

氨基羟基脒还原反萃高浓度 Pu(IV)

沈振芳, 王玲钰, 肖松涛, 兰 天, 丛海峰, 欧阳应根

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用氨基羟基脒(HSC)的硝酸水溶液研究了从 30% (体积分数, 下同) TBP/煤油中还原反萃高浓度四价钚(Pu(IV))的性能, 并与羟胺-肼(HAN-HN)、N,N-二甲基羟胺-单甲基肼(DMHAN-MMH)在钚净化浓缩循环中反萃行为进行了对比。结果表明:在一定 HSC 浓度下,适当延长相接触时间、减小相比(o/a)、降低酸度和提高温度,均有利于 Pu(IV)的还原反萃。HSC 作为还原反萃剂,可以有效实现 30% TBP/煤油中高浓度钚的反萃,反萃效果较其它几种还原剂更好,有望在先进二循环流程的钚净化浓缩工艺中得到应用。

关键词:氨基羟基脒; 还原反萃; Pu(IV)

中图分类号: TL241.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)01-0030-07

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018049

Reductive Stripping of High Content Pu(IV) With Hydroxysemicarbazide

SHEN Zhen-fang, WANG Ling-yu, XIAO Song-tao, LAN Tian,
CONG Hai-feng, OUYANG Ying-gen

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

Abstract: The performance of reduction stripping of high concentration Pu(IV) from 30% TBP/kerosene was studied using hydroxysemicarbazide(HSC) aqueous solution of nitric acid, and was compared with HAN-HN and DMHAN-MMH respectively, in the plutonium purification cycle in PUREX process. The results show that it is beneficial for the reduction stripping of Pu(IV) by prolonging the phase contact time, reducing the ratio(o/a), decreasing the acidity and increasing the temperature at a certain concentration of HSC. As a stripping reductant, HSC can effectively strip high concentration of plutonium loading in 30% TBP/kerosene and its stripping effect is better than other reductants. HSC is promising for application in the plutonium purification cycle in advanced PUREX process based on organic reductants.

Key words: hydroxysemicarbazide; reduction stripping; Pu(IV)

钚净化浓缩循环是 PUREX 流程中重要的组成部分,其任务是对经铀钚分离得到的钚初产品液中的铀和裂片元素进一步去除和对钚进行浓

缩,是获得合格钚产品液的重要步骤之一^[1]。用于钚净化浓缩循环的 Pu(IV)还原剂开发是核燃料后处理技术研究的重要方向之一,尤其是采用

综合性能良好的无盐有机还原试剂,可减少核燃料后处理最终废物体积,降低对环境的影响;同时还可简化后处理工艺流程,提高生产效率,降低核燃料后处理设施的建造成本和运行费用,对提高后处理的技术水平具有重要意义^[1-3]。

羟胺(HAN)的分子结构简单,还原性强^[4],是一种无盐还原剂,氧化后全部变为气体。虽然羟胺在 PUREX 流程中得到了较好的应用,但国内外研究者还在进行进一步的研究。Mckibben 等^[5]进行了硝酸羟胺对浓铀还原动力学、反萃及在铀净化浓缩循环 2B 工艺段的应用研究,确认了硝酸羟胺对高浓度铀的还原特性。法国研究者认为在铀反萃工艺过程中,羟胺与铀的最佳化学反应计量比为 2.5~3.0,羟胺与铀的还原反应摩尔比为 1.3~1.6。为了对 PUREX 流程进行进一步改进,从 1995 年开始,中国原子能科学研究院先后研究了二甲基羟胺、羟乙基乙基羟胺、短链羟肟酸、羟基脒等^[6-9] Np、Pu 有机还原剂和络合剂,开发了先进二循环流程,该流程是基于 *N,N*-二甲基羟胺(DMHAN)-单甲基胍(MMH)两种有机还原剂的应用而开发的核燃料后处理流程,其优点是可在铀净化浓缩循环实现比羟胺更高的反萃浓缩倍数(羟胺流程可实现 2B 工艺段铀最高 2.3 倍浓缩,二甲基羟胺可实现 2B 工艺段铀最高 4.0 倍浓缩),缺点为反应产物会在硝酸铀溶液中产生聚合,对毫克量级浓度铀的还原反萃较困难,且二甲基羟胺、单甲基胍均为液体火箭燃料,稳定性较差,氧化还原产物复杂。基于以上原因,本课题组开发了新的有机还原剂——氨基羟基脒(HSC)^[10-13],用以替代 *N,N*-二甲基羟胺-单甲基胍用于进行铀铀分离,该还原剂是一种弱碱性的有机还原剂,其分子式为 HONHCONHOH,具有良好的亲水性,可快速还原 Pu(IV)到 Pu(III),可实现铀铀深度分离,铀中除铀和铀中除铀的分离因子均可达到 10^4 量级。它是弱碱性试剂(pH=8.0),只需很少量的硝酸中和,所产生的盐析效应对 Pu(III)萃取性能影响很小。它也符合 C、H、N、O 的无盐原则,可减少最终固体废物量,降低核燃料后处理对环境的影响。

