

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-N}_2\text{H}_5\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})/30\%\text{TBP}$ (煤油) 体系中组分浓度对U(VI) 电解 还原速率影响的研究*

邵德荣 仝继红 刘俊 杨立春

(清华大学核能技术研究所, 北京)

郑绍强

(北京反应堆工程研究设计院)

本文在振荡搅拌槽中, 研究了 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-N}_2\text{H}_5\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})/30\%\text{TBP}$ (煤油) 体系 (煤油) 电解液中组分浓度对U(VI) 电解还原速率的影响。根据实验数据, 经回归分析得到反应动力学微分方程

$$-\frac{d[\text{U(VI)}]}{dt} = k[\text{U(VI)}]^{0.7657}[\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0.0613}[\text{HNO}_3]^{0.0173}$$

式中速度常数 k 一般说是温度的函数。 25°C 时, $k=0.00187$ 。在实验浓度范围内, U(VI) 还原速率随U(VI) 浓度升高而增大, 表观反应级数为0.75级; 而 $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ 及 $[\text{HNO}_3]$ 影响不大, 反应级数近于0。

关键词 U(VI) 还原速率, 电解还原, 组分浓度, 速度常数, 回归分析。

一、引言

在水法核燃料后处理的萃取过程中, 为保证满意的铀收率及良好的铀钚分离, 需要多次通过铀的氧化还原调整铀的价态。故氧化还原剂起着重要的作用。

一系列研究表明, 用常规的化学还原法实现铀钚的反萃分离具有中放废液量大、需要一定的附加处理过程及引入化学试剂带来一些不利影响等缺点。因此, 七十年代以来, 电解还原法受到越来越广泛和深入的研究, 并取得了一定的进展。

在U(VI) 还原速率的研究方面, 有为数不多的报道。1984年英国液-液萃取会议上发表的一篇论文^[1]中提出了一个关联式。

U(VI) 的阴极还原:

* 本文曾在1986年9月召开的国际核化学与放射化学会议 (ICNR'1986, 北京) 发表。

1986年5月19日收到。

$$\frac{d[U(VI)]}{dt} = -k\Omega_c[U(VI)], k=0.008\text{cm/min}$$

式中 k 为 30°C 下的反应速度常数, Ω_c 为阴极比表面积 ($1/\text{cm}$)。此式指出, $U(VI)$ 的还原速率与阴极比表面积及 $U(VI)$ 的浓度成正比。对 $U(VI)$, 电解还原反应为一级。

张清轩等^[2]的研究认为, $U(VI)$ 还原速率随硝酸浓度的增大与阴极电位的降低而升高。有肼存在时, $U(VI)$ 的还原速率一般不受肼浓度变化的影响。其还原速率还与电解槽的特征几何系数有关。

本文探讨了在 $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-N_2H_5NO_3(H_2O)/30\%TBP$ (煤油) 体系中影响 $U(VI)$ 电解还原速率的一些因素, 取得了一定的结果。

二、实验

1. 实验装置

所用电解槽为柱型结构。直径50mm的玻璃管作槽体, 两块标准结构钛筛板作阴极, 筛板孔径3mm, 开孔率 $\varepsilon=23\%$, 板间距50mm。直径1mm的铂丝 (单相实验) 或不锈钢丝 (两相实验) 置于筛板中央作阳极。板间以聚乙烯环绝缘。

