

铈(Ⅲ)的电解氧化调价

张清轩 李兆义 詹漪珠

田保生 何建玉

(原子能研究所)

在普雷克斯流程中通常采用亚硝酸钠或通入氮氧化物气体的方法进行1BP中铈(Ⅲ)的调价。这样的方法要消耗大量化学试剂。电解氧化技术的使用不仅可使设备紧凑,运行安全,稳定,而且可大大降低燃料处理和废物管理费用。

文献中有关铈、铀(Ⅳ)、钚(Ⅲ)和钚(Ⅳ)在硝酸介质中电解氧化的资料较少^[1-7]。我们在实验室条件下进行了硝酸铈、铀(Ⅳ)和钚(Ⅲ)的电解氧化研究,对使用电解还原反萃流程产生的1BP溶液中铈的氧化调价条件进行了探讨。

一、主要设备和分析方法

柱型电解槽 系有机玻璃制成,有效高度142毫米,内径19毫米;阳极区与阴极区之间以陶瓷隔膜(孔径4—5微米,孔隙度46%)隔开,阳极为直径0.5毫米镀铂钛丝套成的网,表征面积280平方厘米,阳极区容积约27毫升;阴极用直径0.5毫米铂丝绕成螺旋状,面积30平方厘米。

铈浓度的测定 在10%硫酸介质中以溴代丁二酰亚胺滴定,甲基红做指示剂。

铀(Ⅳ)的测定 在1.50—2.00克分子硝酸介质中在655毫微米波长处直接比色测定^[8]。

钚(Ⅵ)的测定 在1M HNO_3 介质中,以亚硝酸钠氧化三价钚为四价,后以TTA萃取法分析^[9],分析误差约3%。

钚(Ⅳ)的测定 以HDEHP萃取法分析^[10],对 $\text{Pu(Ⅳ)}/\text{Pu(Ⅲ)}$ 比值高的样品的分析,约有4%的负偏差。

二、实验结果与讨论

1. 铈(Ⅲ)、钚(Ⅳ)、铀(Ⅳ)和硝酸铈的稳态阳极极化曲线

使用213型铂电极为研究电极,得到了图1和图2的结果。比较图1曲线3、4和5可知,在硝酸介质中氧的析出电位较高氯酸介质中约低200毫伏。M·Krumpelt等^[11]的文章也指

1979年12月17日收到。

出过这种差别。曲线6和7分别为高氯酸介质和硝酸介质中铈(IV)阳极氧化的极化曲线。可见四价铈的阳极氧化具有很高的超电位,这反映了四价铈氧化到高价反应的不可逆特性。曲线1表明,在阳极上三价铈易于被氧化为四价,在约700毫伏*达到极限电流,表现了三价铈到四价氧化反应具有可逆电极反应的特征。曲线2为四价铈的阳极极化曲线(溶液中含有少量三价铈),表现了四价铈的氧化具有很高的超电位。D. Cohen^[7]也曾指出,在无氧析出的电位下,四价铈到六价的阳极氧化反应是不能进行的。在铂阳极上三价铈和四价铈阳极氧化反应超电位的差别对普雷克斯流程中铈的电解氧化调价条件的选择提供了方便。

→图1 铈(III)、铈(IV)、铈(V)和硝酸的稳态阳极极化曲线

- 1—— $0.045\text{MPu}^{3+}-1.65\text{MHNO}_3$;
2—— $0.045\text{MPu}^{4+}-1.65\text{MHNO}_3$;
3—— 2.00MHNO_3 ; 4—— 2MHClO_4 ;
5—— $2\text{MHClO}_4-3.4\times 10^{-5}\text{MHNO}_2$;
6—— $0.032\text{MU}^{4+}-2\text{MHClO}_4$;
7—— $0.086\text{MU}^{4+}-1\text{MHNO}_3$ 。

