

硝酸中钼和锆的沉淀行为研究

林灿生 王效英 张崇海

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

本文叙述硝酸溶液中钼、锆沉淀行为, 考察了次级沉淀现象。温度、硝酸浓度、钼锆浓度等对沉淀有影响。加热温度在80℃以上和硝酸浓度 $< 4 \text{ mol/l}$ 时, 容易形成沉淀; 硝酸浓度 $\geq 4 \text{ mol/l}$ 时, 形成沉淀的速度很慢。钼锆浓度 $\geq 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 会形成沉淀。钼锆浓度 $\leq 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 不易形成沉淀。溶液中铀浓度达200g/l, 对沉淀无影响。钼锆沉淀物中钼、锆摩尔比为2。最后给出了控制钼、锆沉淀的设想。

关键词 钼, 锆, 沉淀, 次级沉淀。

一、前言

核燃料水法后处理工艺中, 乏燃料的硝酸溶解液中常出现次级沉淀, 亦即将不溶解的残渣过滤后, 澄清的滤液在放置过程中会出现新的沉淀^[1,2]。这种次级沉淀物吸附钚; 在输送过程中可能引起管道堵塞; 带入第一萃取循环中, 可能加剧界面物的形成^[3], 给工艺上造成很大的麻烦。因此研究乏燃料溶解液中次级沉淀的形成机理和控制方法是很有意义的。

本文研究了铀-235裂变的高产额裂变产物元素钼和锆在硝酸溶液中的沉淀行为。研究了温度、硝酸浓度、钼锆浓度、铀含量以及放置时间等因素对形成沉淀的影响。观察了钼锆混合物的硝酸溶液通过硅胶柱时锆的吸附和解吸行为。初步探讨了控制沉淀的方法。

二、实验部分

1. 试剂与设备

钼酸铵、硝酸锆、硝酸铀酰和其他试剂均为分析纯级;⁹⁹Mo 指示剂由本院提供。⁹⁵Zr, 按文献^[4]方法制备。高速离心机, TGL-1613型; 800型离心机; 超级恒温器, $\pm 0.5^\circ\text{C}$; 抽滤器, 本院实验工厂加工; Ge(Li)多道 γ 能谱仪(S-90); GP-I 单道 γ 能谱仪; 分光光度计。

2. 实验方法

(1) 用放射性指示剂⁹⁹Mo 和⁹⁵Zr 标记钼和锆溶液^[5] 取已标定好钼浓度为 0.103 mol/l 的

1991年4月15日收到, 1991年9月23日收到修改稿。

钼酸铵溶液48.54ml置于100ml容量瓶内,加入 10^7 Bq的 ^{99}Mo 指示剂(钼酸钠形式,钼载体量可忽略),摇匀,于专用烘箱内($90\text{--}95^\circ\text{C}$)加热4h,自然冷却到室温,用水稀释到刻度,摇匀,此溶液中钼浓度为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,备用。取已标定好锆浓度为 0.0967 mol/l 的硝酸锆(4 mol/l HNO_3)溶液51.71ml置于100ml容量瓶内,加入 10^7 Bq的 $^{95}\text{Zr-}^{95}\text{Nb}$ 指示剂(浓硝酸),如同 $\text{Mo-}^{99}\text{Mo}$ 的制备方法,得锆浓度为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,备用。用1.0ml移液管取上述溶液各4份,于 Ge(Li) 多道 γ 能谱仪上测量 ^{99}Mo 和 ^{95}Zr 的放射性,以确定稳定同位素和放射性同位素的比值。

(2) **沉淀实验** 在10ml带磨口塞的离心管内配好实验料液,密封好,于给定温度的恒温器内加热一定时间,取出离心管,用细玻璃棒搅拌沉淀物,经普通离心机($1000\text{--}3000 \text{ r/min}$)离心5min,将清液倾入抽滤器(两层定量滤纸),收集滤过清液于另一干净的10ml离心管内,取出1.0ml进行超离心实验,其余清液重新放入恒温器内于相同的温度下继续陈化,以观察次级沉淀的形成。沉淀物经过抽滤,用 3 mol/l HNO_3 抽洗三次,将沉淀包好,放入 γ 管内测量 ^{99}Mo 和 ^{95}Zr 的放射性,以确定沉淀中钼和锆的摩尔比。

