNO ₃	1.23	1.04	1.10	1.00
去污系数:				
从铀产品中去除鈾	1700	1500	25.000	2300
从鈾产品中去除铀	63	70	53	118

* 见6.3段关于这些低值的討論

接触器的两部分为“水洗滌”段和“TBP 洗滌”段。然而按照习惯，水洗滌段应称为“钪的回洗段”，TBP 洗滌段应称为“鈾的洗滌段”。同时还需要说明，在沒有钪存在的 IA 和 IB 試驗組中，为了方便起见，我們也称主料液为“鈾/钪料液”。

2.6 使用的混合澄清槽是 Wall 論述过的 I 型混合澄清槽[9]。在 IA 組中，使用的是一个10級的設備。在 IB 和 IC 組中，使用的是一个18級的接触器。級效率看来只有約50% (見 6、14 段)，所以，与其他类型的接触器比較，此接触器得到的分离結果是較差的。

三、有关的化学反应

1. 亚硝酸的去除

3.1 众所周知，在体系中必須加入稳定剂以去除亚硝酸，否則它将再氧化钪 (III)。streeton 和 jenkins[4]推荐用肼来作为硝酸鈾 (IV) 的稳定剂。但是，因沒有作进一步的实验，还不能設想肼也能稳定钪 (III)。鈾 (IV)-亚硝酸反应是較慢的，而钪(III)-亚硝酸反应几乎是瞬間的。如能找到比肼更便宜的物质，則可更省錢一些。

3.2 試驗了几种可能的氨基化合物。試驗时将亚硝酸加入到它們与鉄 (II) 的混合物中去。在这样的掩蔽試驗 (screening trial) 中，用鉄 (II) 作为钪 (III) 的代用品是适宜的。試驗結果如下：

氨基磺酸	}	稳定剂完全被消耗掉以前鉄 (II) 沒有被氧化
肼		

尿素	} 鉄 (11) 立即被氧化
甲酰胺	
乙酰胺	
甲胺	

換言之，氨基磺酸和肼的結果完全是在實驗誤差範圍內，而其餘的物質則效果不好。

3.3 由於我們希望避免把硫酸根引入體系，所以選擇的是肼而不是氨基磺酸。因氨基磺酸在水解和與亞硝酸反應時都產生硫酸根。當將肼引入到接觸器的水洗滌液時，在每一級中都發現有它存在。於是可以認定，在整個體系中都不存在亞硝酸。鈾 (IV) 料液中還加有某些肼。單獨的實驗指出，只攪拌 30 秒鐘，0.1M 肼即可從 30% TBP/稀釋劑中除去 99% 以上的亞硝酸〔4〕。

3.4 在沒有穩定劑存在時，亞硝酸的產生是自動催化的。肼能在極早階段就防止任何這樣的反應，並且肼的消耗是很少的。IC4 (表3) 實驗指出，需要的濃度也是十分低的。

3.5 在實驗的條件下，看來可以肯定，在混合澄清槽試驗中，亞硝酸的各種反應不起重要作用。

2. 鈾 (IV) - 鈾 (IV) 反應

3.6 這是我們所要研究的反應。Newton〔11〕研究過在高氯酸鹽水溶液中反應的動力學，發現鈾的還原速率正比於：

$$[U(IV)][Pu(IV)]/[H^+]^2$$

當鈾 (IV) 大大過量時，此反應是一級反應，我們可以應用半壽期的概念。在 20℃ 時，Newton 的結果為：

$$t_{1/2} = 3.2 \times 10^{-4} [H^+]^2 [U(IV)]^{-1} \text{ 分鐘}$$

* 原文誤為 $[U(IV)]$ ——譯者注

(浓度为克分子/升)。Newton 并进一步指出了硫酸根离子是此反应的强有力的催化剂，但氯离子没有什么影响。

3.7 Jenkins 和 Streeton[5]得到的结果是，在 $3M HNO_3$ ， $0.1M NH_2SO_3H$ 中，反应速率约为按Newton公式计算的10倍。然而他们自己认为，这可能是由于硫酸根的催化作用所致。

3.8 在混合澄清槽试验中，于水相的浓度下，Newton公式指出半寿期为几秒钟。如大部分钷在有机相，而在有机相又没有反应发生，则混合相体系中的半寿期可能大大增加。例如在 IC 3 (图17) 试验中，获得：

