

动态膜电解制备四价铀中电流效率的讨论

袁中伟, 晏太红, 郑卫芳, 双红莹, 李晓东, 杨 辉, 鲜 亮

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:进行了不同电流密度(40~160 mA/cm²)下电解制备四价铀的研究。研究表明,采用动态膜电解制备四价铀,能在保证六价铀转化率的前提下维持较高的电流效率,最终保证了四价铀制备过程的高效率。但在电解过程后期(大部分六价铀已转化为四价铀),若采用高电流密度,电流效率迅速下降,而采用低电流密度时仍能维持较高的电流效率。为进一步提高四价铀制备过程的电流效率,研究了程序控制电流密度阶梯减小的电解方式对电解过程后期的电流效率的影响。研究表明,与恒定电流密度电解方式相比,采用阶梯形减小电流密度的电解方式,可有效地提高电解过程的电流效率,有助于减少副反应的发生。

关键词:四价铀;转化率;电流效率;电流密度

中图分类号:O652.63

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2014)09-1548-07

doi:10.7538/yzk.2014.48.09.1548

Discussion About Current Efficiency in Preparation of Uranous Nitrate by Membrane Electrolysis

YUAN Zhong-wei, YAN Tai-hong, ZHENG Wei-fang, SHUANG Hong-ying,

LI Xiao-dong, YANG Hui, XIAN Liang

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing 102413, China)

Abstract: The preparation of uranous ion from uranyl nitrate at different current densities (40-160 mA/cm²) was investigated in this paper. The results show that membrane electrolysis can ensure high uranyl conversion ratio and maintain high current efficiency during most time of the electrolysis process. However, in the latter part of the process (most of the uranyl ions are converted to uranous ion), when current density is high, current efficiency declines rapidly; low current density is beneficial to maintain high current efficiency. Therefore, a preprogrammed automatic control for a step decreasing current density was studied to improve the current efficiency further. Compared with the constant current density, the step decreasing current density can effectively improve the current efficiency of the electrolysis process and reduce side reactions.

Key words: uranous ion; conversion ratio; current efficiency; current density

将硝酸铀酰转化为四价铀的过程是核燃料工业中非常重要的一个环节。在 Purex 流程的铀钚分离阶段,四价铀是目前最常见的还原剂^[1-6]。同时在铀钚或铀钍混合氧化物燃料制备过程中,由于四价铀离子能更有效地与钚和/或钍以草酸盐的形式实现共沉淀,因此把硝酸铀酰转化为四价铀有助于得到性质更为均一的混合氧化物。

将硝酸铀酰转化为四价铀的方法很多,其中电化学方法具有不需引入外来试剂、过程简单、操作条件温和、易于工业化生产等优点,愈加受到重视。为了提高六价铀转化率,通常采用隔膜(离子交换膜或陶瓷隔膜)分隔阴阳极^[7-8],防止通过阴极还原得到的四价铀被阳极所氧化。但目前文献报道的电解制备四价铀过程,由于传质过程的限制不能兼顾电流密度和电流效率,在高电流密度下,电流效率普遍不高,因此制备效率较低。为改变这一状况,在前期的研究中搭建了动态膜电解制备四价铀的装置^[9],采用离子交换膜分隔阴极室和阳极室来保证六价铀转化率的同时,通过料液的高速流动来强化传质。

电流效率表征了电解过程中参与主反应电流的比例,电流效率越高,电能利用率越高,副反应越少。在硝酸-肼体系电解制备四价铀过程中的副反应一方面会造成电能的浪费,另一方面会生成有害物质如亚硝酸和叠氮酸。因此,本文开展电解制备四价铀过程中电流效率的研究,这对完善四价铀的制备工艺具有重要意义。

1 实验

1.1 仪器和试剂

BTS-5V6A-8 型电池测试仪,深圳新威新能源技术有限公司;BF-300 蠕动泵,保定齐力恒流泵公司。硝酸铀酰溶液,Purex 流程实验铀产品经浓缩调酸处理后得到;肼,分析纯,天津福晨化学试剂厂;硝酸,分析纯,北京化工厂;Nepem-417 膜,贝斯特工贸有限公司。

