

氨基羟基脒应用于钚净化浓缩循环

杨 贺,肖松涛,刘协春,丛海峰,兰 天,欧阳应根,王玲钰

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:进行了氨基羟基脒(HSC)的硝酸水溶液对 30% (体积分数,下同)磷酸三丁酯(TBP)/煤油中高浓度四价钚(Pu(IV))的还原反萃行为研究,并采用试管串级实验对 HSC 在钚净化浓缩循环中反萃段工艺进行了验证。结果表明:HSC 能有效地实现有机相中高浓 Pu(IV)的反萃;采用 13 级逆流反萃试管串级实验(还原反萃段 10 级,补充萃取段 3 级),对 PUREX 流程钚净化浓缩反萃段工艺进行了验证,在相比(2BF:2BX:2BS)为 1:0.25:0.15 的条件下,Pu 的收率为 99.99%;钚中去铀的分离因子 $SF(U/Pu)=3.7\times 10^5$ 。HSC 作为还原反萃剂,可以实现 30%TBP/煤油中高浓度 Pu(IV)的有效反萃,在钚净化浓缩循环工艺中有良好的应用前景。

关键词:氨基羟基脒;还原反萃;钚净化浓缩循环;Pu(IV)

中图分类号:TL241 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2020)05-0325-05

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2020013

Application of Hydroxysemicarbazide to Plutonium Purification Cycle

YANG He, XIAO Song-tao, LIU Xie-chun, CONG Hai-feng,
LAN Tian, OUYANG Ying-gen, WANG Ling-yu

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

Abstract: The reduction stripping behavior of high content Pu(IV) from 30%TBP/OK with HSC was investigated, and the purification efficiency of HSC for plutonium purification cycle in PUREX process was studied. The results show that HSC can effectively realize the purification of Pu. Bench-scale experiment was carried out to simulate 2B unit of PUREX, with the condition of 3 stages for supplemental extraction and 10 stages for stripping, and the flow rate ratio of 2BF:2BX:2BS for 1:0.25:0.15. The good result is achieved with the yield of more than 99.99% for Pu and the purification coefficient of uranium from plutonium ($SF(U/Pu)$) is 3.7×10^5 . As a stripping reductant, HSC can effectively achieve the plutonium purification cycle and has application prospect in the plutonium purification cycle in APOR process.

Key words: hydroxysemicarbazide; reduction stripping; plutonium purification cycle; Pu(IV)

钚净化浓缩循环是 PUREX 流程主要组成部分,是获得合格钚产品液的重要步骤之一^[1]。目前,研发适用于钚净化浓缩循环的 Pu(IV)无盐

有机还原试剂是核燃料后处理技术的重要发展方向之一,其在减少核燃料后处理过程产生的最终废物体积、降低核燃料后处理对环境的影响以及

对降低核燃料后处理设施的建造成本和运行费用等方面具有重要意义^[2]。

早期研发的硝酸羟胺作为一个较有代表性的无盐还原剂,被广泛应用于后处理厂的铀净化浓缩循环中^[3]。中国原子能科学研究院先后研发了二甲基羟胺、羟乙基乙基羟胺、短链羟肟酸、羟基脲等无盐还原剂^[4-10]。其中,二甲基羟胺具有较强的Pu(IV)还原反萃能力和较好的铀铀分离效果^[11-12],以此为基础,中国原子能科学研究院开发了 APOR 流程,该流程已经完成了关键工艺段的热实验验证^[13],取得了较好的结果。

氨基羟基脲(HSC)是中国原子能科学研究院设计开发的又一新型无盐还原剂^[14],其化学式为 HONHCONHOH。前期研究^[15-16]表明,氨基羟基脲可以快速还原 Pu(IV)到 Pu(III)。本工作拟研究氨基羟基脲对含高浓铀有机相的反萃情况,考察还原剂的浓度、两相接触时间、两相比、反萃液硝酸浓度和温度对高浓 Pu(IV)还原反萃的影响,并模拟 PUREX 流程中 2B 工艺段铀浓缩工艺进行多级逆流反萃串级实验,对 HSC 在铀净化浓缩工艺中的应用可行性进行评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氨基羟基脲(HSC),纯度大于 99%,自制;硝酸和硝酸钠,分析纯,北京化学试剂公司。

Pu(IV)溶液:对含铀料液进行调酸,调价,再采用 2606 阴离子交换树脂进行离子交换制备 Pu(IV)溶液。铀浓度分析采用 α 计数法^[11]。

SL6000LL 液闪仪,美国 Bechman 公司;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;X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),日本尼康公司; α 能谱仪,美国 Canberra 公司。

