

甲醛光化还原硝酸铀酰 制取硝酸铀(IV)的研究

王同生 邱履福 张斯英

(天津大学化工系)

本文针对实际应用探讨了汞灯做光源、用甲醛光化还原硝酸铀酰制备硝酸铀(IV)的适宜工艺条件,提出了铀(IV)的生成速率方程式,并用试管实验和立升规模实验进行了初步验证。

关键词 光化还原, 硝酸铀酰, 汞灯, 甲醛, 速率方程。

一、前言

在核燃料后处理工艺中,电解法制取铀(IV)还原反萃钚,国外已有工厂应用^[1]。在处理加浓燃料时,存在着同位素稀释问题,但如从工艺流程的适当位置取出硝酸铀酰作为制取铀(IV)的原料,此缺点可被克服。

光化法制取硝酸铀(IV)早有研究和评论^[2-4]。我们曾研究了肼光化还原硝酸铀酰制取硝酸铀(IV),取得了较为满意的结果,但成品液中,铵离子浓度较高(0.15M左右)。本文进行甲醛光化还原硝酸铀酰的研究,是解决成品液中免除无机盐类的途径之一。

二、实验部分

实验装置 试管实验装置如图1所示。每根试管装料液50ml。立升规模放大实验装置如图2,装料液1000ml。

光源为玻璃壳高压汞灯,额定功率250W。其发射光谱和相对能量分布如图3所示。光源转速为1rpm。

试剂和料液 硝酸铀酰:后处理厂生产的二氧化铀经硝酸溶解、结晶、过滤、抽干,将晶体溶于一定量的水,测定铀酰离子浓度(约1.0M)和氢离子浓度。硝酸:二级试剂。甲醛:二级试剂,含甲醛36—38%,甲醇8—12%,稀释成3—4M,测定甲醛浓度。纯甲醛:试剂甲醛的聚合物经过滤、洗涤、干燥、酸化加热解聚、水吸收,制得纯甲醛稀溶液。上述溶液备配料液使用。氮气: $N_2 > 99.9\%$ 。

分析方法和仪器 用亚钛-氨基磺酸-钼酸铵容量法测定铀(VI)浓度;测定铀(IV)浓度时,省去亚钛还原步骤。亚硫酸钠加成、标准盐酸定pH₄值滴定法测定甲醛浓度;用阳离子

1982年11月22日收到,修改稿收到日期:1984年7月6日。

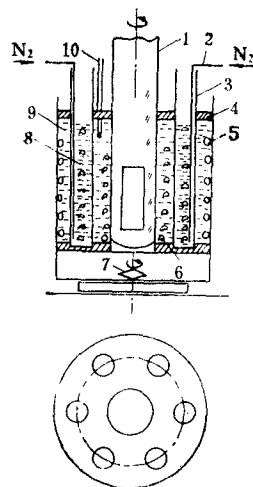


图1 试管实验装置示意图

1. 旋转汞灯;
2. 吹氮气管;
3. 玻璃试管 $\phi 24 \times 200 \times 1$;
4. 试管架;
5. 冷却水蛇管;
6. 间歇空气搅拌;
7. 电磁搅拌子;
8. 料液;
9. 蒸馏水浴;
10. 控温装置。

