

# APOR 流程 1B 槽中镎的走向行为研究

李小该, 叶国安, 何 辉\*, 唐洪彬, 李 斌, 李会容

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:**从  $\text{Np(V, VI)}$  与二甲基羟胺(DMHAN)、单甲基胍(MMH)反应动力学及有机相中  $\text{Np(VI)}$  的反萃动力学两方面实验考察了 APOR 流程 1B 槽中镎的走向行为。结果表明:DMHAN 还原  $\text{Np(VI)}$  的速率很快,动力学方程为  $-dc(\text{Np(VI)})/dt = kc(\text{Np(VI)})c(\text{DMHAN})/c^{0.6}(\text{H}^+)$ , 25 °C 时,反应速率常数  $k = 289.8 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-0.4} \cdot \text{min}^{-1}$ ;进一步还原  $\text{Np(V)}$  的速率则很慢,其中,DMHAN 还原  $\text{Np(V)}$  的动力学方程为  $-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c(\text{DMHAN})c(\text{H}^+)$ , 25 °C 时,  $k = 0.0236 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ;MMH 还原  $\text{Np(V)}$  的动力学方程为  $-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+)$ , 25 °C 时,  $k = 0.0022 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1.36} \cdot \text{min}^{-1}$ 。所以,1B 槽中 Np 主要以  $\text{Np(V)}$  形式存在。在扩散控制模式下,DMHAN 和 MMH 对  $\text{Np(VI)}$  的反萃动力学方程分别为: $dc_a(\text{Np(VI)})/dt = k(V/S)c_{0.0}^{0.5}(\text{Np(VI)}) \cdot c_a^{-0.14}(\text{TBP})c_a^{-0.32}(\text{NO}_3^-)$ , 25 °C 时,  $k = 2.29 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{0.96} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $dc_a(\text{Np(VI)})/dt = k(V/S)c_{0.0}^{0.63}(\text{Np(VI)})c_a^{-0.27}(\text{TBP})c_a^{-0.34}(\text{NO}_3^-)$ , 25 °C 时,  $k = 6.24 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{0.98} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可见,DMHAN-MMH 存在下,Np 可被快速反萃入水相。基于以上的动力学参数以及工艺过程参数,可计算出 1B 槽中 95% 的 Np 进入水相。

**关键词:**镎;二甲基羟胺;单甲基胍;动力学;还原反萃

中图分类号:O615.3

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2010)02-0129-09

## Distribution Behavior of Neptunium in 1B Contactor in APOR Process

LI Xiao-gai, YE Guo-an, HE Hui\*, TANG Hong-bin, LI Bin, LI Hui-rong

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

**Abstract:** In order to explain the distribution of neptunium in 1B contactor, the kinetics of reaction between  $\text{Np(VI)}$  and dimethylhydroxylamine (DMHAN) as well as  $\text{Np(V)}$  and DMHAN,  $\text{Np(V)}$  and methylhydrazine (MMH) was studied. The reaction rate is much faster between  $\text{Np(VI)}$  and DMHAN/MMH than that between  $\text{Np(V)}$  and DMHAN/MMH. The rate equation of the reaction between  $\text{Np(VI)}$  and DMHAN is obtained as  $-dc(\text{Np(VI)})/dt = kc(\text{Np(VI)})c(\text{DMHAN})/c^{0.6}(\text{H}^+)$ , and the apparent  $k$  is  $289.8 (\text{mol/L})^{-0.4} \cdot \text{min}^{-1}$  at 25 °C. The rate equation of the reaction between  $\text{Np(V)}$  and DMHAN is  $-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c(\text{DMHAN})c(\text{H}^+)$ , and  $k$  is

收稿日期:2009-05-05;修回日期:2009-10-22

作者简介:李小该(1982—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业

\* 通信作者:何 辉,研究员,博士,从事放射化学化工研究,E-mail: hehui@ciae.ac.cn

$0.0236 \text{ (mol/L)}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The rate equation of the reaction between  $\text{Np(V)}$  and MMH is  $-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+)$ , and  $k$  is  $0.0022 \text{ (mol/L)}^{-1.36} \cdot \text{min}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . When the process is controlled by diffusion, the stripping rate equation for Np from 30% TBP/OK by DMHAN is obtained as  $-dc(\text{Np(V)})/dt = k(V/S)c_{o,0}^{0.5}(\text{Np(V)})c_o^{-0.14}(\text{TBP})c_a^{-0.32}(\text{NO}_3^-)$ ,  $k$  is  $2.29 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}^{0.96} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , and  $-dc(\text{Np(V)})/dt = k(V/S)c_{o,0}^{0.63}(\text{Np(V)}) \cdot c_o^{-0.27}(\text{TBP})c_a^{-0.34}(\text{NO}_3^-)$ ,  $k$  is  $6.24 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}^{0.98} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Based on these kinetic parameters, the stripping efficiency of Np in 1B contactor is calculated as 95%.

