

U(IV)用作 Purex 过程中 Pu(IV)还原剂的研究

于恩江 刘黎明 费洪澄 范元发
居崇华 赵燕菊 黄怀安

(中国原子能科学研究院,北京,102413)

研究了 U(IV)在分离的有机相(30% TBP-煤油)中、在两相振荡混合和逆流萃取过程中的稳定性。通过单级反萃实验研究了有机相中铀浓度、钚浓度,反萃剂的酸度和肼浓度, U(IV)用量 ($M_{U(IV)}/M_{Pu}$)对铀反萃率的影响。通过串级实验研究了在 1B 槽工艺条件下, $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 和 U(IV)加入位置,反萃剂酸度和相比等条件的变化对铀钚分离的影响。给出了铀和钚的净化系数。

关键词 U(IV),还原,铀。

一、引言

随着我国核电事业的迅速发展,动力堆乏燃料后处理流程的设计已提到议事日程。由于动力堆乏燃料的钚含量比生产堆乏燃料钚含量要大得多,在生产堆乏燃料后处理中长期使用的钚还原剂氨基磺酸亚铁的缺点显得更加突出。由于引进大量铁离子使废液盐分增大而不利于废液浓缩处理,带进的硫酸根离子会加剧设备腐蚀。如果采用 U(IV)作 Pu(IV)还原剂,不仅会克服氨基磺酸亚铁的缺点,而且有利于工艺过程“无盐化”。

本文研究了 U(IV)在分离的有机相(30% TBP-煤油)中、在两相振荡混合和逆流萃取过程中的稳定性。通过单级反萃实验研究了有机相中铀浓度、钚浓度,反萃剂中酸度和肼浓度以及 U(IV)用量对铀反萃率的影响。最后,通过串级实验研究了在 1B 槽工艺条件下, U(IV)用量和加入位置,反萃剂酸度,相比等条件的变化对铀钚分离的影响。给出了铀和钚的净化系数。提出了改善铀钚分离的建议。还介绍了实验中观察到的 TBP 萃取 U(IV)生成第三相的情况。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

(1)试剂 硝酸铀,二氧化铀经溶解和离子交换制成硝酸铀溶液,铀浓度为 38.2 g/l,硝酸

1991年9月23日收到,1992年4月15日收到修改稿。

浓度为 4.1mol/l。U(IV)(硝酸铀)用硝酸铀酰作原料,电解法制得。肼、硝酸为分析纯试剂。TBP,特定三级纯,用前经碱洗、酸洗和水洗。煤油为大庆 240 号煤油,用前经过浓硫酸洗、碱洗和水洗。

(2)仪器 72 型分光光度计,759 型分光光度计,pH-3 型酸度计,FH-408 型 α 定标器。

2. 分析方法

(1)铀的分析 常量铀用 $K_2Cr_2O_7$ - $TiCl_3$ - $Fe_2(SO_4)_3$ 法滴定。大量铀中微量铀用 TOPO 萃取,2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙胺基苯酚(Br-PADAP)作显色剂,比色法测定。

(2)钚的分析 常量钚用 EDTA 络合-硝酸钍反滴定法测定。微量钚用直接取样制源测 α 放射性计数率或用氟化镧载带法制源测 α 放射性计数率。

(3)酸的分析 铀和钚溶液中的自由酸用 K_2SO_4 和 EDTA 分别络合铀和钚,pH 计指示 pH 值,用 NaOH 滴定。

3. 实验方法

30% TBP-煤油中 U(IV)稳定性实验:取一定量萃取了 U(IV)的 30% TBP 放在比色杯内,盖上试样室盖。在不同时间在 U(IV)的特征吸收波长下测定吸光度。钚的单级反萃实验:相比为 1:1,振荡混合 2min,离心分相后分析两相中钚浓度。串级实验按图 1 在室温下进行,通常进行到 64 排结束。