級 数	2	4	6	8	10
H^+ (克分子/升)	0.39	0.92	1.78	1.96	2.32
$U(IV)$ (克分子/升 $\times 10^2$)	0.45	1.42	1.84	1.84	1.84
$t_{1/2}$ (只是水相)	0.67	1.14	1.73	4.0	5.6 秒
$Pu(IV)$ 在水相中的份数	0.63	0.21	0.12	0.062	0.053
$t_{1/2}$ (混合相，如果在有机相没有反应)	1.06	5.5	14.5	64	107 秒

如此长的半寿期就暗示，在试验中还原是不完全的。

3.9 幸好，在 TBP 相也发生反应，当铀(IV)和钷(IV)的 TBP 溶液混合时（浓度在 10^{-2} — $10^{-1}M$ 范围内），在几秒钟内就发生了明显的颜色变化。

3.10 为了获得更加定量的资料，做了一次两份的直接实验。实验是在与接触器相类似的两相条件下进行的，只是铀(IV)的浓度低得多，以使反应缓慢下来（在水相中铀(IV)浓度为 $0.00030M$ ，在30% TBP相为 $0.00036M$ ，水相中 $2M HNO_3$ ）。在水相中，钷的初始浓度为 $0.000063M$ 。当等体积的

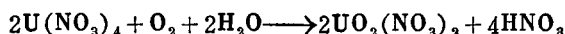
各相在 25.5℃ 攪拌 5 分鐘后，鈾的分配系数从純鈾(IV)的 7.8 下降为部分还原的鈾(III)-鈾(IV)混合物的 0.25。这相当于 81% 已經还原了，半寿期为 2.1 分鐘。在溶剂：水相 = 10:1 (体积比)的一次类似的实验中，得到的分配系数为 0.057，相当于 89% 已經还原了，半寿期为 1.5 分鐘。由此看来，在 TBP 相中的反应比在水相的快。

3.11 还需要沿着这些线进行更广泛的实验，特别是在另外的酸度下。但此时也可暂时得出结论，在混合澄清槽试验所使用的鈾(IV)浓度和酸度下，半反应期与 3.8 段的只是水相的数据相当。

3. 鈾(IV)的空气氧化

3.12 根据 Streeton 和 Jenkins[4]对含肼的鈾(IV)溶液的稳定性所进行的研究工作，我們可以假定，除鈾(IV)以外，其他试剂对鈾(IV)的氧化是可以忽略的。但是，在混合澄清槽试验中，当不存在肼时，也会有大量鈾的意外损失。因此这就需要研究在 TBP 相中空气氧化的可能性。以前 Slade[10]曾报道說，在 30% TBP/稀释剂中，经过一个诱导期后氧化作用的半寿期为 30 分鐘。但是，这显然是由于亚硝酸造成的，因为在有稳定剂存在时他的结果就显得不合适。

3.13 在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 与空气接触时，大力攪拌含有等体积的水和 TBP/稀释剂的两相体系所进行的初期实验的结果示于图 4。另一方面，在氮气气氛中，于 $0.1M \text{HNO}_3$ 下进行的实验经过三天也没有观察到发生反应。而且，当反应是在有限地供应空气的条件下完成时，氧化了的鈾(IV)的量与按下列反应化学计算的量是一致的：