用JH2B型晶体管恒电位仪控制阴极电位, 由曲柄连杆机构使筛板往复运动, 以SCR可控硅调速装置控制振动速度, 超级恒温槽控制反应温度。实验装置如图1所示。

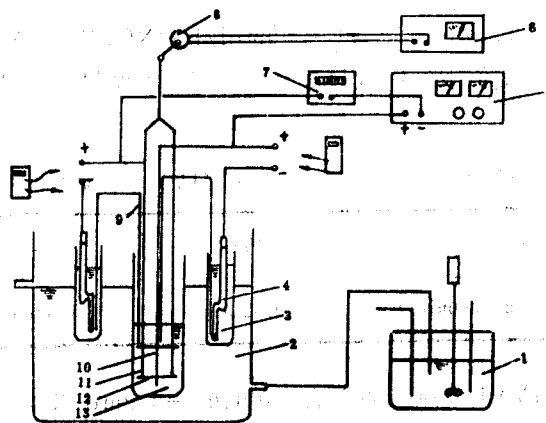


图1 实验装置简图

1——超级恒温槽; 2——玻璃水浴; 3——饱和KCl溶液; 4——212型甘汞电极; 5——晶体管恒电位仪; 6——可控硅调速装置; 7——直流电表; 8——曲柄连杆机构; 9——盐桥; 10——阳极中心杆; 11——阴极支承杆; 12——阴极筛板; 13——玻璃电解槽。

2. 实验条件

阴阳极面积比一定 (32:1), 不同浓度的物料组成 $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-N_2H_5NO_3$, 有机相萃取剂 (30%TBP-煤油) 与水相相比为1:1, 搅拌振幅为20mm, 搅拌速度为150次/分, 实验温度 25°C 和 45°C , 保持阴极电位或电流密度恒定。

3. 试剂

核纯 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液; 浓 HNO_3 (分析纯); 水合联氨(分析纯)含量不少于50.0%; TBP(特定三级); 240号加氢煤油。

4. 实验方法

选定并控制一定的电流(或电流密度), 先往电解槽内加入配制好的100ml水相电解液, 开始搅拌, 然后加入等体积的有机相, 以保证在水相连续条件下操作。电解每隔20—30min取样一次, 取样后立即离心分相。分析有机相和水相中的U(IV), 水相的总铀量。每组实验取样5—6次即停止电解。将料液倒出, 酸洗电解槽, 再进行下一次实验。

5. 分析方法

两相中总铀浓度和四价铀浓度分别用重铬酸钾电位法和重铬酸钾滴定法测定^[3], 以二苯胺磺酸钠作指示剂指示滴定终点。用N-溴代琥珀酰亚胺滴定肼, 以甲基红指示终点。铀溶液中的 H^+ 浓度用饱和 K_2SO_4 法, pH值测定。 NO_2^- 浓度用比色法测定。

三、结果和讨论

1. 单相实验

对0.1mol/l U(VI)—0.1mol/l N_2H_4 —1.0mol/l HNO_3 体系在-150mV, -300mV, -500mV三个不同的阴极电位下的U(VI)还原速率实验的结果(表1)表明, 阴极电位越负, U(VI)还原速率越高。

表1 单相体系在不同阴极电位下U(IV)生成速率的比较

阴 极 电 位, mV	-150	-300	-500
U(IV) %~t的直线斜率, (mol/l)min ⁻¹	0.0219	0.1456	0.4651

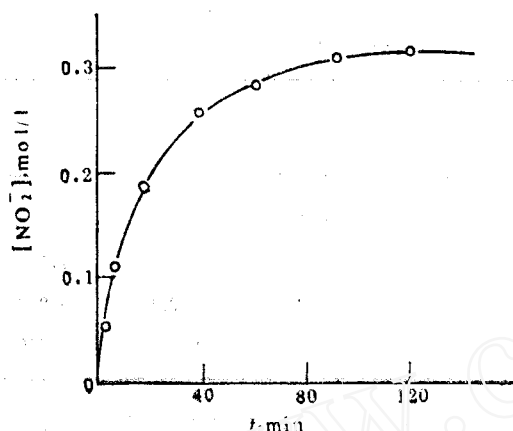
研究了肼浓度对U(IV)生成速率的影响, 在0.05—0.2mol/l浓度范围内, 肼浓度越高, U(IV)生成速率越大。

在0.5, 1.0, 1.5mol/l三个硝酸浓度条件下实验, 酸度越高, U(IV)生成速率越大, 但影响不显著。

单相体系中, U(VI)浓度越高, U(IV)生成速率越大。

以组成为0.1mol/l U(VI)—0.1mol/l N_2H_4 —1.0mol/l HNO_3 体系在25°C和45°C两个温度下进行了实验, 结果表明, 温度为45°C的体系中, U(IV)的生成速率稍高于25°C体系中U(IV)的生成速率。

