

离心萃取装置中硝酸羟胺还原反萃铀的研究

章泽甫 丁大纯 费洪澄 汤泉涌 徐 锋

张宏元 王国光

(中国原子能科学研究院, 北京)

用十六级分离式混合-离心澄清萃取装置, 在 20—24°C, 30—34°C, 45—50°C 等不同温度下进行了 3 B 槽硝酸羟胺还原反萃铀的实验。结果表明, 铀的收率均可达 99.9% 以上。在 20—24°C 时, 有机相出口级附近几级的铀浓度较高, 实验条件一旦波动, 有可能造成铀的流失, 且铀在萃取设备中有明显物积累。温度升高, 14 级反萃(停留时间约 18 min)时, 铀的收率基本得到保证。

关键词 16 级混合-离心澄清器; 硝酸羟胺; 还原反萃。

一、引言

采用硝酸羟胺作为铀的还原反萃剂不会引入任何金属离子, 对随后的废液浓缩不会增加盐份, 过剩的硝酸羟胺很容易破坏, 反应产物是无害的, 对设备也无腐蚀作用, 因此它是实现铀的还原反萃无盐过程中较为理想的化学试剂。但是, 羟胺还原铀的速度强烈地依赖于酸度和温度, 而且生成 Pu(III) 还会进一步降低还原速度。其速度方程为^[1]:

$$\frac{-d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = K \frac{[\text{Pu(IV)}]^2 \cdot [\text{NH}_2\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu(III)}]^2 \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot (K_4 + [\text{NO}_3^-])^2}$$

由于羟胺还原 Pu(IV) 反应活化能较高, 温度从 24°C 升到 36°C 速度常数增加近 20 倍。因而在低酸和高温下可加快还原 Pu(IV) 的速度。美国 ARH 公司用 24 级脉冲柱^[2], 法国阿格厂用 12 级混合澄清槽^[3], 意大利 Eurex 厂用 16 级混合澄清槽进行了羟胺还原反萃铀的研究工作和中间工厂规模运行, 其 BP 酸度控制在低于 1 mol/l HNO₃, 取得了良好的效果。我们实验室曾做过 1 B^[4], 2 B^[5], 3 B^[6] 槽羟胺还原反萃铀的串级实验工作, 取得了满意的结果。串级实验因有充分的时间可使铀还原反应更接近平衡。但在实际萃取设备中究竟需要多长的停留时间才能满足羟胺还原反萃铀的要求; 实际操作温度应控制在多大范围才能满足所需要的还原速度, 这些都是工程上十分关心的问题。此外, 用羟胺-硝酸介质还原反萃铀的过程中还可能出铀的积累问题, 在一定条件下还可能由于自催化氧化过程而导致整个过程的失效以及至今尚有一些不清楚有待解决的问题等等。本实验是在 3 B 槽串级实验基础上的实验室台架式实验, 以探索在萃取设备中实现这一过程的可能性, 为此研制了具有较长停留时间和较高传质效率的分离式混合-离心澄清萃取装置, 并进行了羟胺还原克级量铀的实验, 取得了不同温度下羟胺还原铀的结果。

二、萃取装置

为实验室规模的溶剂萃取工艺条件研究而设计了小型环隙式离心萃取器^[7]和分离式混合-离心澄清萃取器^[8]。它们都具有较高的级效率(>95%),较小的存留体积(~10 ml)。不同的是在同一设备尺寸下前者接触时间较短,后者接触时间较长,因而后者更适用于羟胺还原铀的慢反应过程。

1. 结构

分离式混合-离心澄清萃取器由混合室和离心澄清器组成。通过级联组成十六级萃取装置(图1)。混合室中两相用机械搅拌使之充分混合。澄清器是一个离心分离器,使混合液得以有效分离。在转速为4000 r/min时,其分离因子约为200。为减少设备存液量,转鼓采用窄缝形式,混合接口配有吸入接口,使每级存液量约为13 ml。