本工作拟对比研究羟胺、*N,N*-二甲基羟胺和氨基羟基脒对含高浓度铀有机相的反萃性能,研究 HSC 浓度、两相接触时间、两相相比、反萃硝酸浓度和温度对 30%(体积分数,下同)TBP-煤油中高浓度 Pu(IV)的还原反萃性能影响,并探讨

HSC 在 PUREX 流程铀净化浓缩工艺中的应用可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氨基羟基脒、*N,N*-二甲基羟胺,纯度大于 99%,自制;单甲基胍,纯度大于 99%,中国航天科工集团第三研究院;羟胺、水合肼、硝酸、硝酸钠,分析纯,北京化学试剂公司。

Pu(IV)溶液采用 Fe(II)还原、HNO₂ 氧化、2606 阴离子交换树脂纯化所得,以 K 边界法及 α 计数法测定其浓度,其 H⁺ 浓度用 pH 值滴定法测定^[9]。

SL6000LL 液闪仪,美国 Bechman;DC-1020 型低温恒温水浴槽,宁波新芝生物科技公司;PHS-3C 型酸度计,上海雷磁仪器厂;DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),PE 公司;OC-TETE-plus α 能谱仪,美国 ORTEC;混合澄清槽,自制。

1.2 实验方法

单级反萃取实验:将配制好的有机相料液和还原反萃液在恒温水浴槽中恒温 0.5 h 后,按设计的相比加入萃取管中,在设定温度下,振荡至预定时间,快速离心分相,澄清后分别取有机相、水相样品并测定各组分含量。有机相组成:含硝酸及四价铀的 30%TBP/煤油。

1.3 分析方法

铀的测定:采用 α 能谱仪、ICP-MS 等分析。

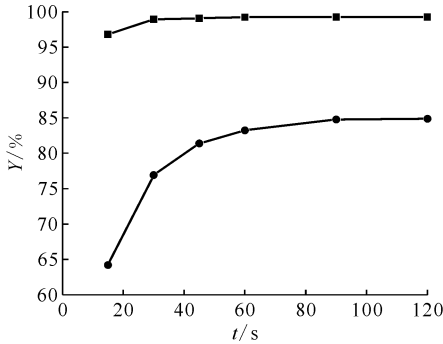
HNO₃ 浓度的分析:水相样品中 HNO₃ 浓度采用饱和草酸铵络合铀铀,用标准 NaOH 进行 pH 滴定;有机相样品中 HNO₃ 先用去离子水反萃至水相,再用与水相样品相同方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 相接触时间对 Pu(IV)反萃率的影响

在 28.0 °C、用 $c_{0,aq}(\text{HSC})=0.60 \text{ mol/L}$ 、 $c_{0,aq}(\text{HNO}_3)=0.30 \text{ mol/L}$ 的水相还原反萃 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$ 、 $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$ 的有机相,在相比(o/a)为 1:1 和 4:1 的条件下,改变相接触时间(t),测定 Pu 的反萃率(Y),结果示于图 1。由图 1 可知:当 HSC 还原反萃 Pu(IV)时,Pu(IV)的反萃率随着相接触时间的增加而提高;在相比为 1:1 及相接触时间为 15 s 时,Pu(IV)的反萃率为 96.8%,此时的 Pu(IV)还

原反萃过程基本达到平衡;在相比为 4 : 1 及相接触时间为 15 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 64.2%, 当相接触时间为 45 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 81.4%, 当相接触时间为 90 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 84.8%, 此时 Pu(IV) 的还原反萃过程基本达到平衡。由此表明: 在相比大时, 适当的增加相接触时间可提高 Pu(IV) 的反萃率。



$\theta = 28.0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 水相: $c_{0,\text{aq}}(\text{HSC}) = 0.60\text{ mol/L}$,
 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30\text{ mol/L}$;

有机相: $\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0\text{ g/L}$, $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20\text{ mol/L}$
相比: ■——1:1, ●——4:1

