

国际溶剂萃取会议

论文选集

原子能出版社

第 一 部 分

应用三(十二)胺萃取回收和纯化铀

法国封特耐·欧·罗兹核研究中心

A. 切斯恩 G. 凯利 A. 巴瑟勒

考虑了用十二烷稀释的三(十二)胺的硝酸盐作铀的萃取剂。建议采用这个溶剂从经一次或多次 TBP 循环纯化的辐照铀溶液中最后回收铀。

提到了溶剂的一般性质。并着重研究了铀的反萃取。首先选择的反萃取溶液是硫酸和硝酸的混合物,最后得到纯化的四价铀的浓溶液。

给出了一些纯化铀的流程,证实这些流程的 Zr-Nb 和铀去污因子能达到 10^4 。

简要地讨论了萃取动力学和溶剂的辐射降解作用。

一 引 言

自 1959 年以来,在封特耐·欧·罗兹的研究机构研究了在辐照核燃料后处理的一些工序中应用三(十二)胺[又名三月桂胺]的可能性。在第二次国际和平利用原子能会议上宣读的威尔逊(Wilson)的文章^[1]和其他文献^[2~8],指出了叔胺对铀萃取的许多重要的性质。这类新的溶剂具有下列特点:

1. 在硝酸介质中萃取时,即使酸的当量浓度接近于 1,四价铀的分配系数仍然很高。

2. 该萃取的选择性很好。

3. 在高的 β - γ 剂量下,萃取性质保持不变。因此,可以认为,这类溶剂具有两个特殊的用途:(1)用于纯化铀的尾端处理,(2)用于第一萃取循环,这时料液含有足够高的 β - γ 放射性,若使用 TBP,则其稳定性可能受到损害。

到目前为止,我们考虑了第一种应用的可能性,在封特耐·欧·罗兹所进行的研究,目的在于用以惰性稀释剂(带侧链的十二烷)稀释的三(十二)胺来实行铀的最终纯化。对于受照射至 3000 兆瓦·天/吨的核燃料,可以在一次或多次 TBP 循环以后进行纯化。

目前,马尔库尔^[9]采用的过程包括 30% TBP 的一次循环和随后的三个相继步骤:

1. 用氢氧化钠沉淀氢氧化铀。
2. 一次用 20% TBP 的循环。
3. 一次阴离子交换循环。

就这最后三步的浓缩和纯化作用而言,在实验室规模上,使用三(十二)胺只要经过一次萃取和反萃取循环就达到了相近的效果。这清楚地显示了该溶剂的重要性。

二 物理性质

三(十二)胺系商业产品,其纯度随制备者的不同而异。

表 1 中列出了我们研究中所用的三(十二)胺*(TLA)的几种物理性质;表 2 中列出了用十二烷**稀释的三(十二)胺硝酸盐(TLA HNO₃)的性质。可以看出,对于硝酸盐来说,晶体出现的温度是相当高的。有机相中游离酸的存在有助于降低这一温度。到目前为止,我们对一帶有阳离子的溶剂所测得的物理常数仅相应于铀和钍。后者是一个四价阳离子,推测它的行为类似于铀(IV)。尤其是,每升含有 2 克铀的三(十二)胺硝酸盐的粘度同表 2 中所列出的将是很接近的。

在高的硝酸浓度下萃取或对于四价和六价锕系元素的硝酸盐

* 由 Rhone-Poulenc 供给。

** 由 Progil 供给。

络合物萃取时，在室温下可能出现第二有机相。这一现象决定于各种因素，如：温度，无机络合物或酸的浓度和性质，胺的浓度及稀释剂的性质和极性。表 3 示出了温度对于在第二有机相出现之前有机相所达到的 Pu(IV)和 U(VI)的最高浓度的影响，表 4 列出

表 1 三(十二)胺和带侧链的十二烷的物理常数

	三(十二)胺	十二烷
主要成分	$(C_{12}H_{25})_3N$	$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & & & CH_3 & & \\ & & & & & & \\ CH_3- & CH & -CH_2- & CH & -CH & -CH_2- & CH-CH_3 \\ & & & & & & \\ & & & CH_3 & & & CH_3 \end{array}$
分子量	522	平均 170
熔点	16.3°C	
闪点		63°C
沸点	224°C(0.1 毫米汞柱)	187~212°C
折光率	1.4590	1.43
密度	0.828	0.76