1.2 实验装置和实验方法

实验装置结构如图 1 所示。装置采用 Nepem-417 型阳离子交换膜分隔阴极室和阳极室。阴极为网状钛阴极,阳极为网状钛涂钉铱阳极。

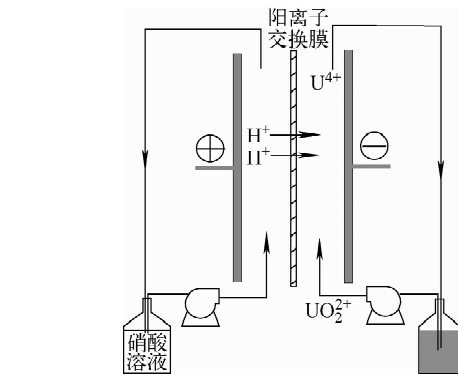


图 1 电解还原装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of electrolyzer

实验过程如下:用蠕动泵将 500 mL 阴极液(含肼和硝酸的硝酸铀酰溶液)和 500 mL 阳极液(3 mol/L 硝酸溶液)注入电解槽中,并以 500 mL/min 的速度不断循环。施加一定大小的电流(恒定值或依据程序阶梯减小)进行电解,在电解过程中监测料液温度的变化。间隔一定时间取样,分析样品中总铀、四价铀、肼以及硝酸的浓度。在电解过程中,由于氢离子的迁移以及阴极液与阳极液之间渗透压的差别,使得部分水分子透过离子交换膜从阳极液迁移到阴极液,造成阴极液浓度的变化(约 5%~15%),因此需分析每个样品的四价铀和总铀浓度,以确定六价铀转化率。

铀总量的分析采用三氯化钛-重铬酸钾滴定法;四价铀的分析采用重铬酸钾滴定法;肼的分析采用 N-溴代丁二酰亚胺滴定法;硝酸的分析采用草酸铵缓冲体系络合 pH 值滴定法。

电流效率表达式为:

$$\eta = \frac{2 \times 96\,485 \times n}{I \Delta t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为某时间段内的电流效率; n 为时间 Δt 内制得的四价铀的物质的量; I 为 Δt 内的电流。

六价铀转化率的表达式为:

$$\alpha = c_t(\text{U}^{4+})/c_t(\text{U}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: α 为某时间段内的六价铀转化率; $c_t(\text{U}^{4+})$ 为某一时刻四价铀的浓度; $c_t(\text{U})$ 为该时刻的总铀浓度。

1.3 电解制备四价铀原理

文献[9]主要从热力学角度说明了硝酸铀酰电解过程中各种反应的可能性和主次程度。

本文侧重从动力学角度对该过程做进一步的阐述。

硝酸铀酰的电解还原过程可初步划分为如下3个步骤:1) 硝酸铀酰从本体溶液(扩散层外侧)向阴极表面传递(包括电迁移和扩散);2) 硝酸铀酰在电极表面得到电子被还原;3) 还原产物再从电极表面通过扩散层传递到溶液主体^[10]。

若电极反应快速消耗电极表面的反应粒子,使反应粒子在电极表面的浓度为零时,该反应粒子向电极表面的扩散达到最大速率,此时所对应的电流密度称为极限扩散电流密度,其表达式为:

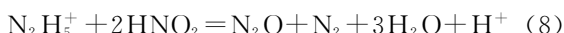
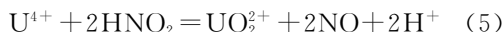
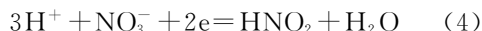
$$i_d = nFDC_i^0/\delta \quad (3)$$

其中: n 为反应粒子在电极表面的得失电子数; F 为法拉第常数; D 为反应粒子的扩散系数; C_i^0 为本体中反应粒子的浓度; δ 为电极表面扩散层的厚度。

