

TBP 辐解产物对 U(IV)-胂 和乙异羟肟酸反萃 Pu(IV) 的影响

宁勇智, 张 虎*, 陈 锦, 李传博

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:研究了磷酸三丁酯(TBP)辐解产物磷酸二丁酯(HDBP)和磷酸一丁酯(H₂MBP)对 U(IV)-胂以及乙异羟肟酸(AHA)反萃 Pu(IV)的影响,考察了相接触时间、相比(o : a)、还原剂浓度、HNO₃ 浓度、胂浓度、TBP 辐解产物 HDBP 和 H₂MBP 浓度等条件对含有 HDBP 或 H₂MBP 的 30%(体积分数)TBP/煤油中 Pu(IV)反萃率的影响。结果表明:U(IV)对 Pu(IV)有很强的还原反萃能力,降低相比、HNO₃ 浓度、胂浓度有利于 U(IV)对 Pu(IV)的反萃,并且 U(IV)可以快速有效地破坏 HDBP、H₂MBP 与 Pu(IV)的络合,将 Pu(IV)反萃到水相。乙异羟肟酸对 Pu(IV)有很强的络合反萃能力,通过降低酸度、延长相接触时间和增大 AHA 浓度能够有效降低 HDBP 和 H₂MBP 对 AHA 络合反萃 Pu(IV)的影响。

关键词: U(IV)-胂; AHA; 反萃取; Pu(IV); HDBP; H₂MBP

中图分类号: TL241 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)04-0330-08

doi: 10. 7538/hhx. 2021. YX. 2020035

Effect of Radiolysis Products of TBP on Complex Stripping of Pu(IV) by U(IV)-N₂H₄ and Acetohydroxamic Acid

NING Yong-zhi, ZHANG Hu*, CHEN Jin, LI Chuan-bo

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

Abstract: The effects of HDBP and H₂MBP on the stripping of plutonium(IV) by U(IV)-N₂H₄ and AHA were studied. Several experiments were carried out to investigate the effects of contact time, phase ratio(o : a), reductant concentration, HNO₃ concentration, hydrazine concentration, HDBP and H₂MBP concentrations on the stripping of Pu(IV). The results show that U(IV) has a strong ability of stripping Pu(IV), reducing the phase ratio(o : a), concentration of HNO₃ and hydrazine is conducive to the stripping of Pu(IV), and U(IV) can quickly and effectively destroy the complexation of HDBP and H₂MBP with Pu(IV), then strip Pu(IV) to the aqueous phase. The influence of HDBP and H₂MBP on the complexation and stripping of Pu(IV) can be effectively reduced by reducing the acidity, prolonging the contact time and increasing the concentration of AHA.

Key words: U(IV)-N₂H₄; AHA; stripping; Pu(IV); HDBP; H₂MBP

在乏燃料后处理 PUREX 流程的铀纯化循环中,通过设置铀障工艺,可以进一步提高 Pu 收率,降低 Pu 在有机溶剂中的保留。法国 UP3 厂和日本六个所^[1]后处理厂的铀反萃取柱有机相出口处都设置有铀障槽,使用含 U(IV)和胂的稀硝酸溶液补充反萃 Pu。

PUREX 流程中的有机溶剂磷酸三丁酯(TBP)受到辐照后生成与 Pu(IV)配位很强的辐解产物磷酸二丁酯(HDBP)、磷酸一丁酯(H₂MBP),使 Pu 难以被完全反萃^[2],造成有机相中 Pu 的保留。因此,溶剂中 HDBP、H₂MBP 对 Pu(IV)反萃的影响不容忽视。U(IV)是乏燃料后处理工艺中常用的还原反萃剂,还原效率高。乙异羟肟酸(AHA)是一种具有很强络合和还原能力的有机试剂,它在硝酸溶液中与锕系元素形成配合物的稳定性顺序^[3-6]为 U(VI) < U(IV) < Np(IV) < Pu(IV),AHA 还能够将 Pu(IV)还原到 Pu(III),因此 AHA 可以作为反萃剂用于有机相中 Pu 的反萃,可以有效降低有机溶剂中 Pu 含量和总 α 放射性活度。

已经有许多学者研究了 U(IV)作为还原剂、AHA 作为络合剂与 Pu(IV)、Np(IV)等锕系金属离子的还原、络合作用,但是有关 HDBP 和 H₂MBP 对其反萃 Pu(IV)影响的研究报道较少。本工作拟研究 TBP 辐解产物 HDBP 和 H₂MBP 对 U(IV)-胂(N₂H₄)以及乙异羟肟酸(AHA)反萃 Pu(IV)的影响,考察相接触时间、相比(o : a)、还原剂浓度、HNO₃ 浓度、N₂H₄ 浓度、HDBP 和 H₂MBP 浓度等条件对含有 30% (体积分数) TBP/煤油中 Pu(IV)反萃的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

