

# 在硝酸铀(IV)还原反萃取铀(IV)的 混合澄清槽实验中铀(IV)的 稳定性研究

周大凡 鲍崇林 姚国生 韩桂林 刘秀云

(中国科学院应用化学研究所)

本文以肼作稳定剂,在中间工厂规模的混合澄清槽设备上研究了 TBP 萃取流程的铀反萃过程中硝酸铀(IV)还原剂的动态稳定性及肼的反应产物叠氮酸的最大积累浓度。实验中测得铀(IV)的稳定性高于文献报道的数据;叠氮酸的最大积累浓度远低于允许浓度,从而肯定了硝酸铀(IV)用作铀反萃过程中还原剂的可能性。

## 引 言

在 TBP 萃取流程中,以硝酸铀(IV)作还原剂取代胺基磺酸亚铁有许多优点,如不在物料中引入硫酸根,可使不锈钢设备免受腐蚀;不引入铁离子,可使废水处理量减少,同时也保证了铀和铀的纯度等。但据文献报道<sup>[1]</sup>,硝酸铀(IV)在萃取过程中氧化颇快,氧化率高达 90%,而且由于肼的反应产物叠氮酸( $\text{HN}_3$ )的积累,有发生爆炸的可能性。

关于硝酸铀(IV)在静态条件下的稳定性,我们曾以尿素作稳定剂作了研究<sup>[2]</sup>,随后又以串级实验方法模拟混合澄清槽的萃取条件;研究了硝酸铀(IV)的氧化规律,串级实验得到铀(IV)的氧化率为 50—90%,但是串级平衡实验的过程较慢,所得的氧化率可能偏高。我们还以微型混合澄清槽实验得到铀(IV)在 1 B 槽的氧化率大约为 50% 的初步结果,为深入研究铀(IV)在萃取过程的动态氧化率作了必要的准备。

在本工作中,我们利用中间工厂规模的混合澄清槽,进行了铀(IV)还原反萃的冷实验,以观察铀(IV)在 1 B 槽中的氧化损失和各级分配规律,了解叠氮酸在 1 BP 和 1 BU 中的积累浓度,各种常量组分(铀,硝酸等)的各级分布情况,从而探索以硝酸铀(IV)作还原剂用于 1 B 槽铀反萃分离的可能性。

