

文章编号:0253-9950(2012)05-0292-05

模拟铈钚溶液的微波浓缩转型

朴昱曦^{1,2}, 文明芬^{2,*}, 陈吉¹, 王建晨²

1. 辽宁石油化工大学 机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要:用 Zr 模拟铈钚元素与硝酸、草酸等组成溶液, 通过比较微波和油浴减压蒸馏两种加热方式, 获得了模拟铈钚的反萃液浓缩转型的工艺参数。主要转型方式为高温浓缩溶液后得到的固体再进行煅烧, 使模拟铈钚的反萃液转型为氧化物。借助 XRD、BET 等分析测试方法对氧化物的性能进行了研究。实验结果表明:微波减压蒸馏比油浴减压蒸馏法减少了浓缩时间, 馏出的硝酸可循环使用。微波浓缩得到的固体煅烧后的氧化物比表面积大, 易于后续固化研究。

关键词:微波; 减压蒸馏; 硝酸; 循环

中图分类号: TL94 **文献标志码:** A

Concentration and Conversion of Simulated Np-Pu Solution by Microwave Method

PIAO Yu-xi^{1,2}, WEN Ming-fen^{2,*}, CHEN Ji¹, WANG Jian-chen²

1. College of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The process parameters of simulated solution of Np-Pu changing into oxides were obtained by two reduced pressure distillation methods, microwave heating method and oil-bath method, and the simulated solution contains of HNO₃, H₂C₂O₄ and Zr. The oxides was gained by the method that the concentrated solution is dried and ignited. The properties of oxides were investigated by means of X-ray diffraction analysis and surface analysis. The results show that the microwave heating reduced pressure distillation method can shorten concentrating time significantly than oil-bath heating method, and the distilled nitric acid can be reused. The oxide obtained by microwave process has large surface area, facilitating the subsequent immobilization study more easy.

Key words: microwave; reduced pressure distillation; HNO₃; recycle

高放废液是核能应用过程中产生的危害性最大也是最难管理的废物^[1]。在用分离法处理我国

浓缩的高放废液时, 流程中会产生草酸/铈钚混合溶液, 此溶液以固定为主。

收稿日期:2012-01-12; 修订日期:2012-06-15

基金项目:国家 863 资助项目(2009AA050703), 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划资助项目(LJQ2011033)

作者简介:朴昱曦(1986—), 女, 朝鲜族, 河北围场人, 硕士, 化工过程机械专业

* 通信联系人

鲍卫民等^[2-4]采用微波加热高放废液的方法,在适当微波功率下,控制高放废液的加热温度在 95~105 ℃,使高放废液蒸发浓缩,控制加热温度在 190~450 ℃,使高放废液中的硝酸盐分解,最后在 700~800 ℃对分解后的固体物料进行 10~30 min 的灼烧,得到高放废液中间固化体。

表 1 是高放废液分离流程中产生的草酸与硝酸铀钚混合溶液的组成,由于草酸浓度高达 0.4 mol/L,而铀的质量浓度 0.47 g/L,钚的质量浓度仅有 0.01 g/L。如果采用沉淀法转型,则要消耗大量的碱中和硝酸,且铀钚的浓度太低,沉淀不完全;由于该分离液与鲍卫民处理的高放废液组成不同,草酸浓度很高,如果采用硝酸破坏草酸的方法,则产生大量的二氧化碳和氮氧化物;微波减压蒸馏浓缩不引入任何化学试剂,且加热时间短,流程简单易于控制,保留在浓缩体系中的草酸煅烧时还可以作为造孔剂,细化颗粒,增大比表面积,物料不易损失,并且馏出液还可以再次利用,节约能源。

表 1 草酸/Np/Pu 溶液成分

Table 1 Composition of H₂C₂O₄/Np/Pu solution

成分(Composition)	浓度(Concentration)
HNO ₃	0.5 mol/L
H ₂ C ₂ O ₄	0.4 mol/L
Zr	2.83 g/L
Mo	0.9 g/L
Ru	0.2 g/L
Pd	0.4 g/L
Np	0.47 g/L
Pu	0.01 g/L

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XH-200A 祥鹄电脑微波固液相合成/萃取仪,北京祥鹄科技,微波功率 0~1 000 W,微波频

率 2 450 MHz;PHS-3C 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;85-2C 型磁力加热搅拌器,巩义市峪仪器厂;IRIS 型全谱直读型等离子体光谱仪,美国 Thermo Jarrel Ash 公司;NOVA 3200e 全自动比表面和孔径分布分析仪,美国康塔仪器公司;D/max2550HB+/PC 大功率(18 kW)多晶 X 射线衍射仪,日本理学公司;Nexus 470 型傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司。