若所施加电流较小,当电流密度小于极限扩散电流密度时,则透过扩散层传递到电极表面的硝酸铀酰就足以补充其在电极表面的消耗。电极表面主要发生硝酸铀酰的还原反应,因此电流效率能保持或接近100%。随着电解过程的进行,本体溶液中的硝酸铀酰浓度逐渐降低(由式(3)可知,极限扩散电流密度也随之降低),当硝酸铀酰浓度降低到一定程度时,传递到电极表面的硝酸铀酰便不足以补充其在电极上的消耗,此时就会有其他组分(如硝酸、氢离子等)在电极上发生反应,导致电流效率降低。若所施加电流较大(电流密度大于极限扩散电流密度),同样会在电极表面引起硝酸铀酰的消耗大于补给的现象,致使电流效率下降。

硝酸在阴极上的还原产物主要是亚硝酸(式(4)),特别是当硝酸浓度大于0.5 mol/L时,亚硝酸生成量增加很快,硝酸浓度大于1 mol/L时增加速度减缓^[11-12]。亚硝酸会迅速氧化四价铀(式(5)),因此阴极液中必须含有一定浓度的肼。在肼过量的情况下,肼和亚硝酸迅速反应生成叠氮酸(式(6))。叠氮酸是一种高挥发性、极毒且易爆炸的物质。美国的汉福特后处理厂曾在1958年发生过一起因叠氮化物的爆炸,造成了重大的损失^[13]。因此,在后处理生产中应尽量减少和避免叠氮酸的生成。

为减少叠氮酸的生成量,需控制硝酸在阴极还原所生成的亚硝酸的量。一个直观的指标就是尽可能地提高电流效率。



2 结果和讨论

首先进行了不同电流密度下恒定电流密度制备四价铀的研究,在此基础上,采用阶梯减小电流密度的电解方式进行了四价铀制备研究。

2.1 恒定电流密度电解制备四价铀

对于500 mL组成为199.0 g/L铀、2.20 mol/L硝酸、0.52 mol/L肼的阴极液,以500 mL/min的流量不断循环,分别在不同的电流密度(40、80、120和160 mA/cm²)下进行恒电流电解,研究电解制备四价铀的规律。

1) 六价铀转化率随时间的变化

在不同电流密度下,六价铀转化率随电解时间的变化示于图2。采用本文电解装置,在不同电流密度下,六价铀转化率均能达到90%以上。例如,在120 mA/cm²的电流密度下,电解3 h,六价铀转化率便达93.1%。在实验条件范围内,当六价铀转化率低于70%时,电流密度为160、120和80 mA/cm²时的四价铀制备速率大致是电流密度为40 mA/cm²时的4、3和2倍;随着电解时间的延长,六价铀转化率几乎线性上升,这说明当六价铀转化率低于70%

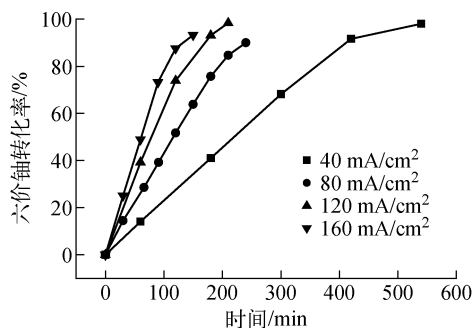


图2 六价铀转化率随电解时间的变化

Fig. 2 Variation of uranyl conversion ratio with time

时,各电流密度下的电流效率基本维持不变。

2) 电流效率随电解时间的变化

由前文可知,当六价铀转化率较高时,其增长速率随电解时间的延长迅速下降。对于恒定电流密度的电解过程,这意味着电流效率迅速下降。电解后期较低的电流效率,一方面意味着能量的浪费,另一方面意味着较高的叠氮酸产额。为此,分析了电解过程中电流效率的变化。

各电流密度下电流效率随时间的变化示于图3(设零时刻的电流效率为100%,将某时间段末时刻的电流效率用该时间段的平均电流效率表示)。由图3可知,采用该装置,电流密度为40~160 mA/cm²时,在各自的大部分电解时间内均保持了高于80%的电流效率。

