

以低碳异羟肟酸作络合剂 改善钚的去污

黄浩新 朱国辉 侯淑彬

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

余 阳

(北京营养源研究所, 100054)

在低酸条件下加入水溶性的低碳异羟肟酸保温预处理, 可使30%TBP-煤油萃取 RuNO 硝酸根络合物的分配系数 D_{Ru} 降低一个数量级。料液预处理后调至2.0 mol/l HNO₃ 介质, 放置40 h, 其 D_{Ru} 值无明显变化。大量铀的存在对预处理效果无影响。

关键词 钚, 水溶性, 低碳异羟肟酸。

一、引言

在 Purex 流程中 RuNO 硝酸根络合物的萃取行为比较复杂, 易被萃取组分是三硝酸根络合物 D_3 和四硝酸根络合物 D_4 , 它们还可能与 TBP 结合, 生成更易被萃取的 X_3 络合物, RuNO $(NO_3)_3TBP \cdot H_2O$ 。在低酸条件下, X_3 络合物中的 NO_3^- 可能被 H_2O 置换而生成萃取分配系数低的 X_2 和 X_1 络合物; 而在高酸条件下, X_1 和 X_2 又会转化为易被萃取的 X_3 。因此有人认为, X_3 络合物的存在, 使得在多次 TBP 萃取循环中, 钚的去污因数随 TBP 循环的次数增加而明显恶化^[1]。因此, 必须采取有效措施改变钚的化学状态才能提高铀线二循环中钚的去污因数。现在一般是使用加肼预处理的方法, 即在加热保温的条件下, 硝酸肼与 RuNO 基团作用, 将其转化为不易萃取的 $Ru(III) \cdot Ru(IV)$ ^[2-5]。另外也有人试图使用巴比妥酸^[3,6]和硫脲^[7]作络合剂, 将钚转化为不易被萃取的络合物。然而, 使用肼的缺点是可能会生成叠氮酸, 给操作带来不稳定因素; 使用巴比妥酸和硫脲的缺点是它们不易被破坏, 影响铀线二循环的废液返回共去污循环回收铀和钚。

在实验中发现, 在 TBP-煤油中含有十二碳异羟肟酸时, 其对 RuNO 络合物有显著的保留作用^[8]。因此, 试图以水溶性的三碳异羟肟酸($C_2H_5 \cdot CONHOH$)作络合剂, 研究改善铀线二循环中钚的去污。长春应化所曾经使用四碳异羟肟酸的硝酸溶液为洗涤剂改善⁹⁵Zr 的去污, 结果使⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 的去污因数提高几倍, 并且在模拟的2DW 废液的加热蒸发浓缩过程中, 异羟肟酸根能被破坏而生成丁酸^[4]。我们使用三碳异羟肟酸加热预处理, 可以将 RuNO 硝酸根络合物转

化为不易被萃取的络合物,其 D_{Ru} 值能降低至 $3 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3}$ 。

二、实验部分

1. RuNO 硝酸根络合物的制备 方法同以前的工作^[9]。

2. 三碳异羟肟酸的制备 参照文献^[10]的方法合成。

3. 异羟肟酸分析 用氯化铁比色法^[11]。

4. 实验方法 在萃取管中加入 ^{103}Ru 标记的 RuNO 硝酸根络合物的硝酸溶液,然后加入三碳异羟肟酸,水浴保温预处理。冷却,调至一定酸度,以等体积的30%TBP-煤油振荡萃取10 min。测定有机相和水相的放射性计数,求得其萃取分配系数 D_{Ru} 值。

三、结果与讨论

1. 异羟肟酸浓度的影响 0.2 mol/l HNO_3 介质的 RuNO 络合物溶液,加入不同浓度的三碳异羟肟酸钾或三碳异羟肟酸,在 $80^\circ C$ 水浴中加热保温5 h,然后使用30%TBP-煤油萃取,测得 Ru 的萃取分配系数 D_{Ru} 。图1和图2表明,随着异羟肟酸或异羟肟酸钾浓度的增加,其 D_{Ru} 值下降。