HNO₃、ZrO₂,北京化工厂;草酸,北京益利精细化学品有限公司;钼酸铵,天津化学试剂四厂;以上试剂均为分析纯。硝酸钼溶液,北京有色金属研究总院, $\rho(\text{Pd})=92 \text{ g/L}$;亚硝酸硝酸钚,Alfa Aesar, A Johnson Matthey 公司, $w_{\text{min}}(\text{Ru})=31.3\%$ 。

1.2 实验方法

由于铀钚具有强放射性,拟利用性质相近的元素 Zr 来模拟研究硝酸铀钚的转型行为,采用油浴加热和微波加热两种加热方式,结合减压蒸馏的方法处理 3 种模拟料液:

(1) 按照反萃液浓度配制模拟料液 a(如表 1 所示,不含放射性元素),对模拟料液 a 进行微波浓缩以获得料液 a 的沸点、浓缩倍数等其他参数;

(2) 由于模拟料液 a 中各元素含量很少,若采用(1)的实验结果进行后续实验,则需要一次或多次浓缩大量溶液才能得到更多产品,故为了减少探索实验的费用,配制不含贵金属钚钼元素及放射性元素的模拟料液 b,b 料液中各元素含量是表 1 所列含量的 2.5 倍,进一步完善浓缩工艺条件和转型条件;

(3) 根据(2)的浓缩条件配制无放射性元素的模拟浓缩液 c,c 料液中各元素含量是 a 料液的 2.5 倍,验证(2)的结论。

由于微波浓缩后得到的样品不能完全转化为氧化物,需要对浓缩后的物质在不同温度下煅烧使其完全转型。实验样品条件列于表 2。

表 2 实验样品

Table 2 Experiment samples

样品编号 (Sample No.)	溶液 (Solution)	加热方式 (Heating method)	烧结温度 (Sintering temperature)/℃	保温时间 (Holding time)/h
b-yy-600	b	油浴(Oil-bath)	600	4
b-yy-800	b	油浴(Oil-bath)	800	4
b-yy-1000	b	油浴(Oil-bath)	1 000	4
b-wb-600	b	微波(Microwave)	600	4
b-wb-800	b	微波(Microwave)	800	4
b-wb-1000	b	微波(Microwave)	1 000	4
c-wb-1000	c	微波(Microwave)	1 000	4

利用 ICP-AES 分析各种溶液中不同离子浓度,酸碱滴定分析样品的酸度和草酸根浓度,NOVA 3200e 分析仪测试样品的比表面,Nicolet Nexus 470 红外光谱仪分析样品的表面官能团,X 射线衍射仪分析样品的晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 溶液的微波升温特性

图 1 是模拟反萃液 a 的升温特性,从图 1 可以看出,在抽真空到 0.02 MPa 下,利用微波加热在几分钟内可以升温到沸点,但随着浓缩时间的增加,沸点在不断的变化,这是由于随着减压蒸馏进行,硝酸和金属离子的浓度在不断变化(表 3)。从表 3 数据可以看出,在馏出液中各元素含量很少,基本是原始料液的 0.2% 以下,利用高锰酸钾滴定草酸根的方法得知馏出液中基本没有 $C_2O_4^{2-}$ 的存在, $C_2O_4^{2-}$ 基本都存在于浓缩物质中。原始溶液中的硝酸基本上都存在于馏出液中,模拟核素不会随馏出液馏出。

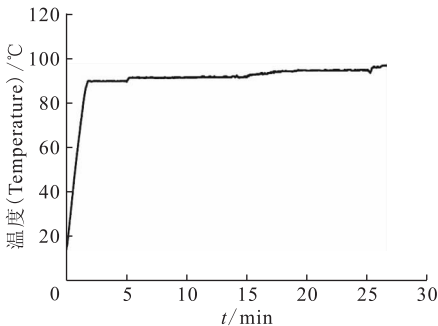


图 1 模拟反萃液 a 微波升温特性

Fig. 1 Heating curve of solution a by microwave process

表 3 ICP-AES 分析模拟料液 a 中的离子浓度
Table 3 Ion concentrations analysed
by ICP-AES in solution a and its distillate

元素 (Elements)	$\rho / (g \cdot L^{-1})$	
	原始溶液 (Original solution)	馏出液 (Distillate)
Zr	3.18	1.662×10^{-3}
Mo	0.92	0.114×10^{-3}
Ru	0.24	$< 10^{-3}$
Pd	0.39	$< 10^{-3}$

