

硝酸羟胺用于钚纯化循环的工艺条件优化

张 虎, 叶国安, 周贤明, 李 丽

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用可控温的单级萃取装置, 对羟胺还原反萃取钚的工艺条件进行了优化。实验表明, 硝酸肼能够将少量 Pu(IV) 还原反萃取到水相, 但是当硝酸肼浓度较高时, 硝酸肼则表现出盐析效应, 抑制钚的还原反萃取; 对于钚还原反萃取工艺来说, 当保持进料中羟胺与钚的摩尔数之比为定值时 (在 50 °C 时 $n(\text{HAN})/n(\text{Pu}) = 2 \sim 3$ 较为适宜), 增大还原剂流量能够提高钚的收率, 但同时会降低钚的浓缩倍数; 温度升高时, 硝酸氧化 Pu(III) 的反应速率加快, 使得钚在有机相中的浓度有所升高; 当溶液中离子强度较高时, 在盐析效应的作用下, Pu(III) 的分配比随离子强度的提高而升高, 导致钚在有机相中的浓度上升。

关键词: 硝酸羟胺; 钚; 还原反萃取; Purex

中图分类号: TL241.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)05-0279-05

doi: 10.7538/hhx.2013.35.05.0279

Process Optimization of Plutonium Purification Cycle Based on Hydroxylamine Nitrate

ZHANG Hu, YE Guo-an, ZHOU Xian-ming, LI Li

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

Abstract: The process of Pu reductive stripping by hydroxylamine nitrate in plutonium purification cycle was optimized by the single extraction experiments. Hydrazine nitrate can reduce a small quantity of Pu(IV) and strip it from 30% TBP-kerosene into an aqueous phase, but can suppress the plutonium reductive stripping with increasing hydrazine nitrate concentration, where hydrazine nitrate plays a role as a salting-out agent. For the Pu purification cycle, the Pu recovery can be improved by enhancing the reductant flow when keep the HAN/Pu molar ratios invariable. 2-3 is feasible for the HAN/Pu molar ratios when the temperature is 50 °C. Pu concentration in organic phase increases with raising the reaction temperature because reaction rate of HNO_3 with Pu(III) is accelerated, and also increases with increasing ionic strength because the distribution coefficient of Pu(III) is amplified due to the salting-out effect.

Key words: hydroxylamine nitrate; plutonium; reductive stripping; Purex

目前在动力堆乏燃料后处理厂中,通常采用硝酸羟胺(HAN)和硝酸肼(N_2H_5^+)作为还原剂和支持还原剂,用于铈纯化循环中铈的还原反萃取和浓缩净化^[1-4]。但是,由于硝酸羟胺与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应动力学速率较慢,需要同时控制硝酸羟胺浓度、酸度、温度、流比等多个工艺参数,才能达到铈产品要求的收率和净化指标。通常情况下,升高温度、降低酸度、提高羟胺浓度等条件有利于铈的还原反萃取。但是,温度过高(大于 $50\text{ }^\circ\text{C}$)会加速萃取剂 TBP 的降解;酸度过低会降低铈中除铀的净化系数;羟胺浓度过高会产生盐析效应,降低铈产品的收率;过量使用硝酸羟胺最终还会增大放射性废液中硝酸根的含量,增加废液处理的难度。因此,需要通过优化工艺条件,使铈纯化循环的各项工艺参数处于适宜的范围内。本工作采用单级反萃取实验,考察不同工艺参数对硝酸羟胺还原反萃取铈的影响,提出合理的优化措施。

1 实验

1.1 试剂和仪器

硝酸羟胺、硝酸肼、浓硝酸、 NaNO_3 、磷酸三丁酯(TBP),分析纯,北京试剂公司产品;硝酸铈储备液: $10.6\text{ g/L Pu}(\text{IV})$ - 1.16 mol/L HNO_3 ;含铈有机相溶液:取 20 mL 硝酸铈储备液,用 5 mL 30% TBP-煤油萃取 2 min ,离心分相后分析有机相中铈质量浓度为 16.1 g/L ,硝酸浓度为 0.19 mol/L ,然后按照计算量准确移取一定体积有机相加入 10 mL 容量瓶,用含 0.19 mol/L 硝酸的 30% TBP-煤油溶液定容。