(3) **超离心实验** 将1.0ml滤过清液注入专用离心管内于高速离心机($16000g$)上离心15min,将每个离心管旋转 180° ,再离心15min,取出离心管,按上、中和下分成三份测放射性,观察胶体形成情况^[6]。

3. 分析方法

钼溶液的标定,用重量法和分光光度法;锆溶液的标定,用络合滴定法^[5]。采用放射化学法分析混合溶液和沉淀物中的钼和锆。

三、结果与讨论

1. 沉淀现象

硝酸溶液中钼和锆的混合物会形成沉淀,沉淀物在试管壁上附着很紧,用管刷多次刷洗也不易清除。沉淀物很难溶解,曾试图用氨水、草酸、盐酸、浓硝酸、硫酸以及王水等溶解沉淀物,均未达目的,浸泡两昼夜也未能溶解。

钼和锆的混合溶液在硝酸中的沉淀速度很慢,当形成沉淀过滤后,滤过清液继续陈化,会出现次级沉淀。沉淀物的形成与钼锆浓度、硝酸浓度和温度等因素有关。

2. 温度对沉淀的影响

分别于室温和 40°C , 60°C , 80°C , 100°C 中观察了钼锆沉淀形成情况,结果列入表1。温度高时钼锆容易沉淀,温度低时不容易沉淀。如表1给定的溶液条件下,在 100°C 水浴中3h即开始出现沉淀;而在 40°C 和室温中248h仍未出现沉淀。

表1 温度对钼锆沉淀的影响
初始溶液组成: $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l Mo}$; $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l Zr}$; 3.0 mol/l HNO_3 。

温度, $^\circ\text{C}$	10—12	40	60	80	100
出现沉淀所需时间, h	>248	>248	76	21	3

3. 硝酸浓度对钼锆沉淀及形成胶体的影响

硝酸浓度对钼锆形成沉淀有明显的影响,在0.6—6.0mol/l HNO₃范围内进行实验,结果列入表2。由于沉淀物紧附着管壁,很难定量收集,故用“+”和“-”表示沉淀形成情况。由表2看出,硝酸浓度低时钼锆沉淀快,硝酸浓度高时钼锆沉淀慢。

表2 硝酸浓度对沉淀的影响
初始溶液: 7.5×10^{-3} mol/l Mo; 7.5×10^{-3} mol/l Zr; 80℃。

硝酸浓度, mol/l	80℃下加热不同时间,沉淀形成情况				
	16h (第一次过滤)	33h	39h (第二次过滤)	81h (第三次过滤)	266h
0.6	+++	-	-	+	-
1.0	+++	-	+	+	-
2.0	++	+	+	+	-
3.0	+	+	+	++	-
4.0	-	-	+	+++	-
5.0	-	-	-	++	-
6.0	-	-	-	-	+-

+表示有沉淀形成,多个+表示沉淀物多;-表示无沉淀;+-表示两个平行样品中一个形成沉淀,另一个未形成沉淀。

在0.6—4.0mol/l HNO₃中,80℃下加热81h,经过三次过滤沉淀物之后,滤过清液在80℃中继续陈化到266h,则不再出现沉淀。分析最后清液中锆浓度和沉淀物中钼锆摩尔比,结果列入表3。由表3看出,清液中最终锆浓度小于 5×10^{-3} mol/l; 0.6mol/l HNO₃中,锆浓度最低; 1.0—4.0mol/l HNO₃中,锆浓度基本一致;但在0.6—4.0mol/l HNO₃溶液中形成的沉淀物,钼锆摩尔比均约为2,可认为沉淀物是 Zr(MoO₄)₂或 Zr(MoO₄)₂·xH₂O。最后的清液中⁹⁹Mo放射性较弱,测量误差大,故未获取钼浓度数据。