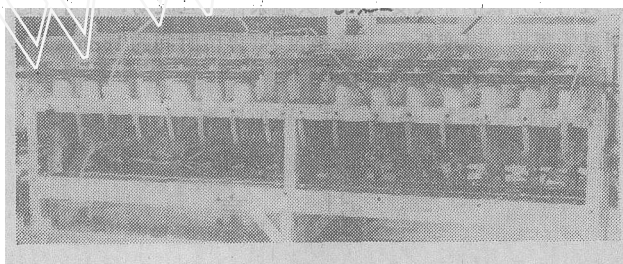


图1 十六级萃取装置

Fig. 1 A bank of 16-stage mixex-centrifugal settler

2. 操作性能

配制不同浓度的TBP-煤油和 NaNO_3 溶液以满足两相密度比(P_0/P_A)为0.6—0.9。然后进行了萃取装置的水力学试验。结果表明,在下列条件及不更换重相堰的前提下可稳定操作:转速4000 r/min。总流量<0.9 l/h。流比1/10—10/1、密度比(P_0/P_A)0.64—0.82。用 HNO_3 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液进行了传质实验,平均级效率>95%。在此基础上进行了动力堆元件后处理高酸流程1A萃取工艺冷铀传质实验和3A, 3B萃取工艺硝酸传质实验。结果表明,6级萃取铀收率可达99.99%。该装置达到萃取传质平衡时间大于6 min。萃取装置每级的存留体积经实测平均为12.5 ml。若选择总流量为10 ml/min,则每级停留时间约为1.25 min。

三、实验部分

1. 试剂和分析方法

(1) 硝酸羟胺 用盐酸羟胺为原料,经阳离子交换转换成硝酸羟胺。用重铬酸钾滴定法和电位滴定法确定硝酸羟胺浓度和自由酸浓度。

(2) **30% TBP-煤油** 天津化学试剂一厂的分析纯磷酸三丁酯。用 2.5% Na_2CO_3 溶液和 0.1 mol/l HNO_3 各洗三次, 然后用水洗至中性。锦西石油五厂 240# 加氢煤油用 0.5% KMnO_4 -2.5% Na_2CO_3 混合液洗二次, 用水洗至中性, 然后配成 30% TBP-煤油溶液, 用改进酸饱和法分析 TBP 百分浓度。

(3) **补充萃取剂(3 BS)** 含 0.5 mol/l HNO_3 的 30% TBP-煤油溶液。在使用前, 用上述配好的 30% TBP-煤油溶液与 ~ 3 mol/l HNO_3 以相比 1:1 接触 3—5 min 而得。

(4) **胍** 市售水合胍, 分析纯。用浓 HNO_3 中和后待用, 其浓度由电位滴定法标定。

(5) **还原反萃剂(3 BX)** 按实验要求, 用硝酸羟胺。硝酸胍和硝酸配制而成。

(6) **钚料液制备** 二氧化钚粉末(404 厂产) 在甘油浴加热条件下, 用 40% 氢溴酸-0.01 mol/l F 混合液溶解, 然后用浓 HNO_3 赶掉溶液中的溴, 溶解液经 H_2O_2 调价成 Pu(IV) 后待用。

(7) **钚浓度分析** 有机相和水相中钚用 EDTA 络合钚-钍反滴定法或直接取样制源法测定 α 放射性, 以测定其浓度。

(8) **含钚水相和有机相中自由酸及羟胺、胍浓度用电位滴定法测定**

2. 仪器 设备

(1) pHs-3c 酸度计(上海分析仪器厂)。

(2) 晶体管数字测速仪 Jss-2 型(上海转速表厂)。

(3) 计量泵 2 ZJ 型柱塞式计量泵(辽源化机厂) 和用 12 J 型柱塞泵改制成的双隔膜泵。

3. 实 验 程 序

(1) 按动力堆元件后处理流程 3 A 槽串级实验条件进行了 3 A 槽实验以制备 3 BF 料液。萃取装置为 8 级萃取、8 级洗涤; 总流量为 15 ml/min, 流量波动在 $\pm 5\%$ 以内, 其料液组分及实验结果列于表 1。

表 1 3 A 槽实验的料液组成及结果

Table 1 Feed components and results of 3A-contactor test

实验序	3 AF		3 AX	3 AS	3 AP	
	[Pu]/g·l ⁻¹	[H]/mol·l ⁻¹	TBP/%	[H]/mol·l ⁻¹	[Pu]/g·l ⁻¹	[H]/mol·l ⁻¹
1	4.74	3.52	30	1.0	11.69	0.204
2	5.57	3.52	30	1.0	16.76	0.203
3	5.56	3.56	30	1.0	15.31	0.280
流 比	1		0.32	0.127		

(2) 按动力堆元件后处理流程 3 B 槽串级实验的条件进行 3 B 槽实验。

(a) 实验流程: 3 B 槽的实验流程示于图 2。(b) 流比: 3 BF:3 BX:3 BS = 1:0.5:0.25。(c) 萃取装置总流量为 10 ml/min, 流量波动在 $\pm 5\%$ 以内。(d) 一次实验运行时间为 100—150 min。(e) 实验温度: 45—50°C, 30—34°C, 20—24°C。