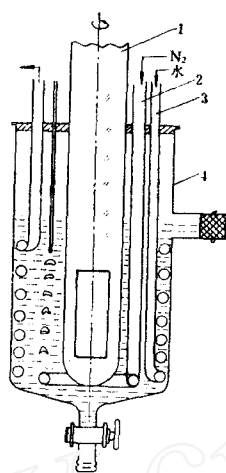


图2 立升规模反应器示意图

1. 旋转汞灯;
2. 吹氮搅拌器;
3. 冷却水蛇管;
4. 玻璃反应器。

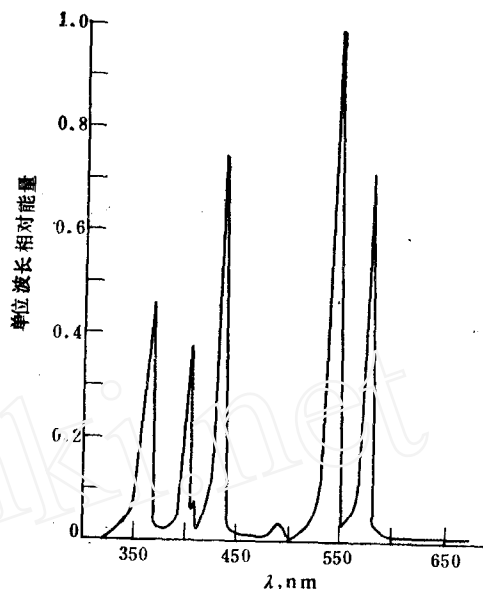


图3 玻璃壳汞灯发射光谱和能量分布

交换树脂分离铈酰离子和铈(IV)离子。EDTA-Ca络合铈酰离子和铈(IV)离子、定pH滴定法测定总氢离子浓度,指示仪表为pHS-2型酸度计^[5]。格林试剂定性检查亚硝酸根。实验中,用751型分光光度计测定料液中各组份对不同波长光的摩尔吸收系数,还测定和计算了光源对被照料液的比功率 E_0 。

三、实验结果和讨论

1. 适宜工艺参数的确定

在试管实验中,考查了硝酸铈酰、甲醛和硝酸等初始浓度对光化还原的影响,结果见图4-1、4-2、4-3,反应温度为40℃和28℃的实验结果如图4-4。

兼顾生成U(IV)浓度和还原率,由图4-1,图4-2,图4-3可看出,较好的工艺参数范围是: $[UO_2^{2+}]_0 = 0.10 - 0.13M$, $[HCHO]_0 = 0.15 - 0.20M$, $[HNO_3]_0 = 0.60 - 0.90M$ 。经验证和重复实验,证实了此工艺参数的可靠性。

2. 反应现象和亚硝酸对反应过程的影响

多次测定避光反应数据表明,无U(IV)生成, $[H^+]_{总}$ 和 $[HCHO]$ 亦无显著变化。用自行纯化的甲醛做还原剂时,光化还原实验表明,甲醛存在无效消耗,反应4小时甲醛消耗量与

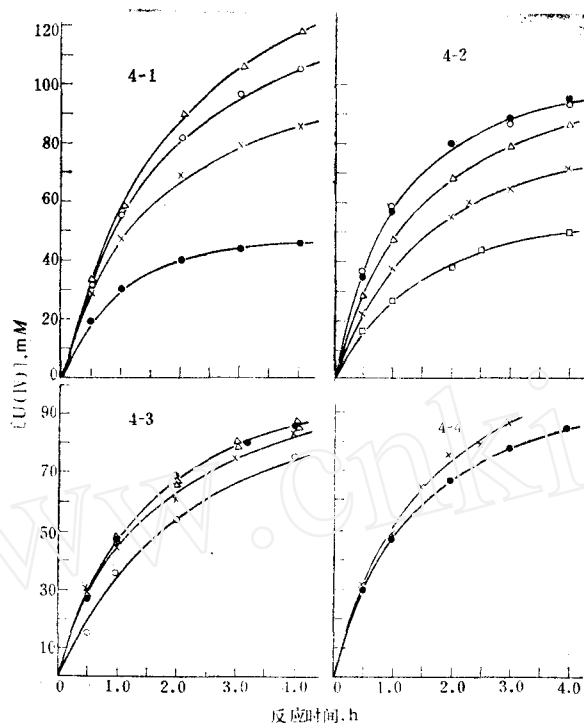


图4-1 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 初始浓度对 U(IV) 生成量的影响

固定条件: $[\text{HNO}_3]_0$ 1.00M; $[\text{HCHO}]_0$ 0.200M; $40 \pm 1^\circ\text{C}$; E_0 0.366 W/ml。
 $[\text{UO}_2^{2+}]_0$: ●—0.049M; ×—0.099M; ○—0.130M; △—0.148M。

