

甲酸与 Pu(IV) 的络合及其在铀二循环中 对 Pu(IV) 行为的影响

常志远 于恩江 江浩

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

甲酸的存在降低了 Pu(IV) 在水相和 30% TBP-正十二烷间的分配比, 这是甲酸被萃入有机相所起的排挤作用及它对 Pu(IV) 的络合作用的结果。用萃取法测定了甲酸与四价铀的络合物稳定常数, 并通过单级萃取实验, 探讨了甲酸、甲酸加硝酸羟胺(HAN) 应用于铀二循环铀中去铀的可能性。实验结果表明: 甲酸对铀、钚分离有一定的效果, 但不理想。向 HAN 洗涤液中加入甲酸, 洗涤效果改善不明显。

关键词 甲酸 Pu(IV) 络合 稳定常数

中图法分类号 O 623. 611 O 614. 353

Pu(IV) 与 HCOO^- 形成络合物对 Pu(IV) 在 30% TBP-正十二烷- HNO_3 - HCOOH 体系中的分配有显著影响^[1], 四价铀的甲酸络合物极不易被萃取^[2]。关于 Pu(IV) 与甲酸络合物的稳定性数据, 文献中报道不多。测定络合物稳定常数的方法很多, 考虑到铀的操作量不宜过大, 因此采用萃取法较为便利。甲酸对 Pu(IV) 萃取行为的影响^[3,4], 它单独或与还原剂羟胺联合作为 Pu(IV) 的络合反萃剂, 已在实验室研究中运用于铀、钚分离及铀的纯化循环中^[5-7]。将甲酸应用于少量钚存在的铀二循环的研究还未见报道。2DU 中尚有少量钚存在, 本工作将甲酸引入 2D 中, 并与羟胺联合, 看其是否有助于改善铀二循环中铀中钚的去污。

1 实验

1.1 分析方法

混合酸的分析采用电导滴定法^[8]。Pu(IV) 的分析, 对水相采用氟化镧沉淀载带法^[9], 对有机相采用乙醇互溶氟化镧沉淀载带法^[10]。

1.2 甲酸的萃取分配比测定

在 25℃ 下, 测定不同起始浓度的甲酸在 30% TBP-正十二烷和水相间的分配比。

1.3 甲酸对 Pu(IV) 萃取分配的影响

固定起始硝酸浓度为 0.5 mol/L, 改变甲酸浓度, 于 25℃ 下测定铀的分配比和水相各酸

的浓度。

1.4 甲酸与 Pu(IV) 络合物稳定常数测定

以高氯酸钠溶液维持离子强度 $I = 1.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在不同起始硝酸浓度下, 改变甲酸浓度, 测定 25 时 Pu(IV) 在 30% TBP-正十二烷和水相间的分配比及平衡水相中 HNO_3 、 HCOOH 浓度。

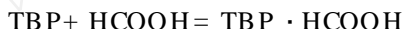
1.5 甲酸在铀二循环中对 Pu 去污的影响

在洗涤液起始硝酸浓度为 0.5 mol/L 、不同甲酸和羟胺浓度下, 对 2DU 物流进行洗涤, 测定铀、钚的分配比及分离系数。

2 结果与讨论

2.1 甲酸的萃取分配比 D

甲酸的萃取分配比实验结果表明, 随着起始甲酸浓度的升高, 其分配比下降。假定甲酸是以 1:1 的溶剂化物形式进入有机相^[5], 即



则溶剂化常数 k_1 为:

$$k_1 = \frac{c(\text{TBP} \cdot \text{HCOOH})}{c_f(\text{TBP}) \cdot c(\text{HCOOH})} = \frac{c_o(\text{HCOOH})}{c(\text{HCOOH})} \cdot \frac{1}{c_f(\text{TBP})} = \frac{D}{c_f(\text{TBP})}$$

式中: $c_o(\text{HCOOH})$ 为有机相平衡甲酸浓度, mol/L ; $c(\text{HCOOH})$ 为水相平衡甲酸浓度, mol/L ; $c_f(\text{TBP})$ 为自由 TBP 浓度, mol/L 。