**Key words:** neptunium; dimethylhydroxylamine; methylhydrazine; kinetics; reduction reextraction

Purex 流程是目前乏燃料后处理厂广泛采用的工艺。在 Purex 流程的 U/Pu 分离工艺中,采用 Fe(II)或 U(IV)作还原剂将有机相中的 Pu(IV)还原为不易被萃取的 Pu(III)进入水相,从而实现 U、Pu 分离。Fe(II)、U(IV)作还原剂具有反应速度快、分离效果好的优点。但它们均为强还原剂,应用于流程中会使 Np(VI)还原到 Np(IV),Np(IV)在水相和有机相中均有一定的分配,造成流程中铈的走向分散<sup>[1]</sup>,不易控制。近年来,后处理研究采用有机无盐试剂作还原剂,以减少废物量,简化流程,并加强对铈的走向控制。中国原子能科学研究院设计的 APOR (advanced Purex process based on organic reductants) 流程中研究用二甲基羟胺(DMHAN)和单甲基胍(MMH)作 U/Pu 分离工艺的还原剂,同时还原 Np、Pu<sup>[2]</sup>,台架实验证实能取得较好的铈钚分离效果,且进入 1AP 中的 Np 在铈钚分离阶段(1B 槽)主要进入钚产品液(1BP)中。但一直以来,对于为何能在 APOR 流程中将绝大部分的铈赶到 1BP 中却缺乏系统研究,相关动力学和热力学的数据支持不多。若可从化学反应动力学和反萃动力学角度来阐释 APOR 流程 1B 槽中铈进入 1BP 的原因,将为 DMHAN-MMH 在后处理厂的应用提供理论支持。

目前,对 DMHAN、MMH 还原 Np(VI)、Np(V)的动力学研究较少,仅张先业等<sup>[3]</sup>报道了 MMH 还原 Np(VI)的反应动力学  $(-dc(\text{Np(VI)})/dt = kc(\text{Np(VI)})c(\text{MMH})/c(\text{HNO}_3))$ ,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时,还原反应的表观速率常数  $k = 65.5 \text{ min}^{-1}$ ,反应的活化能为

$(59.62 \pm 1.12) \text{ kJ/mol}$ 。对于 Np(VI)在 TBP/OK/HNO<sub>3</sub>体系中的反萃行为,目前研究较少<sup>[4-5]</sup>。现有的理论依据不足以解释 APOR 流程 1B 槽中 Np 进入 1BP 的原因。基于此,本工作拟开展 DMHAN 还原 Np(VI),DMHAN、MMH 还原 Np(V)的反应动力学实验,根据反应动力学参数计算 1B 槽中均相体系下铈的价态分布;在 Np 的反萃行为方面,开展 DMHAN、MMH 对 Np(VI)的反萃动力学研究,根据反萃动力学参数确定两相体系中 Np 的反萃行为。根据铈的价态分布和有机相中铈的反萃行为,估算 APOR 流程 1B 槽中铈的走向分布情况。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>,实验室备用;Np(VI)溶液采用电解氧化 Np(IV,V)的 HNO<sub>3</sub>溶液制得;Np(V)溶液采用已制备好的 Np(VI)溶液加还原剂 DMHAN 或 MMH 还原所得;DMHAN、MMH 系实验室合成,各种浓度的溶液在实验前配制;UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub> 等均为分析纯;硝酸、碳酸钠、氢氧化钠、二氧六环、萘、TBP,北京化学试剂公司生产,分析纯;PPO、POPOP,英国进口分装,分析纯。

SPECORD S600 UV-vis-nir 分光光度计;CS501 型超级恒温水浴槽;恒界面萃取实验装置,自制;超级恒温仪,上海实验仪器厂;LS6000 闪烁谱仪,美国 Beckman 公司生产。

### 1.2 实验方法

反应动力学实验采用分光光度法,跟踪

$\text{Np(V)}$  在 980.3 nm 处吸光值的变化。对  $\text{Np(V)}$  的还原实验,  $\text{Np(V)}$  的吸光度是逐渐增大的; 对  $\text{Np(V)}$  的还原实验,  $\text{Np(V)}$  的吸光度是逐渐减少的。

对于反萃动力学实验, 采用恒界面池法。先将恒界面装置的液池与超级恒温槽连接, 并预热到指定温度。然后往液池中加入预热到相应温度的水相, 再缓慢加入预热到同样温度、等体积的有机相料液。需注意, 有机相应从上搅拌浆处缓慢加入, 料液从上搅拌浆经搅拌轴流到界面挡板上, 再缓慢流入液池中, 避免引起界面扰动。加料完毕后立即启动搅拌器, 并开始计时。实验中, 水相用 50  $\mu\text{L}$  注射器取样分析, 液闪法测定  $\text{Np}$  浓度。

### 1.3 数据处理方法

化学反应动力学的数据处理采用高斯拟合法。在 DMHAN 还原  $\text{Np(V)}$  的反应动力学中, 假定反应体系对  $\text{Np(V)}$  为一级反应, 可推导出反应过程中  $\text{Np(V)}$  吸光度  $A$  与反应时间  $t$  的关系为:

$$A = A_{\infty}(1 - e^{-k't}) \quad (1)$$

式中:  $A$  和  $A_{\infty}$  分别为  $\text{Np(V)}$  在任意反应时刻和反应达到平衡后于 980.3 nm 处的吸光度。

式(1)表明: 如果反应体系对  $\text{Np(V)}$  为一级反应的假定成立, 以反应过程中  $A$  对  $t$  拟合作图, 所得曲线应与高斯一级生成函数  $y = a(1 - e^{-bt})$  能很好地拟合。拟合曲线的  $a$  值即为  $A_{\infty}$ ,  $b$  值即为反应表观速率常数  $k'$ 。