图4-2 HCHO 初始浓度对 U(IV) 生成量的影响

固定条件: $[\text{UO}_2^{2+}]_0$ 0.099M; 余同图4-1。 $[\text{HCHO}]_0$:
 □—0.049M; ×—0.100M; △—0.200M; ●—0.401M; ○—0.600M。

图4-3 HNO_3 初始浓度对 U(IV) 生成量的影响

固定条件: $[\text{HCHO}]_0$ 0.151M; 余同图4-2。 $[\text{HNO}_3]_0$: ○—0.199M; ×—0.600M; △—0.892M; ●—1.006M。

图4-4 40°C 和 28°C 反应结果比较

固定条件: $[\text{HNO}_3]_0$ 0.892M; 余同图4-3。反应温度:
 ●— $40 \pm 1^\circ\text{C}$; ×— $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

U(IV) 生成量的摩尔比 ≈ 1.2 ; 用试剂甲醛和用纯甲醛加甲醇 (摩尔比 4:1) 做还原剂的实验, 结果基本一致。试剂甲醛耗量与 U(IV) 生成量的摩尔比 ≈ 1.0 。这是因为甲醇也参与了还原作用, 但还原能力比甲醛差。用格林试剂检查反应体系中的亚硝酸根, 发现: (1) 料液在光照之前, 如果格林试剂出现微红, 光照实验中红色将不断加深, 表明亚硝酸根不断增加, 且无 U(IV) 生成, 而甲醛仍在消耗, 可称为不正常反应。实验表明, 温度增高和拖长配料至光照的时间等因素助长这种情况的发生。(2) 光化还原反应正常进行的情况下, U(IV) 不断增加, 且无亚硝酸根出现, 甲醛的消耗也是正常的。(3) 反应正常进行 1 小时左右, 短时间中断光照, 将出现亚硝酸根, 继续光照, 亚硝酸根迅速增加, 已生成的 U(IV) 迅速减少, 直至全部消逝, 但甲醛仍在继续消耗, 反应由正常转入不正常情况。(4) 实验表明,

放置成品液, 当 $[\text{HNO}_3]_0$ 较高时, 亚硝酸的氧化作用是主要的, $\text{U}(\text{N})$ 减少的速度较快, 并有气体生成, 初步检验可能是 NO 等; $[\text{HNO}_3]_0$ 较低时, 空气氧化 $\text{U}(\text{N})$ 是主要的, 敞口放置成品液, 首先表层变黄, 且黄色液层不断向下伸展。为提高 $\text{U}(\text{N})$ 放置时的稳定性, 在光化还原完成后, 停止光照之前, 可加入胂, 使浓度为 0.03M 左右, $\text{U}(\text{N})$ 的稳定性可与胂光化还原成品液相近, 但不能光照前加胂, 否则将显著降低 $\text{U}(\text{N})$ 生成速率。

3. $\text{U}(\text{N})$ 生成速率方程

根据实验现象和对本过程的理论分析, 推导了 $\text{U}(\text{N})$ 生成速率方程的函数结构^[6]。由试管实验数据确定了有关常数, 最后整理为下列形式

$$\left(\frac{d[\text{U}(\text{N})]}{dt}\right)_t = E_0 \frac{\varepsilon_s^* [\text{U}(\text{N})]_t}{\varepsilon_s^* [\text{U}(\text{N})]_t + \varepsilon_s^* [\text{U}(\text{N})]_t} \cdot \{1 - \exp(-(\varepsilon_s^* [\text{U}(\text{N})]_t + \varepsilon_s^* [\text{U}(\text{N})]_t)l) \cdot \frac{[\text{HCHO}]_t}{0.185 + 2.28[\text{HCHO}]_t} - \Delta_T \quad (1)$$