二苯胺磺酸钠(指示剂级)、乙异羟肟酸(AHA,质量分数大于 98%)、0.1 mol/L 重铬酸钾分析滴定液(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;磷酸三丁酯(TBP)、浓硝酸、浓硫酸,分析纯,北京化学试剂公司;磷酸二丁酯(HDBP),纯度大于 98%,国药集团化学试剂有限公司;磷酸一丁酯(H₂MBP),纯度大于 98%,加拿大多伦多化学研究责任有限公司;甲基红指示剂,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;N-溴代丁二酰亚胺,分析纯,纯度大于 99%,上海麦克林生化科技有限公司。30% TBP/煤油:用 2.5% (质量分数) Na₂CO₃ 洗涤 3 次,再用 0.1 mol/L HNO₃

洗涤 3 次,最后用去离子水洗至中性。

U(IV)溶液:采用电解还原 U(VI)溶液的方法制备 U(IV)储备液,得到 0.7 mol/L U(IV)-0.69 mol/L HNO₃-0.29 mol/L 胂共 100 mL。

含 Pu(IV)有机相料液:取 Pu(IV)硝酸溶液,用 HNO₃ 预平衡的 30% TBP/煤油萃取 3 次,弃去水相,合并有机相,然后用 30% TBP/煤油稀释定容。得到 Pu(IV)有机相料液,Pu(IV)浓度为 3.6×10^{-6} mol/L,酸度为 0.01 mol/L。

含 HDBP、H₂MBP 的有机相溶液:将 Pu(IV)萃入 30% TBP/煤油中,加入计算量的 HDBP 或 H₂MBP 到有机相中混匀,得到相应浓度的 HDBP-30% TBP/煤油和 H₂MBP-30% TBP/煤油有机相溶液。有机相中 Pu(IV)浓度为 3.6×10^{-6} mol/L,酸度为 0.01 mol/L。

SL6000LL 液闪仪,美国 Bechman; PHS-3C 型酸度计,上海雷磁仪器厂;VOATEX-5 漩涡振荡器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;800B 离心机,上海安亭科学仪器厂。

1.2 实验方法

将配制好的含 Pu(IV)有机相料液和反萃剂溶液按相比 4 : 1 加入离心管中,在室温下振荡至预定时间,离心分相后分别取有机相、水相样品并测定两相中的 Pu(IV)浓度,计算出 Pu(IV)的反萃率。

1.3 分析方法

U(IV)浓度的分析:用 1.0 mol/L H₂SO₄-1 mol/L HNO₃-0.1 mol/L NH₂SO₃H 混合酸稀释 U(IV)样品,加入 3 滴 0.25 mol/L Fe₂(SO₄)₃-2.0 mol/L H₂SO₄,2 滴 1% (质量分数)二苯胺磺酸钠-2.0 mol/L H₂SO₄ 后,0.1 mol/L K₂Cr₂O₇ 滴定分析 U(IV)浓度。

Pu 质量浓度的测定:用液闪法测定 α 计数^[7],推算得 Pu 的质量浓度。

HNO₃ 浓度的分析:水相样品中 HNO₃ 浓度采用饱和草酸铵络合 Pu,用标准 NaOH 进行滴定。有机相样品中 HNO₃ 先用去离子水反萃到水相,再用相同的方法测定。

铀中胂浓度分析:以甲基红为指示剂,用溴代丁二酰亚胺滴定法分析铀中胂浓度。

2 结果与讨论

2.1 U(IV)-胂还原反萃 Pu(IV)

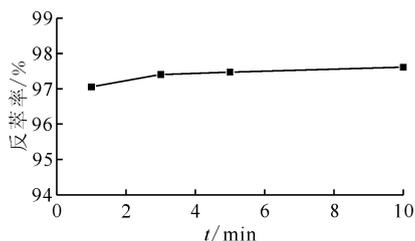
(1) 两相接触时间和相比的影响

有机相中 Pu(IV)和 HNO₃ 的初始浓度分别

为 3.6×10^{-6} mol/L 和 0.01 mol/L, 水相中 U(IV)、HNO₃ 和 N₂H₄ 的初始浓度分别为 4.2×10^{-3} 、0.5 mol/L 和 0.10 mol/L, 在相比为 4 : 1、25 °C 的条件下, 改变相接触时间 (t) 分别为 1、3、5、10 min, 考察相接触时间的变化对 U(IV) 还原反萃取 Pu(IV) 的影响, 结果示于图 1。由图 1 可知: 1 min 时 Pu(IV) 的反萃率为 97.1%, 10 min 时 Pu(IV) 的反萃率为 97.6%; U(IV) 还原反萃取 Pu(IV) 的速率很快, 在 1 min 内几乎反应完全。后面实验中两相接触时间均采用 5 min。U(IV) 是一种良好的还原剂^[8], 其标准还原电位为 0.319 V, 反应平衡式为: $2\text{Pu}^{4+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Pu}^{3+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$, 在 2 mol/L HNO₃ 体系中, 该反应的平衡常数 $K = 4 \times 10^8$ 。从热力学反应平衡常数来看, 该反应可以进行得很彻底。U(IV)-Pu(IV) 反应动力学方程^[8] 如式(1)。

