

PUREX 流程中锝对 U(IV)-肼的稳定性影响

刘金平, 何 辉*, 黄小红, 叶国安, 王 辉, 晏太红, 李 斌, 贾永芬

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:通过分光光度法研究了硝酸体系中锝催化硝酸氧化 U(IV)-肼的反应, 结果表明: 温度和锝浓度是影响锝催化硝酸氧化 U(IV) 速率的主要因素, Tc 催化硝酸氧化 U(IV) 反应对 Tc 的级数为 1.23, 反应活化能 $E_a = 79.2$ kJ/mol, Tc 催化硝酸氧化 U(IV) 反应对 U(IV) 的级数为 0, 平均速率常数为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。肼浓度对锝催化氧化 U(IV) 的速率影响较小, Tc-U(IV)-肼体系中肼的氧化和 U(IV) 的氧化同时进行, 但 U(IV) 早于肼氧化完, 随后肼快速氧化完全, 与 Tc-肼体系相比, 肼的氧化速率略有降低, U(IV) 对肼的氧化既有促进作用, 又有抑制作用。Tc-U(IV)-Pu(III)-肼体系中, 当锝浓度为 0.005 mol/L, Pu(III) 稳定存在的时间小于 45 min。

关键词: 锝; U(IV); 铀; 肼; 催化氧化

中图分类号: TL241.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)06-0366-07

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2018016

Effect of Technetium on Stability of U(IV) and Hydrazine in PUREX Process

LIU Jin-ping, HE Hui*, HUANG Xiao-hong, YE Guo-an, WANG Hui,
YAN Tai-hong, LI Bin, JIA Yong-fen

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

Abstract: In this research, the oxidation reaction of U(IV)-hydrazine catalyzed by technetium in nitric acid was studied by spectrophotometry. The results show that temperature and technetium concentration are the main factors affecting the oxidation rate of U(IV). The reaction order for technetium is 1.23, and the reaction activation E_a is 79.2 kJ/mol. A zero-order reaction characteristic for U(IV) is observed with average reaction rate constant $1.60 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. The concentration of hydrazine has little effect on the oxidation rate of U(IV) catalyzed by technetium. In Tc-U(IV)-hydrazine system, U(IV) and hydrazine are oxidated simultaneously. At first, U(IV) is oxidated completely, and subsequently, the hydrazine is oxidated completely soon. Compared to the system of Tc-hydrazine, the oxidation rate of hydrazine containing U(IV) is a little slower, and U(IV) shows both acceleration and inhibi-

收稿日期: 2018-03-01; **修订日期:** 2018-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21790371)

作者简介: 刘金平(1985—), 男, 山东济宁人, 博士研究生, 副研究员, 分析化学专业, E-mail: fxljp828@163.com

* **通信联系人:** 何 辉(1972—), 男, 陕西咸阳人, 研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: hehui@ciae.ac.cn

网络出版时间: 2018-05-31; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180531.1003.008.html>

tion impact on oxidation of hydrazine catalyzed by technetium in nitric acid. In Tc-U(IV)-Pu(III)-hydrazine system, Pu(III) is stable for less than 45 min when the concentration of technetium is 0.005 mol/L.

Key words: technetium; U(IV); plutonium; hydrazine; catalyzed oxidation

锝是一种人工放射性元素,在燃耗为 33 GWd/t(以 U 计)的动力堆乏燃料中,每吨燃料约产生 850 g ^{99}Tc ,燃耗达到 50 GWd/t(以 U 计)时,每吨燃料约产生 1 110 g ^{99}Tc 。随着核电技术的不断进步, ^{235}U 初始丰度的提高以及燃耗的不断加深,乏燃料中 Tc 的含量将进一步增加。

在乏燃料后处理工艺流程中,Tc 经过 1A^[1-3] 和 TcS^[4-5] 工艺单元进入到 1B 工艺单元中。Tc 在 1B 中会与还原剂^[6-8] 发生反应,影响铀的还原反萃。对于传统的 PUREX^[8-11] 流程,以 U(IV)-肼为还原剂,Tc 催化氧化 U(IV)-肼,使 U(IV)-肼过量消耗^[12-13],影响铀的还原效果。当乏燃料燃耗增加,特别是 1B 铀浓缩倍数提高时,Tc 会对 1B 铀还原反萃的影响更大,这就对 TcS 槽 Tc 净化系数提出更高的要求。虽然前人对 Tc 的净化问题进行了一些研究工作^[8, 14],张丕禄等^[8] 通过串级实验提出了 1B 工艺中锝影响的临界浓度,周常新等^[14] 采用计算机模拟的方法研究了锝的净化工艺,并通过台架实验对低锝净化系数的锝净化工艺进行了验证。但 Tc 在 PUREX 流程一循环中通过 TcS 槽大幅度提高 Tc 净化系数的问题仍没有得到很好解决,同时,随着流程、燃耗及 1B 槽铀浓缩倍数的改变,造成 1B 槽中 Tc 含量的增加,Tc 的行为变得更加复杂,使铀的还原反萃效果受到较大影响,因此 1B 槽中 Tc 对铀还原反萃的影响仍需要重点研究。本工作对 1B 槽中 Tc 催化氧化 U(IV)-肼的行为进行研究,以获得基础数据,评估 1B 中 Tc 对铀的还原反萃影响,为高燃耗乏燃料、铀高浓缩倍数流程的设计提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Avaspec-ul3648 分光光度计,荷兰 Avantes 公司;LS-6000LL 液体闪烁谱仪,美国 Bechman 公司;mini-100H 恒温金属浴,江苏无锡杰瑞安仪器设备有限公司;石英比色皿,光程 1 cm,宜兴市晶科光学仪器有限公司。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,兰州核燃料厂,U(IV)通过肼还原 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 制得;高锝酸铵(^{99}Tc),分析纯,美

