

文章编号: 0253-9950(2000)01-0030-07

正丁醛作还原剂时用 TBP/煤油萃取 分离铀、钚和镅的研究

· 正丁醛反萃 TBP/煤油中的 Np

张丕禄¹, 矫海洋¹, 甘学英¹, 范元发¹, 章英杰¹,
朱志瑄¹, 王孝荣¹, 王仍陶², 李光鸿², 张炽光²

(1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 核工业第二设计研究院, 北京 100840)

摘要: 为了解正丁醛在还原反萃分离铀、钚、镅过程中的作用, 以正丁醛为还原剂, 进行了硝酸水溶液反萃含 U()、Np() 或 U()、Np()、Pu() 的 TBP/煤油中 Np 的实验研究, 测定了串级实验时 Np 在各萃取器中的分布, 讨论了正丁醛、镅、铀、硝酸浓度、相比等对镅在萃取器中分布的影响。单级实验结果表明, 正丁醛的加入和延长正丁醛与镅的相互作用时间, 有利于从有机相中反萃镅; 正丁醛的加入对铀、钚分配比的影响不大; 但铀浓度增加会增加镅的反萃。串级实验结果表明, 镅在 1BP 中的比例小于 10%; 第二级加入正丁醛时, 正丁醛和镅在各级的分布较合理, 能兼顾镅的去污与反萃。为了减少铀的损失, 需要采用较高的硝酸浓度; 在 1BW 中出现少量白色沉淀。

关 键 词: 正丁醛; 镅; 钚; 铀; 反萃; TBP

中图分类号: TL241 **文献标识码:** A

²³⁷Np 是乏燃料中的一个重要超铀元素, 半衰期很长 ($T_{1/2} = 2.1 \times 10^6$ a)。它的四、五、六 3 种价态, 在硝酸溶液中, 在不同的条件下分别以某种价态为主的形式存在。TBP 主要萃取四、六价镅, 对五价镅很少萃取。一般认为, 在 TBP/煤油-硝酸体系中, 萃入有机相的镅, 是 Np() 与 TBP 的配合物。故要使 Np 与 U、Pu 分离, 需要用还原剂将 Np() 还原为 Np()。当前常用的无盐还原剂有羟胺、肼, 这些还原剂还原能力比较强, 在还原 Np() 至 Np() 的同时, 会把 Pu() 还原为 Pu(), 难以达到镅与铀钚分离的目的^[1,2]。文献[2]认为, 在 3 mol/L HNO₃ 溶液中, 25 °C 下, 正丁醛的氧化还原电位相对于饱和甘汞电极为 0.72 V, 它只把 Np() 还原为 Np(), 而不还原 Pu() 和 U(), 从而可以达到 Np() 与 U、Pu 分离的目的。作为无盐还原剂的正丁醛同时被氧化分解。文献[3]报道了日本用正丁醛、异丁醛作还原剂的新 PUREX 流程方面的研究工作。本文对采用正丁醛从有机相中还原反萃 Np 的影响

收稿日期: 1998-11-13; 修订日期: 1999-10-19

作者简介: 张丕禄(1939-), 男, 湖南汉寿人, 研究员, 硕士, 放射化学专业

因素进行串级实验研究,以期了解在正丁醛存在时,铀、钚、镅在 TBP/煤油-水相间的分配以及影响分配的各种因素。

1 实验部分

1.1 试剂与溶液制备

正丁醛,德国进口(密度为 $0.802 \sim 0.804 \text{ kg/L}$,纯度大于 99%,相对分子质量为 72.11);硝酸铀酰,AR,中国医药公司北京化学试剂采购站;氧化镅,质量分数(w)为 99%,用硝酸溶解、稀释至所需浓度后直接使用;钚溶液由中国原子能科学研究院 31 室提供;TBP、硝酸、亚硝酸钠、硫酸钾、硝酸铜、氯化铵、二硝基苯胍为 AR 试剂;煤油为 204[#] 氢化煤油;甲醇,AR,经过脱醛蒸馏。