可控温(恒温水浴)单级萃取装置,自制;LS-6000L 型液体闪烁谱仪,美国 Bechman 公司。

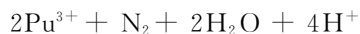
1.2 实验装置及方法

采用可控温(恒温水浴)的单级萃取装置;在设定温度下,将水相溶液和有机相溶液分别置于恒温水浴槽中预热 30 min ,然后各取一定体积加入单级萃取装置的样品池中,开启搅拌装置并计时,间隔一定时间取样,采用 α 液闪法测量有机相中铈浓度。

2 结果与讨论

2.1 硝酸初始浓度的影响

当 $c(\text{Pu}^{4+})/c(\text{HAN}) < 1$ 时(HAN 过量),羟胺与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的化学反应式^[5-6]为:

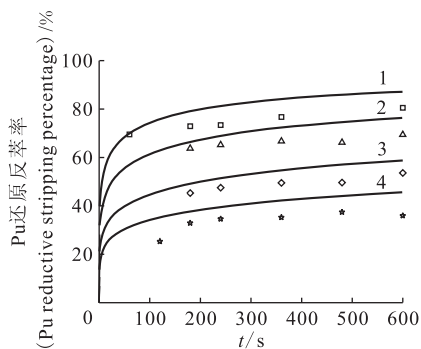


反应动力学速率方程式可表示为:

$$-\frac{dc(\text{Pu}^{4+})}{dt} = k_1 \frac{c^2(\text{Pu}^{4+})c^2(\text{NH}_3\text{OH}^+)}{c^2(\text{Pu}^{3+})c^4(\text{H}^+)(K_d + c(\text{NO}_3^-))^2} \quad (1)$$

$30\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $k_1 = (0.029 \pm 0.008)\text{ mol}^5 \cdot \text{L}^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_d = (0.33 \pm 0.15)\text{ mol/L}$, $E_a = 130.2\text{ kJ/mol}$ 。由式(1)可知,硝酸浓度降低有利于加快羟胺还原 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的反应速率。

在单级反萃取实验中,保持有机相中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 HNO_3 的初始浓度分别为 0.86 g/L 和 0.19 mol/L ,水相中硝酸羟胺和硝酸肼的初始浓度分别为 0.10 mol/L 和 0.20 mol/L ,在相比(O/A)为 $4:1$ 、温度为 $28\text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌浆转速为 $(1800 \pm 20)\text{ r/min}$ 的条件下,改变水相 HNO_3 初始浓度分别为 0.20 、 0.50 、 1.00 、 1.56 mol/L ,考察硝酸初始浓度的变化对羟胺还原反萃取铈的影响,结果示于图 1。图 1 表明,硝酸初始浓度对羟胺还原反萃取 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的影响十分明显,当水相硝酸初始浓度为 0.20 mol/L 时,反萃 10 min 后铈的反萃率可达到 80% ,而当硝酸初始浓度为 1.56 mol/L 时,反萃 10 min 后的反萃率仅为 35% 。



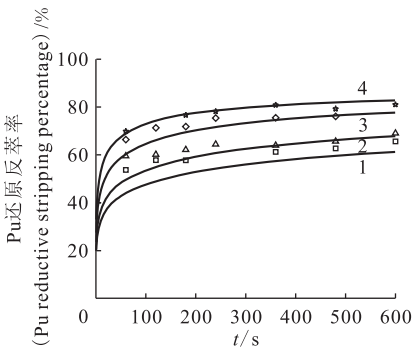
$c_{a,0}(\text{HAN}) = 0.10\text{ mol/L}$, $c_{a,0}(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 0.20\text{ mol/L}$,
 $c_{\text{org},0}(\text{HNO}_3) = 0.19\text{ mol/L}$, $\rho_{\text{org},0}(\text{Pu}(\text{IV})) = 0.86\text{ g/L}$,
 $(1800 \pm 20)\text{ r/min}$, 相比(Phase ratio, O/A) $4:1$, $28\text{ }^\circ\text{C}$
 $c_{a,0}(\text{HNO}_3), \text{mol/L}$: 1— 0.20 ,
 2— 0.50 , 3— 1.00 , 4— 1.56

