

后处理中锕系元素和贵金属元素光化学调价方法

李富海¹, 丁作铭¹, 林铭章^{1,2,*}, 何 辉³, 叶国安³

1. 中国科学技术大学 核科学技术学院, 安徽 合肥 230027;

2. 中国科学院 核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031;

3. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: PUREX 流程是目前世界上唯一实现工业化应用的后处理流程, 该流程的关键技术之一在于调控 Pu、Np、Tc 等元素的价态。传统上 PUREX 流程采用化学法调节元素价态, 但化学调价有时会遇到困难, 比如在硝酸体系下用化学试剂将 Np 调节至单一价态十分困难。和化学法相比, 光化学调价具有方法简单、二次废物体积小、方便远程控制、对材料耐辐照要求不高等优点。将光化学调价和溶剂萃取结合很有潜力实现金属元素的高效分离, 只依靠光化学方法将金属离子还原至单质状态也可以实现金属元素的分离和回收。此外, 紫外光的照射还能在室温下显著促进 UO_2 在硝酸溶液中的溶解。

关键词: 光化学; 调价; 分离; UO_2 溶解

中图分类号: O644.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)02-0065-14

doi: 10.7538/hhx.2016.38.02.0065

Photochemical Adjustment Valence of Actinides and Precious Metal Elements in Reprocessing Process

LI Fu-hai¹, DING Zuo-ming¹, LIN Ming-zhang^{1,2,*}, HE Hui³, YE Guo-an³

1. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China;

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

Abstract: The PUREX process is the only reprocessing process applied on an industrial scale in the world. One of the key technologies of this process is to adjust the valence of plutonium (Pu), neptunium (Np) and technetium (Tc). Traditionally the valence of these elements should be adjusted by chemical methods. Chemical methods, however, might meet difficulties such as the valence adjustment of Np in nitric acid solution. Compared with the chemical methods, photochemical methods offer the remarkable advantages such as simpler steps, less secondary wastes, easier remote control techniques and low requirements for radioactive resistance of materials, etc. The combination of photochemical methods and solvent extraction offers a potential for the separation of metal elements, and it is also possible to separate

收稿日期: 2015-01-09; **修订日期:** 2015-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21377122)

作者简介: 李富海(1991—), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生, 核科学与技术专业

* **通信联系人:** 林铭章(1965—), 男, 福建泉州人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事辐射化学与放射化学研究, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

and recover metal elements by using photochemical methods to reduce metal ions to atoms. In addition, exposure of UO_2 under UV light can significantly promote the dissolution rate of UO_2 at room temperature in nitric acid solution.

Key words: photochemistry; valence adjustment; separation; dissolution of UO_2

核能作为我国能源规划中用来替代煤、石油和天然气等化石燃料的主要能源形式,具有清洁、高效和经济等优点,在实现碳减排目标、环境保护和可持续发展方面有不可替代的作用^[1]。然而核能的高速发展必然产生大量的乏燃料,乏燃料中含有大量 U、Pu 和次锕系元素(MA: Np、Am、Cm)以及大量的裂变产物(FP),这些乏燃料能否得到安全妥善的处理关系着核电能否健康、持续的发展下去。为实现核能的可持续发展战略,我国采取英、法、日、俄等国坚持的闭式燃料循环,即对乏燃料进行后处理,回收铀、钚,并通过再循环加以充分利用,以提高铀、钚的利用率,减少放射性废物的毒性和体积^[2]。

目前世界上大多数的后处理厂采用的是以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂的 PUREX 循环流程。PUREX 流程自 1954 年首次在美国的 Savannah River 后处理厂工业化以来沿用至今,现已经成为唯一大规模工业化的后处理流程。该流程的基本原理是利用不同价态铀、钚和裂变产物在 TBP 中分配比的差异,将铀、钚从乏燃料中分离回收,加以循环利用,以提高铀、钚的利用率。因此 Np、Pu 等元素价态的调节至关重要,将直接决定铀、钚和裂变产物的分离效率。

传统上 PUREX 流程中采用化学法调节元素价态,如以氨基磺酸亚铁作为将 Pu(IV) 还原为 Pu(III) 的还原剂^[3]。然而化学调价有时会遇到困难,比如在硝酸体系下用化学试剂将 Np 调节至单一价态十分困难,这导致用 TBP 萃取分离铀钚时,Np 分布于有机相和水相,分配比较低^[4-6],这就需要寻求其他方法实现铀与钚、钚的分离。大量研究表明,激光或紫外光诱导的光化学方法可以有效的调节 Np 的价态^[5-7]。化学调价的另一个缺点是调价的选择性比较差,和化学法相比,通过控制反应参数光化学方法很有希望实现调价的选择性^[4]。同时,光化学法还有方法简单的优点,往往只需添加还原剂或氧化剂。光化学法还可以有效地减少二次废物的体积,因为光子代替化学试剂参与了反应,不会增加溶液中盐的含量^[7-8]。另外,光源可以布置在远离反应液的地方,因而方便

远程控制,对材料耐辐照要求不高^[5]。

实际上,早在 1958 年就有文献^[9]报道了在高氯酸体系下 Np(VI) 被光还原至 Np(V) ;1965 年印度研究人员发现当以含噻吩甲酰三氟丙酮的苯溶液从酸性溶液萃取 Pu(VI) 时, Pu(VI) 被还原成了 Pu(IV) ,而在黑暗条件下没有观察到类似现象^[10],这说明发生的是光反应。1969 年研究人员发现,在紫外光照射下,硝酸体系中的 Pu(III) 和 Pu(V) 都被氧化成了 Pu(VI) ^[11]。到了 20 世纪 70 年代,随着激光技术的发展,光化学调价在后处理中的应用引起了研究者极大的兴趣。研究的热点集中在铀、钚、镎这三种元素,有些关注的是核燃料的光化学行为^[11-15],有些关注的是 Np 的调价^[5, 16-17],还有些致力于发展能应用于后处理的光化学方法和技术^[18-20]。然而这些研究仅仅描述了不同价态的这些元素的光化学行为,并未涉及光反应的机理。

在过去的 20 多年间,研究人员将更多的精力投入到对反应机理的探究上,如对铀酰离子(UO_2^{2+})光解反应的研究^[21-24],对 Np 的研究^[4-5, 7, 25],对 Pu 的研究^[25-28]。这些研究积累了大量实验数据,并取得了重要的研究成果,然而在不同条件下发生的光反应不同,其机理也不同。可能发生的光反应有以下三种:

1) 光子作用于溶液中的阴离子或溶剂分子使之激发或电离,溶液中会同时产生氧化性自由基和还原性自由基,如果溶液中存在适当的自由基清除剂,以清除氧化性自由基或还原性自由基,剩余的还原性自由基或氧化性自由基就能使金属元素价态降低或升高^[29]。

2) 溶液中的金属离子在紫外区域具有电荷转移(charge transfer, CT)吸收带,在光子的作用下产生激发,使电子从阴离子或溶剂分子转移到金属离子上,从而将金属元素还原至低价态^[30-33]。

3) 在溶液中添加诸如 TiO_2 的光催化材料,利用光照射从材料释放出来的电子还原金属离子^[34]。

将光化学调价和溶剂萃取结合显然很有希望实现金属元素的高效分离和回收,另外一种实现金属元素分离回收的方法是将金属元素还原至单

质状态,然后通过离心或过滤将其回收。若更进一步,通过控制反应条件实现先后将几种金属元素各自还原成单质,就能只靠光化学方法实现金属元素的分离和回收。此外,有研究表明,紫外光的照射还能在室温下显著促进 UO_2 在硝酸溶液中的溶解,并且在一定范围内, UO_2 的量越大,其溶解速率越快。Sasaki 等^[4]认为,被低于 350 nm 的紫外光激发处于激发态的硝酸根离子 ($\ast \text{NO}_3^-$) 起到了关键的作用。

该文将从光化学调价、光还原和分离以及紫外光照射促进 UO_2 溶解三个方面,介绍后处理中铀系元素和铂族元素金属的光化学调价研究进展,并简单阐述发生的光反应的机理。

1 光化学调价

1.1 铀元素的光化学调价

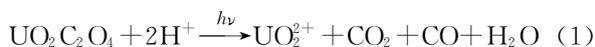
铀元素作为裂变堆的燃料,是人们关注的核心元素之一。后处理中铀的价态是 U(VI) ,在硝酸溶液中以铀酰离子(UO_2^{2+})的形式存在^[22]。一方面,铀酰离子形成的很多化合物有很高的光敏性^[35];另一方面,激发态的铀酰离子 ($\ast \text{UO}_2^{2+}$) 在退激发时会发射波长在 460~600 nm 的光子^[23],这为研究有 $\ast \text{UO}_2^{2+}$ 参与的反应过程额外提供了一种方便有效的检测手段^[36]。因此 UO_2^{2+} 的光化学行为,一直是研究的热点。