U-TBP/煤油:直接用 30%TBP/煤油萃取硝酸铀酰水溶液制备;Np-TBP/煤油:水相中加偏钒酸铵,氧化镅后,用 TBP/煤油萃取; HNO_3 -TBP/煤油:用 30%TBP/煤油萃取 HNO_3 溶液;Pu-TBP/煤油:用 30%TBP/煤油萃取硝酸水溶液中的 Pu。用制得的上述溶液配制成有机相料液(记为 1AP)。

1.2 仪器

FH463A 型自动定标器,北京核仪器厂;SPM-10A 型数字酸度计,浙江萧山仪器标准件厂;日本岛津 UV-120 型分光光度计和上海 520 型分光光度计。

1.3 实验方法

1.3.1 单级实验 取一定体积含 U()、Np()的 TBP/煤油料液与等体积的纯硝酸水相进行反萃取。加一定量的正丁醛后实验均在带磨口塞的玻璃离心管内进行,摇动一定时间,离心分相。分别取水相、有机相样品进行 U、Np 和硝酸浓度的测定并计算 Np 的反萃率(E)。

1.3.2 串级实验 为了简便,把从有机相中反萃 Np 的洗涤流程称为 1B 流程,进料液为 1BF,(相当于 PUREX 流程的 1AP)。采用逆流萃取串级实验。

物流状况见图 1。衡算值为 $(c_W \times V_W + c_P \times V_P) / (c_F \times V_F)$ 。式中, c 表示浓度, V 表示体积,下标 W、P、F 分别表示 1BW、1BP、1BF。



图 1 串级实验示意图

Fig. 1 Flow sheet of the stripping process

1BX —— 补萃液(reextractant),

1BX₁ —— 正丁醛或含正丁醛的溶液,加入位置可以变动(reducer of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$, the adding stage is variable),

1BF —— 进料液(feed), 1BS —— 洗涤液(stripping), 1BW —— 水相出口(aqueous extrace),

1BP —— 有机相出口(organic extrace); * —— 有一次串级时曾加过 1BS₁ 溶液(add 1BS₁ into a cascade)

1.3.3 样品分析方法 Np 的分析采用 TTA 萃取分离、 α 放射性测量法;铀、钚是用饱和硫酸钾溶液中的电位($\text{pH} = 4$)滴定酸之后,加过氧化氢滴定铀的方法分析,低浓铀用分光光度法测

定;铈用 TTA 萃取法和 LaF_3 沉淀载带测 α 放射性的方法测定;正丁醛分析,用 2,4-二硝基苯肼比色法。由于待测样品中正丁醛含量相差很大,且 U 、 TBP 、 HNO_3 等对正丁醛的测定均有一定的影响,故所取样品要通过稀释和氨水沉淀步骤。

2 结果和讨论

2.1 有机相中铈反萃的单级实验

2.1.1 反萃时间的影响 反萃时间对正丁醛反萃 Np 的影响结果示于图 2。从图 2 可见,反

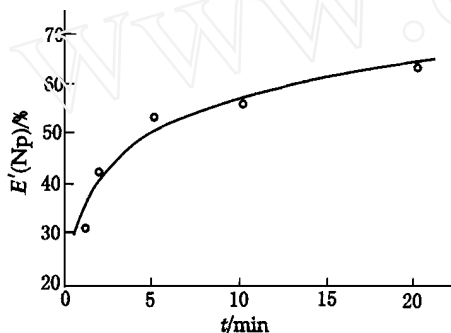


图 2 反萃时间对反萃率的影响

Fig. 2 Effect of time on stripping Np with $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$

有机相(organic phase): 90 g/L U , 24 mg/L Np ;
水相(aqueous phase): 30 g/L U , 3 mol/L HNO_3 ;
 $V(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}) = 10 \mu\text{L}$, $V_{(0)} = V_{(a)} = 1 \text{ mL}$,
室温(room temperature)

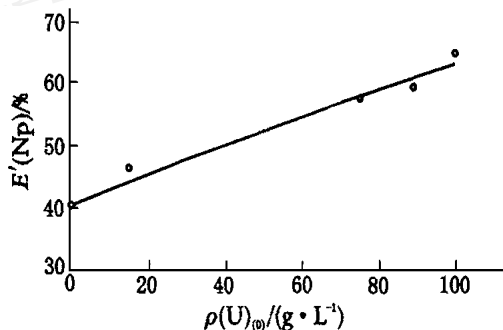


图 3 铀的起始浓度对正丁醛反萃铈的影响

Fig. 3 Effect of U concentration in organic phase on stripping Np with $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$