没有肼的体系, U(IV)的生成很困难。因为无支持还原剂存在的硝酸溶液中, U(IV)不很稳定, 易被空气或亚硝酸氧化为U(VI)。阴极电位为-500mV时, 电解0.1mol/l U(VI)—1.0mol/l HNO_3 两个小时, 无U(IV)生成, 而 NO_2^- 浓度却随时间变化很大(图2)。

图2 HNO₂的生成速率

无济于事。将铂丝用酸、碱煮洗，或在1000℃的高温下灼烧，或在操作过程中严格控制水相连续，都不能解决问题。这估计是铂金属表面对有机相比水相更浸润的结果。由于有机相基本上不导电，只要体系中存在有机相，就在铂电极表面形成一层有机液膜绝缘层，致使电流中断。用钛丝作阳极也有类似的问题。而且，电解1~2min就在钛丝表面形成一层紫色镀膜。关于这一问题，有必要进行更深入的探讨，特别需要比较铂金属与电镀铂表面的差异，并研究解决途径。

据文献[4]报道，不锈钢材料用作本研究体系的电解阳极有很大的腐蚀性，如在0.1mol/L U-0.02mol/L Pu-1.0mol/L HNO₃-0.2mol/L N₂H₄/20%TBP体系中，温度为28—30℃，电流密度为25—30mA/cm²的情况下，不锈钢材料作阳极的腐蚀速度为240mg/cm²·d，作阴极时为24mg/cm²·d。但用不锈钢丝作阳极，电还原过程能正常地进行。鉴于不锈钢丝阳极的腐蚀性，实验选择较低的电流密度(2.2和7.6mA/cm²)，每次实验历时较短(约2小时)。在这种条件下，阳极每次失重<3%，电解液中铁离子浓度<3mg/L，这对于实验结果不会有明显的影响，我们比较了两种阳极材料(铂和不锈钢)的阴极极化曲线，且氢在不锈钢电极上的超电位高于氢在铂电极上的超电位。在选取阴极电位-200，-300mV(相对于SCE)，电流0.2, 0.7A(电流密度分别为2.2和7.6mA/cm²)的实验条件下，操作点处于极化曲线的平滑上升段，这时电极上的反应是正常情况下的电极反应。

无疑地，少量的腐蚀产物Fe³⁺的存在对于U(IV)的氧化起着强烈的催化作用。因此，Fe³⁺的存在不利于体系中U(VI)的电还原。实验结果会产生偏差，估计U(VI)的还原速率会稍低于铂阳极情况下的实验结果。

(2) 电流0.2A，阴极电位-200mV，25℃条件下的实验结果 对每组不同组分浓度条件下的实验数据分别进行处理，结果表明，U(IV)生成的浓度与电解时间呈线性关系(图3)。直线斜率为U(IV)的生成速率，

从图2可以看出，电解开始时，[NO₂⁻]增大很快，随着电解的进行，[NO₂⁻]增大速度减慢，逐渐趋于平衡。这主要有两方面原因，一是越来越多的U(IV)被NO₂⁻破坏，一是HNO₂在水溶液中的离解平衡常数较低(0.5mol/L HNO₂, 18℃, $K_a=4 \times 10^{-4}$)。图2为HNO₂生成与消耗的总效应。

2. 两相体系实验

(1) 阳极材料 在两相体系实验中，用铂丝作阳极遇到了困难。单有水相料液，电解还原很正常，一旦加入有机相，随着两相的混合，电流很快趋于0，即使升高电压也无济于事。

