

文章编号:0253-9950(2012)02-0109-05

APOR 后处理流程 1B 槽中锝的走向

王 辉,魏 艳,刘 方,贾永芬,刘占元

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:在以甲基胍-二甲基羟胺为还原剂的 APOR 乏燃料后处理流程 1B 工艺中,锝主要走向 1BP,但其走向的原因尚不清楚。本工作综合锝与还原剂的反应动力学、串级实验、台架实验结果,解释了锝在 1B 槽走向的原因。结果表明:锝在 1B 槽中被甲基胍还原为不被 TBP 萃取的低价锝形态,该反应在铀存在条件下会被大大加速,这是影响锝在 1B 槽走向的主要因素;还解释了串级萃取实验与混合澄清槽台架实验中锝走向差异的原因。

关键词:锝;甲基胍;二甲基羟胺;Purex 流程

中图分类号:TL241 **文献标志码:**A

Distribution of Technetium in 1B Tank of APOR Process

WANG Hui, WEI Yan, LIU Fang, JIA Yong-fen, LIU Zhan-yuan

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

Abstract: In 1B tank of APOR, where monomethylhydrazine (MMH)-dimethylhydroxylamine (DMHAN) are adopted as reductants, most of technetium flows into 1BP for unknown reason. The phenomena was explained through the reaction kinetics between Tc(VII) and MMH or DMHAN, the results of multi-stage extraction experiments and continuous mixer-settler experiments. Experiment results show that technetium is reduced to unextractable low valent state by MMH, and the reduction reaction is greatly accelerated in the presence of uranium. The reduction of Tc is probably the factor to dominate the distribution of technetium in 1B tank. The difference between the distribution of technetium in multi-stage extraction experiment and mixer-settler experiment was also discussed in the present paper.

Key words: technetium; monomethylhydrazine; dimethylhydroxylamine; Purex process

基于有机还原剂的先进乏燃料后处理流程 (advanced purex process based on organic reagents, 缩写为 APOR) 是一种我国自主研发创新的后处理工艺流程。该流程的显著特征是在铀钚分离工艺 (1B 槽) 中采用小分子有机试剂作为还原剂, 实现工艺的无盐化。其中比较典型的是采

用二甲基羟胺 (DMHAN)-甲基胍 (MMH) 作为还原剂^[1]。在铀钚分离工艺中, 锝会与多种还原剂发生复杂的氧化还原反应^[2-4], 是后处理工艺中较为关注的元素。Tc(VII) 可以被 TBP/煤油萃取, 而低价态的锝基本不被萃取, 因此锝与还原剂之间的氧化还原反应对锝的走向有重要影响。在

硝酸介质中锝(VII)会与甲基胍发生较慢的反应,而与二甲基羟胺基本不发生反应^[5],但在含铀、钚的条件下其反应情况尚不清楚,其对锝走向的影响有待研究。本工作针对该情况,拟对含铀或钚的体系中锝与无盐试剂的反应动力学进行研究,并综合串级萃取实验、台架实验结果,对锝在 1B 槽的走向进行解释。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

甲基胍,分析纯,航天三院生产;二甲基羟胺,纯度 97.8%,自制;高锝酸铵(⁹⁹Tc),分析纯,美国橡树岭实验室;硝酸钚,用阴离子交换纯化制备;硝酸铀酰,市售分析纯;三甲基吡啶,分析纯,美国 Fluka 公司。

LS6000 型液体闪烁计数器,美国贝克曼公司;恒温水浴槽,金坛仪器公司;漩涡混合器,其林贝尔公司。

1.2 实验方法

锝与无盐试剂反应动力学:配制 Tc(VII)与还原剂的反应溶液,置于水浴槽中反应,按一定的时间间隔取样分析其中 Tc(VII)浓度,通过跟踪 Tc(VII)浓度变化情况来表征反应进程。将所取的样品加入到碳酸钾溶液中,然后用三甲基吡啶萃取 Tc(VII)(低价锝不被萃取),取含锝的吡啶有机相进行液体闪烁法测量。