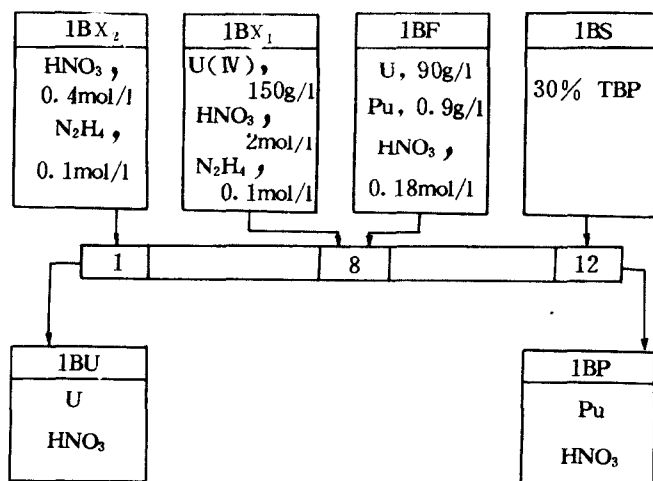


图 1 1B 槽串级实验流程

$$1BF : 1BX_1 : 1BX_2 : 1BS = 1 : 0.028 : 0.25 : 0.275$$

三、结果和讨论

1. 30% TBP 中 U(IV) 的稳定性

我们进行了多次实验,结果基本一致。现以一次实验为例加以说明。取 U(IV) 溶液(U(IV), 45.8 g/l; U(VI), 2.1 g/l; HNO_3 , 1.8 mol/l; N_2H_4 , 0.47 mol/l) 1 ml, 加水 1 ml, 30% TBP 5 ml, 在萃取试管内振荡混合 5 min, 离心分相, 测得有机相中 U(IV) 浓度为 5 g/l。然后, 在不同时间测含 U(IV) 浓度为 5 g/l 的 30% TBP 中 U(IV) 的吸收光谱, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 曲线形状随时间有明显变化。U(IV) 在 480 nm 和 650 nm 有特征吸收峰。随着时间增加, 这两个峰值下降, 到 7 h 基本消失。与此同时, 在 340—400 nm 范围内出现几个吸收峰。Slade^[1]认为, TBP 中 U(IV) 氧化时, 发生如下反应:

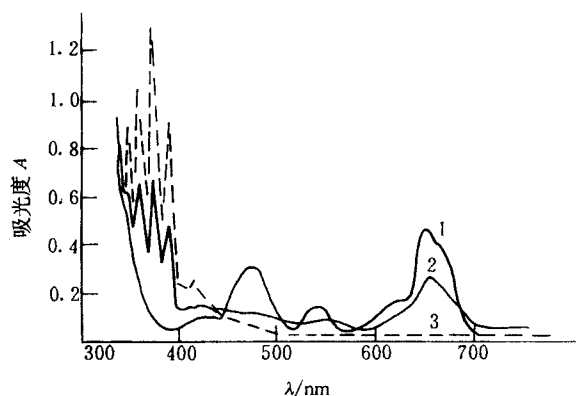
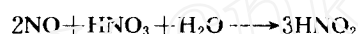
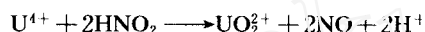
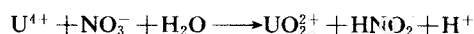


图 2 30% TBP 中 U(IV) 的吸收光谱
曲线 1——0h; 2——5h; 3——7h。

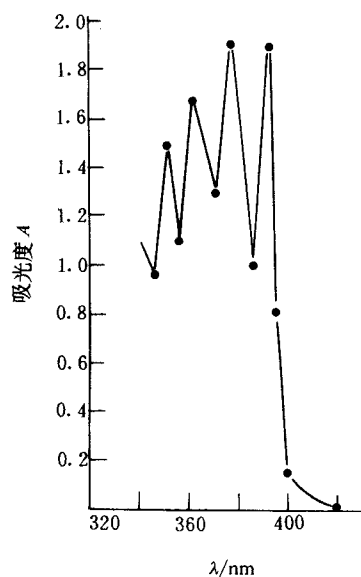


图 3 30% TBP 中 HNO_2 的吸收光谱

这就是说, 在 U(IV) 氧化过程中产生了 HNO_2 。那么, 那些锯齿状峰是否就是 HNO_2 吸收峰呢? 为此, 我们称取 70 mg NaNO_2 置于萃取管内, 并且加入 1 mol/l HNO_3 5 ml 使 NaNO_2 完全溶解, 然后, 加入 30% TBP 5 ml, 振荡混合 5 min 后离心分相, 测得的有机相吸收光谱如图 3 所示。比较图 2 和图 3 可以发现, 在同一波长范围内曲线形状是相同的。这说明图 2 中的峰是 HNO_2 的吸

