

## HNO<sub>3</sub> 氧化去除铀反萃液中的 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

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 HNO<sub>3</sub> 氧化去除 TRPO 流程铀的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反萃液中 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的条件。将含铀的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反萃液调节成 0.2~0.8 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-7.5~9.5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液, 在 100 °C 下蒸馏回流 7 h, 其中的 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被完全分解去除, 得到 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液。蒸馏回流过程中, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 部分分解, 在该条件下操作是安全的。

**关键词:** TRPO 流程; 铀; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; HNO<sub>3</sub>

**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 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 反萃 Np、Pu 后, 须用 0.2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 洗涤含 U 的 TRPO 相, 以去除部分 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 再用 50 g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反萃 U。经分析, 反萃液中 c(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 0.1 mol L<sup>-1</sup>, c(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 0.2 mol L<sup>-1</sup> 和 (U) = 5 g L<sup>-1</sup>。若将该反萃液中的 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除, 该水溶液则可返回到 Purex 流程的相关部分。

溶液中的 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可被强氧化剂氧化生成 CO<sub>2</sub> 气体, 所用氧化剂有 HNO<sub>3</sub><sup>[1]</sup>、KMnO<sub>4</sub><sup>[2]</sup> 和臭氧<sup>[3]</sup>。用紫外光照射 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 混合液使 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分解的方法<sup>[4]</sup> 在工艺流程中尚未得到应用。

本工作研究 HNO<sub>3</sub> 蒸馏回流法去除铀的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反萃液中 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的条件。

### 1 实验

#### 1.1 主要试剂

1) 5.5~11.0 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-0.3 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 混合液;

2) 含 U 和 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 模拟反萃溶液: 根据 TRPO 流程铀反萃液中 U 与 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度, 配制稀释 1 倍、浓缩 2 倍和 4 倍的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 模拟反萃溶液。

将上述溶液蒸至近干, 分别用 7.5~9.5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub> 浓度、U 和 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量分别为 c(HNO<sub>3</sub>) = 7.5、8.5、9.5 mol L<sup>-1</sup>, (U) = 2.9、12.6、22.0 g L<sup>-1</sup> 和 c(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 0.2、0.4、0.8 mol L<sup>-1</sup>。

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)  $\text{NO}_3^-$  的测定用亚铁法;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的测定用  $\text{KMnO}_4$  氧化法; U 的测定用偶氮胂 分光光度法。

### 2) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的测定

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  与甲醛作用生成六次甲基四胺和  $\text{HNO}_3$ , 用  $\text{NaF}$  消除  $\text{UO}_2^{2+}$  的干扰, 用标准  $\text{NaOH}$  滴定  $\text{HNO}_3$  浓度, 间接测定  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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%  $\text{NaF}$  溶液和 2 滴酚酞指示剂, 用 1 ~ 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  调节溶液至呈现微红色, 加入 10 mL 50% 甲醛溶液, 用 0.20 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  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  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  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  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  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 $\text{HNO}_3$ 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  $\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.30$  mol  $\text{L}^{-1}$  的 5 种  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  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  $\text{HNO}_3$  浓度维持在 7.5 ~ 9.5 mol  $\text{L}^{-1}$  范围内, 100 下蒸馏回流 7 h, 0.2 ~ 0.8 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  可完全被氧化分解去除。

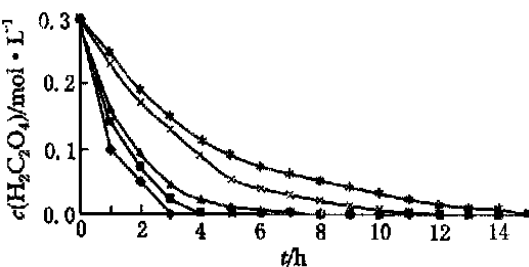


图 1  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  在 100 下蒸馏回流的分解曲线

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

$c(\text{HNO}_3)$  (mol  $\text{L}^{-1}$ ): —●— 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)/ $\text{g L}^{-1}$	$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/\text{mol L}^{-1}$	
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 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 分解

文献[5]报道:温度升高到110℃时, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 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, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 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  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ 介质中,于100℃下蒸馏回流7 h, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的分解情况列于表2。生成的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 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 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的分解Table 2 Decomposition of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  at 100℃ distillation

样品序号	$c(\text{HNO}_3)/\text{mol L}^{-1}$	不同蒸馏时间(h)下的 $c(\text{NH}_4^+)/\text{mol L}^{-1}$		$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 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 $c(\text{HNO}_3) = 7.5 \sim 9.5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ 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 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 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.  $\text{HNO}_3$ 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,陈镛远,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 $\text{HNO}_3$ 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  $100^\circ\text{C}$  . 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  $100^\circ\text{C}$  ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  is decomposed slightly and the operation is safe.

**Key words :** TRPO process ; U ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ;  $\text{HNO}_3$

### 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