图 1 相接触时间对 Pu(IV) 反萃率的影响

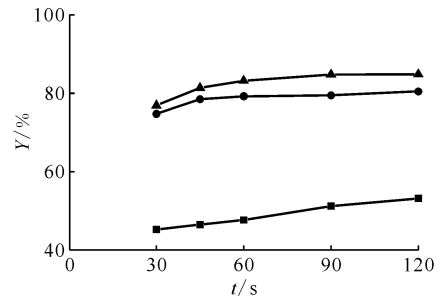
Fig. 1 Effect of phase contact time on stripping rate of Pu(IV)

在此基础上, 对羟胺、二甲基羟胺和氨基羟基脲三种试剂反萃 Pu(IV) 的性能进行了对比, 结果示于图 2。由图 2 可知: 虽然反萃条件有一定差异, 但仍可看出三者的差异。在反萃时间为 90 s 时, 羟胺作为反萃剂时, Pu(IV) 反萃率约为 50%, 以二甲基羟胺为反萃剂时, Pu(IV) 反萃率约为 80%, 而以氨基羟基脲为反萃剂时, 其 Pu(IV) 反萃率约为 85%, 表明在相同反萃时间情况下, HSC 对 Pu(IV) 的反萃效果更好。

2.2 相比对 Pu(IV) 反萃率的影响

在 $28.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相接触时间为 120 s 时, 用 $c_{0,\text{aq}}(\text{HSC}) = 0.60\text{ mol/L}$ 、 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30\text{ mol/L}$ 的水相还原反萃取 $\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0\text{ g/L}$ 、 $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20\text{ mol/L}$ 的有机相, 在相比 (o/a) 为 1:1~6:1 的条件下, Pu(IV) 的反萃率与相比的关系示于图 3。由图 3 可知, 当 HSC 还原反萃 Pu(IV) 时, Pu(IV) 的反萃率随着相比的增加而降低。在相比为 1:1 时, Pu(IV) 的反萃率为 99.2%; 在相比为 4:1 时, Pu(IV) 的反萃率为 85.1%; 在相比为 6:1 时, Pu(IV) 的反萃率仅为

72.9%。由此表明: 随着反萃相比的增加, Pu(IV) 的反萃率呈线性下降。



$\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0\text{ g/L}$, $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20\text{ mol/L}$

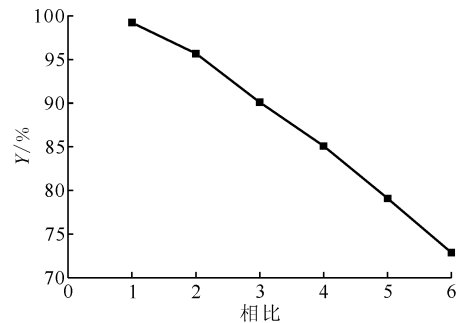
■——HAN, $c_{0,\text{aq}}(\text{HAN}) = 0.40\text{ mol/L}$, $c_{0,\text{aq}}(\text{脛}) = 0.20\text{ mol/L}$,
 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.20\text{ mol/L}$, 相比 (o/a) 3:1, $\theta = 50.0\text{ }^{\circ}\text{C}$;

●——DMHAN, $c_{0,\text{aq}}(\text{DMHAN}) = 0.40\text{ mol/L}$,
 $c_{0,\text{aq}}(\text{MMH}) = 0.40\text{ mol/L}$, $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30\text{ mol/L}$,
相比 (o/a) 3:1, $\theta = 30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$;

▲——HSC, $c_{0,\text{aq}}(\text{HSC}) = 0.60\text{ mol/L}$,
 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30\text{ mol/L}$, $\theta = 28.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相比 (o/a) 4:1

图 2 不同反萃剂的相接触时间对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 2 Effect of phase contact time on stripping rate of Pu(IV) with different stripping agents



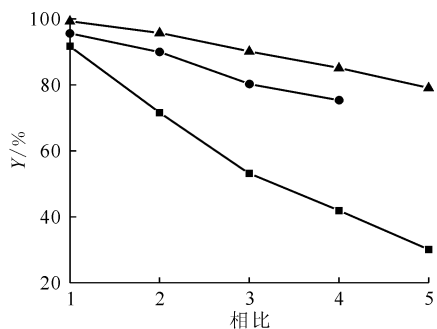
$\theta = 28.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 120\text{ s}$

水相: $c_{0,\text{aq}}(\text{HSC}) = 0.60\text{ mol/L}$, $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30\text{ mol/L}$;
有机相: $\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0\text{ g/L}$, $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20\text{ mol/L}$

图 3 相比对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 3 Effect of phase ratio on stripping rate of Pu(IV)