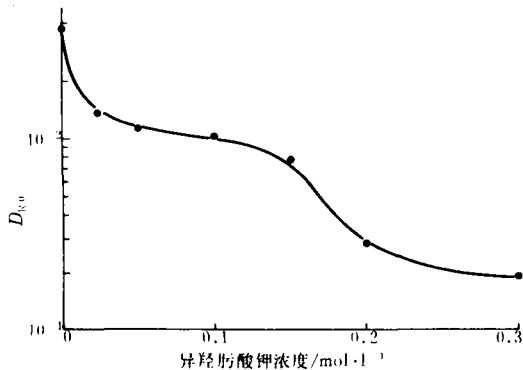


图1 异羟肟酸钾浓度对 D_{Ru} 值的影响

Fig. 1 Effect of potassium hydroxamate concentration on D_{Ru}

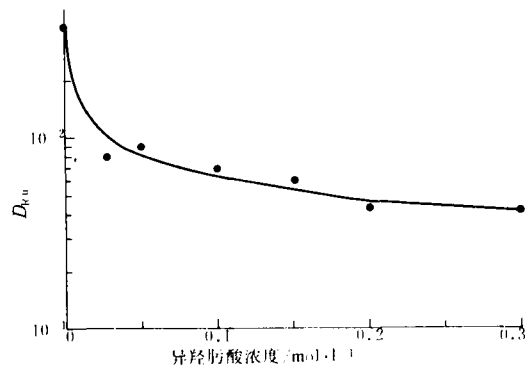


图2 异羟肟酸浓度对 D_{Ru} 值的影响

Fig. 2 Effect of hydroxamic acid concentration on D_{Ru}

2. 预处理酸度的影响 不同硝酸浓度的 RuNO 络合物溶液,加入0.2或0.1 mol/l 的异羟肟酸钾或异羟肟酸,在 $80^\circ C$ 保温5 h,然后使用30%TBP-煤油萃取,测得 D_{Ru} 值。从图3、4看出,随着预处理酸度增加, D_{Ru} 值上升。因为酸度增加,不利于异羟肟酸根的离解。酸度 ≤ 0.2 mol/l 时,其预处理效果较好。在一般条件下,采用的酸度为0.2 mol/l。

3. 保温温度的影响 做了30,70,75,80和 $85^\circ C$ 等5种温度的影响。在不同温度下,含有0.2 mol/l HNO_3 和0.2 mol/l 异羟肟酸的 RuNO 络合物溶液保温3 h,然后用30%TBP-煤油萃取,测得 D_{Ru} 值。在 $30^\circ C$ 时异羟肟酸预处理基本上无效果;在 $70-85^\circ C$ 范围内预处理效果差不多,以

80℃最佳(表1)。因此采用的保温温度为80℃。

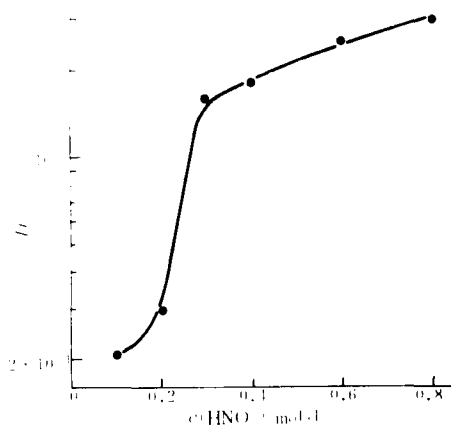


图3 HNO₃浓度对异羟肟酸钾预处理的 D_{Ru} 的影响

Fig. 3 Effect of HNO₃ concentration on D_{Ru} after treatment with potassium hydroxamate
异羟肟酸钾浓度为0.2 mol/l

