亚硝酸与肼或羟胺的反应热测量及工艺验证

李高亮,陈志旭,刘金平,周贤明,兰 天,唐洪彬,常尚文,何 辉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:采用 C80 微量热仪分别测定了亚硝酸与肼或羟胺的反应热,得到了亚硝酸与肼以不同摩尔比反应时的 摩尔反应热:亚硝酸与肼的摩尔比大于 2 时,消耗单位摩尔肼的反应放热量 $\Delta E_1 = 284.4 \text{ kJ/mol}; 亚硝酸与肼$ $的摩尔比小于 1 时,消耗单位摩尔亚硝酸时的反应放热量 <math>\Delta E_2 = 166.7 \text{ kJ/mol}; 亚硝酸与肼的摩尔比介于 1 和 2 之间时,消耗单位摩尔肼的反应放热量介于 <math>\Delta E_1$ 和 ΔE_2 之间。得到了亚硝酸与羟胺以不同浓度比进 行反应时的反应热:亚硝酸过量时,消耗单位羟胺的反应放热量为 $\Delta E_4 = 200.0 \text{ kJ/mol}; 羟胺过量时,消耗单$ $位亚硝酸时的反应放热量为 <math>\Delta E_5 = 194.9 \text{ kJ/mol}$ 。基于获得的亚硝酸与肼或羟胺的反应热数据,对核燃料后 处理工艺流程中 1BP 调料过程中的温度升高情况进行了计算分析,并通过工艺实验进行了验证。 关键词:反应热;亚硝酸;肼;羟胺;核燃料后处理 中图分类号:O615.1 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2019)06-0522-08 doi;10.7538/hhx, 2019. YX. 2019028

Measurement of Reaction Heat Between Nitrous Acid and Hydrazine/Hydroxylamine

LI Gao-liang, CHEN Zhi-xu, LIU Jin-ping, ZHOU Xian-ming, LAN Tian, TANG Hong-bin, CHANG Shang-wen, HE Hui

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The reaction heats released by the reaction between nitrous acid and hydrazine and hydroxylamine were respectively investigated using micro calorimeter C80. The results show that the reaction heat per mole of nitrous acid with hydrazine depends on their proportions. While the concentration of nitrous acid is two times higher than that of hydrazine, the reaction heat per mole of hydrazine(ΔE_1) is 284.4 kJ/mol. The reaction heat per mole of nitrous acid(ΔE_2) is 166.7 kJ/mol when the concentration ratio of nitrous acid to hydrazine is less than 1. Additionally, when the concentration ratio is between 1 and 2, the reaction heat per mole of hydroxylamine proportions. When the concentration of nitrous acid depends on nitrous acid/hydroxylamine proportions. When the concentration of nitrous acid is more than that of hydroxylamine, the reaction heat per mole of hydroxylamine, the reaction heat per

收稿日期:2019-03-08;修订日期:2019-04-29

作者简介:李高亮(1979一),男,山东昌邑人,硕士,副研究员,从事核燃料循环与材料研究,E-mail: 23593448@qq.com 网络出版时间:2019-11-07;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20191107.1028.008.html

of feed adjustment for 1 BP in the spent fuel reprocessing process is also discussed and tested. **Key words**: reaction heat; nitrous acid; hydrazine; hydroxylamine; spent fuel reprocessing

现行核燃料后处理工艺 1BP 和 2BP 料液中 钚的氧化调价过程,主要涉及亚硝酸与料液中的 还原剂、支持还原剂及 Pu(III)的反应^[1]。羟胺 (NH₂OH)和肼(N₂H₄)是各国后处理厂广泛使 用的钚的还原剂和支持还原剂^[1-3],而亚硝酸为具 有强氧化性的弱酸。普遍认为亚硝酸与肼的反应 可分为两步,在亚硝酸为肼量 1 倍以内时,发生的 反应如下^[4-7]:

$$HNO_2 + N_2 H_4 = HN_3 + 2H_2O$$
 (1)

生成的副产物叠氮酸(HN₃)不稳定,又会与 亚硝酸发生进一步的反应:

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$$
 (2)

所以,在亚硝酸过量时,体系中发生的总反应 如下:

