

硝酸铀酰光化还原的研究

陆志仁 陈兴华 袁顺庆 李善姬 郑成法

(复旦大学)

本文的目的是探讨光化还原制备硝酸铀(IV)。研制了一个与硝酸铀酰的吸收光谱匹配较好的金属卤化物灯——镓灯作为激发光源,在不另加滤光器的条件下,对几种还原剂的还原能力作了比较,并对乙醇作还原剂时,硝酸浓度、乙醇浓度、初始铀酰离子浓度以及温度等因素对光化还原铀(VI)到铀(IV)的还原率的影响进行了研究。

(关键词: 光化还原、硝酸铀酰、镓灯、乙醇)

一、引言

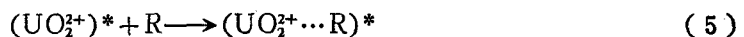
由于 Purex 流程中 Pu(V) 的还原剂氨基磺酸亚铁存在着严重缺点,即会增加最终的放射性废物和容易腐蚀设备,人们理所当然地想到将流程溶液中的铀(VI)还原为铀(IV)以代替氨基磺酸亚铁的可能性。在还原铀(VI)到铀(IV)的各种方法中,光化还原法具有反应系统简便、易于控制、易于维修及所用的还原剂无残渣等独特的优点。近年来,电光源和激光技术的发展,又为光化还原法制备硝酸铀(IV)提供了条件。因而,光化还原法制备硝酸铀(IV)十分引人注目^[1-8]。Depoorter^[3]曾设想用合适的激光进行光化还原铀(VI)或直接还原钚(IV),但因目前激光器的能量转换效率很低,而且在近紫外区没有合适的大功率激光器,从而使得激光光化还原制备铀(IV)的实际应用在目前几乎不可能。Wilson^[1]和 Depoorter 等^[6]也曾在有机相中用 TBP 直接光化还原铀(VI),因有机相成份复杂,杂质太多,容易引起其他光化反应,故效率不高。总之,虽然有不少人对光化还原法制备硝酸铀(IV)进行了广泛研究,但至今仍未找到满意的方法,也极少见到有关数据的报道。

通常认为,铀酰离子的光化还原有如下过程:

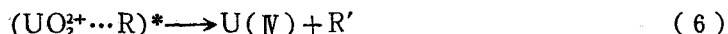


式中 $(\text{UO}_2^{2+})^*$ 为吸收一个光子后处于激发态的铀酰离子, R 为一种还原剂。

最近几年,不少作者^[9-11]已从理论上和实验上证明,还存在着另一种铀酰离子的光化还原过程:



1981年11月22日收到。



式中 $(\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{R})^*$ 是激发态铀酰离子 $(\text{UO}_2^{2+})^*$ 与还原剂 R 生成的一种激发态络合物 (exciplex), 它能直接分解成 U(IV) 和产物 R'。

在硝酸溶液中, 由于 NO_3^- 光化还原产生的 NO_2^- 能重新使铀(IV)氧化, 所以一般需用滤光器以消除激发光源中波长短于 350nm 的紫外光^[12], 或加入一种铀(IV)的稳定剂。在本实验中, 因镓灯光谱中几乎不存在波长短于 350nm 的光, 所以没有采用任何滤光器或稳定剂。

二、实验部分

1. 试剂、仪器及设备

硝酸铀酰、硝酸 (分析纯)。还原剂: 乙醇 (含量95%), 肼 (含量>85%), 甲酸 (含量80%), 甲醇 (含量99.5%), 异丙醇, 甲醛 (固体粉末, 含量80—90%)。除异丙醇为化学纯外其余均为分析纯。甲醛在使用前先溶于水, 然后回流20分钟以上, 最后在亚硫酸钠溶液中用盐酸滴定, 分析其浓度。

镓灯: 充汞的镓卤化物灯由复旦大学电光源研究所试制, 功率约 300 瓦。旋转式光化反应装置: 在灯的周围放置 8 个石英杯反应器, 反应器每分钟绕灯旋转约 12 次 (图 1)。聚焦式光化反应装置 (图 2)。751 型分光光度计。

