

有机废液中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的回收方法研究进展

王琬箐¹, 蒙大桥^{1,*}, 褚明福²

1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907;

2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621900

摘要: 高放钚废液的回收处理是核工业中的重要环节和技术难点, 络合法能够快速地从新鲜有机废液中反萃出 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、短暂放置的钚废液可采用溶剂还原法还原后进行回收, 其中简要介绍了无机还原剂 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{U}(\text{IV})$ 和有机无盐还原剂羟胺类衍生物、脲类衍生物、胍类衍生物、醛类、羟肟酸类及醛肟类, 并总结了其优缺点。近年来, 为解决长期放置的钚废液, 电化学法和光化学法得到了初步研究。本文概括了几种回收方法的研究动向, 并对其主要问题进行了分析与展望。

关键词: 钚; 有机废液; 回收

中图分类号: O614.353 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)02-0079-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.02.0079

Review of Recovery of $\text{Pu}(\text{IV})$ in Organic Waste

WANG Wan-qing¹, MENG Da-qiao^{1,*}, CHU Ming-fu²

1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China;

2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The recovery of $\text{Pu}(\text{IV})$ is an important part and technical difficulties of the nuclear industry. $\text{Pu}(\text{IV})$ can be stripped from fresh organic waste by complexation method. The reduction method can treat waste placed in a short time. Reductants include inorganic reductants and organic reductants, such as hydroxylamine, urea, hydrazine, aldehydes, hydroxamic acids, aldehydes oximes and so on. For the purpose of solving the waste placed in a long time, the electrochemical method, photochemical method have been explored. This paper summarizes the trend of the recovery methods. Furthermore, some chemical problems are analyzed and discussed.

Key words: plutonium; organic waste; recovery

钚作为一种放射性元素, 是原子能工业的一种重要原料。在钚材料的分析测试和理化检验中, 通常要使用有机溶剂将钚从样品溶液中分离, 这样便不可避免的产生了含有较高浓度钚的有机

废液。在这些有机废液中, 主要含有磷酸三丁酯(TBP)和三正辛胺(TOA), 也包括一些萃取剂如三烷基氧化磷(TRPO)、 N,N,N',N' -四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)、二-壬基苯基磷酸(DNPPA)

收稿日期: 2015-01-08; **修订日期:** 2015-06-22

作者简介: 王琬箐(1991—), 女, 四川遂宁人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

*** 通信联系人:** 蒙大桥(1957—), 男, 陕西西安人, 研究员, 主要从事核材料研究工作, E-mail: mengdaqiao123@163.com

等。随着对钚材料研究的增加,高放射性浓度钚废液日益增多,如何科学合理地处置不断产生的钚废液成为了一个迫切需要解决的问题。由于高浓度钚废液在转移和储存过程中存在较大风险,若处理不当极易造成环境污染。

目前为止,水溶液条件下的钚废液处理方法获得了较为全面的研究,包括离子交换法^[1-3]、溶剂萃取法^[4-6]、化学沉淀法^[7]等。而对于含钚的有机废液的处理,尚无理想方法。本文将在充分调研的基础上,综述 Fe(Ⅱ)、U(Ⅳ)两种无机还原剂和羟胺类衍生物、脲类衍生物、胍类衍生物、醛类、羟肟酸类及醛肟类等有机无盐还原剂,并评价络合法、电化学法、光化学法的研究进展和面临的问题。

1 络合法

对于有机废液中的钚,利用钚与阴离子的强络合能力,采用碳酸盐、草酸等均可将钚从有机废液中回收。近年来,包括 *N,N,N',N'*-四甲基二甘酰胺(TMDGA)、*N,N,N',N'*-四乙基二甘酰胺(TEDGA)、*N,N,N',N'*-四丙基二甘酰胺(TPDGA)等在内的水溶性酰胺配体也由于其强配位能力,在回收废液方面得到了初步探索。

1.1 碳酸盐

碳酸铵、碳酸钠均可从有机废液中络合反萃钚。刘学刚等^[8]模拟了高放废液堆串级实验,使用 3 级逆流反萃、质量浓度为 80 g/L 的碳酸铵可以从 TRPO 相中反萃出 99.9% 以上的 Pu(Ⅳ),且在反萃过程中未出现沉淀、界面污物和第三相。Argekar 等^[9]则使用 Na₂CO₃ 和草酸饱和溶液从 cyanex-923 有机溶液中萃取了 Pu(Ⅳ)。Singh 等^[5]利用 0.5 mol/L 碳酸铵为反萃剂,从二-壬基苯基磷酸(DNPPA)-正链烷烃有机相中回收了钚。

