

化学形态分析在铀工艺中的应用

陈 涛 王祥云 田文宇 孙 茂 黎 春 刘春立*

(北京分子科学国家实验室, 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871)

摘要: 运用新的化学形态分析软件 CHEMSPEC 研究了铀工艺溶液中游离酸浓度的测定和 UF_6 转化中的问题, 探讨了化学形态分析在铀工艺中的应用。研究表明, 通过化学形态分析可以较准确地给出测定游离酸浓度的滴定终点, 与实验结果一致; 在 UF_6 转化方法方面, 直接水解需要精确地控制最终的 pH 值, 还原水解法需要寻找合适的还原剂, 而用 Al(III) 掩蔽 F^- 后萃取 U(VI) 则在低 pH 值范围内是可行的。化学形态分析可以为精确地控制铀工艺实验的进行提供帮助。

关键词: 化学形态; CHEMSPEC; 铀工艺; UF_6 ; 转化

中图分类号: O614.62; O615.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0386-05

Application of Speciation Analysis Method in Uranium Technology

CHEN Tao WANG Xiang-Yun TIAN Wen-Yu SUN Mao LI Chun LIU Chun-Li*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Department of Applied Chemistry,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Chemical speciation analysis method is used in the field of uranium technology. The method contains two aspects, experimental analysis and theoretical calculation. CHEMSPEC is a newly developed speciation code. In this work, CHEMSPEC is used to determine the free acid concentration in the presence of uranium(VI) and the conversion channels of UF_6 . Three conversion channels are considered: direct hydrolysis, reduction hydrolysis and extraction after F^- is coupled by Al^{3+} . The results indicate that the titration endpoint of the acid solution can be precisely determined by the CHEMSPEC and consist with the results of titration experiments. In the conversion of UF_6 , the pH value must be strictly controlled when the direct hydrolysis channel is applied, reduction hydrolysis channel needs suitable reducing agents, while when F^- is coupled by Al^{3+} , the extraction channel may applicable in low pH value solutions. These may suggest that speciation analysis method could be helpful in the field of uranium technology.

Key words: speciation; CHEMSPEC; uranium technology; UF_6 ; conversion

化学形态分析(chemical speciation analysis)基于已有的热力学数据, 根据相应的物理化学模型对研究对象在研究体系中的主要存在形式进行预测和评估。在核科学和技术领域, 放射性核素的化学形态分析对于预测和理解放射性核素在环境介质中

的扩散迁移行为是非常必要的。在核燃料循环中, 铀矿冶炼、铀化合物的转化、乏燃料的储存和后处理工艺的制定, 无不与所处理对象的化学形态密切相关。正如美国爱达荷国家实验室(INL)的 Hill 在 Nature Materials 上指出的那样: 预测在强辐射、高

收稿日期: 2008-10-21。收修改稿日期: 2008-12-15。

国家自然科学基金(No.20471005, 10775008)、教育部博士点基金(No.20060001032)、国防科工委军工遗留专项基金(No.科工计[2007]840)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: liucl@pku.edu.cn

第一作者: 陈 涛, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 核环境化学, 环境放射化学。

温和极端酸度及氧化还原电位影响下的化学形态分布及相应的化学过程,有助于改进分离工艺和核废料的储存^[1]。

化学形态分析包括实验研究和模型计算 2 个方面。迄今发表的化学形态分析软件多达数 10 个,其中约有 10 个被广泛采用^[2,3]。为满足我国高放废物地质处置研究开发工作的需求,我们编写了一个化学形态分析软件 CHEMSPEC。程序根据水溶液的组分(components)和关心元素(如污染元素和放射性核素)的分析浓度,从数据库中搜索由这些组分经化学反应可能生成的物种(species)及相应的平衡常数,计算各元素可能存在的化学形态及平衡浓度,从而了解关心元素的各种化学形态的平衡分布,即各种化学形态所占的物质的量分数。与其他的形态分析软件相比,CHEMSPEC 运用了 4 种功能强大的算法来求解质量平衡方程,分别是最快速下降法,Newton-Raphson 法,Levenberg-Marquardt 法,广义逆法。当一种方法失败后将会自动跳转到另一种算法,一般情况下都能保证收敛。同时 CHEMSPEC 采用了一种全新的“预测-校正”算法来处理溶解-沉淀平衡,原则上可以处理任意数量的沉淀体系。CHEMSPEC 的输入文件比较简单友好,容易掌握。CHEMSPEC 的数据库取自 NAPS1_290502.dat,包含铀、钚、镅、镎等关键核素的热力学元素数据^[5]。