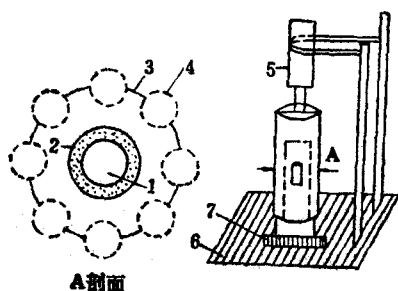


图1 旋转式光化反应装置

1 镓灯; 2 水冷夹套; 3 屏蔽罩; 4 石英杯反应器; 5 减速马达; 6 铁架; 7 灯座。

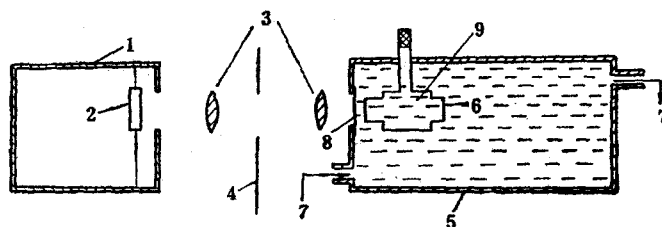


图2 聚焦式光化反应装置

1 灯屏蔽罩; 2 灯; 3 凸透镜; 4 准直板; 5 恒温水箱; 6 石英窗片反应器; 7 水进出口; 8 石英窗片; 9 硝酸铀酰溶液。

2. 实验方法

(1) 分析和测试方法 铀(VI)的分析采用亚钛还原重铬酸钾滴定法; 铀(IV)的分析采用直接分光光度法或重铬酸钾滴定法。镓灯光谱及硝酸铀酰和硝酸铀(IV)的吸收光谱分别在44 W型光栅单色仪和 751 型分光光度计上测得 (图 3)。图 3 表明, 硝酸铀酰的吸收光谱与镓灯的光谱在近紫外和可见光区匹配得较好。

(2) **实验步骤** 在旋转式光化反应装置上进行各种因素对光化还原铀(VI)的还原率影响的试验。这些因素包括不同种类的还原剂, 以及乙醇作还原剂时硝酸浓度、乙醇浓度和初始

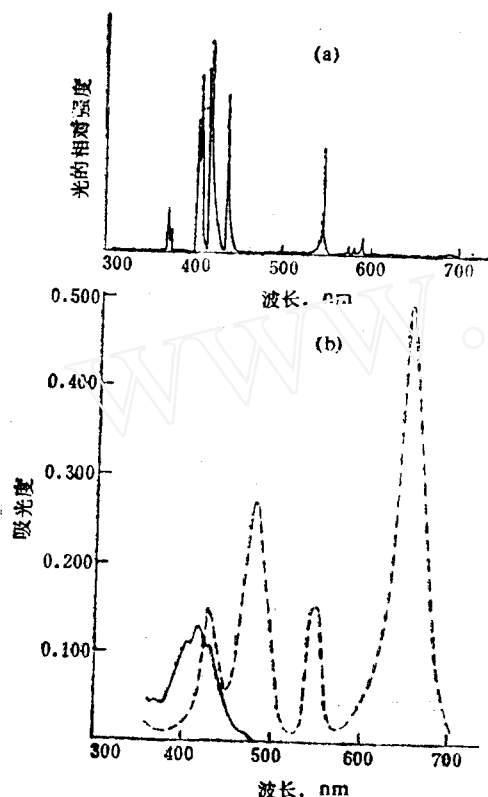


图3 铈灯光谱与硝酸铈酰及硝酸铀(IV)的吸收光谱的比较

(a) 铈灯光谱; (b) 硝酸铈酰及硝酸铀(IV)的吸收光谱。

$[U(IV)] = [U(VI)] = 0.0125M$;

$[HNO_3] = 1.0M$; $[N_2H_4] = 0.2M$ 。

— $U(VI)$; --- $U(IV)$ 。

是甲醛, 甲醇和甲酸, 而还原速率最慢的是肼, 但肼能在较长的光照时间内保持较大的还原速率。对于甲醇和甲酸, 虽然初始还原速率比肼大, 但最后的还原率并不大(甲醇), 或反而减少至零(甲酸)。根据还原速率、还原剂对铀(IV)的保护能力、价格、毒性等诸因素, 可以认为, 乙醇是一种比较满意的还原剂。