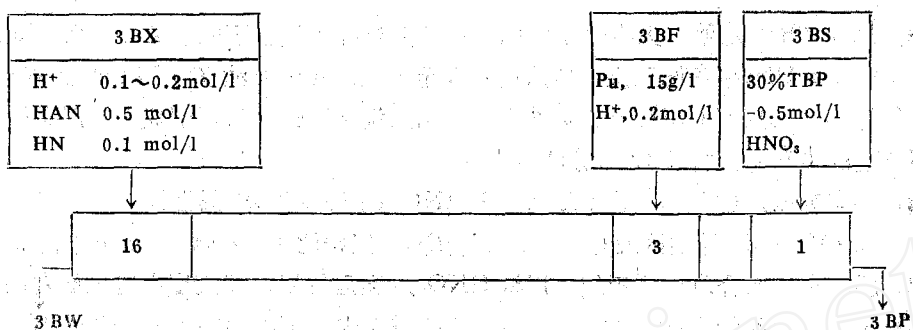


图 2 3 B 槽流程图
Fig. 2 3 B-contactor flow sheet

四、结果及讨论

在温度为 20—24℃, 30—34℃, 45—50℃下, 按上述实验条件进行了 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HNO}_3$ - HNO_3 体系还原反萃铀的 3 B 槽实验。实验结果列于表 2。

表 2 3 B 槽的实验条件及结果
Table 2 Conditions and results of 3 B-contactor test

实验温度/℃	实验时间/min	3 BX			3 BF		3 BP			3 BW		收率/%
		[H]/mol·l ⁻¹	[HAN]/mol·l ⁻¹	[HA]/mol·l ⁻¹	[Pu]/g·l ⁻¹	[H ⁺]/mol·l ⁻¹	[Pu]/g·l ⁻¹	[H ⁺]/mol·l ⁻¹	[HAN+H]/mol·l ⁻¹	[Pu]/g·l ⁻¹	[H ⁺]/mol·l ⁻¹	
45—50	110	0.2	0.51	0.11	11.69	0.2	23.8	0.94	0.55	0.0035	0.03	99.96
30—34	100	0.2	0.51	0.11	16.76	0.2	29.0	0.91	0.55	0.0027	0.04	99.97
20—24	150	0.2	0.50	0.10	15.31	0.28	26.5	0.99	0.52	0.0098	0.03	99.92
25—26	串级实验 ^[6]	0.2	0.50	0.10	15.4	0.18	32.7	0.97		0.0088	0.05	99.92
45—50	串级实验 ^[6]	0.2	0.50	0.10	15.2	0.20	33.8	1.13		0.0003	0.03	99.99

由表 2 可知, 在不同温度下, 经 14 级还原反萃, 总停留时间约为 18 min, 铀的收率均可达 99.9% 以上, 它与串级实验在相应温度下的实验结果^[6]相近。

从表 2 可见, 尽管在不同实验温度下铀的收率没有太大差别, 然而从实验过程中所观察到的现象以及从各级中铀和硝酸的分布均可看到有明显的差别。

从实验中观察到, 当实验温度在 45—50℃ 时, 萃取装置的第七级(即反萃段的第五级以前的各级水相溶液中 Pu(III) 的颜色逐级加深, 第七级以后各级为无色, 第七级水相溶液呈浅蓝色。当实验温度为 30—34℃ 时, 则蓝色向后扩展了三级即第 10 级以前的各级水相溶液中颜色逐级加深, 第 10 级以后为无色, 第 10 级水相溶液也呈浅蓝色。当实验温度降为 20—24℃ 时蓝色又向后扩展了四级即到达第 14 级, 此时该级水相溶液颜色也呈微蓝色。这些现象表明随着实验温度降低, 有机相中的铀逐渐向有机相出口级移动。我们将‘蓝色’和‘无色’的分级级即第 7, 10, 14 级的有关数据列于表 3。由表 3 可见, 这些分级的铀反萃率都接近 99%, 在 20—24℃ 下, 反萃级数需 12 级, 而温度升到 45—50℃ 时, 反萃级数可减少到 5 级, 即萃取装置中停留时间从 15 min 降低到 6 min。

表 3 不同实验温度下 3 B 槽中分界级的特征数据

Table 3 Characteristic data of boundary stage in 3B-contactor under different temperature of test

