文章编号:0253-9950(2001)02-0065-07

# N, N二甲基羟胺对 Pu()的还原反萃 和相应的计算机模型

# 何 辉,胡景/灯,张先业,肖松涛,朱文彬,王方定

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 [102413)

摘要:研究了 N,N-二甲基羟胺(DMHAN)的 HNO<sub>3</sub> 溶液对 30 % TBP/ 煤油中 Pu()的还原反萃行为, 考察了 N,N-二甲基羟胺浓度、HNO<sub>3</sub> 浓度、温度以及两相接触时间对 Pu()反萃率的影响。结果表 明:延长相接触时间能显著提高环的反萃率;增加 HNO<sub>3</sub> 浓度、加大 DMHAN 的用量、升高温度均能 加快环的反萃速率,但当相接触时间超出一定范围时,这些因素都不能显著增加环的反萃率。编写 了 DMHAN 单级反萃 Pu()的计算机模拟程序,程序计算值与实验值在一定范围内符合良好。

**关 键 词**: N,N-二甲基羟胺; Pu; 反萃取; 计算机模拟程序 中图分类号: TP311; TL241.14 **文献标识码**: A

PUREX 流程中 U,Pu 分离是通过采用合适的还原剂将钚由 Pu()还原到不被 TBP 萃 取的 Pu()而实现的。一段时期以来,有机无盐还原剂如醛、肼和羟胺,由于不向工艺体系中 引入盐份而引起了人们的广泛重视<sup>[1,2]</sup>。硝酸羟胺(HAN)是目前被研究较多的一种无盐还原 剂,并且已用于后处理流程中<sup>[3,4]</sup>。但是,硝酸羟胺的缺点是对 Pu()的还原速率较慢,只有 在降低酸度,提高温度和还原剂大量过量的情况下才能满足工艺过程要求的还原速率<sup>[5,6]</sup>。 文献[7~10]报道了羟胺衍生物与 Pu()的反应动力学。初步研究表明,N,N-二甲基羟胺 (DMHAN)对 Pu()的还原性能比 HAN 好,有希望成为具有应用前景的有机无盐还原剂。 然而,有关两相中 DMHAN 对 Pu()的还原反萃行为尚未见报道。本文研究 DMHAN 对 30 %TBP/煤油中的 Pu()的单级还原反萃行为,详细地考察相接触时间、还原剂浓度、水相 酸度、反萃温度等因素对 Pu()反萃率和反萃率的影响,建立适用于单级连续逆流萃取的 计算机模型并且将程序计算结果与实验值进行比较。

# 1 实验部分

#### 1.1 仪器

UV120-20 型紫外-可见分光光度计,日本 Shichema 公司生产;LS-6000LL 型液体闪烁谱

收稿日期:2000-10-20; 修订日期:2001-01-05 作者简介:何 辉(1972-),男,陕西咸阳人,在读博士生,核化学化工专业 仪,美国 Bechman 公司生产; PH-3C 型酸度计,上海雷磁分析仪器厂生产;CS-501 型超级恒温 水浴槽,控温精度为 ±0.05 ,重庆试验设备制造厂生产。

1.2 试剂

1.2.1 还原反萃液:按照文献[10,11]的方法合成 N,N-二甲基羟胺盐酸化合物,并用经 Na 干燥过的氨置换,蒸馏得到纯 N,N-二甲基羟胺(DMHAN)。用去离子水制成储备液,并按要 求的组成和浓度加入 HNO<sub>3</sub> 溶液,用去离子水稀释。

1.2.2 30 % TBP/ 煤油溶液:天津试剂一厂生产的 TBP(AR) 与锦西炼油厂生产的加氢煤油 按体积比配制。用 50 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 洗涤 3 次,再用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤 3 次,最后用去离子 水洗至中性备用。

1.2.3 含 HNO<sub>3</sub>, U, Pu 的 1BF 模拟料液的配制:将已经分别萃取 U, HNO<sub>3</sub> 和 Pu 的 30 % TBP/ 煤油按预定的组成配制成 1BF 模拟料液。其中 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.224 mol/L; U, Pu 的质 量浓度分别为 72.08 g/L 和 0.068 g/L。