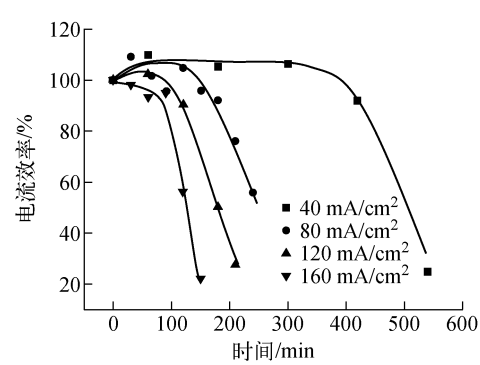


图3 电流效率随电解时间的变化

Fig. 3 Variation of current efficiency with time

电解过程初期,在40、80、120 mA/cm²下,均出现了电流效率略大于100%的现象。初步分析可能原因是:一方面阴极几乎只发生硝酸铀酰的还原,电流效率接近100%(电解初期硝酸铀酰浓度高且流量大(500 mL/min)和板框式的电解槽结构使得料液在电极表面的流速很快,扩散层就远比静态电解时薄得多,这时电流密度远小于极限扩散电流密度,因此阴极几乎只发生硝酸铀酰的还原);另一方面是由于电解过程中的中间产物催化了胼对硝酸铀酰的还原。在先前的研究^[9]中发现,即使在电解过程初期,胼浓度下降也较为明显。文献^[14-16]曾报道了在铂催化下胼对硝酸铀酰的还原作用。Kim等^[17]在含硝酸和胼的介质中采用钛电极对六价铀的还原动力学研究表明,胼的存在对六价铀的还原有促进作用。当电化学还原和化

学还原这两种作用互相叠加时,而又将四价铀的还原完全归因于电化学还原作用,这就产生了电流效率高于100%的现象。

电解过程中期,在不同电流密度下电流效率基本保持在90%以上。这是由于尽管随着电解过程的进行本体中硝酸铀酰浓度有所下降,致使极限扩散电流密度有所下降,但极限扩散电流密度仍大于所施加的电流密度,因此电流效率仍可保持很高的值。电解后期,电流效率类似于经过一转折点(即极限扩散电流密度和所施加电流密度大小关系发生转变的点),迅速下降。这是由于随着电解过程的进行,硝酸铀酰浓度继续下降,当极限扩散电流密度下降至所施加的电流密度(即转折点)后其他组分(如硝酸、氢离子)便开始在阴极大量反应,致使电流效率明显下降。电解过程初期,阴极液中几乎观察不到气泡,在电解后期,阴极液中气泡明显增多(式(7)、(8)),说明在阴极还原的硝酸和氢离子等其他组分也逐渐增多,进一步证实了上述推断。

3) 电流效率随六价铀转化率的变化

由于不同电流密度下所需的电解时间不同,为方便比较,图4示出了电流效率与六价铀转化率的关系。

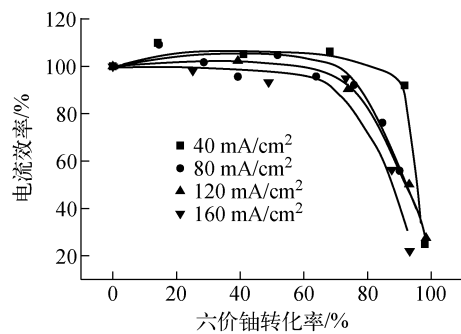


图4 电流效率随六价铀转化率的变化

Fig. 4 Variation of current efficiency with uranyl conversion ratio

从图4可看出,当六价铀转化率低于70%时,不同电流密度下的电流效率差别不大,基本都维持在90%以上;当六价铀转化率高于70%时,大电流密度的电流效率下降非常明显,出现了前文所述的转折点,而小电流密度则更易维持较高的电流效率,转折点在六价铀转化率很

高时才出现。

由图 4 中各曲线得出的不同电流密度下的转折点列于表 1。由表 1 可知,采用 160 mA/cm² 电流密度,当六价铀转化率达 63.2%(即剩余六价铀浓度为 73.23 g/L)左右时,电流密度和极限扩散电流密度的大小关系发生转变,在此之后电流效率迅速下降。采用 40 mA/cm² 电流密度,当电解液中六价铀浓度低至 15 g/L 左右时,电流效率才迅速下降,在此之前均能维持很高的电流效率。这是由于随着六价铀转化率提高,本体溶液中剩余六价铀的浓度逐渐降低,使得极限扩散电流密度逐渐变小。若所采用的电流密度较低,仍低于此时的极限扩散电流密度,则仍能维持较高的电流效率。因此,若电解过程中采用逐渐减小的电流密度,使得电流密度一直低于极限扩散电流密度,则既有助于提高电流效率,又可减少副反应的发生。

