

U₃O₈硝酸溶解机理及溶解条件研究

康绍辉,牛玉清,李大炳,周志全,张永明,任燕,
王皓,叶开凯,张佳宇,康修铭,郑英

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要: 传统的槽式间歇溶解铀浓缩物方式已难以满足铀纯化智能发展的需求,智能溶解技术主要以铀浓缩物溶解反应机理及适宜溶解条件为基础,通过精确控制方式实现。采用试验测定和理论计算方式,研判八氧化三铀(U₃O₈)硝酸溶解所发生的主体化学反应,确定溶解化学反应过程,阐明溶解反应变化趋势;通过试验考察了硝酸浓度、温度、搅拌强度等因素对 U₃O₈溶解效果的影响,确定了 U₃O₈硝酸溶解的适宜条件,实现了 U₃O₈在硝酸溶液中的高效溶解,并测得了溶解动力学曲线。对比研究了不同来源 U₃O₈的硝酸溶解性能,验证了溶解参数的可靠性。研究结果表明,在初始硝酸浓度 6 mol/L、温度 60 ℃、搅拌转速 200 r/min、溶解时间 60 min 条件下,U₃O₈溶解率达 98%。该结果可作为 U₃O₈连续溶解的基础依据,也可为重铀酸盐及过氧化铀、三氧化铀、二氧化铀等铀氧化物的硝酸溶解提供借鉴。

关键词: 八氧化三铀;过氧化铀;铀氧化物;重铀酸盐;硝酸溶解;溶解动力学

中图分类号: TL213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)04-0058-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.04.13

中国的核燃料生产包括铀矿勘查、采冶、纯化转化、铀浓缩、燃料元件制造等过程^[1-2]。铀纯化转化是将铀水冶厂所生产的铀浓缩物加工为核纯级六氟化铀的过程,是核燃料循环中重要的一环,其流程包括铀浓缩物溶解—萃取—氨沉—煅烧—氢氟化—氟化等工序^[3-4]。目前,用于纯化转化的铀浓缩物大部分为进口 U₃O₈,对其采用槽式间歇方式溶解^[5-6];该溶解方式设计裕量大、溶解时间宽松、溶解条件相对粗放。

随着数字化、信息化技术的快速发展,工业生产的自动化、智能化水平显著提升,核燃料的生产已进入了智能化发展的快车道。为实现铀纯化转

化的智能化,对铀浓缩物溶解过程需进行精确控制。为此,笔者针对 U₃O₈与硝酸的反应过程及特性,研判其硝酸溶解的机理,并考察相关溶解条件对 U₃O₈溶解率及溶解速度的影响,以获取 U₃O₈相关溶解参数,为其溶解过程的智能化控制提供基础数据。

1 试验部分

1.1 试验原料

主要试验原料为进口 U₃O₈,组分分析结果见表 1,粒级筛分结果见表 2。试验用其他试剂均为分析纯。

表 1 U₃O₈的 X 荧光分析结果

Table 1 X-ray fluorescence analysis results of U₃O₈

组分	U ₃ O ₈	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
质量分数/%	98.724	0.397	0.275	0.248	0.219	0.067	0.058	0.012

收稿日期: 2025-04-21

基金项目: 中核集团领创科研项目(CNNC-JCYJ202211,基于绿色精馏理念的六氟化铀精馏纯化基础科学与过程强化研究);中核集团领创科研项目(CNNC-JCYJ202211202210,氢还原铀纯化基础理论研究);国家重点研发计划(2023YFC2907802,低品位铀多金属矿高效提取技术研究和短流程铀精制技术与装备研发)。

第一作者简介: 康绍辉(1978—),男,河北唐山人,学士,研究员级高级工程师,从事铀纯化转化、铀及伴生铀资源开发研究。

通信作者简介: 康修铭(1995—),男,陕西榆林人,硕士,助理工程师,从事铀纯化转化研究。

表 2 U ₃ O ₈ 粒级筛分结果		
Table 2 Particle size screening results of U ₃ O ₈		
粒级/目	质量/g	占比/%
+50	37.02	9.26
+100~-50	45.83	11.47
+200~-100	30.14	7.54
+250~-200	25.69	6.43
+320~-250	33.55	8.40
-320	227.41	56.90
合计	399.64	100.00