1.2 实验方法

单级反萃取实验:将配制好的 30% (体积分数,下同)磷酸三丁酯(TBP)/煤油(OK)和含还原剂反萃液在恒温水浴槽中恒温 0.5 h 后,按设计的相比加入离心管中,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。

多级逆流串级反萃实验条件:温度 20℃,3 级补萃(2BF 第 4 级进料),10 级反萃取(2BX 第 13 级进料)。料液流比 2BF : 2BX : 2BS = 1 : 0.25 : 0.15,

混合时间 90 s,串级最终至 40 排。流程图示于图 1。

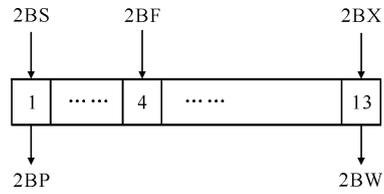


图 1 多级逆流串级反萃工艺示意图

Fig. 1 Flowsheet diagram of multistage countercurrent

1.3 分析方法

样品中铀浓度采用 ICP-MS 分析。

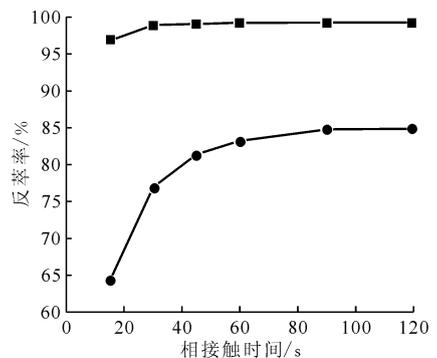
采用 α 能谱仪、ICP-MS 分析 Pu 的浓度。

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 先用去离子水反萃入水相,再以相同方法测定。

2 结果与讨论

2.1 HSC 对 Pu(IV) 单级反萃实验

2.1.1 相接触时间对 Pu(IV)反萃率的影响 在室温 28℃、水相料液组成为 $c_{0,a}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$ 、 $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}$,有机相料液组成为 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$ 、 $c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$,在相比(o/a)为 1 : 1 和 4 : 1 的条件下,考察两相接触时间对 Pu(IV)反萃率的影响,结果示于图 2。由图 2 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 条件下,相接触时间为 15 s 时,Pu(IV)的



28℃, $c_{0,a}(\text{HSC}) = 0.60 \text{ mol/L}$, $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.30 \text{ mol/L}$, $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.20 \text{ mol/L}$

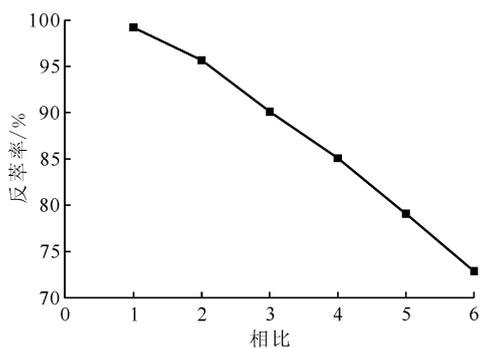
相比: ■——1 : 1, ●——4 : 1

图 2 相接触时间与 Pu(IV)反萃率的关系

Fig. 2 Variation of stripping of Pu(IV) with phase contact time

反萃率为 96.8%, 相接触时间为 30 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 98.9%, 相接触时间为 120 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 99.2%; 在相比为 4:1 条件下, 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 90 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 84.8%, 当相接触时间为 120 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 85.1%。分析表明, 当相比为 1:1、相接触时间大于 30 s 和相比为 4:1、相接触时间大于 90 s, Pu(IV) 还原反萃基本达到平衡。由此可知, 在相比较大时, 适当的增加相接触时间可以较大幅度地提高 Pu(IV) 的反萃率。

2.1.2 相比对 Pu(IV) 反萃率的影响 在室温 28 °C、相接触时间为 120 s, 水相还原反萃液组成为 $c_{0,a}(\text{HSC})=0.60 \text{ mol/L}$, $c_{0,a}(\text{HNO}_3)=0.30 \text{ mol/L}$, 有机相组成为 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$ 的条件下, 考察相比对 Pu(IV) 反萃率的影响, 结果示于图 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。导致这一结果的原因是相同分配比条件下, 由于相比增大, 有机相中 Pu(IV) 总量和水相中 Pu(IV) 总量的比值增加, 从而使得 Pu(IV) 的反萃率降低。在相比为 1:1 及相接触时间为 120 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 99.2%; 在相比为 4:1 及相接触时间为 120 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 85.1%; 在相比为 6:1 及相接触时间为 120 s 时, Pu(IV) 的反萃率为 72.9%。并且, 图 3 表明反萃率和反萃相比基本呈线性关系, 下降趋势缓慢。



