

溶剂萃取法从辐照镎靶溶解液中 提取分离钚的萃取价态选择

I: Pu(IV)-Np(IV)

蒋德祥, 何 辉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用磷酸三丁酯(TBP)溶剂萃取法对从辐照镎靶溶解液中提取分离钚的可行性进行了研究。从料液制备、流程设计两个方面研究了 Pu(IV)-Np(IV)组合作为萃取价态组合的可能性。研究了 1,1-二甲基肼(UDMH)还原-亚硝酸钠氧化两步法将镎、钚控制在 Pu(IV)-Np(IV)的方法。结果表明, 99.9%以上 Pu(IV)-99.5%以上 Np(IV)在 4 h 内能够保持稳定。基于此, 设计了从辐照镎靶溶解液中提取分离钚的萃取流程, 并用串级实验进行了验证: 1A 中钚的回收率为 99.5%; 1B 中钚的反萃率为 0.8%, 钚的反萃率为 99.9%; 1C 中钚的反萃率为 99.5%。结果表明, 采用 Np(IV)-Pu(IV)的价态组合进料, 基本可实现钚钚的分离, 但料液中 Np(IV)-Pu(IV)价态的长时间稳定性及 TBP 对 Np(IV)萃取能力弱等问题将影响该工艺的实际应用。

关键词: ^{238}Pu ; Np; 辐照镎靶; 溶剂萃取; 萃取价态组合

中图分类号: TL241 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2022)01-0073-10

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2020099

Extraction Valence Selection of Plutonium Separation From Irradiated Neptunium Target Dissolution by Solvent Extraction I : Pu(IV)-Np(IV)

JIANG De-xiang, HE Hui

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

Abstract: In this paper, the feasibility of plutonium separation from the solution of irradiated neptunium target by solvent extraction with TBP was studied. The possibility of Pu(IV)-Np(IV) combination as extracted valence combination was investigated from material liquid preparation and process design. The two-step method of UDMH reduction-sodium nitrite oxidation to control the valence state of Pu(IV)-Np(IV) was studied. The results show that more than 99.9% Pu(IV) and 99.5% Np(IV) can be kept stable for more than 4 h. Based on this, an extraction process for plutonium separation from the solution of irradiated neptunium target is designed and verified by cascade experiments. According to the designed process, the yield of neptunium in 1A is 99.5%, the stripping rate of neptunium in 1B is 0.8%, and the stripping rate of plutonium is 99.9%. The stripping rate of neptunium in 1C

is 99.5%. The data show that the separation of neptunium and plutonium can be realized by controlling the extracted valence combination of Pu(IV)-Np(IV) in feed, and yet the problems of long time stability of valence states and the weak extraction ability for neptunium with TBP will affect the practical application of the process.

Key words: ^{238}Pu ; Np; irradiated neptunium target; solvent extraction; extracted valence combination

铈和铀的提取分离是后处理领域重点关注的研究课题之一,也是以 ^{237}Np 为原料生产 ^{238}Pu 的主要工艺环节。 ^{238}Pu 是一种非裂变的 α 发射体,其半衰期为87.7 a,纯 ^{238}Pu 衰变可产生约560 W/kg的热能。在一些采用 ^{238}Pu 作为燃料的元件中,其燃料元件的表面温度可达1 050 $^{\circ}\text{C}$ ^[1]。这些特点使 ^{238}Pu 成为产热能力最强的同位素之一,因此 ^{238}Pu 的生产备受重视。早在20世纪五、六十年代美国就研究了 ^{238}Pu 的生产和应用^[2]。 ^{238}Pu 主要来源是从辐照铈靶中提取。制备 ^{238}Pu 的一般过程^[3-8]如下: ^{237}Np 靶件制备→靶件辐照→辐照靶件切割与溶解→溶解液中提取分离铈铀→铈铀尾端及铈氧化物的制备等过程。

铈靶件的制备流程一般如下:首先将原始氧化铈经过溶解、除杂和氧化等化学过程制成氧化铈粉末;然后将氧化铈粉末和Al粉按大致1:4体积比混合,经热挤压制成环形靶件芯体;最后将芯体组装制成靶件。因此,铈靶芯块为 $\text{NpO}_2\text{-Al}$ 弥散体,铝质量分数约为80%。

辐照铈靶溶解液中除含有作为原料的铈及稀释剂铝之外,还有辐照产生的铀和裂片元素(含量较高的金属元素有:钐、钕、钐、铈、铈、钐、钐、钐、钐、钐、钐等)。同时,要求铈铀回收率大于99%,铈铀产品中裂片元素净化因子大于 10^5 ,每克铈铀产品中要求铈含量小于10 mg、其他金属总量小于20 mg、裂片元素引起的 γ 活度 $<10^6$ Bq。可见,从辐照铈靶溶解液中提取分离铈铀面临如下几个问题:体系复杂、回收率要求高、净化要求高、 α 辐照强(^{238}Pu 自身的特点)。

从辐照铈靶溶解液中提取分离铈铀可以采用溶剂萃取法,而常见萃取法有法国的叔胺萃取流程^[9-11]和美国的萃取流程^[8,12]。以磷酸三丁酯(TBP)作萃取剂从辐照铈靶溶解液中提取分离铈,是利用不同价态的铈铀在TBP中的分配比不同、实现铈铀与裂片元素以及铈铀之间的分离,因此需要选择合适的铈铀价态组合。由于Pu(IV)、Np(IV)和Np(VI)均可以被TBP萃取,因此,从

辐照铈靶溶解液中用TBP作萃取剂萃取铈和铀可能存在以下几种价态组合:Np(VI)-Pu(IV)、Np(V)-Pu(IV)、Np(IV)-Pu(III)和Np(IV)-Pu(IV)等。需选取最佳的组合作为萃取分离的料液,实现Np、Pu的提取和分离。本工作拟选用在乏燃料后处理中应用广泛的TBP作萃取剂,研究铈铀几种价态组合作为萃取分离的料液,实现铈铀与裂片元素以及铈铀之间的分离。此为系列一,采用Np(IV)-Pu(IV)价态组合作为TBP萃取剂的料液,研究其萃取性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