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k \frac{c(\text{Pu}^{4+})c(\text{U}^{4+})}{c^2(\text{H}^+)} \quad (1)$$

由式(1)可知, 该反应速率与反应物浓度成正比。从反应动力学来看, U(IV) 能快速、定量地还原 Pu(IV)。



$c_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 3.6 \times 10^{-6}$ mol/L, $c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.01$ mol/L,
 $c_{0,a}(\text{U(IV)}) = 4.2 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.5$ mol/L,
 $c_{0,a}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.10$ mol/L, 25 °C, $o : a = 4 : 1$

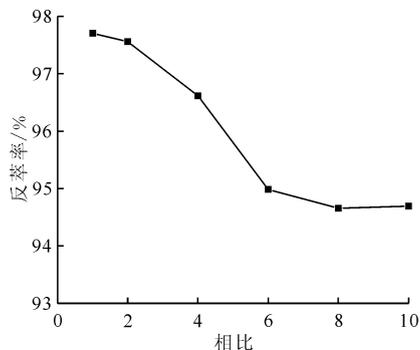
图 1 相接触时间对 Pu(IV) 反萃率的影响

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

在同样条件下改变相比为 1 : 1、2 : 1、4 : 1、6 : 1、8 : 1、10 : 1, 考察相比对 Pu(IV) 还原反萃取的影响, 结果示于图 2。由图 2 可知: 当相比为 1 时, Pu(IV) 的反萃率可达 97.7%, 而当相比大于 6 时, Pu(IV) 的反萃率基本保持在 94% 以上。相比的增大, 使得有机相中总 Pu(IV) 量和水相中总 Pu(IV) 量的比值增加, 故反萃率降低。

(2) 水相初始 U(IV) 浓度、HNO₃ 浓度和胼浓度的影响

保持有机相中 Pu(IV) 和 HNO₃ 的初始浓度



$c_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 3.6 \times 10^{-6}$ mol/L, $c_{0,o}(\text{HNO}_3) = 0.01$ mol/L,
 $c_{0,a}(\text{U(IV)}) = 4.2 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.5$ mol/L,
 $c_{0,a}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.10$ mol/L, 25 °C, $t = 5$ min

图 2 相比对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 2 Effect of phase ratio on stripping of Pu(IV)

分别为 3.6×10^{-6} mol/L 和 0.01 mol/L, 水相中 HNO₃ 和 N₂H₄ 的初始浓度分别为 0.5 mol/L 和 0.10 mol/L, 在相接触时间为 5 min、相比为 4 : 1、25 °C 的条件下, 改变水相反萃取剂 U(IV) 初始浓度, 考察其对还原反萃取 Pu(IV) 的影响, 结果列入表 1。由表 1 可知: 当 U(IV) 初始浓度从 4.2×10^{-3} mol/L 升高到 1.3×10^{-1} mol/L 时, 根据公式(2)计算得到 Pu(IV) 反萃率的标准偏差 $s = 1.7\%$, 说明不同 U(IV) 初始浓度对 Pu(IV) 反萃率差距不大, 且随着 U(IV) 初始浓度的升高, U(IV) 对 Pu(IV) 均有很高的反萃率。因此在 Pu(IV) 浓度较低时, 还原剂 U(IV) 浓度不再是主要影响因素。本实验选择还原反萃取剂 U(IV) 的水相初始浓度为 4.2×10^{-3} mol/L。

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (2)$$

式中: \bar{X} , 反萃率的平均值; N , 实验的次数; X_i , 每次实验的反萃率。

当改变水相 HNO₃ 的初始浓度分别为 0.3、0.5、0.7、1.0、1.2、1.5、2.0 mol/L 时的实验结果示于图 3。由图 3 可知, 随着水相酸度增大, Pu(IV) 反萃率显著降低。当水相酸度从 0.3 mol/L 增加到 2.0 mol/L, Pu(IV) 的反萃率从 98.1% 降低到 86.5%。由 U(IV) 与 Pu(IV) 的反应动力学方程(式(1))可知, 该反应速率与 H⁺ 浓度的二次方成反比, 还原剂的酸度对 Pu(IV) 反萃率影响较大。另一方面, 随着水相酸度的增加, Pu(IV) 的分配比变大。因此在避免 Pu(IV) 发生水解聚合的前提下, 降低 HNO₃ 浓度有利于 Pu(IV) 的反萃^[9]。

表 1 水相中反萃剂 U(IV) 初始浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响

Table 1 Effect of initial U(IV) concentration in aqueous phase on reductive stripping of Pu(IV)