由此, $D/c_f(\text{TBP})$ 应为一常数, 根据实验数据计算出 $D/c_f(\text{TBP})$ 值。在实验中观测到, 起始甲酸浓度 $c_o(\text{HCOOH})$ 在 $0.200\text{—}5.00 \text{ mol/L}$ 范围内, $D/c_f(\text{TBP})$ 基本不变, 亦即甲酸以 1:1 的溶剂化物形式进入有机相, k_1 为 0.526 ± 0.033 。甲酸在有机相中有一定的溶解度, 这对将其应用于 Pu(IV) 的反萃是很有利的。

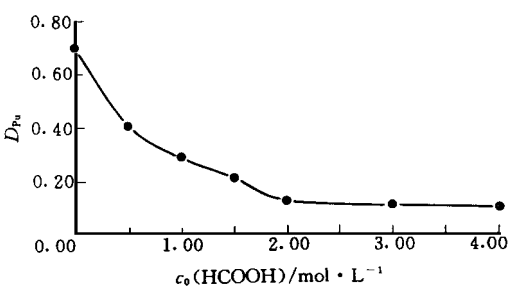


图 1 甲酸对 Pu(IV) 萃取的影响

Fig. 1 Distribution of Pu(IV) at various concentration of formic acid

2.2 甲酸对 Pu(IV) 萃取分配的影响

在起始硝酸浓度为 0.5 mol/L 条件下, 甲酸浓度与 Pu(IV) 分配比 D_{Pu} 的变化关系示于图 1。从图中可以看出, 甲酸浓度提高, 钚的分配比降低。甲酸在有机相中有一定的溶解度, D_{Pu} 的降低首先可解释为甲酸被萃入有机相而起到排挤作用的结果。假定 D_{Pu} 的降低只是由于甲酸的排挤作用造成的, 根据实验数据可以计算钚的分配比 D_{Pu} ^[11]:

$$D_{\text{Pu}} = \frac{D_{\text{Pu}} \cdot (c_{o,0}(\text{TBP}) - c_{o,e}(\text{HNO}_3) - c_{o,e}(\text{HCOOH}))}{c_{o,0}(\text{TBP}) - c_{o,e,0}(\text{HNO}_3)}$$

根据 HNO_3 、 HCOOH 与 TBP 的萃合反应方程可导出:

$$c_{o,e}(\text{HNO}_3) = c_{o,0}(\text{TBP}) \cdot \frac{k(\text{HNO}_3) \cdot c_{A,e}^2(\text{HNO}_3)}{1 + k(\text{HNO}_3) \cdot c_{A,e}^2(\text{HNO}_3) + k(\text{HCOOH}) \cdot c_{A,e}(\text{HCOOH})}$$

$$c_{o,e}(\text{HCOOH}) = c_{o,0}(\text{TBP}) \cdot \frac{k(\text{HCOOH}) \cdot c_{A,e}(\text{HCOOH})}{1 + k(\text{HNO}_3) \cdot c_{A,e}^2(\text{HNO}_3) + k(\text{HCOOH}) \cdot c_{A,e}(\text{HCOOH})}$$

其中: $\alpha_{0,0}(\text{TBP})$ —— 有机相起始 TBP 浓度, mol/L ; $\alpha_{0,e}(\text{HNO}_3)$ 、 $\alpha_{0,e}(\text{HCOOH})$ —— 分别为有机相平衡 HNO_3 、 HCOOH 浓度, mol/L ; $\alpha_{A,e}(\text{HNO}_3)$ 、 $\alpha_{A,e}(\text{HCOOH})$ —— 分别为水相平衡 HNO_3 、 HCOOH 浓度, mol/L ; $k(\text{HNO}_3)$ 、 $k(\text{HCOOH})$ —— 分别为 HNO_3 、 HCOOH 的溶剂化常数; $\alpha_{0,e,0}(\text{HNO}_3)$ —— 无甲酸时, 有机相平衡 HNO_3 浓度, mol/L 。

比较计算值 D_{Pu} 和实验值 D_{Pu} (表 1) 可以看出, $D_{\text{Pu}} > D_{\text{Pu}}$ 由此推断, 甲酸对铀的萃取分配影响, 除了排挤作用外, 还有络合作用。

表 1 D_{Pu} 与 D_{Pu} 值比较

Table 1 Comparison of D_{Pu} and D_{Pu}

$c_0(\text{HCOOH})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	D_{Pu}	D_{Pu}	$c_0(\text{HCOOH})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	D_{Pu}	D_{Pu}
5.00×10^{-1}	0.405	0.603	2.00	0.128	0.398
1.00	0.287	0.521	3.00	0.112	0.322
1.50	0.212	0.445	4.00	0.103	0.264