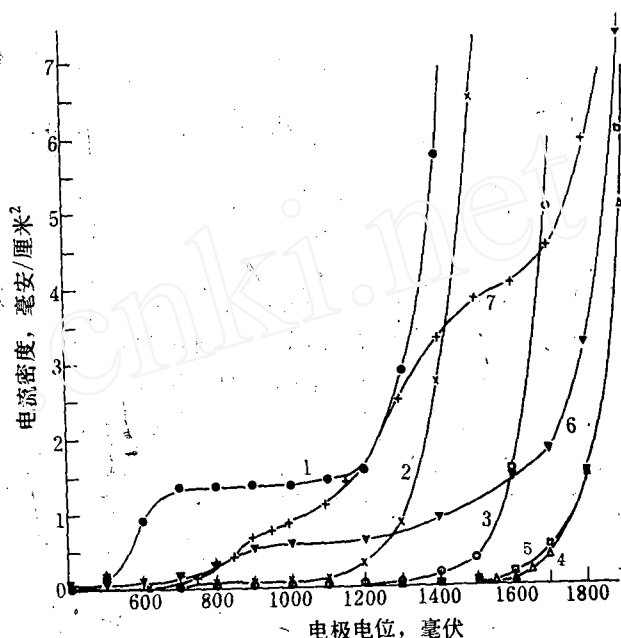
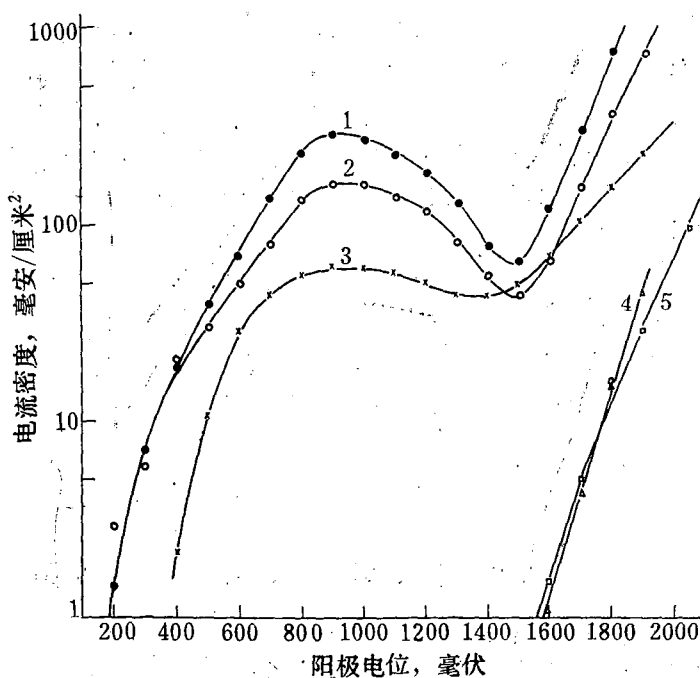


图2给出了硝酸介质中肼的阳极极化曲线。实验结果表明在硝酸介质中肼在铂阳极上易于被氧化。

对于普雷克斯过程中电解还原反萃流程产生的铈产品溶液(1BP)中三价铈的电解氧化调价而言,只有破坏了溶液中的肼和四价铈才有可能使铈稳定在易被TBP萃取的四价状态。电解氧化阳极电位的选择首先应考虑使肼和铈(IV)能

→图2 硝酸肼的阳极极化曲线

- 1—— $0.20\text{MN}_2\text{H}_5^+-1.50\text{MHNO}_3$;
2—— $0.10\text{MN}_2\text{H}_5^+-1.50\text{MHNO}_3$;
3—— $0.20\text{MN}_2\text{H}_5^+-1.50\text{MHNO}_3-0.23\text{MU}^{4+}$; 4—— 1.50MHNO_3 ;
5—— 2.00MHNO_3 。