LS6500型液体闪烁计数器,美国Beckman仪器公司;HH-601型水浴槽,常州金坛良友仪器有限公司;FA2004型电子天平,精度0.000 1 g,上海花朝电器有限公司;Lambda 950紫外可见分光光度计,美国PE公司。

1,1-二甲基肼(UDMH),纯度为85%,中国航天科工三院;TBP、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)均为分析纯,麦克林试剂;硝酸,分析纯,北京化学试剂公司;亚硝酸钠、氨基磺酸、还原铁粉,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Np、Pu储备液,中国原子能科学研究院提供。

1.2 实验方法

(1) 溶液和样品的制备

铈的纯化:铈的子体铀对铈的液闪测量有干扰,实验前需用TTA在 HNO_3 介质中进行铈铀分离。实验表明:分离后铈中不含铀,分离后3 d内新生铀的干扰可忽略不计(实验中所用的铈均为 ^{237}Np)。

铀的纯化:经阴离子交换法纯化得铀溶液(实验中所用铀均为 ^{239}Pu)。

氨基磺酸亚铁溶液的制备:实验前按氨基磺酸过量10%配成2 mol/L氨基磺酸亚铁溶液,静置过夜,过滤后使用。

TBP/煤油的制备:按体积比配成20%TBP/

煤油。按体积比 1 : 1 的比例,分别用 5%(质量分数)Na₂CO₃、0.1 mol/L HNO₃ 各洗涤 3 次,最后用去离子水洗涤至中性待用。若放置时间超过 1 个月,则需重复以上洗涤过程。

(2) UDMH 与 HNO₂ 化学计量比测定

取定量 UDMH 溶液加入烧杯,再加入不同量的 NaNO₂,待反应完成,取定量溶液加入容量瓶,参照文献[13]测定 UDMH 的量。

(3) 铈价态控制

辐照后的²³⁷Np靶件的溶解液中,存在较高浓度的亚硝酸,同时,由于辐解作用,硝酸也会被辐解成亚硝酸^[14]。由于有较高浓度亚硝酸存在,Pu 以+4 价为主,Np 以+5 价为主,也有部分+6 价 Np 存在。萃取时需要控制料液中铈为 Np(IV)-Pu(IV),某些氧化剂和还原剂存在的水溶液中铈、铈价态列入表 1。由表 1 可知,一步无法使铈同时达到所需价态组合。因此,拟选用两步法调节铈价态至 Np(IV)-Pu(IV):第一步,选用合适的还原剂将铈还原至酸性溶液中的最低价(Np(IV)-Pu(III));第二步,根据铈与 HNO₂ 反应的动力学差异,用 HNO₂ 再将铈价态调整为所需的 Np(IV)-Pu(IV)。从反应速率、产物的危险性以及无盐等方面综合考虑,根据文献[15]选择了 UDMH 作为铈价态调节第一步的还原剂。在反应器中加铈、铈溶液以及 UDMH,调整溶液酸度为 3.5 mol/L,UDMH 浓度为 0.2 mol/L,ρ(Np)≈2 g/L,ρ(Pu)≈0.5 g/L。

表 1 水溶液中 Pu、Np 价态

Table 1 Valences of Pu and Np in different solution

氧化剂或还原剂	价态	
	Np	Pu
Fe(SO ₃ NH ₂) ₂	Np(IV)	Pu(III)
HNO ₂	Np(V)	Pu(IV)
NH ₂ OH	Np(IV)	Pu(III)
HNO ₃	Np(VI)	Pu(VI)
KI	Np(IV)	Pu(III)
N ₂ H ₄	Np(IV)	Pu(III)
SO ₂	Np(IV)	Pu(III)
KBrO ₃	Np(VI)	Pu(VI)
Cr(II)	Np(IV)	Pu(III)
胍及其衍生物	Np(IV)	Pu(III)

在 80 ℃恒温 4 h,前 30 min 每 10 min 取一次样,接下来每半小时取一次样。冷却至常温后,逐滴缓慢滴加亚硝酸钠,使亚硝酸钠浓度为 0.4 mol/L。前 30 min 每 10 min 取一次样,接下来每半小时取一次样。氧化反应监测共用时 240 min。

(4) 串级实验

按文献[16]串级实验采用试管多级逆流萃取实验方法进行。为方便测量均是单核素进行实验,每排振荡时间为 1 min,离心、分相、进料等共约 2 min。

2 结果与讨论

2.1 铈价态调节

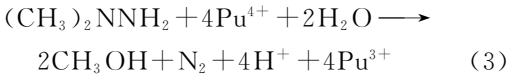
2.1.1 UDMH 还原铈 由文献[15,17]可知,UDMH 与 Np(V)的反应方程式为式(1):



当 80~95 ℃时,UDMH 与 Np(V)的动力学方程为式(2):

$$-dc(\text{Np(V)})/dt = k \cdot c((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_3^+) \cdot c(\text{Np(V)}) \cdot c^{2.9}(\text{H}^+) \quad (2)$$

其中,当 80 ℃时,相应的速率常数为 (1.25 ± 0.12) × 10⁻³ (mol/L)^{3.9}/min。那么在 80 ℃,Np(V)初始质量浓度为 2 g/L,UDMH 初始浓度为 0.2 mol/L,酸度为 3.5 mol/L,可计算出当 99.9% Np(V)被 UDMH 还原到 Np(IV)所需时间为 730.5 s。Pu(IV)和 UDMH 反应方程式为式(3):



而 Pu(IV)和 UDMH 反应的动力学方程为式(4):

$$-dc(\text{Pu(IV)})/dt = kc^{0.97}((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2) \cdot c(\text{Pu(IV)}) \cdot c^{-1.02}(\text{H}^+) \quad (4)$$