$$\Delta_{40^\circ\text{C}} = E_0 \cdot [\text{HNO}_3]_0^{0.5} [\text{U}(\text{N})]_t \cdot \frac{0.95 - [\text{U}(\text{N})]_t / [\text{U}(\text{N})]_0}{0.457 + 0.465 [\text{U}(\text{N})]_t / [\text{U}(\text{N})]_0} \quad (2)$$

$$\Delta_{28^\circ\text{C}} = E_0 [\text{HNO}_3]_0^{0.5} [\text{U}(\text{N})]_t \cdot \frac{0.815 - [\text{U}(\text{N})]_t / [\text{U}(\text{N})]_0}{0.494 + 0.852 [\text{U}(\text{N})]_t / [\text{U}(\text{N})]_0} \quad (3)$$

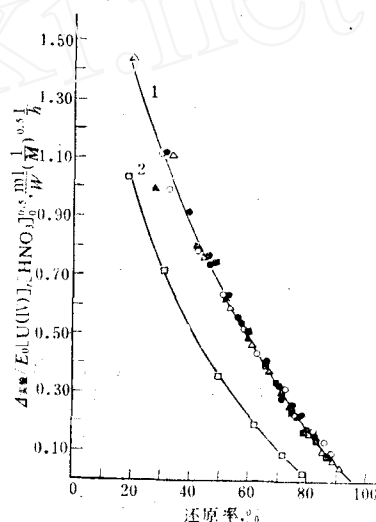


图5 修正值 Δ_T 关联曲线

式中, $\left(\frac{d[\text{U}(\text{N})]}{dt}\right)_t$ 为 t 时刻的 $\text{U}(\text{N})$ 生成速

率, M/h ; E_0 为被照溶液的比功率, W/ml 或 kW/l ; $[\text{U}(\text{N})]_t$, $[\text{U}(\text{N})]_0$, $[\text{HCHO}]_t$ 分别为 t 时刻 $\text{U}(\text{N})$, $\text{U}(\text{N})$, HCHO 的浓度, M ; l 为被照液层平均厚度, cm ; ε_s^* , ε_s^* 分别为 $\text{U}(\text{N})$, $\text{U}(\text{N})$ 组分与光源和被照体系相适应的有效摩尔吸收系数, $1/\text{M} \cdot \text{cm}$ 。根据光源发射光谱及其相对能量分布和本体系的 $\text{U}(\text{N})$, $\text{U}(\text{N})$

的摩尔吸收系数 (测定), 经计算得到 $\varepsilon_s^* = 10.2$, $\varepsilon_s^* = 11.9$; $\Delta_{40^\circ\text{C}}$, $\Delta_{28^\circ\text{C}}$ 为相应反应温度时的修正值, M/h ; 当 $[\text{HNO}_3]_0$ 和 E_0 一定时, Δ_T 值随还原率变化而变化。图 5 示出了修正值的关联曲线。

图中曲线 1 可拟合为式 (2), 最大相对误差 $< \pm 10\%$ 。曲线 1 集中代表了适宜条件附近实验点的修正值。曲线 2 可拟合为 (3) 式。

曲线符号	$[\text{UO}_2^{2+}]_0$ M	$[\text{HNO}_3]_0$ M	$[\text{HCHO}]_0$ M	E_0 W/ml	反应温度 $^\circ\text{C}$
●	0.101	0.892	0.152	0.366	40
○	0.099	0.898	0.152	0.354	40
△	0.098	0.900	0.200	0.354	40
▲	0.099	0.892	0.249	0.354	40
■	0.130	0.795	0.152	0.366	40
□	0.079	0.697	0.152	0.348	40
2	0.102	0.898	0.150	0.366	28