国橡树岭实验室;水合肼($\varphi=80\%$),化学纯,西陇化工股份有限公司;硝酸,分析纯,北京北化精细化学品有限公司;TiCl₃ 溶液、对二甲氨基苯甲醛,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二苯胺磺酸钠,分析纯,天津福晨化学试剂厂;重铬酸钾标准溶液,北京化学试剂公司;所有用水均为去离子水。

1.2 实验与分析方法

(1) 锝与 U(IV)-肼的反应:在 mini-100H 恒温金属浴控温条件下,将锝与 U(IV)-肼的硝酸溶液混合,监测 648 nm 处 U(IV)吸光度的变化,所有实验硝酸浓度均为 1.4 mol/L。

锝浓度影响:对燃耗为 45 000 MWd/t(以 U 计)的乏燃料后处理,锝净化 3 倍、铀浓缩 3.3 倍条件下,1B 槽水相中锝的浓度约为 1.1 mmol/L,实验中选择锝浓度为 1.1、2.2、3.3、4.4、5.0 mmol/L,测定相应锝浓度下 648 nm 处 U(IV)吸光度的变化。

U(IV)浓度影响:铀浓缩 3 倍条件下,1B 槽进料级 U(IV)质量浓度约为 10 g/L,1BP 中 U(IV)质量浓度为 5 g/L,铀浓缩倍数提高时 1B 反萃段 U(IV)浓度会提高,故实验中选择 U(IV)初始质量浓度为 5、10、15、20、25 g/L,测定相应初始 U(IV)浓度下 648 nm 处 U(IV)吸光度的变化。

肼浓度和温度的影响:研究肼浓度(0.05、0.15、0.20、0.25 mol/L)和温度(25、30、35、40、45 °C)变化对反应速率的影响,并对比锝-U(IV)-肼和锝-肼体系反应过程中肼浓度变化。

锝浓度直接用液闪分析。

U(IV)浓度的分析采用 TiCl₃ 还原-重铬酸钾滴定法^[15]。

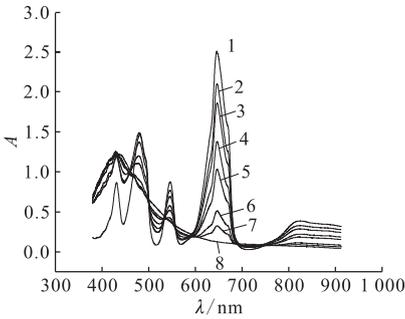
肼浓度的测定采用分光光度法,将样品稀释后加入对二甲氨基苯甲醛显色剂,在 458 nm 处测定吸光度,依据标准曲线计算肼浓度^[15]。

(2) 锝与 U(IV)-肼-Pu(III)的反应:在 mini-100H 恒温金属浴控温条件下,向 Tc-U(IV)-肼的硝酸溶液中加入 Pu(IV),混合后溶液铀质量浓度为 6 g/L,锝浓度分别为 2.2 mmol/L 和 5.0 mmol/L,初始 U(IV)质量浓度 10 g/L,与 Pu(IV)反应后,总铀质量浓度 10 g/L,U(IV)质量浓度约为 7 g/L,U(IV)加入时间计时为 0 min。