1.3 实验方法

单级反萃实验在萃取管中进行。将 1BF 料液和 DMHAN 还原反萃液用恒温水浴分别恒 温 0.5 h 以上后,按设计相比加入到萃取管中。在设定温度下,用振荡器振荡至预定时间,快 速离心分相,澄清后分别取有机相、水相。用液闪法测量 计数,扣除同样条件下样品中 U 的 计数,计算 Pu 的反萃率。

铀的分析:水相常量铀,在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H介质中,以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为氧化剂滴定;水 相微量铀用分光光度法测定,即在 6 mol/L HNO<sub>3</sub>介质中,以 PAN()为显色剂,测定波长为 656 nm。有机相常量铀,先用混合酸反萃,再用氧化还原滴定法测定;有机相微量铀用分光光 度法测定,即在甲苯介质中,以 TTA 为显色剂,测定波长为 394 nm。

HNO3 浓度的测定:用(NH4)2C2O4-(NH4)2SO4 配合铀、钚,用 NaOH 进行 pH 滴定。

#### 2 数学模型及计算方法

在试管中进行的单级萃取,可以用达到稳态的理想连续逆流萃取器的其中一级来模 拟<sup>[6]</sup>。在混合槽中,通过两相接触DMHAN 将 Pu()还原为 Pu()。此法与 Fe<sup>2+</sup>作还原剂 不同的是,即使 DMHAN 过量很多,它也只能将部分 Pu()还原为 Pu()。这样,Pu()和 Pu()同时存在,从出口流出。用 DMHAN 还原 Pu()的反萃取模型示于图 1。图 1 中,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ 和  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ 分别代表出口水相及有机相中 HNO<sub>3</sub>, U(),Pu(),Pu() 的浓度。 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ 和  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ 分别代表入口水相及有机相中 HNO<sub>3</sub>, U(),Pu())Pu()的浓度。L, V分别为两相的体积流量。

连续萃取达到稳态时,出口处各组分浓度就与在停留时间(t 对应于单级萃取中的接触时间)内达到的动力学平衡组成一致。这样,在停留时间确定的情况下,Pu()的还原反萃率就可以通过它们的氧化还原动力学方程来确定。在单级萃取的时间间隔中生成的 Pu()的量为:

$$n(Pu()) = -n(Pu()) = LG(X_3, X_4) t_o$$
 (1)

式(1)中,  $G(X_3, X_4)$ 为以浓度变化表示的 DMHAN 还原 Pu()的速率方程:

$$G(X_3, X_4) = 10^3 kc^{1.18} (\text{DMHAN}) X_4^2 / [X_1^{2.22}(8.12 X_3 + 95.9 X_4)]_{\circ}$$
(2)

算:



 $R(X_3 + X_4) + Y_3 + Y_4 = X_3(D_3 + R) + X_4(D_4 + R)_{\circ}$ (6)

在式(4)和(6)中,R,X,X,Y,Y,A都已知,X,Y,D,A和反应的速率方程  $G(X_3, X_4)$ 可以通过分配比模型<sup>(12)</sup>和氧化还原动力学模型建立联系。所以,式(4)和式(6)仅 是关于  $X_3$ 和  $X_4$ 为未知数的两个方程,只要对它们求解,就能得到两相出口 Pu())和Pu()) 的浓度。

在计算中,运用 Newtor Raphson 算法。该算法假定  $r_1$  是方程 f(X)的一个近似解。一 个比 r1 更精确的解 r2 可以这样给出:

$$r_2 = r_1 - f(r_1) / f(r_1)_{o}$$
<sup>(7)</sup>

式中, $f(r_1)$ 代表的是  $f(r_1)$ 对  $r_1$ 的微分。通过式(4)可以构造关于  $X_4$ 的方程:

$$f(X) = (R + D_3) X_3 - RX_3 - Y_3 - RtG(X_3, X_4)_{\circ}$$
(8)

f(X)对 X<sub>4</sub>的微分为:

$$f(X) = (D_3 + R) dX_3 + Rt dG(X_3, X_4)_{\circ}$$
(9)