* 除注明者外,本文均使用还原电位的符号,相对饱和甘汞电极。

以尽量高的速度被氧化而又不使四价铈进一步氧化到六价。比较图1和图2可知, 阳极电位可在800—1200毫伏范围内选择。

2. 在柱形电解槽中胂、铈(Ⅳ)和铈(Ⅲ)的电解氧化

众所周知, 电极反应可被看做一种特殊的非均相氧化还原反应。传质过程动力学对电极反应速度具有重要影响。当电解在恒定电位下在电极过程的极限电流区域内进行时, 反应速度可表示为:

$$\frac{dC}{dt} = -\varepsilon C \quad (1)$$

式中 C 为待电解离子在主体溶液中的浓度; ε 是由传质控制的电解速度常数, 它可以表示为

$$\varepsilon = m\Omega \quad (2)$$

式(2)中 m 是质量迁移参数, 它决定于反应物的扩散系数、溶液粘度和溶液与电极表面的相对运动速度。而 Ω 为特征电极几何系数(电极面积与电解液体积之比)由式(1)和(2)可见, 通过加大电解液流速和 Ω 值可实现快速的电解。我们的工作可能在的前提下尽量考虑了这些因素。

(1) 胂的电解氧化 胂在阳极上被氧化的反应为:

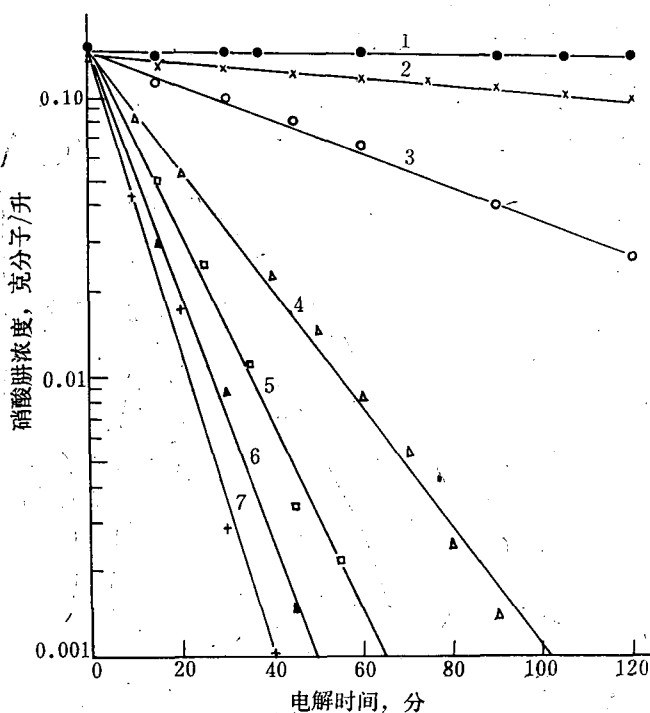
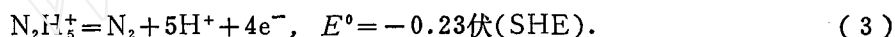


图3 硝酸胂的阳极氧化

料液: 1.50 M HNO_3 -0.15 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$; 流速: 曲线1至6为6毫升/分, 7为12毫升/分; 电解液体积52毫升; 阳极电位(毫伏): 1—300, 2—500, 3—600, 4—700, 5—800, 6—900, 7—900。

图3为硝酸胂在不同阳极电位下阳极氧化的实验结果。在半对数图上曲线近似为直线, 尤其在较低阳极电位下胂在镀铂钛阳极上的氧化为一级反应; 在较高阳极电位下, 曲线斜率有随电解时间而增大的趋势。在300—900毫伏范围内, 反应速度随阳极电位的增高而增大。在1.50 M HNO_3 介质中, 电解液体积为52毫升, 流速6毫升/分, 阳极电位900毫伏时, 电解60分钟可实现胂的定量氧化。比较图3的曲线6和7可见, 电解液流速对电解氧化速度有显著影响。

实验结果表明, 胂在硝酸介质中的阳极氧化具有很高的电流效率, 电流效率随阳极电位的提高而降低, 例如对900, 700, 和300毫伏阳极电位下胂的电解氧化, 电流效率分别为101%, 162%和210%。电流效率高于100%的原因有待进一步探讨。