2.3 甲酸与 Pu(IV) 络合物稳定常数测定

1) 硝酸体系中 30% TBP-正十二烷对硝酸铀的萃取可表示为

$$D_0 = \frac{\alpha_0(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{c(\text{Pu}^{4+}) \cdot [1 + \sum_1 \beta_i c^i(\text{NO}_3^-)]} \quad (1)$$

2) 硝酸体系中加入甲酸后 30% TBP-正十二烷对硝酸铀的萃取

$$D_a = \frac{\alpha_0(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{c(\text{Pu}^{4+}) \cdot [1 + (\sum_1 \beta_i c^i(\text{NO}_3^-) + \sum_1 \beta_j c^j(\text{HCOOH}^-))]} \quad (2)$$

将式(1)除以式(2)得

$$\frac{D_0}{D_a} = \frac{1 + \sum_1 \beta_i c^i(\text{NO}_3^-) + \sum_1 \beta_j c^j(\text{HCOOH}^-)}{1 + \sum_1 \beta_i c^i(\text{NO}_3^-)} \quad (3)$$

式(1)、(2)、(3)中 D_0 、 D_a 分别为不加和加入甲酸后 Pu(IV) 的分配比; β_i 、 β_j 分别为 Pu(IV) 与 NO_3^- 、 HCOO^- 的各级络合物累积稳定常数; $c(\text{NO}_3^-)$ 、 $c(\text{HCOO}^-)$ 、 $c(\text{Pu}^{4+})$ 分别为水相平衡 NO_3^- 、 HCOO^- 及 Pu^{4+} 浓度; $\alpha_0(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})$ 为有机相铀浓度。

D_0 、 D_a 、 $c(\text{NO}_3^-)$ 、 $c(\text{HCOO}^-)$ 可由实验测出, β_i 可从文献^[11]中查取。根据式(3)可计算出 β_j 值。

式(3)可变换为

$$\begin{aligned} (D_0/D_a - 1) \cdot (1 + \sum_1 \beta_i c^i(\text{NO}_3^-)) / c(\text{HCOO}^-) \\ = \beta_1 + \beta_2 c(\text{HCOO}^-) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

令式(4)等号左边为 Y , 由实验数据计算出 Y 值, 然后进行多项式回归处理, 得到 β_j 值。由 4 组数据得到的 $\lg \beta_1$ 和 $\lg \beta_2$ 的平均值分别为 4.01 ± 0.27 和 7.94 ± 0.36 ($I = 1.05 \text{ mol/kg}$)。文献值为 3.64 和 6.65 ($I = 2.0 \text{ mol/L HClO}_4$)^[12]。

以上实验结果表明: 甲酸与 Pu(IV) 形成了较稳定的络合物, 这说明甲酸用作 Pu(IV) 的反

萃剂时,它有一定的络合作用。

根据以上测定所得络合常数计算出的在不同 $c(\text{NO}_3^-)$ 、 $c(\text{HCOOH})$ 条件下各种络合形式的铀所占的百分数列于表 2。由表 2 可看出,随 $c(\text{NO}_3^-)$ 降低, $c(\text{HCOOH})$ 升高, $\text{Pu}(\text{IV})$ 的甲酸络合物所占比例增大。这表明硝酸浓度越低,甲酸浓度越高,越有利于铀的反萃。

表 2 在不同 $c(\text{NO}_3^-)$ 和 $c(\text{HCOOH})$ 下各种络合形式的铀的百分率(%)

Table 2 Percentage of different complexed $\text{Pu}(\text{IV})$ at various $c(\text{NO}_3^-)$ and $c(\text{HCOOH})$