2. 硝酸浓度对铀(VI)光化还原率的影响

乙醇作还原剂时, 硝酸浓度对铀(VI)光化还原率的影响见图5。图5表明, 在低酸度($<0.8M$)下, 铀(VI)的还原率随着硝酸浓度的增加而较快地增加。但当硝酸浓度大于 $1.4M$ 后, 因铀(IV)的氧化速率明显增加, 还原率急剧下降。出现这种还原率骤然下降的现象主要可能是与硝酸和乙醇之间的反应有关。它不仅降低了硝酸的有效浓度, 且更严重的是生成了像氮的氧化物这样的反应产物, 加速了铀(IV)重新氧化到铀(VI)。在图4中用甲酸光化还原铀(VI)中出现的还原率骤然下降的现象, 同样可能是与甲酸和硝酸之间的反应有关。当然, 在硝酸浓度较低时, 由于硝酸与乙醇之间反应不明显, 增加酸度弥补了铈酰离子光化

铀(VI)浓度等。具体步骤是: 取5.00毫升按确定条件配制好的硝酸铈酰溶液于石英杯中, 用木塞密闭。为使石英杯反应器在光化反应过程中温度基本不变, 在开启灯源后石英杯在避光条件下旋转20分钟, 使反应器中温度达到平衡。在光照一定时间后, 开塞取样, 在751型分光光度计的480nm处测定溶液中铀(IV)浓度。在光照结束后, 样品液中铀(IV)浓度也可用重铬酸钾滴定。

在聚焦式光化反应装置上进行温度对铀(VI)的光化还原率影响的试验。光照样品30.00毫升。温度由超级恒温器输出的水来控制。

三、结果与讨论

1. 不同还原剂对铀(VI)光化还原率的影响

采用不同种类的还原剂对铀(VI)光化还原率的影响见图4。使用的还原剂有异丙醇、乙醇、甲醛、甲醇、甲酸和肼。结果表明, 在同样条件下, 还原铀(VI)速率最快的是异丙醇和乙醇, 光照20分钟, $0.06M$ 的铀(VI)还原率即可达90%左右。以乙醇为例, 根据初始还原速率估计, 用300W的铈灯, 实验室规模一天制备约2—3公斤的铀(IV)是有可能的。其次

还原过程中 H^+ 的消耗。所以, 有利于提高铀(VI)的还原率。在本实验条件下, 为了获得较高的还原速率和还原率, 维持硝酸浓度在 $0.8-1.4M$ 之间是比较合适的, 而 Purex 流程中铀-钼分离的料液的硝酸浓度恰好也大致在这个酸度范围内。

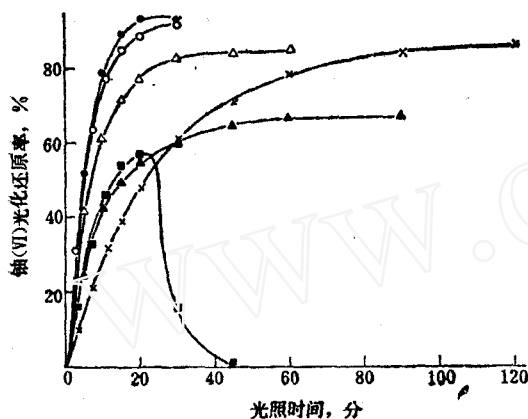


图4 不同还原剂对铀(VI)光化还原率的影响
还原剂浓度: 除 $[N_2H_4]=0.6M$ 外其余均为 $0.9M$;
 $[U(VI)]_0=0.06M$; $[HNO_3]_0=0.95M$; 反应温度:
 $45\pm 1^\circ C$ 。
●——异丙醇; ○——乙醇; △——甲醛; ■——甲酸;
▲——甲醇; ×——肼。

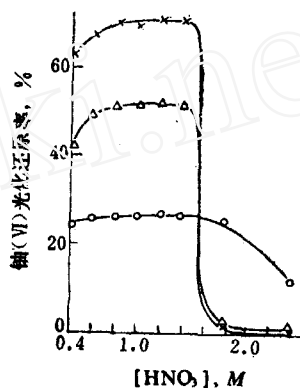


图5 硝酸浓度对铀(VI)光化还原率的影响
还原剂: 乙醇; $[U(VI)]_0=0.06M$;
 $[C_2H_5OH]_0/[U(VI)]_0=10$; 反应温度:
 $45\pm 1^\circ C$ 。○——光照3分钟;
△——光照7分钟; ×——光照12分钟。

