

文章编号: 0253-9950(2000)03-0184-06

HNO₃ 洗涤法去除 TRPO 相中的 H₂C₂O₄

郭一飞, 焦荣洲, 梁俊福, 宋崇立, 刘秀琴

(清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要:研究了 HNO₃ 洗涤法去除 TRPO 相中 H₂C₂O₄ 的条件。结果表明,用 5.5 mol/L HNO₃ 2 级洗涤 TRPO 流程中 H₂C₂O₄ 反萃 Np、Pu 段的 TRPO 相,可以完全去除 H₂C₂O₄, TRPO 相不再出现混浊。再用 (NH₄)₂CO₃ 溶液从 TRPO 相中反萃 U(), 水相不再产生白色沉淀。确保 TRPO 提取铀系元素的萃取流程正常进行。

关键词: HNO₃ 洗涤法; TRPO 相; H₂C₂O₄

中图分类号: O614.35 **文献标识码:** A

文献[1]报道,在 TRUEX 流程处理高放废液时,为了对 Zr、Mo 进行去污,在料液中加入 0.2 mol/L H₂C₂O₄,使其配合 Zr 与 Mo,而不被 CMPO-TBP 溶液萃取,但 CMPO-TBP 溶液萃取 H₂C₂O₄ 后会出现沉淀,用 0.01 mol/L HNO₃ 洗涤 CMPO 相时,效果不佳。改用 6 mol/L HNO₃ 经 3 级洗涤可以完全去除 CMPO 相中的 H₂C₂O₄,消除了 CMPO 相中的沉淀。

文献[2]报道,国内的 TRPO 流程处理高放废液的热实验获得了成功。但在 H₂C₂O₄ 反萃 Np、Pu 段时,含 U() 的 TRPO 萃取 H₂C₂O₄,使 TRPO 相出现了混浊^[3],Na₂CO₃ 反萃 U() 时水相出现了白色沉淀。TRPO 和 CMPO 同属中性有机磷萃取剂,萃取 H₂C₂O₄ 及形成沉淀的性质也类似。本文借鉴文献[1]的方法,研究用不同浓度的 HNO₃ 洗涤含 H₂C₂O₄ 的 TRPO 相,考察完全去除 TRPO 相中 H₂C₂O₄ 的条件。对洗涤过程中的 H₂C₂O₄、HNO₃ 浓度变化及其分配比进行研究,并验证在上述条件下 UO₂²⁺ 的分配比^[4],以改进 U() 的反萃工艺流程,简化操作步骤。

1 实验部分

1.1 试剂

三烷基氧膦(TRPO),工业纯,济南磷肥厂产品;模拟 TRPO 流程中 H₂C₂O₄ 反萃 Np、Pu 段的工艺条件制备有机相(1)~(4):有机相(1)为 30% TRPO/加氢煤油(OK),使用前分别用

收稿日期:1999-12-24; 修订日期:2000-04-03

作者简介:郭一飞(1936-),男,上海人,高级工程师,核化工与分析化学专业

50 g/L Na₂CO₃ 和 1 mol/L HNO₃ 溶液等体积各洗 3 次,然后用去离子水洗涤至水相 pH = 2;有机相(2)为与 1.2 mol/L HNO₃ 等体积平衡有机相(1)2次,每次 1 h,测得 TRPO 相中 HNO₃ 浓度为 0.7 mol/L;有机相(3)为与 0.6 mol/L H₂C₂O₄ 等体积平衡有机相(1)2次,每次 5 min,测得 TRPO 相中 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HNO}_3) = 0.02 \text{ mol/L}$;有机相(4)为与 0.6 mol/L H₂C₂O₄ 溶液等体积平衡有机相(2)4次,每次 5 min,测得 TRPO 相中 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HNO}_3) = 0.07 \text{ mol/L}$ 。

所有溶液均用分析纯试剂和去离子水配制而成,并进行了标定。

1.2 仪器

LMA-3 型激光微量物质分析仪,核工业北京地质研究院产品;721 型分光光度计,上海第三分析仪器厂产品。

1.3 分析方法

TRPO 中的 U() 含量用分光光度法测定^[5];TRPO 中不含 H₂C₂O₄ 时的 HNO₃ 浓度用定 pH 值滴定法测定^[6],含 H₂C₂O₄ 时,用 (NH₄)₂CO₃ 反萃、亚铁滴定法测定 NO₃⁻ 浓度^[7];C₂O₄²⁻ 浓度用 (NH₄)₂CO₃ 反萃, KMnO₄ 氧化滴定法测定^[8]。