同时也对羟胺、二甲基羟胺和氨基羟基脲三种试剂在不同反萃相比条件下对 Pu(IV) 反萃性能的影响进行了对比, 实验结果示于图 4。由图 4 可知, 当相比为 4:1 时, 以羟胺为反萃剂时, Pu(IV) 的反萃率约为 42%, 以二甲基羟胺为反萃剂时, Pu(IV) 的反萃率约为 75%, 而氨基羟基脲作为反萃剂时, 其 Pu(IV) 的反萃率约为 85%, 表明相同反萃相比条件下, HSC 对 Pu(IV) 的反萃效果更好。



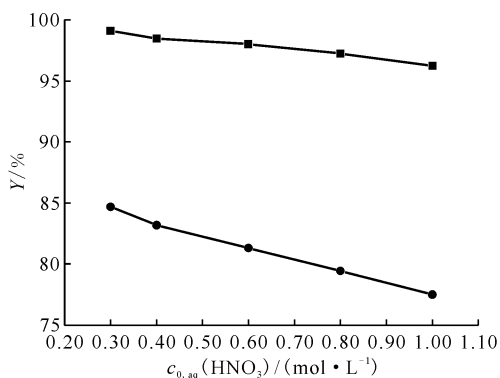
$\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}, c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}, t = 120 \text{ s}$

- — HAN, $c_{0,aq}(\text{HAN}) = 0.40 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,aq}(\text{脛}) = 0.20 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}, \theta = 50.0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- — DMHAN, $c_{0,aq}(\text{DMHAN}) = 0.40 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,aq}(\text{MMH}) = 0.40 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}, \theta = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- ▲ — HSC, $c_{0,aq}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}, \theta = 28.0 \text{ }^\circ\text{C}$

图4 不同反萃剂时相比对 Pu(IV)反萃率的影响
Fig. 4 Effect of phase ratio on stripping rate of Pu(IV) with different stripping agents

2.3 HNO₃ 浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响

在 28.0 °C、相接触时间为 120 s 时,相比(o/a) 为 1:1 或 4:1,用 $c_{0,aq}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$,而 $c_{0,aq}(\text{HNO}_3)$ 分别为 0.30、0.40、0.60、0.80、1.00 mol/L 的水相还原反萃取 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$ 、 $c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$ 的有机相, Pu(IV) 的反萃率与 HNO₃ 浓度的关系示于图 5。由图 5 可知,随着 HNO₃ 浓度的增大, Pu(IV) 的反萃率降



$\theta = 28.0 \text{ }^\circ\text{C}, t = 120 \text{ s}, c_{0,aq}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$

$\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}, c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$

相比: ■ — 1:1, ● — 4:1

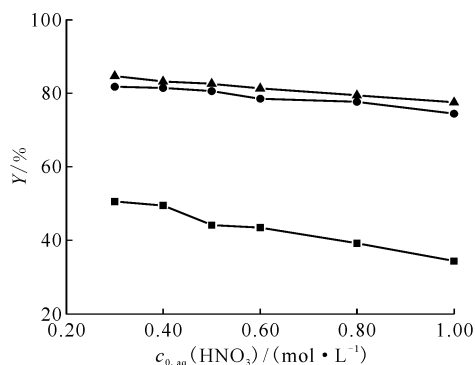
图5 水相 HNO₃ 浓度对 Pu(IV)反萃率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of HNO₃

in aqueous phase on stripping rate of Pu(IV)

低。当 HNO₃ 浓度增加到 1.00 mol/L 时(相比为 4:1), Pu(IV) 的反萃率降低到 77.5%, 因此较低的 HNO₃ 浓度有利于 HSC 对 Pu(IV) 的反萃。主要原因有三方面:(1) HSC 与 Pu(IV) 的反应速率与 H⁺ 浓度的 0.43 次方成反比, 增加反萃液中 H⁺ 浓度, 使得 Pu(IV) 在相同时间内还原为 Pu(III) 的量减少^[10]; (2) HSC 与 Pu(IV) 的反应速率与 NO₃⁻ 浓度的 0.58 次方成反比, 增加反萃液中 NO₃⁻ 浓度, 也使得 Pu(IV) 在相同时间内被还原到 Pu(III) 的量减少, 从而使得相应的反萃入水相中的 Pu(IV) 减少^[10]; (3) NO₃⁻ 对 Pu(IV) 的萃取有盐析效应和协萃效应, 当 NO₃⁻ 浓度增加时, Pu(IV) 在 30% TBP/煤油和硝酸水溶液中的分配比增大, 也使得相应的反萃入水相中的 Pu(IV) 减少, 从而使 Pu(IV) 还原反萃率降低。