式中,dX3为对X4的微分,dX3=-(D4+R)/(D3+R);dG(X3,X4)为速率方程G(X3,X4) 的微分。

由于分配比的变化相对缓慢,故而对分配比反复求算使其满足一定精度即可得到水相及 有机相出口  $HNO_3$ , U(), Pu()和 Pu()的浓度。给出计算过程如下:

(1) 先给定 HNO<sub>3</sub>, U(), Pu()和 Pu()的分配比 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> 以适当的初值。

(2) 按物料平衡方程计算平衡水相 HNO<sub>3</sub>, U()) 的浓度  $X_1, X_2$ 。

(3)给定  $X_4$  一个适当的初始值,利用式(6) 求出  $X_3$ 。

(4)将  $X_3, X_4$  代入化学反应动力学模型及其微分式(8), (9), 分别求得 f(X), f(X)。

(5)将  $X_4, f(X)$ 和 f(X)代入式(7)就能算得一个更接近的方程解  $X_4$ 。

(6)比较前后两个 X<sub>4</sub>,如果其差值超出给定的精度范围,则以后一个 X<sub>4</sub> 为初始值,按式 (3) 重新计算。直至差值在给定的精度范围内。

(7) 再将 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> 的值代回分配比模型和化学反应动力学模型重新计算 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>,
D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>。比较前后两组 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>。如果两组对应的 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> 的差值在给定的精
度范围以外,则再以新算得的 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> 值按式(1)重新计算 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>。如此反复
求算直到 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> 收敛于定值。这时的 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> 值即为平衡水相中 HNO<sub>3</sub>,
U(),Pu()和 Pu()的浓度。

## 3 结果和讨论

#### 3.1 相接触时间对钚反萃率的影响

在 9 下,使反萃液 0.05 mol/L DMHAN/0.5 mol/L HNO<sub>3</sub>(总 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度为 0.55 mol/L) 与有机模拟料液以相比 1 4 接触 0.5,1,1.5,2,5,10 min,环的反萃率随时间的变化示于图 2。由图 2 看出,延长相接触时间,有利于 Pu 的反萃。在 2 min 以内,Pu 的反萃率随时间变化 明显。相接触时间超过 2 min 以后,Pu 的反萃率增加非常缓慢(仅从 92.8 %变到 95.0 %)。图 2 同时也给出了相同条件下 Pu 反萃率的计算值。比较计算值和实验值可以发现,它们在一定程度上符合得比较好。在较短的接触时间内,实验值和计算值差异较大。其原因可能是在 萃取的初始阶段,传质因素的影响较大,而计算机模型中并没有考虑传质的影响。随着反应的 进行,传质的影响相对于反应动力学可以忽略不计,萃取过程主要是由反应动力学控制,这样 计算值和实验值就比较一致。利用程序计算反萃 1,2 h 后 Pu 的反萃率分别为 95.6 %, 96.0 %,相对 2 min 的反萃率(94.0 %)没有太大的增加。由此可知,相接触时间超过 2 min 以后,再增加相接触时间的意义不是太大。

#### 3.2 反萃液酸度对钚反萃率的影响

在 9 ,相比为 1 4 条件下,研究含有 0.05 mol/L DMHAN,HNO<sub>3</sub> 浓度分别为 0.0,0.2, 0.5,0.7,1.0 mol/L 的反萃液与模拟料液相接触 2 min 后钚的分配。实验结果和相应的程序 计算值示于图 3。由图 3 看出,随着水相反萃液中 HNO<sub>3</sub> 浓度的增加,钚在水相中的分配减 小。





主要原因是 Pu()的还原速率和 HNO3 浓度的平方成反比。HNO3 浓度的提高,使Pu()在 相同时间内还原的份额变小,从而总钚在有机相中的分配增加。但是水相反萃液中 HNO3 浓 度的变化对钚反萃率的影响并不是很大,本实验中仅降低7%左右。其原因是,相接触时间2 min已使还原反应进行到近结束。利用只含 HNO3 和铀的有机相与相应的反萃液进行单级实 验的结果和计算结果列入表3。比较表3中的实验和计算数据,可以发现它们符合得比较良 好,这也进一步说明计算机模型的可靠性。