$c_{0,a}(U(IV)) / (mol \cdot L^{-1})$	$n_{0,a}(U(IV)) / n_{0,o}(Pu(IV))$	反萃率/%
4.2×10^{-4}	2.9×10^1	92.2
2.1×10^{-3}	1.5×10^2	94.9
4.2×10^{-3}	2.9×10^2	96.8
2.1×10^{-2}	1.5×10^3	96.4
4.2×10^{-2}	2.9×10^3	95.5
6.3×10^{-2}	4.4×10^3	95.9
8.4×10^{-2}	5.8×10^3	93.8
1.3×10^{-1}	9.0×10^3	93.5

注: $c_{0,o}(Pu(IV)) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c_{0,o}(HNO_3) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c_{0,a}(HNO_3) = 0.5 \text{ mol/L}$, $c_{0,a}(N_2H_4) = 0.10 \text{ mol/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$, 相比为 4 : 1 (下同)

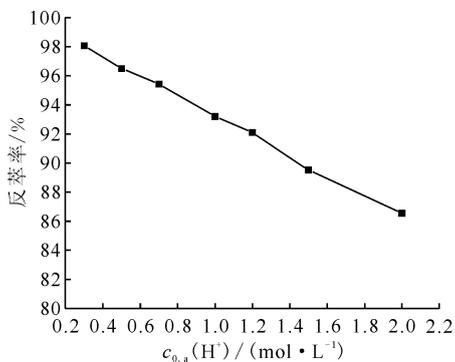


图 3 水相初始 HNO₃ 浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响
Fig. 3 Effect of initial HNO₃ concentration in aqueous phase on stripping of Pu(IV)

在同样条件下, 单独改变水相 N₂H₄ 的初始浓度分别为 0.06、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.40 mol/L, 考察 N₂H₄ 初始浓度变化时 U(IV) 对还原反萃取 Pu(IV) 的影响, 结果示于图 4。由图 4 可知, 当 N₂H₄ 初始浓度从 0.06 mol/L 增加到 0.40 mol/L 时, Pu(IV) 反萃率从 97.0% 降低到 92.7%, 随着 N₂H₄ 初始浓度增大, Pu(IV) 的反萃率降低。其主要原因为: 虽然 N₂H₄ 作为支持还原剂, 一方面与水相中亚硝酸反应, 保护还原剂 U(IV); 另一方面, N₂H₄ 本身会把 Pu(IV) 还原到 Pu(III), 从而提高了 Pu(IV) 的反萃率。但随着 N₂H₄ 浓度增加, 水相中 NO₃⁻ 浓度增加, 盐析效

应增加, 使得 Pu(IV) 在有机相中分配比增大, 导致 Pu(IV) 反萃率降低。同时还由于 N₂H₄ 还原 Pu(IV) 的反应很慢, 且其盐析效应强于 N₂H₄ 对 Pu(IV) 的还原效应, 因此随着 N₂H₄ 浓度增大, Pu(IV) 的反萃率逐渐降低。

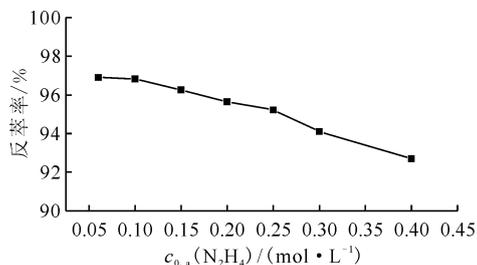
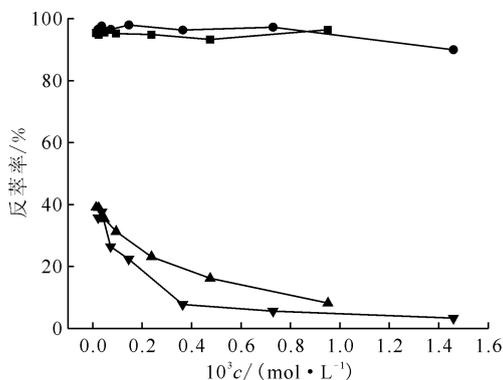


图 4 水相初始胍浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响
Fig. 4 Effect of initial N₂H₄ concentration in aqueous phase on stripping of Pu(IV)

(3) HDBP、H₂MBP 浓度的影响

分别用 0.5 mol/L HNO₃ 溶液和 4.2 × 10⁻³ mol/L U(IV)-0.10 mol/L N₂H₄-0.5 mol/L HNO₃ 溶液反萃取含不同浓度 HDBP 和 H₂MBP 的含 Pu(IV) 有机溶液, 在相接触时间 5 min、相比 4 : 1 的条件下, 实验结果示于图 5。由图 5 可知, 0.5 mol/L HNO₃ 不能有效反萃与 HDBP、H₂MBP

