

- [2] H. B. von der Decken, Nuclear Graphite, Dragon Projection Symposium, Bournemouth, 1959.
- [3] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, p. 86, 1956.
- [4] A. B. 雷柯夫, 热传导理论, 高等教育出版社, 128 页, 1955 年.
- [5] 李惕碚, 实验的数学处理, 科学出版社, 281 页, 1980 年.

(编辑部收到日期: 1980 年 7 月 2 日)

普雷克斯过程电解还原分离铀钚时 产生气体的研究

李兆义 何建玉 蔣栋梁 田宝生 張家駿

在早先的工作^[1]中, 我们已对普雷克斯(Purex)过程电解还原分离铀钚进行了研究, 并取得了满意的结果。

关于电解过程产生的气体, 根据西德的研究^[2]表明, 阳极气中氮占 95%, 氧占 4%, 一氧化氮占 1%, 气量为 0.2 升/安培·小时, 但是有关气体组份随溶液组份及电流密度而变化的结果, 以及阴极产生气体的情况, 文献中均未见报道。

本工作是参照电解混合澄清槽工艺条件^[3], 在单级槽中分别对阳极、阴极产生的气量及气体组份进行了初步的研究。

实验装置、实验和分析方法

实验装置如图 1 所示。单级电解槽用有机玻璃板制成, 容量约为 600 毫升, 阴极用直

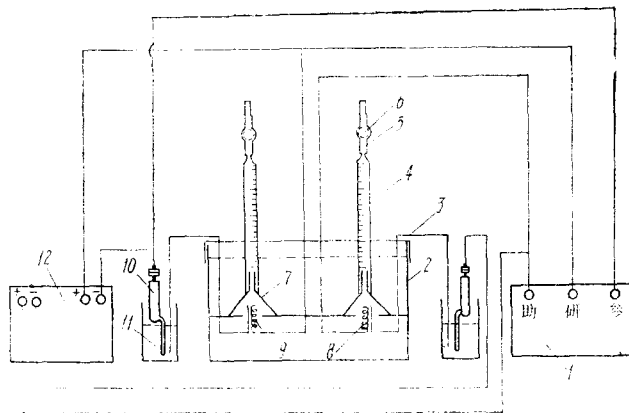


图 1 实验装置示意图

- 1. HDV-7 型晶体管恒电位仪; 2. 电解槽; 3. 盐桥; 4. 集气管; 5. 乳胶管; 6. 玻璃球;
- 7. 漏斗; 8. 铂阳极; 9. 钛阴极; 10. 212 型甘汞电极; 11. 饱和 KCl 溶液; 12. LZ 3-304 型函数记录仪。

径为 0.5 毫米的钛丝编织而成, 表面积约为 35 厘米², 阳极由直径 0.5 厘米的绕成螺旋状的铂丝制成, 表面积约为 20 厘米²。阴、阳极分别固定在有机玻璃支架上, 电极上方用集气管下端的玻璃漏斗罩住, 以便收集电解析出的气体, 集气管由碱式滴定管改制而成, 用

来计量气体。

实验步骤如下：将 500 毫升料液转移到电解槽中(用大量的料液是为了保持电解前后溶液成份近似不变)，然后用洗耳球从乳胶管上端将溶液抽到集气管的密封玻璃球上方少许；分别记下阴、阳极原始电位，将恒电位仪调在恒电流状态下工作，选好电流值，即开始电解实验。记下电解开始时间、阴极工作电位和阳极工作电位。待产生的气体达到一定量后，停止电解，同时记下电解所用时间，接着将涂有真空膏的医用注射器针头刺入乳胶管内取气样，每种样品分析三次，每次取 1 毫升用于气相色谱仪分析。

