

文章编号: 0253-9950(2004)03-0158-04

乙异羟肟酸在 TRPO 简化流程中的应用

张 平, 刘秀琴, 王建晨, 宋崇立

清华大学 核能和新能源技术研究院, 北京 102201

摘要:研究了乙异羟肟酸(AHA)在 TRPO 简化流程反萃段的应用。研究表明,用 0.5 mol/L AHA 水溶液可从 30 % TRPO/煤油中反萃负载的 Am(III), Eu(III) 和 Pu(IV), 但 U(VI) 不能反萃下来, 藉此可以实现 U 与 Am, Pu 的分离, 但所需的反萃级数较多。另外, 由于负载的铁不能完全反萃, 会给后续的碳酸铵反萃 U(VI) 带来麻烦。因此要将乙异羟肟酸用于 TRPO 简化流程, 还必须解决铁的反萃。

关键词: 乙异羟肟酸; TRPO 流程; Am(III); Pu(IV); Eu(III); 反萃

中图分类号: TL241.1 **文献标识码:** A

TRPO 流程是我国研究开发的、从高放废液中回收锕系元素的流程。该流程以 30 % TRPO-煤油为萃取剂, 从高放废液中萃取 U(VI), Np(IV, VI), Pu(III, IV), Am(III), Tc(VII) 以及 RE(III), 然后分别用 5.5 mol/L HNO₃ 反萃 Am(III) 和 RE(III), 0.6 mol/L 草酸反萃 Np(IV, VI) 和 Pu(III, IV), 50 g/L 碳酸铵或碳酸钠溶液反萃 U(VI)^[1,2]。该流程具有萃取效率高、反萃容易、各反萃物流之间的交叉污染小等特点, 被认为是最有应用前景的流程之一^[3]。从分离-嬗变 (Partitioning-Transmutation) 以及核素回收利用的观点来看, 将这些核素分开是有利的; 但从高放废液的减容降级或分离-整备 (Partitioning-Conditioning) 的观点来看, 没有必要将不同核素分离, 只要将它们一起反萃, 作为废物处置即可, 这样可以减少反萃步骤, 降低投资和操作费用。另一方面, 国际上也普遍认为, 现有的处理高放废液的流程都过于复杂, 有必要对其进行简化^[4]。

乙异羟肟酸 (Acetohydroxamic acid, AHA) 对多种金属离子具有较强的配合能力, 易溶于水, 而且是一种只含有 C, H, O, N 的试剂, 可以通过焚烧分解, 有可能用于 TRPO 流程反萃段的简化。本文旨在研究 AHA 对 TRPO 中负载的 U(VI), Pu(IV), Am(III), Eu(III) 以及 Fe(III) 的反萃效果。

1 实验部分

1.1 主要试剂

三烷基(混合)氧化膦 (TRPO, Cyanex-923), 美国 Cytech Canada 公司生产, 其中三烷基氧化膦的质量分数约 93 %, 平均分子量 348^[5], 经 5 g/L NaOH 和 1 mol/L HNO₃ 各洗两次, 然后用去离子水洗至近中性; 煤油, 240[#] 加氢煤油, 锦州炼油厂产品, 经重蒸, 取 180~220 °C 馏分; 乙异羟肟酸 (AHA, CH₃CONHOH), 中国原子能科学研究院放射化学研究所提供; Am, Pu, 中国原子能科学研究院产品; UO₂(NO₃)₂, 由分析纯 UO₂ 溶解于浓硝酸制备; Eu(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃, 分析纯; 有机相闪烁液和水相闪烁液, 按照文献[6]的方法配制; 其它试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

Tri-Carb-2200CA 型液体闪烁分析仪, 美国 Packard 公司产品; IRIS Advantages 型等离子体发射光谱仪 (ICP-AES), 美国 Thermo Jarrel Ash 公司产品; 721 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂产品。

1.3 实验方法

1.3.1 Pu 的纯化和调价 按文献[7]的方法将 Pu 与其子体²⁴¹Am 分离, 并将价态调至四价。

1.3.2 反萃率的测定 反萃实验在恒温水浴中

收稿日期: 2002-09-23; 修订日期: 2004-05-09

基金项目: 国家“九五”科技攻关资助项目 (96-A18-02)

作者简介: 张 平 (1970 -), 男, 甘肃临泽人, 博士, 助理研究员, 应用化学专业。

进行。先将 30 % TRPO/煤油与 1 mol/L HNO₃ 平衡 3 次,对含有不同金属离子的硝酸溶液进行萃取;然后往上述萃取了不同金属离子的负载有机相中,加入等体积的 0.5 mol/L AHA 水溶液或 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO₃ 溶液,在恒温水浴((25 ± 0.2) °Q 中搅拌 15 min,测反萃后两相中金属离子的含量,计算分配比 *D*。