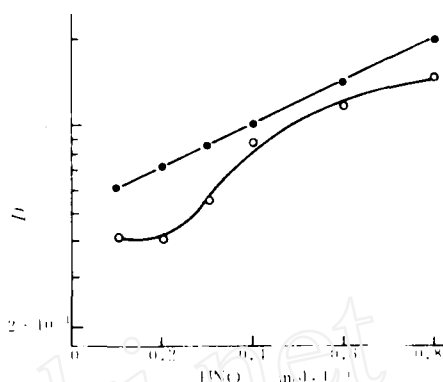


图4 HNO₃浓度对异羟肟酸预处理的 D_{Ru} 的影响

Fig. 4 Effect of HNO₃ concentration on D_{Ru} after treatment with hydroxamic acid
●——0.1 mol/l 异羟肟酸;
○——0.2 mol/l 异羟肟酸。

表1 保温温度对异羟肟酸预处理的 D_{Ru} 值的影响

Table 1 Effect of heating temperature on D_{Ru} after treatment with hydroxamic acid

温度/℃	30	70	75	80	85
D_{Ru}	0.0396	4.72×10^{-3}	4.46×10^{-3}	4.11×10^{-3}	4.57×10^{-3}

4. 保温时间的影响 含有0.2 mol/l HNO₃和一定浓度的异羟肟酸钾或异羟肟酸的RuNO络合物料液,在80℃水浴中加热保温不同时间,然后测得 D_{Ru} 值(图5,6)。结果表明,异羟肟酸

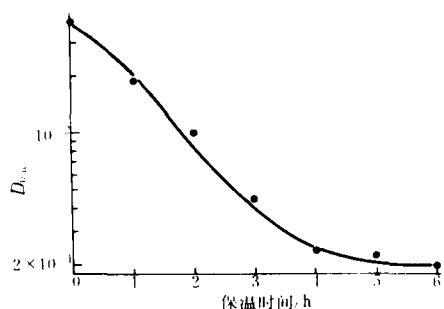


图5 保温时间对异羟肟酸钾预处理的 D_{Ru} 的影响
Fig. 5 Effect of heating time at constant temperature bath on D_{Ru} after treatment with potassium hydroxamate

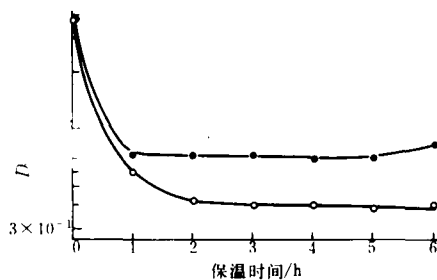


图6 保温时间对异羟肟酸预处理的 D_{Ru} 的影响
Fig. 6 The effect of heating time at constant temperature bath on D_{Ru} after treatment with hydroxamic acid

●——0.1 mol/l 异羟肟酸;
○——0.2 mol/l 异羟肟酸。

预处理时保温3 h就足够了。

5. 低酸预处理后调至高酸萃取的影响 在0.2 mol/l HNO₃和0.1或0.2 mol/l 异羟肟酸条件下预处理后,将料液调至1.0、1.5和2.0 mol/l HNO₃介质后立即萃取。从表2可见,酸度的提高对 D_{Ru} 值没有明显的影响;并且,异羟肟酸浓度较高时,随着萃取酸度的升高, D_{Ru} 值有所下降。因此可以采用低酸预处理,然后调至高酸萃取的办法来改善铀线二循环中放射性钌的去污因数,从而避免了高酸预处理效果不好的缺点。预处理的结果与30%TBP-煤油-HNO₃体系中钌的萃取分配系数(表3)相比,0.1 mol/l和0.2 mol/l 异羟肟酸的效果可使 D_{Ru} 值下降至原来的1/10—1/25。