收峰。Woodhead^[2]给出的 TBP 中 HNO_2 吸收光谱曲线,其形状亦与图 3 完全相同。

U(IV)在 HNO_3 和 30% TBP 组成的两相体系中的氧化结果列入表 1。为此,取 U(IV)溶液 (U(IV), 45.8 g/l; HNO_3 , 1.8 mol/l; N_2H_4 , 0.47 mol/l) 2ml,加水 4ml,30% TBP 7ml,振荡混合 5min 后离心分相,制两份。取样分析两相中 U(IV)初始浓度。将一份的两相合并继续振荡 5.5h,另一份的两相不再合并,在同一环境下放置,作为对照。从表 1 可以看出,两相混合振荡能加速 U(IV)的氧化。

按图 1 进行的 1B 槽铈串级实验(不加铈)结果表明,U(IV)的损失约 10—20%。

表 1 不同条件下 HNO_3 -30% TBP 体系中 U(IV)的氧化

条 件	有机相 U(IV)浓度/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$		水相 U(IV)浓度/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$		U(IV)浓度降低百分率/%	
	初 始	最 终	初 始	最 终	初 始	最 终
两相振荡混合 5.5h	3.71	2.08	10.5	7.31	43.9	30.4
两相分开,放置 5.5h	3.71	2.67	10.5	10.5	28.0	0

2. 单级反萃

不同条件下单级反萃实验结果列入表 2。由表 2 可以看出,有机相中铈浓度、铈浓度, U(IV)用量和反萃剂中肼浓度的变化对铈反萃率基本上没有影响。

表 2 单级反萃实验结果

有机相中铈浓度 / $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	铈反萃率/%	$M_{\text{U(IV)}}/M_{\text{Pu}}$	铈反萃率/%	反萃剂中 HNO_3 浓度 / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	铈反萃率/%
3.84	98.7	1.1	98.4	0.2	99.1
9.69	98.9	2.8	98.4	0.5	98.3
15.4	98.9	4.0	99.2	0.7	97.8
23.1	99.0	5.7	98.3	1.0	97.6
38.5	98.9	8.6	98.5	1.5	96.2
76.9	98.1	14.0	98.8	2.0	93.1
115	98.6	17.2	98.7	2.5	75.4
154	98.3	28.7	98.6	3.0	83.4
有机相中铈浓度 / $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	铈反萃率/%	反萃剂中 N_2H_4 浓度 / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	铈反萃率/%		
0	98.3	0.05	98.2		
10	98.1	0.10	97.8		
20	98.0	0.15	97.8		
40	98.3	0.20	97.4		
60	98.7	0.25	96.5		
80	98.8	0.30	96.4		
90	98.8	0.35	97.5		
100	98.8	0.40	97.2		

反萃前有机相铈浓度为 6.91 mg/l;反萃剂为 0.5 mol/l HNO_3 +0.1 mol/l N_2H_4 ; $M_{\text{U(IV)}}/M_{\text{Pu}}=5.7$;相比(o/a)=1:1。

铈反萃率随反萃剂中 HNO_3 浓度的增加而减少。我们认为,这是与 U(IV) 还原 Pu(IV) 反应动力学有关。据 Марченко 等^[3]的实验结果,在 HNO_3 体系中,反应动力学公式为

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = K [\text{Pu(IV)}] [\text{U(IV)}]/[\text{H}^+]^{1.8}$$

H^+ 浓度增加,对反萃不利。在有足够过量 U(IV) 存在下, U(IV) 还原 Pu(IV) 的速度是相当快的。实验中我们观察到, U(IV) 与含铈有机相混合后,立即出现 Pu(III) 特有的蓝色。 U(IV) 溶液中的胂也能还原 Pu(IV) ,但是,速度要慢得多,因此,胂浓度变化不会影响铈的反萃率。