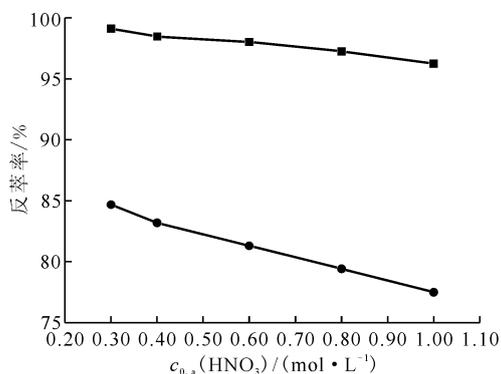
28 °C, 相接触时间为 120 s, $c_{0,a}(\text{HSC})=0.60 \text{ mol/L}$, $c_{0,a}(\text{HNO}_3)=0.30 \text{ mol/L}$, $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$

图 3 相比与 Pu(IV) 反萃率的关系

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

2.1.3 水相 HNO₃ 浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响 在室温 28 °C、相接触时间为 120 s 时, 相比(o/a)

分别为 1:1 和 4:1, 水相 $c_{0,a}(\text{HSC})=0.60 \text{ mol/L}$, 有机相组成为 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$ 条件下, 考察水相硝酸浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响, 结果示于图 4。由图 4 可知, 随着水相 HNO₃ 浓度的增大, Pu(IV) 的反萃率降低, 引起该现象的原因主要是由于 NO₃⁻ 对 Pu(IV) 的萃取有盐析效应, 当 NO₃⁻ 浓度增加, Pu(IV) 在 30% TBP/煤油和硝酸水溶液中的分配比增大, 从而使 Pu(IV) 还原反萃率降低。图 4 结果表明, 当水相 HNO₃ 浓度增加到 1.00 mol/L 时(相比(o/a)为 4:1), Pu(IV) 的反萃率降低到 77.5%。综上所述, 较低的水相 HNO₃ 浓度有利于 HSC 对 Pu(IV) 的反萃。



28 °C, 相接触时间为 120 s, $c_{0,a}(\text{HSC})=0.60 \text{ mol/L}$, $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$
相比: ■——1:1, ●——4:1

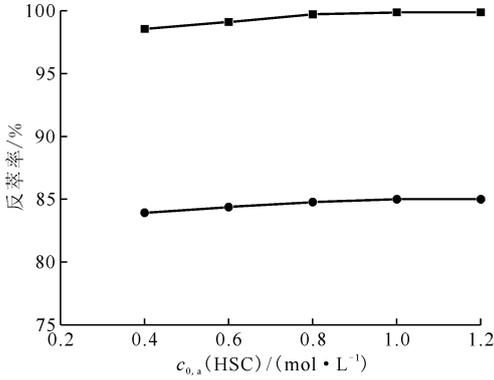
图 4 水相 HNO₃ 浓度与 Pu(IV) 反萃率的关系

Fig. 4 Variation of concentration of H⁺ in aqueous phase on stripping of Pu(IV)

2.1.4 还原剂浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响 在室温 28 °C、相接触时间为 120 s, 相比(o/a)分别为 1:1 和 4:1, 有机相组成为 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$, $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$, 水相 $c_{0,a}(\text{HNO}_3)=0.60 \text{ mol/L}$ 条件下, 考察水相 HSC 浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响, 结果示于图 5。由图 5 可知, 随着水相 HSC 浓度的增大, Pu(IV) 的反萃率略有提高。在相比(o/a)为 1:1 时, 水相 HSC 浓度由 0.4 mol/L 提高到 1.2 mol/L, Pu(IV) 的反萃率由 98.6% 提高至 99.9%, 仅增加了 1.3%, 相比(o/a)为 4:1 时呈现相同规律。由此可见, 水相 HSC 浓度大于 0.4 mol/L 后, HSC 浓度变化对 Pu(IV) 反萃率的影响较小。