1BP 中锝总浓度的分析:取一定量 1BP 样品,加到 1 mol/L HNO₃-0.1 mol/L NaNO₂ 溶液中,放置 20 min 后用 0.05 mol/L PMBP/二甲苯萃取分离其中的钚;向萃余水相加入重铬酸钾溶液,置于 60 °C 水浴中将低价锝氧化为 +7 价;向其中加入碳酸钾溶液,用三甲基吡啶萃取 Tc(VII),然后取样用液体闪烁法进行测量。

1BP 中 Tc(VII)浓度分析:取 1BP 样品加入到 1 mL 碳酸钾溶液中,用三甲基吡啶萃取 Tc(VII);取出三甲基吡啶有机相,用同样浓度的碳酸钾溶液将其洗涤 1 次,再取样进行液体闪烁法测量。

2 结果和讨论

2.1 反应动力学实验

2.1.1 Tc(VII)与甲基胍反应动力学 分别在含铀与不含铀的硝酸介质中进行了一系列 Tc(VII)与甲基胍的反应动力学实验,典型的动力学曲线示于图 1。魏艳等^[5]研究表明,在不含铀的硝酸

介质中 Tc(VII)与甲基胍的反应分为诱导期、快反应期和反应终止阶段,即图 1 中反应曲线 1 所反映的情况。有铀存在时,反应历程与无铀存在时类似,但在快反应阶段 Tc(VII)与甲基胍的反应速率显著提高,并且在硝酸浓度较低时反应速率更快(见图 1 中反应曲线 2、3)。在曲线 1 条件下,在快速反应期 $w(\text{Tc(VII)})$ 从 90% 下降到约 10% 所需时间约为 8 h,而在曲线 2 和 3 条件下,即使在更低的温度下(30 °C),所需时间仅为 3 h 左右(0.45 mol/L HNO₃)、1.5 h(1.5 mol/L HNO₃)。

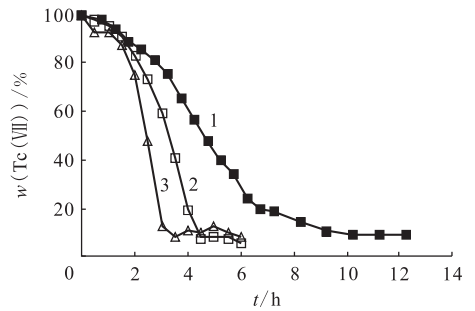


图 1 硝酸介质中 Tc(VII)与甲基胍反应动力学曲线
Fig. 1 Kinetic curves of the reaction between Tc(VII) and MMH in nitric acid media

$c_0(\text{MMH})=0.15 \text{ mol/L}$

1— $\rho_0(\text{Tc(VII)})=75 \text{ mg/L}, c(\text{HNO}_3)=1.5 \text{ mol/L}, 35 \text{ }^\circ\text{C}$;

2— $\rho_0(\text{Tc(VII)})=58 \text{ mg/L}, c(\text{HNO}_3)=1.5 \text{ mol/L},$

$\rho(\text{UO}_2^{2+})=40 \text{ g/L}, 30 \text{ }^\circ\text{C}$;

3— $\rho_0(\text{Tc(VII)})=58 \text{ mg/L}, c(\text{HNO}_3)=0.45 \text{ mol/L},$

$\rho(\text{UO}_2^{2+})=40 \text{ g/L}, 30 \text{ }^\circ\text{C}$

2.1.2 Tc(VII)与二甲基羟胺反应动力学 分别在不含铀与含铀的硝酸介质中进行 Tc(VII)与二甲基羟胺的反应动力学实验,所得动力学曲线示于图 2。由图 2 可知,无论是否有铀存在,在 20 h 之内 Tc(VII)质量浓度无明显的下降趋势,说明二甲基羟胺不与 Tc(VII)发生显著的反应。在含钚硝酸介质中进行了 Tc(VII)与二甲基羟胺的反应动力学实验,结果示于图 3。由图 3 可知,含钚硝酸介质中 Tc(VII)与二甲基羟胺基本不发生反应。由于二甲基羟胺可将钚从四价快速还原至三价,该实验结果也表明, Pu(III)在所研究的条件下与 Tc(VII)也基本不发生反应。因此在 1B 工艺中, Tc(VII)被还原至低价态主要是甲基胍所导致。