有机相(organic phase): 4 mg/L Np ;
水相(aqueous phase): 3 mol/L HNO_3 ;
 $V(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}) = 10 \mu\text{L}$, $V_{(0)} = V_{(a)} = 1 \text{ mL}$,
 $t = 10 \text{ min}$, 室温(room temperature)

萃时间越长, Np 的反萃率越高。实验结果与文献[2]的结果基本一致,但反萃时间超过 6 min 时, Np () 的残留百分数与文献[2]的相差较大。

2.1.2 铀浓度对正丁醛反萃铈的影响 有机相中铀的起始浓度对正丁醛存在下反萃有机相中铈的影响示于图 3。从图 3 可见,有机相中 U 的起始浓度越高,由于其抑制作用有利于 Np 的反萃,故其反萃率就越高。

2.1.3 正丁醛浓度对反萃铈的影响 正丁醛浓度对铈的反萃影响示于图 4。由图 4 可见,正丁醛加入量越大,越有利于 Np 的反萃。但用量超过 10 μL 后,铈的反萃率增加不多。

2.2 有机相中铈反萃的(1B 槽)串级实验

本文选择不同浓度的硝酸作反萃液和不同的相比以及不同位置加入正丁醛等进行串级实验,测定了正丁醛、硝酸、铀、铈、铈等的分布。各次串级实验的条件和结果列入表 1;各级间的浓度分布示

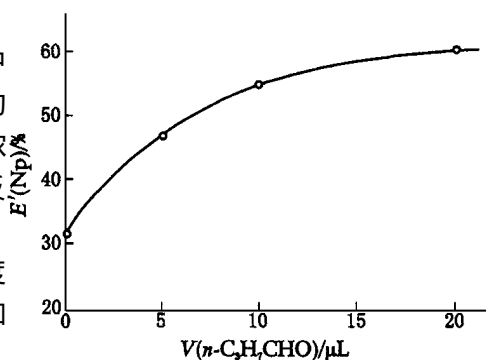


图 4 正丁醛浓度对反萃铈的影响

Fig. 4 Effect of concentration of $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ on stripping Np

有机相(organic phase): 90 g/L U , 4 mg/L Np ;
水相(aqueous phase): 30 g/L U , 3 mol/L HNO_3 ;
 $V_{(0)} = V_{(a)} = 1 \text{ mL}$, $t = 10 \text{ min}$, 室温(room temperature)

于图 5~7。

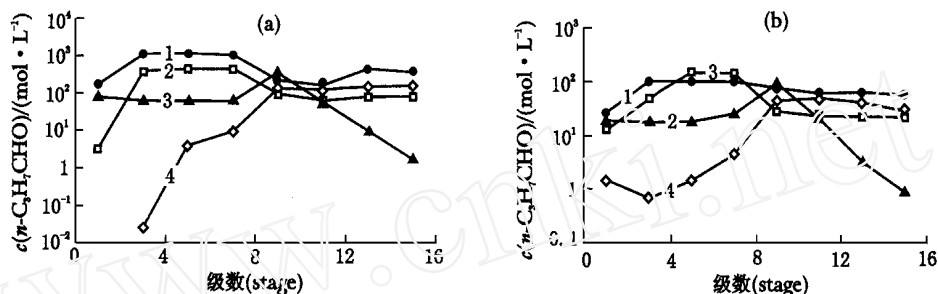


图 5 1B 槽不同级加入正丁醛时有机相(a)和水相(b)中正丁醛的浓度分布

Fig. 5 Distribution of butyraldehyde in organic phase (a) and aqueous phase (b) of stages in adding $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ into different stage

摇 2 min, 离心 30 s (shake 2 min, centrifugate 30 s) (下列各图均同 (same in following figures))。

- 1 ——第二级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ at 2nd stage) (No8) ;
- 2 ——第七级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ at 7th stage) (No3) ;
- 3 ——第三级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ at 3rd stage) (No2) ;
- 4 ——第九级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ at 9th stage) (No1)