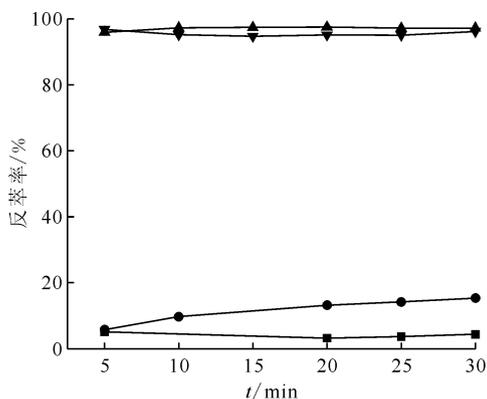
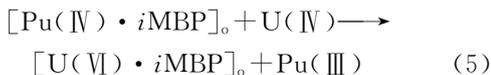
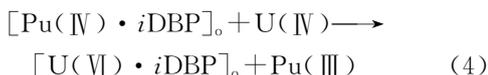
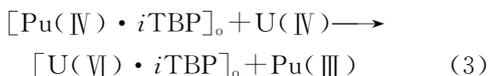


$c_{0,o}(Pu(IV)) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,
 $c_{0,a}(HNO_3) = 0.5 \text{ mol/L}$, $c_{0,a}(N_2H_4) = 0.10 \text{ mol/L}$,
 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$, $o : a = 4 : 1$
■ — HDBP, $c_{0,a}(U(IV)) = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
● — H₂MBP, $c_{0,a}(U(IV)) = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
▲ — HDBP; ▼ — H₂MBP

图 5 不同 HDBP、H₂MBP 浓度对 U(IV) 和 HNO₃ 反萃 Pu(IV) 的影响
Fig. 5 Effect of different HDBP and H₂MBP concentrations on stripping of Pu(IV) by U(IV) and HNO₃

配位的 Pu(IV)。HDBP 和 H₂MBP 与 Pu(IV) 形成有机配合物,使 Pu(IV) 保留在有机相,从而影响反萃剂对其反萃的效率。当采用 4.2×10^{-3} mol/L U(IV) (0.10 mol/L N₂H₄- 0.5 mol/L HNO₃) 还原反萃 30% TBP/OK-HDBP 或 30% TBP/OK-H₂MBP 有机相中 Pu(IV) 时,反萃率均能达到 96% 以上。

图 6 和图 7 分别为相接触时间和 U(IV) 浓度的影响,实验结果表明,当 U(IV) 浓度大于 4.2×10^{-3} mol/L 时,U(IV) 能够快速完全地破坏 HDBP 或 H₂MBP 与 Pu(IV) 形成的配合物,发生 U(IV) 与 Pu(IV) 的氧化还原反应,将 Pu(IV) 反萃到水相。发生反应(3)~(5):



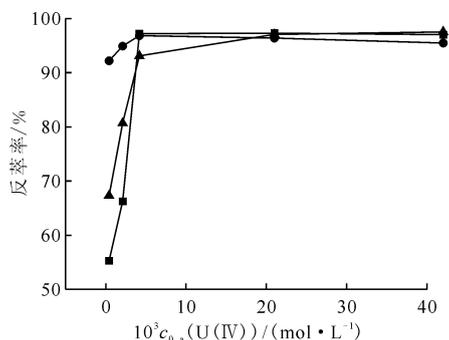
$c_{0,a}(\text{U(IV)}) = 4.2 \times 10^{-3}$ mol/L, $c_{0,a}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.10$ mol/L, $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.5$ mol/L, 25°C , $o : a = 4 : 1$
 ▲——HDBP, 水相含 U(IV); ▼——H₂MBP, 水相含 U(IV);
 ●——HDBP; ■——H₂MBP

图 6 不同相接触时间下,U(IV)、HNO₃ 分别对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 6 Effect of U(IV) and HNO₃ on stripping of Pu(IV) with different contact time

一方面,U(IV) 有很强的还原能力,且其还原 Pu(IV) 的动力学速率比较快;另一方面,除了在水相发生还原反应,U(IV) 还可被萃入有机相,在有机相中 U(IV) 还原 Pu(IV)-DBP、Pu(IV)-MBP 配合物中的 Pu(IV),Pu(IV) 被还原成 Pu(III) 后进入水相。U(IV) 的强还原性足以在有机相中还

原被 HDBP 和 H₂MBP 配位的 Pu(IV)^[10]。如图 7,U(IV) 浓度较低时,含 HDBP 或 H₂MBP 的有机相中 Pu(IV) 反萃率均低于 TBP 有机相中 Pu(IV) 反萃率,这是因为 Pu(IV) 与 DBP 或 MBP 的络合常数均大于 TBP 的,Pu(IV)-DBP、Pu(IV)-MBP 配合物稳定性均大于 Pu(IV)-TBP。反应(4)和(5)相比反应(3)来说更加困难。



有机相含 30% TBP/煤油,
 $c_{0,o}(\text{HDBP}) = 4.8 \times 10^{-4}$ mol/L,
 $c_{0,o}(\text{H}_2\text{MBP}) = 7.3 \times 10^{-4}$ mol/L,
 $c_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 3.6 \times 10^{-6}$ mol/L;
 $c_{0,a}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.10$ mol/L,
 $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.5$ mol/L;
 25°C , $t = 5$ min, $o : a = 4 : 1$
 ●——只有 30% TBP/煤油,
 ▲——含 HDBP, ■——含 H₂MBP