3. 乙醇浓度对铀(VI)光化还原率的影响

乙醇浓度 (以 $r=[C_2H_5OH]/[U(VI)]$ 表示) 对铀(VI)光化还原率的影响见图6。图6表明, 当 r 值较小时, 铀(VI)还原率随 r 值的增加比较显著。但当 $r>15$ 时, 铀(VI)的还原率几乎不再增加。这是因为当还原剂乙醇浓度很大时, 从活化的铀酰离子的光化还原反应 $[(UO_2^{2+})^* + R \rightarrow U(V) + \text{产物}]$ 可以看出, 该反应的速率已主要取决于 $(UO_2^{2+})^*$ 的浓度, 而与乙醇浓度几乎无关。但是, 图6也表明, r 值比较小时, 也具有相当可观的铀(VI)还原率。因而, 只要适当延长光照时间, 同样可以得到满意的还原率。表1列出了不同 r 值时光照2.5小时得到的铀(VI)还原率。它说明, r 值小至1.2时, 即使初始铀(VI)浓度达到 $0.48M$, 光照2.5小时后, 还原率仍可达到81%。这对较大规模光化还原法生产铀(V)是有利的。

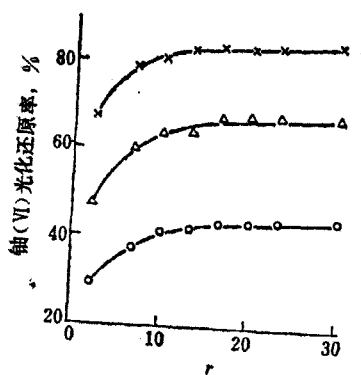


图6 乙醇浓度对铀(VI)光化还原率的影响
 $[U(VI)]_0=0.06M$; $[HNO_3]_0=1.1M$;
反应温度: $45\pm 1^\circ C$ 。○——光照5分钟;
△——光照10分钟; ×——光照25分钟。

4. 初始铀(VI)浓度对光化还原生成的铀(V)浓度(或还原率)的影响

在相同的 r 值下, 初始铀(VI)浓度对光化还原生成

表1 不同 r 值和初始铀(VI)浓度时铀(VI)的还原率
光照时间: 2.5小时; 反应温度: $45 \pm 1^\circ\text{C}$; 初始硝酸浓度: $1.0M$ 。

r	6	2.4	1.2
初始铀(VI)浓度, M	0.10	0.25	0.49
还原率, %	~100	90	81

的铀(IV)浓度(或还原率)的影响见图7。图7表明, 光化还原得到的铀(IV)浓度, 开始随铀(VI)浓度的增加而较快地增加, 但当初始铀(VI)浓度增加到约 $0.2M$ 以后, 生成的铀(IV)浓度反而稍有下降。用激发态铀酰离子的自猝灭可以解释这一现象。 $(UO_2^{2+})^*$ 除了与还原剂R作用而引起化学猝灭和物理猝灭外, 还可以与基态的 UO_2^{2+} 作用引起自猝灭, 即 $(UO_2^{2+})^* + UO_2^{2+} \rightarrow 2UO_2^{2+}$ 。当初始铀(VI)浓度很大时, 这种自猝灭的可能性显著增加, 使生成的铀(IV)浓度反而有所减少。但是图7也表明, 当初始铀(VI)浓度大于 $0.2M$ 时, 随着铀(VI)浓度的增加, 生成的铀(IV)浓度减少并不严重。

5. 温度对铀(VI)光化还原率的影响

乙醇作还原剂时, 不同温度下铀(VI)光化还原率见图8。图8表明, 温度对铀(VI)光化还原率的影响是严重的。提高反应温度, 明显地减少铀(VI)的还原率。当反应温度为 $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 时, 光照60分钟后铀(VI)的还原率甚至减少到零。产生这种现象的原因是, 提高反应温度, 不但增加了乙醇与硝酸之间的反应速率, 而且加快了铀(IV)的重新氧化^[13]。因此, 铀酰离子的光化还原反应温度不宜高, 室温已足够了。同时不难看出, 如果能降低本实验中所采用的温度($<45^\circ\text{C}$), 那末, 乙醇还原铀(VI)时, 还原率还能进一步提高, 合适的硝酸浓度范围也会相应增大。