当 32 ℃时,速率常数为 5.67 × 10⁻¹ (mol/L)^{0.05}/min。且当温度升高,Pu(IV)和 UDMH 反应速率加快。那么在 32 ℃,Pu(IV)初始质量浓度为 0.5 g/L,UDMH 初始浓度为 0.2 mol/L,酸度为 3.5 mol/L,可计算出有 99.9% Pu(IV)被 UDMH 还原到 Pu(III)所需时间为 218.6 s。当温度升高时,Pu(IV)和 UDMH 反应速率加快。因此在 80 ℃时,相同条件下,若有 99.9% Pu(IV)被 UDMH 还原到 Pu(III)所需时间一定小于 218.6 s。

由以上表述可知,在较高温度下,UDMH 可较快地将 Np(V)、Pu(IV)还原到 Np(IV)、Pu(III)。据此,设计了如下工艺方案:80 ℃、Np(V)初始质

量浓度为 2 g/L、Pu(IV) 初始质量浓度为 0.5 g/L、UDMH 初始浓度为 0.2 mol/L、酸度为 3.5 mol/L。在此条件下,考察了 Np(IV)、Pu(III) 转化率随时间的变化情况,结果示于图 1。由图 1 可知:在实验条件下,10 min 后 98.0% 的 Np(V) 被还原为 Np(IV),而同时,大于 99.9% 的 Pu(IV) 被还原为 Pu(III),且 180 min 后铈仍然基本保持在四价,而铈也保持在三价。因此,调价工艺为:0.2 mol/L UDMH,酸度为 3.5 mol/L,80 °C 恒温 30 min 时,可将 2 g/L 的 Np(V) 和 0.5 g/L 的 Pu(IV) 分别还原至 Np(IV) 和 Pu(III)。

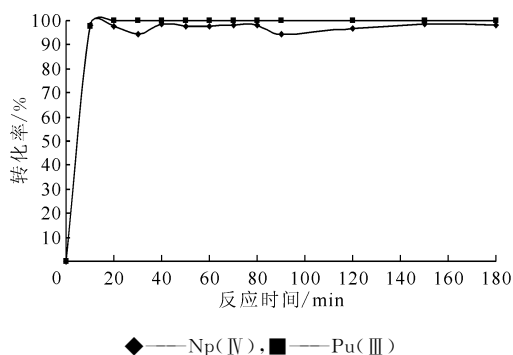


图 1 Np(IV)、Pu(III) 转化率随时间的变化关系

Fig. 1 Relationship between percent conversion of Np(IV), Pu(III) and time

2.1.2 UDMH 与 NO_2^- 反应的化学计量比 为了能够实现 NO_2^- 氧化三价铈到四价,则需先将第一步未反应完的 UDMH 氧化破坏,因此需了解 UDMH 与 NO_2^- 反应的化学计量比,才能确定 NO_2^- 加入量。本工作通过在过量的 UDMH 溶液中加入定量的 NO_2^- ,测定反应前后 UDMH 的浓度,计算出 UDMH 的消耗量,并与加入的 NO_2^- 的量比较,计算出 UDMH 与 NO_2^- 反应的化学计量比。依据文献[13]方法,先绘制 UDMH 的浓度与吸光度关系的标准曲线,测定出 NO_2^- 加入前后吸光度,依据标准曲线求出 UDMH 的消耗量,并作出 UDMH 消耗浓度 ($\Delta c(\text{UDMH})$) 与 NO_2^- 加入浓度 ($\Delta c(\text{NO}_2^-)$) 的关系曲线,结果示于图 2。由图 2 可知,直线的斜率为 1.05,即 $\Delta c(\text{UDMH})/\Delta c(\text{NO}_2^-) = 1.05$ 约为 1,那么 UDMH 与 NO_2^- 反应的化学计量比为 1。

2.1.3 NO_2^- 氧化铈 要使 NO_2^- 氧化 Np(IV)、Pu(III),需先将前一步未消耗的 UDMH 进行氧化,由于 UDMH 与 NO_2^- 反应的化学计量比为 1,铈、铈的总浓度约为 0.01 mol/L,UDMH 浓度

为 0.2 mol/L,故 NO_2^- 初始浓度为 0.3 mol/L 即可。因此采用如下实验条件进行验证:室温、2.0 g/L Np(IV)、0.5 g/L Pu(III)、0.2 mol/L UDMH、0.3 mol/L NO_2^- 、3.5 mol/L HNO_3 。考察了 Np(IV)、Pu(III) 氧化率随时间的变化情况,结果示于图 3。由图 3 可知, NO_2^- 氧化 Pu(III) 的速率较快,10 min 之内已达平衡, Pu(III) 已有高于 99.9% 被氧化为 Pu(IV),且在 240 min 内, Pu(IV) 的量保持稳定;而 NO_2^- 氧化 Np(IV) 的速率很慢,360 min 后,只有小于 0.5% Np(IV) 被氧化到 Np(V)。因此,在该实验条件下,10 min 后可将 99.9% 以上的铈氧化至四价而 99.5% 以上的铈还保持在四价未被氧化到更高的价态,并且 99.9% 以上 Pu(IV) 与 99.5% 以上 Np(IV) 价态组合在 4 h 内能保持稳定。

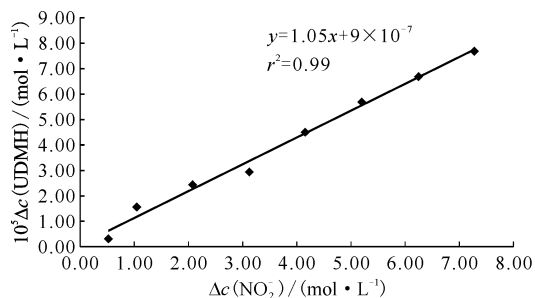


图 2 $\Delta c(\text{UDMH})$ 与 $\Delta c(\text{NO}_2^-)$ 关系

Fig. 2 Relationship between $\Delta c(\text{UDMH})$ and $\Delta c(\text{NO}_2^-)$