## 实 验 部 分

### 1. 实验装置

混合澄清槽:14 级;混合室体积 2.66 升;澄清室体积 6.66 升;总存留量 130 升;混合时间 1 分钟,澄清时间两分半钟。

为便于观察槽内的运行情况,混合澄清槽系用有机玻璃制成,各级备有取样窗口,以

便在运行中随时可进行各级取样。

各连接管道、阀门均采用不锈钢材料制成。

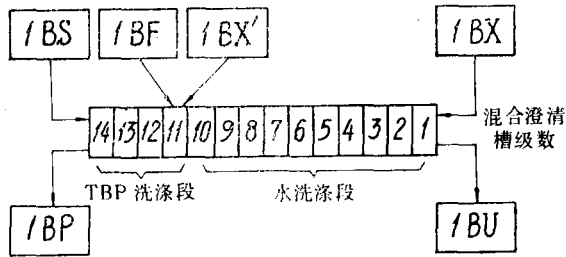


图1 混合澄清槽试验流程示意图

各种料液的流量见下述表3。

## 2. 试剂

TBP-煤油：系长期循环使用(经碱洗)。

硝酸铀(IV)溶液：以硝酸铀酰溶液为原料，肼作稳定剂，汞阴极电解制备。

水合肼：二级

其他试剂均为二级或三级。

**3. 实验方法** 在混合澄清槽运行正常后，开始加硝酸铀(IV)料液，约经4小时后可达稳态，取1BP和1BU样品进行分析。9小时后进行各级取样分析。

## 4. 分析方法

铀(IV)的分析：采用邻二氮杂菲比色法<sup>[3]</sup>和钼酸铵滴定法<sup>[4]</sup>。

总铀的分析：常量(>1毫克)采用萨哈洛夫(Сахаров)法<sup>[4]</sup>；微量铀采用铀试剂I比色法<sup>[5]</sup>。

硝酸的分析：pH定值滴定法<sup>[6]</sup>。

肼的分析：溴代丁二酰亚胺滴定法<sup>[7]</sup>。

叠氮酸的分析：采用叠氮化铁比色法<sup>[8]</sup>。

亚硝酸的分析：硫酸铈-亚铁间接滴定法<sup>[9]</sup>。

## 结果与讨论

**1. 硝酸铀(IV)的电解制备** 本工作采用的电解槽为高33厘米，内径25厘米的耐酸陶瓷缸，槽底部盛25公斤水银作为阴极，用铂网作阳极。硝酸铀酰料液采用工业硝酸溶解冷铀元件制得。五次电解实验结果列于表1中。由表1可见，当电流强度为10安、电解时间为13—15小时，电解产率为96—100%；肼的消耗量约为原始料液中的10—25%。

**2. 串级实验** 为了研究1BF料液放置一定时间后对铀(IV)稳定性的影响，我们进行了两次串级实验，结果列于表2中。在第二次串级实验中，料液放置15天。从表2数据可以看出，1BF料液放置15天后，铀(IV)的氧化率增加了近两倍，这与我们以前的实验工作是一致的。两次串级实验的各级分布情况示于图2和图3中。比较铀(IV)在两次实验中的分布规律，可见在第二次实验中铀(IV)在水相和有机相中的氧化速度均已加快。在1BF料液放置过程中，有机相中的硝酸会部分地分解为亚硝酸，这可能是铀(IV)加快氧化的主

搅拌方式：空气抽压液流搅拌；脉冲振幅200—230毫米；频率130次/分。

加料方式：硝酸铀(IV)料液(1BX')以侧流形式与有机相料液(1BF)同时在11级加入(见图1)，含少量铀(IV)(相当于1BX'的五分之一)的1BX料液在第1级引入。各

表 1 电解制备  $U(NO_3)_4$  的结果

电解液组分:  $U(VI)$  110克/升,  $HNO_3$  2*N*,  $N_2H_4$  0.2*M*; 电解液体积: 5升; 电流强度: 10安。

实验编号	电解时间, 小时	电解产率, %	电解后 $N_2H_4$ 的浓度, <i>M</i>
1	15.0	99	0.170
2	15.0	100	0.148
3	14.0	99	0.182
4	12.5	95	0.159
5	13.0	96	0.170