UO_2^{2+} 呈严格的线性构型 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ ^[37],U 和 O 元素都有很强的配位能力,在溶液中能和很多配体形成配合物。 UO_2^{2+} 的氧化还原电位不高 ($\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{UO}_2^+; E^0 = +0.05 \text{ eV}$)^[38],因而氧化能力不强,但 $\ast \text{UO}_2^{2+}$ 的氧化还原电位较高 ($E^0 = +2.6 \text{ eV}$),具有很强的氧化能力,并且有足够长的寿命 ($\tau = 6 \mu\text{s}$)^[39]。这允许其与各种配体发生诸如夺氢或电子转移反应,从而被猝灭,而且往往反应效率很高。这些配体也被称为猝灭剂,比如草酸做猝灭剂时,反应的量子产额高达 0.6^[40]。在所有的光解反应中,猝灭剂都会被光解。

1) 草酸做猝灭剂

草酸铀酰体系曾经是通用的化学光度计,一般通过测量分解的草酸量,也可以通过测量体系释放出的 CO 量,来确定体系吸收的光子量^[41]。Heidt 等^[42]发现,草酸铀酰发生光解时一般不伴随 U(VI) 的还原,只有草酸被分解,如反应(1)、(2)所示。当然也有可能伴随 U(VI) 的还原,只是概率很低,如反应(3)所示。反应(1)和(2)发生的

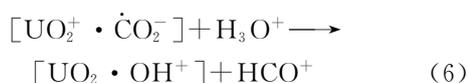
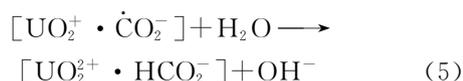
相对概率比 ($P_1 : P_2$) 与体系的 pH 值直接相关^[42],在 pH 值为 0~7 时,相对概率比随 pH 值升高而降低,CO 的产额也逐步降低。而 CO_2 的产额与 pH 值无关,当 pH 值从 2 增加到 6 时, U(IV) 的产额 ($\phi(\text{U(IV)})$) 缓慢升高,但始终很低,仅从 0.002 3 升高到 0.006 3, $\phi(\text{U(IV)})$ 还与 U(IV) 自身的浓度有关^[42-43]。



在紫外光激发下, U(VI) 还可以通过电子转移反应(charge transfer to metal, CTTM)从 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 得到一个电子,从而被还原为 U(V) ,同时 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 分解生成 CO_2 和 $\cdot\text{CO}_2^-$,如反应(4)所示。



然而 U(V) 并非经歧化反应生成 U(IV) 和 U(VI) ,而是直接转化成 U(VI) 。在高 pH 条件下, U(V) 通过逆向电子转移反应失去一个电子被氧化为 U(VI) ,同时有甲酸根离子生成(反应(5))。而在低 pH 条件下, HCO_2^- 被 CO 取代(反应(6))。

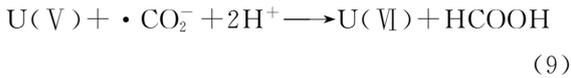
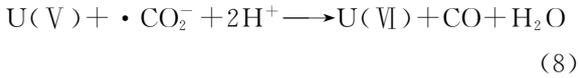


根据 Heidt 等^[42]的研究结果,在草酸铀酰的体系下将 U(VI) 光还原至 U(IV) 效率极低。然而 Mc Cleskey 等^[22]的研究结果却表明,在合适的条件下可以通过光解反应把 U(VI) 有效地还原成 U(IV) ,并最终 UO_2 的形式沉淀下来。实验中以硝酸铀酰作为 UO_2^{2+} 供体,为了消除 NO_3^- 的不利影响,所有实验加装滤光片截断 $\lambda < 320 \text{ nm}$ 的光。因为 NO_3^- 吸收 300 nm 左右的紫外光分解产生强氧化性的氮氧化物 (NO_x),会抑制 U(IV) 的生成。pH=7, UO_2 的转化率达到 96%。同样的条件,将 pH 调节为 2.5,却几乎没有 U(IV) 生成,这说明溶液 pH 值的影响至关重要。Mc Cleskey 等^[22]也认为 UO_2^{2+} 被光激发后通过电子转移反应生成了一种不稳定的 U(V) 中间产物,然而他们认为这一中间产物可以通过第二次电子转移反应生成 U(IV) ,如反应(7)所示。



当然, U(V) 也可以被 $\cdot\text{CO}_2^-$ 氧化重新生成

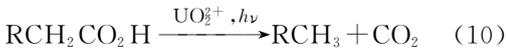
U(VI), 并同时生成 CO 和 H₂O 或者 HCOOH (反应(8)、(9))。



虽然很多文献^[40,42,44]指出反应(9)会发生,但至今还没有从反应中分离出 HCOOH^[44],有研究者认为这是由于 HCOOH 很快被 *UO₂⁺ 分解的缘故^[45]。但是在过量草酸盐存在的情况下,*UO₂⁺ 的寿命小于 20 ns,与 HCOOH 发生反应的几率大大降低,此时仍未能检测到 HCOOH 的生成不免令人困惑。但是 CO 在很多研究中都曾被观测到,因而 Mc Cleskey 认为,在 U(V) 重新生成 U(VI) 的过程中起主导作用的是反应(8)。之所以造成前文所述 Heidt 和 Mc Cleskey 研究结果的差异,可能是由于实验条件并不相同,Mc Cleskey 的所有实验结果都是在通氮气除氧后得到的,而 Heidt 并未提及这点,推测实验中并未除氧。

2) 羧酸做猝灭剂

早期 Heckler 等^[46]研究了 UO₂²⁺ 和各种羧酸、二羧酸在 pH 为 0.6~1.8 及无氧条件下光解反应,认为在这一体系中发生的主要是脱羧反应,CO₂ 是唯一的气体产物:



然而,对乙酸、丙酸、异丁酸等的电子自旋共振谱(ESR)研究结果^[47]却表明,最初发生的光反应是夺氢反应,即 *UO₂⁺ 从与羧基直接相连的碳原子上夺走一个氢原子。Burrows 等^[36]认为,在浓溶液中起主导作用的是夺氢反应,而在稀溶液中是脱羧反应。Mc Cleskey 等^[22]发现,甲酸盐猝灭 *UO₂⁺ 时发生的是分子间的夺氢反应,而非分子内的电子转移反应。低 pH(1.5、2.0、3.0)条件下,经 λ > 320 nm 光照射,U(VI) 被还原为 U(IV),紫外可见吸收谱确认了 U(IV) 的生成(图 1)。

UV/Vis 光谱分析没有得出铀酰离子-甲酸钠配合物存在的证据,同位素效应,以及反应速率在 pH 值低于和高于甲酸的 pK_a(3.74) 时无明显差别这些实验事实,都说明发生的反应是分子间反应。*UO₂⁺ 从甲酸钠夺得一个氢原子后被还原,生成不稳定的 U(V) 化合物,U(V) 化合物或者发生歧化反应,或者与高活性的自由基·COOH 反应生成 U(IV) 和 CO₂,因而反应的最

终产物只有 U(IV) 和 CO₂ 并没有 CO,这与以前的研究结果一致^[45]。此实验条件下,将反应后溶液的 pH 值调节到 9,即可将 U(IV) 以 UO₂ 的形式沉淀下来,产额高达 99.992%。并且保持 UO₂²⁺ 浓度为 0.1 mol/L,把硝酸铀酰的质量从 1 g 增大到 150 g 并不会显著降低 UO₂ 的产额。Mc Cleskey 等^[22]的研究结果提供了一种新的、高效的将 UO₂²⁺ 转化为 UO₂ 的方法。

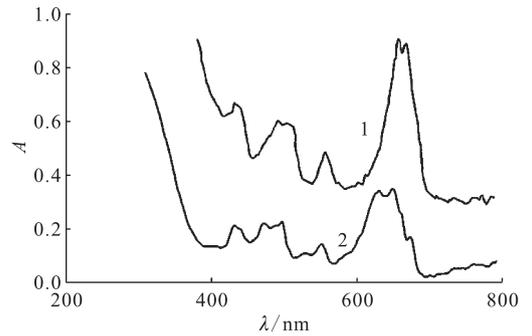


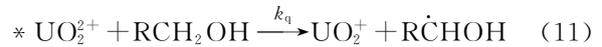
图 1 铀酰-甲酸体系光解产物(1)与 UCl₄ 水溶液(2)的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 UV/Vis spectra of U(IV) photoproduct(1) and UCl₄ dissolved in water(2)

3) 醇做猝灭剂

U(VI) 在各种醇存在的情况下可以很容易的被还原为 U(IV),文献[48-51]测量了反应的 Stern-Volmer 常数 K_{sv},发现 K_{sv} 和通过测量 φ(U(IV)) 得到的光反应的量子产额一致,并且乙醇等的绝对反应速率常数也和 *UO₂⁺ 在 590 nm 处吸光度的衰减速率一致^[52]。

*UO₂⁺ 可以通过发射荧光或物理碰撞猝灭,也可以与醇等发生化学反应猝灭,如反应(11)所示:



反应(11)实际上是 *UO₂⁺ 通过与醇的碰撞夺走了一个 α-H。一系列的实验结果都支持这一观点。

(1) 甲醇、乙醇、异丙醇和特丁醇的猝灭效果有如下关系式: 甲醇 < 乙醇 << 异丙醇 >> 特丁醇^[50]。这与 α-H 的 C—H 键的键能呈负相关,即 α-H 越容易脱去,猝灭效果越好。而特丁醇没有 α-H,因而猝灭效果远不如异丙醇。

(2) 同位素效应。同位素效应的研究结果列入表 1。由表 1 可知,当用 D 原子取代醇的 α-H

时, K_{sv} 和 $\phi(U(IV))$ 都显著减小, 这说明猝灭效果明显下降。

表 1 同位素效应的研究结果

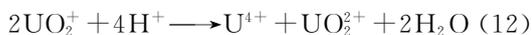
Table 1 Results of research on isotope effects

醇	K_{sv}	$K_{sv}(H)/K_{sv}(D)$	$\phi_H(U(IV))/\phi_D(U(IV))$
CH ₃ OH	5.26	2.76	
CD ₃ OH	1.90		
CH ₃ CH ₂ OH	60	2.06	2.21
CH ₃ CD ₂ OH	29		
(CH ₃) ₂ CHOH	113	2.76	1.94
(CH ₃) ₂ CDOH	41		
cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	369	2.30	
cyclo-C ₆ D ₁₁ OH	160		

(3) ESR 研究表明, 对伯醇(除了正丙醇), 观测到了 $\dot{R}CHOH$ 的 ESR 谱^[47], 这说明发生的是夺氢反应; 对仲醇, 也确认了 C—C 键裂解反应的存在, 比如异丙醇有 $\cdot CH_3$ 生成, 特丁醇有 $\cdot C_2H_5$ 生成; 而叔醇, 以 C—C 键裂解反应为主; 甲醇的结果比较有趣, Ledwith 等^[53] 在液态甲醇自旋俘获方面的研究显示, 被自旋俘获的主要自由基是 $CH_3O\cdot$ 而非 $\cdot CH_2OH$, 而其它所有醇, 被自旋俘获的主要自由基都是 $\dot{R}CHOH$, 这说明甲醇与 $*UO_2^{2+}$ 的作用是非典型的。

(4) 乙醇的最终光解产物是乙醛, 它是乙醇失掉 α -H 后生成的 $CH_3\dot{C}HOH$ 进一步被氧化的产物^[48]。因而可以认为在铀酰-醇这一体系光解时, 可能同时发生夺氢和 C—C 键裂解反应, 这是一个竞争的过程, 但对大多数醇而言, 起主导作用的是夺氢反应。

Nagaishi 等^[23-24] 发现 $*UO_2^{2+}$ 猝灭的反应速率常数 k_q 和量子产额 $\phi(U(IV))$ 按照甲醇、乙醇和异丙醇的顺序递增^[24], 继续提高醇浓度到 3 mol/L, $\phi(U(IV))$ 趋向于同一值。有氧条件下的 $\phi(U(IV))$ 大约只有无氧时的一半^[23], 说明反应是厌氧型。Nagaishi 也认为在这一体系下发生的是夺氢反应; 生成的 UO_2^+ 不稳定, 发生歧化反应生成 U(IV) 和 U(VI) (反应(12)); 反应(11)生成的自由基 $\dot{R}CHOH$ 具有还原性, 可以直接将 UO_2^{2+} 还原至 U(V) (反应(13))。



Salomone 等^[54] 也研究了异丙醇做猝灭剂时硝酸铀酰中 UO_2^{2+} 的光还原情况。pH 调节为 3, UO_2^{2+} 转化为 UO_2 的转化率高达 98%。至于反应机理, Salomone 也认为发生的是夺氢反应。然而 Salomone 发现, NO_3^- 的存在, 不但不会抑制反而还会促进 UO_2^{2+} 的光还原。这是由于 NO_3^- 和 $(CH_3)_2\cdot COH$ 反应生成了 $NO_3^{\cdot-}$, $NO_3^{\cdot-}$ 能帮助还原 UO_2^{2+} (反应(14))。这与之前的文献报道大相径庭, 因为一般认为 NO_3^- 吸收 300 nm 的光发生光解, 产生高氧化性的 NO_x , 对 UO_2^{2+} 的还原是不利的^[55]。比如 Mc Cleskey 等^[22] 在研究硝酸铀酰光解时, 为消除 NO_3^- 的不利影响, 所有实验加装滤光片截断了 $\lambda < 320$ nm 的光。同样是硝酸铀酰体系, 同样在酸性条件下, 差别仅仅在猝灭剂不同, Salomone 等^[54] 和 Mc Cleskey 等^[22] 却得到了截然不同的结果。 NO_3^- 到底在 UO_2^{2+} 的光还原中起到什么样的作用, 目前还不好定论, 还需要更多研究来进行验证。



对 UO_2^{2+} 光化学行为的研究从未停止过, 随着研究的深入, 对光反应机理的认识也越来越深刻。近年来, 研究人员还采用新方法和在新的体系下研究 UO_2^{2+} 的光还原, Tsushima^[21] 应用 DFT (density function theory) 计算方法研究了乙醇猝灭 $*UO_2^{2+}$ 的反应过程, 得到了与 Nagaishi^[23-24] 类似的结果; Kannan 等^[37] 首次证明了, 在无水乙醇溶液中 $[UO_2(OPPh_3)_4][OTf]_2$ 发生的光还原反应是通过轴向的氧原子与醇连接实现的, 而通常认为轴向的氧原子是惰性的。相信以后还会出现更多的相关研究。

1.2 钚元素的光化学调价

在水溶液中, 钚以 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 、 PuO_2^{2+} 四种氧化态离子存在, 其中最稳定的是 Pu^{4+} 。由于不同氧化态离子对之间的氧化还原电位值相差甚小, 因此这四种氧化态离子能共存于水溶液中, 但 PuO_2^+ 易歧化。

无任何添加剂时, 可见光不影响硝酸溶液中 Pu 的价态, 但在紫外光照射下, Pu(III) 和 Pu(IV) 都会被氧化到 Pu(VI)^[11]。Pu(III) 的氧化发生很快, 并且反应速率随硝酸浓度 (< 3.5 mol/L) 增加而增大。段云富等^[56] 按照 PUREX 流程 1BP

的有关工艺条件,对 Pu(III)的光化学反应作了较为详细地研究。高压汞灯照射含 Fe(II)、胍和 HNO₃ 的 Pu(III)溶液, Pu(III)能迅速而完全被氧化,60 min 后,溶液中的 Pu(III)即完全消失, Pu(IV)含量大于 95%, Pu(VI)含量小于 5%。光氧化分为三个阶段:(1) HNO₃ 光解产物对 Pu(III)的氧化,但受到 Fe(II)、胍的强烈竞争,氧化速度缓慢;在这一阶段, Pu(III)缓慢减少, Pu(IV)缓慢增加,没有 Pu(VI)生成;(2) Pu(III)的快速氧化过程,这是因为 Fe(II)和胍已基本耗尽, Pu(III)迅速减少, Pu(IV)迅速增加,并开始产生少量 Pu(VI);(3)产生的 Pu(IV)经光歧化和光氧化产生少量 Pu(VI)。

H₂O₂、乙醇和草酸等添加剂存在时,紫外光的照射会促进 Pu(VI)向 Pu(IV)的还原。H₂O₂还能使黑暗中硝酸溶液中的钚元素转化为 Pu(III),紫外光照射可以促进这一过程。

1.3 镎元素的光化学调价

在水溶液中,镎以 Np(III)、Np(IV)、Np(V)和 Np(VI)四种价态存在,但在氧化性酸性溶液中 Np(III)很容易被氧化到高价态, Np(VII)只存在于碱性溶液和固体状态下^[8]。

研究表明^[16,57],无添加剂时,紫外光照射使所有价态的 Np 都将转化为 Np(V),这一结果在 HNO₃ 浓度为 0.1~6.0 mol/L 范围内都成立。然而,其它形式的光反应也可能发生,硝酸浓度和照射波长对反应都有影响,如表 2^[57]所示。这些反应在 300 nm 光照射下也会进行,只是产额稍低。如果溶液中引入了氧气,会导致 Np(VI)的积累。

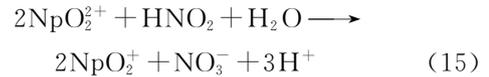
表 2 硝酸溶液中 Np 在 254 nm 光照射下
几种光反应的量子产额^[57]

Table 2 Quantum yield of several photochemical
reactions of Np in HNO₃ solution by 254 nm light^[57]

光反应	量子产额 ϕ	
	1.0 mol/L HNO ₃	4.0 mol/L HNO ₃
Np(VI)→Np(V)	0.03	0.003
Np(IV)→Np(V)	0.053	0.017
Np(V)→Np(VI)	0.015	0.022