表 1 不同电流密度下出现转折点时的六价铀转化率及浓度

Table 1 Uranyl conversion ratio and concentration of turn point at different current densities		
电流密度/ (mA · cm ⁻²)	六价铀 转化率/%	剩余六价铀浓度/ (mol · L ⁻¹)
160	63.2	0.320(73.23)
120	73.5	0.222(52.74)
80	76.6	0.196(46.57)
40	92.3	0.064(15.32)

注:括号内数据也为剩余六价铀浓度,单位为 g · L⁻¹

表 1 同时列出了实验条件下不同六价铀浓度时的极限扩散电流密度。例如当六价铀浓度为 52.74 g/L 时的极限扩散电流密度约为 120 mA/cm²;六价铀浓度为 15.32 g/L 时的极限扩散电流密度约为 40 mA/cm²。对极限扩散电流密度与六价铀浓度的关系进行线性拟合得图 5,可见两者存在较好的线性关系。拟合曲线(式(10))近似通过原点(截距 0.004 6 的存在是由于实验及数据处理误差所造成,其值与 0.476 1*x* 相比可忽略),这与极限扩散电流密度公式中的 nFD/δ ,依据式(11)可近似求得实验条件下的扩散层厚度 δ 为 40.5 μm(依据文献[18]所给数据,估算 40 ℃、2 mol/L

HNO₃、100 g/L UO₂(NO₃)₂ 时铀酰离子的扩散系数为 10⁻⁵ cm²/s,不同实验条件下的扩散系数均近似取该值)。

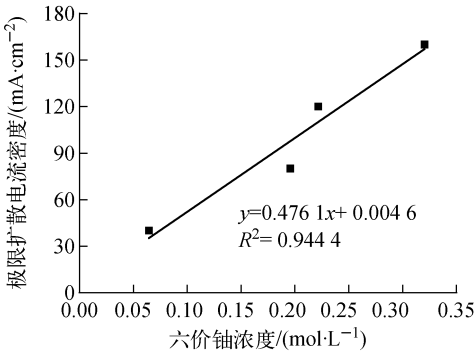


图 5 极限扩散电流密度和剩余六价铀浓度的关系
Fig. 5 Relationship between limiting current density and uranyl concentration

$$y = 0.476\ 1x + 0.004\ 6 \tag{10}$$

$$0.476\ 1 = nFD/\delta \tag{11}$$

2.2 程序控制电流密度电解制备四价铀

为提高电解过程的电流效率,进行了电流密度阶梯减小的电解制备四价铀的研究。

前文研究表明,电流密度越高四价铀制备速率越快,但高电流密度下发热较为严重,如电流密度为 160 mA/cm² 时,料液温度达 56 ℃。较高的料液温度不利于四价铀的稳定存在。此外,高电流密度会加速阳极涂层的剥落,导致阳极寿命缩短。因此,选择初始电流密度为 120 mA/cm²,随着电解时间的延长逐步降低为 80 和 40 mA/cm²。整个程序控制电流密度过程的电解方案如图 6 所示。

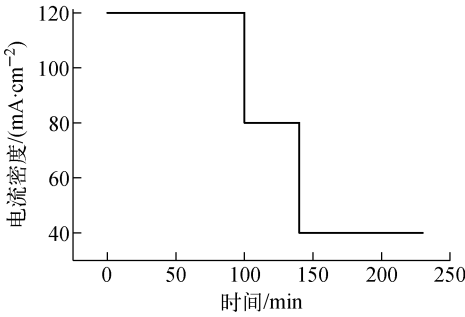


图 6 设置的电流密度随电解时间的变化
Fig. 6 Variation of setting current density with electrolysis time

