

文章编号:0253-9950(2008)04-0193-04

## 铀纯化循环中乙异羟肟酸净化锆的研究

卞晓艳, 郑卫芳, 张宇, 晏太红, 杨素亮, 鲜亮, 迪莹, 左臣

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**为了考察 Purex 流程铀纯化循环采用乙异羟肟酸(AHA)纯化铀时锆的净化效果,进行了模拟 2D 槽萃取段和洗涤段条件下锆的单级分配实验以及模拟 2D 槽工艺的试管串级实验。单级实验结果表明,增大 AHA 浓度或降低洗涤酸度都有利于降低锆的分配比;对含铀体系,当磷酸二丁酯(HDBP)的浓度低于 0.1 mol/L 时,基本不影响锆的净化效果。在以 0.2 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 为洗涤液,第 8 级进料、8 级萃取、8 级洗涤,流比(2DF/2DX/2DS)为 1:0.48:0.06 工艺条件下进行了 2 次 2D 槽串级实验,结果表明,铀中锆的净化系数分别为  $3.2 \times 10^4$ ,  $4.3 \times 10^4$ 。

**关键词:**乙异羟肟酸(AHA); 锆; 净化

**中图分类号:**TL244 **文献标志码:**A

## Decontamination of Zr by Acetohydroxamic Acid in Uranium Purification Cycle

BIAN Xiao-yan, ZHENG Wei-fang, ZHANG Yu, YAN Tai-hong,  
YANG Su-liang, XIAN Liang, DI Ying, ZUO Chen

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

**Abstract:** The effect of the concentrations of acetohydroxamic acid(AHA), HNO<sub>3</sub> and HDBP on the distribution coefficient of Zr(IV) is studied by single-stage experiments. The result of the experiments simulating the scrubbing section of 2D extractor of the uranium purification cycle shows:  $D(\text{Zr(IV)})$  decreases with the increase of AHA concentration or the decrease of HNO<sub>3</sub> concentration. In uranium system, HDBP does not effect  $DF(\text{Zr(IV)})$  when  $c(\text{HDBP}) \leq 0.1 \text{ mol/L}$ . The results of the two times of counter current cascade experiments simulating the scrubbing section of 2D extractor show that  $DF(\text{Zr(IV)})$  is  $3.2 \times 10^4$ ,  $4.3 \times 10^4$ , respectively. Material balance of Zr(IV) is 100%, 98%, respectively. All the results indicate that the decontamination of Zr(IV) could be improved using AHA under the precondition of ensuring uranium recovering rate in the uranium purification cycle.

**Key words:** acetohydroxamic acid(AHA); Zr(IV); decontaminate

Purex 流程的铀纯化循环是保证最终铀产品质量的最后一个环节,其主要任务是在确保铀收率的基础上,进一步分离微量镓、钷和净化裂变产物。近年来,随着核电发展,动力堆燃耗不断增

加,裂变产物对后处理工艺的影响更加突出。为了不延长乏燃料冷却时间、减轻冷却池负担,同时保证铀产品的纯度,给后处理工艺提出了更高的要求。

为了适应后处理流程无盐化的要求,中国原子能科学研究院研发了乙异羟肟酸(AHA)工艺,该工艺的主要特点是在铀纯化循环 2D 槽使用 AHA 纯化铀。AHA 是一种新型有机试剂,它具有的—CONHOH 功能团能与很多金属离子形成稳定配合物<sup>[1-2]</sup>。郑卫芳等<sup>[3-8]</sup>对 AHA 已经进行了详细研究,并在台架温实验中获得了比较好的 Pu/U, Np/U 分离效果。国外对 AHA 在后处理流程中的应用也已开展了很多工作,但有关 AHA 对裂片净化方面的工作却一直未见文献报道。文献<sup>[9]</sup>已测得 AHA 与 Zr(IV)配合物的稳定常数,为 AHA 对锆的净化研究提供了基础。本工作拟考察 2D 槽萃取段和洗涤段条件下各因素对锆分配比的影响,以及铀纯化循环 AHA 流程 2D 槽串级实验中锆的净化效果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