本文用 CHEMSPEC 软件研究铀工艺溶液中游离酸浓度的测定和 UF_6 的转化方法问题,探讨化学形态分析在铀工艺中的应用。与大多数国外化学形

态分析软件一样,CHEMSPEC 采用 Debye-Hückel 公式及 Davies 公式计算活度系数,因此尚不能处理高离子强度的乏燃料后处理工艺溶液。

1 程序计算

利用 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ 体系和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ 体系来研究铀工艺溶液中游离酸浓度的测定。为了探讨 UF_6 的转化方法问题,用 CHEMSPEC 研究了以下 3 种方案,分别为 UF_6 直接水解,还原水解法直接制备 UO_2 和用 $\text{Al}(\text{III})$ 掩蔽 F^- 后萃取 $\text{U}(\text{VI})$ 。在所有研究的体系中, U 的浓度假定为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其他离子的浓度根据与 U 的化学计量关系而确定。

2 结果与讨论

2.1 含 UO_2^{2+} 及 Al^{3+} 体系中游离酸的分析

2.1.1 含铀溶液酸度的测定

前处理厂经常要分析含 UO_2^{2+} 溶液中的 H_2SO_4 或 HNO_3 浓度。通常采用 NaF (或 KF)或 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为 UO_2^{2+} 的掩蔽剂,用 NaOH 溶液直接滴定^[6-11]。利用化学形态分析可以给出准确的滴定终点,从而提高分析的精度。

图 1 为 $\text{U}(\text{VI})$ 和 F^- 在不同 pH 值条件下的化学形态分布。当 $\text{pH} < 6.4$ 时, UO_2^{2+} 能被 F^- 完全掩蔽,而不生成羟基配合物或 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。当 $\text{pH} > 4.6$ 时, F^- 不会与 H^+ 结合,不影响 F^- 对于 UO_2^{2+} 的掩蔽作用。因此滴定终点应选择 pH 值在 4.6~6.4 之间。

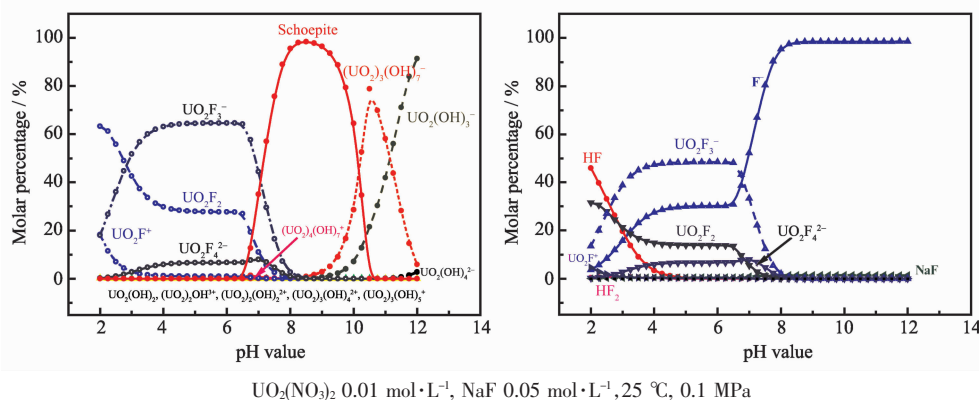


图 1 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ 体系中 U (左图)和 F (右图)的化学形态分布

Fig.1 Speciation of U or F in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ system: U (left), F (right)

2.1.2 含 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中 HNO_3 浓度的测定

在高浓缩铀的后处理工艺中,常用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 作盐析剂,在低酸度下用稀 TBP 溶液萃取铀。工艺溶液中

HNO_3 浓度也可以采用 NaF 或/和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作掩蔽剂,用容量法测定。图 2 给出了 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ 体系的化学形态分析结果。由该图可见, $\text{U}(\text{VI})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 分别在 $\text{pH} < 6.4$ 和 $\text{pH} < 7.6$ 下不水解, F^- 在 $\text{pH} > 4.6$ 时