$c(\text{HCOOH})/$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{NO}_3^-)/$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Pu^{4+}	$\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$	$\text{Pu}(\text{HCOO})^{3+}$	$\text{Pu}(\text{HCOO})_2^{2+}$
0	0 100	61.8	32.1	5.75	2.78×10^{-1}	0	0
	0 500	15.4	40.9	35.8	8.68	0	0
	0 900	6.3	25.5	47.5	20.7	0	0
1.0	0 100	3.42×10^{-1}	1.78×10^{-1}	3.18×10^{-1}	1.54×10^{-3}	6.19	93.3
	0 500	4.76	12.4	11.1	2.68	17.2	51.9
	0 900	4.57	21.4	34.4	15.0	9.20	15.4
2.0	0 100	8.85×10^{-2}	4.60×10^{-2}	8.23×10^{-3}	3.98×10^{-4}	3.21	96.6
	0 500	1.74	4.53	4.05	9.80×10^{-1}	12.6	76.1
	0 900	2.94	13.8	22.2	9.65	11.8	39.6
4.0	0 100	2.25×10^{-2}	1.17×10^{-2}	2.09×10^{-3}	1.01×10^{-4}	1.63	98.3
	0 500	5.11×10^{-1}	1.33	1.19	2.87×10^{-1}	7.41	89.3
	0 900	1.27	5.97	9.60	4.18	10.3	68.7

2.4 甲酸在铀二循环中对 Pu 去污的影响

实验结果表明:甲酸单独用于铀二循环中铀的洗涤时,铀、钚的分配比均随甲酸浓度的提高而降低,钚的分配比比铀的分配比下降更快,铀钚分离系数随甲酸浓度的增大而升高(图 2)。

加入硝酸羟胺(HAN)后,钚的分配比明显下降,铀的分配比有所提高,随着 HAN 浓度升高,钚的分配比继续下降,铀的分配比继续升高,铀钚分离系数 $\alpha(\text{U}/\text{Pu})$ 随之增大(图 3)。

对同一 HAN 浓度,随甲酸浓度的提高, D_{Pu} 基本保持不变, D_{U} 逐渐减小, $\alpha(\text{U}/\text{Pu})$ 降低(图 4)。

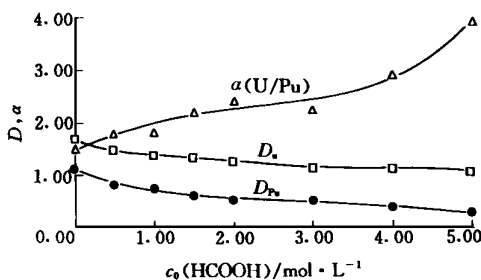


图 2 甲酸对铀、钚分配比及分离系数的影响

Fig. 2 Effect of concentration of formic acid on the distribution and separation coefficient of U and Pu

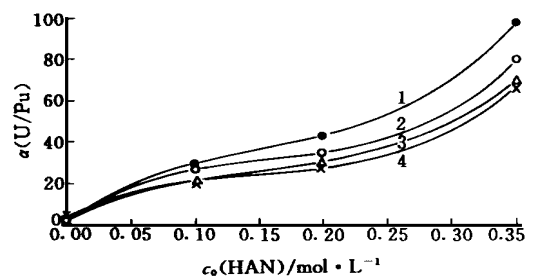


图 3 甲酸存在下 HAN 对铀钚分离系数的影响

Fig. 3 Effect of concentration of HAN on the separation coefficient of U and Pu
 $c_0(\text{HCOOH})$: 1—0.00 mol/L; 2—1.00 mol/L;
 3—3.00 mol/L; 4—5.00 mol/L

因此, 在铀二循环中, 单独使用甲酸虽能起到一定的去污作用, 但达不到所要求的分离效果, 并且造成大量铀的流失。

所以会出现上述结果, 可能是因为甲酸不能与 Pu(IV) 形成相当稳定的络合物 ($\lg\beta_1 = 4.01 \pm 0.27, \lg\beta_2 = 7.94 \pm 0.36$); 洗涤液中的硝酸和铀一方面使 H^+ 抑制甲酸的离解, 另一方面, NO_3^- 与 $HCOO^-$ 竞争又与 Pu(IV) 相络合, 同时, U(VI) 亦可与 $HCOO^-$ 形成络合物, 其性质也是易溶于水而不易溶于有机相的。因此, 硝酸、铀的存在均降低了甲酸根的有效浓度, 造成铀去污的不完全和铀的流失。而使用 HAN, 它是将易被有机相萃取的四价铀还原为不被萃取的三价, 从根本上解决了硝酸和铀的存在所带来的问题。而且 HAN 浓度越高, 不但有利于铀的还原, 也抑制了铀的流失, 更进一步提高了铀收率及铀钚分离系数。当 HAN、HCOOH 同时存在时, 由于 HAN 对 Pu 已远远过量, 其间主要表现为 HAN 的还原作用, 甲酸的作用已基本表现不出。所以, 在铀二循环中, HCOOH 的引入是不必要的。