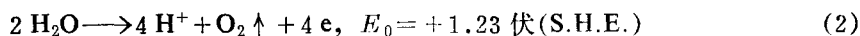
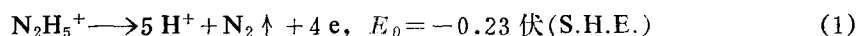
实验所用料液由分析纯的硝酸铈酰、硝酸、水合肼和去离子水根据计算配制而成。硝酸铈酰、硝酸浓度用饱和硫酸钾 pH 滴定法联合测定；硝酸肼浓度用溴代琥珀亚胺标准溶液(0.03M)滴定，甲基红为指示剂；气体各组份由 SP-2304 A 型气相色谱仪分析，高纯氩气作为载气，分析误差约 ±5%。

实验结果和讨论

早先电解混合澄清槽^[1]用的是钛板阴极，铂丝作阳极，电解还原主要在澄清室中进行，各级阳极面积约为 20 厘米²，阴极面积若以 $\frac{1}{4}$ 界面计算，约为 10 厘米²，单级电流为 10 毫安，因此，阳极电流密度约为 0.5 毫安/厘米²，阴极电流密度约为 1.0 毫安/厘米²。槽中各级电解区水相溶液各组份变化范围为 0.5~1.2N HNO₃；0.1~0.2M N₂H₅⁺；50~70 克/升 U(VI)。

本实验研究了电流密度、硝酸浓度、肼浓度对阳、阴极气体产生量及其组份的影响。因为钛是一种非惰性金属，其表面状态对阴极电极过程有较大影响，故实验前在工作溶液中于 17 毫安/厘米² 电流密度下进行阴极极化 4 小时，以尽量消除电极表面状态的影响。实验结果列于表 1 和表 2。

1. 阳极气体的组份及气量 在铂阳极上可发生下列反应：



由此推测阳极析出的气体可能是氮和氧的混合气体，但由于肼是一种强还原剂，标准电位比水要低得多，因此在阳极电位较低的情况下，可能只析出氮气而没有氧气。

表 1 给出了电流密度和肼浓度对气体组份的影响。由表 1 可见，在低电流密度下阳极气中全是氮，随电流密度的增加(相应提高了阳极电位)、在一定 N₂H₅⁺ 浓度下，可析出氧。如溶液组份为 0.05M N₂H₅⁺-1N HNO₃-70 克/升 U(VI)，当电流密度约 30 毫安/厘米² 时，开始析出氧气，并且气体中氧含量随电流密度的增加而增加，但当溶液中肼浓度提高为 0.1M 或 0.2M 时，即使该电流密度下也不析出氧，显然是由于大量的具有强还原性的 N₂H₅⁺ 的存在，抑制了 H₂O 的电解氧化。此外，酸度在所研究的范围内未见对阳极气体的组成有明显影响。

在所研究的范围内，阳极析出气量为 200~300 毫升/安培·小时，电流效率有波动(100~130%，理论上按析出每分子氮和氧放出 4 个电子计算)。为此，我们还做了阴、阳极区间有隔膜的电解实验，溶液组份取 0.2M N₂H₅⁺-0.5M HNO₃-70 克/升 U(VI)，结果表明在 30 毫安/厘米² 下电流效率为 102%，在 50 毫安/厘米² 下电流效率为 104%，结果比