添加剂的引入,会显著改变 Np 的光化学行为。作为 HNO₂ 的清除剂,尿素可以使 Np(V)完全转化为 Np(VI)^[58],因为硝酸的光解产物 HNO₂

有很强的还原性,能将 Np(VI)还原到 Np(V)(反应(15))。Shilov 等^[59]的研究结果表明,1.8 mmol/L 的 Np(V)在 0.1 mol/L 尿素和 3 mol/L HNO₃ 存在的条件下完全转化为 Np(VI),反应进行完全需要 5 h。H₂O₂ 能促进 Np(IV)向 Np(V)的氧化,但硝酸浓度不应超过 1.0 mol/L。胍会促使 Np(V)转化为 Np(IV),但反应不能进行完全。乙醇能促使 Np(VI)还原至 Np(V),硝酸浓度为 4.0 mol/L 时反应的量子产额为 0.094^[57]。



光催化剂(photocatalyst, PC)的引入也会改变 Np 的光化学行为。Fukasawa 等^[7]研究了 Pt/TiO₂ 的引入对硝酸溶液中 Np 元素的光化学行为的影响。结果表明,只加入尿素时,90 min 后 Np(V)完全氧化到 Np(VI);只加入 PC 时,PC 不会产生任何影响, Np 以同样速度完全转化为 Np(V);加入尿素时,PC 能显著促进 Np(VI)的生成,并最终将 Np 完全转化为 Np(VI)。这是因为,反应中生成的 HNO₂ 会把 Np(VI)还原成 Np(V),而尿素能清除 HNO₂,促进 Np(VI)的积累;Np(V)的氧化反应发生在 PC 的表面,光子从 PC 表面激发出一个自由电子 e⁻,在 PC 上留下一个带正电的空穴 h⁺,自由电子很快溶剂化形成水合电子,水合电子和 NO₃⁻ 反应掉,剩下的 h⁺ 将 Np(V)氧化:



1.4 钨元素的光化学调价

⁹⁹Tc 是 ²³⁵U 的主要裂变产物之一,其裂变产额高(6.13%),化学行为极复杂。一个现代化的核反应堆一年大约产生 40 kg ⁹⁹Tc^[60],乏燃料后处理过程中大部分钨最终进入高放废液。在氧化和中性条件下,钨以 TcO₄⁻ 的形式存在。由于 ⁹⁹Tc 的半衰期很长(2.13×10⁵ a),研究钨在地质环境中的迁移行为已经引起了人们极大的关注。TcO₄⁻ 在环境中极易迁移,这是因为它带负电荷,很难被一般的矿物和岩石吸附。在美国的 Hanford 核废料储存地,大量易在土壤和地下水中迁移的 ⁹⁹TcO₄⁻ 已经成了河流最具风险的污染物。如果能把 ⁹⁹TcO₄⁻ 转换为容易被岩石和矿物吸附的 Tc(IV)O(OH)₂,无疑将大大减轻 ⁹⁹Tc 在环境中的迁移^[61]。

目前大量的相关研究集中在如何把 TcO_4^- 还原为 Tc(IV) (例如 $^{99}\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ,然后把 Tc(IV) 吸附在固体表面或与玻璃、水泥、陶瓷这些材料混合,这样就可以把 Tc 从溶液中除去。然而,与以上这些材料混合的 Tc(IV) 最终都被重新氧化为了 TcO_4^- 。若能找到一种材料,可以通过化学成键结合并稳定还原低价 Tc ,则有望解决这一问题。基于这一思想,Burton-Pye 等^[62]引入了一种多金属氧酸盐(POM) $\alpha_2-[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 。在异丙醇存在的条件下,经紫外光激发, $\alpha_2-[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 与被还原的 $^{99}\text{Tc(V)}$ 通过共价键结合,形成了一种稳定的 $^{99}\text{Tc(V)O}$ 化合物 $^{99}\text{Tc(V)O}(\alpha_2-\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{7-}$ 。值得一提的是,在这一体系下太阳光也可以作为有效光源,只是反应速率慢得多。

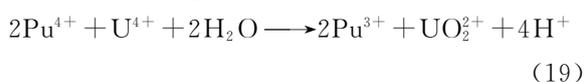
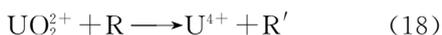
2 还原分离

2.1 光化学方法与溶剂萃取结合分离金属元素

光化学调价具有传统化学调价不具有的选择性,然而单一体系下体现不出光化学调价的这一优点。在混合体系下,通过改变光源照射波长和时间、添加剂种类及浓度、阴离子种类及浓度、溶液 pH 值等反应参数,可以选择性地改变元素的价态。众所周知,溶剂萃取的效率与元素的价态息息相关,因而将光化学调价与溶剂萃取相结合,很有希望实现后处理中 U 、 Pu 、 Np 、 Ln 系元素等的分离。

1) U/Pu 分离

最初 PUREX 流程中采用氨基磺酸亚铁作为还原剂还原 Pu(IV) ,以实现 U/Pu 的萃取分离。但研究表明,硝酸铀(IV)作 Pu(IV) 的还原剂具有还原反萃完全、不向系统引入杂质、反应速率较快以及使不锈钢设备免受腐蚀等优点,现已慢慢取代氨基磺酸亚铁作为还原剂,广泛为各国轻水堆乏燃料后处理厂所采用。Toth 等^[14]研究了用光化学法还原 U(VI) 产生的 U(IV) 还原 Pu(IV) 的可行性,结果表明,该法可以实现铀钚的分离。整个过程可以看做是两步反应,在还原剂的帮助下, UO_2^{2+} 光解产生 U(IV) (反应(18)),然后 U(IV) 将 Pu(IV) 还原(反应(19))。之所以不考虑 Pu^{4+} 的光还原反应,是因为和 UO_2^{2+} 光解反应相比,它的反应产额太低。



对比甲醇、乙醇、叔丁醇(BuOH)、硝酸羟胺(HAN)和肼(N_2H_4)对 UO_2^{2+} 光解的效果,结果表明 BuOH 最有效, N_2H_4 的效果只有其十分之一, HAN 则完全没效果。值得注意的是,只有 N_2H_4 存在时, U^{4+} 才是稳定的。为了既满足实验要求又能尽量减少引入添加剂的量, $0.01 \text{ mol/L BuOH}/0.01 \text{ mol/L N}_2\text{H}_4$ 为最佳实验条件,此时 U^{4+} 的生成速率为 $4 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ 。水相中模拟实验表明, $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{UO}_2^{2+}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Pu}^{4+}) = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,所有的 Pu^{4+} 都转化成了 Pu^{3+} ,反应的量子产额为 $0.125 \sim 0.137$ 。为了进一步验证此方法在 PUREX 流程中应用的可行性,又进行了两相(水相和有机相)模拟实验,结果表明, Pu^{4+} 很好地还原为 Pu^{3+} 并进入水相,取得了很好的分离效果。

在 Toth 和 Felker^[14] 的实验条件下, UO_2^{2+} 被光还原为 U^{4+} ,而 U^{4+} 又通过化学还原将 Pu^{4+} 都还原为 Pu^{3+} ,从结果来看,经过光反应后 UO_2^{2+} 并没发生任何改变,而 Pu^{4+} 都转化成了 Pu^{3+} ,这也是光化学调价高选择性的体现。

2) Np/U 分离

文献[58]研究了 UO_2^{2+} 存在时硝酸溶液中 Np(V) 的光化学行为,以探究应用光化学方法将 Np 与 U 、 Pu 分离的可能性。研究发现,当 UO_2^{2+} 质量浓度较低(5 g/L)时, UO_2^{2+} 不影响 Np 的光化学行为;而当 UO_2^{2+} 质量浓度较高($\geq 100 \text{ g/L}$)时, UO_2^{2+} 发生光解, Np(V) 的产额会增加。这是因为 Np(V) 的还原是 NO_3^- 光解产生的 NO_2^- 的结果,虽然 UO_2^{2+} 会争夺光子,但 UO_2^{2+} 和 Np(V) 形成的络合物可以起到稳定 Np(V) 的作用,一定程度上抵消了这种屏蔽效应。Friedman 等^[63]也得到了类似的研究结果, NpO_2^{2+} 的浓度为 0.01 mol/L 和 0.001 mol/L ,他认为在这一体系下更低浓度的 Np(V) 也能被还原。为了提高后处理中 Np 的分离效率,Uchiyama 等^[64]用模拟后处理溶液测试了用光化学法还原 Np(V) ,从而用萃取剂($30\% \text{ TBP}/70\% \text{ 煤油}$)将 Np 从 $\text{U(VI)}/\text{Np(V)}$ 分离出来的可行性。实验中将一个小型混合澄清槽和一个光化学反应池相连,结果 90% 的 Np(V) 被还原为 Np(V) 进入水相, 95% 的 U 仍存在于有机相中,这就实现了 U/Np 的高效分离。该结果充分体现了光化学调价法的选择性。