 $2HNO_2 + N_2H_4 = N_2 + N_2O + 3H_2O \quad (3)$

当肼过量时就生成叠氮酸(HN₃)^[7-8],HN₃ 生成后将同肼争夺亚硝酸,发生反应(2)。

羟胺与亚硝酸进行反应有两种形式:一是作 为亚硝酸的清扫剂,发生反应(4);二是在硝酸作 用下被亚硝酸自催化氧化,其反应为(5)^[8-11]:

 $HNO_{2} + NH_{2}OH = N_{2}O + 2H_{2}O \qquad (4)$ $NH_{3}OH^{+} + 2HNO_{3} + 2HNO_{2} = 5HNO_{2} + H_{3}O^{+} \qquad (5)$

亚硝酸与料液中的还原剂如羟胺和肼反应时 均会放热使料液温度升高,温度过高可使部分钚从 四价氧化至六价,这将对后续工艺过程产生不利影 响^[12]。因此,钚的氧化调价过程中的反应热是氧 化调价设备设计的重要参数之一。明确亚硝酸与 羟胺或肼的反应热数据,对于采取适当措施控制调 价工艺过程温度有重要意义,同时也直接决定调价 设备是否需要设计温度控制系统及其具体形式。 关于亚硝酸与肼和羟胺的反应放热研究尚未见报 道。本工作拟借助精密的量热系统^[13]采用微量热 法^[14]分别进行亚硝酸与肼和羟胺的反应热测量, 基于此数据进行 1BP/2BP 调价工艺的放热计算, 并进行工艺验证。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1 mol/L NaOH 溶液、0.5 mol/L HCl 溶液, 实验室配制,用酸碱滴定方法测定;硝酸羟胺,实 验室合成,水溶液含量采用酸碱滴定方法测定;水 合肼,分析纯,天津市光复精细化工研究所;浓硝 酸,分析纯,北京化学试剂公司;亚硝酸钠,分析 纯,国药集团化学试剂有限公司。

自动电位 pH 滴定仪,美国梅特勒公司;C80 微量热仪,法国 SETARAM 公司;1BP 氧化调价 设备,自行设计加工。

1.2 实验方法

本实验的原理是在程序温度控制下,测量输入 到被测物质和参比物质之间的能量差(或功率差) 随时间的变化规律。图1所示为实验用C80微量 热仪的样品池,可进行本实验中需要液-液体系的 氧化还原反应,将氧化剂和还原剂分别置于A、B 两安瓿瓶中,待热流信号稳定后,用钢针将A瓶刺 破,使氧化剂与还原剂接触并发生反应,得到反应 放热曲线。用AKTS 热安全数值模拟工具软件对 放热曲线进行处理,便可获得该反应的热力学参 数,进而求得该反应的反应热。具体步骤如下:

(1) 在图 1 所示 B 瓶盛装定量含肼(或羟胺) 的硝酸溶液,在 A 瓶中盛装定量亚硝酸钠溶液, 使得 A、B 两瓶中的溶液混合后肼(或羟胺)和亚 硝酸均为特定浓度值;

(2)使用 C80 微量热仪测定亚硝酸与肼(或 羟胺)的硝酸溶液反应的反应热,按量热仪操作步骤,将对应的热流曲线积分便可得到亚硝酸与肼 (或羟胺)反应的放热量;

(3)由于 B 瓶中装有硝酸,当 A、B 两瓶中的 溶液混合时,硝酸稀释会放出一定的热量,同时 A 瓶中的亚硝酸根离子与 B 瓶中的氢离子混合时



图 1 量热仪样品池 Fig. 1 Sample vessel of calorimeter

结合成亚硝酸分子会吸收一定的热量,亚硝酸自 身分解等化学反应也会产生一定的热效应;所以 由等体积的去离子水代替肼(或羟胺),即A瓶组 成不变,B瓶只加硝酸和去离子水,混合液酸度保 持一致,做空白对照实验,测本底放热。

结果与讨论 2

2.1 亚硝酸与肼或羟胺反应热的测量

1) 亚硝酸与肼反应热的测量 亚硝酸与肼的反应放热比较复杂,不同的投 料比发生的反应不同,反应放热也不同,当亚硝 酸量是肼量2倍及以上时,反应将按反应式(3) 进行。固定亚硝酸的量,以0~0.5倍量的肼加 入样品使之反应,样品总体积1.5 mL,酸度均为 1.5 mol/L,所得实验数据列于表 1。由表 1 中 数据可知,反应放热量随肼加入量的增加而 增加。