表3 沉淀物中钼锆摩尔比和清液中最终锆浓度与硝酸浓度关系

初始溶液中: 7.5×10^{-3} mol/l Mo; 7.5×10^{-3} mol/l Zr;
陈化温度: 80℃; 累积时间: 266h。

硝酸浓度, mol/l	清液中最终锆浓度, $\times 10^{-3}$ mol/l	沉淀物中钼锆摩尔比 (Mo/Zr)
0.6	3.7	1.99
1.0	4.9	2.16
2.0	4.8	2.04
3.0	4.6	2.14
4.0	4.7	

文献[1]认为次级沉淀可能是形成的胶体凝聚的缘故。我们为了观察在钼锆沉淀过程中是否有胶体形成,将第一次过滤沉淀物后的清液进行了超离心实验。用两层定量滤纸过滤后,将清液进行超离心实验,结果列入表4。表中数据反映了离心管内上、中、下各等份溶液的放射性

分布。0.6 mol/l HNO_3 溶液中, ^{99}Mo 和 ^{95}Zr 放射性在下层都有浓集, 表明形成了胶体。1.0—4.0 mol/l HNO_3 中, ^{99}Mo 放射性在下层略有浓集, 但不明显; ^{95}Zr 的放射性在上、中、下各部分是一致的, 表明没有胶体形成, 或是其胶粒很细, 以致于在16000g离心场中不能分离。

表4 超离心实验结果

实验条件: 初始溶液中钼和锆浓度均为 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 80°C 中陈化16h; 离心力加速度16000g, 离心时间20min。

硝酸浓度, mol/l	钼分布, %			锆分布, %		
	上	中	下	上	中	下
0.6	26.2	26.1	47.7	22.8	23.9	53.4
1.0	30.3	30.3	39.4	33.1	34.4	32.5
2.0				34.0	32.7	33.3
3.0	31.4	32.5	36.2	33.5	34.1	32.4
4.0	30.2	33.2	36.6	34.2	33.3	32.5

4. 钼锆浓度对沉淀的影响

在3.0 mol/l HNO_3 中, 观察了不同钼锆浓度与形成沉淀的关系, 结果列入表5。由表5看出, 在实验范围内, 不同浓度的钼锆混合, 对沉淀物中钼锆摩尔比基本上没有影响。

表5 初始钼锆浓度与形成沉淀的关系

实验条件: 3.0 mol/l HNO_3 ; 80°C 中陈化16h。

初始钼锆浓度, $\times 10^{-3} \text{ mol/l}$		沉淀中钼锆摩尔比 (Mo/Zr)
Mo	Zr	
5.0	7.5	1.8
7.5	7.5	2.0
10.0	7.5	1.9
7.5	5.0	2.0
7.5	10.0	2.0

5. 铀与钼锆沉淀的关系

乏燃料溶解液中主要的溶质是铀, 必须了解铀对钼锆沉淀是否有影响。为此, 对不同浓度的钼锆混合溶液中含铀和不含铀的条件下观察了钼锆沉淀行为, 结果列入表6, 表7和表8。从沉淀速度、沉淀物中钼锆摩尔比、初始钼锆浓度以及最终锆浓度等方面比较表明, 溶液中铀浓度为200 g/l 和没有铀, 钼锆沉淀行为无差别。初始溶液中钼和锆浓度都为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 会形成沉淀, 但不管溶液中有铀与否, 沉淀物中钼锆摩尔比均为2。当初始溶液中钼和锆浓度低到 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 就不形成沉淀, 但最终溶液中锆浓度降到 $(2.0-2.1) \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (见表8)。表8的实验数据是于3.0 mol/l HNO_3 中, 80°C 下加热102h, 中间经过四次抽滤、五次离心, 而后再在室温($11-13^\circ\text{C}$)中放置63h, 再测定清液中的锆浓度, 可能锆在滤纸上和试管壁有轻微