连续错流反萃后的累积反萃率:按文献[8]方法,在相比为 1 时,连续错流反萃后有机相中剩余的金属离子含量为:

$$E = \prod_{i=1}^n \frac{D_i}{D_i + 1} \times 100 \%,$$

则 *i* 次反萃后的总反萃率为:

$$E'_T = 100 \% - \prod_{i=1}^n \frac{D_i}{D_i + 1} \times 100 \%。$$

式中, *E'_T* 为第 *i* 次反萃后总的反萃率, *D_i* 为 *i* 次反萃时的分配比, *n* 为总反萃次数。

1.3.3 金属离子的分析 Am(Ⅲ), Pu(Ⅳ) 用液闪法测定, Eu(Ⅲ) 和 Fe(Ⅲ) 用等离子体光谱(ICP-AES)测定, U(Ⅵ) 用铀试剂 III 比色法测定。

2 结果和讨论

2.1 AHA 对 Am(Ⅲ) 和 Eu(Ⅲ) 的反萃

用 0.5 mol/L AHA 水溶液或 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO₃ 溶液分别对萃取了示踪量 Am 和常量 Eu(4.4 g/L) 的有机相进行反萃,结果示于图 1。从图 1 可见,用 0.5 mol/L AHA 水溶液反萃 Am(Ⅲ) 时,前 2 次反萃效果较差,从第 3 次

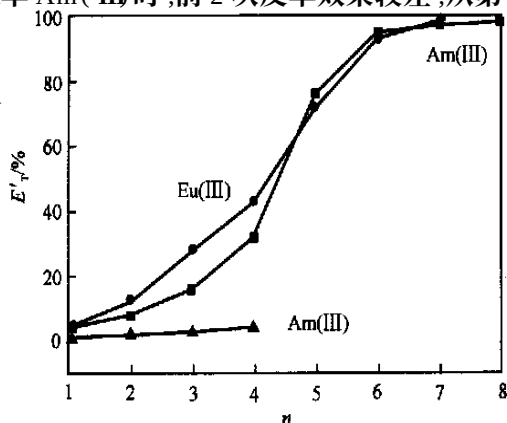


图 1 乙异羟肟酸反萃 Am(Ⅲ) 和 Eu(Ⅲ)

Fig. 1 Stripping of americium and rare earth elements

with acetohydroxamic acid

- — 0.5 mol/L AHA,
- — 0.5 mol/L AHA,
- ▲ — 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO₃

开始反萃效率提高很快,这可能是由于 AHA 水溶液反萃几次后,体系的酸度降低, AHA 的酸解减弱,且易电离出氢离子,而与金属离子结合,起到反萃的作用。经过 6 次反萃后, Am(Ⅲ) 的反萃率接近 100 %。用 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO₃ 溶液反萃时,有机相中的 Am(Ⅲ) 不能被反萃。原因可能在于羟肟酸在与 Am(Ⅲ) 配合时, C=O 上的氧原子与金属离子配位,并发生氢离子交换。酸性较强时,由于 AHA 分解加速及羟肟酸上氢离子的电离受到抑制,使其与金属离子间的作用减弱。0.5 mol/L AHA 水溶液对稀土的反萃效果以及原因与 Am(Ⅲ) 的相似。

2.2 AHA 对 Pu(Ⅳ) 的反萃

用 0.5 mol/L AHA 水溶液或 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO₃ 溶液对萃取了示踪量 Pu(Ⅳ) 的有机相进行反萃,结果示于图 2。从图 2 可见,用 0.5 mol/L AHA 水溶液和 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L 硝酸溶液反萃 Pu(Ⅳ) 时的情况与反萃 Am(Ⅲ) 呈现出相似的规律。原因也与之相似。

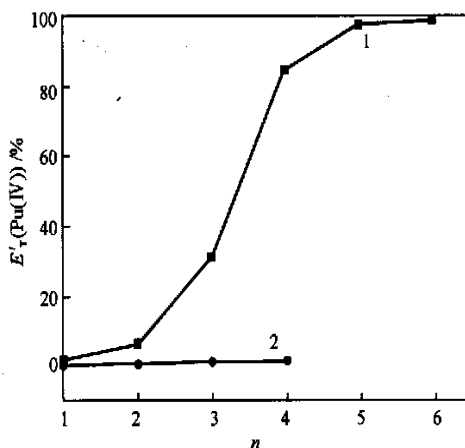


图 2 乙异羟肟酸反萃 Pu(Ⅳ)