Table 3 The equilibrium concentrations of U and HNO <sub>3</sub> in two phases				
c (HNO <sub>3</sub> ) (0)/ (mol L <sup>-1</sup> )	$c(\mathbf{U}(-))_{(eq)}/(\mathbf{g} \mathbf{L}^{-1})$		$c(\text{HNO}_3)_{(eq)}/(\text{mol } L^{-1})$	
	水相(aqueous phase)	有机相(organic phase)	水相(aqueous phase)	有机相(organic phase)
0.0	29.3	64.8	0.61	0.07
	(25.5)	(65.7)	(0.66)	(0.06)
0.2	23.5	66.2	0. 79	0.08
	(22.3)	(66.5)	(0. 80)	(0.07)
0.5	17.9	67.4	1.00	0.10
	(18.6)	(67.5)	(1.00)	(0.10)
0.7	15.9	68.4	1.23	0.13
	(16.4)	(68.0)	(1.14)	(0.11)
1.0	16.9	67.8	1.27	0.16
V V	(13.9)	(68.6)	(1.35)	(0.14)

表 3 平衡两相中铀和硝酸的浓度

注(notes):括号内为计算值(data in the parentheses are the calculated values);  $c(HNO_3)_{(0)}$ 表示反萃水相硝酸浓度(the concentration of HNO<sub>3</sub> in stripping aqueous phase)

## 3.3 反萃液中 DM HAN 浓度对钚反萃率的影响

9 下,  $R_{(o/a)} = 4$  1,反萃液酸度为 0.5 mol/L,相接触时间为 2 min,不同的还原剂 DMHAN 浓度对模拟料液中 Pu()反萃率的影响示于图 4。图 4 表明,在还原剂浓度为 0 时, 钚大约有 28.5 %进入水相。这和利用相同的酸、铀、钚浓度下查得的 Pu()的分配比(0.72)所 算得的反萃率(26%)非常接近。这表明没有还原剂的情况下,进入水相的钚主要是 Pu()



的分配。同时从图 4 还可看出,增大还原剂浓度有利于 Pu 的反萃。但过多的引入还原剂,会 给后续工艺破坏还原剂时的操作带来麻烦,因此,必须选择合适的还原剂浓度。图 5 中给出了 25 ,相接触时间为 2 min,1BF 料液中 Pu()的质量浓度为 0.68 g/L 时,反萃率和 DM HAN 浓度的计算曲线。由图 5 可知,当反萃液中 DM HAN 的浓度大于 0.018 mol/L 时,就能保证在 一级反萃中使 90 %的钚进入水相。

### 3.4 温度对钚反萃率的影响

使用 0.05 mol/L DMHAN/0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 作反萃液,在 9,30,40 下对 1BF 模拟料液 进行单级反萃实验。钚反萃率的实验值与程序计算值示于图 6。实验结果表明,提高反萃温 度,有利于钚进入水相。这主要是由于温度升高,DMHAN 对 Pu()的还原速率加快所致。



一---实验值(experimental values), ×——计算值(calculated values)

#### 4 结 论

(1) DM HAN 反萃 1BF 料液中的钚速率较快,在 1B 槽的工艺条件下,2 min 内即可将大于 90 %的钚反萃入水相。它有可能作为还原反萃剂用于 1B 槽中。

(2) 两相接触时间对反萃率的影响极大。在反萃开始时,接触时间稍有增加,即可使反萃率显著增加。但在反萃一定时间以后,相接触时间的影响就变得很小。

(3) 温度, 酸度和还原剂 DMHAN 用量是影响 DMHAN 还原 Pu()的重要因素。提高温度、降低酸度和增加 DMHAN 用量都能加快反萃速率。但是超过一定的相接触时间时,这些因素对总反萃率的增加影响不大。