2.2 模拟浓缩液 b、c 的浓缩研究

根据 2.1 节的实验结果,用 Zr、Mo 元素和硝

酸、草酸配制浓缩 2.5 倍溶液 b,经 ICP-AES 分析 Zr 的质量浓度为 10.62 g/L,Mo 的质量浓度为 2.386 g/L,酸度为 4.24 mol/L, $C_2O_4^{2-}$ 浓度为 1.0 mol/L。分别利用油浴和微波加热,在不同的减压条件下,进行减压蒸馏。从图 2 和图 3 可以看出,油浴升温较慢,浓缩时间长,但在同一压力条件下,它们的沸点变化不大,且随着压力的减小,沸点越低,所需时间也越少。微波加热方法在 5 min 内即达到沸点,浓缩时间大大减少,且沸点不断升高。从表 4 中数据分析表明,采用油浴加热的方式馏出液中金属离子含量相对于微波加热的少,这可能是因为微波加热速度太快,导致少量的金属离子随硝酸馏出。但两种方式所产生的馏出液里金属离子含量都很少,均少于原溶液的 0.5%。在 0.02 MPa 的减压条件下,馏出液中的各元素含量都相对较少,是一个较为理想的减压条件。

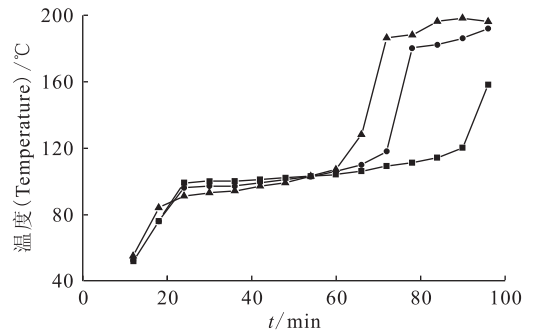


图 2 不同压力下 b 溶液油浴加热升温曲线

Fig. 2 Oil-bath heating temperature curve for solution b at different pressure

■ — 0.01 MPa, ● — 0.02 MPa, ▲ — 0.03 MPa

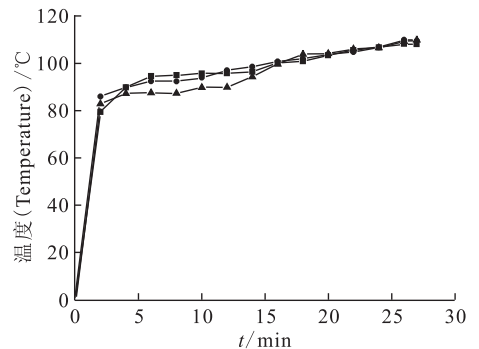


图 3 不同压力下 b 溶液微波加热升温曲线

Fig. 3 Microwave heating temperature curve for solution b at different pressure

■ — 0.01 MPa; ● — 0.02 MPa; ▲ — 0.03 MPa

表 4 不同加热方式浓缩效果比较

Table 4 Comparison of concentration effect by different heating methods

加热方式 (Heating method)	p/MPa	沸点 (Boiling point)/(°C)	馏出液(Distillate)	
			$\rho(\text{Zr})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mo})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
油浴(Oil-bath)	0.01	99	9.795	5.458
	0.02	96	8.885	12.42
	0.03	91	9.355	7.691
微波(Microwave)	0.01	99	40.89	10.66
	0.02	96	9.294	3.145
	0.03	91	16.77	5.847

在上述实验基础上,配制浓缩 2.5 倍的模拟溶液 c,如表 5 所示。从表 5 数据可以看出,馏出物中的离子浓度最高未达到原始液体的 0.07%,而所配制溶液总酸度经分析为 3.45 mol/L,草酸根浓度为 1 mol/L,微波浓缩后经高锰酸钾滴定分析后知馏出液中基本无草酸根,草酸根都存在于浓缩液中,馏出液酸度为 1.28 mol/L,根据物料衡算可知,几乎全部的硝酸都馏出了,且含有的其它离子含量很少,馏出的硝酸可重复利用。

表 5 浓缩 2.5 倍的模拟溶液 c 浓缩前后成分比较

Table 5 Comparison of elements' content in solution c before and after distillation

元素 (Elements)	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
	原始溶液 (Original solution)	馏出液 (Distillate)
Zr	7.85	3.953×10^{-3}
Mo	2.35	1.572×10^{-3}
Ru	0.61	0.381×10^{-3}
Pd	0.95	0.599×10^{-3}