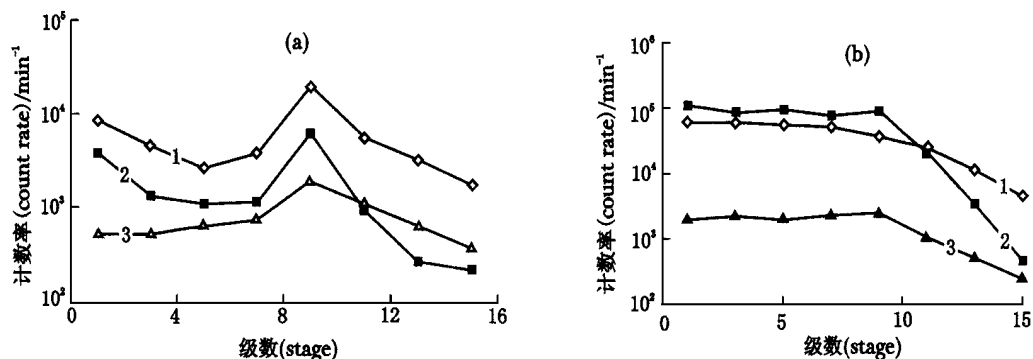


图 6 1B 槽不同级加正丁醛时有机相(a)和水相(b)中镅的分布

Fig. 6 Distribution of Np in organic phase (a) and aqueous phase (b) of stages in adding $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ into different stage

- 1 ——第九级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ at 9th stage) (No5) ;
- 2 ——第三级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ at 3rd stage) (No6) ;
- 3 ——第二级加正丁醛 (add $n\text{-C}_3\text{H}_7$ at 2nd stage) (No7)

2.2.1 串级实验中正丁醛的分布

根据文献[4]报道, $\text{Np}(\text{IV})$ 的还原速度与正丁醛浓度有关。在不同级加入正丁醛时, 正丁醛的浓度分布不同。从图 5 的结果看, 在第九级加正丁醛时 (曲线 4), 前面各级有机相正丁醛浓度较低; 在第七级加正丁醛 (曲线 2), 后面各级中正丁醛浓度渐渐减小; 在第三级加正丁醛时 (曲线 3), 3、5、7 级水相中正丁醛浓度明显增加, 但有机相中第 1 级正丁醛的浓度仍然较低; 第二级加正丁醛 (曲线 1), 意在改善有机相第一级中正丁醛的浓度。由图 5 (曲线 1) 可见, 第

二级加正丁醛时有机相 1,3,5,7 级中正丁醛的浓度稍稍依次增加,且近乎平衡,水相中正丁醛浓度的分布也均匀了。总之,无论是水相还是有机相,在第二级加入正丁醛时,正丁醛在各级间的分布较为一致,且前面各级有较大的正丁醛浓度,这有利于 Np() 在各级保持较大份额,从而有利于镅走向 1BW。

表 1 1B 槽各次串级实验比较
Table 1 Comparison between the experiments of 1B cascade

No.		1	2	3	4	5	6	7	8
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$V_{\text{add}}/\mu\text{L}$	16.2	16.2	16.2	20	20	30	40	40
	加入位置,级 (adding stage)	9	3	7	9	9	3	2	2
	总残留率, % (remainder)	0.656	0.383	0.387	-	0.3	0.368		0.318
U	衡算值, % (equability)	0.981	-	-	-	0.894	-	0.891	0.957
	$Y(\text{U})/\%$ (in 1BW)	0.0024	-	-	-	0.003	-	0.00052	0.00046
Np	衡算值 (equability)				-	0.871	1.053	0.812	0.842
	$Y(\text{Np})/\%$ (in 1BP)				0.02	0.132	0.0104	0.0892	-
Pu	衡算值 (equability)								0.883
	$Y(\text{Pu})/\%$ (in 1BW)								0.0027
串级排数(rows)		90	89	58	86	81	89	88	89
1BS	$c(\text{HNO}_3)$ $/(\text{mol L}^{-1})$	0.5	0.5	0.5	0.548	1.09	1.09	3.15	2.19
	V/mL	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
1BF	V/mL	4.5	4.5	4.5	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
1BX	$V(30\% \text{TBP}/\text{OK})$ $/\text{mL}$	0.75	0.75	0.75	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
1BX ₁	V/mL	0.3 [#]	0.3 [#]	0.3 [#]	0.072	0.072	0.108	0.144	0.144
沉淀(deposit)		-	-	-	+	+	+	+	-