表 2 0.30 M 三(十二)胺硝酸盐的十二烷溶液的物理常数

	密 度	粘度(毫泊)	晶体出现的温度(°C)
三(十二)胺的硝酸盐	0.786	56	24
在萃取 0.1N HNO ₃ 以后	0.789	58	16
在萃取 0.15N HNO ₃ 以后	0.7905	56	11
在萃取 2 克/升钍以后	0.791	64	

表 3 温度对 Pu(IV)和 U(VI)的三(十二)胺络合物溶解度的影响

温 度 (°C)	[Pu] 有机相 (克/升)	[U] 有机相 (克/升)
20	2.2	12
30	2.4	14.8
40	2.6	17.7

溶剂: 0.156M TLAHNO₃ 的十二烷溶液;

水相: 平衡时为 2 N HNO₃。

了在第二有机相出现之前所能达到的最高钚浓度同溶剂中辛醇-2的函数关系。

表 4 辛醇-2 对 Pu(IV) 的三(十二)胺络合物溶解度的影响

辛 醇-2 的 体 积 百 分 数	[Pu] 有机相 (克/升)
0	2.2
1	5.3
2	6.7
3	7.7
5	9.5

溶剂: 0.156M TLAHNO₃ 的十二烷溶液;

水相: 平衡时为 2 NHNO₃;

温度: 20°C。

三 萃取性能

这一部分, 我们研究在钚纯化过程所遇到的两相中的一些因素的影响。曲线上所示的实验结果均在室温下所得。

1. 有机稀释剂的影响

在三(十二)胺的硝酸盐和十二烷的混合物中加入一极性溶剂, 有助于硝酸盐和金属络合物的溶解。

极性溶剂浓度的增加使钚的分配系数降低。已研究了两个极性溶剂: 辛醇-2 和 TBP, 前者可以应用在一个化学过程中以防止三(十二)胺的硝酸盐结晶和第二有机相的形成; 而后者可以存在于从 Purex 萃取循环出来的水相中。图 1 指出, 当有机相中存在 0.25M TBP 或 0.07M 辛醇-2 时, 钚在硝酸溶液和 0.32M 三(十二)胺的硝酸盐之间的分配系数大约降低 20%。就 TBP 而论, 它对钚萃取的影响不是很重要的。但是, 我们仍然希望用十二烷彻底

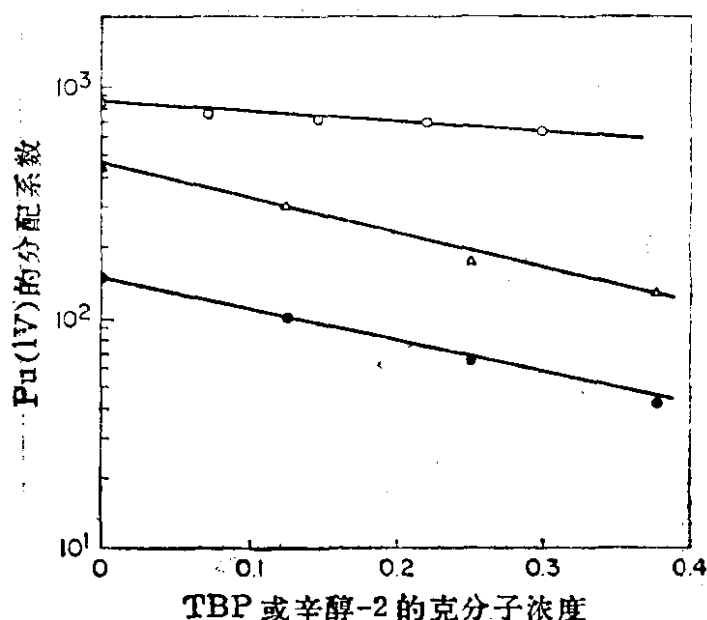


图1 钚(IV)的萃取与有机相中极性稀释剂浓度的关系

- 有机相: $0.32M$ TLAHNO₃ 在十二烷+TBP 中的溶液;
水相: 在平衡时为 $2N$ HNO₃。
- △——有机相: $0.32M$ TLAHNO₃ 在十二烷+辛醇-2 中的溶液;
水相: 在平衡时为 $1N$ HNO₃。
- 有机相: $0.32M$ TLAHNO₃ 在十二烷+辛醇-2 中的溶液;
水相: 在平衡时为 $0.5N$ HNO₃。