2 结果与讨论

2.1 初始铊和 U(IV) 浓度对 U(IV) 氧化行为的影响

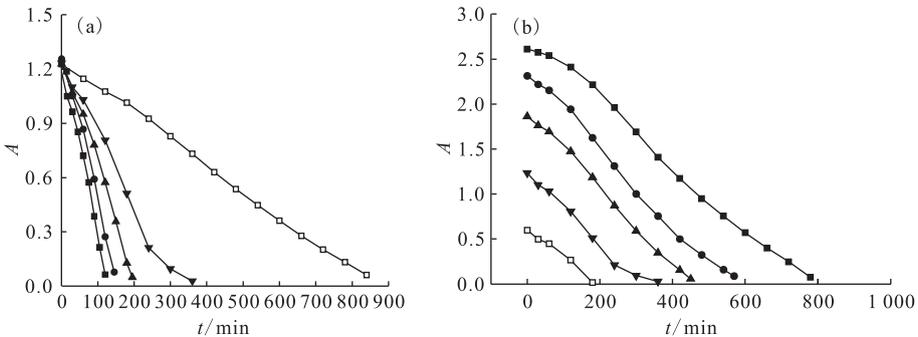
图 1 为 Tc-U(IV)-胍体系 U(IV) 吸光度随时间变化曲线。如图 1 所示,在硝酸溶液中,Tc 与 U(IV)-胍混合后,648 nm 处 U(IV) 的吸收峰逐渐降低,U(IV) 被逐渐催化氧化,直至 U(IV) 被氧化完全,吸收峰消失。Tc 与 U(IV)-胍混合后溶液会不断产生气体,气体伴随整个反应过程。反应初期溶液呈现绿色,中后期溶液呈现黄色,U(IV) 的吸收峰消失时,溶液呈现棕黄色,与 U(VI) 的颜色有明显的区别,为 U(VI)、亚硝酸和低价铊的混合色。



$c_0(\text{Tc}) = 5.0 \text{ mmol/L}$, $\rho_0(\text{U(IV)}) = 20 \text{ g/L}$, $c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$
 $t, \text{min}: 1 \text{---} 0.2 \text{---} 30, 3 \text{---} 60,$
 $4 \text{---} 90, 5 \text{---} 120, 6 \text{---} 150, 7 \text{---} 180, 8 \text{---} 210$

图 1 Tc-U(IV)-胍体系 U(IV) 吸光度随时间变化曲线
 Fig.1 Absorption curves of U(IV) vs time in solution of nitric acid containing Tc, U(IV) and hydrazine

不同初始铊和 U(IV) 浓度下 U(IV) 的吸光度随时间变化示于图 2。如图 2 所示,与文献[12]



$c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ mol/L}$, $25 \text{ } ^\circ\text{C}$
 (a): $\rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}$; $c_0(\text{Tc}), \text{mmol/L}: \blacksquare \text{---} 5.0, \bullet \text{---} 4.4, \blacktriangle \text{---} 3.3, \blacktriangledown \text{---} 2.2, \square \text{---} 1.1$
 (b): $c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}$; $\rho_0(\text{U(IV)}), \text{g/L}: \blacksquare \text{---} 25, \bullet \text{---} 20, \blacktriangle \text{---} 15, \blacktriangledown \text{---} 10, \square \text{---} 5$

图 2 不同初始铊(a)和 U(IV)(b)浓度下 U(IV) 的吸光度随时间变化

Fig.2 Variation of reactions in different initial technetium(a) and U(IV)(b) concentrations

中提到的 Tc 与 U(IV)-尿素体系反应、U(IV) 在 30 min 内几乎反应完全相比,胍的存在大大延缓了 U(IV) 的氧化速率。反应总体可分为三个阶段,为初始阶段、中间阶段和尾段,其中初始段和尾段持续时间短,反应较慢,初始段溶液呈现 U(IV) 的绿色,尾段溶液呈现黄棕色。中间反应段持续时间长,反应较快,溶液主要呈现 U(VI) 的黄色。在考察的初始 U(IV) 浓度范围内,含胍硝酸溶液中 Tc 催化氧化 U(IV) 均有一个类似诱导期的时间段存在, Tc 浓度升高会缩短诱导期(图 2(a)), U(IV) 浓度升高会延长诱导期(图 2(b))。

由图 2(a) 可以得出不同 Tc 初始浓度下 U(IV) 反应的表观速率常数 k_a , Tc 初始浓度为 1.1、2.2、3.3、4.4、5.0 mmol/L 下,表观速率常数 k_a 分别为 0.49×10^{-4} 、 1.36×10^{-4} 、 2.12×10^{-4} 、 2.84×10^{-4} 、 $3.20 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 将 $\ln k_a$ 对 $\ln c_0(\text{Tc})$ 作图,结果示于图 3。图 3 直线斜率为 1.23,表明 Tc 催化氧化 U(IV) 反应对 Tc 的级数为 1.23。

