

HNO₃ 氧化去除铀反萃液中的 C₂O₄²⁻

郭一飞, 焦荣洲, 梁俊福, 宋崇立, 惠宏彦, 刘秀琴

(清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要:研究了用 HNO₃ 氧化去除 TRPO 流程铀的 (NH₄)₂CO₃ 反萃液中 C₂O₄²⁻ 的条件。将含铀的 (NH₄)₂CO₃ 反萃液调节成 0.2~0.8 mol L⁻¹ H₂C₂O₄-7.5~9.5 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液, 在 100 °C 下蒸馏回流 7 h, 其中的 C₂O₄²⁻ 被完全分解去除, 得到 UO₂(NO₃)₂-NH₄NO₃ 溶液。蒸馏回流过程中, NH₄NO₃ 部分分解, 在该条件下操作是安全的。

关键词: TRPO 流程; 铀; C₂O₄²⁻; HNO₃

中图分类号: O623.613

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2000)06-0540-04

在 TRPO 流程中, 用 H₂C₂O₄ 反萃 Np、Pu 后, 须用 0.2 mol L⁻¹ HNO₃ 洗涤含 U 的 TRPO 相, 以去除部分 H₂C₂O₄, 再用 50 g L⁻¹ (NH₄)₂CO₃ 反萃 U。经分析, 反萃液中 c(NO₃⁻) = 0.1 mol L⁻¹, c(C₂O₄²⁻) = 0.2 mol L⁻¹ 和 (U) = 5 g L⁻¹。若将该反萃液中的 C₂O₄²⁻ 去除, 该水溶液则可返回到 Purex 流程的相关部分。

溶液中的 C₂O₄²⁻ 可被强氧化剂氧化生成 CO₂ 气体, 所用氧化剂有 HNO₃^[1]、KMnO₄^[2] 和臭氧^[3]。用紫外光照射 HNO₃-H₂C₂O₄ 混合液使 H₂C₂O₄ 分解的方法^[4] 在工艺流程中尚未得到应用。

本工作研究 HNO₃ 蒸馏回流法去除铀的 (NH₄)₂CO₃ 反萃液中 C₂O₄²⁻ 的条件。

1 实验

1.1 主要试剂

1) 5.5~11.0 mol L⁻¹ HNO₃-0.3 mol L⁻¹ H₂C₂O₄ 混合液;

2) 含 U 和 H₂C₂O₄ 的 (NH₄)₂CO₃ 模拟反萃溶液: 根据 TRPO 流程铀反萃液中 U 与 C₂O₄²⁻ 的浓度, 配制稀释 1 倍、浓缩 2 倍和 4 倍的 (NH₄)₂CO₃ 模拟反萃溶液。

将上述溶液蒸至近干, 分别用 7.5~9.5 mol L⁻¹ HNO₃ 定容至 50 mL, 制备出混 1 (稀释 1 倍)、混 2 (浓缩 2 倍) 和混 3 (浓缩 4 倍) 3 种样品溶液。它们的 HNO₃ 浓度、U 和 C₂O₄²⁻ 含量分别为 c(HNO₃) = 7.5、8.5、9.5 mol L⁻¹, (U) = 2.9、12.6、22.0 g L⁻¹ 和 c(C₂O₄²⁻) = 0.2、0.4、0.8 mol L⁻¹。

收稿日期: 1999-05-24; 修回日期: 2000-01-10

作者简介: 郭一飞 (1936—), 男, 上海人, 高级工程师, 核化工与分析化学专业

1.2 仪器与装置

- 1) 分光光度计: 721 型, 配 1 cm 比色皿, 上海第三分析仪器厂产品;
- 2) 控温电热器: JL 电热器-100 mL 型, 江苏芦沟电热器厂产品;
- 3) 蒸馏回流装置: 详见文献[1]。

1.3 分析方法

1) NO_3^- 的测定用亚铁法; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的测定用 KMnO_4 氧化法; U 的测定用偶氮胂 分光光度法。