同时也对比了羟胺、二甲基羟胺和氨基羟基脒三种试剂对 Pu(IV) 的反萃性能, 结果示于图 6。由图 6 可知, 反萃液酸度为 0.40 mol/L 时, 以羟胺为反萃剂时, Pu(IV) 的反萃率约为 49%, 以二甲基羟胺为反萃剂时, Pu(IV) 的反萃率约为 81%, 而以氨基羟基脒为反萃剂时, 其 Pu(IV) 的反萃率约为 83%, 表明相同硝酸浓度情况下, HSC 对 Pu(IV) 的反萃效果更好。



$t = 120 \text{ s}, \rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}, c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$

- — HAN, $c_{0,aq}(\text{HAN}) = 0.40 \text{ mol/L}, c_{0,aq}(\text{脛}) = 0.20 \text{ mol/L}$,
相比(o/a) 3:1, $\theta = 50.0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- — DMHAN, $c_{0,aq}(\text{DMHAN}) = 0.40 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,aq}(\text{MMH}) = 0.40 \text{ mol/L}$, 相比(o/a) 3:1, $\theta = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- ▲ — HSC, $c_{0,aq}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$,
相比(o/a) 4:1, $\theta = 28.0 \text{ }^\circ\text{C}$

图6 不同反萃剂时水相 HNO₃ 浓度对 Pu(IV)反萃率的影响

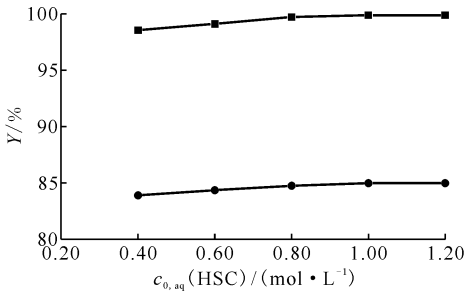
Fig. 6 Effect of concentration of HNO₃

in aqueous phase on stripping rate of Pu(IV)

with different stripping agents

2.4 还原剂浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响

在 28.0 °C、相接触时间为 120 s 时,相比(o/a)为 1:1 或 4:1,用 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.60 \text{ mol/L}$, $c_{0,\text{aq}}(\text{HSC})$ 分别为 0.40、0.60、0.80、1.00、1.20 mol/L 的水相还原反萃取 $\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$ 、 $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$ 的有机相, Pu(IV) 的反萃率与 HSC 浓度的关系示于图 7。由图 7 可知,随着 HSC 浓度的增大, Pu(IV) 的反萃率提高。在相比(o/a)为 1:1 时,水相 HSC 浓度为 0.40 mol/L 时, Pu(IV) 的反萃率为 98.6%, 当水相 HSC 浓度增加到 1.20 mol/L 时, Pu(IV) 的反萃率为 99.9%, 虽然 Pu(IV) 的反萃率略有增高, 但只增加了 1.3%; 在相比为 4:1 时, 水相 HSC 浓度为 0.40 mol/L 时, Pu(IV) 的反萃率为 83.9%, 当水相 HSC 浓度增加到 1.20 mol/L 时, Pu(IV) 的反萃率为 85.0%, 虽然 Pu(IV) 的反萃率略有增高, 但只增加了 1.1%。主要是由于实验中 HSC 的量相对于所还原的 Pu 量过量较多, 所以 Pu(IV) 的反萃率受 HSC 浓度变化影响较小。因此, 在钚净化浓缩的 2B 工艺中, 以 HSC 作为 Pu(IV) 的还原剂使用时, 选取 HSC 浓度为 0.40 mol/L 为佳。

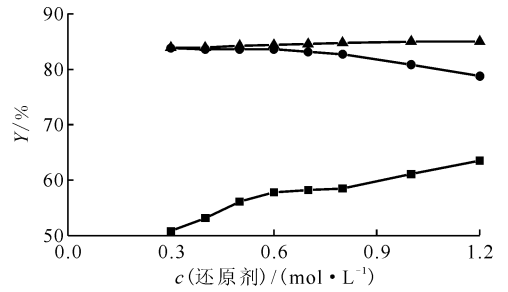


$c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.60 \text{ mol/L}$, $\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$,
 $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$, $t = 120 \text{ s}$, $\theta = 28.0 \text{ }^\circ\text{C}$
 相比: ■——1:1, ●——4:1

图 7 水相 HSC 浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响
 Fig. 7 Effect of concentration of HSC in aqueous phase on stripping rate of Pu(IV)

