

文章编号:0253-9950(2008)04-0197-04

乙异羟肟酸改善铀纯化循环 Ru 去污的研究

张 宇,郑卫芳,卞晓艳,晏太红,鲜 亮,左 臣,杨素亮,迪 莹

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:研究了乙异羟肟酸(AHA)浓度、酸度、温度及时间等因素对 Ru 预处理效果的影响,结果表明,预处理酸度为 0.2 mol/L 时,0.2 mol/L AHA 为预处理试剂在 80 ℃保温预处理 3 h,Ru 在 $\varphi=30\%$ TBP/煤油中的分配比($D(\text{Ru})$)约降至预处理前的 1/3。在选定的上述预处理条件下进行模拟铀纯化循环 2D 槽串级实验,结果表明,Ru 的去污因子($DF(\text{Ru})$)为 1.82×10^3 ,较不进行料液预处理时的 $DF(\text{Ru})$ 提高近 6 倍。

关键词:乙异羟肟酸(AHA);钌;预处理;去污因子

中图分类号:TL244 **文献标志码:**A

Improvement of Ruthenium Decontamination in Uranium Purification Cycle With Acetohydroxamic Acid

ZHANG Yu, ZHENG Wei-fang, BIAN Xiao-yan, YAN Tai-hong,
XIAN Liang, ZUO Chen, YANG Su-liang, DI Ying

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

Abstract: In order to improve the decontamination of ruthenium in nuclear fuel reprocessing, the pretreatment of the feed solution with acetohydroxamic acid (AHA) has been investigated in this paper. The influences of AHA concentration, pretreatment temperature and time on decontamination of ruthenium have been studied. Single stage extraction experiments were carried out with 0.2 mol/L HNO_3 system by pretreatment of 3 h at 80 ℃. In this way, 0.2 mol/L AHA can make the distribution coefficient of ruthenium($D(\text{Ru})$) with 30% TBP/kerosene- HNO_3 system decrease by a factor of 3. And the cascade experiments for 2D tank in uranium purification cycle show that the value of $DF(\text{Ru})$ (about 1.82×10^3) has increased by 6 times compared with that of the experiments without the application of AHA.

Key words: acetohydroxamic acid(AHA); ruthenium; pretreatment; decontamination factor

Ru 是后处理流程中铀、钚产品去污的主要裂变产物之一^[1]。近年来,由于元件燃耗加深导致的裂变产物,尤其是放射性 Ru 的剧增,对铀产品的净化提出了更高的要求。在后处理流程中,Ru 的化学形态和行为十分复杂,其去污会随着溶剂

循环、返回使用次数的增加以及溶剂辐射降解的加剧而迅速恶化^[2-3]。由于 Ru 的形态不易被转变^[4],为提高后处理流程对钌的去污,通常在溶剂萃取前通过加入适当的试剂对料液进行预处理,将易被 TBP 萃取的 RuNO 配合物转化为不易被

萃取的形态^[4-5]。

目前,铀纯化循环料液处理一般采用加胍预处理的方法^[6],但胍在该体系中能形成易爆的叠氮化合物,给工艺过程带来不安全因素。文献^[7-9]研究了以硫脲、抗坏血酸、四价铀进行料液预处理,几种试剂对 Ru 的去污效果均比较令人满意。但硫脲和抗坏血酸不易被破坏,影响铀纯化循环的废液返回利用^[7-8],四价铀用量较大又会加重后续流程中铀的负担,因而未能在工业上得到应用^[9]。

采用羟肟酸类化合物改善裂片去污的研究已有报道^[10-11]。为提高 Ru 的去污,文献^[11]采用三碳羟肟酸进行料液预处理可将 Ru 的去污因子提高几十倍。乙异羟肟酸(AHA)作为亲水性良好的短链羟肟酸,由于其强的配合-还原性能,使得铀纯化循环对微量 Np, Pu 的净化取得了良好效果^[12-13]。为此,本工作拟采用 AHA 作为料液预处理试剂以改善 Ru 的去污,并进行相关的条件实验研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

磷酸三丁酯(TBP),分析纯,北京化学试剂厂;240[#]加氢煤油,锦州化工厂; $\varphi=30\%$ TBP/煤油,按体积比配制,使用前经 5% Na₂CO₃ 处理;AHA($w>98\%$)及高纯金属 Ru 粉,购于北京百灵威试剂公司;其他试剂均为分析纯。