(4)在 1B 槽的工艺条件下,相接触时间超过 2 min,两相传质过程对反萃率的影响就可以 忽略。这时可用不考虑传质因素的计算机模型对 1B 槽进行模拟。

#### 参考文献:

- TA YLOR R J, MAY I, KOL TUNNOV V S, et al. Kinetic and Solvent Extraction Studies of the Selective Reduction of Np( ) by New Salt-Free Reducing Agents[J]. Radiochim Acta, 1998, 81:149.
- [2] KOL TUNOV V S, BARANOV S M. Organic Derivations of Hydranize and Hydroxylamine in Future Technology of Spent Nuclear Fuel Reprocessing[A]. In: International Conference on Evaluation of Energying Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95[C]. Illinois:American Nuclear Society, 1995. 577.
- [3] SCHMIEDER H, PETRICH G. Impurex: a Concept for an Improved Purex Process[J]. Radiochim Acta, 1989,48:181.
- [4] MCKIBBEN J M, BERCAW J E. Hydroxylamine Nitrate As a Plutonium Reductant in the Purex Solvent Ex-

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

第1期

traction Process[R]: DP1248. Aiken S. C:E. I. Du Pont Nemous & Co., Savannah River Laboratory, 1971.

- [5] BARNERY G S. A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium ( ) With Hydroxylamine [R]: ARH SA-207. Richland Washington: Atlantic Richfield Hanford Co., 1976.
- [6] RICHARDSON GL, SWANSON JL. Plutonium Partitioning in the Purex Process With Hydrane Stabilized Hydroxylamine Nitrate[R]: HEDL-TME-7351. Richland Washington: Westinghouse Hanford Co., 1973.
- [7] KOL TUNOV V S. TA YLOR R J ,BARANOV S M ,et al. The Reduction of Plutonium and Neptunium Ions by Acealdoxime in Nitric Acid[J]. Radiochim Acta ,2000 ,88:65~70.
- [8] KOL TUNOV V S, TA YLOR R J, BARANOV S M, et al. The Reduction of Plutonium and Neptunium Ions by N, N-ethyl (hydroxyethyl) hydroxyloxime in Nitric Acid[J]. Radiochim Acta, 1999, 86:115~121.
- [9] BARANOV S M, KOL TUNOV V S, TIKHONOV M F. Reaction Kinetics of Np and Pu Ions With Hydroxylamine Derivatives
   Reaction of Pu() With N, N-dimentrylhydroxylamine [J]. Radiokhimiya, 1993, 35 (4):63 ~ 70.
- [10] ROGERS M A T. Aliphatic Hydroxylamines Part I. Preparation[J].J Chem Soc, 1955:769.
- [11] BISSOT T C, PARR Y R W, CAMPBELL D H. The Physical and Chemical Properties of the Methylhydroxylamine[J].J Am Chem Soc, 1957, 79:796.
- [12] TACHIMORI S. Dist : A Computer Code System for Calculation of Distribution Ratios of Solutes in the Purex System [R]: JAERF1337. Tokyo: Japan Atomic Energy Research Institute, 8~11.

# **RED UCTIVE BACK EXTRACTION OF Pu() WITH** N, N-DIMETHYL HYD ROXYLAMINE AND THE DEVELOPMENT OF THE CORRESPONDING COMPUTATION MODELING

HE Hui ,HU Jing-xin , ZHAN G Xian-ye , XIAO Song-tao , ZHU Wen-bin ,WAN G Fang-ding

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

Abstract :The reductive back-extraction behavior of  $Pu(\ )$  in the simulated 1BF with N,N-di methylhydroxylamine (DMHAN) is systematically investigated under conditions of various contacting time, different concentrations of reductant, different concentrations of nitric acid and series of temperatures. It is found that the higher reductant concentration, the lower acidity and the higher temperature, the higher back-extraction rate of  $Pu(\ )$  is acquired. This fact is in good argreement with the reduction of  $Pu(\ )$  with DMHAN in aqueous solution. During a short contacting time (<2 min), concentration of reductant, concentration of nitric acid and temperature play important roles in the back-extraction rate of  $Pu(\ )$ . After contacting the two phases over 2 min, they do not increase the stripping rate obviously. A computer program is developed to simulate the behavior of DMHAN stripping  $Pu(\ )$  in 30 % TBP/OK and its calculated results are in good agreement with the experimental results.

**Key words :** N, N-dimethylhydroxylamine; plutonium; reduction back-extraction; computal - simulation program