同时也将羟胺、二甲基羟胺和氨基羟基脲三种试剂不同浓度情况下对 Pu(IV) 的反萃性能进行了对比, 其结果示于图 8。一般情况下, 随着反萃液中还原剂浓度的增加, Pu(IV) 的反萃率会有相应的提高, 但由图 8 可见, 随着反萃液中二甲基羟胺浓度的增加, Pu(IV) 的反萃率持续降低。主要原因是在 Pu(IV) 的反萃过程中, 还原剂浓度和 NO_3^- 浓度同时对其产生影响, 由于二甲基羟胺呈碱性, 其在

使用前需要用硝酸对其进行中和, 使得 NO_3^- 浓度随着还原剂浓度的增加而增加, 而二甲基羟胺浓度与 Pu(IV) 的还原率呈正比, NO_3^- 浓度与 Pu(IV) 的还原率呈反比, 两者综合影响使得还原剂浓度增加而 Pu(IV) 的还原率降低, 造成 Pu(IV) 的反萃率降低。在还原剂浓度为 0.40 mol/L 时, 以羟胺为反萃剂时, Pu(IV) 的反萃率约为 53%, 以二甲基羟胺为反萃剂, Pu(IV) 反萃率约为 83%, 以氨基羟基脲为反萃剂, Pu(IV) 反萃率约为 84%, 表明相同反萃剂浓度下, HSC 对 Pu(IV) 的反萃效果最好。



$\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$, $t = 120 \text{ s}$
 ■——HAN, $c_{0,\text{aq}}(\text{脲}) = 0.20 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$, 相比(o/a) 3:1, $\theta = 50.0 \text{ }^\circ\text{C}$;
 ●——DMHAN, $c_{0,\text{aq}}(\text{MMH}) = 0.40 \text{ mol/L}$,
 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}$, 相比(o/a) 3:1, $\theta = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$;
 ▲——HSC, $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}$,
 相比(o/a) 4:1, $\theta = 28.0 \text{ }^\circ\text{C}$

图 8 还原剂浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 8 Effect of concentration of reductants on stripping rate of Pu(IV) with different reductants

为了进一步了解 NO_3^- 浓度对 Pu 还原性能的影响, 研究了 NO_3^- 浓度对 Pu 还原性能的影响, 结果示于图 9。由图 9 可知, NO_3^- 对 Pu 的还原反萃影响很明显, 随着 NO_3^- 浓度的增加, Pu 的还原反萃率明显降低, 主要是由于 NO_3^- 浓度增大, 抑制了 Pu(IV) 进入水相和 Pu 的还原速率, 同时增加了萃入有机相中 Pu(III) 和亚硝酸的量, 使部分 Pu(III) 氧化至 Pu(IV), 从而降低了 Pu 的还原反萃率。

2.5 温度对 Pu(IV) 反萃率的影响

在 28.0、35.0、42.0、49.0、56.0 °C, 相接触时间为 120 s 时, 相比(o/a)为 1:1 或 4:1, 用 $c_{0,\text{aq}}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}$, $c_{0,\text{aq}}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$ 的水相还原反萃取 $\rho_{0,\text{o}}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$ 、 $c_{0,\text{o}}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$ 的有机相, Pu(IV) 的反萃率与温度的关系示于图 10。由

图 10 可知:随着温度的升高, Pu(IV) 的反萃率增加;在相比(o/a)1 : 1 时,反萃温度提高了 28.0 °C, Pu(IV) 的反萃率基本不变;在相比(o/a)4 : 1 时,反萃温度提高了 28.0 °C, Pu(IV) 的反萃率相应的提高了 2.8%, Pu(IV) 的反萃率变化受温度变化影响较小。可能有两方面原因:(1) 反萃平衡时,水相中钚浓度比较高,达到 52.3 g/L,有机相质量浓度约为 1.9 g/L, Pu(III) 在硝酸水溶液和 30% TBP/煤油中也有一定的分配比,该条件下分配比可达 0.1;(2) 随着温度的升高, Pu(IV) 和 Pu(III) 在硝酸水溶液和 30% TBP/煤油中的分配系数降低,同时 HSC 还原 Pu(IV) 的速度也明显加快,因此,在相比为 4 : 1 时,反萃率有一定的提高。

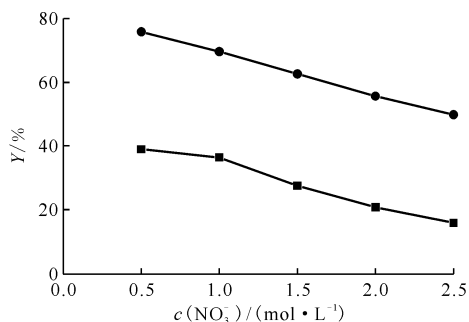


图 9 NO_3^- 浓度对 Pu(IV) 还原反萃率的影响
 Fig. 9 Effect of concentration of NO_3^- on stripping rate of Pu(IV)