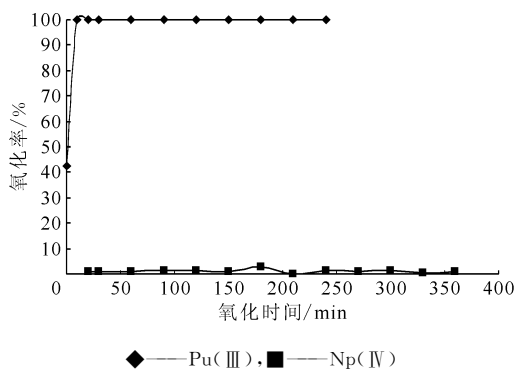


图 3 Np(IV)、Pu(III) 的氧化率随时间的变化关系

Fig. 3 Relationship between oxidation rate of Np(IV), Pu(III) and time

综上所述,通过 UDMH 还原- NO_2^- 氧化两步法可以将铈价态控制在 Np(IV)-Pu(IV)。在 UDMH 还原过程中,将铈价态分别控制在 Np(IV) 和 Pu(III) 较易实现。在 NO_2^- 氧化过程中,基本原理是运用 NO_2^- 氧化铈的动力学差

异,在铈被氧化至四价时,铈只有很少一部分被氧化至五价。后经长时间的放置发现,随着时间的延长五价铈的数量会慢慢增加,使得料液无法长时间放置。

2.2 萃取流程

文献[18]表明,TBP 浓度的增加有利于对 Np(IV)、Pu(IV) 的萃取,但同时考虑到料液中

^{238}Pu 的强 α 辐射作用和有机相的黏度等因素,需要适当地降低 TBP 浓度,综合两方面的因素,因此选择 20%TBP 萃取剂来设计流程。在兼顾分配比和酸解作用的情况下,选择水相酸度为 3.5 mol/L,可以达到提取铈的要求。在辐照后铈靶件溶解液中的铈价态分别被控制在 Np(IV)-Pu(IV) 时,从中提取铈的流程示于图 4。

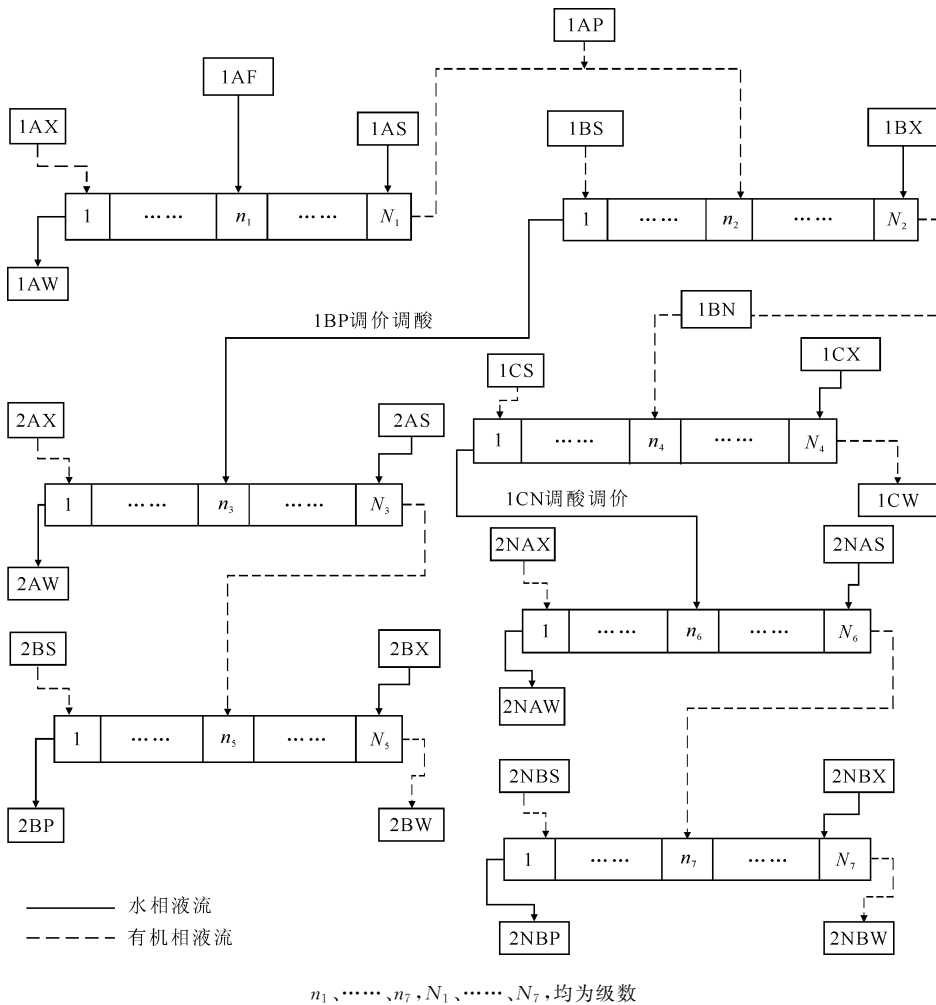


图 4 辐照铈靶溶解液中 ^{238}Pu 提取流程图

Fig. 4 Simplified ^{238}Pu extraction process from irradiated neptunium target

设计了类似于 PUREX 流程^[19] 的两循环流程,分别为一循环(共去污循环 1A-1B-1C)、铈二循环(铈净化 2A-2B)及铈二循环(铈净化 2NA-2NB)。其中 1A 实现铈铈共萃取,实现铈铈与裂片元素的分离;在 1B 选用合适的还原反萃剂将铈还原反萃进入水相,实现铈铈的分离;在 1C 利用 Np(IV)在低酸时在 TBP 中分配比较低,用稀酸将铈反萃进入水相。在铈二循环时,进一步净