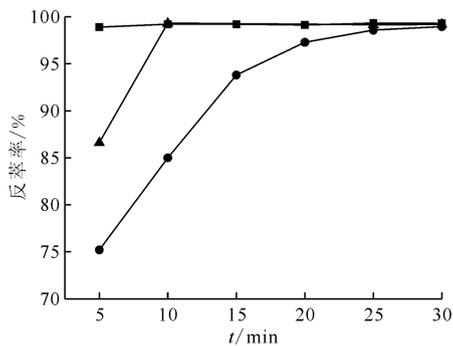
图 7 水相 U(IV) 初始浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响
 Fig. 7 Effect of initial concentration of U(IV) in aqueous phase on stripping of Pu(IV)

2.2 乙异羟肟酸(AHA)反萃 Pu(IV)

(1) 两相接触时间的影响

配制三种不同组成的有机溶液:(1) 4.8×10^{-4} mol/L HDBP-30% TBP/煤油;(2) 7.3×10^{-4} mol/L H₂MBP-30% TBP/煤油;(3) 30% TBP/煤油。三种有机溶液中 Pu(IV) 和 HNO₃ 的初始浓度分别为 3.6×10^{-6} mol/L 和 0.01 mol/L,水相中 AHA 和 HNO₃ 的初始浓度分别为 0.10 、 0.1 mol/L。在相比为 4 : 1、 25°C 的条件下,考察 Pu(IV) 反萃率随两相接触时间变化的关系,结果示于图 8。由图 8 可知:AHA 反萃 Pu(IV) 时,Pu(IV) 反萃率随相接触时间的增加而提高。在 5、10 min 和 25 min 时,含 HDBP 的有机相中 Pu(IV) 的反萃率分别为 86.6%、99.3% 和 99.1%;含 H₂MBP 的有机相中 Pu(IV) 反萃率分别为 75.2%、85.0% 和 98.6%。AHA 能够迅速将 30% TBP/

煤油中的 Pu(IV) 络合反萃到水相, 5 min 的反萃率即可达到 99% 以上。对于含 HDBP 的有机相, 反萃 10 min 后 Pu(IV) 反萃率能达到 99% 以上, 而对于含 7.3×10^{-4} mol/L H₂MBP 的有机相, 30 min 时 Pu(IV) 反萃率才达到 99%。其原因是由于 TBP 辐解产物能够与 Pu(IV) 形成更稳定的配合物 Pu(NO₃)₂(DBP)₂^[11] 等, 降低了 AHA 络合反萃 Pu(IV) 的效果。



有机相含 30% TBP/煤油,

$c_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 3.6 \times 10^{-6}$ mol/L;

$c_{0,a}(\text{AHA}) = 0.10$ mol/L, $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.1$ mol/L;

25 °C, $t = 5$ min, $o : a = 4 : 1$

■ —— 不含 HDBP 或 H₂MBP,

▲ —— $c_{0,o}(\text{HDBP}) = 4.8 \times 10^{-4}$ mol/L,

● —— $c_{0,o}(\text{H}_2\text{MBP}) = 7.3 \times 10^{-4}$ mol/L

图 8 不同相接触时间下

AHA 对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 8 Effect of AHA on stripping of Pu(IV) with different contact time

AHA 反萃 Pu(IV) 的过程主要包括: (1) 在搅拌作用下, 与 TBP、HDBP 或 H₂MBP 配位的

Pu(IV) 扩散到两相界面, 并发生解离; (2) 解离的 Pu(IV) 进入水相; (3) 进入水相的 Pu(IV) 或在相界面的 Pu(IV) 被 AHA 络合还原到 Pu(III); (4) 络合还原的 Pu 保留在水相。对于过程 (1) 和 (2), 在充分搅拌下, 与 TBP-Pu(IV) 迅速达到平衡, 但是 Pu(IV) 与 DBP 键长更短, 相比 TBP, Pu(IV) 与 DBP 之间相互作用更强^[12], 此外, 在较低酸度下 HDBP 与 H₂MBP 易与 Pu(IV) 形成难溶配合物和胶体, 使得有机溶液中有 HDBP 或 H₂MBP 存在时, AHA 反萃 Pu(IV) 更困难, 达到平衡需要更长的时间。在用 0.10 mol/L AHA 反萃含 7.3×10^{-4} mol/L H₂MBP 有机相中的 Pu(IV) 时, 30 min 时仍未达到平衡状态。