NaI(Tl)型 γ 谱仪,美国 Ortec 公司产品;YXS 型恒温水浴锅,济南永兴伟业仪器仪表有限

公司;SX2-4-10 型马弗炉,天津中环电炉有限公司;800 型离心机,上海医疗设备厂。

1.2 实验方法

1.2.1 ¹⁰³RuNO 配合物储备液制备 高纯金属 Ru 粉(中子堆辐照 11 d,中子注量率为 $5.3\times 10^{13}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$,冷却 3 d),采用文献^[14-15]方法制得含 8 mol/L HNO₃ 的 ¹⁰³RuNO 储备液,¹⁰³Ru 放射性浓度为 9.7×10^5 Bq/mL。

1.2.2 ¹⁰³Ru 的测量 NaI(Tl)- γ 谱仪测量有机相、水相中 ¹⁰³Ru 放射性活度。

1.2.3 单级实验 取 1CU 料液(62.8 g/L U-0.036 mol/L HNO₃- 1.90×10^{-6} g/L Pu- 3.57×10^{-5} g/L Np- 1.12×10^{-6} g/L Tc- 6.75×10^{-5} g/L Zr),加入 ¹⁰³RuNO 储备液、AHA,恒温一定时间并冷却至室温,调节硝酸、铀浓度分别至 2.0 mol/L 和 45 g/L 后进行单级萃取实验,计算 D(Ru)值。预处理研究内容包含预处理酸度、试剂浓度、温度及时间等,本实验预处理酸度除研究其酸度变化外均为 0.2 mol/L,AHA 浓度除研究其浓度变化外均为 0.2 mol/L,保温温度除研究其温度影响外均为 80 ℃。萃取分配混合时间均为 3 min。

1.2.4 串级实验 按单级萃取实验所确定预处理条件配制 2DF 料液,进行模拟 2D 槽串级实验。实验流程示于图 1,2DF 第 8 级进料,2DX($\varphi=30\%$ TBP/煤油)和 2DS(0.5 mol/L HNO₃+0.2 mol/L AHA)分别从第 1 级和第 16 级加入;流比(2DF/2DX/2DS)=1:0.48:0.062。

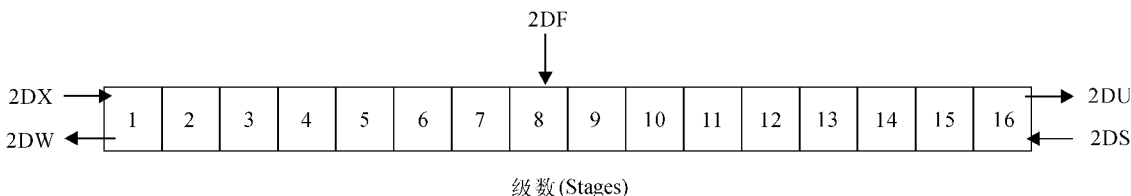


图 1 串级实验流程示意图

Fig. 1 Flow chart of cascade experiment

2 结果与讨论

2.1 预处理酸度和 AHA 浓度的影响

图 2、3 分别给出了预处理酸度和 AHA 浓度对 D(Ru)值的影响。图 2 表明,预处理酸度从 0.1 mol/L HNO₃ 增至 2.0 mol/L HNO₃ 时,

D(Ru)值明显增大(33 倍),说明降低预处理酸度,有利于 Ru 向不易被萃取形态转化,其具体的作用机理尚待进一步的研究。因此,一般可采用低酸预处理来提高钌的去污因子。考虑到微量 Pu 的净化^[8-9],除酸度影响实验外本工作其他实验酸度均采用 0.2 mol/L HNO₃。由图 3 可知,

AHA 浓度在 0.2 mol/L 后, $D(\text{Ru})$ 变化趋势已比较平缓, 当 AHA 浓度达到 0.3 mol/L 时, $D(\text{Ru})$ 值约降至预处理前的 1/3。本工作其他条件下 AHA 浓度均采用 0.2 mol/L。