化铈中的裂片元素及铈,同时对铈进行浓缩,并最终获得合格的铈产品液,再经铈尾端处理制得符合要求的 ^{238}Pu 。同样,在铈二循环时,进一步净化铈中的裂片元素及铈,同时对铈进行浓缩,并最终获得合格的铈产品液。

对以 Np(IV)-Pu(IV) 价态组合进料的流程,无论从铈铈回收率还是铈铈的净化来说,一循环均是整个流程的难点与关键点。为了

验证 Np(Ⅳ)-Pu(Ⅳ)价态组合是否可行,必须验证一循环是否可行。一循环包括 1A、1B、1C 等三个工艺单元。

2.2.1 1A 工艺及验证 1A 为铈钚共萃取段,在此工艺单元,铈钚被萃取剂一起萃取进入有机相,实现铈钚对裂片元素的共去污。在此工艺单元,既要保证铈钚萃取率还要求对裂片元素有净化,但首要要求是回收率。采用 20% TBP/煤油作萃取剂,回收率(Y)^[20]服从公式(5):

$$Y = [(aR)^{n+1} - aR]/[(aR)^{n+1} - 1] \tag{5}$$

其中: α 为分配比平均值, R 为相比, n 为级数。根据铈钚的分配比及铈钚萃取率均高于 99% 的要求,以式(5)设计了 1A 段串级实验流程,具体工艺条件列入表 2。用串级实验对工艺流程进行了初步验证。需说明的是根据单级萃取实验结果,相同条件下 Pu(Ⅳ)的分配比比 Np(Ⅳ)的分配比大很多,所以流程的设计应根据 Np(Ⅳ)的分配比数据,即只要 Np(Ⅳ)的回收率达到要求,Pu(Ⅳ)必定达到要求,所以 1A 段只做了铈的串级实验。串级实验工艺条件下,铈回收率为 99.5%,物料衡算为 96.3%。1A 段有机相和水相出口中铈的质量浓度($\rho(\text{Np})$)示于图 5。由图 5 可见,铈的萃取平衡较快,在经过 16 排后有机相和水相均基本达到萃取平衡。铈各级分布示于图 6。由图 6 可见,虽然第 6 级为进料级,但最大的铈浓度在第 8 级,是因为在 1—6 级铈被 TBP 萃取进有机相,随有机相进入洗涤段 7—10 级,而在后 4 级因没有 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 作盐析剂,铈在 TBP 中的分配比降低,有部分铈被洗涤进入水相,造成水相铈浓度不断增高,随水相又向前段流动,使得相应的有机相中铈浓度也增高,最终导致铈在 7、

8 级有累积。值得注意的是在流程设计时,已预计过上述情况的发生,为此减少了洗涤级数(只有 4 级),同时降低了洗涤液的流量(1AS:1AF=1:5),但仍有一定量的铈被洗下来,造成铈在体系内的内循环,不过铈的回收率还可达到要求。

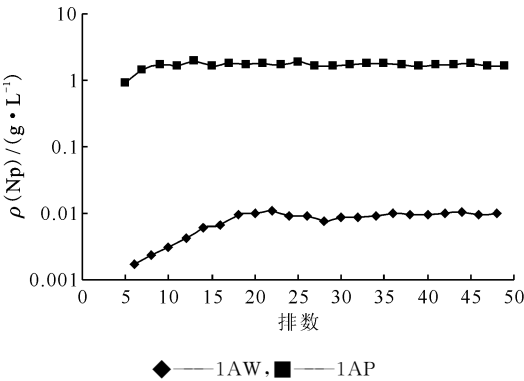


图 5 有机相、水相出口中 Np 的浓度随排数的关系
Fig. 5 Concentrations of Np in 1AP and 1AW in different rows

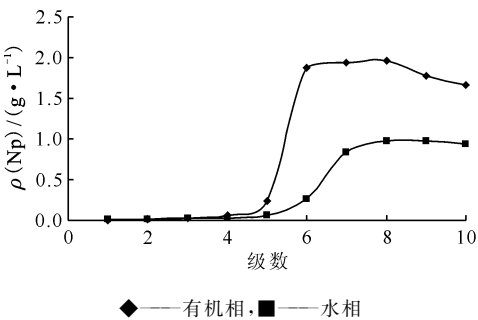


图 6 Np 在 1A 流程中的各级分布图
Fig. 6 Concentrations of Np in organic and aqueous phases from different stages

表 2 1A 段串级实验工艺条件	
Table 2 Cascade extraction conditions of 1A	
萃取段/参数	工艺参数
1AX	20% TBP/煤油
1AF	$\rho(\text{Np(Ⅳ)})=0.49 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)=1.2 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HNO}_3)=3.5 \text{ mol/L}$
1AS	$c(\text{HNO}_3)=3.5 \text{ mol/L}$
流比	1AF:1AX:1AS= 1.0:1.2:0.2
级数	萃取 6 级,洗涤 6 级
温度	室温

注:1A 段停留时间为 1 min

2.2.2 1B 工艺及验证 1B 为铈钚分离段,在此工艺单元,将在 1A 段已萃取进入有机相的铈钚进行分离,此时有机相中的铈钚价态分别为 Np(Ⅳ)、Pu(Ⅳ),为此选用合适的还原剂将 Pu(Ⅳ)还原至 Pu(Ⅲ)反萃进入水相,而铈保持 Np(Ⅳ)不变,依然保留在有机相中,达到铈钚分离的目的。因此,该工艺单元,既要求钚被反萃到水相的反萃率需达要求,同时还要求铈不被反萃。故此,选择合适的还原反萃剂与反萃条件是实现铈钚分离的关键。据文献[20-21],选择了氨基磺酸亚铁($\text{Fe}(\text{SA})_2$)-肼(N_2H_4)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 、二甲基羟胺(DMHAN)-甲基肼(MMH)等 3 种常用钚的还原反萃剂来考察钚的反萃行为。将还原剂与等