3) Np/Pu 分离

Np/Pu 分离也得到了研究人员足够的关注,

Wada 等^[25]研究了硝酸溶液中 Np/Pu 混合体系的光化学行为。在进行光反应之前,用十倍量的 HAN 和 N_2H_4 将其预先调节为 Pu(III)和 Np(V)。研究了硝酸浓度和光功率密度对反应的影响,结果表明,Np(V)保持不变,Pu(III)会被氧化。光功率密度为 0.5 W/cm^2 时,Pu(III)迅速被氧化到 Pu(IV),但 Pu(IV)并不能稳定存在,开始照射后 1 min 就快速被氧化为 Pu(VI)。光功率密度为 0.015 W/cm^2 时,Pu(III)的氧化要慢得多,但随着硝酸浓度增大而变快,当硝酸浓度为 3.0 mol/L 时,照射 10 min 即有 95% 的 Pu(III)氧化为 Pu(IV),此后 Pu(IV)保持稳定,此时非常适合用 TBP 萃取分离 Np/Pu。关于光反应的机理,作者认为光激发产生的 $\cdot NO_3^-$ 起到了氧化 Pu(III)的作用。

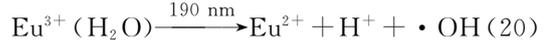
Sasaki 等^[4]也进行了 30% TBP/70% 煤油对光化学调价后 Np/Pu 的萃取分离研究。和前面的研究结果一样,Pu(III)被氧化到 Pu(IV)和 Pu(VI),但当硝酸浓度达到 3.0 mol/L 时,Np(V)会持续被还原到 Np(IV),这与前面的结果^[25]不同,或许是光功率密度不同的缘故。因而最适合进行 Np/Pu 萃取分离的实验条件为光功率密度 0.15 W/cm^2 ,硝酸浓度 2.0 mol/L 。值得注意的是,对停止光照后的暗反应研究表明,Pu(VI)很快被还原到 Pu(IV),部分 Pu(IV)也被还原至 Pu(III),Np(V)也很快被还原为 Np(IV),因此萃取分离操作应在调价后立即进行或与调价同时进行。室温下的萃取实验表明,光照 50 min 后 87.1% 的 Pu 进入了有机相,而 99.8% 的 Np 留在水相中,获得了不错的分离效果。

通过控制实验条件,光功率密度为 0.15 W/cm^2 , $c(\text{HNO}_3)=2.0 \text{ mol/L}$,文献^[4]选择性地 Pu(III)氧化到 Pu(IV),同时 Np(V)保持不变,结合溶剂萃取实现了 Np/Pu 的分离。这只是单级操作的结果,若进行多级操作,理应能获得更好的分离效率。

4) Ln 系元素分离

三价镧系元素的结构与性质非常相似,实现它们的相互分离十分困难。然而它们的光学性质却有一定差别,这一点可用来实现它们的相互分离。最早将光化学方法应用于 Ln 系元素分离的文献报道出现在 1977 年,Donohue^[65]选择性地 Pu³⁺ 光还原为 Pu²⁺,结合沉淀法,成功把 Eu 从其它 Ln 系元素中分离出来。Eu 是所有 Ln 系元素中最容易被还原的,当照射光波长正好处于

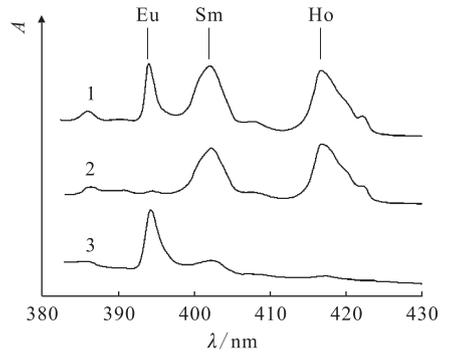
Eu³⁺ 的 CT 吸收带时^[29, 66],Eu³⁺ 很容易还原到 Eu²⁺ (反应(20)),而 EuSO₄ 不溶,因而可以加入硫酸盐将 Eu²⁺ 沉淀分离出来。另外一种容易光还原的 Ln 系元素是 Sm^[67]。



将光照产生的沉淀清洗后溶于浓硝酸,通过光谱分析不同元素含量,Eu/Sm/Ho 照射前后以及沉淀溶于浓硝酸的光谱示于图 2。最终超过 90% 的 Eu³⁺ 被还原;Eu 的分离因子 β 如下式:

$$\beta = \frac{[n(\text{Eu})/n(\text{Ln})]_{\text{沉淀}}}{[n(\text{Eu})/n(\text{Ln})]_{\text{照射前}}}$$

β 对不同的 Ln 系元素有很大差别,从 $\beta(\text{Eu/Pr})=1$ 变化到 $\beta(\text{Eu/Tm})=200$,Donohue^[65]认为离子半径越接近发生共沉淀的可能性越大。



1——照射前,2——照射后,3——沉淀溶于浓硝酸

图 2 Eu/Sm/Ho 光谱分析

Fig. 2 Absorption spectra for equimolar Eu/Sm/Ho mixture

Tsushima 等^[68-69]探究了 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd) 体系下通过光还原和化学沉淀实现 Ln 系元素分离的可行性。结果发现:可以选择性的把 Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺ 都还原到 +2 价,并通过硫酸盐的形式沉淀出来,而 94.2% 的 Gd 仍以 Gd³⁺ 形式留在溶液中,这就实现了 Gd 与 Nd、Sm、Eu 的分离。把 Gd 换成 La,实验结果很不一样,只有 8.2% 的 La 元素留在溶液中^[68]。实验中采用的光源是超高压汞灯(350~410 nm),Tsushima 认为这一光源只能使 Nd³⁺ (354.0 nm)、Sm³⁺ (401.5 nm)、Eu³⁺ (394.2 nm) 还原,而不能使 Gd³⁺ (272.8 nm) 还原,并且 Nd²⁺、Sm²⁺、Eu²⁺ 的离子半径比 Gd³⁺ 大得多,因而共沉淀现象不明显^[69],而 La³⁺ 与 Nd²⁺、Sm²⁺、Eu²⁺ 的离子半径很接近,发生了共沉淀现象^[68]。

故该工作还是利用 Ln 系元素 CT 吸收带的不同,通过控制光源照射波长,使其选择性地还原,从而达到分离的目的。

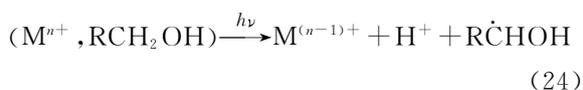
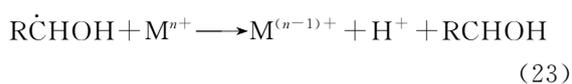
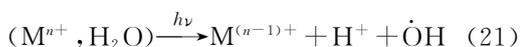
2.2 铂族元素金属的光还原

前面提到,光化学方法还可以通过将金属离子还原至单质,从而实现金属元素的分离。然而,U、Pu、Np、Am 这些元素往往处于高氧化态,将其直接还原至单质十分困难。高放废液中除了这些元素之外,还有如 Pd、Ru、Rh 等铂族金属元素,它们比较容易还原至单质,这引起了一些研究人员的兴趣,并已有相关文献报道。有效地提取高放废液中 Pd、Ru、Rh 等贵金属,既能够充分地利用资源,具有重要的经济价值,同时还可以减轻环境负担,符合循环经济的要求。另外,从高放废液的玻璃固化角度来看,由于铂族金属元素的熔点高于玻璃固化的温度,对于设备的运转会产生不利的影响^[70]。因此,为了使玻璃固化工厂能够顺利运转,对于铂族元素的分离回收技术的开发尤为重要。

1) 单一体系

Song 等^[71]比较了在 Nd:YAG 激光(355 nm)照射下,不同自由基清除剂(草酸、甲酸、乙醇)在不同酸性溶液(硝酸、高氯酸、盐酸)中 PdCl₂ 光还原至钯单质的情况,并得到光还原 PdCl₂ 的最优方案。结果表明,以硝酸为溶剂,草酸为自由基清除剂可最大程度将 PdCl₂ 还原成钯单质。X 射线衍射(XRD)分析表明,还原得到的沉淀物几乎为纯的钯单质。证实了使用其他方法需要很复杂步骤才能制得的高纯度钯单质,在使用光还原的方法时仅需一步就可制得,这极大地简化了制备钯单质的工艺流程。

Harada 等^[72]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,成功用光还原法制备出平均粒径仅为 1.3 nm 的钌。光照 120 min 后 Ru³⁺ 的特征吸收峰消失,表明 Ru³⁺ 已全部还原成钌单质。Ohtaki 等^[73]采用乙醇或异丙醇为自由基清除剂,成功将 RhCl₃ 光还原至铑单质。该研究还解释了 Rh³⁺ 在溶液中的光还原机理:



首先,水合铑离子受光激发被还原成低价铑离子,同时生成质子和 $\dot{O}H$ 自由基(反应(21));随后,溶液中的醇与 $\dot{O}H$ 反应生成 $R\dot{C}HOH$, $R\dot{C}HOH$ 与铑离子进一步反应,最终将其还原成单质,如反应(22)、(23)所示。铑离子还可以直接与醇配位,经紫外光激发,直接发生夺氢反应(反应(24))。笔者认为在醇类自由基清除剂存在的条件下起主导作用的是反应(24),因为醇的 α -H 相比水中的氢原子更易被夺去。