1.2 草酸

Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅲ)与草酸根离子均具有很强的络合能力。Govindan 等^[10]利用醋酸羟胺将 Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ),再用草酸将其沉淀,回收率达到了 99%。

Panja 等^[11]使用支撑液膜技术,利用 TODGA 与正十二烷为萃取剂、0.1 mol/L 草酸为反萃剂,从 3 mol/L 硝酸中成功回收了 Pu(Ⅳ),回收率高达 98%。Ansari 等^[12]也报道了利用中空纤维支撑液膜从分析实验室废液中提取了 Pu(Ⅳ),

有机相为 30% TBP 和正十二烷混合液体,回收率在 2 h 内达到了 96%。

1.3 水溶性配体

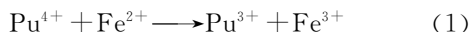
水溶性配体可以作为三价锕系元素的反萃剂或掩蔽剂用于三价锕系和锕系元素的分离^[13]。Wei 等^[14]在低酸度下使用 0.2 mol/L TMDGA 作为反萃剂,成功地将 99.9% 以上的钚从 TRPO 中回收。水溶性酰胺理论上能够彻底焚烧,在废液处理方面具有潜力。

2 溶剂还原法

短暂存放的 TBP、TOA 有机废液中,钚主要以 Pu⁴⁺ 络合物存在,若直接使用草酸沉淀 Pu(Ⅳ),得到的 Pu(C₂O₄)₂ 易形成胶体,不利于后续抽滤处理。通过还原剂将 Pu⁴⁺ 还原为 Pu³⁺,使其从有机相中转移至水相后的方法可以高效回收钚。

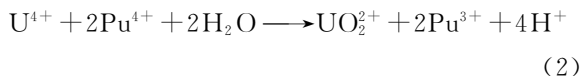
2.1 无机还原剂

无机还原剂已经应用于核燃料后处理工艺流程,使用过的还原剂包括 Fe(Ⅱ)、U(Ⅳ)等。早期使用的还原剂为氨基磺酸亚铁,其中 Fe(Ⅱ)用于 Pu(Ⅳ)的还原,氨基磺酸根则用于破坏硝酸溶液中的亚硝酸。Fe(Ⅱ)可以与 Pu(Ⅳ)发生氧化还原反应得到 Fe(Ⅲ)和 Pu(Ⅲ),反应如下所示:



Fe(Ⅱ)作为还原剂反应速率快、稳定性高且使用方便,但由于引入杂质铁离子,使溶液中含盐量增加,而且在沉淀时影响钚产品的纯度。同时氨基磺酸根与 HNO₂ 反应生成硫酸根,加剧设备的腐蚀。Fe(Ⅱ)在含有 HNO₂ 的硝酸系统中不稳定,容易造成 Pu(Ⅲ)再氧化。

U(Ⅳ)还原 Pu(Ⅳ)的反应完全,速率较快,方程式如下所示:



在实际应用中,U(Ⅳ)还原剂仍存在较多缺点,U(Ⅳ)在空气中不稳定,易被氧化;为了使 Pu(Ⅳ)还原完全,还需要加入过量的 U(Ⅳ)和支持还原剂;且 U(Ⅳ)能够被有机相萃取,增加了有机相的杂质浓度。

2.2 有机还原剂

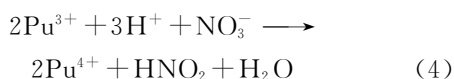
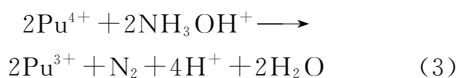
早期研究中,有机还原剂就已经被研究用于钚的还原分离,包括抗坏血酸、尿素等。要求有机试剂应具有易溶于水、耐辐照、产物影响小等特点。迄今为止,研究过的有机还原剂包括羟胺及

其衍生物^[10,15-16]、肼及其衍生物^[17-18]、脲的衍生物^[19-22]、醛肼类^[19]、氢醌^[19,23-25]、酰胺类、脲酸类^[19,26-28]、酮类、丁醛^[29]、胍类等。