表2 0.2 mol/l HNO₃介质预处理后调至高酸萃取的 D_{Ru} 值

Table 2 D_{Ru} at higher acidity after pretreating in: 0.2 mol/l HNO₃

萃取酸度/mol·l ⁻¹		0.2	1.0	1.5	2.0
异羟肟酸浓度 /mol·l ⁻¹	0.1	7.56×10^{-3}	8.14×10^{-3}	8.88×10^{-3}	7.48×10^{-3}
	0.2	4.39×10^{-3}	3.36×10^{-3}	3.32×10^{-3}	2.74×10^{-3}

表3 30%TBP-煤油-HNO₃体系中 RuNO 络合物的 D_{Ru} 值

Table 3 The D_{Ru} of RuNO complexes in 30% TBP-kerosene-HNO₃ system

HNO ₃ /mol·l ⁻¹	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
D_{Ru}	0.0258	0.0367	0.0488	0.0666	0.0744	0.0804

6. 铀浓度的影响 做了不同铀浓度对异羟肟酸预处理的影响。一种是在0.2 mol/l HNO₃和0.2 mol/l 异羟肟酸条件下预处理后直接萃取;另一种是在同样条件下预处理后调至1.5 mol/l HNO₃介质才萃取。表4结果表明,在低酸条件下大量铀的存在会使 D_{Ru} 值略有增加。这是因为在低酸时铀能与部分异羟肟酸络合,使异羟肟酸浓度下降,结果影响了其对 Ru 的预处理效果;但是,当酸度调至1.5 mol/l 后,络合物的红颜色立即消失,大量铀的存在并不影响预处理效果。随着铀浓度的增加,其 D_{Ru} 值还是有所下降。

表4 铀浓度对 D_{Ru} 值的影响

Table 4 Effect of uranium concentration on D_{Ru}

铀浓度/g·l ⁻¹		0	20	40	60	80	100
萃取酸度 /mol·l ⁻¹	0.2	4.40×10^{-3}	6.55×10^{-3}	7.54×10^{-3}	7.34×10^{-3}	7.44×10^{-3}	6.68×10^{-3}
	1.5	3.13×10^{-3}	4.02×10^{-3}	4.16×10^{-3}	3.72×10^{-3}	3.34×10^{-3}	1.81×10^{-3}

7. 预处理后调至高酸介质放置不同时间的影响 含有100 mg/ml U 的0.2 mol/l HNO₃介质的 RuNO 络合物溶液,其中分别加入0.1或0.2 mol/l 异羟肟酸加热预处理,然后调至1.0、1.5和2.0 mol/l HNO₃,放置不同时间后再萃取。表5所列结果表明,随着放置时间的增加, D_{Ru} 值稍有增加,但是在40 h 内其 D_{Ru} 值变化不大,说明异羟肟酸与 RuNO(Ⅲ)的络合物比较稳定。

表5 含100 mg/ml U 的料液经预处理和调酸后,放置时间对 D_{Ru} 值的影响

Table 5 Effect of ageing time on D_{Ru} after pretreating of 100 mg/ml uranium feed solution and adjusting acidity

异羟肟酸 /mol·l ⁻¹	放置酸度 /mol·l ⁻¹	放置时间/h					
		0	1	2	4	18	42
0.1	1.0	4.62×10^{-3}	4.74×10^{-3}	4.00×10^{-3}	4.09×10^{-3}	6.04×10^{-3}	6.84×10^{-3}
	1.5	4.42×10^{-3}	4.00×10^{-3}	3.90×10^{-3}	3.32×10^{-3}	4.56×10^{-3}	6.13×10^{-3}
	2.0	3.26×10^{-3}	3.10×10^{-3}	2.98×10^{-3}	2.89×10^{-3}	3.94×10^{-3}	4.78×10^{-3}
0.2	1.0	2.58×10^{-3}	2.61×10^{-3}	2.48×10^{-3}	2.23×10^{-3}	2.70×10^{-3}	2.80×10^{-3}
	1.5	2.08×10^{-3}	1.93×10^{-3}	2.10×10^{-3}	1.89×10^{-3}	2.22×10^{-3}	2.56×10^{-3}
	2.0	1.61×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.81×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.60×10^{-3}	2.54×10^{-3}