综上所述,光化学方法可将铂族金属元素直接光还原至单质。故反应不需额外添加能使之沉淀的试剂,这就使工艺流程得到简化。

2) 混合体系

混合体系下,金属离子的光化学行为变得复杂,要实现它们之间的相互还原分离十分困难,往往还要结合 TiO₂ 光催化技术。能带理论认为,当 TiO₂ 受到的外界光源的照射能量等于或超过 TiO₂ 的带隙能(3.0~3.2 eV)时,便会在导带和价带上分别产生大量的电子(e⁻)和空穴(h⁺)对,电子和空穴会同时向 TiO₂ 的表面迁移^[74-75],在 TiO₂ 表面便与吸附在其表面的物质发生反应。所以,若能清除氧化性的空穴,便可利用光照从 TiO₂ 表面释放出来的电子还原金属离子。

Kriek 等^[76]利用光化学方法,通过调节 pH 值实现了 PdCl₂-RhCl₃-H₂PtCl₆ 混合体系金属元素的分离:调节体系 pH=11.9 时, Pd²⁺ 和 Rh³⁺ 被吸附在 TiO₂ 表面,而 Pt⁴⁺ 仍留在溶液中,这将 Pt⁴⁺ 与 Pd²⁺ 和 Rh³⁺ 分离;随后调节体系 pH=3.1, Pd²⁺ 被光还原,这使 Pd²⁺ 与 Rh³⁺ 分离。该研究还提出可尝试使用日光辐照铂族金属溶液,实现其还原分离,若能实现将大大节约能源。

Borgarello 等^[77]使用模拟日光辐照 TiO₂ 分散体与 PdCl₂ 和 RhCl₃ 的混合溶液, Pd²⁺ 和 Rh³⁺ 被还原,并沉积在 TiO₂ 表面。结果表明,氧气会抑制 Rh³⁺ 的还原,但对于 Pd²⁺ 的还原没有影响,因而可以实现二者的分离。该研究还成功使用光还原法结合 TiO₂ 光催化材料,实现了 AuCl₃-H₂PtCl₆-RhCl₃ 混合体系金属元素的分离:调节 pH=0 时, Au³⁺ 极易被光还原并沉积在 TiO₂ 表面,实现了 Au 与 Pt、Rh 的分离;调节 pH=2.7 时,只有 Pt⁴⁺ 被还原,这可使 Pt、Rh 分离。

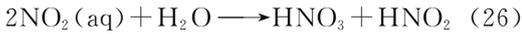
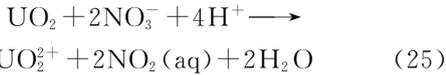
综上所述,光还原法在去除废液中的贵金属离子工艺中显示了独到的优势,通过控制反应参

数,可以选择性地使一种或两种贵金属离子先后光还原,从而实现它们的分离。

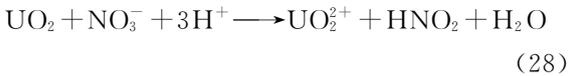
3 紫外光照射促进 UO_2 溶解

3.1 反应机理

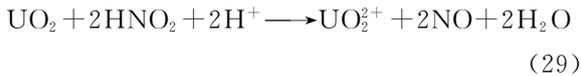
UO_2 在硝酸中的溶解是后处理工艺中最关键的技术流程之一,研究如何提高 UO_2 在硝酸中的溶解度具有十分重要的意义。早期研究结果表明,温度对 UO_2 在硝酸中的溶解速率影响较大, UO_2 可以溶于热的浓硝酸中。Ikeda 等^[78-79] 使用 ^{17}O 标记的 UO_2 粉体,研究了 UO_2 在硝酸体系下的溶解机理。他们通过对核磁共振数据的分析,证明了 UO_2 的溶解是基于溶剂(如硝酸)和 UO_2 粉体之间存在电子转移的氧化还原反应。反应方程式如下:



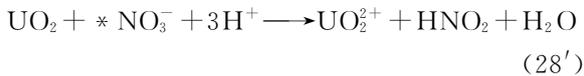
总反应方程式为:



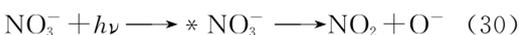
随后,生成的亚硝酸也参与 UO_2 溶解:



近年来,为了改良 UO_2 溶解工艺,多数研究倾向于寻找在室温下使 UO_2 快速溶解的方法。文献[4]发现,用汞灯照射含 UO_2 粉体的硝酸溶液可促进 UO_2 粉体溶解。他们认为在紫外光照射条件下,溶液中的 NO_3^- 会激发至激发态 $^*\text{NO}_3^-$, UO_2 与 $^*\text{NO}_3^-$ 发生电子转移反应,从而溶解于硝酸溶液中。反应(28)可改写成:



Kim 等^[80-81] 发现,在黑暗环境下几乎不溶的 UO_2 经紫外光照射仅 7 h 即溶于硝酸,这说明光照可明显增加烧结的 UO_2 颗粒在硝酸中的溶解速率。并且在 UO_2 溶解的同时,观测到了 H_2O_2 和 NO_2^- 的生成。与文献[4]不同的是, Kim 认为反应式(28')中的 NO_2^- 并非直接由 $^*\text{NO}_3^-$ 生成,而是先由 $^*\text{NO}_3^-$ 转化成 NO_2 ,再由 NO_2 生成:

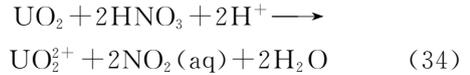


O^- 与溶液中的 H^+ 结合生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,

后生成 H_2O_2 :



因此,紫外光照射条件下 UO_2 在硝酸中溶解的反应方程式如下:



3.2 影响因素

由上述反应机理可知,有两种可以有效提高光化学法溶解 UO_2 效率的方法:一是提高溶液中氧化性基团(如 $^*\text{NO}_3^-$ 、 NO_2^-)的浓度,这可以通过增加光照量和提高硝酸浓度来实现;二是提高 UO_2 的比表面积,使 UO_2 能更容易接触到溶液中的氧化性基团,这可以通过使用氧化剂对 UO_2 颗粒进行表面刻蚀实现。下列实验结果分别证实了以上观点。

1) 光照量的影响

文献[4]研究了光照量分别为 0、0.7、1.3 W/cm² 时 UO_2 粉体溶解率系数(V , mol/(cm²·min))的变化规律, V 的计算公式如下:

$$V = \frac{\Delta D_0}{10^4 S_0 m / 1\ 000}$$

其中: ΔD_0 为溶解曲线的初始斜率, mol/min; S_0 为 UO_2 粉体的比表面积, m²/g; m 为 UO_2 粉体的质量, mg。结果表明, $V_{1.3}$ 与 $V_{0.7}$ 的比值可达 3.3,而 $V_{1.3}$ 与 V_0 的比值可达 14.4,这意味着增强光照量可显著提高 UO_2 的溶解速率。

2) 硝酸浓度的影响

文献[4]发现,硝酸浓度为 6 mol/L 和 3 mol/L 时,它们的溶解率系数 V 的比值 V_6/V_3 为 40.0,而 V_6 与 V_1 的比值高达 3 590。从上述结果可看出,与增加光照量相比,增加硝酸浓度能更有效地提高 UO_2 溶解的速率。

3) UO_2 质量的影响

文献[4]研究发现,当 $m(\text{UO}_2)$ 为 1~100 mg 时, $m(\text{UO}_2) = 100$ mg 时溶解率系数最高。所以,适当增加 UO_2 粉体的质量也可有效地提高 UO_2 溶解的速率。

4) 其它因素的影响

Kim 等^[81] 向硝酸反应液中添加了 Cs、Sr、Zr、Ru、Mo 和 Nd 等金属离子来模拟放射性废

液。结果表明, UO_2 颗粒在模拟废液中的溶解速率远大于在硝酸溶液中的溶解速率, 且模拟废液中只有 Ru 离子和 Mo 离子可影响 UO_2 颗粒的溶解速率。研究还发现, Mo(VI) 只有在紫外光照射的条件下才可促进 UO_2 颗粒的溶解。Kim 推测, 这里起作用的是激发态的 $^* \text{Mo(VI)}$ 。此外, 粉末状的 UO_2 在硝酸中的溶解速率是 UO_2 颗粒的 3 倍。这是因为, 与 UO_2 粉体相比, UO_2 颗粒由于比表面积很小, 故很难溶解于硝酸中。因此, 为使 UO_2 易溶于硝酸, 应适当地增大 UO_2 的比表面积。

上述研究结果表明, 紫外光的照射可有效促进 UO_2 在硝酸中的溶解。在这一过程中起关键作用的是经紫外光激发处于激发态的 $^* \text{NO}_3^-$, 它和 UO_2 之间存在电子转移的氧化还原反应, 使 UO_2 溶解。