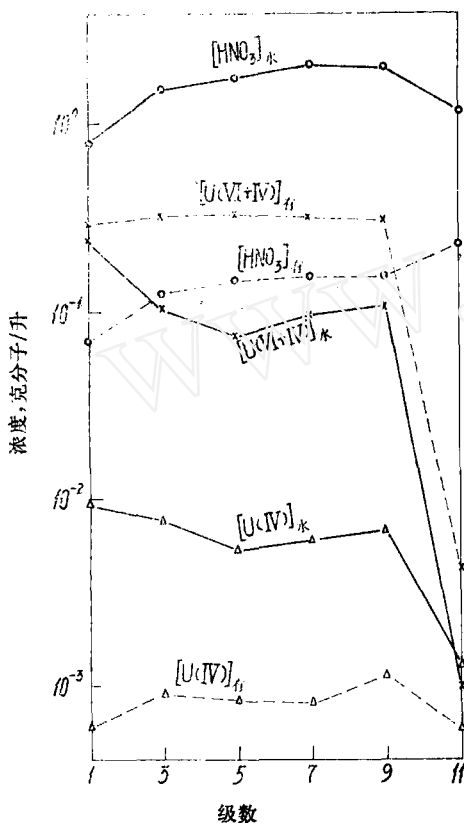


图 2 第一次串级实验的各级分布

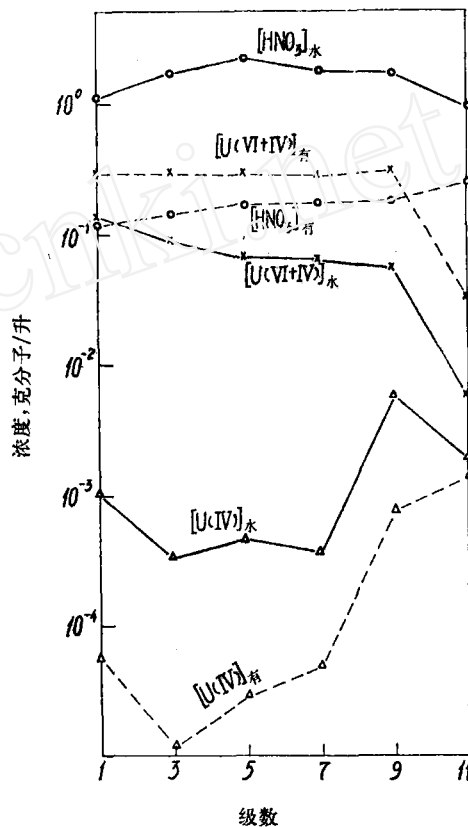


图 3 第二次串级实验的各级分布

要原因。

**3. 混合澄清槽试验** 在 TBP 萃取流程的 1BF 进料液中, 铀的含量在 35 毫克/升量级, 铀(IV)的加入量相当于铀量的 7—15 倍时, 可以满足还原反萃取铀的需要。为了研究铀(IV)的氧化率和各级分配规律, 我们共进行了三次槽实验, 试验条件详见表 3。各次试验结果和各级分布情况分别列于表 4 并绘于图 4—6。

由表 4 数据可见, 铀(IV)的氧化率平均为 40—50%, 与第一次串级实验相近。但由于流量控制不严, 数据波动较大。在 1BP 出口液中  $[U(VI+IV)]$  浓度偏高, 必然导致铀铀分离系数的偏低。原因有两个: 第一, 由于混合澄清槽操作不正常, 液面常高出轻相口, 致

表 2 铀(IV)在串级实验中的氧化

实验条件:  $U(IV)/Pu=15:1^*$ ; 温度 $20^{\circ}C$ ; 相比:  $1BF:1BS:1BX:1BX'=13:2:0.8:0.2$ ;

级数: 11级; 2级 TBP 洗, 9级水洗。

实验序号	料液成分, 克分子/升	$U(IV)$ 氧化率, %
1	1BF:U 0.35, $HNO_3$ 0.129; 1BX':U(IV) 0.12, $HNO_3$ 0.20, $N_2H_4$ 0.10; 1BX:U(IV) 0.0059, $HNO_3$ 0.10, $N_2H_4$ 0.051; 1BS:30% TBP-煤油。	59.0
2	1BF:U 0.32, $HNO_3$ 0.14; 1BX':U(IV) 0.12, $HNO_3$ 2.0, $N_2H_4$ 0.14; 1BX:U(IV) 0.0059, $HNO_3$ 0.10, $N_2H_4$ 0.05; 1BS:30% TBP-煤油。	90.0

\* 假定在 1BF 中铀的浓度为 35 毫克/升。

表 3 混合澄清槽实验条件

槽级数: 14级; 不含铀; 温度  $20^{\circ}C$ (浓度: 克分子/升; 流速, 升/小时)

试 验 序 号		1	2	3
	$U(IV)/Pu$	15:1	15:1	7:1
1BF	U(VI)		0.406	0.394
	$HNO_3$		0.076	0.092
	流速	92.0	92.0	92.0
1BX'	U(IV)	0.127	0.119	0.055
	$HNO_3$	2.30	2.36	2.17
	$N_2H_4$	0.095	0.102	0.105
	流速	1.4	1.4	1.4
1BX	U(IV)	0.0051	0.0057	0.0024
	$HNO_3$	0.240	0.104	0.120
	$N_2H_4$	0.0446	0.0521	0.0535
	流速	6.0	6.0	6.0
1BS	流速	14.2	14.2	14.2

使级效率降低; 第二, 1BF 进料液酸度较低, 仅为标准条件( $0.196 NHNO_3$ )的三分之一到二分之一。因而降低了铀(IV)和铀(VI)的萃取率。由图 4—6 可见, 铀(IV)在各级水相中的浓度均在  $1 \times 10^{-2} M$  量级(水相出口除外)。根据我们以前有关铀的串级实验的数据, 可以认为, 在混合澄清槽的各级中, 只要铀(IV)/铀(IV)比保持在 15 倍以上, 就可以保证铀(IV)的完全还原。