注(notes): 1BF 为含 U-TBP(~ 90 g/L U)、Np-TBP(0.02 ~ 0.07 g/L Np)、HNO₃-TBP(~ 0.15 mol/L) 的有机溶液(1BF is the organic phase containing U-TBP(~ 90 g/L U), Np-TBP(0.02 ~ 0.07 g/L Np), HNO₃-TBP(~ 0.15 mol/L)); 1BX₁: 正丁醛($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$); 有# 除包括 0.090 mL 的正丁醛外,还含有 0.29 mL 的 30 %TBP/OK,其余不包括 TBP/OK,为纯正丁醛(#: 0.090 mL $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ + 0.29 mL 30 % TBP/OK,otherwise, all is $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$); * 表示在第五级加入 1BS₁,1BS₁ 为 10 mol/L 的硝酸溶液(introduce 1BS(10 mol/L HNO₃) into 5th stage)

不同酸度的串级实验比较说明各级正丁醛分布差别不大。

2.2.2 串级实验中镅的分布 不同级加入正丁醛后镅的分布示于图 6。从图 6(a) 看出,第九级加入正丁醛(曲线 1)时,1、3、5 级的有机相中镅的浓度依次下降,镅有再萃入有机相的趋势;第三级加入正丁醛时(曲线 2),1、3、5 级镅浓度与第九级加正丁醛时的趋势差不多,只是第 3、5、7 级较平坦,但第一级仍然较高;只有第二级加入正丁醛时(曲线 3),1、3、5 级有机相中镅的浓度相差不多。从图 6(b) 看出,水相中各级镅的分布与正丁醛的加入位置关系不大。

2.2.3 第二级加正丁醛时铀、镅、钚的分布 在 1BF 中加入了钚后,铀、镅、钚的分布示于图 7。从图 7 可以看出,正丁醛的加入对铀分布的影响不大。本次实验铀、钚的衡算值分别为 0.957 和 0.883。它们的损失率分别为 4.6×10^{-4} 和 2.7×10^{-3} 。至于 U、Pu 衡算值偏低的原因,主要是没有进行有机相体积校正,其次可能是 1BF 料液中测定镅、钚浓度时,镅、钚相互污染的缘故。

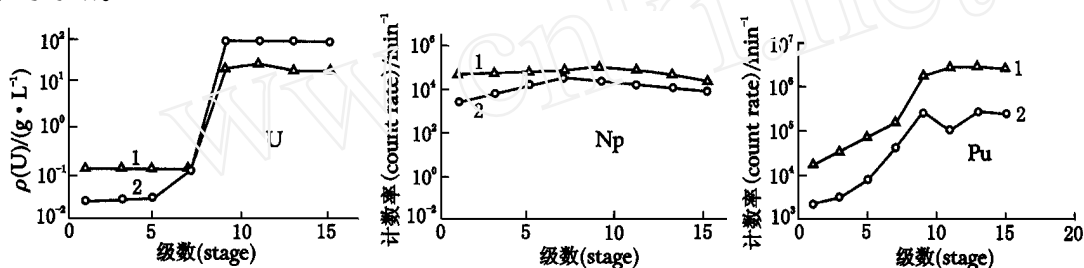


图 7 1B 槽第二级加正丁醛后铀、镅和钚的分布

Fig. 7 Distribution of U, Np and Pu in aqueous and organic phase of stage in adding $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ into 2nd stage in 1B run

1 BF: 78.03 g/L U, 0.245 mol/L HNO_3 , 0.042 g/L Np, 0.066 g/L Pu, $V = 2.8$ mL;

1BS: 2.19 mol/L HNO_3 , $V = 0.8$ mL; 1BX: 30 %TBP/OK, $V = 0.8$ mL;

1BX₁: $V(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}) = 0.144$ mL.