萃余相中的 U() 含量用激光荧光法测定^[9];水溶液中不含 H₂C₂O₄ 时的 HNO₃ 浓度用定 pH 值滴定法测定,含 H₂C₂O₄ 时,用亚铁滴定法测定 NO₃⁻ 浓度;C₂O₄²⁻ 浓度用 KMnO₄ 氧化滴定法测定。

1.4 实验方法

错流试验:移取 1.0 mL 有机相(3)溶液于 5 mL 萃取管中,用 1.0 mL 不同浓度的 HNO₃ 溶液洗涤 TRPO 相 5 min,分相后测定 TRPO 相和水相中的 H₂C₂O₄ 和 HNO₃ 浓度;移取 1.0 mL 有机相(4)溶液于 5 mL 萃取管中,用 0.5 mL 5.5 mol/L HNO₃ 溶液洗涤 TRPO 相 2 次,每次 5 min,再用 0.5 mL 0.01 mol/L HNO₃ 溶液洗涤 TRPO 相 2 次,每次 5 min,分别测定洗涤过程中 TRPO 相和水相中 H₂C₂O₄ 和 HNO₃ 浓度。

2 结果和讨论

2.1 HNO₃ 洗涤 TRPO 相后两相中 H₂C₂O₄、HNO₃ 浓度变化及其分配比

用 0.5 ~ 7.0 mol/L HNO₃ 洗涤有机相(3),洗涤后两相中 H₂C₂O₄、HNO₃ 浓度及其分配比的变化结果示于图 1~3。由图 1~3 可知,采用 5.5 mol/L HNO₃ 洗涤有机相(3)1次,TRPO 相中的 H₂C₂O₄ 由 0.4 mol/L 降至 0.02 mol/L, H₂C₂O₄ 的去除率为 95%;TRPO 相中的 HNO₃ 由 0.02 mol/L 增加至约 1 mol/L;采用高于 2 mol/L HNO₃ 洗涤 TRPO 相,可使 $D(\text{HNO}_3) > D(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 。

2.2 HNO₃ 洗涤 TRPO 相对 $D(\text{UO}_2^{2+})$ 影响

移取 1.0 mL $(\text{U}(\)) = 3.000 \text{ g/L}$ 标准溶液(含 4 mmol/L HNO₃)于 15 mL 分液漏斗中,加入 1.0 mL 1.0 mol/L HNO₃ 溶液,混匀。加入 2.0 mL 有机相(2)溶液,萃取振荡 5 min,静置分层后,弃去水相。分别用 0.5 ~ 7.0 mol/L HNO₃ 溶液等体积洗涤 TRPO 相 1 次,测量 TRPO 相与水相中的 U() 浓度,得到 $D(\text{UO}_2^{2+})$ 并示于图 4。由图 4 知,随着 HNO₃ 浓度增加, $D(\text{UO}_2^{2+})$ 逐渐变小,其曲线的走向与文献[7]一致。当采用 5.5 mol/L HNO₃ 溶液洗涤含

U() 的 TRPO 相时, $D(\text{UO}_2^{2+}) > 2 \times 10^3$, 不影响 TRPO 对 U() 的提取。另外, 用 0.01 mol/L HNO_3 溶液平衡含 U() 的 TRPO 相后, 测得 $D(\text{UO}_2^{2+}) = 1.6 \times 10^3$ 。因此, 在流程中用 0.01 mol/L HNO_3 洗涤 TRPO 相时, 不会造成 U() 的损失。

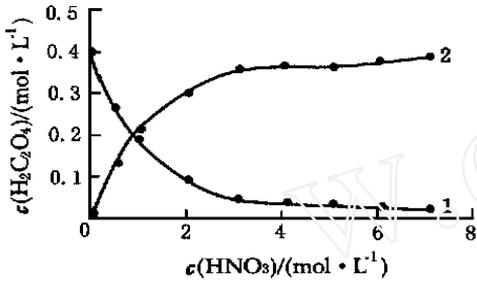


图 1 HNO_3 洗涤 TRPO 相后 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度变化
Fig. 1 Dependence of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ concentration on HNO_3 concentration for washing TRPO phase