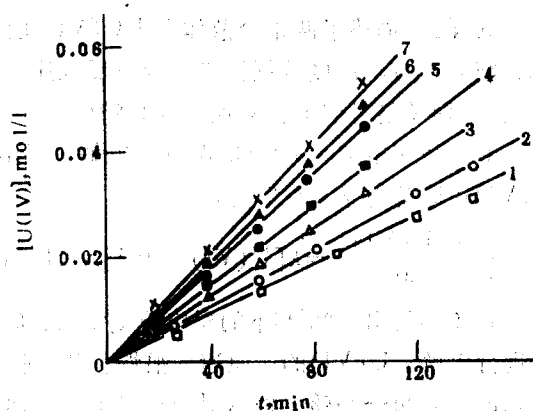


图3 不同组分浓度下的U(VI)还原速率

亦即U(VI)的还原速率。表2为相应的各组分浓度。

表2 相应于图3中的各组分浓度及还原速率

因 素 \ 组 别	1	2	3	4	5	6	7
[U(VI)], mol/l	0.081	0.084	0.1012	0.1269	0.1637	0.1853	0.1928
[N ₂ H ₅ ⁺], mol/l	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.1	0.2
[HNO ₃], mol/l	1.5	1.0	1.0	0.5	1.5	1.0	1.5
$r \times 10^4$, mol/l·min	2.232	2.473	2.990	3.264	4.259	4.281	4.873
相关系数, R	0.9951	0.9953	0.9902	0.9948	0.9989	0.9987	0.9967

因为还原过程极其复杂,要把体系中各组分浓度、温度和电流密度等因素同时考虑来描述它们的影响是困难的。

在电流0.2A的实验数据基础上,关联U(VI)还原速率与体系的U(VI), N₂H₅⁺, HNO₃浓度的动力学微分方程。

设有如下形式

$$r = -\frac{d[U(VI)]}{dt} = k[U(VI)]^a [N_2H_5^+]^b [HNO_3]^c \quad (1)$$

式中, r ——U(VI)的还原速率; k ——反应速度常数(当电流等条件一定时),为温度的函数; a, b, c ——分别为各组分的反应级数。

对式(1)两边取自然对数,化为线性代数方程组:

$$\ln r = \ln k + a \ln[U(VI)] + b \ln[N_2H_5^+] + c \ln[HNO_3] \quad (2)$$

式(2)具有 $y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + d$ 的形式。

由表2给出的 r , [U(VI)], [N₂H₅⁺]和[HNO₃],用多元线性回归的方法回归出参数 a, b, c 和 d (即 $\ln k$)。在APPLE-II计算机上,用BASIC程序运算,得出的结果为:

$$a = 0.7657; b = 0.0613; c = 0.0173; d = 0.00187.$$

这些参数是在0.2A和25°C条件下得出的。于是式(1)可写成:

$$-\frac{d[U(VI)]}{dt} = 0.00187 [U(VI)]^{0.7657} [N_2H_5^+]^{0.0613} [HNO_3]^{0.0173} \quad (3)$$

式(3)描述了两相分散体系中U(VI)还原速率与各组分浓度的关系。对此结果进行验算,将表2中7组浓度数据回代,计算反应速度,并逐一计算与实际反应速度的相对误差,见表3。平均(绝对值)相对误差为4.28%。

对体系在电流为0.2A情况下,电解过程中U(VI)还原速率进行一般的描述,我们可将U(VI)还原动力学方程写为:

$$-\frac{d[U(VI)]}{dt} = k[U(VI)]^{0.7657} [N_2H_5^+]^{0.0613} [HNO_3]^{0.0173} \quad (4)$$

式(3)给出了25°C下的反应速度常数, $k = 0.00187$ 。可以看出,在0.2A的电流下对体系进行电解, U(VI)的还原速率很慢。从实验数据可知,电解进行两小时, U(IV)生成量仅为总铀量的20—30%,但这对于核燃料后处理过程中Pu(IV)的还原已经足够^[5]。

式(4)与文献[1]提出的U(VI)还原动力学微分方程有相似之处,组分[N₂H₅⁺]和

表3 反应速率 r 的相对误差

组别	r 实测值 $\times 10^4, \text{mol/l} \cdot \text{min}$	r 计算值 $\times 10^4, \text{mol/l} \cdot \text{min}$	相对误差, %
1	2.232	2.388	6.99
2	2.473	2.543	2.83
3	2.990	2.694	-9.90
4	3.264	3.302	1.16
5	4.259	4.090	-3.97
6	4.281	4.467	4.34
7	4.873	4.837	-0.74