8. 异羟肟酸对⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 萃取分配系数 D_{Zr-Nb} 的影响 讨论如下。

(1) 萃取酸度对 D_{Zr-Nb} 值的影响 做了加与不加异羟肟酸的条件下,萃取酸度对 D_{Zr-Nb} 值的影响。在0.2—2 mol/l HNO₃范围内,30% TBP-煤油对⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 的萃取分配系数变化不大, D_{Zr-Nb} 在0.05左右;加入0.1 mol/l 异羟肟酸后, D_{Zr-Nb} 值要下降约一半,并且是随着酸度的增加而下降(表6)。

表6 萃取酸度对 D_{Zr-Nb} 值的影响

Table 6 Effect of extraction acidity on D_{Zr-Nb}

HNO ₃ /mol·l ⁻¹		0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
异羟肟酸 /mol·l ⁻¹	0	0.0623	0.0540	0.0487	0.0486	0.0536
	0.1	0.0364	0.0322	0.0259	0.0213	0.0174

(2) 异羟肟酸浓度的影响 含有⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 的2.0 mol/l HNO₃溶液,其中加入不同浓度的异羟肟酸后,以30% TBP-煤油萃取。从表7可见,在0.05—0.20 mol/l 范围内, D_{Zr-Nb} 值随着异羟肟酸浓度增加而略有下降。

表7 0.2 mol/l HNO₃介质中异羟肟酸浓度对 D_{Zr-Nb} 值的影响

Table 7 Effect of hydroxamic acid concentration on D_{Zr-Nb} in 2.0 mol/l HNO₃ solution

异羟肟酸/mol·l ⁻¹	0.05	0.10	0.15	0.20
D_{Zr-Nb}	0.0188	0.0168	0.0148	0.0130

(3) 预处理后萃取酸度的影响 含有⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 的0.2 mol/l HNO₃溶液,其中分别加入不同浓度的异羟肟酸,加热预处理后,调至0.2,1.0,1.5和2.0 mol/l HNO₃介质萃取。结果列于表8。预处理后低酸萃取的 D_{Zr-Nb} 值比高酸萃取的要大,这可能是由于⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 水解的缘故;而预处理后调至1.0—2.0 mol/l HNO₃介质才萃取,其 D_{Zr-Nb} 值比低酸萃取的要小,并随着异羟肟酸浓度的增加而迅速下降。但是异羟肟酸浓度 ≥ 0.15 mol/l 时,对⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 才有明显的预处理效果。

表8 不同浓度异羟肟酸预处理对 D_{Zr-Nb} 值的影响

Table 8 Effect of hydroxamic acid concentration in pretreatment on D_{Zr-Nb}

萃取酸度/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$		0.2	1.0	1.5	2.0
异羟肟酸浓度 / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.10	0.126	0.0746	0.0762	0.0810
	0.15	0.0516		7.72×10^{-3}	
	0.20	9.45×10^{-3}	2.52×10^{-3}	2.56×10^{-3}	3.15×10^{-3}

9. 异羟肟酸对 D_{Pu} 值的影响 三碳异羟肟酸对 Pu 有络合作用, 0.094 mol/l 异羟肟酸的加入, 使得 30% TBP-煤油- HNO_3 体系中 Pu 的萃取分配系数 D_{Pu} 值下降 30—40 倍(表 9)。因此, 异羟肟酸预处理不但提高了钚的去污因数, 而且提高了铀钚分离系数。不过, 只是加入异羟肟酸达不到铀钚分离的目的, 应该同时加入四价铀作还原剂将 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原至 $\text{Pu}(\text{III})$, 以便得到足够的铀钚分离系数。