DMHAN、MMH 还原  $\text{Np(V)}$  的反应动力学在数据处理上同样采用高斯拟合法。假设反应体系对  $\text{Np(V)}$  为一级反应, 以反应中  $\text{Np(V)}$  的  $A$  对  $t$  描点作图, 如果假设成立, 则

所得曲线应能很好地与函数  $y = y_0 + Ae^{-kt}$  拟合, 拟合曲线的  $k$  值即为  $k'$  值。

在  $\text{Np(V)}$  反萃动力学实验中, 金属离子的反萃过程可表示为:



则  $M$  的反萃速率(以  $r$  表示, 下同)方程可表示为:

$$r = dc_a(M)/dt |_{t=0} = -dc_o(M)/dt |_{t=0} = k'_b c_t - k'_a a_t \quad (2)$$

式中:  $k'_b$ 、 $k'_a$  分别为反萃、萃取的表观速率常数;  $c_t$ 、 $a_t$  分别为  $t$  时刻有机相和水相中金属离子  $M$  的浓度。

由于实验在远离平衡的条件下进行, 初始时刻的反萃取速率远大于正相萃取速率, 此时的反萃反应速率可不考虑正相传质的影响, 忽略  $k'_a a_t$ , 则  $M$  的初始反萃速率( $r_0$ )可表示为:

$$r_0 = dc_a(M)/dt |_{t=0} = k'_b c_t$$

$M$  的初始反萃速率也可用物相中相关组分的浓度来表示:

$$r_0 = f'(0) = k(V/S)c_{o,0}^m c^n(N) \quad (3)$$

式中:  $m$ 、 $n$  为相应的反应级数;  $k$  为表观速率常数;  $c(N)$  表示其他组分的浓度。可按孤立变量法求得  $m$ 、 $n$ , 根据初始时刻  $c_{o,0}(M)$ 、 $c(N)$  进而可求出  $k$ , 确立速率方程。

图 1 为一次反萃到平衡的探索性实验, 经线性拟合发现, 前 8 min 内水相铈浓度与时间线性关系良好( $R^2 = 0.99$ ), 因此, 取前 8 min 的水相铈浓度对时间作图, 由最小二乘法拟合出直线的斜率, 由斜率可得到该反应条件下的初始反萃速率。MMH 对  $\text{Np(V)}$  的反萃动力学实验也采用同样的数据处理方法。

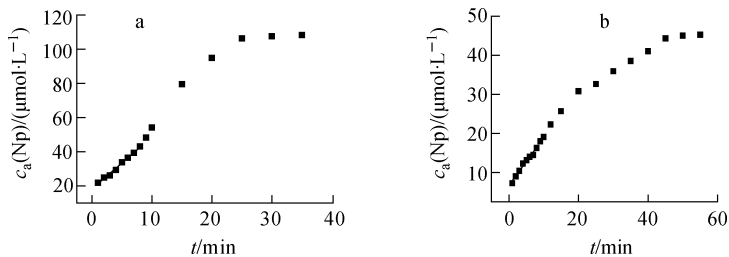


图 1 水相中  $\text{Np}$  浓度与时间的关系

Fig. 1  $\text{Np}$  concentration in liquid phase vs. reaction time

a— $c_a(\text{DMHAN}) = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $c_{o,0}(\text{Np(V)}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ;

b— $c_a(\text{MMH}) = 0.14 \text{ mol/L}$ ,  $c_{o,0}(\text{Np(V)}) = 7.74 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 DMHAN 还原 $\text{Np(VI)}$ , DMHAN、MMH 还原 $\text{Np(V)}$ 的反应动力学

1) 反应体系对  $\text{Np(VI)}$ 、 $\text{Np(V)}$  为一级反应的验证

以反应过程中  $\text{Np(V)}$  的  $A$  对  $t$  作图, 结果示于图 2。

DMHAN 还原  $\text{Np(VI)}$  的实验中  $A$  和  $t$  关系较好符合高斯一级生成函数  $y = a(1 - e^{-kt})$  (图 2a), 证明对  $\text{Np(VI)}$  为一级反应的假定是合理的; DMHAN、MMH 还原  $\text{Np(V)}$  的实验中,  $A-t$  关系能很好地与函数  $y = y_0 + Ae^{-kt}$  拟合(图 2b、c), 证明反应体系对  $\text{Np(V)}$  为一级反应的假定是合理的。

2) 反应体系对 DMHAN/MMH 和  $\text{H}^+$  的反应级数

对  $k' = kc^m(\text{DMHAN})c^n(\text{H}^+)$  两边取对数

后得:

$$\ln k' = \ln k + m \ln c(\text{DMHAN}) + n \ln c(\text{H}^+) \quad (4)$$

以  $\ln k'$  对  $\ln c(\text{DMHAN})$  作图, 所得直线的斜率即为  $c(\text{DMHAN})$  的反应级数。实验中维持其它条件不变, 单独改变  $c(\text{DMHAN})/c(\text{MMH})$  或  $c(\text{H}^+)$ , 即可分别求得得其反应级数, 结果示于图 3、4。