1.2 试验装置及方法

U₃O₈溶解试验为间歇溶解,溶解试验装置示意图见图 1。溶解试验方法:将一定浓度的硝酸溶液加入溶解筒中,开启水浴加热至设定温度;待水浴温度与硝酸溶液温度平衡后,开启搅拌至设定转速,加入 U₃O₈原料开始溶解,同时用温度计测定溶解料浆温度,在搅拌条件下溶解一定时间;然后将溶解料液全部过滤,滤饼用去离子水洗 3 次,洗水用量每次 50 mL;烘干滤饼、称重,计算溶解率。滤液视需求分析铀、硝酸根、亚硝酸根浓度。

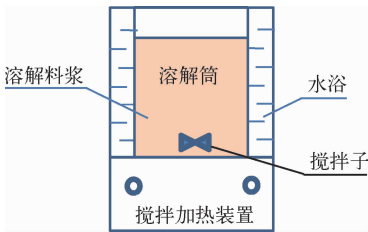
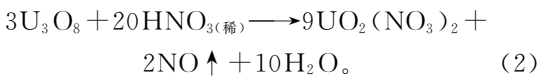
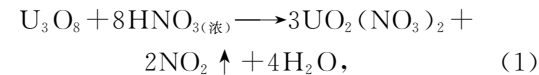


图 1 U₃O₈ 溶解试验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of U₃O₈ dissolution device

2 U₃O₈ 硝酸溶解机理判定

目前,中国的铀纯化均采用磷酸三丁酯中性

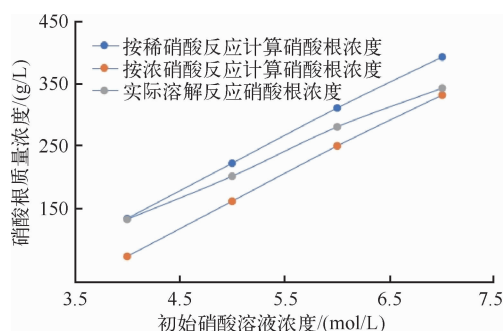
萃取硝酸铀酰溶液,实现铀与杂质的分离^[7];因此铀纯化中均采用硝酸溶解 U₃O₈制备硝酸铀酰溶液。U₃O₈中的铀有 U(Ⅳ)和 U(Ⅵ),其硝酸溶解过程包括溶解和氧化。当硝酸与还原物质进行氧化反应时,因硝酸浓度不同,其被还原的产物也不同。通常情况下,浓硝酸与还原物质反应会被还原为二氧化氮,稀硝酸与还原物质反应会被还原为一氧化氮^{[8]331-332}。同理,U₃O₈与硝酸可能发生如下反应:



在 U₃O₈ 硝酸溶解过程中,依据硝酸溶液浓度的不同,硝酸可能被还原为一氧化氮或二氧化氮,为此首先对 U₃O₈ 硝酸溶解过程的反应机理进行研判。由表 1 可看出,U₃O₈ 中的主要杂质为 SiO₂、MgO、Fe₂O₃、SO₃,其次为 CaO、Al₂O₃、P₂O₅;杂质总含量不高,占比约为 1%,在 U₃O₈ 溶解中杂质消耗的硝酸较少,所以不考虑其对硝酸的消耗。

溶解试验采用间歇方式,溶解条件:U₃O₈ 90 g,硝酸溶液 200 mL,室温,磁力搅拌溶解 1 h。溶解过程中产生的一氧化氮、二氧化氮在负压条件下快速逸出;但可能有少量一氧化氮、二氧化氮与水反应进入溶解液体系^{[8]328-330},所以分别测定溶解液中的硝酸根、亚硝酸根、铀浓度,以此推算 U₃O₈ 硝酸溶解反应过程。在上述 U₃O₈ 与硝酸溶液质量体积比条件下,理论上 U₃O₈ 完全溶解需要的硝酸初始浓度至少为 3.56 mol/L,而后续铀萃取纯化要求的硝酸剩余浓度为 2.5~3.0 mol/L,因此分别针对 4、5、6、7 mol/L 的初始硝酸浓度进行反应机理研判,试验结果见表 3 和图 2。

表 3 U ₃ O ₈ 硝酸溶解液分析结果						
Table 3 Analysis results of nitric acid solution of U ₃ O ₈						
硝酸溶液初始 浓度/(mol/L)	溶解液 体积/mL	溶解液铀 质量浓度/(g/L)	溶解液亚硝酸 根质量浓度/(g/L)	溶解液硝酸根 质量浓度/(g/L)	理论硝酸根质量浓度/(g/L)	
					按稀硝酸反应	按浓硝酸反应
4	196	355	0.368	223	224	180
5	198	356	0.159	273	288	244
6	198	358	0.175	330	352	308
7	197	364	0.192	375	411	367