2.2 1B 工艺串级实验中锝的走向

按 APOR 流程 1B 工艺(见图 4)进行了多次串级实验,比较典型的锝走向情况示于图 5。从

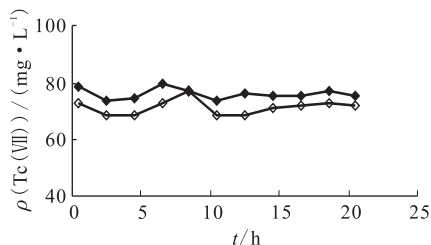


图 2 硝酸介质中 Tc(VII)与二甲基羟胺反应动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of the reaction between Tc(VII) and DMHAN in nitric acid media

$\rho_0(\text{Tc(VII)}) = 75 \text{ mg/L}$, $c_0(\text{DMHAN}) = 0.1 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{HNO}_3) = 1.5 \text{ mol/L}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$

◆—— $\rho(\text{UO}_2^{2+}) = 0 \text{ g/L}$, ◇—— $\rho(\text{UO}_2^{2+}) = 40 \text{ g/L}$

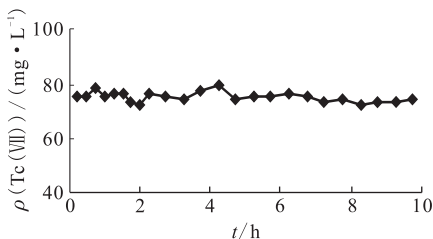


图 3 含钚硝酸介质中 Tc(VII)与二甲基羟胺反应动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curve of the reaction between Tc(VII) and DMHAN in the presence of plutonium

$\rho_0(\text{Tc(VII)}) = 75 \text{ mg/L}$, $c_0(\text{DMHAN}) = 0.1 \text{ mol/L}$,
 $\rho(\text{Pu}) = 0.1 \text{ g/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.5 \text{ mol/L}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$

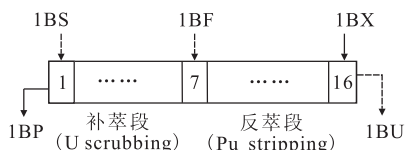


图 4 1B 工艺简图

Fig. 4 Flow sheet of 1B process

1BF: $\rho_0(\text{Tc(VII)}) = 75 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{U}) = 90 \text{ g/L}$,

$\rho(\text{Pu}) = 0.88 \text{ g/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 0.2 \text{ mol/L}$;

1BX: MMH-DMHAN-HNO₃;

1BS: HNO₃-30% TBP/煤油 (Kerosene)

1BU 铈浓度看, 在 26 排以后铈基本上达到平衡。从 26 排开始计算, 约 48% 走向 1BP, 52% 走向 1BU (有机相与水相体积比为 5 : 1)。另外在串级实验中均观察到铈在补萃段积累的现象 (见图 6)。铈在串级实验中的走向及分布可由以下两个方面解释。

(1) 在串级实验中大部分铈以可萃取的

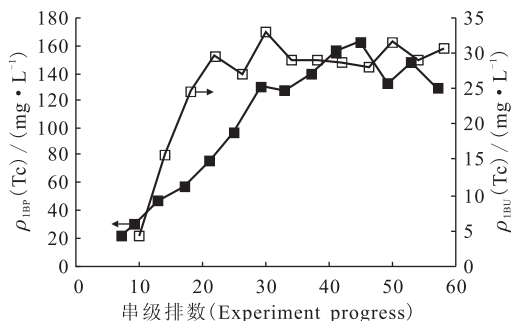


图 5 1B 工艺串级实验 1BP、1BU 铈质量浓度分析结果

Fig. 5 Mass concentration of technetium in 1BP and 1BU during multi-stage extraction experiment

■——1BP, □——1BU

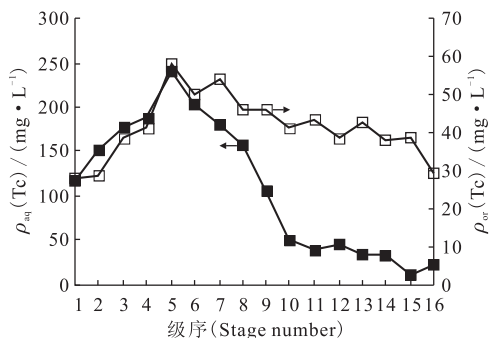


图 6 1B 工艺串级实验各级铈质量浓度分布

Fig. 6 Distribution of technetium in each stage during multi-stage extraction experiment