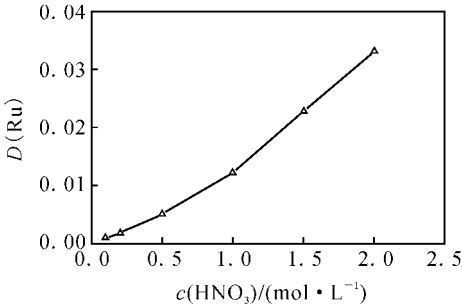


图 2 HNO_3 浓度对 $D(\text{Ru})$ 的影响

Fig. 2 Effect of nitric acid concentration on $D(\text{Ru})$
0.2 mol/L AHA, 80 °C 预处理
3 h(Pretreating for 3 h at 80 °C)

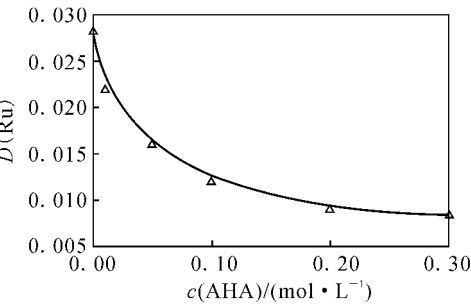


图 3 AHA 浓度对 $D(\text{Ru})$ 的影响

Fig. 3 Effect of AHA concentration on $D(\text{Ru})$
0.2 mol/L HNO_3 , 80 °C 预处理
3 h(Pretreating for 3 h at 80 °C)

2.2 保温温度的影响

表 1 为保温温度对预处理 $D(\text{Ru})$ 的影响结果。由表 1 结果看出, 随保温温度的升高, $D(\text{Ru})$ 值降低, 预处理效果改善。与未经预处理的 $D'(\text{Ru})=1.02 \times 10^{-2}$ 比较, 可知 30 °C 预处理基本无效果; 温度高于 70 °C 时, 预处理效果明显, 此时继续升高温度 $D(\text{Ru})$ 变化已不明显。本工作其他条件下选用的保温温度为 80 °C。

2.3 保温时间的影响

图 4 给出了保温时间为 0.5~4.5 h 时 $D(\text{Ru})$ 的变化情况。随保温时间增加, $D(\text{Ru})$ 呈下降趋势,

但 2 h 后其变化已不明显, 说明 80 °C 下经 AHA 预处理 2 h 后 RuNO_3^{3+} 形态已基本稳定。本工作其他研究条件下选择的预处理保温时间均为 3 h。

表 1 保温温度对预处理 $D(\text{Ru})$ 的影响

Table 1 Effect of heating temperature on $D(\text{Ru})$ for pretreating

$t/^{\circ}\text{C}$	$D(\text{Ru})$	$t/^{\circ}\text{C}$	$D(\text{Ru})$
30	4.17×10^{-2}	80	7.62×10^{-3}
70	9.83×10^{-3}	85	7.71×10^{-3}
75	8.34×10^{-3}		

注(Note): 0.2 mol/L AHA+0.2 mol/L HNO_3 , 预处理 3 h
(Pretreating 3 h)

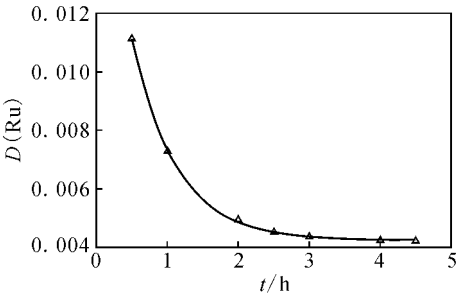


图 4 保温时间对 $D(\text{Ru})$ 的影响

Fig. 4 Effect of heating time on $D(\text{Ru})$
0.2 mol/L AHA+0.2 mol/L HNO_3 ,
80 °C 预处理(Pretreating at 80 °C)

2.4 串级实验

料液的配制过程及预处理条件见 1. 2. 3 和 1. 2. 4 节。串级实验目的为考察单级萃取实验所确定的预处理条件对 Ru 的去污效果, 分别研究了不加 AHA 预处理及采用 0.2 mol/L AHA 预处理后 2DS 中有、无 AHA 时 Ru 的去污情况, 结果列于表 2。表 2 结果表明, 料液经 AHA 预处理后可将钉的去污因子提高近 6 倍。比较 2DS 无 AHA 时的串级数据可知, 流程中洗涤剂中的 AHA 对 Ru 的去污所起的作用很小, Ru 的去污主要取决于料液的预处理。2DS 中 AHA 的主要作用是净化 2D 槽中的微量 Np , $\text{Pu}^{[12-13]}$ 。因此, 料液预处理是决定钉去污因子提高的关键因素之一。