图2 U_3O_8 硝酸溶解反应机理研判趋势Fig. 2 Trend of nitric acid dissolution reaction mechanism of U_3O_8

由表3可知,溶解液中亚硝酸根质量浓度很低,最高仅为0.368 g/L,说明试验条件下反应生成的一氧化氮、二氧化氮等还原产物与水反应的量很少,绝大部分逸出体系,可按照完全逸出进行计算。由图2可知,当初始硝酸浓度为4 mol/L时, U_3O_8 与硝酸溶解后,溶解液中硝酸根质量浓度为223 g/L,基本与按稀硝酸反应时的理论计算结果相同,因此可以认为主要发生稀硝酸的溶解反应;当初始硝酸浓度为7 mol/L时, U_3O_8 与硝酸溶解后,溶解液中硝酸根质量浓度为375 g/L,与按浓硝酸反应时的理论计算结果(367 g/L)更接近,与按稀硝酸反应时的理论计算结果(411 g/L)相距更远,认为主要发生浓硝酸溶解反应。从整个趋势看,初始硝酸浓度在4~7 mol/L时,既发生稀硝酸溶解反应,又发生浓硝酸溶解反应,是一种混合反应过程,且随着硝酸浓度的增加逐渐趋向发生浓硝酸溶解反应。

3 U_3O_8 溶解条件试验

U_3O_8 物料中含有一定量的硅、铁、铝等杂质,因此在硝酸溶解过程中可能会产生一定量的硝酸不溶物;这些不溶物中通常会夹杂一定量的铀,最终影响铀的整体溶解率。为此分别考察了硝酸浓度、溶解温度、搅拌转速等条件对 U_3O_8 溶解率的影响。

3.1 初始硝酸浓度对 U_3O_8 溶解率的影响

硝酸浓度是影响 U_3O_8 物料溶解率的重要因素,增加硝酸浓度可以提高溶解反应的动力,加快反应速度。在不搅拌情况下,二氧化铀在硝酸中溶解速率与硝酸浓度呈正相关关系^[9]。

初始硝酸浓度对 U_3O_8 溶解率的影响试验采

用间歇溶解方式, U_3O_8 用量 45 g,硝酸溶液 100 mL,水浴温度 50 ℃,溶解时间 60 min,搅拌转速 200 r/min。试验结果见表4。

表4 硝酸溶液初始浓度对 U_3O_8 溶解率的影响
Table 4 Effect of concentration of nitric acid solution on dissolution rate of U_3O_8

硝酸溶液 初始浓度/(mol/L)	不溶物 质量/g	U_3O_8 溶解 率/%
3.7	1.57	96.51
4.5	1.36	96.98
6.0	0.90	98.00
7.0	0.91	97.98
8.0	0.88	98.04

由表4可知, U_3O_8 溶解率随着初始硝酸浓度的增加而提高。当初始硝酸浓度为3.7 mol/L时, U_3O_8 溶解率为96.51%;当初始硝酸浓度增加至4.5 mol/L时, U_3O_8 溶解率为96.98%;当初始硝酸浓度进一步增加至6.0 mol/L时, U_3O_8 溶解率提高至98.00%;再提高初始硝酸浓度,溶解率几乎不再提升。

3.2 温度对 U_3O_8 溶解率的影响

温度是 U_3O_8 溶解反应的一个至关重要的影响因素,影响化学反应的平衡和反应速度;温度也影响料液的黏度,进而影响溶解的内外扩散过程,对总体的溶解速度产生影响。因此,考察了温度对 U_3O_8 溶解的影响,试验条件: U_3O_8 45 g,硝酸溶液 100 mL,初始硝酸浓度 6 mol/L,溶解时间 60 min,搅拌转速 200 r/min。试验结果见表5。可以看出, U_3O_8 的溶解是放热反应。溶解初期, U_3O_8 快速溶解,放出大量的热量,导致溶解中温度迅速升高,出现最高温度高于水浴温度的现象。随着温度升高,反应向系统外散热加快,升温幅度趋于减少。从试验结果可看出,在40~60 ℃内,溶解温度与 U_3O_8 的溶解率呈正相关性,溶解率随着温度的增加呈现上升趋势,当溶解过程的水浴温度为40 ℃时, U_3O_8 溶解率达96.22%;当水浴温度提高至50 ℃时, U_3O_8 溶解率可提高至98.00%;再提高水浴温度, U_3O_8 溶解率提高不明显,甚至温度过高时,如溶解温度达到70 ℃时,可能由于硝酸分解加剧而溶解液中硝酸浓度降低,进而