■——水相 (Aqueous phase), □——有机相 (Organic phase)

Tc(VII) 价态存在。在串级萃取实验中每次分液时均将水相全部转移到上一级, 这导致每次从第 16 级新加入的 1BX 与反萃下来的 Tc(VII) 均从诱导期开始反应。在诱导期 Tc(VII) 被还原的速率非常慢, 1B 槽水相条件下 Tc(VII) 与甲基胍反应诱导期在 1~2 h, 而 1BX 在串级实验中的平均停留时间约为 90 min (每一排串级实验耗时 5~6 min), 大致处于反应诱导期, 因此实际上 1B 工艺串级实验中大部分铈均以 Tc(VII) 存在。

(2) 1BS 的加入导致补萃段铈内循环。有机相中的 Tc(VII) 在反萃段被反萃至水相进入补萃段, 在补萃段第 1 级由于 1BS 加入, 使 Tc(VII) 被萃取进入有机相; 在有机相向 1BF 加料级移动的过程中, 一部分铈又被反萃进入水相, 形成铈的内循环。

2.3 台架实验 1B 槽中铈的走向

在台架实验中分析了铈在 1B 槽中的走向、

各级分布及价态分布。分析结果表明,1BU 中锝质量浓度处于 10^{-6} g/L 量级,绝大部分锝仍然走向 1BP,该结果与串级实验存在较大的差异。

在连续运行的台架实验中,混合澄清槽每一级会存留一定量的水相,在水相中 Tc(VII) 会与甲基胍进行反应。由于不是将水相完全转移至上一级,新加入的甲基胍与 Tc(VII) 的反应无需重新开始反应历程。随着台架实验连续运行,当某一级中甲基胍与 Tc(VII) 反应跃过诱导期之后,从有机相反萃进入该级水相的 Tc(VII) 会立即与甲基胍进入快速反应期,使 Tc(VII) 在相对较短的时间内被还原为不被萃取的低价锝形态,从而使 Tc(VII) 在有机相与水相的分配平衡向反萃的方向移动,使更多的锝被反萃进入水相。台架实验中所使用的混合澄清槽每一级总体积为 17 mL,其中水相约占二分之一(8~9 mL),1BX 流速为 0.79 mL/min,则 1BX 液流在 1B 槽每级中的平均停留时间约为 11~12 min,在 1B 槽的总平均停留时间约为 170 min,约为串级实验中每级平均停留时间的 2 倍,并且 1B 槽 6—16 级基本上处于图 1 所示曲线 3 的快反应期条件,因此与串级实验相比,可将更多的 Tc(VII) 还原至低价。在反萃段中,被反萃到水相的锝被快速还原至低价态,使 Tc(VII) 在两相的分配平衡被打破,锝被不断反萃进入水相被还原。同时由于 Tc(VII) 在 TBP/煤油-硝酸体系中的分配比较低(1B 反萃段条件下约为 0.6~0.8),经过 10 级还原反萃,使得 1BU 样品中锝浓度降到很低的水平。在补萃段中,由于水相锝大部分以低价形式存在,1BS 对低价锝基本不萃取,故 1—7 级锝浓度基本保持一致,不至于出现串级实验中明显的内循环。

1BP 中 Tc(VII) 的含量列于表 1。由表 1 可知,在运行达到平衡后 1BP 中大部分锝以低价形态存在, $w(\text{Tc(VII)})$ 已接近于图 1 所示反应终止阶段低价锝的 w (约 10%)。值得注意的是,台架实验运行 18、24 h 的 1BP 样品中,Tc(VII) 的含量仍然明显高于 48 h 后的样品,说明此前 1B 槽中某些级数中仍然处于连续运行的诱导期积累过程,该过程远比 Tc(VII) 与甲基胍自身反应诱导期长得多。