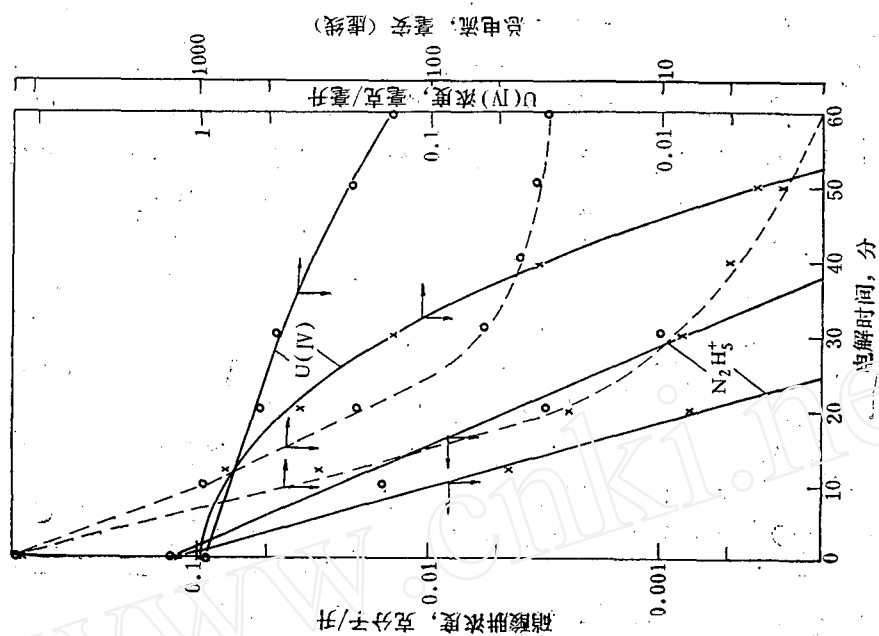


图5 特征几何系数对肼和铀 (IV) 电解氧化速度的影响
 电解液: 1.50 M HNO_3 -0.125 M N_2H_5^+ -0.95 毫克 U(IV)/毫升; 阳极
 电位 900 毫伏; 流速 10 毫升/分; O—— $\Omega=5.1$; X—— $\Omega=6.5$ 。

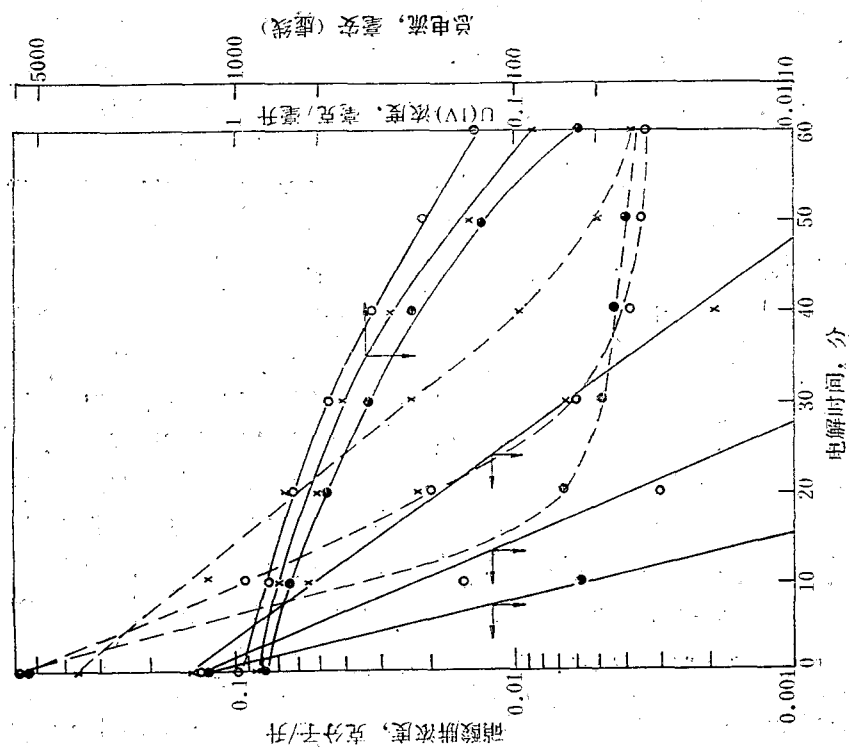
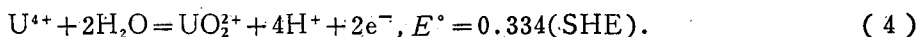