3. 串级实验

(1) **硝酸和铀的分布** 为了取得硝酸和铀在各级分布数据,按图1进行了两次铀串级实验(不加铈)。第一次实验的硝酸和铀在各级水相的分布示于图4。

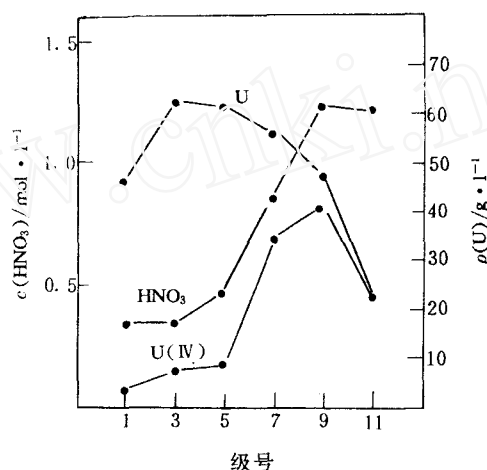


图4 硝酸和铀在1B槽各级水相中的分布

合适的酸度分布很重要,因为酸度不仅影响铀和铈的萃取分配,也影响 U(IV) 和 Pu(III) 的稳定性。据 McKay 等^[4]的实验结果, H^+ 浓度小于 0.5 mol/L ,会引起 U(IV) 的氧化损失,大于 2.5 mol/L , Pu(III) 易被氧化。我们的实验结果表明,反萃段水相硝酸浓度为 $0.35\text{—}0.87 \text{ mol/L}$,在补充萃取段为 $1.32\text{—}1.33 \text{ mol/L}$ 。这样的酸度变化范围是比较合适的。由于 TBP 能萃 U(IV) ,从第8级加入的 U(IV) 随有机相的流动,分布到反萃段各级水相。在有机相出口的第1级水相中还含有 U(IV) 约 4 g/L ,这对铈的反萃是有利的。另一方面,从第11级水相中 U(IV) 浓度高达约 20 g/L ,可以预计,铈产品液1BP中 U(IV) 浓度必定很高,这对铈中去铀是不利的。

(2) $M_{\text{U(IV)}}/M_{\text{Pu}}$ 的影响 不同工艺条件下1B槽串级实验结果列入表3。标准条件(1)如图1所示条件,标准条件(2)与标准条件(1)的差别在于,前者1BF料液中铀浓度为 85.2 g/L ,1BS为含有 0.6 mol/L HNO_3 的30% TBP, $M_{\text{U(IV)}}/M_{\text{Pu}} = 8$ 。

文献[3]指出, HNO_3 介质中 U(IV) 还原 Pu(IV) 可用下式表示:



这就是说,一个 U^{4+} 还原2个 Pu^{4+} 。但是,在实际用 U(IV) 还原 Pu(IV) 时,考虑到 U(IV) 易被氧

化等原因造成的损失, U(IV)往往要过量许多。比较实验(6)、实验(1)、实验(7)和实验(3)的 DF_{Pu} 值可以看出, 在选用 $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 为 8、5、3 和 2 时, 铀的反萃效果都比较好, DF_{Pu} 均达到 10^4 。这是因为, 在上述实验条件下, 按 U(IV)还原 Pu(IV)反应的化学计算量, 加入的 U(IV)都是大大过量的, 同时, U(IV)又有足够稳定性, 损失很少。据 Baxter 等^[5]的实验结果, 加入的 U(IV), 76.5%进入 TBP 中, 氧化损失为 18.1%, 只有 5.4%用于还原 Pu(IV)。可见, 加入的 U(IV)也是过量很多。从实验(2)和实验(3)铀在各级有机相的分布(图5)可以看出, 无论 $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 为 5 或 2, 铀都是在 1BF 料液加入级的附近几级迅速被还原。国外采用的 $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 变化较大, 有 2、4—5 和 8。一般认为选 4—5 为宜。必须指出, 由于 TBP 萃取 U(IV)的分配系数较小, 除去多余的 U(IV)并非易事。铀串级实验表明, 加入的 U(IV), 约 80—90%进入 1BP 中。另外, 如果 U(IV)浓度太高, 还可能生成第三相, 给萃取设备的运行带来困难。因此, U(IV)的加入量也不能太多。

表3 1B 槽串级实验结果

实验序号	实验条件	DF_{Pu} (铀中去铀)	DF_U (铀中去铀)
1	标准条件(1)	2.36×10^4	0.72×10^2
2	1BX ₂ 的 HNO ₃ 浓度为 0.7 mol/l, 其余条件同标准条件(1)	1.36×10^4	1.36×10^2
3	$M_{U(IV)}/M_{Pu} = 2$, 其余同实验(2)	1.36×10^4	3.57×10^2
4	1BS 用量增加一倍, 其余同实验(3)	1.43×10^4	7.10×10^3
5	$M_{U(IV)}/M_{Pu} = 1$, 其余同实验(4)	9.62×10^3	2.82×10^4
6	标准条件(2)	1.64×10^4	0.22×10^2
7	$M_{U(IV)}/M_{Pu} = 3$, 其余同实验(6)	1.62×10^4	0.36×10^2
8	80%的 U(IV)从第8级加入, 20%从第1级加入, 其余同实验(7)	1.47×10^4	1.15×10^2
9	$M_{U(IV)}/M_{Pu} = 3$, 全部 U(IV)从第5级加入, 其余同实验(6)	8.12×10^3	1.01×10^2
10	$M_{U(IV)}/M_{Pu} = 3$, 反萃段相比(o/a)由标准条件(2)的 4.5 变为 9	7.76×10^3	5.34×10^3