乙异羟肟酸(AHA)、磷酸二丁酯(HDBP),分析纯,北京百灵威化学技术有限公司;UO<sub>2</sub> 贫化铀芯块( $w(U)=87.98\%$ ),812 厂提供,平均水测密度约 10.2 g/cm<sup>3</sup>,开口孔率 1.78%~3.25%;单甲基胍( $w>98\%$ ),航天三院 101 所;磷酸三丁酯(TBP),化学纯,北京化工厂;240# 加氢煤油,锦州化工厂;UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 等其它试剂,均为分析纯,北京化学试剂厂。

BE3830 高纯锆探测器、DSA1000  $\gamma$  谱仪,美国 CANBERRA 公司;pHS-3B 型精密酸度计,上海雷磁仪器厂;YXS 型恒温水浴锅,济南永兴伟业仪器仪表有限公司;混合式 K 边界/X 荧光分析仪,自制。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 锆的测量** 实验中以<sup>95</sup>Zr 为指示剂,用  $\gamma$  谱仪对锆进行相对测量。将<sup>235</sup>U 丰度为 90%的 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 置于反应堆中辐照后,用 7 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶解,制得含有<sup>95</sup>Zr 的铀靶溶解液。

**1.2.2 有机相配制** 用  $\varphi=30\%$  TBP/煤油萃取适量 1.2.1 节中的铀靶溶解液后,调有机相酸度,得到 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.1 mol/L、含有<sup>95</sup>Zr 的有机相。用  $\varphi=30\%$  TBP/煤油分别萃取铀靶溶解液和硝酸铀酰溶液后,合并有机相,调有机相酸度,得到 HNO<sub>3</sub> 和 U(VI) 浓度分别为 0.1 mol/L, 34.39 g/L 的含有<sup>95</sup>Zr 的有机相。由于铀靶中铀的质量极低,所以实验中忽略了  $\varphi=30\%$  TBP/煤油萃取的铀,并在下文将以上所制两种有机相分

别称为不含铀有机相和含铀有机相。

**1.2.3 单级实验** 针对铀纯化循环 2D 槽洗涤段的工艺条件,分别用 AHA/HNO<sub>3</sub> 溶液洗涤 1.2.2 节中的有机相 5 min 后,离心分相,测量两相中的锆;除考察 AHA 浓度影响外,洗涤液中 AHA 浓度均为 0.2 mol/L,除考察 HNO<sub>3</sub> 浓度影响外,洗涤液中 HNO<sub>3</sub> 浓度均为 0.5 mol/L。模拟 2D 槽萃取段条件,用  $\varphi=30\%$  TBP/煤油萃取含有 AHA,<sup>95</sup>Zr 指示剂的 HNO<sub>3</sub> 溶液 5 min 后,离心分相,测量两相中的锆;改变水相中 AHA 或 HNO<sub>3</sub> 浓度,分别考察其对锆分配比的影响;除考察 AHA 浓度影响外,水相中 AHA 浓度均为 0.01 mol/L,除考察 HNO<sub>3</sub> 浓度影响外,水相中 HNO<sub>3</sub> 浓度均为 2 mol/L。

**1.2.4 串级实验** 往 UO<sub>2</sub> 芯块中加入适量铀靶溶解液等溶液,配制含 Pu, Np, Tc, Zr, Mo, Pd, Ru, Sr, Cs, Ce 的模拟 1AF 料液,用模拟 1AF 料液,经一循环串级实验后得到 1CU 料液。以单甲基胍为预处理试剂,在 80 °C 水浴中保温 3 h,冷却至室温后,调料至 45 g/L U(VI)/2.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 得到 2DF 料液,进行铀纯化循环 2D 槽试管串级实验。预处理时单甲基胍和 HNO<sub>3</sub> 浓度分别为 0.1 和 0.2 mol/L,串级实验进行到 65 排时,停止串级取各级样。2D 槽逆流萃取串级实验图示于图 1,图 1 中 2D 槽串级实验条件为:第 8 级进料、8 级萃取、8 级洗涤,流比(2DF/2DX(萃取剂)/2DS(洗涤剂))为 1:0.48:0.06。