的吸附,经过多次操作,使溶液中的锆浓度略有降低。

表6 铀与钼锆沉淀关系
实验条件: 3.0mol/l HNO₃; 陈化温度80℃

初始铀浓度, g/l	初始钼锆浓度, [Mo]=[Zr], ×10 ⁻³ mol/l	80℃陈化累积时间				第四次过滤后溶液在室中放置63h
		16h (第一次过滤)	32h (第二次过滤)	78h (第三次过滤)	102h (第四次过滤)	
0	2.5	—	—	—	—	—
	5.0	—	+	+	—	—
	7.5	++	+	+	—	—
200	2.5	—	—	—	—	—
	5.0	—	+	+	—	—
	7.5	++	+	+	—	—

表7 铀与沉淀物中钼锆摩尔比的关系
实验条件: 3.0mol/l HNO₃; 陈化温度80℃。

初始溶液铀浓度, g/l	初始钼锆浓度, [Mo]=[Zr], ×10 ⁻³ mol/l	沉淀物中钼锆摩尔比 (Mo/Zr)
0	5.0	2.0
0	7.5	2.1
200	5.0	2.1
200	7.5	1.9

表8 最终溶液中锆浓度与铀的关系

初始溶液中铀浓度, g/l	初始溶液中钼锆浓度, [Mo]=[Zr], ×10 ⁻³ mol/l	最终溶液中锆浓度, ×10 ⁻³ mol/l
0	2.5	2.0
	5.0	2.9
	7.5	4.3
200	2.5	2.1
	5.0	3.3
	7.5	4.4

燃耗为33000Mwd/t U 的动力堆乏燃料中,每吨铀含有裂变产物元素钼和锆分别为3450g和3650g。若完全进入溶液,则钼和锆的浓度达10⁻²mol/l。钼和锆的沉淀行为可能是造成乏燃料溶解液不稳定和形成次级沉淀的主要原因之一。

6. 钼锆混合溶液中锆在硅胶上的吸附行为

在1—6mol/l HNO₃中, 锆会被硅胶强烈地吸附, 可用草酸溶液将吸附的锆有效地解吸到溶液中来^[4]。硝酸中钼锆沉淀物内的锆则不被草酸溶液溶解。在钼锆混合的硝酸溶液中, 能否用硅胶吸附分离锆, 这是我们关心的问题, 并进行了硅胶吸附锆和解吸实验。实验的初始料液配制成4.0mol/l HNO₃, 7.5×10⁻³mol/l Mo 和7.5×10⁻³mol/l Zr 的混合溶液, 30℃中陈化6h, 未出现沉淀。将此溶液通过硅胶柱, 总体积10ml, 弃去最早流出的4ml, 收集最后流出的6ml 到一干净的试管内, 准确取1.0ml 测放射性。结果表明, 90%以上的锆被吸附在硅胶柱上。将余下的5ml 流出液密封在试管内, 于80℃继续陈化到248h 仍无沉淀。而与初始料液相同, 但未经硅胶柱吸附的样品, 在80℃中加热到39h 就开始出现沉淀。

吸附锆的硅胶柱于室温(10—12℃)放置28d, 用0.3 mol/l H₂C₂O₄水溶液解吸, 流速约0.5ml/min, 流出液每份收集1.0ml 测放射性, 结果如图1所示。锆的解吸效果很好。这表明, 在钼锆沉淀之前, 溶液中的锆在硅胶柱上的吸附和解吸行为未受钼的影响。