1 ——TRPO 相 (TRPO phase),
2 ——水相 (aqueous phase)

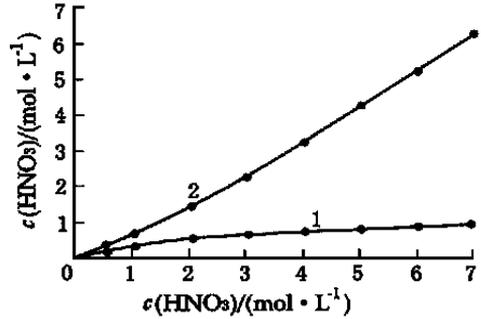


图 2 HNO_3 洗涤 TRPO 相后 HNO_3 浓度变化
Fig. 2 Dependence of HNO_3 concentration on HNO_3 concentration for washing TRPO phase

1 ——TRPO 相 (TRPO phase),
2 ——水相 (aqueous phase)

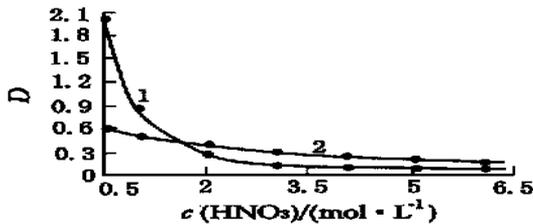


图 3 HNO_3 洗涤 TRPO 相对 $D(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 和 $D(\text{HNO}_3)$ 的影响

Fig. 3 Effect of HNO_3 concentration on $D(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ and $D(\text{HNO}_3)$ for washing TRPO phase
1 —— $D(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 2 —— $D(\text{HNO}_3)$

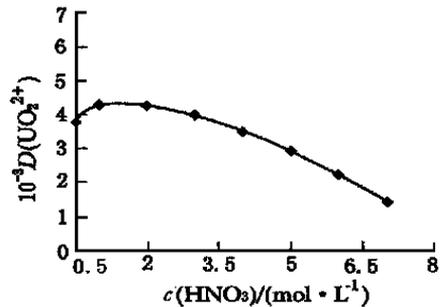


图 4 HNO_3 洗涤 TRPO 相对 $D(\text{UO}_2^{2+})$ 的影响
Fig. 4 Effect of HNO_3 concentration on $D(\text{UO}_2^{2+})$ for washing TRPO phase

2.3 HNO_3 洗涤 TRPO 相的次数对两相中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 HNO_3 浓度的影响

25 和相比 $V_{(o)}/V_{(a)} = 2/1$ 的条件下, 用 5.5、0.01 mol/L HNO_3 洗涤有机相 (4) 时, 有机相和水相中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 HNO_3 浓度的变化结果列入表 1。由表 1 可知, 用 5.5 mol/L HNO_3 溶液洗涤 TRPO 相 2 次, 能完全去除 TRPO 相中的 0.4 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 再用 0.01 mol/L HNO_3 洗涤 TRPO 相 2 次, 能使 TRPO 相中的 HNO_3 浓度小于 0.4 mol/L。文献 [3] 报道 TRPO 相含 0.5 mol/L HNO_3 时不会影响 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃 U()。

表 1 HNO_3 洗涤 TRPO 相时两相中酸度的变化Table 1 Acid concentration in two phases as a function of HNO_3 concentration for washing TRPO phase

$c(\text{HNO}_3)$ / (mol L^{-1})	n	TRPO 相 (TRPO phase)		水相 (aqueous phase)	
		$c(\text{HNO}_3)$ / (mol L^{-1})	$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ / (mol L^{-1})	$c(\text{HNO}_3)$ / (mol L^{-1})	$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ / (mol L^{-1})
-	-	0.07	0.40	-	-
5.5	1	0.83	0.02	4.00	0.76 ¹⁾
	2	0.90	0	5.37	0.06
0.01	1	0.51	0	0.77	0
	2	0.35	-	0.37	-

注 (notes): 1) 水相中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度较高, 温度低于 25 时会出现 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 结晶 (when $t < 25$, high concentration of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ will be crystallized); 2) $t = 25$, $V_{(o)} / V_{(a)} = 2:1$