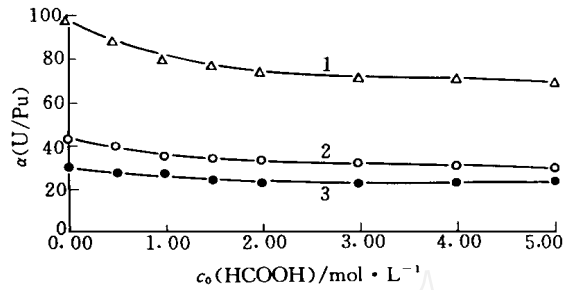


图4 HAN 存在下 HCOOH 浓度对铀钚分离系数的影响
Fig. 4 Effect of concentration of formic acid on the separation coefficient of U and Pu
 $c_0(HAN) (mol \cdot L^{-1})$:
1—0.35; 2—0.20; 3—0.10

3 结论

- 1) $c_0(HCOOH) \leq 5 mol/L$ 时, 在 30% TBP-正十二烷中, 甲酸以 TBP·HCOOH 的形式存在, 实验测得其溶剂化常数 $k_1 = 0.526 \pm 0.033$ 。
- 2) 甲酸对铀的分配有影响, 甲酸浓度提高, 铀的分配比下降。甲酸在此除具排挤作用外, 还有络合作用。在离子强度 $I = 1.05 mol/kg, t = 25$ 下, 用萃取法测得甲酸与 Pu(IV) 形成的络合物的稳定常数为 $\lg\beta_1 = 4.01 \pm 0.27, \lg\beta_2 = 7.94 \pm 0.36$ 。
- 3) 单级萃取实验结果表明: 甲酸单独用于铀二循环时, 铀、钚分离效果不理想。与 HAN 联用, 主要表现为 HAN 的还原作用。

参 考 文 献

1. [Reference text partially obscured]
2. Arsene A, Gemain M. Etude du Partage de L'acide Formique, de L'uranium (IV) et du Plutonjum (IV) dans le System Tributylphosphate-dodecane-acide Nitrique-acide Formique-eau. Rev Roum Chim, 1975, 20(2): 251.
3. Kumar SV, N adkarni MN, Kartha KS, et al Counter-current Extraction Study for the Recovery of Neptunium by the Purex Process (Part III). BARC-1039, 1979.
4. [Reference text partially obscured]

- (6): 406
- 5 Gemain M, Bathellier A, Berard P. Use of Formic Acid for the Stripping of Plutonium. Proc ISEC. 1974 2075
 - 6 Bathellier A, Gemain M. Method of Selective Stripping of Plutonium From Organic Solvents Loaded With Plutonium. US Patent 3,981,961. 1976-09-21
 - 7 Bathellier A, Gemain M. Separation of Plutonium From Uranium by Selective Extraction Ger Offen 2,363,537. 1974-06-04 Fr App 17,246,655. 1972-12-28
 - 8 高小霞 电分析化学导论 北京: 科学出版社, 1986 44
 - 9 罗文宗, 张文青 铀的分析化学 北京: 原子能出版社, 1991. 106—7.
 - 10 张寿华, 张祖逸, 钟世君 乙醇互溶-氟化镭沉淀载带法测定 30 % TBP-煤油中的微量铀 原子能科学技术, 1975, 2: 150
 - 11 Laxminarayanan TS, Patil SK, Shamh HD. Stability Constants of Nitrate and Sulphate Complexes of Plutonium. J Inorg Nucl Chem, 1964, 26: 1001
 - 12 , 1984, 26: 635

COMPLEXATION OF FORMIC ACID WITH Pu(IV) AND THE EFFECT OF FORMIC ACID ON THE Pu(IV) STRIPPING IN SECOND U-CYCLE

Chang Zhiyuan Yu Enjiang Jiang Hao

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

ABSTRACT

Formic acid can decrease the partition ratio of plutonium by TBP extraction. Its decrease is due to not only the displacement of formic acid, but also the formation of formate complexes of plutonium. The stability constants for the complexes are determined by using liquid-liquid partition method. The probability for application of formic acid to the separation of plutonium in second uranium cycle is investigated also by single stage extraction technique. The scrubbing effect is not good enough by using formic acid alone, and can not be improved by addition of formic acid to hydroxylamine scrub solution.

Key words Formic acid Plutonium(IV) Complexation Stability constant