洗涤从 TBP 循环出来的水相。这样做是为了防止这溶剂在胺相中的积累, 因它会改变溶剂对于其他杂质的萃取行为。

2. 水相中的某些阴离子的影响

我们考虑到钚的某些络合阴离子的存在, 研究了硫酸根、草酸根和醋酸根的影响。

1. 硫酸根存在于从 Purex 流程中流出的钚反萃取溶液中[这溶液通常含有氨基磺酸亚铁或硫酸铀 (IV)]。另一方面, 从硫酸和硝酸的混合物中萃取四价钚的研究使我们选择此溶液作为从三(十二)胺中回收钚的反萃取溶液, 这将在后面叙述。图2表明, 钚(IV)的分配系数随着水相中硫酸根浓度的增加而连续减小。

2. 对草酸根离子的研究, 关系到草酸钚沉淀上面的液体再循环的可能性。草酸根离子同四价钚有着强烈的络合作用, 这些离

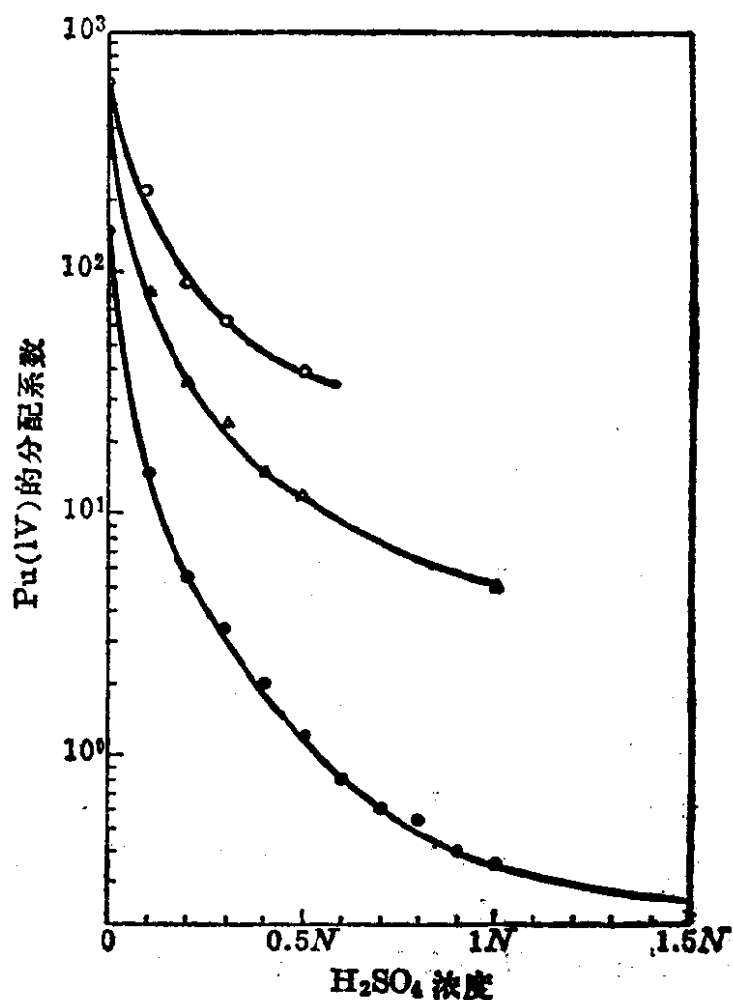


图 2 钚(IV)的萃取同平衡时水相中硫酸浓度的关系

有机相: 0.32M TLAHNO₃ 的十二烷溶液。

水 相: ○——平衡时为 1.5N HNO₃;

△——平衡时为 1N HNO₃;

●——平衡时为 0.5N HNO₃。

子的影响表示在图 3 中。

3. 醋酸溶液曾被考虑作为将钚从叔胺中反萃取到水相中去的一个反萃剂^[4]。图 4 示出了醋酸对钚的分配系数的影响。虽然,在此图中描绘的函数关系不能直接同图 2 和图 3 中的相比,但可以看出,萃取钚(IV)时干扰的增加次序是:



这也就是同醋酸根、硫酸根、草酸根的络合物的稳定性增加的次序。

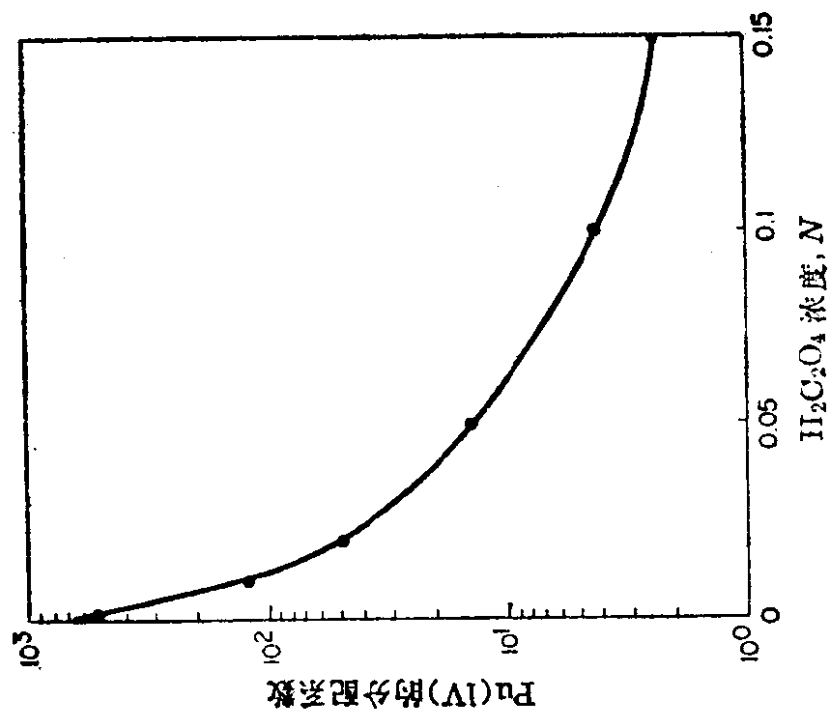


图3 钚(IV)的萃取同平衡时水相中草酸浓度的关系
 有机相: 0.32M TLAHNO₃的十二烷溶液;
 水相: 在平衡时为2N HNO₃。

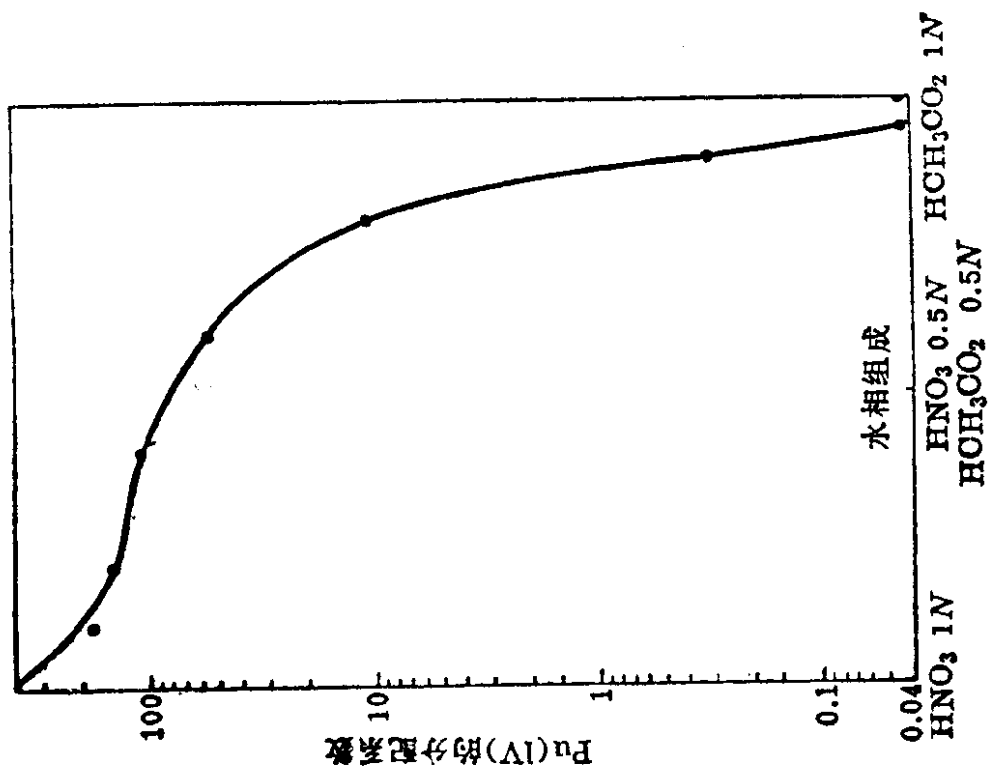


图4 钚(IV)的分配系数同硝酸-醋酸体系中水相组成的关系
 有机相: 0.32M 三(十二)胺的硝酸盐(或醋酸盐)在十二烷中的溶液;
 水相: 在平衡时保持表观 H^+ 当量浓度恒定的硝酸和醋酸的混合物。
 $NHNO_3 + NCH_3COOH = 1N$ 。

3. 负荷* 的影响

在图 5 中所描绘的实验结果表示对四价钚的萃取“等温线”。该实验中所用的溶剂是 $0.32M$ TLAHNO₃ 在十二烷+辛醇中的溶液, 水相在平衡时的硝酸浓度为 $4N$ 和 $1N$ 。