Fig. 2 Stripping of plutonium with acetohydroxamic acid

1 — 0.5 mol/L AHA,

2 — 0.5 mol/L AHA-0.5 mol/L HNO₃

2.3 AHA 对 U(Ⅵ) 的反萃

用 0.5 mol/L AHA 水溶液对萃取了常量 U(Ⅵ) 的有机相进行反萃,结果示于图 3。从图 3 可见,用 AHA 水溶液不能反萃铀,经过 8 次反萃后,反萃率还不到 1 %。不能反萃的原因可能在于铀大多以铀酰离子的形式存在,很难与 AHA 中的官能团配位,也难以发生阳离子交换反应,因此不能与 AHA 发生配合作用。

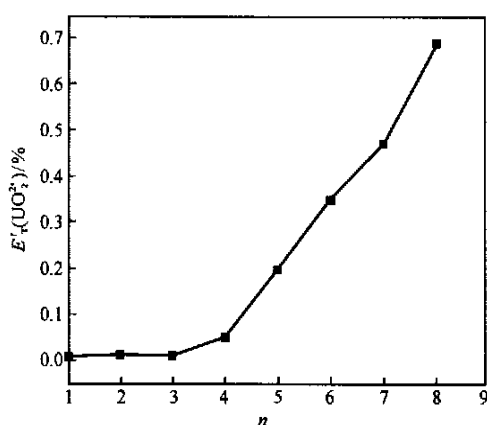
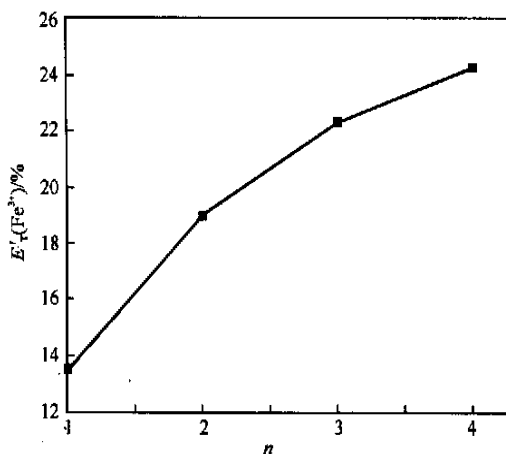
图 3 乙异羟肟酸反萃 $\text{U}(\text{VI})$

Fig. 3 Stripping of uranium with 0.5 mol/L AHA

2.4 AHA 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的反萃

用 0.5 mol/L AHA 水溶液对萃取了常量 $\text{Fe}(\text{III})$ 的有机相进行反萃,结果示于图 4。从图 4 可见,用 AHA 水溶液反萃 $\text{Fe}(\text{III})$ 时,经过 4 次反萃,总反萃率只能达到约 25%。按照文献[9]的研究结果, $\text{Fe}(\text{III})$ 在 TRPO 与水相间的分配过程为界面反应控制,萃取或反萃速度较慢,本实验中反萃效果较差的原因可能也在于此。

图 4 乙异羟肟酸反萃 $\text{Fe}(\text{III})$ Fig. 4 Stripping of $\text{Fe}(\text{III})$ with 0.5 mol/L AHA

3 结 论

(1) 用 0.5 mol/L 的乙异羟肟酸水溶液经过 6 次错流反萃, $\text{Pu}(\text{IV})$ 总反萃率可以达到 98% 以上;在同样条件下,用乙异羟肟酸的硝酸溶液反萃 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的效果明显减弱。

(2) 用 0.5 mol/L 的乙异羟肟酸水溶液反萃 $\text{Am}(\text{III})$ 和稀土 (Eu) 时,经过 8 次错流反萃,总反萃率可以达到 98% 以上;用乙异羟肟酸的硝酸溶液反萃时,效果较差。

(3) 乙异羟肟酸水溶液基本上不能从负载 $\text{U}(\text{VI})$ 的 TRPO 中反萃 $\text{U}(\text{VI})$ 。

(4) 乙异羟肟酸水溶液只能部分反萃 30% TRPO 中负载的 $\text{Fe}(\text{III})$, 4 次反萃后 $\text{Fe}(\text{III})$ 的反萃率约为 25%。

以上实验结果说明,用乙异羟肟酸作反萃剂可以将 30% TRPO 中负载的 $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Am}(\text{III})$ 以及稀土完全反萃,而 UO_2^{2+} 基本上不被反萃,从而可实现 U 与 Am , Pu 的分离,但所需的反萃级数较多。由于 TRPO 负载的 $\text{Fe}(\text{III})$ 不能完全反萃,会给后续的碳酸铵反萃 U 带来麻烦。因此要将乙异羟肟酸用于 TRPO 流程的简化,必须解决铁的反萃问题。