以肼量与反应放热量作图,得图2,图2中数 据符合直线关系,用强制过原点的直线拟合,其斜 率为消耗单位摩尔肼的反应放热量。

表 1 业硝酸重是册重 2 倍及以上时的反应放	τŧ	낐
-------------------------	----	---

Table 1 Heat released when the concentration of nitrous acid is two times higher than that of hydrazine

No.	$c(HNO_2)/(mol \cdot L^{-1})$	$c(\mathrm{N}_{2}\mathrm{H}_{4})/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	样品 总质量/g	实测反应放热/ (J・g ⁻¹)	肼与亚硝酸反应 放热量 E/J
1	0.12	0.01	1.596	6.55	1.66
2	0.12	0.02	1.601	9.89	7.00
3	0.12	0.04	1.595	15.70	16.26
4	0.12	0.05	1.606	18.79	21.32
5	0.12	0.06	1.605	21.96	26.40

注:实测反应热由 C80 微量热仪测得的量热曲线积分得到;亚硝酸与肼的反应热为扣除本底放热-5.51 J/g 后的值;下同





Ta

如图 2 所示,放热量 E 随肼量 $n(N_2H_4)$ 呈线 性关系增长,其线性关系为:

 $E = 284.4n(N_2 H_4), r^2 = 0.991$ (6)其斜率 284.4 kJ/mol 即为亚硝酸与肼按反应式(3) 反应时消耗单位摩尔肼的反应放热量 ΔE_1 :

$$\Delta E_1 = 284.4 \text{ kJ/mol} \tag{7}$$

当亚硝酸量是肼量 0~1 倍时,反应将按反应 式(1)进行。固定肼的量,以0~1倍量的亚硝酸 加入样品使之反应,样品总体积 1.5 mL,酸度均 为1.5 mol/L,所得实验数据列于表2。由表2中 数据可知,反应放热量随亚硝酸加入量的减小而 减小。

表 2	亚硝酸量是肼量 0~1 倍时的反应放热	
-----	---------------------	--

	$c(\mathrm{HNO}_2)/$	$c(N_2H_4)/$	样品	实测反应放热/	肼与亚硝酸反应
0.	$(mol \cdot L^{-1})$	$(mol \cdot L^{-1})$	总质量/g	$(J \bullet g^{-1})$	放热量 E/J

ble 2	Heat released	when the	concentration	ratio of	nitrous	acid	to	hydrazine	is less	than 1
-------	---------------	----------	---------------	----------	---------	------	----	-----------	---------	--------

No.	$c(HNO_2)/(mol \cdot L^{-1})$	$c(N_2H_4)/(mol \cdot L^{-1})$	样品 总质量/g	头测反应放热/ (J・g ⁻¹)	肼与业硝酸反应 放热量 E/J	
6	0.12	0.12	1.575	24.88	30.49	
7	0.10	0.12	1.601	20.68	24.29	
8	0.06	0.12	1.583	15.39	15.64	
9	0.04	0.12	1.586	11.68	9.79	
10	0.02	0.12	1.596	8.69	5.07	

以亚硝酸量与反应放热量作图,得图 3,图 3 中数据符合直线关系,用强制过原点的直线拟合, 其斜率为消耗单位摩尔亚硝酸的反应放热量。

由图 3 所示,放热量 E 随亚硝酸的量 $n(HNO_2)$ 呈线性关系增长,其线性关系为:

 $E = 166.7n(HNO_2), r^2 = 0.997$ (8) 其斜率 166.7 kJ/mol 即为按化学反应式(1)进行 反应时消耗单位摩尔亚硝酸的反应放热量 ΔE_2 :

$$\Delta E_2 = 166.7 \text{ kJ/mol} \tag{9}$$

当亚硝酸量是肼量 1~2 倍时,固定亚硝酸的 量,以 0.5~1 倍量加入肼与之反应,样品总体积 1.5 mL,酸度均为 1.5 mol/L,其结果列于表 3。 由表 3 中数据可知,反应放热量随肼加入量的增 加有所增加,但增加较小。



表 3 亚硝酸量是肼量 1~2 倍时的反应放热量

Table 3	Heat released	when the	concentration	ratio of	nitrous	acid to	hydrazine	is between	1 and 2
---------	---------------	----------	---------------	----------	---------	---------	-----------	------------	---------