表 2 AHA 预处理的串级实验结果

Table 2 Results of cascade experiment with or without pretreating with AHA

$c(\text{AHA})_{\text{Pre}}/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2DS	DF(Ru)
0.0	0.5 mol/L HNO_3 +0.2 mol/L AHA	3.07×10^2
0.2	0.5 mol/L HNO_3	1.69×10^3
	0.5 mol/L HNO_3 +0.2 mol/L AHA	1.82×10^3

注(Note): 0.2 mol/L AHA+0.2 mol/L HNO_3 , 80 ℃ 预处理 3 h(Pretreating 3 h at 80 ℃)

3 结 论

- (1) 采用 AHA 作预处理试剂, 可以将 Ru 形态转型, 降低预处理酸度和增加 AHA 浓度有利于 Ru 的去污。
- (2) 推荐预处理条件: 0.2 mol/L HNO_3 -0.2 mol/L AHA, 80 ℃ 保温 3 h; 上述条件下, AHA 可使 $D(\text{Ru})$ 降至预处理前的 1/3。
- (3) 模拟 2D 槽串级实验的 $\text{DF}(\text{Ru})$ 为 1.82×10^3 , 较不采用 AHA 进行料液预处理时提高近 6 倍。

参考文献:

[1] 蒋云清. 乏燃料后处理'98[M]. 北京:核科学技术情报研究所,2000.

[2] Huang Hao-xin, Zhu Guo-hui, Hou Shu-bin. Retention of Ruthenium-Nitrosyl Complexes in 30% TBP-Kerosene-Laurohydroxamic[J]. Radiochimica Acta, 1989, 46: 159-162.

[3] Fletcher J M, Jenkins I L, Lever F M, et al. Nitrate and Nitro Complexes of Nitrosylruthenium[J]. J Inorg Nucl Chem, 1955, 1: 378-401.

[4] Scargill D, Streeton R J W, Lyon C E. Methods of

Decreasing the Extraction by Processing Solvents of Nitrosylruthenium Nitrate Complexes From Nitric Acid Solutions; AERE-R-4786[R]. Harwell, Berkshire. Chemistry Division, Atomic Energy Research Establishment, 1965.

[5] Kubota, Kanya, Yamana, et al. Method for Improving Ruthenium Decontamination Efficiency in Nitric Acid Evaporation Treatment; United States Patent 4526658 [P]. 1985-07-02.

[6] 魏后慧,侯淑彬,朱国辉,等. 铀线二循环料液预处理实验室研究[G]//核燃料后处理'77 会议资料选编. 北京:原子能出版社,1978: 119-124.

[7] 胡震山. 亚硝酸铀的状态变化及其某些萃取行为[J]. 原子能科学技术,1981, (5): 605-609.

[8] 黄浩新,朱国辉. 抗坏血酸预处理改善铀的去污[J]. 原子能科学技术,1993, 27(1): 48-51.

[9] 黄浩新,齐占顺,朱国辉. 四价铀预处理改善铀的去污[J]. 核化学与放射化学,1993, 15(3): 174-178.

[10] 中国原子能科学研究院. 辐照核燃料中铀的去污方法. 中国,90105945. 5[P]. 1990.

[11] 黄浩新,朱国辉,侯淑彬,等. 以低碳羟肟酸络合剂改善铀的去污[J]. 原子能科学技术,1992, 26(6): 46-53.

[12] 郑卫芳,章泽甫,林漳基,等. 乙羟肟酸用于 Purex 流程中 Np/U 的分离[J]. 核科学与工程,2001, 21(4): 369-374.

[13] 郑卫芳,常志远. 乙羟肟酸的合成及其与 $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物稳定常数的测定[J]. 核化学与放射化学,2001, 23(1): 1-6.

[14] 梁俊福,宋崇立,潘翠玲,等. 高放泥浆研究 I. 模拟高放泥浆的配制及性能研究[J]. 核化学与放射化学,2000, 22(1): 37-44.

[15] 魏后慧,侯淑彬. 亚硝酸铀硝酸基络合物和亚硝酸铀亚硝酸基络合物的制备和鉴定[J]. 原子能科学技术,1978, 16(2): 152-156.