对图 2(b) 数据处理,用 U(IV) 的浓度变化和反应时间进行拟合,曲线呈现线性关系,可以得出不同 U(IV) 初始浓度下 Tc 催化氧化 U(IV) 反应的表观速率常数 k_a ,结果列于表 1。如表 1 所示, U(IV) 初始质量浓度为 5、10、15、20、25 g/L 下,表观速率常数 k_a 分别为 1.26×10^{-4} 、 1.60×10^{-4} 、 1.69×10^{-4} 、 1.67×10^{-4} 、 $1.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,除了 U(IV) 初始质量浓度为 5 g/L 时因取样点少及 U(IV) 浓度低造成的分析误差外,其余四个 U(IV) 初始浓度下 Tc 催化氧化铊的反应速率基本不变,表明 Tc 催化氧化铊的反应对 U(IV) 为 0 级反应,平均速率常数为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。

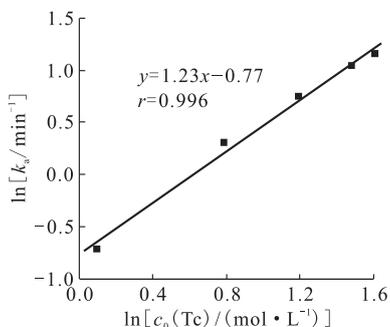


图3 不同 Tc 初始浓度时反应速率 $\ln k_a$ 对 $\ln c_0(\text{Tc})$ 的关系

Fig. 3 Variation of reaction rate in different initial technetium concentrations

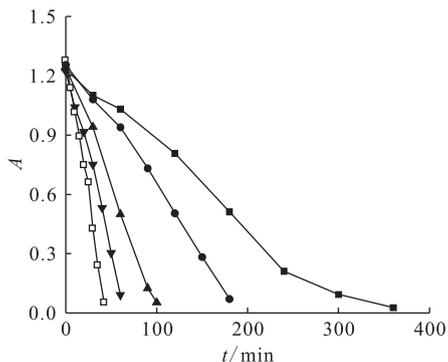
表1 25 °C 下 U(IV) 反应的表观速率常数 k_a 与初始 U(IV) 浓度的关系

Table1 Variation of reaction rate k_a in different initial U(IV) concentrations at 25 °C

$\rho_0(\text{U(IV)}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^4 k_a / \text{min}^{-1}$	r^2
5.0	1.26	0.986
10.0	1.60	0.991
15.0	1.69	0.996
20.0	1.67	0.992
25.0	1.43	0.993

2.2 温度对 U(IV) 氧化的影响

温度对 U(IV) 氧化的影响示于图 4。由图 4 可知, 温度升高会显著加快 Tc 催化氧化 U(IV) 的速率, 温度从 25 °C 升高到 40 °C, U(IV) 氧化完的时间缩短了 5/6, 40 °C 条件下, 2.2 mmol/L Tc 仅需



$c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}$, $\rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}$,
 $c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ mol/L}$
 温度, °C: ■—25, ●—30,
 ▲—35, ▼—40, □—45

图4 不同温度下 U(IV) 的吸光度随时间变化
 Fig. 4 Absorption curves of U(IV) vs time in different temperature

60 min 便可将 10 g/L U(IV) 催化氧化完全。

对不同温度下 U(IV) 的浓度变化和反应时间进行拟合, 可以得出不同温度下 Tc 催化氧化 U(IV) 反应的表观速率常数 k_a 。结果表明, 当温度为 25、30、35、40、45 °C 时, 表观速率常数 k_a 分别为 1.35×10^{-4} 、 2.25×10^{-4} 、 4.18×10^{-4} 、 6.37×10^{-4} 、 $9.89 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 以 $\ln k_a$ 对 $(1/RT)$ 作图, 结果示于图 5。由图 5 可知, 直线斜率为 -79 226。得到 Tc 催化氧化 U(IV) 反应的活化能 $E_a = 79.2 \text{ kJ/mol}$ 。

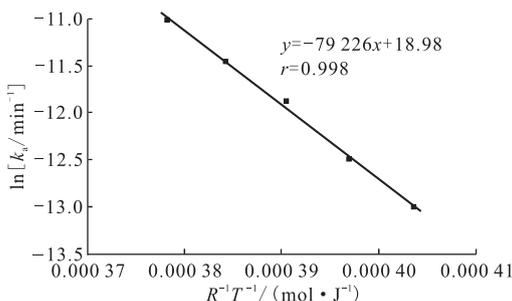
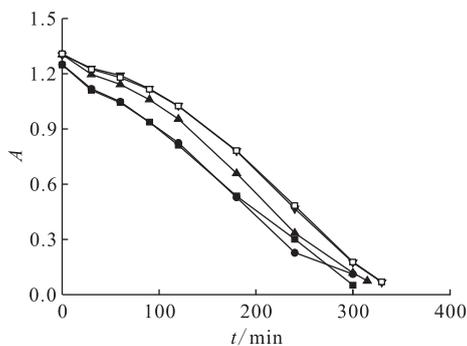