表1 $\left(\frac{d[U(Y)]}{dt}\right)$ 的计算值(C)与实验值(E)的比较

实 验 条 件	$[UO_2^{2+}]_0, M$	0.101			0.099			0.098		
	$[HNO_3]_0, M$	0.892			0.898			0.900		
	$[HCHO]_0, M$	0.152			0.152			0.200		
	反应温度, $^{\circ}C$	40			40			40		
	$E_0, W/ml$	0.366			0.354			0.354		
	料液体积, ml	50			50			50		
反 应 时 间, h		$C,$ $\frac{mM}{h}$	$E,$ $\frac{mM}{h}$	误差, %	$C,$ $\frac{mM}{h}$	$E,$ $\frac{mM}{h}$	误差, %	$C,$ $\frac{mM}{h}$	$E,$ $\frac{mM}{h}$	误差, %
0.50		45.3	43.4	4.4	42.6	42.6	0.0	45.7	46.3	-1.3
1.00		28.6	27.8	2.9	26.1	26.1	0.0	28.1	28.4	-1.1
1.50		20.0	19.3	3.6	17.6	17.8	1.1	19.2	19.3	-0.5
2.00		14.4	14.2	1.4	12.7	12.8	-0.8	14.0	13.8	1.5
2.50		10.7	10.9	-1.8	9.6	9.8	-2.1	11.0	10.4	5.8
3.00		8.4	8.6	-2.3	7.5	7.9	-5.3	8.5	8.1	4.9
3.50		6.8	7.0	-2.9				6.9	6.5	6.1
4.00		5.7	5.8	-1.7				5.8	5.4	7.4
实 验 条 件	$[UO_2^{2+}]_0, M$	0.099			0.130			0.079		
	$[HNO_3]_0, M$	0.892			0.795			0.697		
	$[HCHO]_0, M$	0.249			0.152			0.152		
	反应温度, $^{\circ}C$	40			40			40		
	$E_0, W/ml$	0.354			0.366			0.348		
	料液体积, ml	50			50			50		
反 应 时 间, h		$C,$ $\frac{mM}{h}$	$E,$ $\frac{mM}{h}$	误差, %	$C,$ $\frac{mM}{h}$	$E,$ $\frac{mM}{h}$	误差, %	$C,$ $\frac{mM}{h}$	$E,$ $\frac{mM}{h}$	误差, %
0.50		49.4	48.9	4.9	49.8	51.6	-3.5	38.4	35.6	7.9
1.00		29.6	29.6	0.0	32.9	32.9	0.0	23.3	22.8	2.2
1.50		19.8	19.8	0.0	23.2	22.8	1.8	15.9	15.8	0.6
2.00		14.1	14.2	-0.7	17.2	16.7	3.0	11.3	11.6	-2.6
2.50		10.6	10.7	-0.9	12.9	12.7	1.6	8.5	8.9	-4.5
3.00		8.1	8.3	-2.4	10.1	10.1	0.0	6.6	7.0	-5.7
3.50		6.6	6.6	0.0	7.9	8.1	-2.5	5.5	5.7	-3.5
4.00		5.4	5.4	0.0	6.5	6.7	-3.0	4.5	4.7	-4.2

运用方程(1)和(2)处理试管实验数据,并与实验结果比较,列于表1。表中 $U(N)$ 生成速率的实验值是将 $[U(N)]_t \sim t$ 实验曲线拟合为 $t/(a+bt)$ 型表达式,再对 t 求导得到的。拟合最大相对误差 $< \pm 2\%$ 。由表1数据可看出, $U(N)$ 生成速率的计算值(C)与实验值(E)吻合得较好,表明速率方程(1)在其适用范围内是正确的。