图 1 硝酸初始浓度对铈还原反萃率的影响
 Fig. 1 Influence of acidity
 on Pu reductive stripping percentage

2.2 硝酸羟胺初始浓度的影响

保持有机相中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 HNO_3 的初始浓度分别为 1.02 g/L 和 0.19 mol/L ,水相中 HNO_3 和 N_2H_5^+ 的初始浓度均为 0.20 mol/L ,在相比

(O/A)为 4 : 1、温度为 28 ℃ 的条件下,改变水相 HAN 初始浓度分别为 0.035、0.050、0.100、0.200 mol/L,考察羟胺初始浓度的变化对反萃取 Pu(IV)的影响,结果示于图 2。图 2 表明,随着羟胺初始浓度的增加,即 $n(\text{HAN})/n(\text{Pu})$ 的摩尔比增大,钪的还原反萃率增大。当 $n(\text{HAN})/n(\text{Pu})=2.1$ 时(曲线 1),反萃取 10 min 后钪的反萃率约为 66%,当 $n(\text{HAN})/n(\text{Pu})=12$ 时(曲线 4),反萃取 10 min 后钪的反萃率提高到 80%。



$c_{a,0}(\text{HNO}_3)=0.20\text{ mol/L}$, $c_{a,0}(\text{N}_2\text{H}_5^+)=0.20\text{ mol/L}$,
 $c_{\text{org},0}(\text{HNO}_3)=0.19\text{ mol/L}$, $\rho_{\text{org},0}(\text{Pu(IV)})=1.02\text{ g/L}$,
(1 800±20) r/min, 相比(Phase ratio, O/A)4 : 1, 28 ℃
 $c_{a,0}(\text{HAN}),\text{mol/L}$: 1——0.035,
2——0.050, 3——0.100, 4——0.200

图 2 羟胺初始浓度对钪还原反萃率的影响

Fig. 2 Influence of hydroxylamine initial concentration on Pu reductive stripping percentage

2.3 硝酸胍初始浓度和 NO₃⁻ 浓度的影响

保持有机相中 Pu(IV)和 HNO₃ 的初始浓度分

别为 1.02 g/L 和 0.19 mol/L,水相中 HNO₃ 和 HAN 的初始浓度分别为 0.20 mol/L 和 0.10 mol/L,在相比(O/A)为 4 : 1、温度为 28 ℃、转速为(1 800±20) r/min 的条件下,改变水相硝酸胍的初始浓度分别为 0.10、0.20、0.30、0.50 mol/L,考察硝酸胍初始浓度的变化对钪反萃取的影响,结果列于表 1 (左侧)。随着水相中硝酸胍初始浓度由 0.10 mol/L 升高到 0.50 mol/L,反萃 10.0 min 后钪的还原反萃率由 75.7% 逐渐降低到 69.8%,说明在硝酸胍过量时,硝酸胍的影响主要表现为盐析效应。

保持有机相中 Pu(IV)和 HNO₃ 的初始浓度分别为 1.02 g/L 和 0.19 mol/L,水相中 HNO₃、硝酸羟胺和硝酸胍的初始浓度分别为 0.20、0.10、0.20 mol/L,在相比(O/A)为 4 : 1、温度为 28 ℃、转速为(1 800±20) r/min 的条件下,改变水相 NaNO₃ 的初始浓度分别为 0.30、0.50、1.00 mol/L,考察 NO₃⁻ 浓度的变化对钪反萃取的影响,结果列于表 1(右侧)。当水相中 NaNO₃ 的浓度由 0.30 mol/L 升高到 1.00 mol/L,反萃取 10.0 min 后钪的还原反萃率由 61.8% 下降到 36.7%,表明由于盐析效应的存在,增大 NO₃⁻ 离子浓度降低了钪的反萃率。

当水相中离子强度相同时,对比表 1 中上角标注为 b 和 c 的两组数据:当水相硝酸初始浓度为 0.20 mol/L、硝酸羟胺初始浓度为 0.10 mol/L、硝酸胍初始浓度为 0.50 mol/L 时(此时水相中硝酸根离子的总浓度为 0.80 mol/L),反萃取 10.0 min 后钪的反萃率为 69.8%;当水相硝酸初始浓度为 0.20 mol/L、硝酸羟胺初始浓度为 0.10 mol/L、硝酸胍初始浓度为 0.20 mol/L、NaNO₃ 初始浓