图5 不同温度下 Tc 催化氧化 U(IV) 的反应速率 $\ln k_a$ 与 $1/RT$ 的关系

Fig. 5 Variation of $\ln k_a$ with $1/RT$ at different temperature

2.3 肼浓度对 U(IV) 氧化的影响

肼浓度对 U(IV) 氧化的影响示于图 6。作为 U(IV) 的支持还原剂, 肼在工艺中用于消除溶液中的亚硝酸。由图 6 可知, 总体来说肼浓度的增加并未显著延缓 U(IV) 的氧化速率, 肼浓度由



$c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}$, $\rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ mol/L}$, 25 °C
 $c_0(\text{N}_2\text{H}_4)$, mol/L: ■—0.05, ●—0.10,
 ▲—0.15, ▼—0.20, □—0.25

图6 不同肼浓度下 U(IV) 的吸光度随时间变化
 Fig. 6 Absorption curves of U(IV) vs time in different initial concentrations of hydrazine

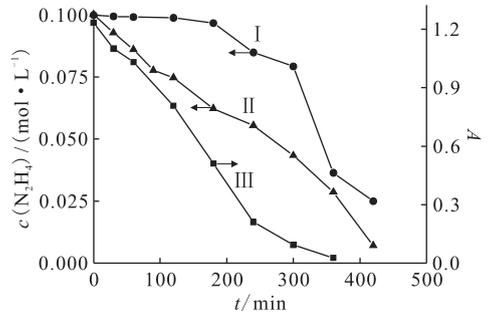
0.05 mol/L 升高至 0.25 mol/L, U(IV) 被完全氧化完的时间也仅延长 30 min 左右; 肼浓度的升高对 U(IV) 氧化的延缓作用主要体现在反应的初始阶段, 10 g/L U(IV) 条件下初始阶段的持续时间在 60 min 以内, 肼浓度升高对 U(IV) 的氧化延缓作用相对明显, 肼浓度越高, 初始的慢速反应阶段持续时间越长, 进入快速反应阶段以后, U(IV) 的氧化速率几乎与肼浓度无关。由于本实验未引入亚硝酸, 肼对亚硝酸消除作用未充分体现, 不能体现真实工艺运行时肼的反应行为。

2.4 Tc-U(IV)-肼体系和 Tc-肼体系反应过程中肼浓度变化

图 7 为 Tc-肼体系(曲线 I)和 Tc-U(IV)-肼体系(曲线 II)反应过程中肼浓度变化曲线, 并与反应过程中 U(IV) 的吸光度变化(曲线 III)做对比。由图 7 可见, 对于 Tc-肼体系, 铈催化氧化肼存在明显的诱导期, 对于 Tc-U(IV)-肼体系, U(IV) 的存在消除了 Tc 催化氧化肼的诱导期, 铈同时催化氧化 U(IV) 和肼; 然而, 虽然 U(IV) 消除了铈催化氧化肼的诱导期, Tc-U(IV)-肼体系和 Tc-肼体系相比, 消耗 75% 肼所需要的时间仅相差 1 h(Tc-肼体系略慢), 即 Tc-U(IV)-肼体系中, U(IV) 对硝酸氧化肼既有促进作用又有抑制作用; U(IV) 完全氧化时, 溶液中的肼消耗约 71%, 时间为 6 h, U(IV) 完全氧化后, 剩余的肼氧化速率明显加快, 剩余 29% 的肼 1 h 即被氧化完全。

2.5 Tc-U(IV)-肼体系反应过程中 Tc(VII) 浓度变化

图 8 为 Tc-U(IV)-肼体系反应过程中 Tc(VII) 浓度变化曲线, 图中加入 U(IV) 的吸光度变化曲线作对比。由图 8 可知, Tc-肼的硝酸溶液加入



$c_0(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ mol/L}, 25^\circ\text{C}$

I: $c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}, c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$;

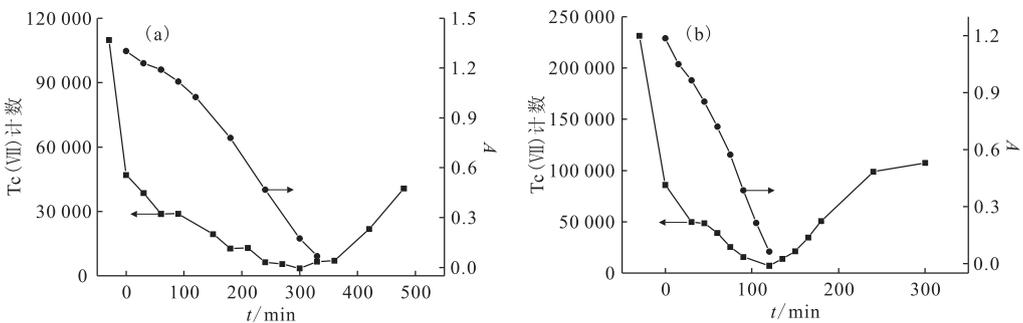
II: $c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}, \rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}, c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$;