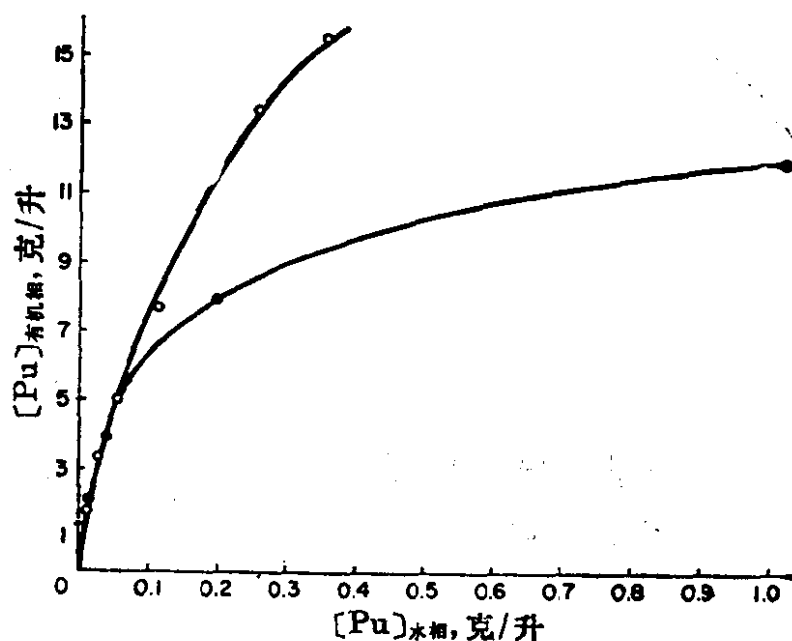


图 5 钚(IV)的萃取“等温线”

- 有机相: $0.32M$ TLAHNO₃ 在十二烷+10%(体积)辛醇中的溶液;
水相: 在平衡时为 $4N$ HNO₃。
- 有机相: $0.32M$ TLAHNO₃ 在十二烷+5%(体积)辛醇中的溶液;
水相: 平衡时为 $1N$ HNO₃。

在有机相中钚的含量直至约为2克/升, 负荷对萃取没有影响。这意味着, 在逆流萃取中, 溶剂中钚的最大浓度为2克/升, 在所有级中, Pu^{4+} 的分配系数可以假定为常数。

四 钚的反萃取

在反萃取步骤中, 我们考虑到, 将三(十二)胺的硝酸盐中的钚

* 此处“负荷”表示钚的浓度。——译者注

反萃取到水相, 必须采用一个没有阳离子杂质的水溶液。否则, 这些阳离子就会对下一步操作有干扰, 即对铈的草酸盐沉淀有干扰。因此, 我们选择硫酸作为反萃取溶液。它同四价铈形成稳定的可溶性络合物。为了审核这样的反萃取体系的有效性, 我们在图 6