1 ——水相(aqueous phase); 2 ——有机相(organic phase)

1B 槽串级实验结果说明:

1. 第二级加入正丁醛时, Np 残留在有机相中的比例小于 10 %。

2. 在 1B 槽实验中, 用正丁醛作还原剂并进行低酸度反萃镅时, 会影响铀的收率。在高酸度反萃时, 铀的损失率小, 且在串级的后几级有机相铀浓度较高; 但在用 2 mol/L 硝酸反萃时, 由于正丁醛的影响, 串级的前几级水相中铀浓度大于有机相的铀浓度, 铀的分配比小于 1。原因尚不清楚, 有待进一步研究。

3. 第二级加正丁醛的实验结果表明, 水相中镅的前几级分布较好, 第一级有机相中镅的浓度上升少, 再萃取回有机相的镅较少, 有利于镅的反萃;

4. 第二级加正丁醛后有机相第一级的镅比第三级降低较多;

5. 第二级加正丁醛时后面各级正丁醛的分布较合理, 有利于镅的还原; 正丁醛残留率变化较大, 这可能与体系中氧化剂、正丁醛加入量和加入位置有关, 但无明显规律可寻。

3 结 论

从上面的研究结果可以看出, 加入正丁醛有利于从有机相中反萃镅; 相互作用时间延长有利于正丁醛还原镅, 有利于镅的反萃; 正丁醛不还原 Pu()、U(), 因此对铀、钚的分配比影响不大, 但铀浓度的增加会增加镅的反萃。

用正丁醛作还原剂, 经过串级实验, 能达到 Np 在 1BP 中的比例小于 10 %; 在第二级加入正丁醛, 镅的各级分布较佳, 正丁醛在各级的分布亦较均匀, 能兼顾镅的去污和反萃, 其用量以每升有机相计算在 16 ~ 20 mL 之间即可; 有镅时, 1B 槽的 1BW 中有少量白色沉淀, 它是什么物质有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Karraker DG, Hydrazine Reduction of Np() and Pu() [R]. DP-1601. Savannah River Lab. 1981.
- [2] Uchiyama G, Fujine S, Hotoku S, et al. New Separation Process for Neptunium, Plutonium and Uranium Using Butyraldehydes as Reductants in Reprocessing [J]. Nuclear Technology, 1993, 102:341.
- [3] Uchiyama G 等, 后处理中改善镎分离效率的研究[A]. 蒋云清译. 乏燃料后处理最新进展——1991 年 4 月日本仙台会议译文集[C]. 北京:核科学技术情报研究所;1992. 227.
- [4] 吴宇平,林漳基,陈耀中. 正丁醛还原 Np() 的动力学及机理研究[J]. 核科学与工程, 1996, 16(3): 256.

**SEPARATION OF Np FROM U AND Pu WITH
n-BUTYRALDEHYDE AS REDUCER FROM TBP/OK
. STUDIES OF STRIPPING Np() IN ORGANIC
PHASE OF TBP/OK WITH AQUEOUS-HNO₃
SOLUTION IN PRESENTING *n*-BUTYRALDEHYDE**

ZHANG Pi-lu¹, JIAO Hai-yang¹, GAN Xue-ying¹, FAN Yuan-fa¹, ZHANG Ying-jie¹,
ZHU Zhi-xuan¹, WANG Xiao-rong¹, WANG Ren-tao², LI Guang-hong², ZHANG Chi-guang²

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

2. Beijing Institute of Nuclear Engineering, Beijing 100840, China)

Abstract: The studies of facts effecting on stripping Np from organic phase with HNO₃ and the determinations of Np in the stripping extractor with the reducer of *n*-butyraldehyde are carried out. It is show that the concentration of *n*-butyraldehyde, neptunium, uranium and HNO₃, ratio of phases effect the stripping of Np in the cascade, i. e. increasing the concentration of U and C₃H₇CHO and extending the period of interaction Np with C₃H₇CHO, the stripping ratio of Np is improving and it is reasonable for adding of C₃H₇CHO into the extractor at 2nd stage, and the amount of Np in the 1BW is less than 10 %.

Key words: butyraldehyde; stripping Neptunium; plutonium; uranium