图4 铀 (IV) 的电解氧化
 阳极电位 900 毫伏; 电解液体积 55 毫升; 流速 10 毫升/分; ●——0.50 M
 HNO_3 ; O——1.5 M HNO_3 ; X——3.00 M HNO_3 。

(2) 四价铀的电解氧化 四价铀氧化为六价的反应为:



反应因牵涉到金属-氧键的形成而表现出不可逆特征。图4为存在硝酸胛情况下, 四价铀在不同浓度硝酸介质中电解氧化的实验结果。由图4可见, 胛的氧化速度随硝酸浓度的降低而增大; 当胛浓度较高时, 四价铀的氧化速度较低, 随体系中胛浓度的降低四价铀的氧化速度增大。

图5给出了特征几何系数(Ω)对胛和铀(IV)氧化速度的影响。由图5可见, 减小电解液体积从而使特征几何系数增大, 可显著提高电解反应速度。在 $\Omega=6.5$ 时, 硝酸胛可在30分钟内被定量氧化。继续电解至50分钟四价铀也基本上被完全氧化为六价。

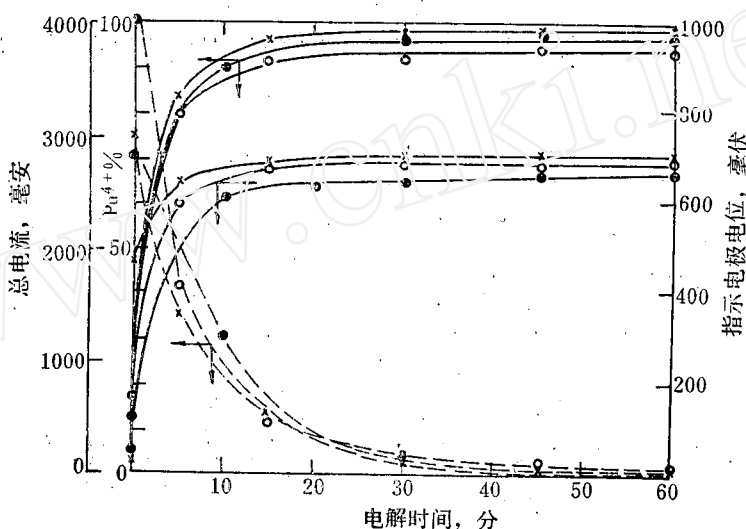


图6 人工合成1BP溶液中钚(Ⅲ)的阳极氧化

电解液: 1.71M HNO_3 - 0.011M Pu^{3+} - 0.0015M U^{4+} - $0.133\text{M N}_2\text{H}_5^+$; 体积43毫升; 流速20毫升/分; 阳极电位(毫伏): $\times$ —900, $\bullet$ —1100, $\circ$ —1300。

(3) 人工合成1BP溶液中铈的电解氧化调价 图6给出了人工合成的1BP溶液(四价铈含量小于5%)中铈(Ⅲ)电解氧化的实验结果。为了强化氧条化件, 在铈(Ⅲ)的电解氧化实验中使用了20毫升/分的液流速度。图中虚线表明了电解过程中总电流随时间的变化。图中还给出了电解液体系电位随电解时间的变化。实验结果表明, 在实验所选定的条件下, 电解60分钟, 铈(Ⅲ)的氧化基本完成(图6中结果对铈(Ⅳ)分析中方法的负偏差未做修正)。从图6中表明的电解液体系电位变化和计算可知, 在所用电解条件下, 电解进行至60分钟, 四价铈在电解液中的含量(三价铈的氧化率)不小于99.9%。另有实验结果表明, 在所用电解条件下, 料液中四价铈浓度从 0.0015M 提高到 0.0044M , 胛浓度从 0.133M 提高到 0.44M 而将铈(Ⅲ)浓度从 0.011M 提高到 0.044M 时, 对三价铈的氧化速度无显著影响。电解进行至90分钟时电解液中的六价铈含量不超过2%。