$\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}, c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L},$
 $t = 120 \text{ s}, \text{相比}(o/a) 3 : 1$
 ■ — HAN, $c_{0,aq}(\text{HAN}) = 0.40 \text{ mol/L},$
 $c_{0,aq}(\text{胍}) = 0.20 \text{ mol/L},$
 $c_{0,aq}(\text{H}^+) = 0.20 \text{ mol/L}, \theta = 50.0 \text{ }^\circ\text{C};$
 ● — DMHAN, $c_{0,aq}(\text{DMHAN}) = 0.40 \text{ mol/L},$
 $c_{0,aq}(\text{MMH}) = 0.40 \text{ mol/L}, c_{0,aq}(\text{H}^+) = 0.30 \text{ mol/L}, \theta = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$

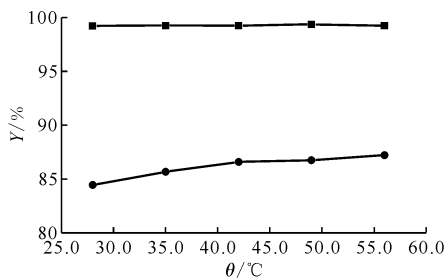


图 10 温度对 Pu(IV) 反萃率的影响
 Fig. 10 Effect of temperature on stripping rate of Pu(IV)

$\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L},$
 $c_{0,aq}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}, c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L},$
 相比(o/a): ■ — 1 : 1, ● — 4 : 1

图 11 为采用羟胺、二甲基羟胺和氨基羟基脒三种试剂作为还原反萃剂时反萃温度变化对 Pu(IV) 反萃性能影响的实验结果。由图 11 可知,随着温度的增加三种还原剂对 Pu(IV) 反萃率都提高,与 Pu(IV) 的还原反萃理论相符。反萃温度为 30.0 °C 时,以羟胺为反萃剂, Pu(IV) 的反萃率约为 30%;以二甲基羟胺为反萃剂, Pu(IV) 的反萃率约为 79%;以氨基羟基脒为反萃剂, Pu(IV) 反萃率约为 84%,结果表明相同反萃温度情况下, HSC 对 Pu(IV) 的反萃效果更好。

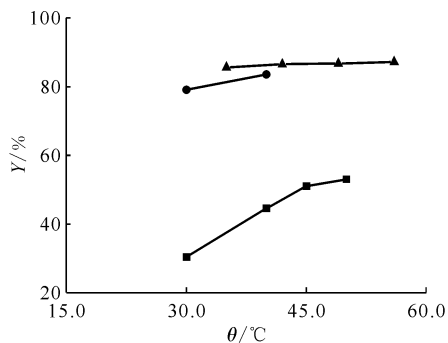


图 11 不同还原剂时温度对 Pu(IV) 反萃率的影响
 Fig. 11 Effect of temperature on stripping rate of Pu(IV) with different reductants

$t = 120 \text{ s}, \rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}, c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$
 ■ — HAN, $c_{0,aq}(\text{HAN}) = 0.40 \text{ mol/L},$
 $c_{0,aq}(\text{胍}) = 0.20 \text{ mol/L}, c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L},$
 相比(o/a) 3 : 1;
 ● — DMHAN, $c_{0,aq}(\text{DMHAN}) = 0.40 \text{ mol/L},$
 $c_{0,aq}(\text{MMH}) = 0.40 \text{ mol/L}, c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L},$
 相比(o/a) 3 : 1;
 ▲ — HSC, $c_{0,aq}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L},$
 $c_{0,aq}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}, \text{相比}(o/a) 4 : 1$

3 钚的还原反萃过程

采用还原剂的硝酸水溶液还原反萃 30% TBP/煤油中的 Pu(IV) 是一个复杂过程,其包含以下过程:(1) Pu(IV) 在水相和有机相的萃取反萃平衡;(2) 还原剂将水相中 Pu(IV) 还原到 Pu(III);(3) 水相中 Pu(III) 被 HNO_2 氧化到 Pu(IV);(4) 水相中 Pu(III) 被萃取到有机相;(5) 水相中由于辐射效应等生成 HNO_2 ;(6) HNO_2 被有机相萃取;(7) 有机相中 Pu(III) 被 HNO_2 氧化到 Pu(IV);(8) HNO_2 与还原剂反应被清除等一系列过程。其具体过程示于图 12。