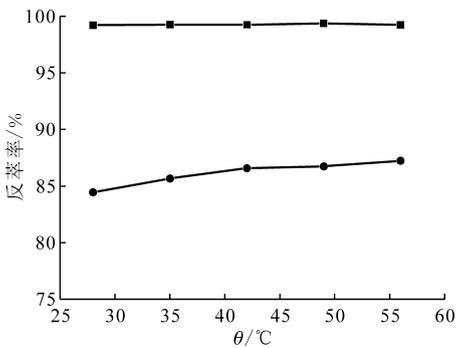
2.1.5 温度对 Pu(IV) 反萃率的影响 在相接触时间为 120 s, 相比(o/a)分别为 1:1 和 4:1, 有

机相组成为 $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$ 、 $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$ ，水相 $c_{0,a}(\text{HNO}_3)=0.60 \text{ mol/L}$ 条件下，考察温度对 Pu(IV) 反萃率的影响，结果示于图 6。由图 6 可知，在相比(o/a)为 4 : 1 时，随着温度升高，Pu(IV) 反萃率略有提高，反萃温度升高 28 °C，Pu(IV) 反萃率提高 2.77%。这主要是由于随着温度升高，Pu(IV) 和 Pu(III) 在 HNO₃ 水溶液和 30% TBP/煤油中的分配比降低，同时随着温度的升高，HSC 还原 Pu(IV) 的速率明显加快。但是相比(o/a)为 1 : 1 时，Pu(IV) 反萃率已经达到较高数值，因此温度的影响并不显著。综上所述，升高反应温度有利于提高 Pu(IV) 反萃率，但是作用程度较小。



28 °C，相接触时间为 120 s， $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$ ， $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$ ， $c_{0,a}(\text{HNO}_3)=0.60 \text{ mol/L}$
相比：■——1 : 1，●——4 : 1

图 5 水相初始 HSC 浓度与 Pu(IV) 反萃率的关系
Fig. 5 Variation of initial concentration of HSC in aqueous phase on stripping of Pu(IV)



相接触时间为 120 s， $\rho_{0,o}(\text{Pu(IV)})=15.0 \text{ g/L}$ ， $c_{0,o}(\text{HNO}_3)=0.20 \text{ mol/L}$ ， $c_{0,a}(\text{HNO}_3)=0.60 \text{ mol/L}$
相比：■——1 : 1，●——4 : 1

图 6 温度对 Pu(IV) 反萃率的关系
Fig. 6 Variation of temperature on stripping of Pu(IV)

2.2 氨基羟基脲为还原剂多级逆流铀钚分离反萃串级实验

采用试管串级实验方式模拟了以氨基羟基脲为还原剂的钚净化浓缩循环的 2B 工艺。串级实验条件如下：20 °C，3 级补萃(2BF 第 4 级进料)，10 级反萃取(2BX 第 13 级进料)。料液流比 2BF : 2BX : 2BS=1 : 0.25 : 0.15，混合时间 90 s，串级最终至 40 排，可保证串级实验达到平衡。2BF 组成为含有 $\rho_o(\text{U})=6.0 \text{ g/L}$ 、 $\rho_o(\text{Pu})=10.1 \text{ g/L}$ 、 $c_o(\text{HNO}_3)=0.19 \text{ mol/L}$ 的 30% TBP/OK；2BS 组成为 $c_o(\text{HNO}_3)=0.60 \text{ mol/L}$ 的 30% TBP/OK；2BX 组成为 $c_a(\text{HSC})=0.40 \text{ mol/L}$ 、 $c_a(\text{HNO}_3)=0.50 \text{ mol/L}$ 的水相溶液。

串级实验结果如下：Pu 的收率为 99.99%，Pu 的物料衡算为 101.4%；U 的物料衡算为 100.6%，硝酸的物料衡算为 83.7%；Pu 中除 U 的分离因子 $\text{SF}(\text{U}/\text{Pu})=3.7 \times 10^5$ ；各级 Pu 的浓度分布示于图 7，2BW 和 2BP 料液组列入表 1。结果表明，Pu 收率、Pu 中除 U 的分离因子等重要指标满足工艺要求。