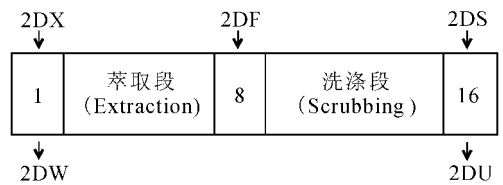


图 1 铀纯化循环 2D 槽串级示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the 2D extract of uranium purification cycle

## 2 结果和讨论

### 2.1 单级实验

铀纯化循环 2D 槽以  $\varphi=30\%$  TBP/煤油为萃取剂,以 0.2 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 为洗涤液。本实验模拟 2D 槽萃取段和洗涤段的工艺条件,进行单级分配实验,考察各因素对锆分配比的影响。

**2.1.1 洗涤酸度对  $D(\text{Zr(IV)})$  的影响** 室温下, 改变水相硝酸浓度, 考察洗涤段酸度变化对锆分配比的影响, 结果示于图 2。从图 2 看出, 随水相酸度增加, 锆的分配比增大, 说明洗涤酸度降低, 有利于锆的净化。这是因为: 1) 随体系酸度升高, 锆的分配比增大<sup>[10]</sup>; 2) 溶液中  $\text{HNO}_3$  浓度升高时,  $\text{H}^+$  浓度增大, 抑制了配位剂 AHA 的解离。另外从图 2 还可看出, 有铀存在时, 锆的分配比比无铀存在时低, 有利于锆的净化, 而且铀存在下, 洗涤酸度升高对锆分配比的影响较不含铀时小。

**2.1.2 洗涤段 AHA 浓度变化对  $D(\text{Zr(IV)})$  的影响** 室温下, 水相 AHA 浓度变化对含铀体系中锆分配比的影响结果示于图 3。从图 3 看出, 溶液中从没有 AHA 到加入 AHA, 锆的分配比下降明显, 之后随着 AHA 浓度增大,  $D(\text{Zr(IV)})$  变化不大, 当  $c(\text{AHA}) > 0.2 \text{ mol/L}$  时,  $D(\text{Zr(IV)})$  几乎不变, 表明 AHA 浓度达到  $0.2 \text{ mol/L}$  以后再增加, 并不能进一步改善锆的净化效果。

**2.1.3 HDBP 存在对  $D(\text{Zr(IV)})$  的影响** TBP 的降解产物磷酸二丁酯(HDBP)很容易与  $\text{Zr(IV)}$  形成配合物而降低锆的净化效果。在室温下, HDBP 浓度为  $1 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{ mol/L}$  内, 考察了 HDBP 浓度对锆分配比的影响, 结果示于图 4。从图 4 看出, 以  $0.2 \text{ mol/L AHA}-0.5 \text{ mol/L HNO}_3$  为洗涤液时, 当 TBP/煤油中 HDBP 浓度达到  $1 \text{ mmol/L}$  时, 对锆分配基本无影响, 尤其是有有机相中有铀存在时, HDBP 的浓度即使增加至  $0.1 \text{ mol/L}$ ,  $D(\text{Zr(IV)})$  仍未明显增大。

**2.1.4 萃取段水相酸度对  $D(\text{Zr(IV)})$  的影响** 室温下, 2D 槽萃取段水相酸度变化对  $D(\text{Zr(IV)})$  的影响示于图 5。由图 5 看出, 随硝酸浓度的增

加, 锆的分配比呈上升趋势, 当硝酸浓度从  $1 \text{ mol/L}$  增至  $3.5 \text{ mol/L}$  时,  $D(\text{Zr(IV)})$  约增大 8.5 倍, 由此可见, 萃取段硝酸浓度的增加不利于 2D 槽锆的净化, 其原因同 2.1.1 节。

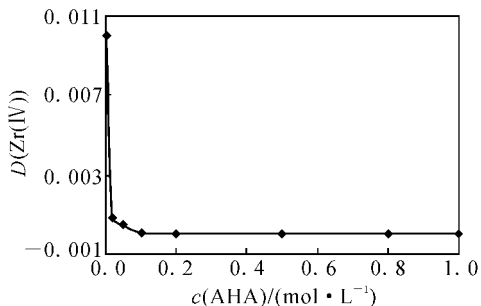


图 3 AHA 浓度变化对锆分配比的影响  
Fig. 3 Effect of the concentration of AHA in scrubbing solution on  $D(\text{Zr(IV)})$   
 $R(\text{o/a}) = 7.75 : 1$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$