溶解率出现小幅下降情况。

表 5 温度对 U₃O₈ 溶解率的影响

Table 5 Effect of temperature on dissolution rate of U₃O₈

水浴 温度/℃	溶解中最高 温度/℃	溶解结束 温度/℃	不溶物 质量/g	U ₃ O ₈ 溶解 率/%
40	52	40	1.70	96.22
50	63	51	0.90	98.00
60	71	60	0.89	98.02
70	78	69	0.92	97.96

3.3 搅拌强度对 U₃O₈ 溶解率的影响

搅拌强度关系到 U₃O₈ 在溶解体系的混合状况,搅拌强度太低,U₃O₈ 物料会形成沉积,不能与硝酸溶液充分接触,降低溶解效率;另外溶解体系中的铁不溶性絮状物容易裹挟未溶解颗粒,从而导致溶解效率下降。因此,进行了搅拌强度对 U₃O₈ 溶解率的影响研究,试验条件:U₃O₈ 45 g,硝酸溶液 100 mL,初始硝酸浓度 6 mol/L,水浴温度 50 ℃,溶解时间 60 min。试验结果见表 6。

表 6 搅拌强度对 U₃O₈ 溶解率的影响

Table 6 Effect of stirring intensity on the dissolution rate of U₃O₈

搅拌 转速/(r/min)	U ₃ O ₈ 状况	不溶物 质量/g	U ₃ O ₈ 溶解 率/%
50	约 20% 沉积	5.45	87.89
100	约 9% 沉积	2.57	94.29
150	未沉积	1.02	97.73
200	未沉积	0.89	98.02
260	未沉积	0.97	98.04

从表 6 可看出,U₃O₈ 溶解效果的优劣与搅拌强度存在一定的关联。维持适宜的搅拌强度,利用搅拌动力使 U₃O₈ 颗粒处于悬浮状态,基本上可实现 U₃O₈ 的有效溶解。在 50~200 r/min 的搅拌转速内,U₃O₈ 的溶解效率随着搅拌强度的增加而提升;当搅拌转速达到 200 r/min 以上,溶解率提升不明显,而且还会增加搅拌能耗。整体来看,搅拌转速维持 200 r/min 即可。

3.4 溶解时间对 U₃O₈ 溶解率的影响

采用间歇溶解方式测定 U₃O₈ 硝酸溶解的动力学曲线。溶解条件:U₃O₈ 45 g,硝酸溶液 100 mL,初始硝酸浓度 6 mol/L,水浴温度 50 ℃,

搅拌转速 200 r/min。试验结果见表 7。

表 7 溶解时间对 U₃O₈ 溶解率的影响

Table 7 Effect of dissolution time on dissolution rate of U₃O₈

溶解时间/min	不溶物质量/g	U ₃ O ₈ 溶解率/%
5	5.45	87.89
10	1.57	96.51
15	1.02	97.73
30	0.95	97.89
60	0.90	98.00
120	0.87	98.07

由表 7 可看出,溶解的初始阶段大量的 U₃O₈ 快速溶解,导致 U₃O₈ 溶解速度很快,当溶解时间为 5 min 时,U₃O₈ 溶解率达 87.89%;当溶解时间为 10 min 时,U₃O₈ 溶解率达 96.51%;当溶解时间为 15 min 时,U₃O₈ 溶解率达 97.73%;再延长溶解时间,溶解率增长较缓慢,即使延长至 2 h,溶解率仍在 98% 左右。总体来看,60 min 的溶解时间即可保证 U₃O₈ 充分溶解。

4 不同来源 U₃O₈ 硝酸溶解对比试验

对哈萨克斯坦 NAC KAZATOMPROM 公司、乌兹别克斯坦 NAVOI MINING 公司、哈萨克斯坦 KATCO 公司的 U₃O₈ 原料进行了硝酸溶解对比试验。试验条件:U₃O₈ 45 g,硝酸溶液 100 mL,初始硝酸浓度 6 mol/L,水浴温度 50 ℃,搅拌转速 200 r/min,溶解时间 60 min。试验发现,NAC KAZATOMPROM 公司、NAVOI MINING 公司、KATCO 公司的 U₃O₈ 硝酸溶解性能差别不大,采用试验所确定的适宜溶解条件,均可实现对 U₃O₈ 的高效溶解,溶解率分别为 98.09%、97.98% 和 98.00%。试验得到的参数可作为 U₃O₈ 连续溶解的参数。