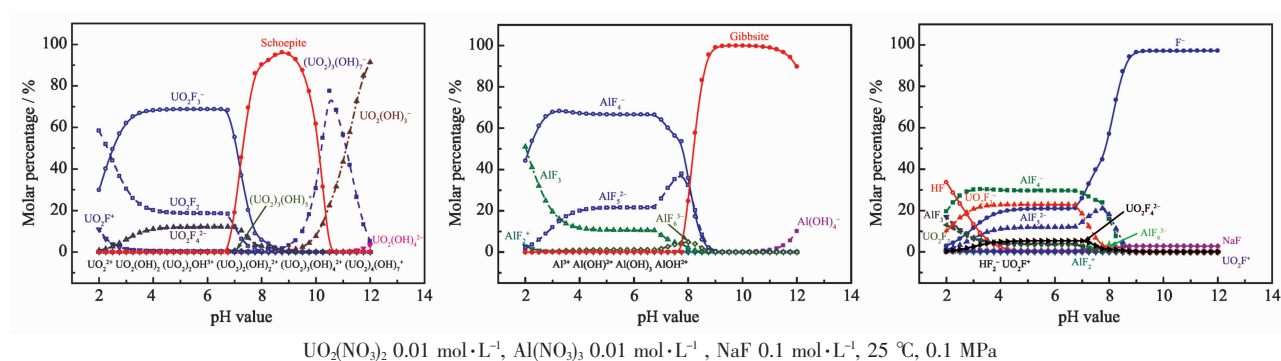


图 2 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ 体系中 U(左)、Al(中)和 F(右)的化学形态分布

Fig.2 Speciation of U, Al and F in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ system: U (left), Al (middle), F (right)

无质子化,因此滴定终点可选择在 4.6~6.4 之间。

2.1.3 实验验证

2.1.3.1 实验方法

实验所用的都是分析纯试剂。先配制 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (瑞典 Beijer Chemapol 公司) 溶液, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF (北京化工厂) 溶液及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (汕头西陇化工厂) 溶液。取 12.5 mL $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液及 2.5 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 溶液混合, 用去离子水稀释到 25.0 mL , 使其最终浓度与程序计算的输入浓度一致。再取 12.5 mL $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 5.0 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 溶液及 2.5 mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合, 同样用去离子水稀释到 25.0 mL 。分别向稀释后的混合溶液中加入一定量的浓 HNO_3 (北京化工厂), 加酸所引起的体积改变可以忽略。再用 $0.0491 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH (北京化工厂) 进行滴定, 得到相应的滴定曲线。滴定实验在梅特勒-托

利多 T70 型电位滴定仪上进行。

2.1.3.2 实验结果

图 3 是得到的滴定曲线图。实验结果表明, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ 体系和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ 体系的滴定终点都在 4.6~6.4 之间, 与程序计算的结果一致。

2.2 UF_6 的转化

浓缩了 ^{235}U 的 UF_6 产品一般须转化为 UO_2 后才能制成燃料元件。在干法后处理流程中, 净化后的铀、钚 (MF_6 形式, M 代表 U 或者 Pu) 产品也需转化为 MO_2 制成 MO_x 燃料元件。因此, UF_6 的转化是一个非常重要的工艺。现有的工艺是将 UF_6 、 NH_3 和空气一起通入水中将 U(VI) 水解, 或将氨水加入 UF_6 水解液中, 将 U(VI) 沉淀为重铀酸铵 (ADU)。另一种工艺是用含有 CO_2 、 NH_3 的空气 ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3) 或尿素将 UF_6 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 水解沉淀为三碳酸铀酰按 (AUC) [12-15]。ADU 或 AUC 经加热还原转化为 UO_2 。新的方法和工艺的研究仍在继续。

目前公开发表的热力学数据库没有 ADU 数据, 但有 $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的数据。计算结果说明, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ 被纯水分解为 $\text{NpO}_2\text{CO}_3(\text{s})$ (83.3%)、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (15.2%)、 $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (1.29%) 及少量其他产物 (0.05% NpO_2CO_3 , 0.06% $(\text{NpO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, 0.03% $(\text{NpO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$), 平衡 pH 值为 7.13。可见 AUC 工艺涉及浓碳酸铵或碳酸氢铵溶液, 目前的程序无法处理。

通常认为分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 的 ADU 实际上是一种组成复杂的混合物, 产品组成与工艺条件有关, 包括 4 种化合物: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其中后二者不稳定, 只能在浓氨水中存在。目前除 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 外, 尚未见后三者热力学函数的报道。因此,