体积的负载 Pu(IV) 的 20% TBP/煤油进行手摇混合 2 min, 而后离心分相, 取样测量, 实验结果列于表 3。由表 3 可知, $\text{Fe}(\text{SA})_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 作为钷的反萃剂, 对 20% TBP/煤油中负载的 Pu(IV) 均能有效反萃, 一次反萃率均大于 93%, 这主要是由于这 2 种还原剂在不同酸度下还原 Pu(IV) 至 Pu(III) 的反应进行较为彻底; 而 DMHAN-MMH 对 Pu(IV) 的反萃率随酸度增加而减小, 这是因为当酸度增加 DMHAN-MMH 的稳定性急剧下降, 但由于实验时间较短, DMHAN-MMH 还没被完全破坏, 故还可起到一定的还原作用, 使得即使在反萃酸度为 4.5 mol/L 时反萃率也为 87.8%。所以对钷的还原反萃剂, 如在高酸条件下选择前 2 种还原剂较为合适, 本实验拟采用在工业上已成熟应用的 $\text{Fe}(\text{SA})_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 作还原反萃剂。要实现钷与铀的分离, 需在 Pu(IV) 被还原反萃的同时, Np(IV) 依然保留在有机相中不被反萃, 为此要求 Np(IV) 在 TBP 中有较高的分配比。同时, 由 Np(IV) 的分配比数据可知, 中等酸度情况下 Np(IV) 在 TBP 中的分配比不是太高, 但提高酸度有利于 Np(IV) 的萃取, 在酸度约为 7.0 mol/L 时有最大值。因此, 为保证 Pu(IV) 被还原反萃的同时提高 Np(IV) 在 TBP 中的分配比, 让铀依然保留在有机相中, 采取了调高反萃酸度的办法。为此, 在高酸度还原剂存在条件下, 考察 Pu(III) 被 HNO_3 氧化的行为, 并由此判断还原剂在高酸下的稳定性。图 7 列出了 Pu(III) 氧化率随时间变化关系。由图 7 可知, 经过 2 h 后, 其氧化率变化很小, 表明在 ≤ 7.0 mol/L 的硝酸中 $\text{Fe}(\text{SA})_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 可稳定存在 2 h。

表 3 不同酸度下各反萃剂对 20% TBP/煤油中 Pu(IV) 的反萃率 Table 3 Stripping rate of Pu(IV) in 20% TBP/kerosene with different acidity			
酸度/ (mol · L ⁻¹)	反萃率/%		
	Fe(SA) ₂ - N ₂ H ₄	Fe(NO ₃) ₂ - N ₂ H ₄	DMHAN- MMH
2.0	98.4	95.9	97.5
3.0	98.2	96.4	97.3
3.5	98.1	95.0	96.9
4.0		93.9	94.6
4.5		95.5	87.8

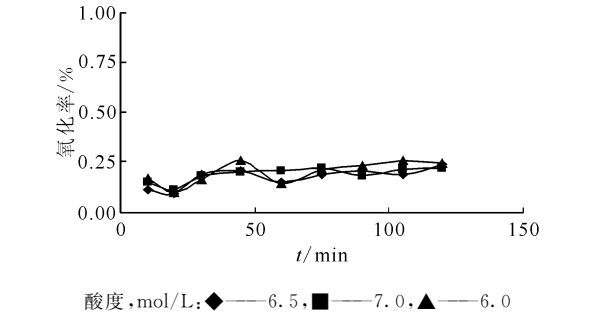


图 7 Pu(III) 氧化率随时间变化关系
Fig. 7 Relationship between oxidation rate of Pu(III) and time

综上, 可以选择酸度为 7.0 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{SA})_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 硝酸溶液作为实现 Np(IV)、Pu(IV) 的还原反萃剂。反萃率 (Y') 服从公式 (6)^[20]:

$$Y' = 1 - (1 - E)^n \tag{6}$$

其中: n 为级数, E 为单级反萃率平均值。根据铀钷的分配比及钷反萃率都高于 99%、同时铀的反萃率低于 1% 的要求, 以式 (6) 设计了 1B 段串级实验流程, 工艺条件列入表 4。该工艺条件下, 钷、铀反萃率分别为 99.9%、0.8%, 钷、铀物料衡算分别为 95.4%、99.7%。1B 段有机相 (1BN) 和水相 (1BP) 出口中 Np 和 Pu 的浓度示于图 8。由图 8 可知: 和 1A 相同, 铀很快到达萃取平衡; 钷的萃取平衡明显慢于铀, 这是由于此萃取过程钷不但存在萃取反应, 还存在氧化还原反应。铀在 1B 流程各级分布示于图 9(a)。图 9(a) 和图 7 形状相似, 表明虽然 8—10 级铀被部分反萃到水相, 随水相流向补萃段 (1—7 级), 在高酸度 (以硝酸作盐析剂) 下, 将水相中的铀再次萃取进入有机

表 4 1B 段串级实验工艺条件 Table 4 Cascade extraction conditions of 1B	
萃取段/参数	工艺参数
1BX	0.2 mol/L $\text{Fe}(\text{SA})_2\text{-0.1 mol/L N}_2\text{H}_4$ 、 $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L
1BF	20% TBP/煤油、 $\rho(\text{Pu(IV)})=0.62$ g/L 或 $\rho(\text{Np(IV)})=0.46$ g/L ¹⁾
1BS	20% TBP/煤油
流比	1BF : 1BX : 1BS=1.0 : 1.25 : 0.25
级数	反萃 3 级, 补萃 7 级
温度	室温