研究得到 DMHAN- $\text{Np(VI)}$  反应体系中 DMHAN 的反应级数为 1.0; DMHAN- $\text{Np(V)}$  反应体系中 DMHAN 的反应级数为 1.0; MMH- $\text{Np(V)}$  反应体系中 MMH 的反应级数为 0.36。

研究得到 DMHAN- $\text{Np(VI)}$  反应体系中  $\text{H}^+$  的反应级数为 -0.6; DMHAN- $\text{Np(V)}$  反应体系中  $\text{H}^+$  的反应级数为 1.0; MMH- $\text{Np(V)}$  反应体系中  $\text{H}^+$  的反应级数为 1.0。

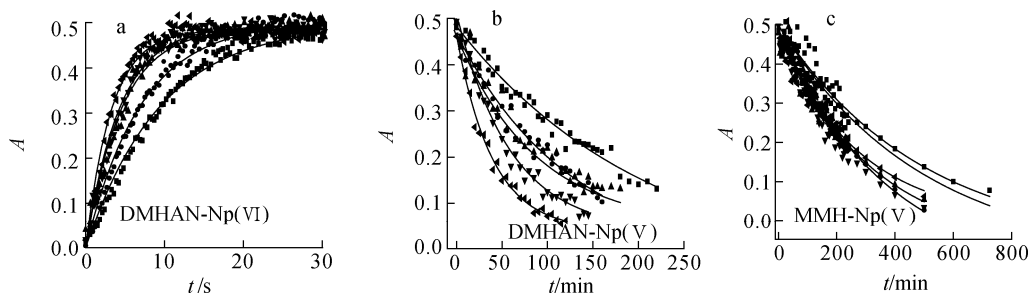


图 2 在 980.3 nm 处  $A$  与  $t$  的关系

Fig. 2  $A$  at 980.3 nm vs.  $t$

$c(\text{HNO}_3)$ , mol/L: a—1.04, b, c—0.98;  $t$ : a—25 °C, b, c—35 °C

$c(\text{Np(V)})$ , mmol/L: a—0.911; b, c—1.33

$c(\text{DMHAN})$ , mol/L: a: ■—0.021 6, ●—0.032 4, ▲—0.043 2, ▼—0.054 1, ◀—0.064 9;

b: ■—0.096, ●—0.192, ▲—0.288, ▼—0.384, ◀—0.480

$c(\text{MMH})$ , mol/L: c: ■—0.1, ●—0.2, ▲—0.3, ▼—0.4, ◀—0.5

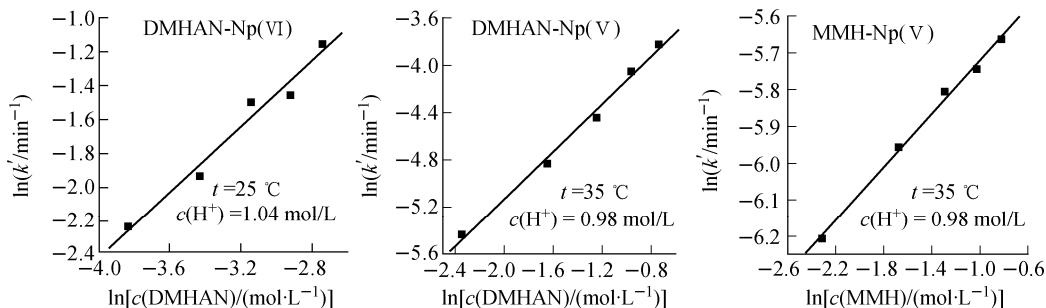


图 3  $\ln k' - \ln c(\text{DMHAN})$  和  $\ln k' - \ln c(\text{MMH})$  关系曲线

Fig. 3 Relationship curves of  $\ln k' - \ln c(\text{DMHAN})$  and  $\ln k' - \ln c(\text{MMH})$

3) 温度的影响

实验中维持其他条件不变, 改变溶液的反应温度, 研究温度对反应的影响。结果(图 5)表明: 随着温度的升高, 反应速率加快。根据 Arrhenius 方程, 即可求得反应的活化能。