5 结论

基本明确了 U₃O₈ 在不同浓度硝酸溶液溶解中所发生的主体化学反应,阐明了溶解反应的变化趋势。确定了 U₃O₈ 硝酸溶解的适宜条件,实现了 U₃O₈ 在硝酸溶液中的高效溶解。通过不同来源 U₃O₈ 的溶解对比试验,验证了溶解参数稳定、可靠,可作为 U₃O₈ 连续溶解的基础参数。研究获得

的溶解规律可为重铀酸盐及过氧化铀、三氧化铀、二氧化铀等铀氧化物的硝酸溶解提供借鉴。

参考文献:

- [1] 栗万仁,魏刚,姚守忠,等.铀转化工艺学[M].北京:中国原子能出版社,2012:12-17.
- [2] 黄洁丝.论我国核燃料循环技术发展战略[J].现代商贸工业,2022,43(16):232-234.
HUANG Jiesi. Development strategy of nuclear fuel cycle technology in China[J]. Modern Business Trade Industry, 2022, 43(16): 232-234 (in Chinese).
- [3] 王德义,谌竞清,赵淑良,等.铀的提取与精制工艺学[M].北京:原子能出版社,1982:246-258.
- [4] 沈朝纯,沈天荣.铀及其化合物的化学与工艺学[M].北京:原子能出版社,1991:1-10.
- [5] 夏德长,刘超. U_3O_8 型铀矿石浓缩物的溶解液铀质量浓度最大值探讨[J].铀矿冶,2012,31(1):22-26.
XIA Dechang, LIU Chao. A discussion about maximum uranium concentration in digestion solution of U_3O_8 type uranium ore concentrate[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2012, 31(1): 22-26 (in Chinese).
- [6] 康绍辉,牛玉清,李大炳,等. U_3O_8 的硝酸连续溶解试验研究[J].湿法冶金,2024,43(6):640-645.
KANG Shaohui, NIU Yuqing, LI Dabing, et al. Continuous dissolution of U_3O_8 in nitric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6): 640-645 (in Chinese).
- [7] 黄伦光,庄海兴,左建伟,等.国内外铀纯化工艺状况[J].铀矿冶,1998,17(1):31-42.
HUANG Lunguang, ZHUANG Haixing, ZUO Jianwei, et al. The status of international purification process of uranium[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1998, 17(1): 31-42 (in Chinese).
- [8] 天津大学无机化学教研室.无机化学[M].北京:高等教育出版社,2010:328-332.
- [9] TAYLOR R F, SHARRATT E W, DE CHAZAL L E M, et al. Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems [J]. Journal of Applied Chemistry, 1963, 13(1): 32-40.

Dissolution Mechanism and Conditions of U_3O_8 in Nitric Acid

KANG Shaohui, NIU Yuqing, LI Dabing, ZHOU Zhiquan, ZHANG Yongming,
REN Yan, WANG Hao, YE Kaikai, ZHANG Jiayu, KANG Xiuming, ZHENG Ying
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: The traditional trough-type intermittent dissolution method for uranium concentrate is difficult to meet the intelligent development needs of uranium purification. The development of continuous intelligent dissolution technology is imminent. The intelligent dissolution technology requires precise control based on the dissolution reaction mechanism of uranium concentrate and suitable dissolution conditions. Given the above situation, the study first investigated the main chemical reactions during the nitric acid dissolution of U_3O_8 by means of experimental measurements and theoretical calculations. The chemical reaction process during dissolution was determined, and the variation trend of the dissolution reaction was elucidated. Furthermore, through experimental comparisons, the effects of key factors such as nitric acid concentration, temperature, and stirring intensity on the dissolution efficiency of U_3O_8 were investigated. The suitable conditions for nitric acid dissolution of U_3O_8 were determined, and the dissolution kinetics curve was measured. Finally, by comparing the dissolution performance of U_3O_8 from different sources, the reliability of the dissolution parameters was verified. Under the conditions of an initial nitric acid concentration of 6 mol/L, temperature of 60 °C, stirring speed of 200 r/min, and dissolution time of 60 min, the dissolution rate of U_3O_8 reaches over 98%. The dissolution rules and parameters obtained from the study can serve as a basis for continuous dissolution of uranium oxides such as uranate, uranium peroxide, uranium trioxide, and uranium dioxide.

Key words: U_3O_8 ; uranium peroxide; uranium oxide; uranate; nitric acid dissolution; dissolution kinetics