表1 阳极气体组份及气量

电流密度, 毫安/厘米 ²	实验结果	溶液组成***	1.0 M HNO ₃			0.2 M N ₂ H ₅ ⁺	
			N ₂ H ₅ ⁺ , M			HNO ₃ , M	
			0.05	0.1	0.2	0.5	1.5
3	N ₂ , %		100	100	100	100	100
	O ₂ , %		~0	~0	~0	~0	~0
	气量, 毫升/安培·小时*		222	237	231	250	243
	电流效率, %		106	113	111	120	116
	电位, 毫伏**		+750	+570	+530	+570	+640
15	N ₂ , %		100	100	100	100	100
	O ₂ , %		~0	~0	~0	~0	~0
	气量, 毫升/安培·小时		219	236	261	269	274
	电流效率, %		105	125	127	129	122
	电位, 毫伏		+830	+700	+680	+800	+630
30	N ₂ , %		93.8	100	100	100	100
	O ₂ , %		6.2	~0	~0	~0	~0
	气量, 毫升/安培·小时		208	233	269	280	268
	电流效率, %		100	111	129	134	123
	电位, 毫伏		+1650	+1110	+900	+960	+860
50	N ₂ , %		92	100	100	100	100
	O ₂ , %		8	~0	~0	~0	~0
	气量, 毫升/安培·小时		226	218	252	247	—
	电流效率, %		108	105	121	118	—
	电位, 毫伏		+1900	+1980	+1120	+1450	+1000

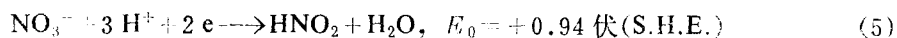
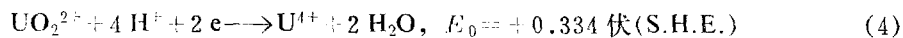
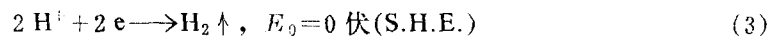
* 气体体积为室温下的计量值。

** 电极电位的测量是以饱和甘汞电极为参考电极。

*** 溶液组成中U(Ⅱ)均为70克/升。

相同条件下无隔膜电解的电流效率下降了(表1)。由此可以认为:造成阳极电流效率高于100%的原因可能与阴极区的反应产物扩散到阳极区有关。此外不能排除脍在电极上发生自分解(非电解过程)而产生N₂的可能性。

2. 阴极气体组份及气量 在钛阴极上可发生下列电极反应:



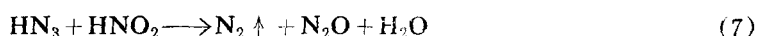
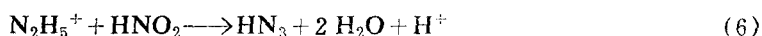
Walter^[37]在电解还原HNO₃的工作中指出,电解还原时,在不同的条件下,氮可从正五价一直还原到负三价态,其反应产物可以有N₂O₄, NO, N₂O, N₂, NH₂OH, N₂H₄和NH₃等不同产物。但由电极电位可见,阴极上主要产生HNO₂,而且在阴极周围局部地区浓度

表 2 阴极气体组份及气量

电流密度, 毫安/厘米 ²	溶 液 组 成*** 实 验 结 果	1.0 M HNO ₃			0.2 M N ₂ H ₅ ⁺	
		N ₂ H ₅ ⁺ , M			HNO ₂ , M	
		0.05	0.1	0.2	0.5	1.5
1.7	N ₂ , %	—	—	—	—	—
	H ₂ , %	—	—	—	—	—
	气量, 毫升/安培·小时*	极少	极少	极少	极少	极少
	电位, 毫伏**	-240	-250	-250	—	-240
8.5	N ₂ , %	87	58	62	51	52
	H ₂ , %	13	42	38	49	48
	气量, 毫升/安培·小时	25	8	5	7	9
	电位, 毫伏	-530	-600	-570	-595	-640
17	N ₂ , %	61	38	40	31	29
	H ₂ , %	39	62	60	69	71
	气量, 毫升/安培·小时	52	44	30	28	39
	电位, 毫伏	-960	-990	-850	-1000	-940
28.6	N ₂ , %	32	17	16	25	13
	H ₂ , %	68	83	84	75	87
	气量, 毫升/安培·小时	94	—	76	79	125
	电位, 毫伏	-1450	-1360	-1440	-1580	-1450

*, **, *** 注与表 1 中同, 此略。

较大, 因而可以与溶液中的脛发生如下化学反应:



实验结果表明, 阴极气主要组份为氮和氢。在低电流密度下, 如在 1.7 毫安/厘米²时, 经过很长时间, 在电极表面只观察到附着极少量的微小气泡, 无法收集取样, 测定其量和组成。当电流密度达到一定值时, 阴极才开始析出气体, 其组份主要由氮、氢组成。随电流密度的继续增加, 阴极气中氢气的含量不断上升。而在同一电流密度下增加脛浓度使 N₂ 气量下降, 相应也提高了氢气的含量; 而增加酸度时, 气体组份中 H₂ 的增加并不显著。

表 2 结果表明, 随电流密度的增加, 阴极气发生量也上升。脛浓度增加时, 如从 0.05 M N₂H₅⁺ 增加到 0.2 M N₂H₅⁺, 阴极气量随之下降。这可能是当脛浓度增加时, 在阴极周围反应(6)的比份增加, 没有足够的 HNO₂ 去完成反应(7), 从而使 N₂ 量下降, 影响到阴极的总气量。可见提高脛浓度、降低电流密度可以减少气量, 从而提高电解还原 U(VI) 的电流效率。在实际工作中拟选择适宜的电流密度, 既保证 U(VI) 具有一定还原速率, 又具有较高的电流效率。

(下转第 324 页)

$$\rho_1 = \sqrt{\rho_{\max} \rho_{\min}}$$

若轨迹圆不包含圆图中心O点(如图5(b)),

则
$$\rho_1 = \sqrt{\frac{\rho_{\max}}{\rho_{\min}}}$$

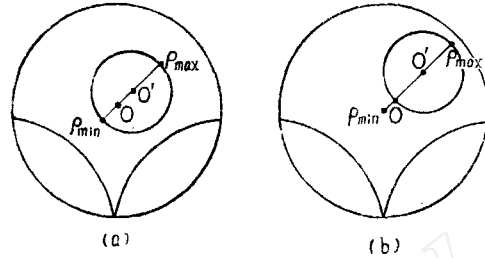


图5 参考面 T_r 的 ρ_r 轨迹图
(a) 轨迹圆包含圆心O; (b) 轨迹圆不包含圆心O。

反射系数为 Γ_2 的短路器一般都是有耗的, 即 $|\Gamma_2| < 1$, 必须等效为一个有耗网络, $\text{th}^{-1} \frac{1}{\rho_2}$ 为这有耗网络的等效衰减量。

文献[2]认为终端短路器是无耗的, 即 $|\Gamma_2| = 1$, 而忽略了 $\text{th}^{-1} \frac{1}{\rho_2}$ 这项的衰减量。

我们认为由于盘荷波导本身的衰减是比较小的, 即 $\text{th}^{-1} \frac{1}{\rho_1}$ 是一个较小的量, 所以由于终端短路器的 $|\Gamma_2|$ 不能理想等于1而引起的衰减是不可忽略的。

参 考 文 献

[1] E. L. Warner, Microwave Attenuation Measurements, IEE Monograph Series 19, Peter Peregrinus Ltd., 1979.
[2] W. J. Gallagher, ML-205(1960).

(编辑部收到日期: 1980年5月21日)

(上接第291页)

以上实验证明, 在所选择的电解混合澄清槽的运行工艺条件下, 由于阴极电流密度约为1毫安/厘米², 阳极电流密度约为0.5毫安/厘米², 均远远低于本文的实验值, 故阴极基本无气体发生, 阳极产生的气量最多为200~300毫升/安培·小时, 其中只含氮气, 所以在该条件下操作, 从气体方面讲, 是相当安全的。

参 考 文 献

[1] 张清轩等, 核燃料后处理, 原子能出版社, 1977年资料选编。
[2] H. Schmider et al., ORNL-tr-2999 Report. KPK-2082(1975).
[3] J. Walter, AECD-3027(1943).

(编辑部收到日期: 1980年5月5日)