$[\text{HNO}_3]$ 的反应级数很小, 几乎为0。这表明, 在 N_2H_5^+ 和 HNO_3 的一定浓度范围内, U(VI) 的还原与 $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ 和 $[\text{HNO}_3]$ 的关系不大。 U(VI) 的还原反应级数为0.75级而不是1级。这是与文献[1]的差别之处。

(3) 电流0.2A, 阴极电位-200mV, 45°C条件下的实验结果 实验体系为0.094mol/l $\text{U}-0.1\text{mol/l } \text{N}_2\text{H}_5^+-1.0\text{mol/l } \text{HNO}_3$, U(IV) 浓度随时间的变化如下表。

表4 U(IV) 浓度随时间的变化

t, min	0	20	40	60	80	100
$\text{U(IV)}, \text{mol/l}$	0	0.0085	0.0142	0.0195	0.0244	0.0306

$\text{U(IV)}-t$ 的线性方程为 $2.943 \times 10^{-4}t + 0.00149$, 相关系数为0.9959。

用式(3)对上表的数据进行计算, 若仍取 $k=0.00187$, 误差为-8.05%。预计, k 值稍有不同, 由此可以看出, 温度对于 U(VI) 还原速率的影响并不显著。

(4) 电流0.7A, 阴极电位-300mV, 25°C条件下的实验结果 实验体系为0.090mol/l $\text{U}-0.2\text{mol/l } \text{N}_2\text{H}_5^+-1.0\text{mol/l } \text{HNO}_3$, U(IV) 浓度随时间的变化如下表:

表5 U(IV) 浓度随时间的变化

t, min	0	30	60	90	120	150
$\text{U(IV)}, \text{mol/l}$	0	0.0202	0.0335	0.0470	0.0557	0.0691

$\text{U(IV)}-t$ 的线性方程为 $4.433 \times 10^{-4}t + 0.00433$, 相关系数为0.9927。

由上表可见, 在0.7A的电流下对体系进行电解, U(VI) 的还原速率较快。电解进行两个半小时, 约有77%的 U(VI) 还原成 U(IV) 了。

四、结 论

1. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3-\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})/30\% \text{TBP}$ (煤油) 体系在0.2A的电流下进行电解 (电密为 2.2mA/cm^2), U(VI) 还原速率与各组分浓度的关系可用下面的动力学微分方

程描述:

$$-\frac{d[U(VI)]}{dt} = k[U(VI)]^{0.7657}[N_2H_4^+]^{0.0613}[HNO_3]^{0.0173} \quad (4)$$

式中, 速度常数 k 是温度的函数, 当 $t=25^\circ\text{C}$ 时, $k=0.00187$ 。

2. 电流或电流密度增大时, 也就是阴极电位更负时, $U(VI)$ 的还原速率增大。

参 考 文 献

- [1] Petrich, G. et al., Comparison of Experiment and Simulation for Purex B-Type Electroreduction Pulsed Columns, Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science, Dounreay, Scotland, 27—29 November 1984.
- [2] 张清轩等, 核燃料后处理1977年会议资料选编, 原子能出版社, 北京, 1978年, 第19页。
- [3] 陈静仪等, 重铬酸钾容量法测铀, 401所内部资料, 原成[76]-007。
- [4] Schmieder, H. et al., Electrolytic Techniques in the Purex Process, KFK-2082, 1975.
- [5] Cermak, A.F. Electropulse Column for U-Pu Partition in Reprocessing Plants, Paper presented at the International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Lindau (FRG), Oct. 8—12, 1984.

THE DEPENDENCE OF URANIUM (VI) ELECTRO-REDUCTION RATES ON COMPONENT CONCENTRATIONS

TAI DERONG TONG JIHONG LIU JUN YANG LICHUN

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University,

P.O.Box 1021, Beijing)

ZHENG SHAOQIANG

(Beijing Institute of Nuclear Reactor Engineering)

ABSTRACT

In a study for the development of the in-situ uranium and plutonium electro-reduction process and equipment, the dependence of $U(VI)$ electro-reduction rates on component concentrations has been investigated with the system $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-N_2H_4NO_3(H_2O)/30\% \text{ TBP(OK)}$. The electrolytic cell employed is a glass column with an internal diameter of 50 mm. The sieve plates are made of titanium, serving as cathode, the anodical central rod is made of platinum or stainless steel, and the polyethylene material is used for the insulators between anode and cathode. The oscillation of reciprocating plate makes both phases dispersed. The $U(IV)$ formation rates are measured under various component concentrations.