(3)反萃剂酸度和 1BS 酸化的影响 比较实验(1)和实验(2)的结果可以看出, 当 1BX₂的 HNO₃浓度由 0.4 mol/l 增加到 0.7 mol/l 时, DF_U 的值只增加一倍, 效果不大。这是因为 U(IV)分配系数随酸度增加变化较小。增加酸度使得 DF_{Pu} 值有所下降。比较实验(1)和实验(7)的结果可以看出, 1BS 进行酸化没有明显改善铀中去铀的效果。比较实验(3)和实验(4)的 DF_U 值, 可以发现, 1BS 用量增加一倍, DF_U 值增加约 20 倍。因此, 适当增加 1BS 用量是提高 DF_U 的有效手段之一。

(4)U(IV)的加入位置 从比较实验(7)、实验(8)和实验(9)的结果可以看出, 如果从铀的反萃效果看, 前两种 U(IV)加入方式之间差别不大, 第三种加入方式效果稍差。但是, 总的说来, 差别不十分明显。从有机相中铀的分布(图6)也可以发现, 无论以哪一种方式加入 U(IV), 不仅都是在靠近 1BF 料液加入级附近几级铀浓度都迅速下降, 而且, 有机相出口级的铀浓度也十分接近。

关于 U(IV)的加入位置, 文献报道中多种多样, 归纳起来主要是两种: 一种方式是 U(IV)与 1BF 料液在同一级加入; 另一方式是将大部分 U(IV), 例如 80%的 U(IV)在 1BF 料液加料级加入, 余下部分从有机相出口级加入, 以取得较好的 U(IV)分布。例如, Salomon 等^[6]对混合澄

清槽工艺条件最佳化的结果就是如此。Kolarik^[7]认为, U(IV)从1BF料液加入级或靠近这个加料级加入, U(IV)能立即与钚浓度较高的有机相接触, 反萃效率高。同时, 由于U(IV)可被TBP萃取, 可以使U(IV)分布在反萃段各级中。我们的铀串级实验也证明了这一点。我们认为, 为了使有机相出口级附近有足够的U(IV), 以利于反萃有机相经多级反萃后仍然残留在有机相中的微量钚, U(IV)从两处加入比较好。

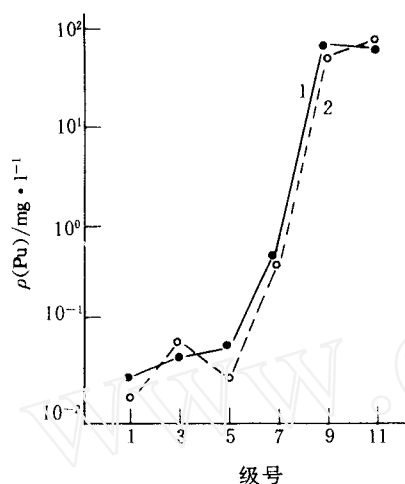


图5 钚在1B槽各级有机相中分布

1—— $M_{U(IV)}/M_{Pu} = 5$; 2—— $M_{U(IV)}/M_{Pu} = 2$ 。

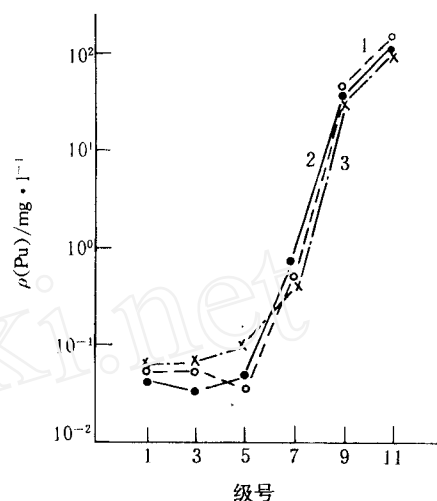


图6 钚在1B槽各级有机相中分布

1——实验(7); 2——实验(8); 3——实验(9)。

(5)相比的影响 比较实验(7)和实验(10)的结果可以看出, 反萃段相比(α/a)由4.5增大到9, DF_{Pu} 稍有下降, 而 DF_U 提高两个数量级。一般地讲, 在有过量U(IV)存在下, 水相多一些有利于两相混合, 使钚易于反萃到水相。文献[6]指出, 要使钚反萃率大于99.7%, 必须保持相比(1BU:1BP)小于10。如果水相太多, 钚浓缩倍数变小, 而且也不利于铀的去除。