参考文献:

- [1] 朱永曙. 三烷基氧膦萃取——由高放射性废液回收铜系元素的有效方法[J]. 清华大学学报, 1992, 32(6): 1~12.
- [2] 宋崇立, Glatz J P, Koch L, 等. 从高放废液中去超铀元素的 TRPO 流程热实验[J]. 清华大学学报, 1996, 36(6): 102~110.
- [3] Bush R P, Mills A L, Stearn M L. Comparison of the Plant Requirements, Process Performance and Waste Arising for Potential Processes for the Partitioning of High Level Waste[A]. In: Global '95, International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems[C]. Versailles, France: The French Section of ANS and the Fuel Cycle and Waste Management Division, 1995. Vol. 1, 232~239.
- [4] Madic C. Overview of the Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes Studied Worldwide for the Partitioning of the High Activity Nuclear Wastes, Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation[A]. Information Exchange Meeting[C]. Madrid, Spain. 2000.
- [5] Richelton W A, Boyle R J. Solvent Extraction With Organophosphines: commercial & Potential Applications[J]. Sep Sci Technol, 1988, 23(12 & 13): 1 127~1 250.
- [6] 张平, 梁俊福, 辛仁轩, 等. γ 辐照后 30% TRPO-煤油对铀的萃取与保留[J]. 清华大学学报, 2000, 40(12): 55~58.
- [7] 杨大助. 萃取-液闪法测定铊、钷、镅的研究及其在高

- 放废液分析中的应用[D].北京:清华大学,1990.
- [8] 张 平.γ 辐照后 TRPO-煤油对重金属的保留及体系乳化的研究[D].北京:清华大学,2001.
- [9] 唐文成.混合三烷基膦萃取铁、钆、铀的动力学及非平衡萃取研究[D].北京:清华大学,1998.

Application of Acetohydroximic Acid in the Simplification of TRPO Process

ZHANG Ping , LIU Xiur-qin , WANG Jiam-chen , SONG Chong-li

Institute of Nuclear and New Energy Technology , Tsinghua University , Beijing 102201 , China

Abstract :The simplification of the stripping steps of TRPO process by using acetohydroximic acid is studied. Am(III) , RE(III) and Pu(IV) loaded on 30 % TRPO/ kerosene can be stripped by 0.5 mol/ L acetohydroximic acid , while U(VI) can not be stripped , thus U can be separated from Am and Pu. However , it is difficult to strip Fe(III) from the loaded extractant , this will cause trouble to the U stripping with 50 g/ L ammonium carbonate or sodium carbonate. Therefore , to use acetohydroximic acid in simplification of TRPO process , the problem of stripping of Fe must be solved.

Key words : acetohydroximic acid ; TRPO process ; americium ; plutonium ; stripping

会议通知

2005 年第七届锕系元素国际会议通知 (第一轮)

第七届锕系元素国际会议定于 2005 年 7 月 4 日~8 日在英国曼彻斯特召开,本次会议将汇聚锕系元素和超重元素物理和化学方面的研究者。会议主题包括:锕系材料科学,基础化学和物理,环境科学和核燃料加工。会议将由大会报告、口头发言和大字报张贴三部分组成,前者由上述跨越锕系元素领域的带头人提供,后两者由被邀者和投稿人提供。

大会报告

Melissa Nenecke , Forschungszentrum Karlsruhe ,德国,锕系光谱学;Ken Nash ,华盛顿州立大学,美国,化学分离中的锕系元素化学;Joe Thompson ,洛斯-阿拉莫斯国家实验室,新墨西哥州,锕系材料的超导性;Toshihiko Ohnuki ,日本原子能研究所,日本,锕系的生物嬗变;Andreas Tuerler , Institut für Radiochemie , Technische Universität München ,德国,超锕系元素化学。

时间安排

约稿/第二轮通知:2004 年 9 月 1 日;开始报名:2004 年 12 月 1 日;提供投稿摘要:2004 年 12 月 1 日;付款(降低费用)的最后期限:2005 年 3 月 30 日;付款和报名的最后期限:2005 年 6 月 24 日。

联络详情

Actinides 2005 c/o Francis Livens
Department of Chemistry
University of Manchester
Oxford Road
Manchester
M13 9PL
United Kingdom

Tell : + 44-161-275-4653
Fax : + 44-161-275-4616
www.actinides2005.com
Email :info @actinides2005.com