研究得到 DMHAN-Np(VI)、DMHAN-

Np(V) 和 MMH-Np(V) 反应体系的活化能  $E_a$  分别为 53.3、48.94 和 60.43 kJ/mol。

4) 反应动力学参数

根据研究结果, 得到各反应的动力学方程及相关参数列于表 1。

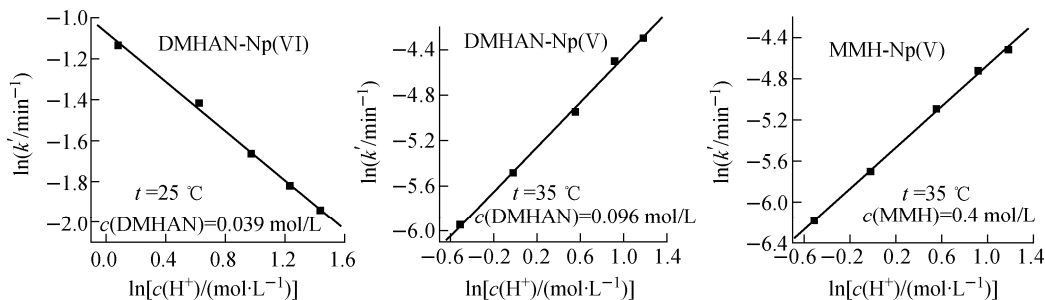


图 4  $\ln k' - \ln c(H^+)$  关系曲线

Fig. 4 Relationship curves of  $\ln k' - \ln c(H^+)$

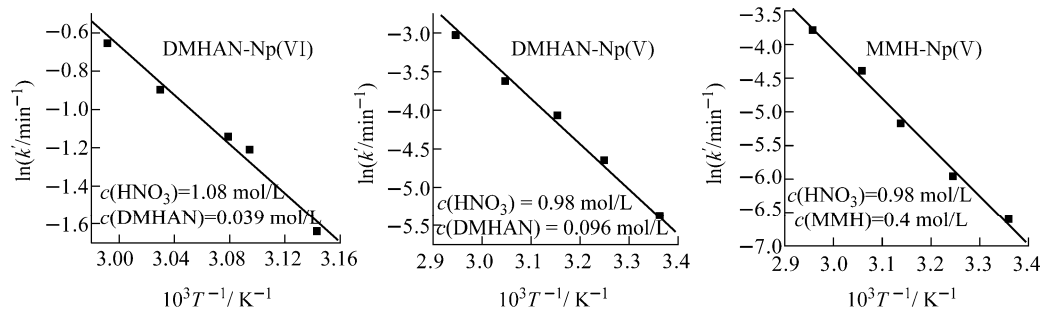


图 5 温度对反应的影响

Fig. 5 Influence of temperature on reaction

表 1 反应动力学参数

Table 1 Parameters for reaction

反应体系	动力学方程	$k/\text{min}^{-1}$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$t/^\circ\text{C}$
DMHAN-Np(VI)	$-dc(\text{Np(VI)})/dt = kc(\text{Np(VI)})c(\text{DMHAN})/c^{0.6}(H^+)$	289.8	53.3	25
DMHAN-Np(V)	$-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c(\text{DMHAN})c(H^+)$	0.044 4	48.94	35
MMH-Np(V)	$-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)})c(\text{MMH})c^{0.36}(H^+)$	0.004 79	60.43	35

2.2 DMHAN、MMH 对有机相中 Np(VI) 的还原反萃动力学

1) 反萃速率控制模式的判别

判断萃取过程模式一般有 3 种方法: 搅拌转速判别法、界面面积判别法和温度判别法。

(1) 搅拌转速对反萃速率的影响

在 20 °C 恒温下, 实验考察了两相搅拌速率对反萃速率的影响, 结果示于图 6。可看出, 随

着搅拌速度的增大, 初始反萃速率升高, 在维持界面未波动的搅速范围内, 初始反萃速率与搅拌速度呈线性关系, 在已考察的转速范围内未出现坪区。

(2) 比表面积对反萃速率的影响

在 20 °C 下, 实验得出铈的初始反萃速率随两相接触比表面积(S/V)的增加而线性增大(图 7)。

## (3) 温度对反萃速率的影响

温度对化学反应控制过程下的反萃速率影响很敏感,对扩散控制过程的萃取速率虽有影响,但不明显。通常认为,化学反应控制模式下的活化能大于 42 kJ/mol;扩散控制模式下的活化能一般不大于 21 kJ/mol;介于两者之间通常为混合控制类型。实验结果表明,在 10~30 °C 范围内,随着温度的升高,铈的初始反萃速率增加(图 8)。根据 Arrhenius 方程,求得 DMHAN 对 Np(VI)反萃过程的表观活化能为

20.8 kJ/mol;MMH 对 Np(VI)反萃过程的表观活化能为 19.83 kJ/mol。

根据两相搅拌速率实验,界面面积实验的结果为:Np(VI)的初始反萃速率随搅拌速度的增加而线性增大;初始反萃速率随两相比界面面积增大而增加。这就证明萃取过程属于扩散控制类型,或是混合类型<sup>[4]</sup>,而温度实验进一步证实了反萃过程的表观活化能较小(20.8、19.83 kJ/mol),在扩散控制模式的范围内。因此,可判断出该反萃过程受扩散控制。

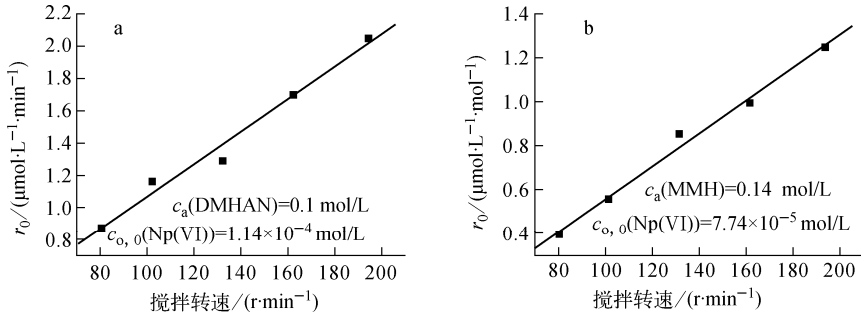


图 6 不同搅拌速度对 Np(VI)反萃速率的影响

Fig. 6 Effect of stirring speed on stripping rate

$c_a(\text{HNO}_3)=0.5 \text{ mol/L}; t=20 \text{ }^\circ\text{C}; S=9.80 \text{ cm}^2$