1) 羟胺及其衍生物

羟胺及其衍生物还原 Pu(IV) 的速率较快,通过选择恰当的烷基或芳香基可以加强诱导效应,增强官能团还原 Pu(IV) 的能力。在羟胺及其衍生物中,研究用于还原 Pu(IV) 的化合物主要包括羟胺(HAN)^[15]、N,N-二甲基羟胺(DMHAN)^[17,30]、N,N-二乙基羟胺(DEHAN)^[31]、N,N-乙基,羟乙基羟胺(EHEH)^[32]等。

Barney 等^[16]通过模型预测了钚在硝酸羟胺中的稳定性,结果表明 HAN 在硝酸溶液中的稳定性受温度和 HAN、硝酸、钚以及铁的浓度控制。同时,工艺参数(流速、体积)也会影响其稳定性。反应方程式可以描述为:



在硝酸溶液中,由于 HNO₂ 会对羟胺还原剂产生破坏作用,所以常使用肼类等支持还原剂来稳定 Pu(III)。

Liu 等^[17]使用 DMHAN 作为还原剂、甲基肼为支持还原剂从 TBP-煤油体系中反萃出了 Pu(IV),回收率高达 95%。升高温度、降低酸度以及增加 DMHAN 的浓度均有利于钚的反萃。王亮等^[33]研究了 DMHAN 在 ²³⁸Pu-α 内辐照条件下的辐解行为,DMHAN 在第 4 天时基本消耗完毕,表明 DMHAN 在辐照环境下依然不够稳定。

N,N-乙基,羟乙基羟胺(EHEH)是羟胺的二取代衍生物,是目前还原 Pu(IV) 速率最快的一种有机还原剂。张虎等^[32]使用单级反萃取的方法研究了 EHEH 的还原 Pu(IV) 性能,相比(o/a)为 1:1 时反萃率达到 99%。

一般情况下,一定程度内提高羟胺类还原剂浓度、降低酸度、升高温度以及增加接触时间均有利于钚的还原反萃。

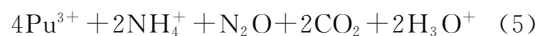
2) 肼及其衍生物

研究的肼类及其衍生物包括肼(N₂H₄)、N,N-二甲基肼(DMH)^[18]等。肼类物质还原钚的机理较复杂,中间产物多,单纯用于钚还原的研究也较少。由于肼类衍生物不会生成具有爆炸危险的叠氮酸,所以将其应用于支持还原剂不失为一个

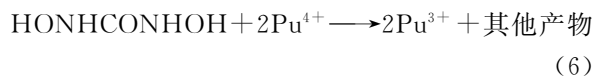
较好的方案。

3) 脲的衍生物

广泛使用的脲的衍生物包括羟基脲(HU)^[19]、二羟基脲(DHU)^[21]、氨基羟基脲(HSC)^[22]等。羟基脲和氨基羟基脲具有良好的亲水性并且能够快速地将 Pu(IV) 还原为 Pu(III)。在 TBP-煤油体系中,Pu(IV) 的反萃率随着两相接触时间、还原剂浓度的增加而增高。同时,适当地降低反萃液酸度和 NO₃⁻ 浓度也能够提高反萃率。Sivakumar 等^[20]用羟基脲还原 Pu(IV) 得到了不能被 TBP 萃取的 Pu(III),并与 U 分离开来,羟基脲(HU)还原 Pu(IV) 的方程如式(5)所示:



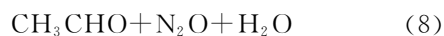
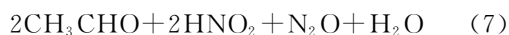
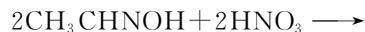
Yan 等^[21]对二羟基脲还原 30% TBP-煤油系统中 Pu(IV) 的动力学进行了研究。由于二羟基脲等还原剂与 Pu(IV) 的反应速率很快,因此在两相间的传质过程主要表现为扩散控制,其反应方程式如式(6)所示:



然而,在使用脲类衍生物作为还原剂时,硝酸的抑制作用使得其反应速率要低于 U(IV) 和羟胺。

4) 醛肼类及醌类

用于还原钚的醛肼类主要有甲醛肼(FO)^[34]和乙醛肼(AO)。甲醛肼、乙醛肼^[19]在还原 Pu(IV) 过程中不需要加入支持还原剂,结构简单,但加热或提高酸度时易被破坏。随着酸度的提高,乙醛肼还原 Pu(IV) 的能力也逐渐变差,乙醛肼与硝酸的反应方程式如式(7)、(8)所示:



反应(7)进行比较缓慢,同时具有一个随硝酸浓度增加而降低的诱导期,而反应(8)则进行较为快速。这表明一旦乙醛肼转变为 N₂O 和乙醛时,将会抑制 Pu(IV) 的还原效率。

醌类中,叔丁基氢醌(TBH)具有有机可溶性,还原时需要较低的酸度。Prabhu 等^[19]使用 TBH 来还原 TBP 中 Pu(IV)。然而,一段时间后,由于 TBH 与 HNO₃ 发生氧化还原反应生成叔丁基苯醌和 HNO₂,导致了 Pu(III) 的再氧化。

5) 肟酸类

肟酸类主要包括甲异羟肟酸(FHA)和乙异羟肟酸(AHA)。常温下 FHA 还原铈的速率较慢。AHA 作为一种很好的有机配位体,其分子量小、亲水性好,能够与四价锕系元素形成 1 : 1 的稳定配合物。张平等^[35]就 AHA 在 TRPO 流程中对 Pu(Ⅳ)的反萃作用进行了研究,通过 6 次错流反萃,可以回收 98%以上的 Pu(Ⅳ)。曹晓军等^[36]对 AHA 在硝酸溶液中的稳定性进行了研究,发现温度对 AHA 在 1.0 mol/L 硝酸中稳定性影响较大,

且随着温度的升高,AHA 稳定性降低,因此必须控制好温度以提高 AHA 的稳定性,而利用温度的升高也能除去溶液中剩余的 AHA。

常用还原剂类型及其优缺点列于表 1。由表 1 可知,溶剂还原法中,使用无机还原剂会引入杂质金属离子,增加后续处理的工作量。有机无盐还原剂可以在不引入杂质离子的情况下高效率地还原 Pu(Ⅳ),但部分有机还原剂在温度升高、酸度变化时容易被破坏,不够稳定,如何提高有机还原剂的稳定性仍有待研究。

表 1 常用还原剂类型及其优缺点
Table 1 Advantages and disadvantages of some common reductants

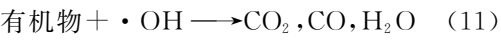
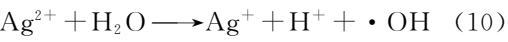
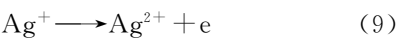
还原剂类型	优点	缺点
Fe(Ⅱ)	反应速率快、稳定性高且使用方便	引入杂质离子,增加溶液含盐量,不利于后续分离处理,受温度影响较大,需加入支持还原剂
羟胺类衍生物	还原速率很快	结构复杂、稳定性差
肟类衍生物肟类、肟类及肟酸类	选择性高、可少量萃入有机相	一般情况下稳定,加热或酸度提高时稳定性变差

3 电化学法

辐射对溶液中的铈价态影响很大,无论自身的 α 辐射或者外部的 β、γ 射线,这些辐射对铈溶液的处理和储存都有影响。在高浓度铈的溶液中,即使没有氧化还原剂,铈自身的 α 辐射作用也会引起铈氧化态的改变。

在这种情况下,单纯采用还原的方法已经不能有效地将铈从有机废液中回收。采用电化学法间接氧化有机相可以使铈回收至水溶液中。为了使有机铈废液的处理更为简单有效,人们也陆续对有机溶剂中的电化学行为进行了探索。

Srinivasan 等^[37]以铂网为阳极,镀铂的钛为阴极,将硝酸银溶液中的银离子氧化为二价,同时产生的自由基将 TBP-石蜡有机废液氧化为小分子无机物,最终使有机相中的铈进入到水溶液中。实验中,Ag(Ⅱ)可以直接与有机溶剂反应,或者与水形成羟基自由基再氧化有机物为二氧化碳、水,Ag(Ⅰ)在阳极失去电子重新氧化为 Ag(Ⅱ),方程式可以表示为(9)—(11):