2.3 转型氧化物表征

图 4 是不同样品在同一减压条件不同温度下煅烧后的晶体结构,从图 4 可以看出,4 个样品的物相均有 ZrO_2 生成。在低温时,微波和油浴制备的样品差别不大,从 b-yy-600 和 b-wb-600 的图谱中看出,烧结温度低时,除了生成 ZrO_2 外,还存在中间物相 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$,而 b-yy-1000 和 b-wb-1000 样品中的中间物相 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ 消失。从衍射峰强上看,b-wb-1000 样品生成的 ZrO_2 明显比 b-yy-1000 的衍射峰强,在微波减压蒸馏的条件下 1000 °C 烧结后所得的样品,各物相反应较完全,全部转化为氧化物。

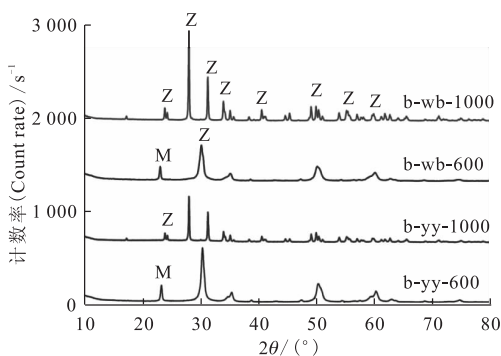


图 4 不同样品的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD for oxides obtained by different process

Z— ZrO_2 ; M— $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$

图 5 是不同样品的红外谱图,b 料液浓缩后经过 600 °C 和 800 °C 煅烧后,在波数约为 3500 cm^{-1} 时有水分子吸收峰,约 2600 cm^{-1} 处的 C—O 吸收峰比较明显,约 1620 cm^{-1} 处还有 N—O 吸收峰存在,约 740 cm^{-1} 附近 ZrO_2 的吸收峰较弱。b、c 料液浓缩后经过 1000 °C 煅烧,水峰和 N—O 峰消失, ZrO_2 峰很明显。

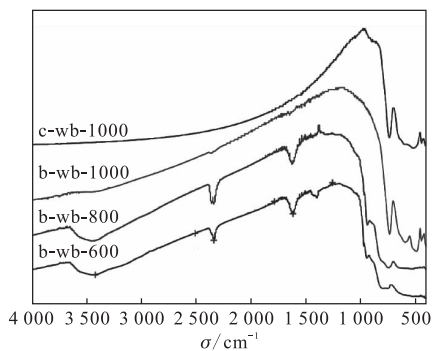


图 5 微波加热不同温度下样品的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of oxide samples produced by microwave heating process

表 6 为不同样品的比表面积。从表 6 可以看出, b、c 两种溶液经过 1 000 °C 煅烧, 样品的比表面积可达到约 20 m²/g, 这是由于原溶液中草酸的存在, 增大了样品的比表面积, 有利于后续固化的进行。

表 6 不同样品比表面积比较
Table 6 BET of different samples

样品(Sample)	比表面积(Surface area)/(m ² · g ⁻¹)
b-wb-600	42.224
b-wb-800	23.481
b-wb-1000	18.697
c-wb-600	33.984
c-wb-800	26.758
c-wb-1000	20.526

3 结 论

(1) 通过微波和油浴两种加热方式, 减压蒸馏获得了模拟铈的反萃液浓缩转型的工艺参数。

(2) 即使是浓缩 2.5 倍的模拟料液, 通过微波减压蒸馏, 浓缩时间短, 馏出液中 C₂O₄²⁻、Zr、Mo 及贵金属的含量少, 大部分硝酸可以再次循环使用, 节约了资源。

(3) 通过微波减压蒸馏方法制备的浓缩固体煅烧后的粉体, 比表面积大, 有利于下一步的固化研究。

参考文献:

- [1] Laidler J J, Bresee J C. The U S Advanced Fuel Cycle Initiative: Development of Separation Technologies[C]//Proc Int Cnf for Advances for Nuclear Fuel Cycles, Atalante, Nimes, France, 2004.
- [2] 鲍卫民, 常宝祥, 果泽洪. 微波脱硝用于高浓缩铀转型的研究[J]. 原子能科学与技术, 1995, 29(3): 268-272.
- [3] 鲍卫民, 张继荣, 宋崇立. 硝酸铈(稀土)模拟溶液微波脱硝转型[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(4): 322-327.
- [4] 鲍卫民, 李利宇, 宋崇立. 微波脱硝转型工艺[J]. 现代化工, 1998(1): 22-24.