对于 500 mL 组成为 203.5 g/L 铀、3.90 mol/L 硝酸、0.40 mol/L 胍的阴极液,以 500 mL/min 的流量不断循环,考察在上述电解方案下的四价铀制备情况。六价铀转化率和电流效率随电解时间的变化示于图 7a。为方便比较,图 7a 中示出了 120 mA/cm² 下六价铀转化率和电流效率随电解时间的变化。由图 7a 可知,在程序控制电流密度的情况下,尽管电流密度逐步大幅减小,但四价铀制备速率与 120 mA/cm² 恒定电流密度的相比并未明显下降。经过 200 min 电解,四价铀转化率可达 90.4%。程序控制电流密度电解过程的前 140 min 电流效率基本保

持不变,在后期电流效率略有下降,但仍保持在 80% 以上。而采用 120 mA/cm² 恒定电流密度电解时,在后期电流效率迅速下降。

电流效率和六价铀转化率的关系示于图 7b。采用程序控制电流密度的电解方式(电流密度逐步减小)能在较高的六价铀转化率的前提下,仍能保持很高的电流效率。即使六价铀转化率达到 95.6% 时,电流效率仍高达 83.6%。整个程序控制电流密度电解方式的平均电流效率为 97.1%,而 120 mA/cm² 恒定电流密度电解的平均电流效率则为 80.5%。可见,采用程序控制电流密度的电解方式,电流效率有很大程度的提高。

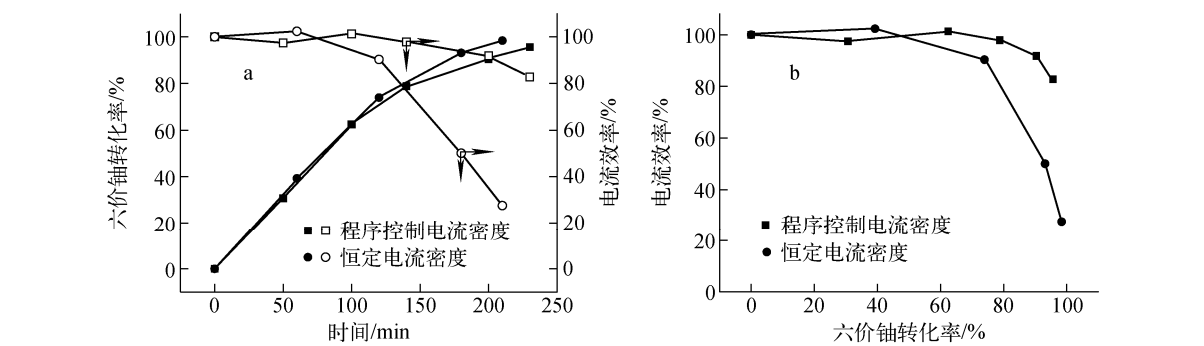


图 7 程序控制电流密度和恒定电流密度(120 mA/cm²)电解情况比较

Fig. 7 Comparison between programmed current density and constant current density (120 mA/cm²)

3 结论

1) 采用恒定电流密度批式电解方式,进行了不同电流密度下制备四价铀的研究,其规律为:电解过程的大部分时间内电流效率基本保持在 80% 以上,在电解过程后期(大部分六价铀转化为四价铀),采用高电流密度时电流效率迅速下降,但低电流密度下仍能维持较高的电流效率。

2) 对于批式电解制备四价铀的过程,采用电流密度阶梯减小的电解方式,可有效提高电解过程后期的电流效率。整个电解过程的平均电流效率可达 97.1%,平均电流效率较恒定电流密度电解方式的高。

参考文献:

[1] SCHLEA C S, CAVERLY M R, HENRY H E, et al. Uranium(IV) nitrate as a reducing agent for plutonium(IV) in Purex process, DP-808 [R]. [S. l.]: [s. n.], 1963.

[2] MCKAY H A C, STREETON R J W, WAIN A G. Mixer-settler runs to study uranium(IV) as a reductant in uranium/plutonium separation, AERE-R-4381[R]. [S. l.]: [s. n.], 1963.