III: $c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}, \rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}, c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$

图 7 Tc-U(IV)-肼体系和 Tc-肼体系反应过程中肼浓度变化

Fig. 7 Concentration of hydrazine vs time in solution of nitric acid containing Tc, U(IV) and hydrazine

U(IV) 后, Tc(VII) 的浓度迅速下降, Tc(VII) 浓度为 2.2 mmol/L 时, 约 57% 还原为低价铈, Tc(VII) 浓度为 5.0 mmol/L 时, 约 63% 还原为低价铈; 反应过程中, 不同铈浓度条件有着类似的反应历程, 初期的慢反应阶段, Tc(VII) 计数进一步快速降低, Tc(VII) 为 2.2 mmol/L 时, 约 75% 还原为低价铈, Tc(VII) 为 5.0 mmol/L 时, 约 78% 还原为低价铈; 在 U(IV) 的快速消耗过程中, Tc(VII) 浓度缓慢降低, U(IV) 消耗完全的短时间段内, 出现了 Tc(VII) 浓度的最低点, 上述两个铈浓度情况下溶液中均只含有约 3% 的 Tc(VII); 由图 7 可知, U(IV) 消耗完全后, 溶液中仍存在少部分的肼, 这部分肼会被快速消耗掉, 这就使得溶液中的铈能继续维持在低价态, 肼消耗完全后, 低价铈被氧化成高价铈, U(IV) 消耗完 150 min 后, 初始 Tc(VII) 浓度为 2.2 mmol/L 时, 溶液中约剩余 37% 的 Tc(VII), U(IV) 消耗完



(a): $c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}, \rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}, c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}, c_0(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ mol/L}, 25^\circ\text{C}$;

(b): $c_0(\text{Tc}) = 5.0 \text{ mmol/L}, \rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}, c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}, c_0(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ mol/L}, 25^\circ\text{C}$

图 8 Tc-U(IV)-肼体系反应过程中 Tc(VII) 浓度变化

Fig. 8 Concentration of Tc(VII) vs time in solution of nitric acid containing Tc, U(IV) and hydrazine

180 min 后,初始 Tc(VII)浓度为 5.0 mmol/L 时,溶液中约剩余 46% 的 Tc(VII),这也证明了钨浓度越高,催化作用越大的原因是:钨浓度高时,Tc 在 Tc(VII)和低价钨之间的转换速率更快。