No.	$c(\text{HNO}_2)/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$c(\mathrm{N}_{2}\mathrm{H}_{4})/(\mathrm{mol} ullet \mathrm{L}^{-1})$	样品 总质量/g	实测反应放热/ (J・g ⁻¹)	摩尔反应热 $\Delta E_3/(kJ \cdot mol^{-1})$
11	0.12	0.07	1.608	22.16	254.2
12	0.12	0.08	1.610	22.70	230.7
13	0.12	0.09	1.605	23.12	209.3
14	0.12	0.10	1.599	23.30	189.6
15	0.12	0.11	1.583	23.46	172.1

注:摩尔反应热 $\Delta E_3 = E/(c(N_2H_4) \times 1.5 \text{ mL})$

由表 3 中数据可以看出,该阶段实验所测得 的消耗单位摩尔肼的反应放热量介于反应(3) 的 $\Delta E_1 = 284.4 \text{ kJ/mol}$ 和反应(1)的 $\Delta E_2 =$ 166.7 kJ/mol之间,按式(10)计算参与反应(3)的 肼在实验样品反应过程中所占的百分比即 ΔE_1 在摩尔反应热中所占的比例 *m*,并以 *m* 关于亚硝 酸与肼的摩尔比值 *f*(HNO₂/N₂H₄)(1<*f*(HNO₂/ N₂H₄)<2)做图,所得曲线示于图 4。由图 4 可 以看出, ΔE_1 在摩尔反应热中所占的比例 *m* 与反 应物的浓度比 *f*(HNO₂/N₂H₄)成良好的线性关 系,拟合方程为 *m* = 1.116*f*(HNO₂/N₂H₄) -1.147,*r*²=0.992。

$$\Delta E_1 m + \Delta E_2 (1-m) = \Delta E_3 \tag{10}$$

2) 亚硝酸与羟胺反应热的测量

当亚硝酸过量时,固定亚硝酸的量为0.12 mol/L 不变,将 0~1 倍量的羟胺加入样品与之反应,所 得结果列于表 4。由表 4 中数据可知,反应放热 量随羟胺加入量的增加而增加。



图 4 ΔE_1 所占比例与反应物浓度比的关系 Fig. 4 Relationship between proportion of ΔE_1 and concentration ratio of nitrous acid to hydrazine

以羟胺的量 *n*(NH₂OH)与其反应放热量 *E* 作图,得图 5,图 5 中数据符合直线关系,用直线 拟合,其斜率为消耗单位摩尔羟胺的反应放热。

Table	Table 4 Heat released when the concentration ratio of nitrous acid to hydroxilamine is more than 1									
No.	$c(\text{HNO}_2)/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$c(\mathrm{NH}_2\mathrm{OH})/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	样品 总质量/g	实测反应放热/ (J・g ⁻¹)	反应放热量 <i>E</i> /J					
1	0.12	0.01	1.600	2.77	4.44					
2	0.12	0.02	1.593	5.31	8.46					
3	0.12	0.03	1.602	7.18	11.51					
4	0.12	0.04	1.609	8.05	12.95					
5	0.12	0.06	1.594	11.57	18.43					
6	0.12	0.08	1.592	16.09	25.62					
7	0.12	0.10	1.607	17.09	27.46					
8	0.12	0.12	1.593	22.19	35.34					

亚硝酸比羟胺过量时的反应放热

表 4

40 r 35 30 *E*=200.0*n*(NH,OH) $x^2 = 0.991$ 25 20 15 10 5 0 0.00 0.04 0.08 0.12 0.16 0.20 $n(NH_2OH)/mmol$



如图 5 所示,放热量 E 随羟胺的量 $n(NH_2OH)$ 呈线性关系增长,其线性关系为:

 $E = 200.0n(NH_2OH), r^2 = 0.991$ (11) 其斜率 200.0 kJ/mol 即为亚硝酸与羟胺反应时 消耗单位摩尔羟胺的反应放热 ΔE_4 :

 $\Delta E_4 = 200.0 \text{ kJ/mol}$ (12)

当羟胺过量时,固定羟胺的量为 0.12 mol/L 不变,以 0~1 倍量的亚硝酸加入样品与之反应, 所得结果列于表 5。由表 5 中数据可知,反应放 热量随亚硝酸加入量的减少而减小。