(6)U(IV)生成第三相问题 象TBP萃取Pu(IV)和Th(IV)时生成第三相一样, TBP萃取U(IV)时, 在一定条件下也会生成第三相。第三相的出现会严重影响萃取设备正常运行。实验中曾两次观察到U(IV)第三相的出现。一次是在铀串级实验的第10级出现(15℃, 该级水相U(IV)浓度为40g/l, HNO_3 为1.3mol/l), 稍加热第三相消失。另一次是实验(6)的第9、10级出现(20℃, 第三相色深, 离心分相后第三相沉到水相下面), 估算这两级水相U(IV)约为25g/l, HNO_3 浓度约为2mol/l。按照Kolarik^[7]的实验结果, 在我们的上述U(IV)浓度、 HNO_3 浓度和温度下, 是会生成第三相的。因此, 在选择工艺条件, 特别是选择U(IV)用量时, 应考虑防止生成第三相。

四、小 结

1. 萃取到30% TBP中的U(IV)易被氧化, 在氧化过程中生成 HNO_2 。水相和有机相振荡混合能加速U(IV)的氧化。

2. 在实验条件范围内, 用U(IV)还原Pu(IV)时, 有机相中钚浓度、铀浓度, 反萃剂中胍浓

度, $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 的变化对铀反萃率均无明显影响。铀反萃率随反萃剂酸度增加而减少。

3. 在本实验给出的两个标准工艺条件下, 串级实验的净化系数 DF_{Pu} 、 DF_U 分别达到 2.36×10^4 、72 和 1.64×10^4 、22。

4. 采用 $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 为 8、5、3 和 2, DF_{Pu} 均可达到或超过 1.36×10^4 ; 增大 $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 将使 DF_U 明显减少。就铀的反萃而言, 三种 U(IV) 加入方式之间无明显差别。增加补充萃取段的相比 (o/a) 或降低 $M_{U(IV)}/M_{Pu}$ 将显著提高 DF_U 值。

5. 实验中观察到了 U(IV) 生成第三相现象。在选择工艺条件, 特别是选择 U(IV) 用量时, 应考虑防止第三相出现。

参 考 文 献

- [1] Slade A L. DP-554. 1961.
- [2] Woodhead J. AERE-R3432. 1960.
- [3] Марченко В И, Колтунов В С. Радиохимия, 1974, 16(4): 486.
- [4] McKay H A C, Streeton R J W, Wain A G. AERE-R 4381. 1963.
- [5] Baxter W, Naylor A. Solvent Extraction Chemistry of Metals. MacMillan, London. Melbourne. Toronto. 1965. 117.
- [6] Salomon L, Lopez Menchero E. Ind Eng Chem Process Des Develop, 1970, 9 (3): 345.
- [7] Kolarik Z. ISEC-77. 1977. 178.

STUDIES ON U(IV) NITRATE AS A REDUCTANT IN U/Pu SEPARATION OF PUREX PROCESS

YU ENJIANG LIU LIMING FEI HONGCHENG FAN YUANFA
JU CHONGHUA ZHAO YANJU HUANG HUAIAN

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

ABSTRACT

The stability of U(IV) nitrate in separated organic solution (30% TBP) and system of two phases (organic and aqueous) was studied. The results show that the oxidation of U(IV) in TBP phase is completed in about 5—7 hours. The concentration of HNO_2 in the TBP phase gradually increases during the oxidation of U(IV). The losses of U(IV) are about 10—20% during cascade experiment containing uranium and nitric acid.

The effects of some factors such as concentration of Pu(IV) and U(IV) in the TBP phase, concentration of HNO_3 and N_2H_4 in aqueous phase, and U(IV)/Pu (molar ratio) on back-extraction of Pu(IV) were investigated.

Through cascade experiment with simulated IBF feed, the effects of some factors such as U(IV)/Pu (molar ratio), feeding point of U(IV) feed, the acidity of aqueous phase, the o/a phase ratios in the reduction zone on the separation of U/Pu were investigated. The results show that when U(IV)/Pu (molar ratio) is 8, 5, 3 and 2, the DF for removal of Pu from U product is always greater than or equal to 1.36×10^4 .

Key words U(IV), Reduction, Pu.