1B 槽中锝在各级的分布情况示于图 7、表 2。由图 7 可知,1B 槽补萃段水相锝质量浓度波动较小(第 1、2 级略低,其原因可能是其上游的 1A 槽工艺运行状况出现较大波动所致,1AP 中锝分析

表 1 混合澄清槽台架实验 1BP 样品中 Tc(VII) 的含量
Table 1 Proportion of Tc(VII) of 1BP samples in mixer-settler experiment

No.	运行时间(Time)/h	$w(\text{Tc(VII)})/\%$
1BP 3	18	25.2
1BP 4	24	21.5
1BP 8	48	14.8
1BP 9	54	12.3
1BP 10	60	12.9
1BP 16	96	15.0

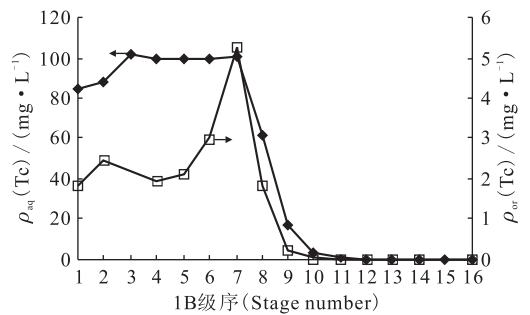


图 7 台架实验 1B 槽锝在各级的分布
Fig. 7 Distribution of Tc in 1B tank during mixer-settler experiment

◆——水相(Aqueous phase), □——有机相(Organic phase)

表 2 1B 槽 1—8 级水相中 Tc(VII) 的含量
Table 2 Proportion of Tc(VII) in 1-8 stage of 1B tank in aqueous phase

1B 级序 (Stage number of 1B tank)	$w(\text{Tc(VII)})/\%$
1	13.6
2	13.4
3	13.3
5	17.9
6	18.0
8	22.8

浓度就存在 15% 左右的波动),未出现显著的内循环现象。在靠近 1BU 出口的槽体中锝质量浓度已经降至非常低的水平,远远低于图 6 中相应级序的锝浓度数值。

3 结 论

本工作综合了反应动力学研究、串级实验研究以及台架实验结果对 APOR 流程中锝的走向

原因进行了分析,并重点分析了 1B 串级实验与连续台架实验中铈走向的差异原因。主要结论如下:

(1) Tc(VII)基本不被二甲基羟胺还原,在所研究的条件下也基本不被 Pu(III)所还原;Tc(VII)可被甲基胂还原,该反应存在诱导期,并且铈的存在可以使其反应速率提高 2~4 倍,这是铈在 1B 槽被还原的主要因素;

(2) 在 1B 工艺串级实验中,进入 1BP、1BU 的铈各占总量的 50%左右,并且在补萃段存在铈的内循环,该情况主要是由于串级萃取实验方式使工艺流程中 Tc(VII)与甲基胂的反应基本处于较慢的诱导期,加上较短的平均停留时间,使得工艺中大量铈仍然以可萃取的七价形态存在所导致;

(3) 在台架实验 1B 槽中 99.9%以上铈走向 1BP,这是由于 1B 槽经过长期连续运行,各级中 Tc(VII)与甲基胂的反应均已进入到快反应阶段,使被反萃进入水相的 Tc(VII)与甲基胂直接进入快反应期,铈以相对较快的速率还原为不被萃取

的低价态;串级实验与台架实验铈走向的差异是由铈与甲基胂反应的诱导期以及液流在工艺中停留时间的差异所导致。

参考文献:

- [1] 何辉. N,N-二甲基羟胺在铈钚分离中的应用和计算机程序的开发[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 1998.
- [2] 张丕禄,齐占顺,朱志瑄. PUREX 流程中 Tc(VII)对 U(IV)反萃 Pu(IV)的影响[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 219-227.
- [3] Garraway J, Wilson P D. The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid[J]. Less-Common Metals, 1984, 88: 191-196.
- [4] Koltunov V S, Taylor R J, Gomovona T V. The Oxidation of Hydroxylamine by Nitrous Acid in the Presence of Technetium(VII)[J]. Radiochim Acta, 2000, 88: 422-430.
- [5] 魏艳. 硝酸介质中七价铈与无盐试剂的反应动力学研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2006.