表9 异羟肟酸对 D_{Pu} 值的影响

Table 9 Effect of hydroxamic acid on D_{Pu}

萃取酸度/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$		1.0	1.5	2.0	3.0
异羟肟酸浓度 / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0	2.00	3.91	5.82	9.38
	0.094	0.0548	0.944	0.150	0.263

10. 三碳异羟肟酸的热分解 在铀线二循环中加入异羟肟酸预处理后, 它将进入 2DW 废液中, 由于它的络合作用, 将会影响 Pu 的萃取回收。然而三碳异羟肟酸很容易被分解破坏掉。我们的实验表明, 在 1.0 mol/l HNO_3 溶液的加热蒸发过程中, 三碳异羟肟酸基本上被破坏掉了, 残留量只有 0.13%(表 10)。以蒸发的残留液以及蒸干后残留物的硝酸溶解液作实验, 它们对 D_{Pu} 值都基本上无影响(表 11)。这些说明三碳异羟肟酸在 2DW 蒸发浓缩过程中可以被破坏掉, 不会影响 2DW 中对 Pu 的萃取回收。

表10 三碳异羟肟酸经 HNO_3 蒸煮后的残留量

Table 10 The residue of trihydroxamic acid after vaporizing with HNO_3 solution

异羟肟酸加入量/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	蒸干后水溶解液含量/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	残留量/%
0.094	1.0×10^{-4}	0.11
0.094	1.4×10^{-4}	0.15

11. 以 1CU 浓缩液作料液的串级实验 使用工厂 1CU 浓缩液作异羟肟酸预处理的单级实验时, 发现钚的去污效果不好。后来在预处理的同时加入少量还原剂如 $\text{U}(\text{IV})$, 结果比较好。这可能是由于真实料液中钚的状态比较复杂, 加入的还原剂使钚的价态归一, 有利于钚与异羟肟酸根络合物的形成。以 1CU 浓缩液加入标记 ^{103}Ru 的 RuNO 络合物作料液, 在 80℃ 保温 3 h, 预处理酸度为 0.25 mol/l, 萃取酸度为 1.5 mol/l, 以 30% TBP-煤油为萃取剂, 萃取和洗涤级数均为 6 级。串级实验结果表明, 三碳异羟肟酸预处理可以将钚的去污因数 DF_{Ru} 提高几十倍(表 12)。

表11 三碳羟肟酸经 HNO₃ 蒸煮后对 D_{Pu} 的影响

Table 11 Effect of trihydroxamic acid on D_{Pu} after vaporizing with HNO₃ solution

蒸煮前羟肟酸浓度 /mol·l ⁻¹	蒸煮方式	不同萃取酸度 (mol·l ⁻¹) 下的 D _{Pu}		
		1.5	2.0	3.0
0.094	蒸近干	3.41	5.56	9.20
0.094	蒸干	3.49	5.74	9.60
未加入羟肟酸		3.91	5.82	9.38

表12 三碳羟肟酸预处理的串级实验结果

Table 12 The result of cascade experiment after pretreatment with trihydroxamic acid

羟肟酸浓度 /mol·l ⁻¹	U(IV)浓度 /mol·l ⁻¹	预处理酸度 /mol·l ⁻¹	料液酸度 /mol·l ⁻¹	料液与浓度 /mg·l ⁻¹	DF _{Ru}
0	0	0.25	1.5	60	43.5
0.1	0.02	0.25	1.5	60	2.28 × 10 ³
0.1	0.02	0.25	1.5	60	1.75 × 10 ³
0.1	0.02	0.25	1.5	60	3.30 × 10 ³
0.1	0.02	0.25	1.5	60	3.12 × 10 ³

四、结 论

1. 在加热保温的情况下,水溶性的三碳羟肟酸在低酸时能与 RuNO(III)起络合作用,从而降低其在30%TBP-煤油中的萃取分配系数。串级实验结果表明,三碳羟肟酸预处理可以将 Ru 的去污因数提高几十倍。