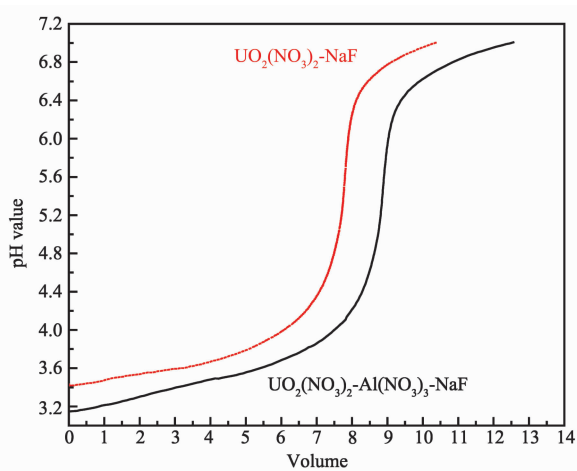


图 3 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ 体系的滴定曲线图

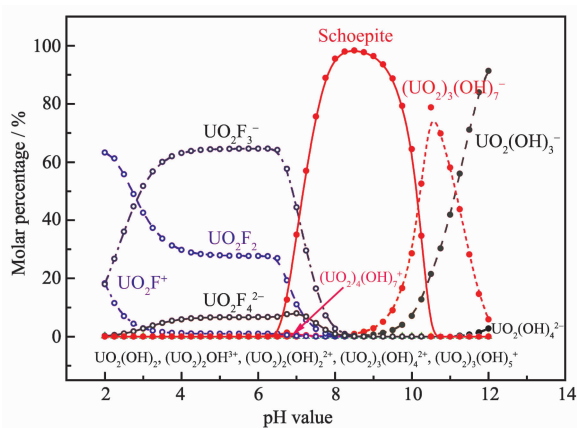
Fig.3 Titration curves of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ systems

CHEMSPEC 目前无法处理 ADU 问题。

为了探讨除 ADU 和 AUC 工艺外其他的转化方法,我们用 CHEMSPEC 研究了以下 3 种方案,分别为 UF_6 直接水解,还原水解法直接制备 UO_2 和用 Al(III) 掩蔽 F 后萃取 U(VI) 。

2.2.1 UF_6 直接水解

图 4 表示 U(VI) 的化学形态与 UF_6 水解终止 pH 的关系。当水解终止时的 $\text{pH}=8.50\sim 8.75$ 时,约 97% 的 U(VI) 沉淀为 $\text{UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于获得最高产率和最大纯度的 $\text{UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 pH 范围比较窄,用 CHEMSPEC 可以比较准确地计算出需要加入的碱的量,指导调节水解最终的 pH 值。计算精度主要取决于所用的数据库的精确度。



UO_2F_2 0.01 mol·L⁻¹, HF 0.04 mol·L⁻¹, 25 °C, 0.1 MPa

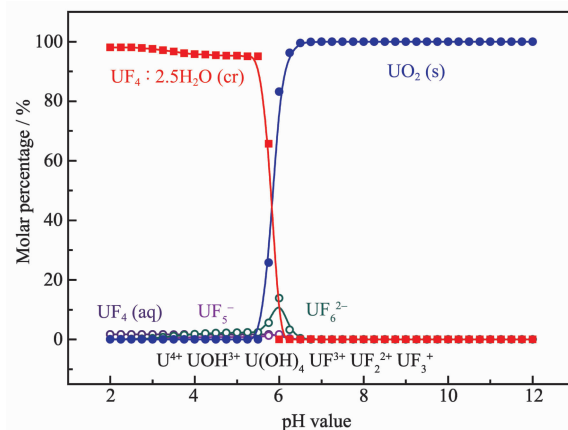
图 4 UO_2F_2 -4HF 体系中 U 的化学形态分布

Fig.4 Speciation of U in UO_2F_2 -4HF system

2.2.2 还原水解法直接制备 UO_2

如果在水解 UF_6 的同时加入适当的还原剂, UF_6 则可被还原为 U(IV) , 从而得到 UO_2 。图 5 表示 U(IV) 的化学形态与 UF_6 还原水解终止 pH 值的关系。pH<5.5 时,还原水解产物为 $\text{UF}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, 产率