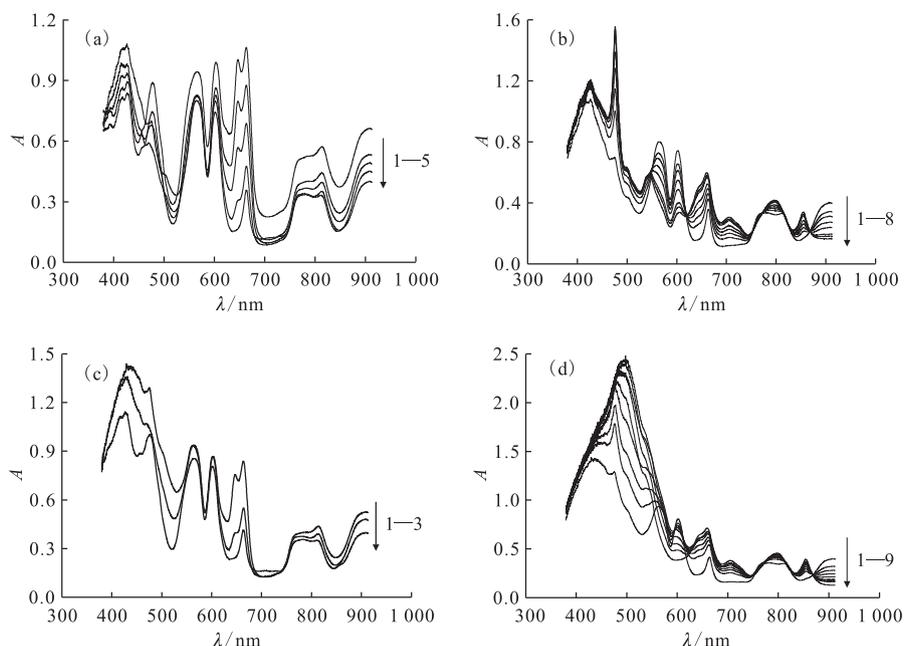
2.6 Tc-U(IV)-Pu(III)-肼体系反应

Tc 对 HNO₃-U(IV)-Pu(III)-N₂H₄ 溶液的催化氧化反应过程示于图 9。如图 9 所示,反应可以分为两个阶段,U(IV)氧化为 U(VI)的阶段(图 9(a)、(c))和 Pu(III)氧化为 Pu(IV)的阶段(图 9(b)、(d))。首先对吸收光谱的各个峰进行解析:(1) 在 U(IV)氧化为 U(VI)的阶段(图 9(a)、(c)),414 nm 处为 U(VI)的吸收峰,475~480 nm 为 U(IV)和 Pu(IV)吸收峰的叠加峰(U(IV)吸收峰为 480 nm,Pu(IV)吸收峰为 476 nm),560 nm 为 Pu(III)的吸收峰,610 nm、647 nm 和 665 nm 为 U(IV)和 Pu(III)吸收峰的叠加峰(单纯 U(IV)吸收峰为 647 nm,单纯 Pu(III)吸收峰为 600 nm 和 665 nm),此处因 647 nm 的 U(IV)吸收峰吸光度高且峰宽(见图 1),对 Pu(III)峰形干扰大;在此阶段,由 414 nm 处的吸光度可判定 U(VI)浓

度逐渐升高,由 480 nm 和 647 nm 处吸光度可判定 U(IV)浓度逐渐降低,由 560 nm 的吸光度可判定 Pu(III)浓度基本不变;(2) 在 Pu(III)氧化为 Pu(IV)的阶段(图 9(b)、(d)),414 nm 处为 U(VI)的吸收峰,476 nm 的尖峰为 Pu(IV)吸收峰,560 nm 和 600 nm 为 Pu(III)的吸收峰,665 nm 为 Pu(III)吸收峰;在此阶段,由 414 nm 处的吸光度可判定 U(VI)浓度基本不变,由 476 nm 和 665 nm 处吸光度可判定 Pu(IV)浓度逐渐升高,由 560 nm 和 600 nm 处的吸光度可判定 Pu(III)浓度逐渐降低。

Tc 浓度为 2.2 mmol/L 时,10 g/L U(IV)与 6 g/L Pu(IV)反应剩余的 U(IV)在 120 min 反应完全(120 min 时 476 nm 处已经观察到少量 Pu(III)的生成),6 g/L Pu(III)在此后的 270 min 内几乎全部氧化为 Pu(IV);Tc 浓度为 5.0 mmol/L 时,10 g/L U(IV)与 6 g/L Pu(IV)反应剩余的 U(IV)在 45 min 反应完全(45 min 时 476 nm 处已经观察到少量 Pu(III)的生成),6 g/L Pu(III)在此后的 135 min 内全部氧化为 Pu(IV)。

假定在 PUREX 流程 1A 槽中采用 3-3 流程



$\rho_0(\text{U(IV)}) = 10 \text{ g/L}, \rho_0(\text{Pu}) = 6 \text{ g/L}, c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}, c_0(\text{HNO}_3) = 1.45 \text{ mol/L}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(a)、(b): $c_0(\text{Tc}) = 2.2 \text{ mmol/L}$, (c)、(d): $c_0(\text{Tc}) = 5.0 \text{ mmol/L}$

t, min : (a): 1—0.2—30.3—60.4—90.5—120;

(b): 1—120.2—150.3—180.4—210.5—240.6—300.7—330.8—390;

(c): 1—0.2—30.3—45;

(d): 1—45.2—60.3—75.4—90.5—105.6—120.7—135.8—150.9—180

图 9 Tc-U(IV)-Pu(III)-肼体系反应过程中的吸收曲线随时间变化

Fig. 9 Absorption curves vs time in solution of nitric acid containing Tc, U(IV), Pu(III) and hydrazine

(3 mol/L HNO₃ 萃取-3 mol/L HNO₃ 洗涤)的情况下, 燃烧 33 000 MWd/t(以 U 计), 1B 钷浓缩 6 倍, 1B 水相中 Tc 的浓度接近 5.0 mmol/L, 燃烧增加到 45 000~55 000 MWd/t(以 U 计), 若不洗钷, 1B 水相中 Tc 的浓度约为 6~7 mmol/L, 这样高的钷浓度下 10 g/L U(IV)与 6 g/L Pu(IV)的混合溶液中 Pu(III)稳定存在的时间小于 45 min; 钷净化 3 倍, 1B 水相中 Tc 的浓度约为 2 mmol/L, 此钷浓度下 10 g/L U(IV)与 6 g/L Pu(IV)的混合溶液中 Pu(III)稳定存在的时间小于 120 min。Tc 净化 6 倍, 1B 水相中 Tc 的浓度约为 1 mmol/L, 此 Tc 浓度下 10 g/L U(IV)与 6 g/L Pu(IV)的混合溶液中 Pu(III)稳定存在的时间约 300 min。相比于 1B 钷还原反萃段水相的总停留时间 35 min, 300 min 时间已经接近 9 倍。