第一次槽实验的各级分布规律(见图 4)与第一次串级试验极为相近。第二次和第三次槽实验(见图 5 和图 6)是在低酸度和高铀浓度条件下进行的, 因此, 铀的分配系数降低, 水相中铀的浓度偏高。

根据表 4 的数据计算, 胨在萃取过程中的损失率为 15%。在 1BF 进料液中, 测得亚硝酸的浓度为  $1 \times 10^{-4} M$ , 叠氮酸在水相和有机相中的最高积累浓度分别为  $1.4 \times 10^{-4} M$  和  $1.15 \times 10^{-3} M$ , 均比爆炸浓度(水相为  $4.7 M$ ; 有机相为  $3 \times 10^{-2} M$ )低得多。

表 4 混合澄清槽试验过程分析结果  
(浓度, 克分子/升; 氧化率, %)

实验 序号	运行 时间, 小时	1 BP						1 BU				U(IV) 氧化率, %
		U(IV)	U(VI+IV)	HNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HN <sub>3</sub>	U(IV)	U(VI+IV)	HNO <sub>3</sub>	HN <sub>3</sub>		
1	5	3.5 × 10 <sup>-3</sup>	4.3 × 10 <sup>-3</sup>	1.348	0.0479	0.58 × 10 <sup>-4</sup>	6.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.324		0.62 × 10 <sup>-3</sup>	57.0	
	6	3.1 × 10 <sup>-3</sup>	4.2 × 10 <sup>-3</sup>	1.310		0.84 × 10 <sup>-4</sup>	5.2 × 10 <sup>-4</sup>			0.75 × 10 <sup>-3</sup>	62.8	
	7		5.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.363	0.0511	1.40 × 10 <sup>-4</sup>		0.329	0.0438	1.15 × 10 <sup>-3</sup>		
	8	4.1 × 10 <sup>-3</sup>	6.6 × 10 <sup>-3</sup>	1.363			7.8 × 10 <sup>-4</sup>				45.8	
	9	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	5.6 × 10 <sup>-3</sup>	1.425	0.0442	0.60 × 10 <sup>-4</sup>	8.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.332	0.0380	0.98 × 10 <sup>-3</sup>	39.0	
平均	(3.9 ± 0.93) × 10 <sup>-3</sup>	(5.02 ± 0.98) × 10 <sup>-3</sup>	1.362 ± 0.06	0.0477 ± 0.003	(0.85 ± 0.55) × 10 <sup>-4</sup>	(7.1 ± 1.9) × 10 <sup>-4</sup>	0.328 ± 0.004	0.041 ± 0.003	(0.87 ± 0.28) × 10 <sup>-3</sup>	51.1 ± 12.1		
2	4	6.3 × 10 <sup>-3</sup>	8.6 × 10 <sup>-3</sup>	1.300	0.0427		6.3 × 10 <sup>-5</sup>	0.448	0.0091	0.73 × 10 <sup>-3</sup>	41.6	
	5	7.4 × 10 <sup>-3</sup>	9.6 × 10 <sup>-3</sup>	1.230	0.0531		2.9 × 10 <sup>-5</sup>	0.380	0.0080	0.80 × 10 <sup>-3</sup>	36.4	
	6	7.4 × 10 <sup>-3</sup>	9.7 × 10 <sup>-3</sup>	1.250	0.0557		3.8 × 10 <sup>-5</sup>	0.398	0.0117	0.68 × 10 <sup>-3</sup>	36.0	
	7	7.2 × 10 <sup>-3</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.220	0.0561		5.5 × 10 <sup>-5</sup>	0.388	0.0108	0.82 × 10 <sup>-3</sup>	35.0	
	8	7.1 × 10 <sup>-3</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.230	0.0556		5.5 × 10 <sup>-5</sup>	0.392	0.0120	0.82 × 10 <sup>-3</sup>	36.0	
9	5.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	1.270	0.0555		4.2 × 10 <sup>-5</sup>	0.401 ± 0.047	0.0122	0.79 × 10 <sup>-3</sup>	51.3		
平均	(6.8 ± 1.42) × 10 <sup>-3</sup>	(1.03 ± 1.40) × 10 <sup>-2</sup>	1.270 ± 0.050	0.0531 ± 0.010		(4.7 ± 1.8) × 10 <sup>-5</sup>	0.401 ± 0.047	0.0106 ± 0.003	(0.77 ± 0.09) × 10 <sup>-3</sup>	39.4 ± 11.9		
3	4	8.3 × 10 <sup>-3</sup>	1.1 × 10 <sup>-2</sup>	1.122	0.0503		4.0 × 10 <sup>-4</sup>	0.370	0.0111	0.67 × 10 <sup>-3</sup>	44.5	
	5	8.7 × 10 <sup>-3</sup>	1.1 × 10 <sup>-2</sup>	1.264	0.0526		2.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.362	0.0110	0.99 × 10 <sup>-3</sup>	54.5	
	6	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	1.3 × 10 <sup>-2</sup>	1.328	0.0545		1.9 × 10 <sup>-4</sup>	0.382	0.0134	0.71 × 10 <sup>-3</sup>	49.4	
	7	9.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.1 × 10 <sup>-2</sup>	1.350	0.0539		1.3 × 10 <sup>-4</sup>	0.374	0.0119	0.42 × 10 <sup>-3</sup>	57.5	
	8	1.5 × 10 <sup>-2</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.370	0.0540		2.2 × 10 <sup>-4</sup>		0.0112	0.58 × 10 <sup>-3</sup>	28.0	
9	1.3 × 10 <sup>-2</sup>	1.5 × 10 <sup>-2</sup>	1.370	0.0564		2.5 × 10 <sup>-4</sup>			0.43 × 10 <sup>-3</sup>	34.0		
平均	(1.07 ± 0.5) × 10 <sup>-2</sup>	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>-2</sup>	1.301 ± 0.180	0.0536 ± 0.003		(2.3 ± 1.7) × 10 <sup>-4</sup>	2.372 ± 0.010	0.0117 ± 0.002	(0.65 ± 0.34) × 10 <sup>-3</sup>	44.6 ± 16.6		