实验温度/°C	反萃级数	总停留时间 /min	水 相		有 机 相		
			颜色	[Pu]/g·l ⁻¹	颜色	[Pu]/g·l ⁻¹	反萃率/%
45~50	5	~6	浅蓝	1.5	微黄	0.131	98.6
30~34	8	~10	浅蓝	1.6	微黄	0.125	99.1
20~24	12	~15	微蓝	1.0	微黄	0.092	99.3

不同温度下各级有机相和水相中铀、硝酸的分布图示于图 3、4。从图 3 可见，当实验温度为 45—50°C 时有机相中铀的浓度随级数增加而下降很快；但实验温度降低则下降速度

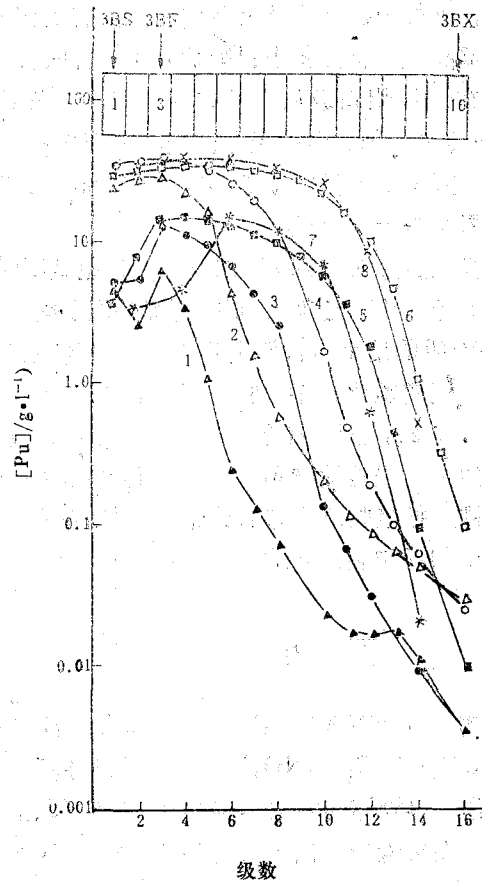


图 3 铀在各级中的分布

Fig. 3 Pu distribution in every stage of extraction equipment

1—有机相, 2—水相, 45—50°C; 3—有机相, 4—水相, 30—34°C;
5—有机相, 6—水相, 20—24°C; 7—有机相, 8—水相, 25—26°C(串级实验)。

变慢；实验温度降到 20—24℃时，钚在萃取设备中有明显的积累。为了建立一个量的概念，设实验温度为 45—50℃时萃取设备中钚的存留量为萃取设备的正常存留量，计算出实验温度为 30—34℃，20—24℃时的萃取设备中钚的存留的增量可认为是由于温度影响所造成的积累（表 4）。萃取设备中造成钚的积累的原因是由于实验温度降低，钚的还原速

表 4 萃取设备中钚的积累

Table 4 Plutonium accumulation in the extraction equipment

实验温度/℃	萃取设备中钚的存留量		积 累 量	
	存留钚的克数	占加料量的份额/%	积累克数	占加料量的份额/%
45—50	0.6	8.5		
30—34	1.2	12.8	0.6	6.4
20—24	2.1	16.4	1.5	11.7

度降低，萃取设备各级的有机相中钚来不及反萃完全而向有机相出口级移动，使钚在萃取设备各级中的存留量相应增高。在有机相出口级加入了新鲜的反萃剂，使反萃下来的钚向“BP”出口方向传递；同时在“BP”出口级加了补充萃取剂，使来不及还原的 Pu(IV)重新被 3 BS 萃取而向“BW”口方向传递，因此萃取设备两端的一部份钚被赶向萃取设备的中间几级，从而造成了钚的积累。由表 4 可见，随着实验温度降低，钚在萃取设备中的积累有所增加，到 20—24℃时其积累量是十分可观的。

此外，萃取设备中各级硝酸分布（图 4）随温度变化也是明显的。温度升高，水相和有机相中硝酸浓度随级数下降较快，这就有利于钚的还原反萃。

将串级实验在 25—26℃时的结果与台架实验在 20—24℃的结果同时表示在图 3 上（如图 3 中 7, 8 二线）。尽管串级实验比台架实验有更多的还原时间，但上述两种实验不仅在收率上表示出类似的结果（表 2），而且钚在各级中的分布也大致相同。这说明，停留时间对羟胺还原反萃钚的影响到一定程度后就不明显了，而温度的影响可能起主导作用。这与米奎尔等人^[3]用混合澄清槽进行羟胺还原钚的试验表明“用每级 1 min 和 15 min 的相接触时间所做的试验给出了完全相近和满意的结果”的观点是一致的。