2) NH_4NO_3 的测定

NH_4NO_3 与甲醛作用生成六次甲基四胺和 HNO_3 , 用 NaF 消除 UO_2^{2+} 的干扰, 用标准 NaOH 滴定 HNO_3 浓度, 间接测定 NH_4NO_3 浓度。

为此, 移取 0.2 ~ 0.5 mL 含 U 的样品溶液于 150 mL 三角瓶中, 加入 10 mL 4% NaF 溶液和 2 滴酚酞指示剂, 用 1 ~ 0.1 mol L^{-1} NaOH 调节溶液至呈现微红色, 加入 10 mL 50% 甲醛溶液, 用 0.20 mol L^{-1} NaOH 标准溶液滴定至红色出现, 5 min 内红色不消失即定为滴定达到终点。

1.4 实验方法

将模拟铀的 $(\text{HN}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液(混 1、混 2 和混 3) 进行蒸馏回流, 间隔一定时间取样分析其中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 U 的浓度, 直至 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 完全分解。

2 结果与讨论

2.1 不同 HNO_3 浓度下的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解曲线

分别取 50 mL $c(\text{HNO}_3) = 5.5, 6.5, 7.5, 9.0, 11.0$ mol L^{-1} , $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.30$ mol L^{-1} 的 5 种 HNO_3 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合液于蒸馏装置中, 100 下蒸馏回流, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分解曲线示于图 1。由图可见: 混合液中的 HNO_3 浓度越高, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解越迅速; 在本实验条件下, 混合液中 0.3 mol L^{-1} $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 完全分解的时间分别为 15、11、6、4 和 3 h。

2.2 模拟铀的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液样品中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 分解去除

取 50 mL 模拟铀的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液样品于蒸馏装置中, 在 100 下蒸馏回流, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 去除的实验结果列于表 1。实验结果表明: 将铀的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液的 HNO_3 浓度维持在 7.5 ~ 9.5 mol L^{-1} 范围内, 100 下蒸馏回流 7 h, 0.2 ~ 0.8 mol L^{-1} $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 可完全被氧化分解去除。

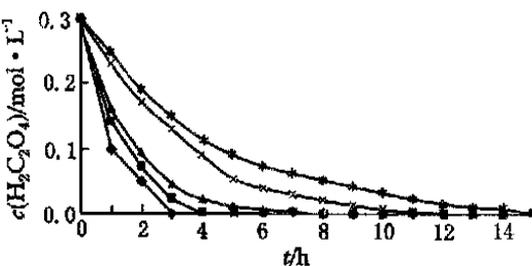


图 1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 100 下蒸馏回流的分解曲线

Fig. 1 Curves of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ decomposition at 100 distillation

$c(\text{HNO}_3)$ (mol L^{-1}): —●— 11.0; —■— 9.0;
—▲— 7.5; ×— 6.5; *— 5.5

表1 模拟含铀 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分解去除Table 1 Removal and decomposition of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ from simulated stripping solution

| 样品序号 | 样品溶液组分 | | | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 完全分解去除时间/h |
|------|-------------------------------------|------------------------|--|--|
| | $c(\text{HNO}_3)/\text{mol L}^{-1}$ | (U)/ g L^{-1} | $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/\text{mol L}^{-1}$ | |
| 混1 | 7.5 | 2.9 | 0.2 | 7 |
| 混2 | 8.5 | 12.6 | 0.4 | 7 |
| 混3 | 9.5 | 22.0 | 0.8 | 7 |

2.3 蒸馏回流下的 NH_4NO_3 分解

文献[5]报道:温度升高到110℃时, NH_4NO_3 发生吸热反应,分解为氨和硝酸;当无机酸及易氧化物存在时, NH_4NO_3 易分解;温度高于400℃时,反应剧烈,以致发生爆炸。

取50 mL含铀 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液,在7.5~9.5 mol L^{-1} HNO_3 介质中,于100℃下蒸馏回流7 h, NH_4NO_3 的分解情况列于表2。生成的 NH_4NO_3 在100℃下蒸馏回流过程中有15%~20%被分解,但在该条件下的操作是安全的。