4. 初步放大实验结果

用速率方程处理立升规模的初步放大实验结果见表2。由表2可见, $U(N)$ 生成速率的计算值(C)和实验值(E)符合程度是令人满意的。

表2 初步放大实验结果

实验条件	$[UO_2^{2+}]_0, M$	0.102			0.106		
	$[HNO_3]_0, M$	0.890			0.900		
	$[HCHO]_0, M$	0.152			0.152		
	反应温度, $^{\circ}C$	40			28		
	$E_0, W/ml$	0.217			0.224		
	料液体积, ml	1000			1000		
	液层厚 l, cm	3.2			3.2		
反应时间, h		$C,$ mM/h	$E,$ mM/h	误差, %	$C,$ mM/h	$E,$ mM/h	误差, %
0.50		37.0	36.0	2.8	39.1	39.5	-1.0
1.00		24.9	25.0	-0.4	26.9	28.1	-4.3
1.50		18.1	18.1	0.0	19.7	20.9	-5.7
2.00		13.6	14.4	-5.6	15.4	16.2	-4.9
2.50		10.8	11.5	-6.1	12.7	13.0	-2.3
3.00		8.6	9.3	-7.5	10.9	10.6	2.8
3.50		7.0	7.8	-10.3	9.6	8.8	9.1
4.00		6.0	6.6	-9.1	8.7	7.4	17.6

四、结 论

1. 玻璃壳高压汞灯为光源,用甲醛光化还原 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液制取硝酸铀(N)的适宜工艺条件为: $[UO_2(NO_3)_2]_0$ 0.1M左右; $[HNO_3]_0$ 0.7—0.9M; $[HCHO]_0$ 0.15—0.2M, 28 $^{\circ}C$ 的反应结果优于40 $^{\circ}C$ 的反应结果。

立升规模的初步放大实验: $[UO_2^{2+}]_0$ 0.1M, $[HNO_3]_0$ 0.89M, $[HCHO]_0$ 0.15M。料液1.0l。汞灯浸入料液,对料液的比功率 E_0 0.217—0.224W/ml,光程 l 3.2cm,反应时间3h,成品液中 $[U(N)]$ 15.9g/l,还原率67% (反应温度40 $\pm$ 1 $^{\circ}C$); $[U(N)]$ 18.0g/l,还原率76% (反应温度28 $\pm$ 1 $^{\circ}C$);剩余 $[HCHO]$ 0.07M左右。

成品液加肼可提高U(IV)稳定性。反应过程中,能否检出亚硝酸根,是反应正常与否的标志。

2. 提出并验证了本体系中, $\varepsilon^*[U(V)] \cdot I$ 及 $\varepsilon^*[U(VI)] \cdot I$ 均 ≤ 3.0 时, U(IV) 生成速率方程。

3. 用速率方程处理立升规模放大实验数据,除个别数据外,计算结果与实验结果吻合程度令人满意,可期望指导进一步的放大实验。

左勇权、黄良新、张静、杨玉波、熊立创等同志参加了部份实验工作,表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 杜连荣等,原子能参考资料, 15, 20 (1979).
- [2] Carroll, J. L. et al., HW-70543 UC-4, 1961.
- [3] Goldstein, M. et al., BNL-22443, 1976.
- [4] 鲍林, P. J. 等, 铜系元素氧化还原热力学, 原子能出版社, 北京, 1980年, 第71页。
- [5] 铀矿冶分析基础知识编写组, 铀矿冶分析基础知识, 原子能出版社, 北京, 1980年, 第317页。
- [6] 邱履福等, 甲酸光化还原 $UO_2(NO_3)_2$ 过氧速率方程初探, 未发表, 1982年。

STUDIES ON THE PHOTOCHEMICAL REDUCTION OF URANYL NITRATE TO PRODUCE URANIUM(IV) NITRATE BY FORMALDEHYDE

WANG TONGSHENG QIU LUFU ZHANG SIYING

(Chemical Engineering Department, Tianjin University)

ABSTRACT

With mercury lamp as light source the conditions of photochemical reduction of uranyl nitrate to produce uranium (IV) nitrate by formaldehyde are investigated for practical purposes. The rate equation of uranium (IV) formation is proposed and is proved experimentally both on test tube scale and on liter scale.

Key words Photochemical Reduction, Uranyl nitrate, Mercury lamp, Formaldehyde, Rate equation.