2. 酸度对预处理降低 D_{Ru} 值的效果影响较大。酸度小于0.2 mol/l 时,效果较好。因此,可以采取低酸预处理,然后调至高酸萃取的办法来改善铀线二循环中放射性钚的去污。

3. 在0.2 mol/l HNO₃中预处理后,调至1.0、1.5和2.0 mol/l HNO₃介质放置40 h,其 D_{Ru} 值无明显变化,说明羟肟酸根与钚的络合物是比较稳定的。

4. 羟肟酸同样能络合⁹⁵Zr 和²³⁹Pu,因此其预处理能降低 D_{Zr} 值和增加铀钚分离系数。

5. 大量铀存在时不影响预处理效果。铀量大时,随着铀饱和度的增加, D_{Ru} 值还有所下降。

6. 在 HNO₃ 溶液的加热蒸发过程中,三碳羟肟酸能被破坏掉,蒸发的残留液对 Pu 的萃取分配系数基本上无影响。

参 考 文 献

[1] Fletcher, J. M. et al., Solvent Extraction Chemistry of Metals, p. 27, Macmillan, London, 1965.

[2] Wain, A. G. et al., AERE-R-3509, 1962.

[3] Wallace, R. M., DP-714, 1962.

[4] 热铀后处理中料液的预处理,中国科学院长春应化所资料(1966)。

- [5] 魏启慧等,核燃料后处理1977年会议资料选编,第119页。
- [6] Wallace, R. M. et al., U. S. Patent 3208819, 1965.
- [7] Floh, B. et al., Removal of Fission Product Ruthenium From Purex Process Solutions; Thiourea as Complexing Agent. INIS Vol. 12, 12,621353,1981.
- [8] 黄浩新等,Retention of Ruthenium-Nitrosyl Complexes in 30% TBP-Kerosene-Laurohydroxamic Acid, *Radiochimica Acta* **46**, 159 (1989).
- [9] 黄浩新等,原子能科学技术,(5),601(1985)。
- [10] Hauser, C. R. et al., *Organic Syntheses*, Coll, vol. I, John Wiley and Sons, New York, 1955, p. 67.
- [11] Pilbeam, A., AERE-R-7065(1973).

(编辑部收到日期:1991年11月8日)

IMPROVING THE DECONTAMINATION OF RUTHENIUM WITH SHORT CHAIN HYDROXAMIC ACID AS COMPLEXING AGENT

HUANG HAOXIN ZHU GUOHUI HOU SHUBIN YU YANG

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-85, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The ruthenium decontamination factor in Purex process falls quickly with recycles of TBP. So it is necessary to change the chemical states of RuNO complexes in order to improve DF_{Ru} in the uranium purification cycle. The retention of RuNO complexes in TBP-kerosenelaurohydroxamic acid is observed to be quite large in our previous work. Therefore, water-soluble short chain hydroxamic acid is used as complexing agent to decrease the distribution coefficient of Ru. Hydroxamic acid can transform RuNO complexes into inextractable species by TBP-kerosene in certain conditions. The result of cascade experiment indicates that the ruthenium decontamination can be increased by a factor of 40—50. Acidity has more influence on the effect of pretreatment. The higher acidity is, the worse the effect will be. The pretreatment is first carried out in low acidic solution, then extractive acidity is increased. In this way, the distribution of Ru can be decreased obviously. After pretreatment, the acidity of solution is increased to 2 mol/l HNO_3 and aged for 40 hours, then extracted by 30% (V/V) TBP-kerosene, the distribution of Ru has no much increase. It illustrates that the RuNO-hydroxamic acid is rather stable. Short chain hydroxamic acid can be destroyed easily in evaporative process.

Key words Ruthenium, Water-soluble, Hydroxamic acid.