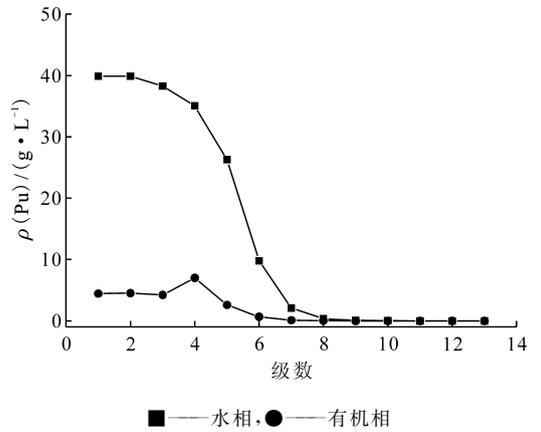


图 7 Pu 浓度的各级分布
Fig. 7 Concentration profiles of Pu in tages in experiments

表 1 2BW 和 2BP 料液组成
Table 1 Composition of 2BW and 2BP

料液	$\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pu})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
2BW	5.25	5.80×10^{-4}	6.50×10^{-2}
2BP	6.50×10^{-5}	40.55	1.18

由图 7 可以看出：有机相中 Pu 浓度在 4—8 级之间下降趋势明显，在 9—13 级呈较弱下降趋

势,与此同时,水相中 Pu 浓度在 13—9 级中变化不明显,在 8—4 级明显增加,这表明有机相中大量 Pu(IV)的反萃在 4—8 级之间完成,表明氨基羟基脲对 Pu(IV)还原反萃具有较好的效果。

3 结 论

(1) 单级实验表明,氨基羟基脲能有效地实现 30% TBP/煤油中高浓度钚的还原反萃。采取增加相接触时间、提高温度和还原剂浓度、降低水相硝酸浓度等方式可提高 Pu(IV)的反萃率。

(2) 试管串级实验表明,在 3 级补萃、10 级反萃,2BX 组成 $c_a(\text{HSC})=0.40 \text{ mol/L}$ 、 $c_a(\text{HNO}_3)=0.50 \text{ mol/L}$ 等条件下,Pu 的收率为 99.99%,Pu 中除 U 的分离因子 $\text{SF}(\text{U}/\text{Pu})=3.7 \times 10^5$,以氨基羟基脲为还原剂的钚净化浓缩工艺结果良好。

(3) 氨基羟基脲对有机相中钚具有较好的反萃效果,在 PUREX 流程中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 连培生. 原子能工业[M]. 北京:中国原子能出版社, 2001:71-75.
- [2] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等. 核燃料后处理工学[M]. 北京:中国原子能出版社,1991:99-104.
- [3] 任凤仪,周振兴,袁良本. 国外核燃料后处理[M]. 北京:中国原子能出版社,2006:167-172.
- [4] 张清轩,罗隆俊,武德柱,等. Purex(2B)过程中硝酸羟氨还原 Pu(IV)的研究[J]. 原子能科学技术, 1982,16(5):560-565.
- [5] 于恩江,黄怀安,周兴权,等. 硝酸羟胺在动力堆乏燃料后处理流程钚线第三循环中的应用[J]. 原子能科学技术,1993,27(5):451-457.
- [6] 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.
- [7] He Hui, Ye Guoan, Tang Hongbin, et al. An advanced Purex process based on salt-free reductants[J]. Radiochim Acta, 2014, 102(1-2): 127-133.
- [8] 张虎,韩清珍,张先业,等. N,N-乙基,羟乙基羟胺在 PUREX 流程钚分离中的应用[J]. 核化学与放射化学,2006,28(1):24-30.
- [9] 郑卫芳,刘黎明,常志远. 乙异羟胺改善 Purex 流程钚产品中 U-Pu 的分离[J]. 原子能科学技术, 2000,34(2):110-115.
- [10] 朱兆武,何建玉,章泽甫,等. 羟基脲还原 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.
- [11] 何辉,胡景妍,张先业,等. N,N-二乙基羟胺和 N,N-二甲基羟胺对 Pu(IV)的还原反萃[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社, 1999:67-68.
- [12] 左臣,晏太红,郑卫芳. 二甲基羟胺存在下四价钚的反萃动力学[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社,2008:234-235.
- [13] 王辉,魏艳,刘方,等. APOR 后处理流程 1B 槽中钨的走向[J]. 核化学与放射化学,2012,34(2):109-117.
- [14] 肖松涛,叶国安,潘永军,等. 氨基羟基脲在 Purex 流程钚分离中的应用[J]. 原子能科学技术,2013, 47(1):27-33.
- [15] 肖松涛,叶国安,刘协春,等. 氨基羟基脲与 Pu(IV)的还原动力学[J]. 原子能科学技术,2011,45(3): 277-281.
- [16] 肖松涛,刘旭东,叶国安,等. 羟胺乙酸与 HNO_2 的还原动力学[J]. 原子能科学技术,2011,45(4):403-407.