表 1 钪的还原反萃率与反萃取时间的关系
Table 1 Time vs. Pu reductive stripping percentage

t/min	钪的还原反萃取率(Pu reductive stripping percentage)/%								
	$c_{a,0}(\text{NaNO}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{a,0}(\text{N}_2\text{H}_5^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				$c_{a,0}(\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{a,0}(\text{NaNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		
		0.10	0.20	0.30	0.50		0.30	0.50	1.00
1.0	0	63.9	61.0	63.3	-	0.20	54.3 ^c	46.5	-
2.0		65.8	62.4	66.4	62.4 ^b		-	-	36.6
3.0		67.2	-	-	61.7 ^b		56.7 ^c	51.2	37.6
4.0		70.1	67.4	69.8	63.8 ^b		58.4 ^c	55.0	-
6.0		-	70.5	-	66.0 ^b		58.9 ^c	59.1	38.9
8.0		74.1	-	71.2	69.5 ^b		62.6 ^c	56.7	-
10.0		75.7	74.6	73.0	69.8 ^b		61.8 ^c	58.7	36.7

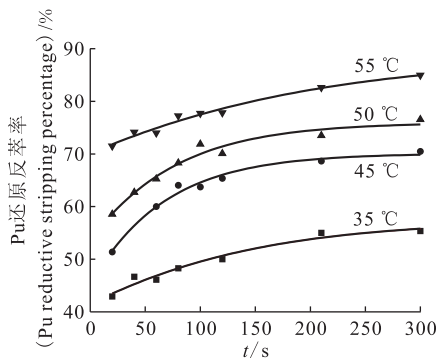
注(Notes): $c_{a,0}(\text{HNO}_3)=0.20\text{ mol/L}$, $c_{a,0}(\text{HAN})=0.10\text{ mol/L}$, $c_{\text{org},0}(\text{HNO}_3)=0.19\text{ mol/L}$, $\rho_{\text{org},0}(\text{Pu(IV)})=1.02\text{ g/L}$, (1 800±20) r/min, 相比(Phase ratio, O/A)4 : 1, 28 ℃

度为 0.30 mol/L 时(此时水相中硝酸根离子的总浓度同样为 0.80 mol/L),反萃取 10.0 min 后铈的反萃取率为 61.8%。在水相离子强度相同的条件下,提高胂浓度有利于铈的还原反萃取,说明尽管胂还原 Pu(IV)的反应速率很慢,但是依然能够将少量有机相中的 Pu(IV)还原反萃取到水相。

综上所述,硝酸胂在羟胺还原反萃取 Pu(IV)的过程中,除了起到“清扫”亚硝酸的作用以外,还能够将少量 Pu(IV)还原反萃取到水相,但是另一方面,当硝酸胂浓度较高时,则表现出盐析效应,抑制铈的还原反萃取。

2.4 温度的影响

在常温下,羟胺还原 Pu(III)的反应速率相对较慢。为了加快反应速率、提高铈的反萃取率,Purex 流程中铈纯化循环反萃取工艺的的运行温度通常控制在 50℃。图 3 表明温度对羟胺还原反萃取铈的影响明显,在相比(O/A)为 4:1 的条件下,当温度由 35℃升高到 55℃时,铈的反萃取率由 55%提高到 85%。虽然升高温度有利于提高铈的反萃取率,但是温度过高会加快 TBP 的分解,不利于溶剂的稳定,因此,铈还原反萃取段的温度控制在 45~50℃是较为适宜的。



$c_{a,0}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$, $c_{a,0}(\text{N}_2\text{H}_5^+)=0.10 \text{ mol/L}$,
 $c_{a,0}(\text{HAN})=0.20 \text{ mol/L}$, $c_{\text{org},0}(\text{HNO}_3)=0.19 \text{ mol/L}$,
 $\rho_{\text{org},0}(\text{Pu(IV)})=3.0 \text{ g/L}$, $(1800 \pm 20) \text{ r/min}$,
 相比(Phase ratio, O/A) 4:1