以亚硝酸的量 n(HNO₂)与反应放热量 E 作图,得图 6,图 6 中数据符合直线关系,用直 线拟合,其斜率为消耗单位摩尔亚硝酸的反应 放热。

表 5 羟胺过量时的反应放	女热
---------------	----

No.	$c(\text{HNO}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\mathrm{NH}_2\mathrm{OH})/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	样品 总质量/g	实测反应放热/ (J・g ⁻¹)	反应放热量 <i>E</i> /J
9	0.12	0.12	1.593	22.19	35.34
10	0.08	0.12	1.601	14.40	23.06
11	0.06	0.12	1.596	10.78	17.22
12	0.04	0.12	1.575	7.66	12.06
13	0.02	0.12	1.576	3.78	5.97
14	0.01	0.12	1.570	1.87	2.94

Table 5 Heat	released	with	presence	of	excessive	hydroxy	lamin

由图 6 所示,反应放热量 E 随亚硝酸的量 n(HNO₂)呈线性关系增长,其线性关系为:

$$E = 194.9n(HNO_2), r^2 = 0.999$$
 (13)

其斜率 194.9 kJ/mol 即亚硝酸与羟胺反应时消 耗单位摩尔羟胺的反应放热量 ΔE_5 :

$$\Delta E_5 = 194.9 \text{ kJ/mol} \tag{14}$$





由上述结果可知,亚硝酸与羟胺发生的氧化 还原反应(见式(4))的反应放热在上述两种情况 下数值相近,可用其平均值代替:

 $\Delta E = (\Delta E_4 + \Delta E_5)/2 = 197.5 \text{ kJ/mol}$ (15) 式(4)中各物质的标准生成焓列于表 6^[15]。

Table 6	Standard enthalpy of formation ^[15]		
化学式	状态	标准生成焓/(kJ·mol ⁻¹)	
HNO_2	液	-124.5	
$\rm NH_2OH$	古	-114.2	
N_2O	气	82.1	
H_2O	液	-285.8	

表 6 物质的标准生成焓^[15]

查得 NH₂OH 的溶解热为-11.7 kJ/mol(负 值表示吸热),则反应式(4)的反应焓变 ΔH 为 -262.5 kJ/mol。

亚硝酸与羟胺反应消耗单位摩尔羟胺(或亚 硝酸)的实验测定值 ΔE 与反应热的理论计算值 ΔH 有较大偏差,其原因可能是实验样品体系中 还存在其它副反应。过量的亚硝酸在实验样品中 的行为也较为复杂,对反应热的准确测定也会有 一定的影响。

2.2 后处理工艺 1BP 钚调价工艺的放热温升计 算及工艺验证

1) 后处理工艺 1BP 钚调价工艺的放热温升 计算

在核燃料后处理 1BP 钚氧化调价工艺过程

中,为保证钚的氧化调价效果,亚硝酸均为过量加入,以确保体系中羟胺和肼的完全氧化,因此,对于 1BP 钚调价工艺的放热温升计算,HNO₂ 相对于体系中的羟胺、肼是过量加入的,因此其反应放热分别按式(3)和(4)进行,分别为 $\Delta E_1 = 284.4 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta E_4 = 200.0 \text{ kJ/mol}$ 。

调价过程中由于 HNO₂ 与还原剂的氧化还 原反应放热导致的料液温度上升满足下式:

$$Q = cm \Delta t = |\Delta E_1| c(\mathrm{N}_2 \mathrm{H}_4) V_{\mathrm{L}} +$$

$$|\Delta E_4| c(\mathrm{NH}_2\mathrm{OH}) V_{\mathrm{L}} \tag{16}$$

其中:1BP 中羟胺、肼浓度分别按 0.08、0.08 mol/L 计算;料液质量 $m = \rho V_L$, V_L 为料液体积, 密度 ρ 以水计: $\rho = 1$ g/cm³;料液比热以水计:c = 4.2 kJ/ (g・℃)。则模拟 1BP 理论温升 $\Delta t_1 = 9.23$ ℃。