三、结 论

(1) 在铂阳极上阳极极化曲线表明, 在硝酸介质中氧的析出电位比高氯酸介质中约

低200毫伏；硝酸肼和三价铀易于被氧化，而四价铀和四价钚的阳极氧化需要很高的超电位。

(2) 在 $1.50M$ HNO_3 介质中，电解液体积 52 毫升，流速 6 毫升/分，在 900 毫伏下进行阳极氧化，60 分钟可实现肼的定量氧化。提高流速可使反应速度明显提高。在硝酸介质中硝酸肼的氧化速度随硝酸浓度的降低而显著增大。

(3) 在同样条件下四价钚的电解氧化较肼要困难。对 43 毫升的 $1.50M HNO_3-0.126M N_2H_5^+-0.95$ 毫克 $U(IV)$ /毫升的电解料液，流速 10 毫升/分，阳极电位 900 毫伏，电解 30 分钟，溶液中的硝酸肼被定量氧化，电解继续进行至 60 分钟，四价钚基本上完全氧化为六价状态。

(4) 对人工合成的 1BP 溶液 ($1.71M HNO_3-0.011M$, $Pu^{3+}-0.0015M$, $U^{4+}-0.133M N_2H_5^+$) 43 毫升，流速 20 毫升/分，在 900—1300 毫伏阳极电位下电解 60 分钟，三价铀基本上被完全氧化为四价。

致谢：本工作所用钛镀铂阳极由中国科学院福建物质结构所陈惠民等帮助镀制，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] H. Schmieder et al., KFK-2082 (1975).
- [2] H. Schmieder, Solvent Extraction, London, 1974, p.1997-2018.
- [3] 张清轩, 原子能参考资料, 14期, 1977.
- [4] Roy Kc, Anal. Chem., 28, 274(1956).
- [5] T. V. Healy et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 245 (1958).
- [6] C. Ferradine et al., CEA-791 (1958).
- [7] D. Cohen, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 207 (1961).
- [8] A. L. Slade, DP-554 (1961).
- [9] 张文青等, TTA 萃取法分析铀(IV)含量的程序, 原子能研究所内部资料 (1966).
- [10] 张清轩, 张如彦, 硝酸介质中铀(III)和铀(IV)的价态分析, 原子能研究所内部资料 (1967).
- [11] M. Krumpelt et al., ANL-7799, 48 (1971).

THE VALENCE ADJUSTMENT OF PLUTONIUM IN PUREX PROCESS BY ELECTROLYTIC OXIDATION

ZHANG QINGXUAN LI ZHAOYI ZHAN YIZHU
TIAN BAOSHENG HE JIANYU

ABSTRACT

The electrolytic oxidation of hydrazine, $U(IV)$ and $Pu(III)$ has been studied in HNO_3 medium using controlled potential technique. The anode is made of platinized tantanium. The results obtained indicate that the overpotential of oxygen evolution in nitric acid solution is lower by about 200 mV than that in perchloric acid solution. The hydrazine and $pu(III)$ are oxidized readily. Besides, the oxidation rate for hydrazine increases with flow velocity and decreases with increase in HNO_3 concentration apparently, whereas the oxidation of $Pu(IV)$ and $U(IV)$ requires a large overpotential. By the electrolysis of 43 ml of the synthetical "1BP" solution containing $0.011M$ $Pu(III)-0.0015M$ $U(IV)-0.133M$ $N_2H_5^+-1.71M$ HNO_3 at a potential of 900-1300 mV vs SCE for 60 minuts, the oxidation of hydrazine, $U(IV)$ and $Pu(III)$ in the solution is almost complete.