在充分搅拌混合过程中,有机相和水相相接

触面积极大,过程(1)和(4)能快速达到平衡,其中硝酸浓度的提高会增加 Pu(IV)和 Pu(III)在两相中的分配比。过程(2)中,随着还原剂浓度增大, Pu(IV)还原反应的速率也相应提高, Pu 的反萃率也相应增大,但当还原剂浓度增大超过一定值时,钚的反萃率不再相应提高。当 NO_3^- 浓度增大时,不仅会抑制 Pu(IV)进入水相,还会增加有机相中 Pu(III)的萃取量;而且由于单位体积内 NO_3^- 浓度提高,其辐解产生的亚硝酸的量也会相应增加(过程(5)),致使亚硝酸不能被及时清除(过程(8)),从而导致萃入有机相的亚硝酸增多(过程(6)),最终使有机相中更多的 Pu(III)被 HNO_2 氧化到 Pu(IV)(过程(7)),从而使 Pu(IV)在单级还原反萃过程中形成内循环。

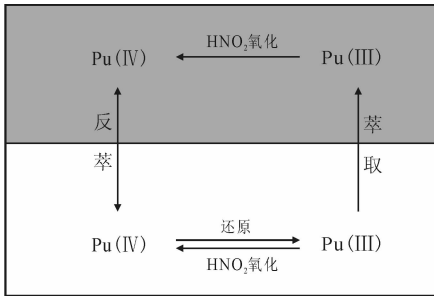


图 12 有机相中 Pu(IV)的还原反萃过程

Fig. 12 Reduction and stripping of Pu(IV) in organic phase

以 HSC 作为 Pu(IV)的还原反萃剂,不仅能提高 Pu(IV)的还原反萃速率,还能有效强化过程(8)中 HNO_2 的消除过程,从而有效地抑制甚至阻断过程(6),最终阻断还原反萃过程中 Pu 的内循环,有利于 Pu(IV)的进一步还原反萃。

4 结 论

通过以上实验可得出如下结论:

(1) 采用 HSC 可快速将有机相中高浓度 Pu(IV)反萃到水相,适当延长两相接触时间、减小相比、降低反萃液酸度、增加 HSC 浓度以及提高反萃温度均有利于 Pu(IV)的还原反萃;

(2) 与羟胺-胂、二甲基羟胺-单甲基胂还原 Pu 的效果相比,氨基羟基胂作为还原剂反萃高浓度钚,具有还原反应速率快、能够阻断反萃过程中

Pu 的内循环等优点,对高浓度 Pu(IV)的还原反萃效果更好,更适合在先进二循环流程的钚净化浓缩工艺中用于高浓度 Pu(IV)的还原反萃;

(3) 需要进一步开展相关的工艺研究和实际工况下的实验验证工作,以验证 HSC 在 APOR 流程的钚净化浓缩工艺中的应用可行性。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1991:99-104.
- [2] 连培生.原子能工业[M].北京:原子能出版社,2001:71-75.
- [3] 任凤仪,周振兴,袁良本.国外核燃料后处理[M].北京:原子能出版社,2006:167-172.
- [4] 章泽甫,丁大纯,费洪澄,等.离心萃取装置中硝酸羟胺还原反萃钚的研究[J].原子能科学技术,1989,23(1):65-72.
- [5] Mckibben J M, Bercaw J E. Hydroxylamine nitrate as plutonium reductant in the Purex solvent extraction process[R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 1971.
- [6] He H, Ye G A, Tang H B, et al. An advanced Purex process based on salt-free reductants[J]. Radiochimica Acta, 2014, 102(1-2): 127-133.
- [7] 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.
- [8] 郑卫芳,刘黎明,常志远.乙异羟胺改善 Purex 流程铀产品中 U-Pu 的分离[J].原子能科学技术,2000,34(2):110-115.
- [9] 朱兆武,何建玉,章泽甫,等.羟基胂还原 Pu(IV)和在 U/Pu 分离中的应用研究[J].原子能科学技术,2004,38(4):306-311.
- [10] 肖松涛,叶国安,刘协春,等.氨基羟基胂与 Pu(IV)的还原动力学研究[J].原子能科学技术,2011,45(3):277-281.
- [11] 肖松涛,叶国安,刘协春,等.氨基羟基胂与 HNO_2 的还原动力学研究[J].原子能科学技术,2011,45(4):402-406.
- [12] 肖松涛,叶国安,潘永军,等.氨基羟基胂在 Purex 流程铀钚分离中的应用[J].原子能科学技术,2013,47(1):27-33.
- [13] Xiao S T, Li L, Ye G A, et al. An Improvement in APOR process I: uranium/plutonium separation process[J]. Nucl Sci Tech, 2015, 26(4): 040605.