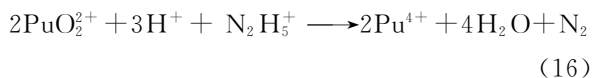
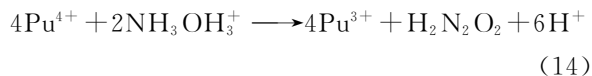
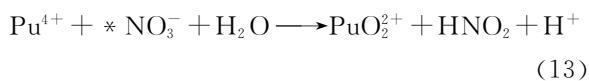
在这个过程中,89%的铈能够从有机废液中

转移至水相中,而部分铈则由于多孔隔膜的捕获作用残留在其中,导致回收率的降低。电化学法主要通过破坏与 Pu(Ⅳ)络合的有机物来达到回收有机溶剂中铈的目的。但由于电化学方法中法拉第效率相对较低,缺少选择性络合铈的离子载体等^[38]以及设备不完善等不利因素,目前仅能够在实验室环境下完成。

4 光化学法

20 世纪 90 年代开始,陆续有关于光化学分离铈的文献报道。光化学法需要特定波长的光,常用的技术是用适当的激光光解还原相关元素。Wada 等^[39]研究了汞灯照射环境下铈、镆在含有过量羟胺、肟的硝酸溶液中的氧化还原行为,发现铈离子的氧化还原速率和辐照光和酸度有关。羟胺和肟还原的 Pu(Ⅲ)被 *NO₃⁻(光激发硝酸离子)氧化为 Pu(Ⅳ),部分 Pu(Ⅳ)再由 *NO₃⁻氧化为 PuO₂⁺或者由还原剂还原为 Pu(Ⅲ)。此外,光激发硝酸离子 *NO₃⁻ 的浓度将会直接影响铈的价态转变。其方程式可以分别表示为式(12) — (16)^[39],包括 Pu(Ⅲ)的氧化、Pu(Ⅳ)的氧化、Pu(Ⅳ)的还原以及 PuO₂⁺ 的还原:

2Pu³⁺+*NO₃⁻+3H⁺→2Pu⁴⁺+HNO₂+H₂O (12)



Tripathi 等^[40]采用 ^{239}Pu 作为示踪元素就 30% TBP-正十二烷-硝酸体系中铀离子的光化学反应进行了探索性研究,在 254 nm 和 300 nm 紫外光照下铀酰离子还原为四价铀,同时部分 TBP 在光解作用下形成稀释降解产物和高分子磷酸盐。Drobyshevskii 等^[41]采用高压汞灯、高强度火花放电以及 CO_2 激光照射的方法,还原六氟化铀为四氟化铀,并与六氟化铀分离。然而对于有机废液中的铀,由于机理复杂,鲜有相关研究报道。

5 结 语

从有机高放废液中回收处理铀不仅具有重要的现实意义,也具有明显的经济效益。络合法操作简便,碳酸盐、草酸已经在工业上得到了广泛应用。随着对有机试剂中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的还原研究的不断深入,溶剂还原法作为一种简单迅速的还原方法,在实际应用中得到了广泛使用。为了进一步提高铀的反萃效率,人们集中于开发新的还原剂以及优化反萃条件。此外,有机废液由于其所处的特殊环境,长期放置会发生辐照降解、化学降解,产物成分十分复杂且易与 $\text{Pu}(\text{III})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 形成稳定的络合物,无疑增加了回收处理铀的难度。因此,溶剂还原法处理长时间放置的有机废液尚待深入研究。

为了解决长期放置的通过分析测试产生的有机铀废液,可以先将其无机化后再进行回收。电化学法、光化学法作为氧化破坏有机物的方法也得到了初步探索。电化学法不仅具有无机试剂的优点,还能够方便地用于废液处理的各个工段并将试剂用量降至最低。电化学法中有机物的氧化产物通常为 CO_2 、 H_2O , 不会产生污染物,但溶解在水相中的磷酸盐对于回收铀的影响需要进一步探索。为实现其工业化,未来的研究方向应集中于解决有机溶液中的电极中毒问题,包括可变价离子、还原剂以及络合剂等组分的氧化还原反应等。光化学法中,光照条件选择难度大,特别是对

于有机物光照降解机理研究不全面,实际应用仍然有很长的路要走。

参考文献:

- [1] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 310(1): 63-78.
- [2] Sankhe R H, Sengupta A, Mirashi N N. Simultaneous recovery of plutonium and americium from assorted analytical waste solutions using extraction chromatography[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 302(1): 617-622.
- [3] Jernstroem J, Lehto J, Betti M. On-line separation of $\text{Pu}(\text{III})$ and $\text{Am}(\text{III})$ using extraction and ion chromatography[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2007, 274(1): 95-102.
- [4] Rout A, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Liquid-liquid extraction of $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{VI})$ and $\text{Am}(\text{III})$ using malonamide in room temperature ionic liquid as diluent[J]. *J Hazardous Mater*, 2012, 221: 62-67.
- [5] Singh S K, Venugopal K, Jadhav S T, et al. Studies on the separation and recovery of plutonium from nitric acid medium using di-nonyl phenyl phosphoric acid (DNPPA)/n-dodecane as extractant system[J]. *Sep Sci Technol*, 2014, 49(9): 1335-1341.
- [6] Sun X, Luo H, Dai S. Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2100-2128.
- [7] Slater S A, Chamberlain D B, Aase S A, et al. Optimization of magnetite carrier precipitation process for plutonium waste reduction[J]. *Sep Sci Technol*, 1997, 32(1-4): 127-147.
- [8] 刘学刚,梁俊福,徐景明. 碳酸铵反萃 TRPO 流程中 Np 、 Pu 的工艺研究[J]. *核化学与放射化学*, 2003, 25(2): 106-109.
- [9] Argekar A A, Kulkarni M J, Mathur J N, et al. Chemical separation and ICP-AES determination of 22 metallic elements in U and Pu matrices using cyanex-923 extractant and studies on stripping of U and Pu[J]. *Talanta*, 2002, 56(4): 591-601.
- [10] Govindan P, Sukumar S, Rao R V S. Partitioning of uranium and plutonium by acetohydroxamic acid[J]. *Desalination*, 2008, 232(1-3): 166-171.