4 结论与展望

综上所述, 和化学调价相比, 光化学调价因具有方法简单、二次废物体积小、方便远程控制、对材料耐辐照要求不高、高选择性等优点, 很有希望应用于后处理中 Pu、Np 等元素的调价。大量的研究表明, 光化学法可以有效地调节 U、Pu、Np、Tc 等元素的价态, 光化学调价和溶剂萃取相结合可以实现 U/Pu、U/Np、Np/Pu 和 Ln 系元素的高效分离。只依靠光化学方法, 通过控制 pH 值等反应参数也可以实现混合体系中铂族等贵金属元素的分离回收。此外, 紫外光照射可以在室温下显著促进 UO_2 在硝酸溶液中的溶解。

从实际应用角度来看, 前人的研究都是在实验室中完成的模拟实验, 模拟条件过于理想, 未结合实际工艺条件。很重要的一点, 在真正的乏燃料后处理流程中, 很多元素都是有放射性的, 水溶液一直在辐解, 辐解产物中既有水合电子等强还原性的产物, 也有 $\cdot \text{OH}$ 等强氧化性的产物, 这些辐解产物一定会影响金属元素的价态。另外, 真正的后处理溶液中都是多种元素同时存在, 此时要想实现光化学的选择性调价会更加困难, 势必需要更加细致地优化参数。然而, 到目前为止, 还未见到有相关文献报道。而这是光化学调价用于真正后处理流程的必经阶段, 非常值得研究。从机理研究角度来看, 前人的研究已经取得了大量的结果, 但是在某些方面还存在争议。很重要的一点是 NO_3^- 在其中会起到什么样的作用, 因为

后处理都是以硝酸为介质, 且硝酸浓度还比较高。要解决这一问题, 还需要更多的研究结果才行。

光化学方法分离混合体系中金属元素难度较大, 目前相关文献报道不多。高放废液中含有大量的 Pd、Ru、Rh 等铂族金属元素, 它们的提取回收有利于高放废液玻璃固化的顺利进行。通过调节反应参数, 光化学方法很有希望实现它们的分离回收, 但离实际应用也还有很长的路要走。关于 Tc 的光化学调价, 目前研究还很少。但有文献曾报道过利用水溶液辐解产生的水合电子或 H 原子可以把 TcO_4^- 还原成 Tc(VI) , Tc(VI) 经歧化反应生成 Tc(IV) , Tc(IV) 发生水解最终生成 $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体^[82]。采用光化学法有望实现同样的过程, 把 Tc 从高放废液中提取出来, 从而解决 Tc(VII) 的迁移问题。

参考文献:

- [1] 叶国安, 张虎. 核燃料后处理技术发展及其放射化学问题[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1289-1294.
- [2] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展战略的一些思考[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(1): 1-10.
- [3] 胡思思, 夏良树, 彭安国, 等. 肼催化还原 U(VI) 制备 U(IV) 的研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(1): 17-23.
- [4] Sasaki S, Wada Y, Tomiyasu H. Basic study of photochemistry for application to advanced nuclear fuel cycle technology[J]. Progress in Nuclear Energy, 1998, 32(3-4): 403-410.
- [5] Enokida Y, Suzuki A. Neptunium valence adjustment through photochemically induced redox reactions at low concentrations[J]. J Nucl Sci Technol, 1989, 26(8): 770-776.
- [6] Wada Y, Morimoto K, Goibuchi T. Photochemical oxidation of neptunium(V) to neptunium(VI) in nitric-acid solution containing reductants[J]. J Nucl Sci Technol, 1995, 32(10): 1018-1026.
- [7] Fukasawa T, Kawamura F. Photochemical-reactions of neptunium in nitric-acid solution containing photocatalyst[J]. J Nucl Sci Technol, 1991, 28(1): 27-32.
- [8] Kessinger G F K, Kyser E A, Almond P M. Reduction of Np(V) to Np(IV)-alternatives to ferrous sulfamate: SRNL-STI-2009-00610[R]. South Carolina: Savannah River National Laboratory, 2009.
- [9] Zielen A J, Sullivan J C, Cohen D. The photochemical reduction and the autoreduction of neptunium(VI)[J]. J Inorg Nucl Chem, 1958, 7(4): 378-383.

- [10] Mazumdar A S, Sivarama C K. A study of nitrate and chloride complexes of plutonium(VI) by solvent extraction technique using TTA as chelating agent[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1965, 27(11): 2423-2427.
- [11] Palei P N, Nemodruk A A, Bezrogova E V, et al. Change of valence states of plutonium in solutions of nitric, hydrochloric, sulfuric, and perchloric acids on irradiation by ultraviolet light[J]. *Radiokhimiya*, 1969, 11: 300.
- [12] Bell J T, Friedman H A. Photochemical reactions of aqueous plutonium systems [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1976, 38(4): 831-835.
- [13] Friedman H A, Toth L M, Bell J T. Photochemical reactions of aqueous plutonium systems 2 [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39(1): 123-126.
- [14] Toth L M, Felker L K. The reduction of Pu(IV) by photochemically produced U(IV): ORNL/TM-9958[R]. Tennessee State; Oak Ridge National Laboratory, 1986.
- [15] Park Y Y, Ikeda Y, Harada M, et al. Oxidation of uranium(IV) by nitrite ion in dimethyl-sulfoxide-evidence of direct oxygen-transfer mechanism[J]. *Chem Lett*, 1991, 1991(8): 1329-1332.
- [16] Nemodruk A A, Bezrogov E V, Ivanova S A, et al. Photochemical reactions in analytical-chemistry 13; reduction and oxidation of different valent states of neptunium under ultraviolet-light in nitric-acid solutions[J]. *Zh Anal Khim*, 1972, 27(12): 2414-2420.
- [17] Friedman H A, Toth L M, Osborne M M. Photochemistry of neptunium in aqueous perchloric-acid solutions[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1979, 41(9): 1339-1345.
- [18] Depoorter G L, Rofer-Depoorter C K. The effect of IR laser radiation on the $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -tributyl phosphate-nitric acid solvent extraction system[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39(11): 2061-2062.
- [19] Gangwer T. Photochemistry relevant to nuclear waste separations: a feasibility study: BNL-50715[R]. New York; Brookhaven National Laboratory, 1977.
- [20] Bell J T, Toth L M. Photo and radiation-chemistry in nuclear-fuel reprocessing [J]. *Radiochim Acta*, 1978, 25(3-4): 225-230.
- [21] Tsushima S. Photochemical reduction of UO_2^{2+} in the presence of alcohol studied by density functional theory calculations[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(11): 4856-4862.
- [22] Mc Cleskey T M, Foreman T M, Hallman E E, et al. Approaching zero discharge in uranium reprocessing: photochemical reduction of uranyl[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(3): 547-551.
- [23] Nagaishi R, Katsumura Y, Ishigure K, et al. Photoreduction of uranyl ion in aqueous solution I; with ethanol in sulphuric acid solutions[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 1996, 96(1-3): 45-50.
- [24] Nagaishi R, Katsumura Y, Ishigure K, et al. Photoreduction of the uranyl ion in aqueous solution II: alcohols in acid solutions[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2002, 146(3): 157-161.
- [25] Wada Y, Wada K, Goibuchi T, et al. Photochemically-induced valency adjustment of plutonium and neptunium in nitric-acid solution using mercury lamp[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1994, 31(7): 700-710.
- [26] Wada Y, Morimoto K, Goibuchi T, et al. Photochemical valence adjustment of Pu and Np in nitric acid solution for separation and co-extraction[J]. *MRS Online Proceedings*, 1994, 353: 1347-1354.
- [27] Wada Y, Morimoto K, Tomiyasu H. Separation and coextraction of Pu and Np by solvent extraction using 30% TBP/n-dodecane after and during photochemical valence adjusting [J]. *Radiochim Acta*, 1996, 72(4): 195-204.
- [28] Shilov V P, Yusov A B. Photochemical reactions of plutonium ions in perchloric acid solutions[J]. *Radiochemistry*, 2001, 43(4): 364-370.
- [29] Nishida D, Kusaba M, Yatsuhashi T, et al. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 465: 238-240.
- [30] Harada M, Inada Y. In situ time-resolved XAFS studies of metal particle formation by photoreduction in polymer solutions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(11): 6049-6061.
- [31] Harada M, Tamura N, Takenaka M. Nucleation and growth of metal nanoparticles during photoreduction using in situ time-resolved SAXS analysis[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(29): 14081-14092.
- [32] Li H X, Lin M Z, Hou J Z. Electrophoretic deposition of ligand-stabilized silver nanoparticles synthesized by the process of photochemical reduction[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 212(1-2): 222-226.
- [33] Kusaba M, Tsunawaki Y, Nakashima N. Formation of Cd particles by UV laser irradiation[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(4): 1500-1502.
- [34] Wang S, Gao Y L, Wang T, et al. Preparation and