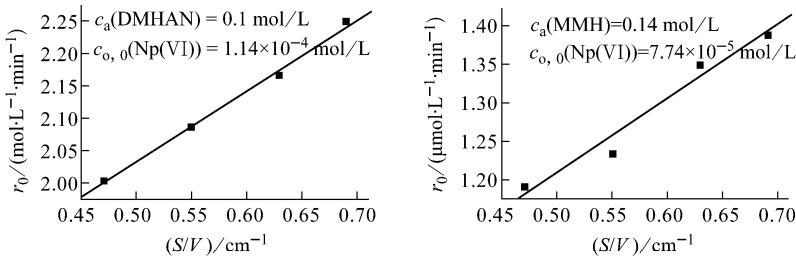
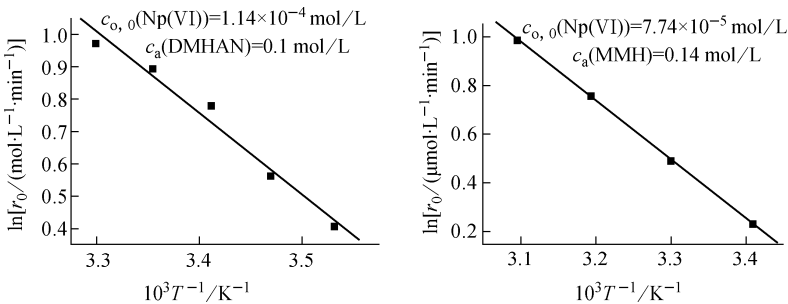


图 7 两相比界面面积对反萃速率的影响

Fig. 7 Effect of specific phase interfacial area on stripping rate

$c_a(\text{HNO}_3)=0.5 \text{ mol/L}; t=20 \text{ }^\circ\text{C}; 192 \text{ r/min}$

图 8  $\ln r_0$  与  $1/T$  的关系Fig. 8 Relationship between  $\ln r_0$  and  $1/T$ 

$c_a(\text{HNO}_3)=0.5 \text{ mol/L}; S=9.80 \text{ cm}^2; 192 \text{ r/min}$

2) 反萃速率方程的建立

(1) 有机相中初始铀浓度的影响

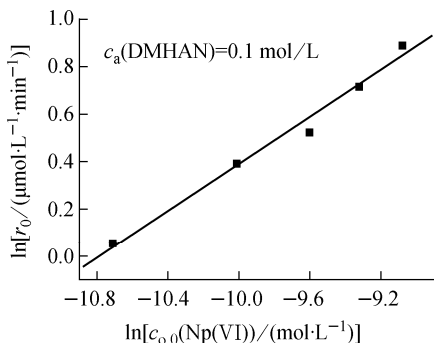
铀的初始反萃速率可表示为:

$$r_0 = k(V/S)c_{o,0}^m(Np(VI))c_o^n(N)$$

令  $k' = k(V/S)$ , 则  $r_0 = k'c_{o,0}^m(Np(VI))c_o^n(N)$ 。

其中:  $m, n$  为相应的反应级数;  $k$  为表观速率常数;  $c(N)$  表示其他组分的浓度。

对上式两边取对数, 得:



$$\ln r_0 = \ln k' + m \ln c_{o,0}(Np(VI)) + n \ln c_o(N) \tag{5}$$

以  $\ln r_0$  对  $\ln c_{o,0}(Np(VI))$  和  $\ln c_o(N)$  作图, 即可求出反应级数  $m, n$ 。

实验研究了有机相初始  $Np$  浓度对反萃速率的影响, 以  $\ln r_0$  对  $\ln c_{o,0}(Np(VI))$  作图, 所得直线的斜率为  $c_{o,0}(Np(VI))$  的级数 (图 9)。

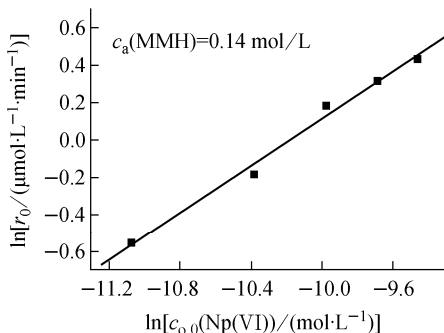


图 9  $\ln r_0$  与  $\ln c_{o,0}(Np(VI))$  的关系

Fig. 9 Relationship between  $\ln r_0$  and  $\ln c_{o,0}(Np(VI))$

$c_a(HNO_3) = 0.5 \text{ mol/L}; c_o(TBP) = 1.06 \text{ mol/L}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; S = 9.80 \text{ cm}^2; 192 \text{ r/min}$

结果表明: DMHAN 和 MMH 对  $Np(VI)$  的还原反萃过程中,  $c_{o,0}(Np(VI))$  的反应级数分别为 0.5 和 0.63。