(2) 乙异羟肟酸浓度和酸度的影响

分别用 AHA 浓度为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 mol/L, HNO₃ 浓度为 0.1 mol/L 的水溶液络合反萃含 4.8×10^{-4} mol/L HDBP、 7.3×10^{-4} mol/L H₂MBP 的 Pu(IV) 有机相, Pu(IV) 反萃率结果列入表 2。由表 2 可知: 当有机相中不含 HDBP 或 H₂MBP 时, 0.05 ~ 0.30 mol/L AHA 对 Pu(IV) 反萃率均大于 97%, 说明 AHA 对有机相中 Pu(IV) 有很好的络合反萃作用^[13]; 当有机相中含有 HDBP 或 H₂MBP 时, Pu(IV) 与之形成相对稳定的配合物, 因此反萃过程中 Pu(IV) 配合物进入水相或相界面发生反应更加困难。当 $n(\text{AHA})/n(\text{HDBP}) \approx 50$ 时, Pu(IV) 反萃率约为 85%, 而 $n(\text{AHA})/n(\text{H}_2\text{MBP}) \approx 50$ 时, Pu(IV) 反萃率已将近 96%; 当 Pu(IV) 反萃率达到 97% 时, AHA 摩尔数需要过量 HDBP 约 78 倍、需过量 H₂MBP 约 52 倍, 且在 AHA 过量约 100

表 2 有机相含 HDBP、H₂MBP、无 HDBP/H₂MBP AHA 浓度对 Pu(IV) 反萃率的影响

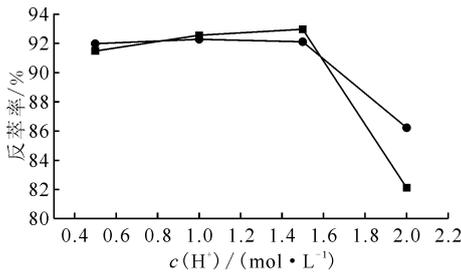
Table 2 Effect of AHA concentration on stripping of Pu(IV) with HDBP, H₂MBP and without HDBP/H₂MBP in organic phase

$c(\text{AHA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	HDBP		H ₂ MBP		无 HDBP、H ₂ MBP
	$n(\text{AHA})/n(\text{HDBP})$	反萃率/%	$n(\text{AHA})/n(\text{H}_2\text{MBP})$	反萃率/%	反萃率/%
0.05	26.0	70.4	17.1	52.3	97.7
0.10	52.1	85.4	34.2	75.2	98.1
0.15	78.1	97.9	51.4	95.7	98.1
0.20	104.2	99.2	68.5	99.3	98.0
0.25	130.2	98.5	85.6	99.4	98.3
0.30	156.3	98.0	102.7	99.2	99.1

注: 25 °C, $t = 5$ min, 相比为 4 : 1, $c_{0,o}(\text{HDBP}) = 4.8 \times 10^{-4}$ mol/L, $c_{0,o}(\text{H}_2\text{MBP}) = 7.3 \times 10^{-4}$ mol/L, $c_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 3.6 \times 10^{-6}$ mol/L, $c_{0,a}(\text{HNO}_3) = 0.1$ mol/L

倍时均能达到 99% 左右的 Pu(IV) 反萃率。因此, 采用 AHA 作为反萃剂可实现有机相中 Pu(IV) 的有效反萃, 但相比 H₂MBP, AHA 对有机相中含 HDBP 的 Pu(IV) 反萃更困难。

HNO₃ 浓度对 AHA 络合反萃 Pu(IV) 的影响示于图 9。由图 9 可知: 在水相酸度为 0.5~1.5 mol/L, 随着酸度的升高, AHA 对 HDBP 或 H₂MBP 络合的 Pu(IV) 的反萃率影响不大, 均能达到 92% 以上, 并且两者反萃率差异较小。但当 HNO₃ 浓度大于 1.5 mol/L 后, 两种情况下的 Pu(IV) 反萃率均显著下降, HNO₃ 浓度为 2.0 mol/L 时, AHA 对 HDBP 或 H₂MBP 络合的 Pu(IV) 的反萃率分别降低为 86.2% 和 82.1%。主要是因为随着 HNO₃ 浓度的增加, Pu(IV) 的分配比增大, 不利于有机相中 Pu(IV) 的去除^[14]。

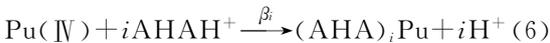


$c_{0,o}(\text{HDBP}) = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c_{0,o}(\text{H}_2\text{MBP}) = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c_{0,o}(\text{Pu(IV)}) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;
 $c_{0,a}(\text{AHA}) = 0.10 \text{ mol/L}$;
 $25^\circ\text{C}, t = 5 \text{ min}, o : a = 4 : 1$
 ● — HDBP, ■ — H₂MBP

图 9 不同水相酸度下 AHA 对含 HDBP 或 H₂MBP 有机相中 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 9 Effect of AHA on stripping of Pu(IV) containing HDBP or H₂MBP with different nitric acid concentration

对于水相酸度对 Pu(IV) 反萃的影响, 还可利用 AHA 与 Pu(IV) 的络合反应方程式进行分析, 其反应式如式(6), 分配比的计算如式(7)^[15]。