- photocatalytic performance of Pt-TiNT@SiO₂ by UV photoreduction[J]. *Chin J Catal*, 2011, 32(9): 1513-1518.
- [35] Balzani V C V. Photochemistry of co-ordination compounds[M]. London: Academic Press, 1970.
- [36] Burrows H D, Kemp T J. The photochemistry of the uranyl ion[J]. *Chem Soc Rev*, 1974, 3(2): 139-165.
- [37] Kannan S, Vaughn A E, Weis E M, et al. Anhydrous photochemical uranyl(VI) reduction; unprecedented retention of equatorial coordination accompanying reversible axial oxo/alkoxide exchange[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(43): 14024-14025.
- [38] Latimer W M. Oxidation potentials [M]. New York: Prentice-Hall Inc, 1952.
- [39] Baird C P, Kemp T J. Luminescence, spectroscopy, lifetimes and quenching mechanisms of excited states of uranyl and other actinide ions[J]. *Prog React Kinet*, 1997, 22(2): 87-139.
- [40] Volman D H, Seed J R. Photochemistry of uranyl oxalate[J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(23): 5095-5098.
- [41] Porter K, Volman D H. Uranyl oxalate actinometer for microphotochemistry [J]. *J Am Chem Soc*, 1962, 84(10): 2011-2012.
- [42] Heidt L J, Tregay G W, Middleto F. Influence of pH upon photolysis of uranyl oxalate actinometer system[J]. *J Phys Chem*, 1970, 74(9): 1876-1882.
- [43] McBrady J J, Livingston R. The formation of tetravalent uranium during the uranyl-sensitized photochemical decomposition of oxalic acid[J]. *J Phys Chem*, 1946, 50(3): 176-190.
- [44] Brits A G, Vaneldik R, Vandenberg J A. Photolysis of uranyl oxalate system 3: photochemical behavior, kinetics and mechanism in aqueous-solution[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39(7): 1195-1199.
- [45] Brits A G, Vaneldik R, Vandenberg J A. Photolysis of uranyl formic acid formate system in acidic aqueous-solution[J]. *Inorg Chim Acta*, 1978, 30(1): 17-22.
- [46] Heckler G E, Jensen R, Jensen C, et al. Uranyl sensitized photodecomposition of organic acids in solution[J]. *J Phys Chem*, 1963, 67(1): 1-6.
- [47] Greatore D, Stone T J, Kemp T J, et al. Electron-spin resonance studies of photooxidation by metal-ions in rigid media at low-temperatures 4: survey of photooxidation by uranyl ion[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1972, 68(11): 2059-2076.
- [48] Sakuraba S, Matsushi R. Photochemical reactions of uranyl ions with organic compounds 2: mechanism of photo-oxidation of alcohols by uranyl ions[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1970, 43(8): 2359-2363.
- [49] Sakuraba S, Matsushi R. Photochemical reactions of uranyl ions with organic compounds 4: uranyl fluorescence quenching by aliphatic alcohols [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1971, 44(11): 2915-2918.
- [50] Matsushi R, Sakuraba S. Substituent effects on photochemical reaction rates of uranyl-alcohol system[J]. *J Am Chem Soc*, 1971, 93(21): 5421-5423.
- [51] Matsushi R. Mechanism of quenching of uranyl fluorescence by organic compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 1972, 94(17): 6010-6016.
- [52] Hill R J, Kemp T J, Allen D M, et al. Absorption-spectrum, lifetime and photoreactivity towards alcohols of excited-state of aqueous uranyl-ion(UO₂²⁺) [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1974, 70(5): 847-857.
- [53] Ledwith A, Russell P J, Sutcliffe L H. Alkoxy radical intermediates in thermal and photochemical oxidation of alcohols[J]. *Proc R Soc Lond A-Math Phys Sci*, 1973, 332(1589): 151-166.
- [54] Salomone V N, Meichtry J M, Schinelli G, et al. Photochemical reduction of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2014, 277: 19-26.
- [55] Gonzalez M G, Oliveros E, Worner M, et al. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems[J]. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2004, 5(3): 225-246.
- [56] 段云富,张先业,周志宏,等. Pu(III)-Fe(II)-N₂H₅⁺-HNO₃ 溶液中的光化反应[J]. *核化学与放射化学*, 1987, 9(4): 200-206.
- [57] Toth L M, Friedman H A. The photochemistry of neptunium in aqueous nitric-acid solutions[J]. *Radiochim Acta*, 1980, 27(3): 173-176.
- [58] Galkin B Y, Krupitskii S V, Lazarev L N, et al. Photooxidation of neptunium in nitric-acid solutions[J]. *Soviet Radiochemistry*, 1985, 27(4): 455-458.
- [59] Shilov V P, Yusov A B. Mechanisms of photochemical reactions of neptunium ions in nitric acid solutions[J]. *Radiochemistry*, 1996, 38(5): 398-401.
- [60] 沈东,范显华,苏锡光,等. 铈在磁黄铁矿上的吸附行为和机理的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2001, 23

- (2);72-78.
- [61] Lieser K H, Bauscher C. Technetium in the hydrosphere and in the geosphere 1: chemistry of technetium and iron in natural-waters and influence of the redox potential on the sorption of technetium[J]. *Radiochim Acta*, 1987, 42(4): 205-213.
- [62] Burton-Pye B P, Radivojevic I, McGregor D, et al. Photoreduction of ^{99}Tc pertechnetate by nanometer-sized metal oxides: new strategies for formation and sequestration of low-valent technetium[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(46): 18802-18815.
- [63] Friedman H A, Toth L M. Photochemically induced reduction of trace Np(V) in $\text{U(VI)}\text{-HNO}_3$ solutions[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43(7): 1611-1613.
- [64] Uchiyama G, Kihara T, Hotoku S, et al. Development of a new neptunium separation process by using photochemical reduction in nuclear fuel reprocessing[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 81(1): 29-32.
- [65] Donohue T. Photochemical separation of Europium from lanthanide mixtures in aqueous-solution[J]. *J Chem Phys*, 1977, 67(11): 5402-5404.
- [66] Haas Y, Stein G, Tenne R. Photochemistry of solutions of Eu(III) and Eu(II) [J]. *Isr J Chem*, 1972, 10(2): 529-536.
- [67] Nishida D, Yamade E, Kusaba M, et al. Reduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(18): 5648-5654.
- [68] Tsushima S, Nagasaki S, Suzuki A. Photochemical separation and co-precipitation of lanthanides in nitric acid solution[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 1997, 106(1-3): 57-60.
- [69] Tsushima S, Nagasaki S, Suzuki A. Separation of lanthanides and oxidation of Am in nitric acid solution by photolysis[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1995, 32(2): 154-156.
- [70] Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, et al. Reduction of TcO_4^- by sediment-associated biogenic Fe(II) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(15): 3171-3187.
- [71] Song K, Cha H, Lee J, et al. Extraction of palladium metal from aqueous solution of palladium chloride by laser-induced photochemistry [J]. *Microchem J*, 2001, 68(2-3): 121-126.
- [72] Harada M, Takahashi S. Synthesis of ruthenium particles by photoreduction in polymer solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 325(1): 1-6.
- [73] Ohtaki M, Toshima N. Photoreduction of rhodium(III) ions in water with ultraviolet-light aiming to prepare the dispersions of ultrafine particles[J]. *Chem Lett*, 1990, (4): 489-492.
- [74] 张昊, 谭欣, 赵林. 废水中重金属离子的光催化还原研究进展[J]. *天津理工学院学报*, 2004, 20(03): 28-32.
- [75] 刘国光, 丁雪军, 张学治, 等. 光催化氧化技术的研究现状及发展趋势[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(8): 65-69.
- [76] Kriek R J, Engelbrecht W J, Cruywagen J J. Separation and recovery of some platinum-group metals (PGMs) by means of selective photocatalytic reduction[J]. *J S Afr Inst Min Metall*, 1995, 95(2): 75-81.
- [77] Borgarello E, Serpone N, Emo G, et al. Light-induced reduction of rhodium(III) and palladium(II) on titanium dioxide dispersions and the selective photochemical separation and recovery of gold(III), platinum(IV), and rhodium(III) in chloride media[J]. *Inorg Chem*, 1986, 25(25): 4499-4503.
- [78] Ikeda Y, Yasuike Y, Nishimura K, et al. Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid[J]. *J Nucl Mater*, 1995, 224(3): 266-272.
- [79] Ikeda Y, Yasuike Y, Takashima Y, et al. ^{17}O NMR study on dissolution reaction of UO_2 in nitric acid-mechanism of electron-transfer[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1993, 30(9): 962-964.
- [80] Kim E H, Hwang D S, Yoo J H. Dissolution mechanism of UO_2 in nitric acid solution by photochemical reaction [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 245(3): 567-570.
- [81] Kim E H, Choung W M, Kim Y K, et al. A photo-induced dissolution of UO_2 sintered pellets in a simulated solution[J]. *Korean J Chem Eng*, 2000, 17(2): 217-222.
- [82] Zakir M, Sekine T, Takayama T, et al. Technetium(IV) oxide colloids and the precursor produced by bremsstrahlung irradiation of aqueous pertechnetate solution [J]. *J Nucl Radiochem Sci*, 2005, 6(3): 243-247.