图 3 温度对铈还原反萃取率的影响

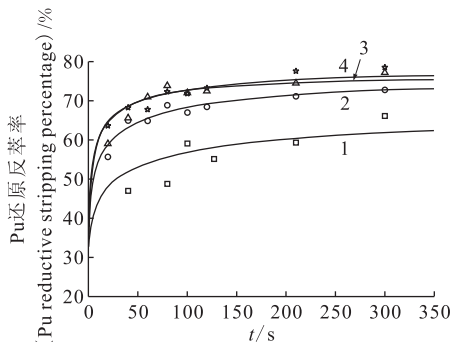
Fig. 3 Influence of temperature

on Pu reductive stripping percentage

2.5 50℃时羟胺还原反萃取铈的行为

铈还原反萃取工艺的操作温度通常控制在 50℃左右,在实际工艺中,铈的进料浓度通常在几克/升到十几克/升的范围内,因此,考察这个参数范围内羟胺还原反萃取铈的行为十分必要。

图 4 为有机相中 Pu(IV)初始质量浓度为 6.0 g/L、温度为 50℃时,水相 HAN 初始浓度对 Pu(IV)还原反萃取的影响。图 4 表明,当硝酸羟胺初始浓度达到 0.20 mol/L 后,继续增大羟胺浓度,对铈的还原反萃取率无明显提高,即当反应体系中羟胺的摩尔数(水相体积 $\times c_{a,0}(\text{HAN})$)与 Pu(IV)的摩尔数(有机相体积 $\times \rho_{\text{org},0}(\text{Pu(IV)}) \times (239 \text{ g Pu/mol})^{-1}$)之比大于 2 时,提高羟胺浓度对提高铈的反萃取效果十分有限。原因是当水相中铈浓度较高时,随着硝酸羟胺浓度的增加,溶液中的离子强度升高,盐析效应逐渐明显,抵消了由于羟胺浓度增加提高的那部分还原反萃取率。



$c_{a,0}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$, $c_{a,0}(\text{N}_2\text{H}_5^+)=0.20 \text{ mol/L}$,
 $c_{\text{org},0}(\text{HNO}_3)=0.19 \text{ mol/L}$, $\rho_{\text{org},0}(\text{Pu(IV)})=6.0 \text{ g/L}$,
 $(1800 \pm 20) \text{ r/min}$, 相比(Phase ratio, O/A) 4:1, 50℃
 $c_{a,0}(\text{HAN}), \text{mol/L}$: 1——0.10,
 2——0.20, 3——0.40, 4——0.60

图 4 羟胺初始浓度对铈还原反萃取率的影响

Fig. 4 Influence of HAN initial concentration
on Pu reductive stripping percentage

在初始水相中铈以 Pu(III)的形态存在,初始有机相为含 0.19 mol/L HNO_3 的 30% TBP-煤油的条件下进行单级萃取实验,实验结果列于表 2。表 2 表明,在 50℃时硝酸氧化 Pu(III)的反应速率加快,且硝酸浓度的升高有利于 Pu(III)的氧化,反应生成的 Pu(IV)被不断萃取到有机相,使得有机相中的铈含量随硝酸浓度增大而有所升高。实验结果也表明,当水相溶液中铈主要以 Pu(III)存在时,在盐析效应的作用下, Pu(III)的分配比随离子强度的提高而升高,导致铈在有机相中的含量上升。

图 5 为保持反应体系中羟胺的摩尔数与 Pu(IV)的摩尔数之比为定值(水相体积 $\times c_{a,0}(\text{HAN}) / (\text{有机相体积} \times \rho_{\text{org},0}(\text{Pu(IV)}) \times (239 \text{ g Pu/mol})^{-1}) =$

表 2 还原反萃取过程中 Pu(Ⅲ)的氧化和钚的萃取
Table 2 Oxidation of Pu(Ⅲ) and extraction of Pu during the reductive stripping

$c_{a,0}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				$\rho_{a,0}(\text{Pu(Ⅲ)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{org},0}(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{org},0}(\text{Pu})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	混合 10 min 后 (Mixed 10 min) $\rho_{\text{org}}(\text{Pu})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
HNO ₃	NaNO ₃	HAN	N ₂ H ₄				
0.20	0	0.10	0.20	1.98	0.19	0	0.063
0.50	0	0.10	0.20	1.98	0.19	0	0.078
0.80	0	0.10	0.20	1.98	0.19	0	0.085
0.20	0.30	0.10	0.20	1.98	0.19	0	0.078
0.20	0.60	0.10	0.20	1.98	0.19	0	0.100