3.14 反应不在水相发生，而发生在两相体系，这一现象

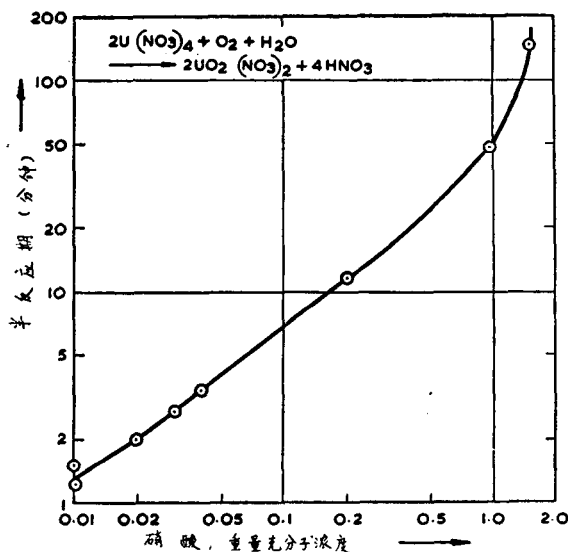


图 4 在等体积的两相体系中铀 (IV) 的空气氧化速率

很容易用在有机相发生了反应来解释。如果这样的解释是正确的, 那么在单独的有机相中, 反应速率必然比在相应的两相体系为快。在单独的 TBP 相中, 由实验中确实得到了此效应的一些证据。

3.15 然而, 不论是在两相体系或只在 TBP 相, 都没有可能获得重复的结果。例如, 在一等体积的两相体系中 (水相 $0.231 \pm 0.01 M HNO_3$, 未加入铀(VI)) (如图 4 所示), 其半寿期为 12 分钟。但在较后的试验中, 所得结果分别为 60, 30, 34 和 12 分钟。在两次铀 (IV) 以 $Cs_2U(NO_3)_6$ 形式加入的实验中, 得到的结果是, 到周末铀 (IV) 仅损失 10%。如果所有的反应都发生在有机相, 两次仅在 TBP 相的实验得出的半

寿期为6和9分钟,而在等体积的两相体系的相应的酸度下,半寿期分别为48和72分钟。(注意!在提到的酸度下,Streeton和Jenkins[4]已经指出,单独的水相在几星期内都是稳定的。)

3.16 看来没有辨明的催化剂可能有活性,(active)但是,铀以 $\text{Cs}_2\text{U}(\text{NO}_3)_6$ 形式加入时,活性便不存在。在汞阴极电解制备铀(IV)溶液时[4],这样的催化剂是可能产生的。然而,加入痕量的硝酸亚汞和硝酸汞并不影响反应速率。

3.17 在接触器中,由于空气氧化所造成的铀(IV)的损失可用这样的方法来避免,即在所有的各级中保持足够高的酸度。上述的结果指出,在 $0.5M\text{HNO}_3$ 以上,损失将是极少的。同时,在正式的工厂中,此损失较中间工厂要少得多,因为在工厂中溶液与空气很少完全接触。

4. 钍(III)的再氧化

3.18 在硝酸溶液中存在稳定剂时,关于钍(III)的氧化有一些间接的证明。当Best, Hesford和McKay[12]企图测量钍(III)在硝酸水溶液和100%TBP之间的分配系数时,硝酸浓度高于 $2.5M$ 时他们未能得到一致的结果。显然这是由于发生了很少的一点氧化作用,结果产生了可萃取性大得多的钍(IV)。再者,IC实试组TBP洗涤段的分配系数表明,在 $3.6M\text{HNO}_3$ (IC1)时,钍有相当大一部份被氧化了,但在小于 $2.5M\text{HNO}_3$ (IC2、3和4)时,氧化作用很小。Baxter和Naylor[7]的类似于我们的一体系的混合澄清槽结果也指出,高于 $3.0M\text{HNO}_3$ 时有一些氧化作用。

3.19 所以,看来在酸度超过 $2.5M$ 时,在接触器中,由于交替的还原和氧化作用,可能发生钍的某种再循环。有限的再循环是允许的,但很清楚,酸度不应该允许升得太高,