(2) 水相中 DMHAN/MMH 浓度的影响

由于 DMHAN/MMH 能在界面上与  $Np(VI)$  发生氧化还原反应, 将  $Np(VI)$  还原为  $Np(V)$ , 促使  $Np$  的反萃加快, 因此, 需考虑水相 DMHAN/MMH 浓度对反萃速率的影响。固定其它条件不变, 改变水相 DMHAN/MMH 浓度, 考察 DMHAN/MMH 浓度对铀初始反萃速率的影响, 结果列于表 2。

从表 2 可看出, 在所考察的浓度范围内, DMHAN/MMH 浓度变化对  $Np$  的初始反萃速率几乎无影响。这可能是由于 DMHAN/

MMH 还原  $Np(VI)$  的速率很快的缘故。

(3) 有机相 TBP 浓度的影响

实验研究了有机相 TBP 浓度对反萃速率的影响 (图 10)。随 TBP 浓度增大,  $Np$  的初始反萃速率减小。DMHAN 和 MMH 对  $Np(VI)$  的还原反萃过程中,  $c_o(TBP)$  的反应级数分别为 -0.14 和 -0.27。

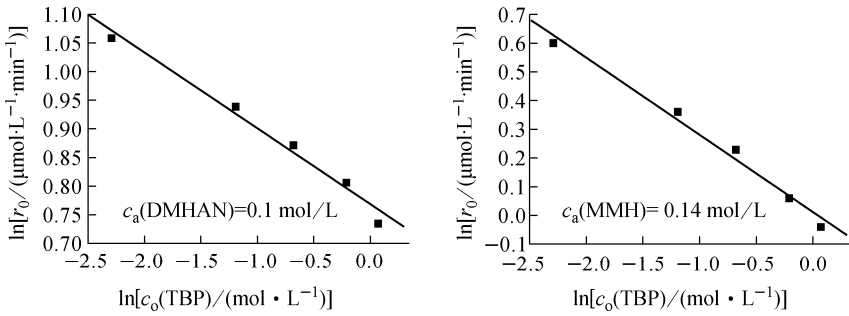
(4) 水相硝酸根浓度的影响

由于 Purex 流程在  $HNO_3$  介质中进行的, 反萃过程中  $HNO_3$  对  $Np$  的影响表现为盐析或竞争 TBP 效应, 因此, 必须考虑  $HNO_3$  浓度对反萃行为的影响。DMHAN 和 MMH 分别对  $Np(VI)$  的还原反萃过程中,  $c_a(NO_3^-)$  的反应级数分别为 -0.32 和 -0.34 (图 11)。

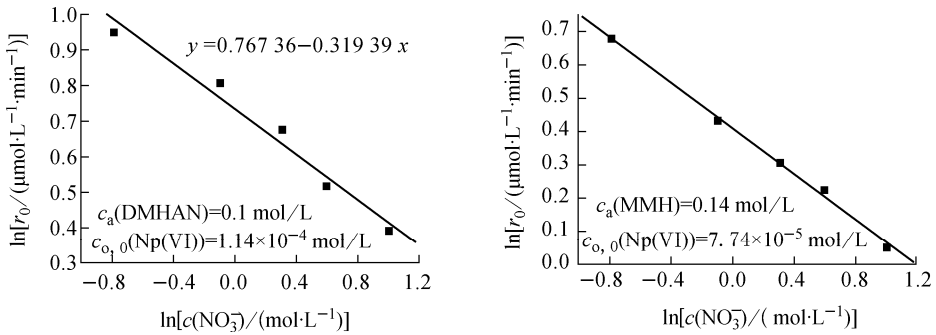
表 2 DMHAN/MMH 浓度对反萃速率的影响

Table 2 Effect of DMHAN/MMH concentration on stripping rate

$c(\text{DMHAN})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$r_0/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{MMH})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$r_0/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
0.03	1.98	0.042	1.29
0.07	1.96	0.10	1.34
0.10	2.04	0.14	1.27
0.15	2.01	0.21	1.32

图 10  $\ln r_0$  与  $\ln c_0(\text{TBP})$  的关系Fig. 10 Relationship between  $\ln r_0$  and  $\ln c_0(\text{TBP})$ 

$c_a(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $S = 9.80 \text{ cm}^2$ ;  $192 \text{ r/min}$

图 11  $\ln r_0$  与  $\ln c(\text{NO}_3^-)$  的关系Fig. 11 Relationship between  $\ln r_0$  and  $\ln c(\text{NO}_3^-)$ 

$c_0(\text{TBP}) = 1.06 \text{ mol/L}$ ;  $S = 9.80 \text{ cm}^2$ ;  $192 \text{ r/min}$

### 3) 反萃动力学参数

在搅速较低(192 r/min)情况下,DMHAN、MMH对TBP/OK/HNO<sub>3</sub>体系中Np(VI)的反萃过程为扩散控制模式。在该模式下,对DMHAN,其反萃动力学参数为:

$$r_0 = k(V/S)c_0^{0.5}(\text{Np(VI)}) \cdot c_0^{-0.14}(\text{TBP})c_a^{-0.32}(\text{NO}_3^-)$$

其中:  $k = 1.98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $E_a = 20.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

对MMH,其反萃动力学参数为:

$$r_0 = k(V/S)c_0^{0.63}(\text{Np(VI)}) \cdot c_0^{-0.27}(\text{TBP})c_a^{-0.34}(\text{NO}_3^-)$$