注(Notes): 相比(Phase ratio) 4 : 1, 50 ℃, (1 800±20) r/min

$n(\text{HAN})/n(\text{Pu(Ⅳ)})=2$ 的条件下,改变相比时钚的反萃率的变化。 $n(\text{HAN})/n(\text{Pu(Ⅳ)})$ 的值可以反映出羟胺还原 Pu(Ⅳ)的反应推动力。图 5 表明,在 $n(\text{HAN})/n(\text{Pu(Ⅳ)})$ 为定值的条件下,减小相比能够较明显的提高钚的反萃率。对于钚还原反萃取工艺来说,当保持进料中羟胺与钚的摩尔比固定时,增大还原剂流量能够提高钚的收率,但同时会降低钚的浓缩倍数。

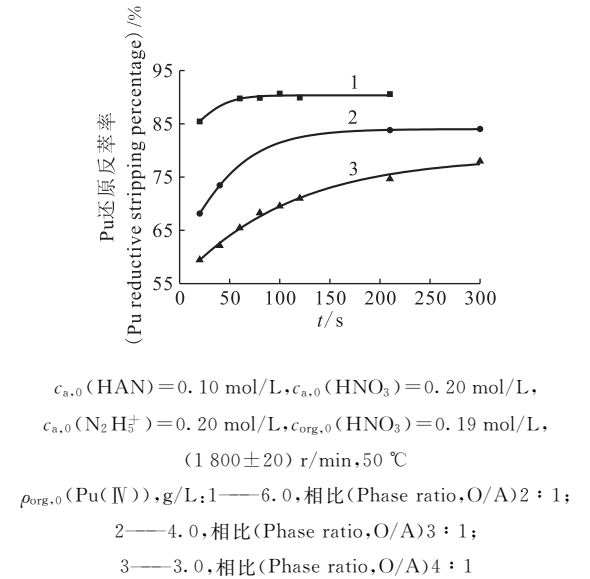


图 5 相比的影响

Fig. 5 Influence of phase ratio
on Pu reductive stripping percentage

3 结 论

通过硝酸羟胺还原反萃取钚的单级实验表明,降低硝酸初始浓度有利于提高钚的还原反萃率;

硝酸胍在羟胺还原反萃取 Pu(Ⅳ)的过程中,除了起到“清扫”亚硝酸的作用以外,还能够将少量 Pu(Ⅳ)还原反萃取到水相,但是当硝酸胍浓度较高时,硝酸胍则表现出盐析效应,抑制钚的还原反萃取;在 50 ℃时, $n(\text{HAN})/n(\text{Pu})=2\sim3$ 较为适宜;对于钚还原反萃取工艺来说,当保持进料中羟胺与钚的摩尔比固定时,增大还原剂流量能够提高钚的收率,但同时会降低钚的浓缩倍数;温度升高时,硝酸氧化 Pu(Ⅲ)的反应速率加快,使得钚在有机相中的含量有所升高。当溶液中离子强度较高时,在盐析效应的作用下, Pu(Ⅲ)的分配比随离子强度的提高而升高,导致钚在有机相中的含量上升。

参考文献:

[1] 姜圣阶,任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京:原子能出版社,1995:99-102.
[2] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社, 2006:148-155.
[3] 于恩江,黄怀安,周兴权,等. 硝酸羟胺在动力堆乏燃料后处理流程钚线第三循环中的应用[J]. 原子能科学技术,1993,27:451-457.
[4] Takahiro I, Nobuharu S, Makoto I, et al. Active Test of Purification Facility at Rokkasho Reprocessing Plant[C] // Proceedings of Global 2009, Paris, France, Paper 9214: 206-213.
[5] Barney G S. A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium With Hydroxylamine [J]. J Inorg Nucl Chem, 1976, 38: 1 677-1 681.
[6] Yarbrow S L, Schreiber S B. Reducing Pu(Ⅳ) to Pu(Ⅲ) With Hydroxylamine in Nitric Acid Solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1998, 235 (1-2): 21-24.