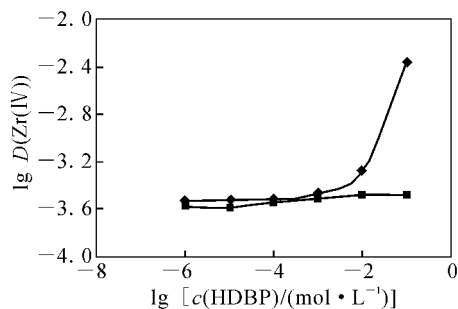


图 4 HDBP 浓度对锆分配比的影响  
Fig. 4 Effect of the concentration of HDBP on  $D(\text{Zr(IV)})$

◆——不含铀(Without U), ■——含铀(With U)

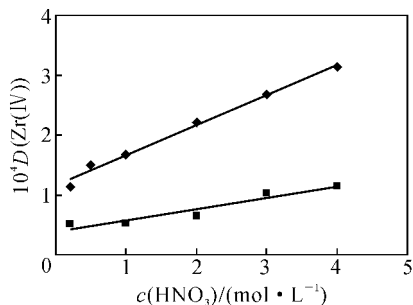


图 2 洗涤酸度变化对锆分配比的影响  
Fig. 2 Effect of the concentration of  $\text{HNO}_3$  in scrubbing solution on  $D(\text{Zr(IV)})$   
 $R(\text{o/a}) = 7.75 : 1$ ,  $c(\text{AHA}) = 0.2 \text{ mol/L}$

◆——不含铀(Without U), ■——含铀(With U)

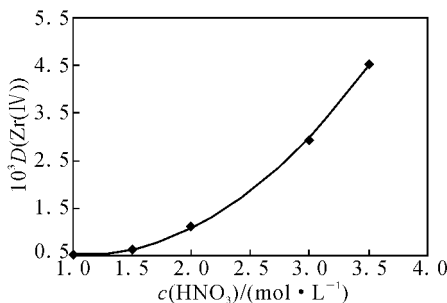


图 5 水相硝酸浓度变化对锆分配比的影响  
Fig. 5 Effect of the concentration of  $\text{HNO}_3$  in aqueous phase on  $D(\text{Zr(IV)})$   
 $R(\text{o/a}) = 0.45 : 1$ ,  $c(\text{AHA}) = 0.01 \text{ mol/L}$

### 2.1.5 AHA 浓度变化对 $D(\text{Zr}(\text{IV}))$ 的影响

室温,萃取段水相中 AHA 浓度变化对锆分配比影响结果列入表 1。从表 1 看出,随 AHA 浓度增大, $D(\text{Zr}(\text{IV}))$  下降,锆的净化效果得到了改善。

表 1 AHA 浓度对锆分配比的影响

Table 1 Effect of the concentration of AHA on  $D(\text{Zr}(\text{IV}))$

$c(\text{AHA})/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$D(\text{Zr}(\text{IV}))$	$c(\text{AHA})/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$D(\text{Zr}(\text{IV}))$
0.000	$4.35 \times 10^{-2}$	0.050	$2.64 \times 10^{-4}$
0.001	$4.81 \times 10^{-3}$	0.100	$4.35 \times 10^{-4}$
0.005	$2.45 \times 10^{-3}$	0.200	$3.52 \times 10^{-5}$
0.010	$1.21 \times 10^{-3}$		

注(Note):  $R(\text{o/a}) = 0.45 : 1$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$

### 2.2 串级实验

分别以  $\varphi = 30\%$  TBP/煤油、0.2 mol/L AHA-0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  为 2D 槽的萃取剂和洗涤液,将由模拟 1AF 料液串级得到的 1CU 预处理后,进行铀纯化循环 2D 槽串级实验。瞬时样中  $^{95}\text{Zr}$  的平均放射性浓度及锆的净化系数列入表 2,各级样中锆的分布示于图 6。