注: 1) 铀、钷串级实验分开进行, 故此标注时将铀钷浓度之间用“或”
2) 1B 段停留时间为 1 min

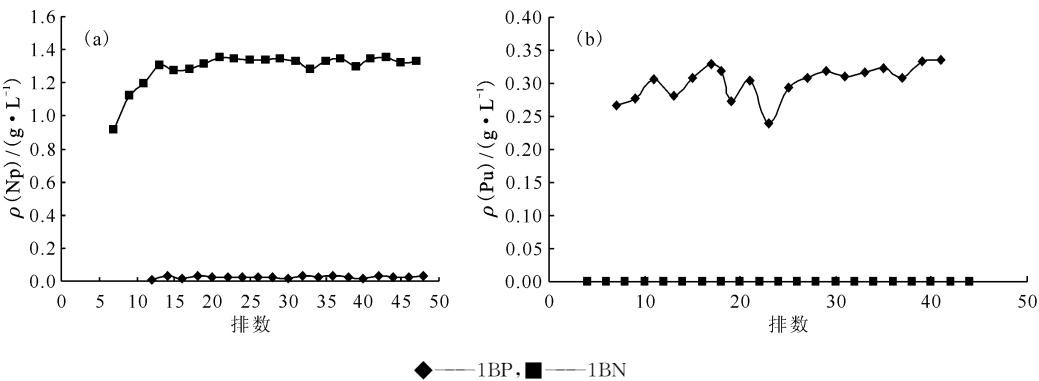


图 8 有机相、水相出口中 Np(a)和 Pu(b)浓度与排数的关系
Fig. 8 Concentrations of Np(a) and Pu(b) in 1BP and 1BN in different rows

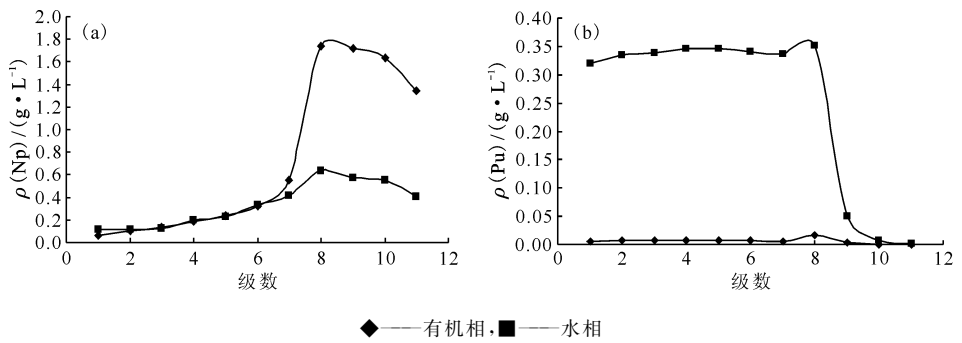


图 9 Np(a)和 Pu(b)在 1B 流程中的各级分布图
Fig. 9 Concentrations of Np(a) and Pu(b) in organic and aqueous phases from different stages

相,随有机相流向后段,同样在第 8 级有累积现象。Pu 在 1B 流程各级分布示于图 9(b)。由图 9(b)可知:1—8 级的水相中钚浓度很高,说明在负载 Pu(IV)的有机相由第 8 级进入体系后,与还原剂接触后很快被还原成 Pu(Ⅲ)进入水相。从结果不难发现,设计的 1B 流程可实现镎钚的分离,钚的反萃率高于 99.9%,而镎的反萃率低于 1.0%。但为了保证镎不被反萃采取了以下措施:缩短反萃级数(3 级);提高反萃酸度为 7.0 mol/L HNO₃。在如此高的反萃酸度下,常见的无盐反萃剂均将无法长期稳定,只能选用亚铁类还原剂,增加了盐分;同时,如此高的酸度,对溶剂的酸解大大增加,并且如此高的酸度还会给后续流程带来麻烦。

2.2.3 1C 工艺及验证 1C 为镎的反萃段,在工艺单元,利用 Np(IV)在低酸时的分配比较低的性质,选择稀酸将镎反萃进入水相。根据镎的分配比和镎反萃率均要高于 99%的要求,以式(6)设计了 1C 段串级实验流程,工艺条件列入表 5。该工艺条件下,镎反萃率为 99.5%,物料衡算为 100.6%。1C 段有机相(1CW)和水相(1CN)出口

表 5 1C 段串级实验工艺条件	
Table 5 Cascade extraction conditions of 1C	
萃取段/参数	工艺参数
1CX	$c(\text{HNO}_3)=0.3\text{ mol/L}$
1CF	20% TBP/煤油, $\rho(\text{Np(IV)})=0.49\text{ g/L}$
流比	1CF : 1CX=1 : 1
级数	反萃 3 级,补萃 7 级
温度	室温
镎反萃率	99.5%
镎物料衡算	100.6%

注:1C 段停留时间为 1 min

中镎浓度和排数的关系示于图 10。由图 10 可见,同样镎的萃取很快到达平衡。镎在 1C 流程中各级分布示于图 11。由图 11 可见,从第 1 级到第 6 级镎的浓度在递减,表明镎在前一级被部分反萃入水相,因此随有机相进入后一级镎的量减少,故此逐级递减,进而达到了反萃镎的目的。从结果发现,设计的 1C 流程可实现镎的反萃,镎的反萃率高于 99%。1C 是运用 Np(IV)在低酸时分配比较低的性质实现镎的反萃,因此其反萃

酸度不能太高,由于 1B 中反萃酸度很高造成 1CF (即 1BN)中的酸度也很高,在 1C 反萃铀时,从 1B 段来的有机相(1CF)中所含的酸也会被反萃进入水相,使水相中的酸度增加,造成铀反萃困难,为了减少水相的酸度,就不能过多增加 1C 的相比(O/A),即无法过多地浓缩铀。