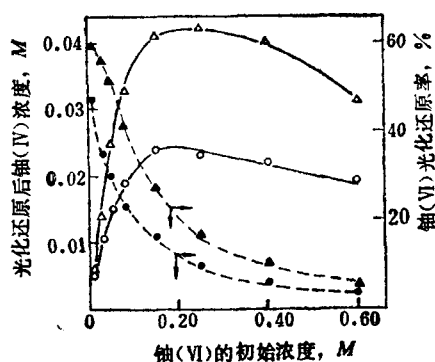


图7 初始铀(VI)浓度对生成的铀(IV)浓度和铀(VI)光化还原率的影响

还原剂: 乙醇; $r=10$; $[HNO_3]_0=1.0M$;
温度: $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 。○, ●——光照3分钟;
△, ▲——光照6分钟。

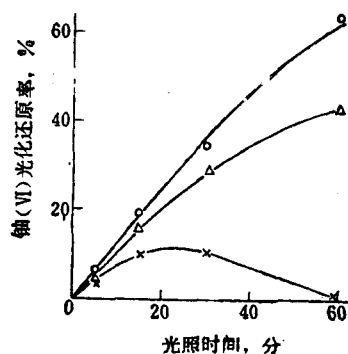


图8 温度对铀(VI)光化还原率的影响

$[C_2H_5OH]_0=1.0M$; $[U(VI)]_0=0.05M$;
 $[HNO_3]_0=1M$ 。○—— $10 \pm 1^\circ\text{C}$; △—— $26 \pm 1^\circ\text{C}$; ×—— $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

四、结 论

1. 由于镓灯光谱和硝酸铀酰的吸收光谱匹配得较好, 在本实验条件下, 使用乙醇作还原剂, 得到了较大的铀(VI)还原速率和较高的还原率。以初始铀(VI)还原速率估算, 用一个约 300W 的镓灯, 在实验室规模一天可生产约 2—3 公斤的铀(IV), 从而说明光化还原法制备铀(IV)用于 Purex 流程是有可能的。

2. 与其他还原剂相比, 乙醇是一种比较理想的光化还原铀(VI)的还原剂。确定了乙醇光化还原铀(VI)时各种合适的条件, 如酸度、乙醇浓度、铀(VI)浓度、温度等。由此看出, 在 Purex 流程铀-钚分离料液条件下, 用光化还原法制备铀(IV)是可行的。

3. 在各种最佳的光化还原铀(VI)的条件下, 通过控制光照时间可以得到 ~100% 的铀(VI)还原率。这为日常制备铀(IV)提供了一个较为简便的方法。

参 考 文 献

- [1] A. S. Wilson et al., U. S. Patent, 3620687 (1971).
- [2] Г. Н. Киреева и др., *Радиохимия*, 14, 401 (1972).
- [3] C. K. Rofer Depoorter et al., AEC-LA-5630-MS (1974).
- [4] M. Goldstein et al., BNL-22443 (1976).
- [5] T. Gangwor, BNL-50715 (1977).
- [6] C. K. Rofer Depoorter et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 6361 (1977).
- [7] H. A. Friedman, U. S. Patent, 41131527 (1978).
- [8] C. K. Rofer Depoorter et al., LA-UR-78-383 (1978).
- [9] M. D. Marcantonatos, *Inorg. Chim. Acta*, 26, 41 (1978).
- [10] N. Lieblich Sofer et al., *Inorg. Chim. Acta*, 30, 259 (1978).
- [11] M. Deschaux et al., *Chem. Phys. Lett.*, 63, 283 (1979).
- [12] Malcolm Doniels et al., *J. Phys. Chem.*, 72, 389 (1968).
- [13] 周大凡等, *科技*, 1, 82 (1980).

STUDIES ON THE PHOTOCHEMICAL REDUCTION OF URANYL NITRATE

LU ZHIREN CHEN XINGHUA YUAN SHUNQING
LI SHENGJI ZHENG CHENGFA

(Nuclear Science Department, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

This paper aims at looking into the possibility of the application of uranium (IV) nitrate to Purex processes using photochemical reduction of uranyl nitrate. A metal halide lamp, "Gallium Lamp", with a spectrum well matching the absorption spectra of uranyl nitrate, was trialproduced. Without using a filter, the ability of several reductants for photochemical reduction of uranyl ion in nitric acid solution was compared with each other. Moreover, when ethanol was used as the reductant, the effects of the concentration of HNO_3 , the concentration of ethanol, the initial uranyl ion concentration and the temperature on reduction yields of U(VI) to U(IV) were investigated.

(Key words: Photochemical reduction, Uranyl nitrate, Gallium lamp, Alcohol)