其中, β_i 为配合物 $(\text{AHA})_i\text{Pu}$ 的稳定常数, $\beta_i = \frac{c_a((\text{AHA})_i\text{Pu}) \cdot c_a^i(\text{H}^+)}{c_a(\text{Pu(IV)}) \cdot c_a^i(\text{AHAH}^+)}$, $i = 1, 2, 3$ 。

$$D(\text{Pu(IV)}) = \frac{c_o(\text{Pu(IV)})}{c_a(\text{Pu(IV)}) + \sum_i c_a((\text{AHA})_i\text{Pu})} =$$

$$D_0(\text{Pu(IV)}) \cdot \frac{1}{1 + \sum_i \frac{c_a((\text{AHA})_i\text{Pu})}{c_a(\text{Pu(IV)})}} =$$

$$D_0(\text{Pu(IV)}) \cdot \frac{1}{1 + \sum_i \beta_i \frac{c_a^i(\text{AHAH}^+)}{c_a^i(\text{H}^+)}} \quad (7)$$

其中: $D_0(\text{Pu(IV)})$ 为 $c_o(\text{AHA}) = 0$ 时 Pu(IV) 的萃取分配比; $D(\text{Pu(IV)})$ 为 $c_o(\text{AHA}) \neq 0$ 时 Pu(IV) 的萃取分配比, 即 Pu(IV) 在有机相中总浓度与水相中总浓度之比。

由式(6)、(7)可以看出, 降低 AHA 酸度, Pu(IV) 的萃取分配比降低, 有利于 AHA 对 Pu(IV) 的络合反萃, 实验结果与此相符。因此, 在使用 AHA 作为铀障槽的洗涤剂时, 萃取系统酸度不应高于 1.5 mol/L, 且低酸有利于有机污溶剂的净化。

3 结论

(1) U(IV) 作为 Pu(IV) 的还原反萃剂对 Pu(IV) 有很强的还原反萃能力, 且反应速率快。U(IV) 可以有效地破坏 HDBP、H₂MBP 与 Pu(IV) 的络合, 消除 HDBP 和 H₂MBP 对 U(IV) 反萃 Pu(IV) 的影响。提高相接触时间, 降低相比、HNO₃ 浓度、脲浓度均有利于 U(IV) 对 Pu(IV) 的反萃。

(2) 乙异羟肟酸(AHA)作为有机络合还原反萃剂能够有效地从含有 HDBP 或 H₂MBP 的有机相中络合反萃 Pu(IV), 消除 HDBP 和 H₂MBP 对 Pu(IV) 反萃的影响; 相比 H₂MBP, AHA 对有机相中含 HDBP 的 Pu(IV) 反萃更困难。

(3) 采用 U(IV) 和 AHA 作为反萃剂可实现有机相中 Pu(IV) 的有效反萃, 可为 PUREX 流程中铀障槽工艺还原剂的选择提供数据支持。

参考文献:

- [1] Iseki T, Inaba M, Takahashi N. Active test of separation facility at Rokkasho reprocessing plant[C]. United States: American Nuclear Society, 2007.
- [2] Baron P, Boullis B, Germain M, et al. Extraction cycles design for La Hague plants[C]. Proceedings of GLOBAL'93, 1993; 12-17.
- [3] Chatterjee B. Donor properties of hydroxamic acids[J]. Coord Chem Rev, 1978, 26: 281-303.
- [4] Baroncelli F, Grossi G. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on the behaviour of organic extractants in the reprocessing of irradiated

- fuels: I [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1965, 27: 1085-1092.
- [5] Barocas A, Baroncelli F, Biondi G B, et al. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on the behaviour of organic extractants in the reprocessing of irradiated fuels: II [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1966, 28: 2961-2967.
- [6] Barbara K, Henry K K, Etellka F. Hydroxamic and aminhydroxamic acids and their complexes with metal ions[J]. *Coordin Chem Rev*, 1992, 114: 169-200.
- [7] 罗文宗, 张文青, 主编. 铀的分析化学[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1991.
- [8] 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, 2004: 136.
- [9] 于恩江, 刘黎明. U(IV)用作 Purex 过程中 Pu(IV)还原剂的研究[J]. *核化学与放射化学*, 1992, 8(4): 207-214.
- [10] 左臣. 含磷酸二丁酯有机相中铀的反萃及其过程化学研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2016.
- [11] Lloyd C J. The displacement of metals from butylphosphate complexes[J]. *Microform & Imaging Review*, 1988, 114: 169-200.
- [12] 吕洪彬, 左臣, 晏太红. 磷酸三丁酯和磷酸二丁酯与 Pu(IV)配合物的密度泛函研究[J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(5): 282-287.
- [13] 郑卫芳, 刘黎明. 乙异羟肟酸改善 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.
- [14] 江浩, 常志远, 潘永军, 等. 异羟肟酸型配位体对 TBP 萃取铀行为的影响研究[J]. *核化学与放射化学*, 2000, 22(1): 1-7.
- [15] Paulenova A, Vandegrift G F, Czerwinski K R. Plutonium chemistry in the UREX + separation processes, DOE/ID/14652 [R]. U. S. A.: Oregon State University, 2009.