利用液态 N_2O_4 受热分解产生 NO_2 ,与水反 应生成 HNO_2 ,用于还原剂的氧化破坏时,在氧化 反应设备中发生的反应 $2NO_2 + H_2O = HNO_2 +$ HNO_3 的反应焓变 $\Delta H'$ 为-147 kJ/mol。模拟料 液的理论温度升高还需考虑式(4)所放出的热量。 当 N_2O_4 按化学计量比进料氧化破坏模拟 1BP、 2BP 中的还原剂时,其理论温升按下式计算:

 $Q = cm \Delta t = |\Delta E_1| c(N_2 H_4) V_L +$

 $|\Delta E_2|c(NH_2OH)V_L + |\Delta H'|n(HNO_2)(17)$ 则模拟 1BP 理论温升 $\Delta t_1 = 17.63$ ℃,若室温 (25 ℃)下进料,则出口处模拟 1BP 的温度计算 值约为 42 ℃。

2) 工艺验证

在环境温度约 25 ℃,亚硝酸为羟胺、肼还原 剂总量 1.5 倍条件下,进行了模拟 1BP 的氧化实 验,模拟 1BP 组成参数列于表 7。采用 ϕ 40 mm× 1 200 mm填料柱作为模拟 1BP 调价实验装置(氧 化装置示意图示于图 7)。钢瓶储存的液态 N₂O₄ 作为 NO₂ 来源,并通过柱塞泵准确控制 N₂O₄ 的 进料流量。NO₂ 与模拟 1BP 开始反应约 30 min 后开始收集氧化后的料液,观察并记录收集料液的

表 7 模拟 1BP 组成

Table 7	Composition	of 1BP	simulated	feed
---------	-------------	--------	-----------	------

成分	$c/(\text{mol} \cdot L^{-1})$
$N_2 H_4$	0.08
$\rm NH_2OH$	0.08
HNO_3	1.5
U(N)	-
Pu(∭)	-



图 7 氧化装置示意图 Fig. 7 Schematic diagram of oxidation unit

温度。结果表明,氧化后料液剩余亚硝酸浓度 约为50 mmol/L(说明羟胺、肼还原剂均被氧化 完全);氧化后料液温度约为37℃,升高了约 12℃。这是由于填料柱外侧未加设保温装置,料 液通过填料柱间壁与外界空气发生传热,导致温 度降低。通过填料柱外壁发生间壁传热的计算过 程如下。

模拟 1BP 在填料柱内流动时通过柱壁与外 界空气交换的过程示于图 8,有下式成立:



$$\mathrm{d}Q = K_{\mathrm{o}}(t_{\mathrm{h}} - t_{\mathrm{c}})\mathrm{d}A \tag{18}$$



Fig. 8 Heat transfer on both sides of partition wall

$$K_{\circ} = 1/\left(\frac{1}{\alpha_{\circ}} + r_{\rm fo} + \frac{\delta_{\rm w}}{\lambda_{\rm w}} \cdot \frac{dA_{\circ}}{dA_{\rm i}} + r_{\rm fi} \cdot \frac{dA_{\circ}}{dA_{\rm i}} + \frac{1}{\alpha_{\rm i}} \cdot \frac{dA_{\circ}}{dA_{\rm i}}\right)$$
(19)

式中:dQ为单元传热面积 dA 上的传热量,W; K_{\circ} 为以填料柱外壁为参考的总传热系数, W/ (m² • K); t_h 、 t_c 分别为填料柱内外的热流与冷流 主体温度;α,α。分别为热流与冷流膜层的传热系 数, $W/(m^2 \cdot K)$; r_f 和 r_f 分别为填料柱内外热侧 垢层和冷侧垢层的垢层热阻,可忽略不计;间壁壁 厚 $\delta_w = 1 \text{ mm}$;间壁导热系数 $\lambda_w = 1.09 \text{ W}/(\text{m} \cdot$ K)。传热系数是一个包含了许多影响因素、计算 非常复杂的参数,这里均以经验值代入计算: $\alpha_i =$ 600 W/(m² • K), α₀=5 W/(m² • K)。填料柱内 径 $d_i = 40 \text{ mm}$, 外径 $d_o = 42 \text{ mm}$ 。经计算可得, 1BP 氧化柱内料液温度为 42 ℃时,间壁传热可使 料液温度降低约4℃,因此流出的氧化后料液温 度 t1 为 38 ℃,与实验值符合较好。由理论计算 和实验验证结果可知,1BP 调价工艺过程温度升 高约15℃,这对工艺基本无影响,后处理厂1BP 调价设备不需要加设温度控制系统。