[3] LOPEZ-MENCHERO E, GEHEM L, ESCHRICH H, et al. Study of uranium(IV) nitrate as reductant for plutonium, I: The preparation of uranium(IV) nitrate solutions, ETR-180 [R]. [S. l.]: [s. n.], 1966.

[4] SALOMON L, LOPEZ-MENCHERO E. Optimization of the aqueous processing of irradiated fuel from nuclear power reactors: Use of uranium(IV) nitrate as reductant in a Purex type processing plant[J]. Ind Eng Chem Process Des Develop, 1970, 9(3): 345-58.

[5] HOISINGTON J E, HSU T C. Testing and economical evaluation of U(IV) in Purex, DP-MS-83-4[R]. [S. l.]: [s. n.], 1983.

[6] OREBAUGH E G. Adaptation of U(IV) reductant to savannah river plant Purex processes,

- DP-1704[R]. [S. l.]: [s. n.], 1986.
- [7] 何阿弟,叶明吕,周祖铭,等. 隔膜电解还原法制备四价铀的研究[J]. 核技术, 1997, 20(7): 413-417.
- HE Adi, YE Minglv, ZHOU Zuming, et al. A study on preparation of uranous nitrate by membrane electrolytic reduction[J]. Nuclear Techniques, 1997, 20(7): 413-417(in Chinese).
- [8] SINI K, MISHRA S, MALLIKA C, et al. Reduction of uranyl nitrate ions in a continuous flow electrochemical reactor[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(2): 1 505-1 510.
- [9] 袁中伟,双红莹,晏太红,等. 动态膜电解制备四价铀, I: 装置建立及性能测试[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(1): 55-59.
- YUAN Zhongwei, SHUANG Hongying, YAN Taihong, et al. Preparation of uranous nitrate by membrane electrolysis, I: Electrolyser setup and performance test[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2012, 34(1): 55-59 (in Chinese).
- [10] 邵德荣,全继红,王欣昌,等. 硝酸铀酰在电还原脉冲筛板柱中的电解还原[J]. 原子能科学技术, 1992, 26(3): 1-13.
- TAI Derong, TONG Jihong, WANG Xinchang, et al. Electrolytic reduction of uranyl nitrate in the electropulsed sieve plate extraction column [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1992, 26(3): 1-13(in Chinese).
- [11] 邵德荣,全继红,刘俊,等. 30% TBP(煤油)-硝酸体系中 HNO_3 及 U(VI) 的电解还原动力学[J]. 核科学与工程, 1992, 12(1): 66-76.
- TAI Derong, TONG Jihong, LIU Jun, et al. Studies on the electroreduction kinetics of uranium(VI) and nitric acid in system of 30% TBP (kerosene)- HNO_3 [J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1992, 12(1): 66-76 (in Chinese).
- [12] 姜圣阶,任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京: 原子能出版社, 1995.
- [13] 核燃料后处理工程[M]. 杨云鸿,译. 北京: 原子能出版社, 1980.
- [14] 李斌,何辉,丁伯发,等. 肼为还原剂催化还原 U(VI) 制备 U(IV) 的工艺条件[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 24-28.
- LI Bin, HE Hui, DING Bofa, et al. Platinum-catalyzed reduction of U(VI) with hydrazine in nitric acid solutions[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2013, 35(1): 24-28 (in Chinese).
- [15] RAO K S, SHYAMLAL R, NARAYAN C V, et al. Uranous nitrate production for Purex process applications using PtO_2 catalyst and hydrazine nitrate as reductant, BARC/2003/E/010 [R]. [S. l.]: [s. n.], 2003.
- [16] ABDUNNABI H M, ANANYEV A V, KROT N N. Platinum catalyzed reduction of uranium (VI) with hydrazine in sulfuric acid media[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1994, 186(1): 89-97.
- [17] KIM K W, KIM J D, AOYAGI H, et al. Kinetics of reduction of uranium(VI) to uranium(IV) at titanium electrode in nitric acid and hydrazine media[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1994, 31(4): 329-334.
- [18] ONDREJCIN R S. Physical properties of uranium process solutions, DP-653[R]. [S. l.]: [s. n.], 1961.