3 结 论

通过分光光度法研究了硝酸体系中钷催化氧化 U(IV)-胂的反应, 主要结论如下:

(1) Tc 浓度和温度是影响 Tc 催化氧化 U(IV)的最主要因素, 降低 Tc 浓度和温度可以显著降低 U(IV)的氧化速率; 而 U(IV)浓度和胂浓度对 Tc 催化氧化 U(IV)的影响较小; Tc 催化氧化 U(IV)反应对 Tc 的级数为 1.23, Tc 催化氧化 U(IV)的反应对 U(IV)为 0 级反应, 平均速率常数为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 反应的活化能为 $E_a = 79.2 \text{ kJ/mol}$;

(2) Tc-U(IV)-胂体系, 胂的破坏和 U(IV)的氧化同时进行, 不存在 Tc-胂体系 Tc 催化氧化胂的诱导期, 但 Tc-胂体系胂的氧化速率略慢于 Tc-U(IV)-胂体系, U(IV)对硝酸氧化胂既有促进作用又有抑制作用, U(IV)消耗完后, 胂的氧化速率明显加快;

(3) Tc-U(IV)-Pu(III)-N₂H₄ 体系中, 钷的存在显著加快 Tc 催化氧化 U(IV)的速率, 1A 工艺中采用 3-3 流程, 燃烧 45 000~55 000 MWd/t(以 U 计), 若不洗 Tc, 1B 钷反萃段水相中 Tc 的浓度约为 6~7 mmol/L, 对于 10 g/L U(IV)与 6 g/L Pu(IV)混合的溶液, Pu(III)稳定存在的时间小于 45 min, Tc 净化 3 倍(1B 水相中 Tc 的浓度约为 2 mmol/L), Pu(III)稳定存在的时间约 120 min, Tc 净化 6 倍(1B 水相中 Tc 的浓度约为 1 mmol/L), Pu(III)稳定存在的时间约为 300 min, 相比于 1B 钷还原反萃段水相的总停留时间 35 min, 300 min 已经接近 9 倍。

参考文献:

- [1] 江浩, 朱国辉. Purex 流程中 Tc 的走向及其影响因素研究[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(3): 193-200.
- [2] 田保生, 欧阳应根, 李卫民, 等. 钷在 Purex 流程共去污段(1A 槽)的走向研究[J]. 原子能科学技术, 2001, 35(1): 15-21.
- [3] 欧阳应根, 李瑞雪, 矫海洋, 等. HNO₃-TBP/OK 体系中钷、钷共萃取行为的研究[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(2): 115-117.
- [4] 陈延鑫, 何辉, 张春龙, 等. 后处理 Purex 流程洗钷工艺的计算机模拟 I: 计算机模拟及工艺参数分析[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 19-23.
- [5] 周常新, 王孝荣, 何辉, 等. 后处理 Purex 流程洗钷工艺的选定与验证[J]. 核化学与放射化学, 2014, 48(1): 50-55.
- [6] 王辉, 魏艳, 刘方, 等. APOR 后处理流程 1B 槽中钷的走向[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(2): 109-113.
- [7] Liu F, Wang H, Jia Y F, et al. Methyl-hydrazine deoxidize Tc(VII) in nitric acid in presence of U(VI) and behavior of technetium in the U/Pu splitting stage of APOR process[J]. Energy Procedia, 2013, 39: 358-364.
- [8] 张丕禄, 齐占顺, 朱志瑄. Purex 流程中 Tc 对 U(IV)还原 Pu(IV)的影响[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(4): 219-227.
- [9] Garraway J, Wilson P D. The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid[J]. J Less-Common Met, 1984, 97: 191-203.
- [10] Koltunov V S, Marchenko V I, Zhuravleva G I. Kinetics of redox reactions of U, Pu, and Np in TBP solutions VII: kinetics of reduction of Pu(IV) and Np(VI) with butanal oxime in undiluted TBP[J]. Energy Procedia, 2001, 43(4): 334-337.
- [11] Marchenko V I, Zhuravleva G I, Dvoeglazov K N, et al. Behaviors of plutonium and neptunium in nitric acid solutions containing hydrazine and technetium ions[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2008, 42(4): 733-739.
- [12] 朱志瑄. 硝酸介质中钷的氧化还原研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [13] 孙玉珍. 钷在核燃料后处理工艺中的行为和控制[J]. 乏燃料管理及后处理, 1992, 8: 1-20.
- [14] 周常新, 王孝荣, 何辉, 等. 后处理 Purex 流程洗钷工艺条件的选定与验证[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(增刊): 50-55.
- [15] 李斌, 何辉, 丁伯发, 等. 胂为还原剂催化还原 U(VI)制备 U(IV)的工艺条件[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 24-28.