95%~98%; pH>6.5 时,还原水解产物为 $\text{UO}_2(\text{s})$, 产率大于 99.5%。如果选用 Fe(II) 作为还原剂, 计算表明, 加入过量 5% 的 Fe(II) 将 U(VI) 定量还原为 U(IV) , 此时水解释放的 F⁻ 不足以使生成的 Fe(III) 保留在溶液中, 而形成氢氧化铁, 与 U(VI) 一起沉淀, 因此 Fe(II) 不适合用来直接还原制备 UO_2 。



U^{4+} 0.01 mol·L⁻¹, F⁻ 0.06 mol·L⁻¹, H⁺ 0.02 mol·L⁻¹, 25 °C, 0.1 MPa

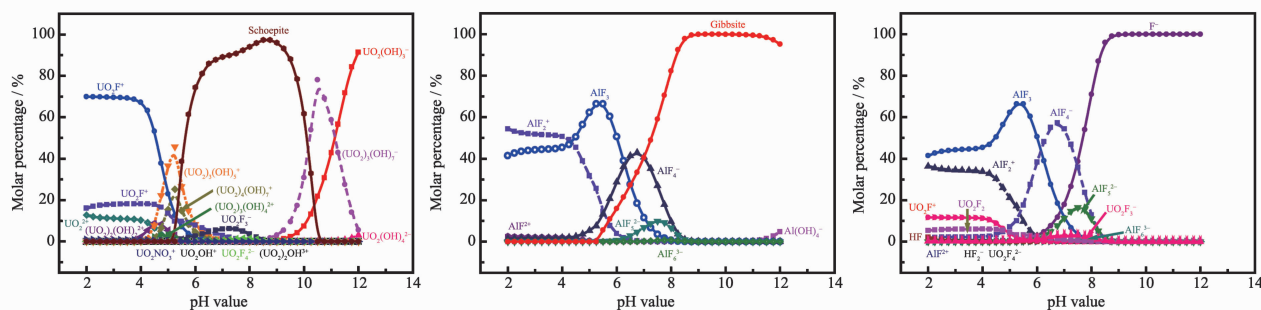
图 5 UF_4 -2HF 体系中 U 的化学形态分布

Fig.5 Speciation of U in UF_4 -2HF system

2.2.3 用 Al(III) 掩蔽 F 后萃取 U(VI)

Al^{3+} 能与 F⁻ 生成稳定的多级配合物, 常用作 F⁻ 的掩蔽剂。同时 Al^{3+} 具有很强的盐析作用, 在处理高浓缩铀乏燃料时, 用 $\text{Al(NO}_3)_3$ 作为 TBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的盐析剂^[11]。我们计算了 0.01 mol·L⁻¹ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 0.02 mol·L⁻¹ $\text{Al(NO}_3)_3$ + 0.06 mol·L⁻¹ HF 体系中 U(VI) 、 Al^{3+} 和 F⁻ 的化学形态分布, 结果如图 6 所示。

在 pH<5.0 时, U(VI) 以可溶性的水合-羟合配合物和氟配合物存在, 100% 的 Al^{3+} 以氟配合物存在, 基本不存在游离的 F⁻ 和 Al^{3+} 。在低 pH 下, 提高 $\text{Al(NO}_3)_3$ 浓度有利于增加水合 UO_2^{2+} 浓度, 增加盐析作用大的 Al^{3+} 和 AlF^{2+} 的浓度。表 1 列出了 0.01



$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.01 mol·L⁻¹, $\text{Al(NO}_3)_3$ 0.02 mol·L⁻¹, HF 0.06 mol·L⁻¹, 25 °C, 0.1 MPa

图 6 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Al(NO}_3)_3$ -HF 体系中 U(左)、Al(中)、F(右)的化学形态分布

Fig.6 Speciation of U, Al and F in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Al(NO}_3)_3$ -HF system: U(left), Al(middle), F(right)