The results show that the presence of hydrazine as the supporting reduc-

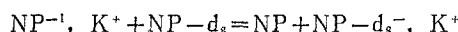
tant or stabilizer is necessary for the reduction of U(VI). In the range of experimental concentrations, the U(VI) reduction rates are mainly dependent on the U(VI) concentration in the system and slightly dependent on the HNO_3 and N_2H_5^+ concentrations. The data for the present system are well correlated by the following rate equation:

$$-\frac{d\text{U(VI)}}{dt} = k [\text{U(VI)}]^{0.7657} [\text{N}_2\text{H}_5^+]^{0.0613} [\text{HNO}_3]^{0.0173}$$

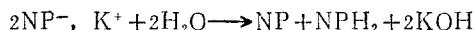
here the rate constant k is a function of temperature, $k=0.00187$ at $t=25^\circ\text{C}$.

Key words U(VI) reduction rate, Electoreduction, Component concentration, Rate constant, Regression analysis.

核放消息1 美国伊利诺州立大学化学系的 G.R.Stevenson 博士发明了一种利用电子交换反应分离同位素的新方法。他用电子自旋共振实验证明, $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$ 在溶液中的电子亲和力比天然 C_6H_6 大 0.24kcal/mol , 而 C_6D_6 在溶液中的电子亲和力则比天然 C_6H_6 小 0.44kcal/mol 。对于其它芳香族稠环化合物如 C_8H_8 等, 也有类似的行为。例如天然 C_8H_8 (以 NP 表示) 和 C_8D_8 (以 NP-d₈ 表示) 之间的电子交换反应, 可以表示为



如果这个反应的平衡常数为 1, 则不能发生氢同位素的浓缩。但实测结果, 在四氢呋喃溶液中于 25°C 上述交换反应的平衡常数为 0.3, 因此可以利用它进行氢同位素的浓缩。实验方法是, 先将 1:1 的 C_8H_8 和 C_8D_8 在四氢呋喃中的溶液, 在低真空条件下与钾金属反应以制备阴离子。在交换反应终了时, 加入水以得到 NP 和 NP-d₈, 这时的反应是



这时得到的产物中 NP : NP-d₈ 变为 0.65。把这产品再加钾还原, 重复上述实验, 则得到的产品中 C_8H_8 : C_8D_8 变为 0.5, 即氘从原来的 50% 已增至 66.7%。因此, 从 50% 氘出发, 经过十几级浓缩步骤就可以得到 99% 以上的浓缩氘。Stevenson 声称, 这个新的方法不仅可用于分离氢、碳、氮、氧等轻同位素, 其原理也适用于中等质量和重元素。另外, 由于此法有商业化前景, 他已申请专利。其实这个方法的原理早在 1970 年就已经由美国麻省威廉士学院化学系的 Raymond Chang 等人发现了 [参看: *J. Phys. Chem.* 75, 447 (1971); *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 532 (1986) 和 108, 5760 (1986)]。

核放消息2 能够直接检测快中子的探测器件已在美国试制成功。由于中子本身不带电荷, 目前绝大多数的中子探测器都需用一个中间媒介物质 (如硼-10 或氦-3) 把中子转化为带电粒子然后进行检测。但是美国圣地亚试验室的科学家最近发明了一种能够直接检测中子的探测器, 所采用的元件是一种导电的塑料片。这种材料在中子照射下能改变它的电阻, 变得更为导电, 因此, 将这种材料的薄膜在两片金属中组装好, 可以根据中子照射时发生的电阻的直接变化来探测中子量的大小。又因为受照射后的电阻变化是永久性的, 因此它也能做为中子剂量笔使用 [参看 *Nucl. News* 30, 115 (1987)]。