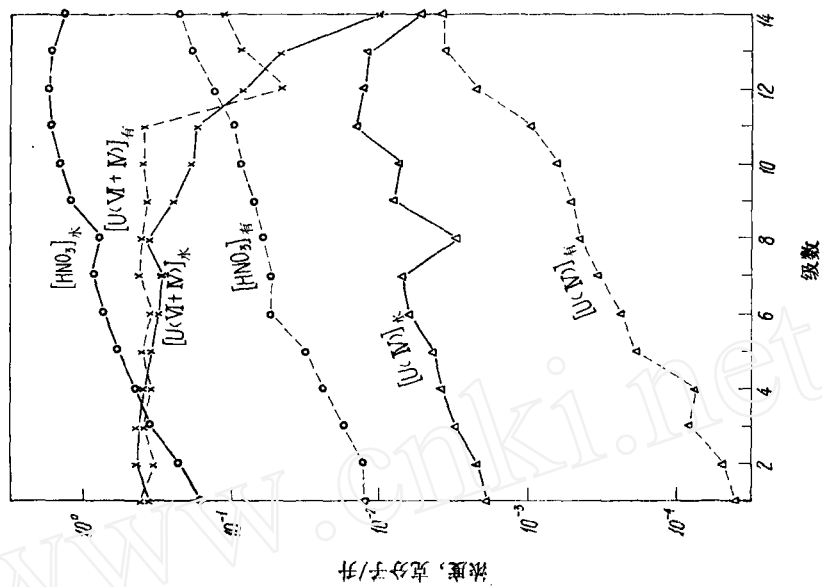


图 5 第二次混合澄清槽试验的各级分布

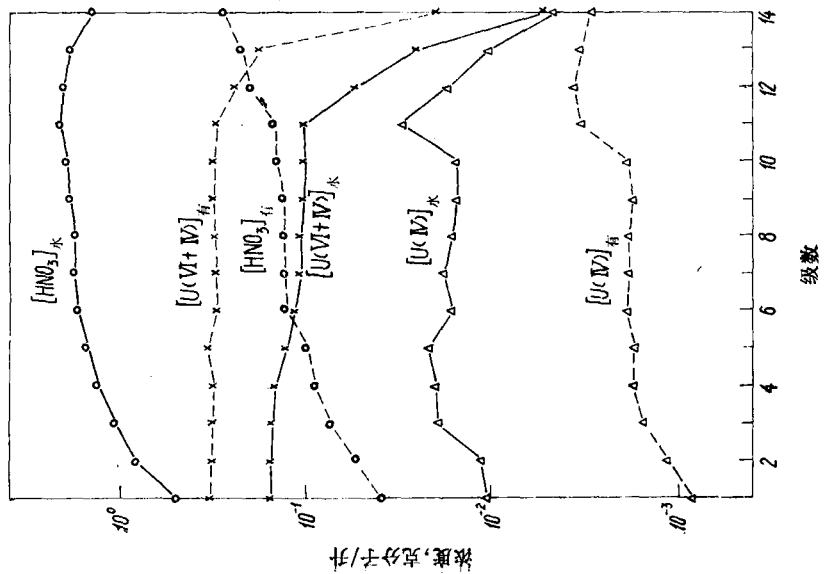


图 4 第一次混合澄清槽试验的各级分布

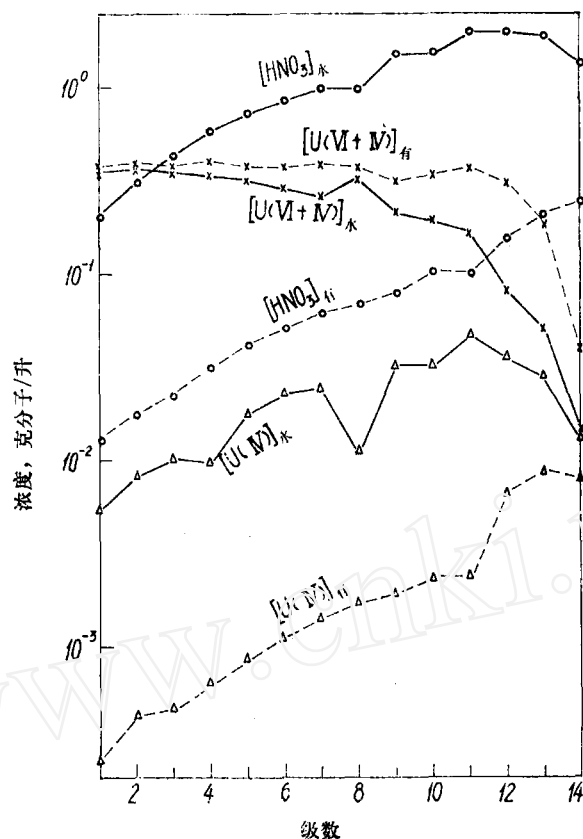


图 6 第三次混合澄清槽试验的各级分布

## 结 论

1. 混合澄清槽实验确定，铀(IV)在1B槽中的氧化率约为  $50 \pm 10\%$ 。
2. 在混合澄清槽正常运转条件下，各常量组分(铀和硝酸)的各级分配情况与串级实验相符。
3. 叠氮酸在水相和有机相中的最高积累浓度分别为  $1.4 \times 10^{-4}M$  和  $1.15 \times 10^{-3}M$ ，不致引起爆炸事故。
4. 胛在1B槽中的损失为  $15\%$ 。

## 参 考 文 献

- [1] H. A. C. Makay et al., AERE-4381 (1963).
- [2] 周大凡等, 原子能科学技术, 1, 66 (1979).
- [3] F. Vydra et al., Talanta, 9, 1009 (1962).
- [4] В. К. Марков и др., Уран, Методы его определения, Атомиздат, 1960, стр. 151.
- [5] Свы., стр. 191.
- [6] J. Mashall et al., Anal. Chim. Acta, 29, 1,22 (1963).
- [7] M. Z. Barakat et al., Analyst, 88, 59 (1963).
- [8] E. K. Dukes et al., Anal. Chem., 33, 2,242 (1961).
- [9] N. H. Furman (Ed.), Standard Method of Chemical Analysis, Princeton, N. J. D. Van Nostrand, 1962, Vol. I, p. 544.