- [11] Panja S, Mohapatra P K, Kandwal P, et al. Pertraction of plutonium in the +4 oxidation state through a supported liquid membrane containing TODGA as the carrier[J]. *Desalination*, 2010, 262 (1-3): 57-63.
- [12] Ansari S A, Chaudhury S, Mohapatra P K, et al. Recovery of plutonium from analytical laboratory waste using hollow fiber supported liquid membrane technique[J]. *Sep Sci Technol*, 2012, 48(2): 208-214.
- [13] 吴宇轩, 刘宁, 丁颂东. 用于铀系分离和三价镧系/铀系分离的水溶性配体[J]. *化学进展*, 2014, 26 (10): 1655-1664.
- [14] Wei M, Feng X, Chen J. Studies on stripping of actinides, and some fission and corrosion products from loaded TRPO by *N, N, N', N'*-tetramethyl diglycolamide[J]. *Sep Sci Technol*, 2013, 48(5): 741-748.
- [15] Yarbrow S L, Schreiber S B, Ortiz E M, et al. Reducing Pu(IV) to Pu(III) with hydroxylamine in nitric acid solutions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1998, 235(1-2): 21-24.
- [16] Barney G S, Duval P B. Model for predicting hydroxylamine nitrate stability in plutonium process solutions[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2011, 24(1): 76-84.
- [17] Liu J, He H, Tang H, et al. The application of *N, N*-dimethylhydroxylamine as reductant for the separation of plutonium from uranium[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 288(2): 351-356.
- [18] Ban Y, Asakura T, Morita Y. Reduction kinetics of Pu(IV) and Np(VI) by *N, N*-dimethylhydrazine, and its potential application in nuclear fuel reprocessing[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 279(2): 423-429.
- [19] Prabhu D R, Kumari N, Kanekar A S, et al. Biphasic kinetic investigations on the evaluation of non-salt forming reductants for Pu(IV) stripping from tributyl phosphate and *N, N*-dihexyl octanamide solutions in *n*-dodecane[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298(1): 691-698.
- [20] Sivakumar P, Meenakshi S, Rao R V S. Purification and recovery of plutonium from uranium oxide obtained in the fast reactor fuel reprocessing plant using hydroxyurea as reductant[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 291(3): 763-767.
- [21] Yan T, Zuo C, Zheng W, et al. Kinetics of reductive stripping of Pu(IV) in the tributylphosphate-kerosene/nitric acid-water system using dihydroxyurea[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 280(3): 585-588.
- [22] Xiao S, Ye G, Pan Y, et al. Application of hydroxysemicarbazide in separation of Pu from U in Purex process[J]. *Atomic En Sci Tech*, 2013, 47(1): 27-33.
- [23] Rai D, Gorby Y A, Fredrickson J K, et al. Reductive dissolution of PuO₂(am): the effect of Fe(II) and hydroquinone[J]. *J Solution Chem*, 2002, 31 (6): 433-453.
- [24] Shcherbina N S, Kalmykov S N, Perminova I V, et al. Reduction of actinides in higher oxidation states by hydroquinone-enriched humic derivatives[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 444: 518-521.
- [25] Kulkarani P G, Gupta K K, Pathak P N, et al. *Tert*-butyl hydroquinone: a promising reductant of plutonium for process and analytical applications[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 12(1-3): 57-61.
- [26] Tkac P, Precek M, Paulenova A. Redox reactions of Pu(IV) and Pu(III) in the presence of acetohydroxamic acid in HNO₃ solutions[J]. *Inorganic Chem*, 2009, 48(24): 11935-11944.
- [27] Tkac P, Paulenova A, Vandegrift G F, et al. Distribution and identification of plutonium(IV) species in tri-*n*-butyl phosphate/HNO₃ extraction system containing acetohydroxamic acid[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 280(2): 339-342.
- [28] Tkac P, Paulenova A. The effect of acetohydroxamic acid on extraction and speciation of plutonium[J]. *Sep Sci Technol*, 2008, 43(9-10): 2670-2683.
- [29] 张丕禄, 矫海洋, 甘雪英, 等. 正丁醛作还原剂时 TBP/煤油萃取分离铀、钚、镅的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2000, 22(1): 30-36.
- [30] Chen Y, Tang H, Liu J, et al. The kinetics of the reduction reaction of plutonium(IV) with *N, N*-dimethylhydroxylamine[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289(1): 41-47.
- [31] Koltunov V S, Taylor R J, Baranov S M, et al. The reduction of plutonium(IV) and neptunium(VI) ions by *N, N*-ethyl (hydroxyethyl) hydroxylamine in nitric acid[J]. *Radiochim Acta*, 1999, 86(3-4): 115-121.
- [32] 张虎, 韩清珍, 张先业, 等. *N, N*-乙基, 羟乙基羟胺在 PUREX 流程铀钚分离中的应用[J]. *核化学与放射化学*, 2006, 28(1): 24-30.
- [33] 王亮, 何辉, 宋鹏. ²³⁸Pu-α 内源辐照条件下稳定性[R]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2013.
- [34] 肖松涛, 叶国安, 罗方祥, 等. 甲醛肟与 Pu(IV) 的还

- 原动力学[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(2): 166-170.
- [35] 张平, 刘秀琴, 王建晨, 等. 乙异羟肟酸在 TRPO 简化流程中的应用[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(3): 158-161.
- [36] 曹晓军, 王锦花, 李倩, 等. 乙异羟肟酸在硝酸溶液中的稳定性[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(11): 1933-1937.
- [37] Srinivasan R, Chinnusamy A, Sudhagar S, et al. Electro-oxidative process for the mineralization of solvent and recovery of plutonium from organic wastes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2012, 291(3): 681-684.
- [38] Okugaki T, Kitatsuji Y, Kasuno M, et al. Development of high performance electrochemical solvent extraction method[J]. J Electroanal Chem, 2009, 629(1-2): 50-56.
- [39] Wada Y, Wada K, Goibuchi T, et al. Photochemically-induced valency adjustment of plutonium and neptunium nitric-acid solution using mercury lamp[J]. J Nucl Sci Technol, 1994, 31(7): 700-710.
- [40] Tripathi S C, Gupta K K, Bindu M, et al. Studies on the changes in the composition of solvent during photochemical generation of uranous ions in uranium loaded 30% TBP-n-dodecane-HNO₃ system[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(1): 657-661.
- [41] Drobyshhevskii Y V, Ezhov V K, Lobikov E A, et al. Application of physical methods for reducing plutonium hexafluoride[J]. Atomic Energy, 2002, 93(1): 578-588.