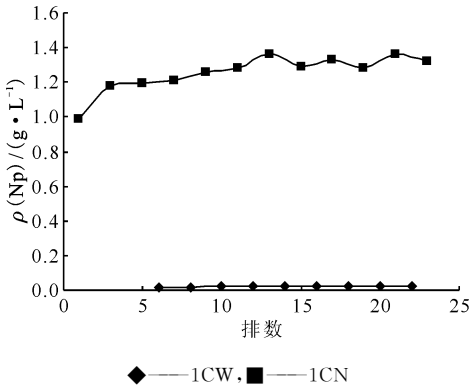


图 10 有机相、水相出口中 Np 的浓度和排数的关系

Fig. 10 Concentrations of Np in 1CN and 1CW in different rows

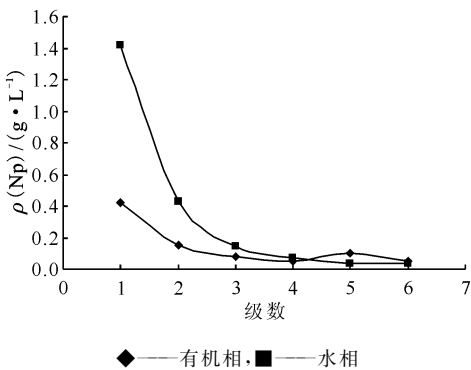


图 11 Np 在 1C 流程中的各级分布图

Fig. 11 Concentrations of Np in organic and aqueous phases from different stages

综上分析发现,在现阶段,采用 Np(IV)-Pu(IV)的价态组合进料,可实现铀钷的分离。但采用的工艺条件苛刻,同时,Np(IV)-Pu(IV)价态组合的稳定性,还需进一步考察。

3 结 论

通过理论分析与实验相结合的方法,研究 Np(IV)-Pu(IV)的价态组合作为从辐照铀靶溶解液中提取分离钷的进料价态组合的可行性。

(1) 通过 1,1-二甲肼(UDMH)-NO₂⁻ 两步法

可将铀钷同时控制在四价,并且 99.9% 以上 Pu(IV)-99.5% 以上 Np(IV)组合在 4 h 内能够保持稳定。但更长时间的稳定还需实验验证。

(2) 用氨基磺酸亚铁-N₂H₄ 反萃体系能有效地反萃铀。采用 3 级反萃,反萃酸度为 7.0 mol/L HNO₃ 可实现铀和钷的分离。但此高酸度下,会出现还原剂稳定性、萃取剂酸解增大及对后续流程造成影响等问题。

因此,采用 Np(IV)-Pu(IV)的价态组合作为以 TBP 作萃取剂用溶剂萃取法从辐照铀靶溶解液中提取分离钷基本可实现铀钷分离的目的,但料液的长时间稳定性以及 TBP 对 Np(IV)萃取能力弱等问题将影响该工艺的实际应用。

参考文献:

[1] 祝霖.放射化学[M].北京:中国原子能出版社,1985.

[2] Bennett G L, Skrabek E A. Power performance of U. S. space radioisotope thermoelectric generators; 15th International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings, 1996[C]. 1996; 357-372.

[3] Mckee R W, Deonigi D E, Haffner D R. Isotope productions for U. S. Nuclear Power Reactors, BNWL; SA-1529[R]. 1968.

[4] Patil S K, Ramakrishna V V, Avadhny G V N, et al. Neptunium-237 supply and demand[J]. Proc Chem Symp Bombay, 1972, 2: 275.

[5] Vondy D R, Lane J A, Grisky A T. The recovery of neptunium-237 and plutonium[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1964, 3: 293.

[6] Roach K E, Turner S E, Maxwell W A. The production of ²³⁸Pu in commercial light water reactors: Inc. SNE-53 [R]. Florida, USA: Southern Nuclear Engineering, 1969.

[7] Burney G A. Recovery of Pu and Np from irradiated Np-237 targets, USAEC; HW-61145 [R]. 1959: 214-220.

[8] Todd T, Herbst R, Mincher B, et al. Plutonium-238 recovery from irradiated neptunium targets using solvent extraction; 15th Pacific Basin Nuclear Conference, October, 2006[C]. 2006.

[9] Espie J V, Jouan C, Koehly G. Process for the separation of neptunium from plutonium by liquid-liquid extraction, U. S. Cl. 423-9[R]. USA. 1974.

[10] Champion J, Chesne A. L'extration du neptunium-237 par la trilaurylamineau traitement des combustibles irradiés, CEA; R-2607[R]. USA. 1971;

- 148-151.
- [11] Fabre J J, LeBouhelle J. Recupération du ^{237}Np a l'échelle semi-industrielle, CEA: N-1419[R]. USA. 1972: 226-269.
- [12] Berger R, Koehly G, Espie J Y. Proceeding of the international solvent extraction conference, Vol.1[C]. London: Society of Chemical Industry, 1971: 792-800.
- [13] GB/T 14376-93 水质 偏二甲基胍的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [14] 任凤仪, 周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2006: 223-243.
- [15] 张希祥, 叶国安, 张先业, 等. 1, 1-二甲基胍还原 Np(V) 的动力学研究[J]. 武汉: 江汉大学学报, 2006, 34(2): 25-27.
- [16] 李洲, 李以圭. 液-液萃取过程和设备[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1993: 171-176.
- [17] 张安运, 胡景妍, 张先业, 等. 有机还原剂与 Np(V) 和 Pu(IV) 的化学反应动力学研究进展[J]. 原子能科学技术, 2001, 35(1): 83-89.
- [18] 尼科洛托娃 3 N, 卡尔塔绍娃 H A. 萃取手册 第一卷 用中性有机化合物的萃取[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1981: 396-431.
- [19] 吴华武, 崔秉懿. 核燃料化学工艺学[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1989: 225-236.
- [20] 姜圣阶, 任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1995.
- [21] 何辉. N, N -二甲基羟胺在铀钚分离中的应用和计算机程序的开发[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.