其中:  $k = 5.43 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $E_a = 19.83 \text{ kJ/mol}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 3 结论

根据本工作所获得的动力学参数,经计算即可求得1B槽中Np的价态分布及其最终反萃率。从而可确定1B槽中Np的走向。

APOR流程中1B槽的工艺条件如下:有机相中Np(VI)浓度约为  $1.27 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,DMHAN浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ ,MMH浓度为  $0.15 \text{ mol/L}$ ,硝酸浓度为  $1 \text{ mol/L}$ ,料液停留时间约为  $30 \text{ min}$ ,运行温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验中有些并非为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,需根据Arrhenius方程计算出在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的动力学参数。

$25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,DMHAN、MMH还原Np(VI)、Np(V)的动力学参数分别为:

$$-dc(\text{Np(VI)})/dt = kc(\text{Np(VI)}) \cdot c(\text{DMHAN})/c^{0.6}(\text{H}^+),$$

$$k = 289.8 (\text{mol/L})^{-0.4} \cdot \text{min}^{-1};$$

$$-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)}) \cdot c(\text{DMHAN})c(\text{H}^+),$$

$$k = 0.0236 (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{min}^{-1};$$

$$-dc(\text{Np(VI)})/dt = kc(\text{Np(VI)}) \cdot c(\text{MMH})/c(\text{H}^+), k = 66.5 \text{ min}^{-1};$$

$$-dc(\text{Np(V)})/dt = kc(\text{Np(V)}) \cdot c^{0.36}(\text{MMH})c(\text{H}^+),$$



$$k = 0.0022 \text{ (mol/L)}^{-1.36} \cdot \text{min}^{-1}.$$

根据动力学参数可计算出:在 30 min 的停留时间内,料液中  $\text{Np(VI)}$  首先全部被 DMHAN、MMH 还原为  $\text{Np(V)}$ 。这其中又有约 7.08% 的  $\text{Np(V)}$  被 DMHAN 进一步还原至  $\text{Np(IV)}$ , 3.33% 的  $\text{Np(V)}$  被 MMH 还原至  $\text{Np(IV)}$ 。这样,可计算得到体系中  $\text{Np(V)}$  量约为 89.6%,  $\text{Np(IV)}$  量为 10.4%,  $\text{Np(VI)}$  量约为 0。

20 °C 下, DMHAN、MMH 对有机相中  $\text{Np(VI)}$  的还原反萃动力学参数为如下。

对 DMHAN, 有:

$$r_0 = kc_{0,0}^{0.5} (\text{Np(VI)}) c_0^{-0.14} (\text{TBP}) c_a^{-0.32} (\text{NO}_3^-)$$

$$k = 1.98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

对 MMH, 有:

$$r_0 = kc_{0,0}^{0.63} (\text{Np(VI)}) c_0^{-0.27} (\text{TBP}) c_a^{-0.34} (\text{NO}_3^-)$$

$$k = 5.43 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1B 槽混合室的搅拌速度通常为 1 700 r/min。根据所获得的动力学参数可估算,此条件下,  $\text{Np(VI)}$  约经几 min 便能被 DMHAN-MMH 反萃入水相。从而可肯定, 30 min 的停留时间足够使有机相中的  $\text{Np(VI)}$  达到反萃平衡。

根据前面的计算结果可知,  $\text{Np(V)}$  在有机相中分配系数很小, 可认为全部进入水相;  $\text{Np(IV)}$  在 1B 工艺条件下, 于有机相和水相中的分配系数约为 1。故可根据料液中  $\text{Np}$  的价态分布, 大致推断出  $\text{Np}$  的最终反萃率为 95%,

余下 5% 的  $\text{Np}$  将继续留在有机相中。这一数据与单级还原反萃实验中  $\text{Np(VI)}$  达反萃平衡时的反萃率数值(95%)一致, 也与文献报道的先进后处理流程中  $\text{Np}$  进入水相的数据(>90%)相吻合。

#### 参考文献:

- [1] 何辉. N,N-二甲基羟胺在铈钍分离中的应用和计算机程序的开发[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2001.
- [2] 任凤仪, 周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社, 2003.
- [3] 张先业, 叶国安, 肖松涛, 等. 单甲基胍还原  $\text{Np(VI)}$ : I. 反应动力学研究[J]. 原子能科学技术, 1997, 31(3): 193-198.  
ZHANG Xianye, YE Guoan, XIAO Songtao, et al. Reduction of  $\text{Np(VI)}$  with monomethylhydrazine: I. Studies on reaction kinetics[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1997, 31(3): 193-198(in Chinese).
- [4] PUSHLENKOV M F, LYAKIN V V, TITOV S L. Kinetics of neptunium reductive reextraction in  $\text{TBP-CCl}_4\text{-H}_2\text{O-HNO}_3\text{-hydroxylamine}$  system [J]. Radiokhimiya, 1985, 27(4): 498-501.
- [5] MAY I, BIRKETT E J, DENNISS I S, et al. Mass transfer trials on  $\text{U(VI)}$  and  $\text{Np(IV)}$  in a single stage centrifugal contactor[C]// Atalante' 2000. [S. l.]: [s. n.], 2000: O1-05.