比较表 2 数据发现,2DF 中锆的放射性浓度比 2DU 中的大 4 个数量级以上,说明 AHA 对锆有较强的配位能力,以 AHA 为洗涤液可以达到很好的净化效果。图 6 中锆在有机相中的浓度一直低于水相中的浓度,有机相铀产品的出口处,两相中锆的含量均降至最低,这些现象进一步表明无盐配位剂 AHA 对锆有很好的洗涤效果。

表 2 2D 槽串级实验结果

Table 2 Experimental results of 2D tank

No.	$C(2DF)/$ ( $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	$C(2DW)/$ ( $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	$C(2DU)/$ ( $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	DF(Zr)	物料衡算 (Material balance)
1	104.6	98.1	$6.8 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^4$	100%
2	82.4	75.7	$4.0 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^4$	98%

### 3 结论

(1) 增大 AHA 浓度或降低酸度可降低锆的分配比,提高锆的净化效果;对含铀体系,与无 AHA 相比,体系中加入 AHA 后,锆的分配比下降明显;有铀存在时,即使 HDBP 的浓度达到 0.1 mol/L,也基本不影响锆的净化效果。

(2) 两次串级实验中铀回收率均大于

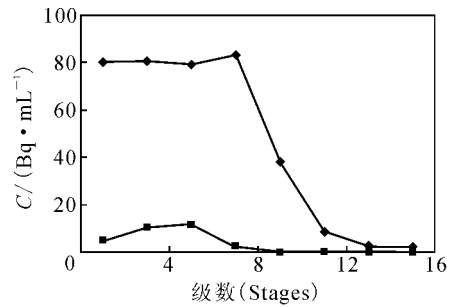


图 6 2D 槽串级实验各级样中 Zr 的分布

Fig. 6 Distribution of Zr in 2D tank

◆——水相(Aqueous phase), ■——有机相(Organic)

99.99%, 锆的物料衡算分别为 100%, 98%, 铀中锆的净化系数分别为  $3.2 \times 10^4$ ,  $4.3 \times 10^4$ , 表明铀纯化循环 2D 槽以 0.2 mol/L AHA-0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  为洗涤液时,可以在确保铀回收率的基础上获得较好的锆净化效果。

### 参考文献:

- [1] Chatterjee B. Donor Properties of Hydroxamic Acids[J]. Coord Chem Rev, 1978, 26: 281-303.
- [2] Kurzak B, Kozlowshi H, Farkas E. Hydroxamic and Aminohydroxamic Acids and Their Complexes With Metal Ions[J]. Coord Chem Rev, 1992, 114: 169.
- [3] 郑卫芳,常志远.乙异羟肟酸的合成及其与  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{Np}(\text{IV})$  配合物稳定常数的测定[J].核化学与放射化学,2001, 23(1): 1-6.
- [4] 江浩,常志远,潘永军,等.乙异羟肟酸型配位体对 TBP 萃取铀行为的影响研究[J].核化学与放射化学,2002, 22(1): 1-6.
- [5] 郑卫芳,江浩,朱建民,等.短链羟肟酸对  $\text{Pu}(\text{IV})$  的配位,还原及反萃[J].核化学与放射化学,2003, 25(2): 65-68.
- [6] 郑卫芳,章泽甫,林漳基.乙异羟肟酸用于 Purex 流程中  $\text{Np}/\text{U}$  的分离[J].核科学与工程,2001, 21(4): 369-374.
- [7] 郑卫芳,刘黎明,常志远.乙异羟肟酸改善 Purex 流程铀产品中  $\text{U}-\text{Pu}$  的分离[J].原子能科学技术,2000, 34(2): 110-115.
- [8] 郑卫芳.乙异羟肟酸在先进后处理流程中的应用研究[D].北京:中国原子能科学研究院,2007.
- [9] 卞晓艳,杨素亮,郑卫芳,等.乙异羟肟酸与  $\text{Zr}(\text{IV})$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  配合物稳定常数的测定[J].核化学与放射化学,2008, 30(2): 65-69.
- [10] 吴华武,崔秉懿.核燃料化学工艺学[M].北京:原子能出版社,1989: 1, 211.