3 结 论

1) 分别测定了亚硝酸与羟胺和肼的反应热

数据,计算了后处理 1BP 钚调价工艺的放热温升 情况,并基于建立的调价设备进行了工艺验证。 结果表明,亚硝酸与肼的摩尔反应热与反应物的 摩尔比之间有着密切的关系,可以分为三个阶段: (1) 当亚硝酸的量为肼量的 2 倍及以上时,消耗 单位摩尔肼的反应放热量 $\Delta E_1 = 284.4 \text{ kJ/mol};$ (2) 当亚硝酸的量为肼量的 0~1 倍时,消耗单位 摩尔亚硝酸的反应放热量 $\Delta E_2 = 166.7 \text{ kJ/mol};$ (3) 亚硝酸与肼的摩尔比 $f(\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{H}_4)$ 介于 1 和 2 之间时,消耗单位摩尔肼的反应放热量介于 $\Delta E_1 和 \Delta E_2$ 之间,且 ΔE_1 所占百分比 m 随 $f(\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{H}_4)$ 的增加呈线性增长,其线性关系为 m =1.116× $f(\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{H}_4)$ - 1.147, $r^2 = 0.992$ 。 消耗单位摩尔肼的反应放热量 ΔE_3 由下式计算: $\Delta E_3 = \Delta E_1 m + \Delta E_2 (1-m)$ 。

2) 亚硝酸与羟胺按 1:1 发生氧化还原反应, 消耗单位摩尔羟胺的反应放热 $\Delta E = 197.5 \text{ kJ/mol}_{\circ}$ 。

3)在实验条件下,1BP 调价设备运行过程中 反应放热可使温度升高约 15 ℃。该结果为后处 理厂钚调价设备的设计提供了设计参数。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等.核燃料后处理工学[M].
 北京:原子能出版社,1995.
- [2] 任凤仪,周镇兴.国外核燃料后处理[M].北京:原子 能出版社,2006.
- [3] Ockenden D W, Welck G A. The preparation and properties of some plutonium compounds: Part V: colloid quadrivalent plutonium[J]. Journal of the Chemical Society, 1956: 3358.
- [4] Richardson G L, Swanson J L. Plutonium partitioning in the PUREX process with hydrazine-stabilized hydroxylamine nitrate, No. AT(45-1)-2170[R].

Richland, USA: Hanford Engineering Development Laboratory, 1975.

- [5] Dukes E K, Wallace R M. Formation of hydrazoic acid from hydrazine in nitric acid solutions, USAEC report DP-728[R]. Oak Ridge, USA: ORNL, 1962.
- [6] Koltunov V S, Marchenko V I. Kinetics of hydrazine oxidation with nitrous acid[J]. Kinetikai Kataliz, 1966, 7: 224.
- [7] David G K. Oxidation of hydrazine by nitric acid[J]. Inorg Chem, 1985, 24: 4470-4471.
- [8] Wymer R G. Light water reactor nuclear fuel cycle[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Inc, 1981.
- [9] Raman S, Robert W A, Vial M, et al. Oxidation of hydroxylamine by nitrous and nitric acids: model development from first principle SCRF calculations [J]. J Phys Chem A, 2005, 109: 8526-8536.
- [10] Bennett M R, Gilbert M B, Posey F A, et al. Oxidation of hydroxylamine by nitrous and nitric acids[J]. Inorg Chem, 1982, 21: 2461-2468.
- [11] Francis T B, Kada J, Phelan K G, et al. Symmetry of the intermediate in the hydroxylamine-nitrous acid reaction[J]. Inorg Chem, 1983, 22: 1389-1391.
- [12] M.本尼迪克特,T.H.皮格福得,H.W.利瓦伊著. 汪德熙,王方定,祝疆等译.核化学工程[M].北京: 原子能出版社,1988.
- [13] 史启祯,胡荣祖,阎海科.热分析动力学与热动力 学[M].西安:陕西科学技术出版社,2004.
- [14] 高胜利,冀棉,陈三平,等. 硫酸锌与组氨酸固液反应的热动力学研究[J]. 无机化学学报,2001,17(5): 678-678.
- [15] Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. Fifteenth Edition. US: R R Donnelley & Sons Company, 2019.