2.4 改进后的 U 反萃工艺流程

在原流程的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反萃 Np 、 Pu 段, 由于 TRPO 相中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 HNO_3 的摩尔比大于 3, TRPO 相生成了 $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TRPO}$ 沉淀^[3]; 再用 Na_2CO_3 反萃 U (), 水相中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 0.2 \text{ mol/L}$, 生成了 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的白色结晶^[3]; 对连续逆流萃取产生一定影响。

改进后的 U 的反萃工艺流程示于图 5。由表 1 可见, 改用 5.5 mol/L HNO_3 溶液经 2 级洗涤 TRPO 相后, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 被完全去除, TRPO 相中 U () 的化合物转变成 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TRPO}$ 而使沉淀消失; 再用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃 U () 时, 水相中不会产生白色结晶, 确保了 TRPO 萃取流程正常进行。

2.5 Np 、 Pu 和 U 的反萃液处理

原流程中 Np 、 Pu 和 U 的反萃液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 均需要除去。在高于 7.5 mol/L HNO_3 介质中采用蒸馏回流法分别去除 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 后, 可与 PUREX 流程衔接。改进后的流程中 U 的反萃液中不含 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 其组分又与 PUREX 流程中回收铀的沉淀母液相近^[8], 故可直接与 PUREX 流程中有关部分衔接; 原流程 Np 、 Pu 的反萃液和 U 的反萃液需在两处分别去除 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 消耗大量 HNO_3 。改进后的流程只有 Np 、 Pu 反萃液需去除 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 可以用含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 5.5 mol/L HNO_3 洗涤液蒸浓后, 用蒸馏回流法去除 Np 、 Pu 反萃液中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 节省了 HNO_3 试剂和减少了二次废液。

3 结 论

在改进后的 U 反萃工艺流程中, 用 5.5 mol/L HNO_3 溶液经 2 级洗涤 TRPO 相中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 由于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 被完全去除, TRPO 相中的混浊消失。再用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃 TRPO 相中的 U 时, 水相不再产生白色沉淀。确保了 TRPO 萃取流程正常操作。U 的反萃液中不含 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 可直接与 PUREX 流程中铀回收部分的沉淀母液衔接。原流程中的 Np 、 Pu 反萃液与 U 反萃液中均含 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 需要分别用 HNO_3 氧化去除其中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 消耗 HNO_3 试剂, 改进后的流程只有 Np 、 Pu 反萃液中含有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 并且可用 5.5 mol/L HNO_3 洗涤液蒸浓后, 经蒸馏回流去除其中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。简化了 Np 、 Pu 和 U 的反萃液处理步骤, 节省了大量的 HNO_3 试剂, 减少了二次废液。