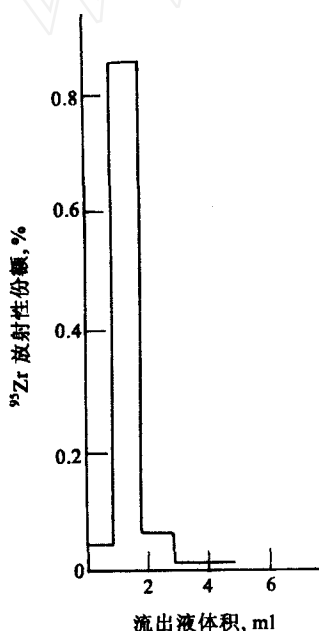


图1 从硅胶柱上解吸锆的淋洗图
柱尺寸: $\phi 4 \times 100$ mm; 硅胶60—80目;
淋洗液: 0.3mol/l H₂C₂O₄; 流速: 0.5ml/min。

四、小 结

1. 温度对硝酸中钼锆沉淀有影响, 在60℃以上, 容易形成沉淀; 在40℃以下时, 不易形成沉淀。

2. 硝酸浓度对钼锆沉淀也有影响, 硝酸浓度为4—6mol/l 时, 沉淀形成较慢; 低于4mol/l 时, 较容易形成沉淀; 在0.6mol/l HNO₃中, 钼和锆会形成胶体。

3. 在3mol/l HNO₃中, 钼和锆浓度 $\geq 5 \times 10^{-3}$ mol/l 时, 会形成沉淀; 钼和锆浓度 $\leq 2.5 \times 10^{-3}$ mol/l 时, 不易形成沉淀。铀含量为200g/l, 对沉淀无影响。

4. 钼和锆在硝酸中的沉淀行为可能是造成乏燃料溶解液不稳定的主要原因之一。可选择适当的温度和酸度或硅胶吸附等方法, 对钼锆沉淀给以相应的控制。

5. 对钼和锆在硝酸介质中的溶液化学、物理化学、尤其是沉淀动力学等方面开展深入的实验研究是必要的。

γ 能谱测量工作在唐培家、刘大鸣协助下完成, 缪增星提供⁹⁹Mo 指示剂, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Campbell, D. O., CONF-780304 (1978).
- [2] Lloyd, M. H. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **24**, 233 (1976).
- [3] 林灿生, 核科学与工程, **10**(4), 350 (1990).

[4]林灿生等,原子能科学技术,(4),383(1977)。

[5]林灿生等,硝酸中钼和锆的溶解度测定,原子能科学技术(待发表)。

[6]林灿生等,原子能科学技术,26(1),8(1992)。

STUDY OF PRECIPITATION BEHAVIOUR OF Mo AND Zr IN NITRIC ACID SOLUTION

LIN CANSHENG WANG XIAOYING ZHANG CHONGHAI

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

ABSTRACT

This paper deals with the precipitation behaviour of Mo and Zr which depends on the concentrations of Mo, Zr, nitric acid and temperature. Precipitation, post-precipitation and ultracentrifugation experiments are made at 100°C, 80°C, 60°C, 40°C and room temperatures in the range of 0.6—6.0 mol/l nitric acid.

The experimental feeds are made up of molybdenum labelled with ^{99}Mo , zirconium labelled with ^{95}Zr and nitric acid solution. The feed is allowed to stand at constant temperature for some time for the observation of precipitation behaviour. The filtered precipitate and ultracentrifuged liquid is to be measured with HP (Ge)-multichannel analyser in order to determine the content of Mo, Zr and their mole ratio in the precipitate and to find out whether there is colloid in the liquid.

The results show that the mixed solution of Mo and Zr can produce precipitate and post-precipitate in nitric acid. If the filtrated liquid is allowed to stand for some time precipitate can be produced again, until the concentration of Mo and Zr in the feed is too low to form precipitate, such as 2.5×10^{-3} mol/l. If the concentration of nitric acid is less than 4.0 mol/l, the precipitation is produced easily and more precipitate is formed. Precipitation is slower in solutions which are more than 4.0 mol/l in HNO_3 . The mole-ratio of Mo to Zr in the precipitate is 2 to 1 and it is not dependent on that ratio in the system.

Key words Molybdenum, Zirconium, Precipitate, Post-precipitate.