五、小 结

在十六级分离式混合离心澄清萃取器中进行了不同实验温度下的 3 B 槽实验。结果表明：在用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{H}_4\cdot\text{HNO}_3\text{-HNO}_3$ 体系对钚的还原反萃中，温度是一个十分重要的工艺参数。在室温下操作，尽管钚的回收率能达到 99.9% 以上，但有机相出口级附近几级的有机相的钚浓度较高，在实验条件波动时可能会造成一部分金属流失；此外在室温下操作还会造成萃取设备中钚的积累。操作温度升高，钚在萃取设备中的积累减少，在有机相出口级附近几级的钚浓度降低就有可能确保钚的收率。如果操作温度在 40℃ 左右，14 级反萃（停留时间大于 18 min），钚的收率能得到保证。因此，在上述条件下，在萃取设备中实现硝酸羟胺还原反萃钚的过程是可能的。

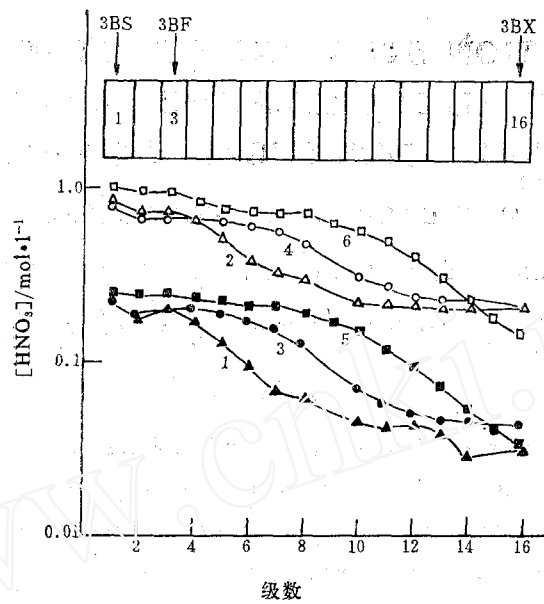


图 4 硝酸在各级的分布

Fig. 4 HNO₃ distribution in every stage of extraction equipment
 1—有机相, 2—水相, 45—50°C; 3—有机相, 4—水相, 30—34°C;
 5—有机相, 6—水相, 20—24°C.

在本工作进行过程中, 张清轩同志参加了PuO₂的溶解和实验方案的讨论制定工作; 于恩江同志协助分析了3AW中钚浓度, 在此一併表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Barney, G. S., ARH-SA-207, (1975).
- [2] Bruns, L. E., ISEC, 186 (1971).
- [3] Miquel, P. et al., ISEC, 193 (1974).
- [4] 罗隆俊等, 核燃料处理, 19 (1978).
- [5] 张清轩等, 原子能科学技术, 16(5), 561(1982).
- [6] 于恩江等, 科技成果报告, 原成[81]-005(1981).
- [7] 章泽甫等, 原子能科学技术, 18(3), 300 (1984).
- [8] 汤泉涌等, 原子能科学技术, 18(4), 462(1984).

(编辑部收到日期: 1987年7月1日)

REDUCTION STRIPPING OF PLUTONIUM(IV) WITH HYDROXYLAMINE NITRATE IN THE CENTRIFUGAL CONTACTOR

ZHANG ZEFU DING DACHUN FEI HONGCHENG TANG QUANYONG
XIU FENG ZHANG HONGYUAN WANG GUOGUANG

(Institute of Atomic Energy, Beijing)

ABSTRACT

Reduction stripping of Pu(IV) with hydroxylamine nitrate under conditions of Purex 3B contactor is carried out with 16-stage mixer-centrifugal settler in laboratory scale. Results show that the apparent recovery of Pu is more than 99.0%. But there is great difference in the concentration of plutonium of every stage in extraction equipment at different temperature. For example, plutonium concentrations in organic phase of several stages near the organic effluent at 45–50°C are lower than that at 20–24°C. Thus, recovery efficiency of plutonium can be assured only for the former. However, plutonium will probably be lost, if operating conditions are fluctuated. In addition, plutonium accumulated in the extraction equipment increased appreciably for the case of 20–24°C. Therefore, in order to ensure recovery efficiency of Pu, reduction stripping of Pu should be made at higher temperature.

Key words 16-stage mixer-centrifugal settler, Hydroxylamine nitrate, Reduction stripping.