表2 在100℃蒸馏回流下 NH_4NO_3 的分解Table 2 Decomposition of NH_4NO_3 at 100℃ distillation

| 样品序号 | $c(\text{HNO}_3)/\text{mol L}^{-1}$ | 不同蒸馏时间(h)下的 $c(\text{NH}_4^+)/\text{mol L}^{-1}$ | | NH_4NO_3 的分解率/% |
|------|-------------------------------------|--|-----|---------------------------------|
| | | 0 | 7 | |
| 混1 | 7.5 | 0.5 | 0.4 | 20 |
| 混2 | 8.5 | 1.1 | 0.9 | 18 |
| 混3 | 9.5 | 2.0 | 1.7 | 15 |

3 结论

将TRPO流程中含铀的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃液适当稀释或浓缩为 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.2 \sim 0.8 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $(\text{U}) = 3 \sim 22 \text{ g L}^{-1}$,在 $c(\text{HNO}_3) = 7.5 \sim 9.5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 介质中,100℃下蒸馏回流7 h,溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 被完全分解去除。生成的 NH_4NO_3 在蒸馏回流过程中部分分解,操作是安全的。所得到的含铀溶液可返回到Purex流程中的相关部分。

参考文献:

- [1] 郭一飞,梁俊福,惠宏彦,等. HNO_3 氧化去除Np-Pu反萃液中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [J]. 原子能科学技术,2000,34(4):359~363.
- [2] Wick OJ. 铀手册(下册)[M]. 北京:212科技图书馆铀手册翻译组,1972. 16-1.
- [3] 陈寿春. 重要无机化学反应[M]. 上海:科学技术出版社,1963. 663.
- [4] Yoo JH, Kim EH. Decomposition of Oxalate Precipitates by Photochemical Reaction[A]. RECOD '98 Vol 1 [C]. Nice Acropolis, France:[s,n],1998. 806~813.
- [5] 陈冠荣,陈镒远,时钧,等. 化工百科全书(1)[M]. 北京:化学工业出版社,1990. 115~118.

Removal of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ From U Stripping Solution With HNO_3 Oxidation

GUO Yr-fei , JIAO Rong-zhou , LIANG Jurfu ,
SONG Chong-li , HUI Hong-yan , LIU Xiur-qin

(Institute of Nuclear Energy Technology ,
Tsinghua University , Beijing 102201 , China)

Abstract : The removal condition of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ from U stripping solution is studied. In $7.5 \sim 9.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, the solution with $(\text{U}) = 3 \sim 22 \text{ g L}^{-1}$ and $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.2 \sim 0.8 \text{ mol L}^{-1}$ is distilled for 7 h at 100°C . The $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ is decomposed and removed completely , and the $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ solution is resulted. In the distillation condition at 100°C , NH_4NO_3 is decomposed slightly and the operation is safe.

Key words : TRPO process ; U ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; HNO_3

什么是 CIM 和 CIMS

1973 年美国约瑟夫·哈林顿博士首次提出 CIM (Computer integrated manufacturing) ——“计算机集成制造”理念。它的内涵是借助计算机,将企业中各种与制造有关的技术系统集成起来,进而提高企业适应市场竞争的能力。基于 CIM 理念的系统称谓 CIMS。863/CIMS 主题计划结合国际上先进制造技术的发展,特别是基于主题十多年的实践,提出了 CIM 新理念,即“现代集成制造”(Contemporary integrated manufacturing) 的理念,将“计算机”换成“现代”,它在广度和深度上拓宽了传统 CIM 的内涵。

“现代集成制造(CIM)”理念:将信息技术、现代管理技术和制造技术相结合,并应用于企业产品全生命周期(从市场需求分析到最终报废处理)的各个阶段。通过信息集成、过程优化及资源优化,实现物流、信息流、价值流的集成和优化,达到人、组织、经营管理和技术三要素的集成优化,以改进企业 P(产品)开发的 T(时间)、Q(质量)、C(成本)、S(服务)、E(环境),从而提高企业的市场应变能力和竞争能力。

摘自《中国核工业》2000 年第 2 期