表 1 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-HF}$ 体系在低 pH 下的部分化学形态分布数据
Table 1 Speciation distribution of U in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-HF}$ system under low pH values

pH value		Molar percent of special speciation in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-HF}$ system				
		UO_2^{2+}	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$	Al^{3+}	AlF^{2+}	HF
$\frac{c_{\text{U(VI)}}}{c_{\text{Al(III)}}} = \frac{1}{4}$	2.0	75.497 3	6.170 6	2.351 0	51.713 8	0.113 7
	2.5	74.810 4	6.176 4	2.343 1	51.595 7	0.035 9
	3.0	72.690 7	6.021 4	2.329 1	51.477 3	0.011 4
$\frac{c_{\text{U(VI)}}}{c_{\text{Al(III)}}} = \frac{1}{8}$	2.0	88.887 2	8.939 3	29.752 0	65.708 2	0.011 6
	2.5	87.884 5	8.878 1	29.733 4	65.686 9	0.003 7
	3.0	84.721 1	8.572 6	29.657 9	65.667 6	0.000 7

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 体系在低 pH 下的部分化学形态分布数据。由该表可见, 在低 pH 范围内, U(VI) 主要以 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ 存在 (>80%), 强腐蚀性的 HF 和 F^- 含量很低。在此情况下用 TBP-煤油萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 将是可能的。萃取反应的发生会进一步改变 U(VI) 的分布。完整的计算需要将萃取平衡考虑在内, 这是 CHEMSPEC 的后续工作。

3 结 论

运用化学形态分析软件 CHEMSPEC 研究了铀工艺溶液中游离酸浓度的测定问题, 通过化学形态分析可以准确地给出滴定终点。对于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaF}$ 体系和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaF}$ 体系, 滴定终点均为 4.6~6.4。研究了几种可能的 UF_6 转化方法, 即 UF_6 直接水解, 还原水解法直接制备 UO_2 和用 Al(III) 掩蔽 F^- 后萃取 U(VI)。计算结果表明, 直接水解需要精确地控制最终的 pH 值, 还原水解法需要寻找合适的还原剂, 而用 Al(III) 掩蔽 F^- 后萃取 U(VI) 在低 pH 值范围内可行。可见运用化学形态分析可以为精确地控制实验提供帮助。虽然 CHEMSPEC 在处理高离子强度溶液及数据库的完备方面有缺陷, 但随着软件本身的不断完善, 将有可能在核燃料化学领域发挥应有的作用。

参考文献:

- [1] Hill D J. *Nat. Mater.*, **2008**, *7*:680~682
- [2] Crawford J. *Geochemical Modeling-A Review of Current Capabilities and Future Directions*, Stockholm, Swedish Environmental Protection Agency, **1999**.
- [3] Merkel B J, Friedrich P. *Britta Groundwater Geochemistry, A practical Guide to modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*, Berlin, Springer Berlin Heidelberg, **2005**. 67~110
- [4] WANG Xiang-Yun (王祥云). *Proceedings of 26th Chinese Chemistry Society Conference* (中国化学会第 26 届学术会议论文集). Tianjin, **2008**. 18-p-410
- [5] <http://les.web.psi.ch/TDBbook/index.htm>
- [6] Sundar U, Sivadasan P C, Yadav R B, et al. *Analyst*, **1998**, *123*:1875~1877
- [7] Suh M Y, Lee C H, Sohn S C, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, *20*(1):59~64
- [8] Smith M. *The Determination of Free Acid in Plutonium Solutions*, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-1864, **1955**.
- [9] Motojima K, Izawa K. *Anal. Chem.*, **1964**, *36*(4):733~735
- [10] Kulkarni P S. *Chem. Eng. J.*, **2003**, *92*:209~214
- [11] ZHU Zhao-Wu (朱兆武), HU Jing-Xin (胡景忻), HE Jian-Yu (何建玉), et al. *J. Nuc. Radiochem. (He Huaxue Yu Fangshe Huaxue)*, **2003**, *25*(3):194~198
- [12] XU Kui (许奎), LIU Jin-Hong (刘锦洪), HU Bai-Gui (胡柏贵), et al. *Atomic Energy Sci. Tech. (Yuanzineng Kexue Jishu)*, **2007**, *41*(5):637~640
- [13] Govindan P, Palamalai A, Vijayan K S, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2002**, *254*(1):65~70
- [14] ZHAO Fen-Qi (赵凤歧), NIU Yu-Qing (牛玉清), ZHUANG Hai-Xing (庄海兴), et al. *Uranium Mining and Metallurgy (Youkuangyan)*, **2003**, *22*(1):15~23
- [15] XIA De-Chang (夏德长). *Uranium Mining and Metallurgy (Youkuangyan)*, **2006**, *25*(3):148~152