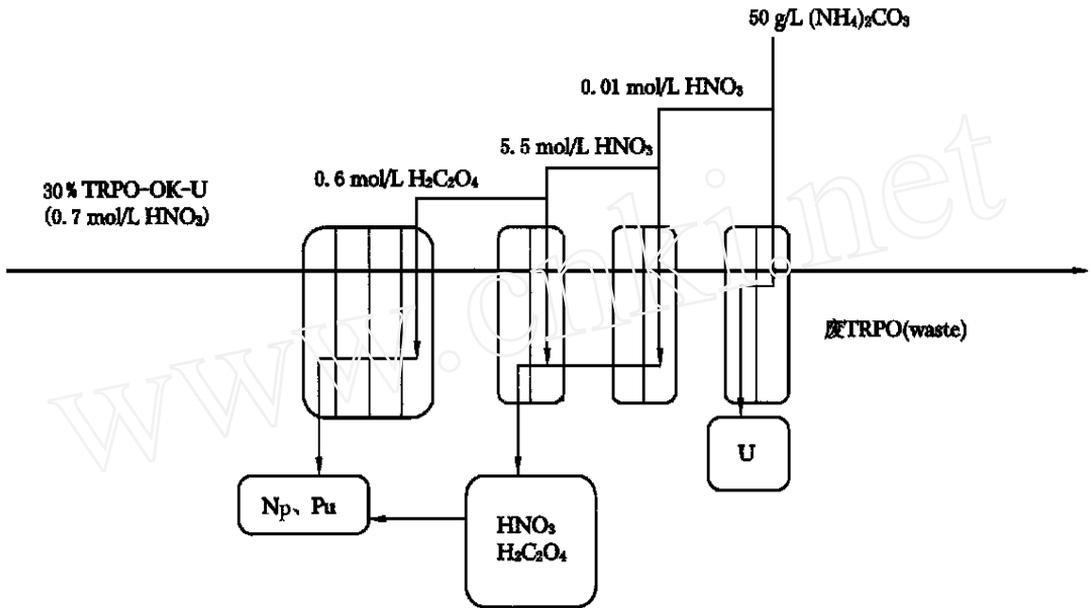


图 5 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 从 TRPO 相反萃 Np、Pu、U 的流程示意图

Fig. 5 Flowsheet of the improved Np, Pu and U stripping from TRPO phase by $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

参考文献:

- [1] Kazuhiro A, Masatada Y, Masahisa H. Modified TRUEX Process for the Treatment of High-Level Liquid Waste[J]. J Nucl Sci Technol, 1997, 34(5): 521 ~ 526.
- [2] Song chongli, Wang Jianchen, Liang Junfu. Treatment of High Saline HLLW by Total Partitioning Process [A]. Global 97[C]. Yokohama(Japan): Atomic Energy Society of Japan, 1997. 475 ~ 480.
- [3] 郭一飞, 焦荣洲, 梁俊福, 等. TRPO 流程中 U 的反萃 I. 反萃剂的选择[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(1): 21 ~ 27.
- [4] 焦荣洲, 王守忠, 樊诗国, 等. 用三烷基 ($\text{C}_6\text{-C}_2$) 氧膦 (TRPO) 从强放废液中萃取锕系、镎系元素的研究 [J]. 核化学与放射化学, 1985, 7(2): 65 ~ 71.
- [5] 郭一飞, 梁俊福, 焦荣洲, 等. 分光光度法测定高放废液处理工艺中的 U[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(3): 252 ~ 258.
- [6] 李集福, 段世蓉, 吴西, 等. 定 PH 值滴定法测定高放废液 1AW 中的游离酸[J]. 原子能科学技术, 1991, 25(1): 68 ~ 71.
- [7] 郭一飞, 焦荣洲, 梁俊福, 等. 亚铁法测定 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合液中的 NO_3^- [J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 123 ~ 128.
- [8] 姜圣阶, 任凤仪, 方梓堂, 等. 核燃料后处理工学[M]. 北京: 原子能出版社, 1995. 446 ~ 447.
- [9] 郭一飞, 梁俊福, 焦荣洲. 激光荧光法测定高放废液处理工艺中的铀[J]. 原子能科学技术, 1997, 31(4): 321 ~ 327.

REMOVAL OF $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ FROM TRPO PHASE WITH HNO_3 WASHING METHOD

GUO Yi-fei, JIAO Rong-zhou, LIANG Jun-fu, SONG Chong-li, LIU Xiu-qin

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua
University, P. O. Box 1021, Beijing 102201, China)

Abstract: The removal conditions of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ from TRPO phase with HNO_3 washing are studied. When TRPO phase is washed after Np and Pu stripping using 5.5 mol/L HNO_3 through 2 stages, all $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in TRPO phase is removed, The haze in TRPO phase doesn't occur. Then uranium in TRPO phase is stripped using $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution, the white precipitate doesn't produce in aqueous solution. TRPO process for removal of actinide elements can be operated normally.

Key words: TRPO; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; HNO_3 ; washing method

(上接第 177 页, continued from page 177)

Abstract: The back-extraction of UO_2^{2+} , Pu (), Am^{3+} and TcO_4^- with 2-hydroxyethyl-1,1-diphosphonic acid (HEDPA) solution from 30% TRPO (mixed trialkyl phosphine oxide)/kerosene and 20% TRPO-20% TBP (tributyl phosphate)/kerosene systems is studied. Two kinds of HEDPA with different purity are compared. The effects of nitric acid concentration and HEDPA concentration on the back-extraction are demonstrated. Based on the experimental results, a TRPO process using HEDPA as the back-extractant is proposed.

Key words: TRPO/kerosene; TRPO-TBP/kerosene; HEDPA; extraction; back-extraction