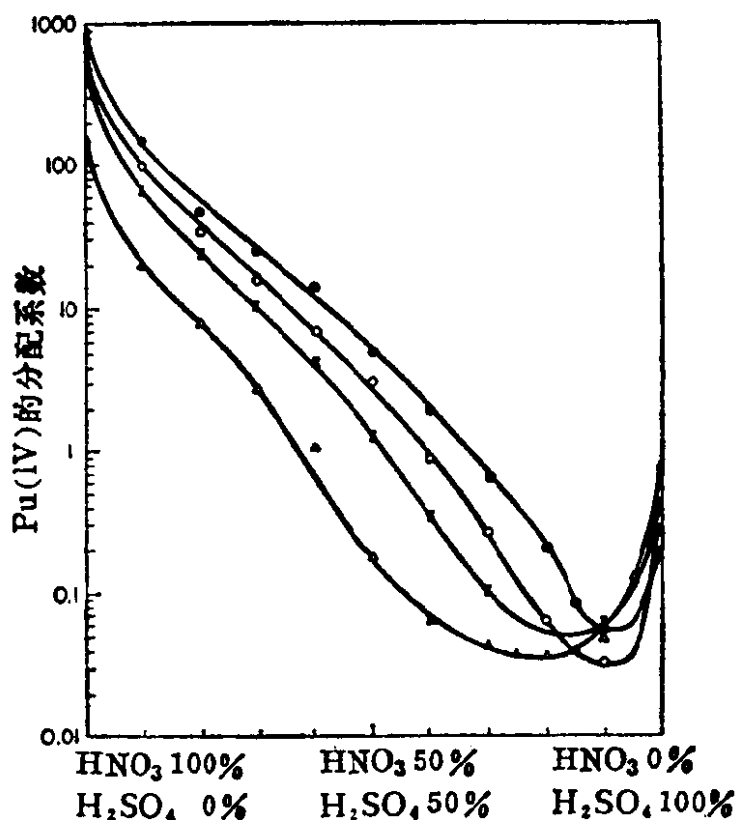


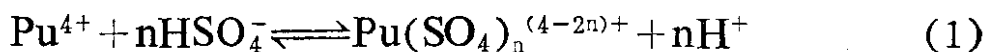
图 6 铈(IV)的分配系数同硝酸-硫酸体系中水相组成的关系

有机相: 0.32M 三(十二)胺的硝酸盐(或硫酸盐)在十二烷中的溶液;

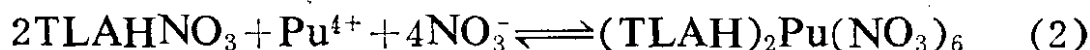
水 相: 在平衡时保持表观 H^+ 当量浓度恒定的硝酸和硫酸的混合物。表观当量浓度: $\bullet = 2$; $\circ = 1.5$; $\times = 1$; $\triangle = 0.5$ 。

中以铈的分配系数对水相组成作了图。这个水溶液平衡时的表观 H^+ 当量浓度保持恒定, 但是, 硝酸(和硫酸)的百分数是改变的。在每一个恒定的酸度下, 硫酸在 75~95% 范围内, 铈的分配系数达到了一个最小值。

这可以定性地解释如下。根据反应式(1), 最初, 在水相中硫酸数量的增加导致络合物 $Pu(SO_4)_n^{(4-2n)+}$ 的形成。

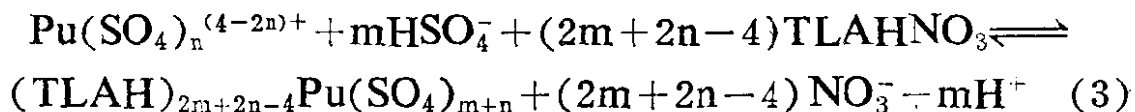


这个络合物的形成使反应式(2)的平衡从右边向左边移动。



于是,引起铈的分配系数下降。

当硝酸消失时,三(十二)胺的硝酸盐被三(十二)胺的硫酸铈络合物[反应式(3)]和胺的硫酸盐及酸式硫酸盐所代替。



值得注意的是,总酸度的增加,导致铈在纯硝酸中分配系数增加,而在纯硫酸中则降低。

这证实了已经发表的结果。但是,我们关于在纯硫酸中萃取铈的结果较国立橡树岭研究所(ORNL)的结果^[3]稍高,虽然两组实验很难在一起进行比较。

1. 反萃取溶液的选择

在逆流操作中,反萃取必须符合这样的要求:在整个萃取器中,铈的分配系数要尽可能地小。

图7表示了硫酸溶液中硝酸数量的增加对铈分配系数的影响。对于逆流萃取的每一级,分配系数取决于水相中的硫酸和硝酸浓度。通常在一定的级中,硝酸根离子来自于:

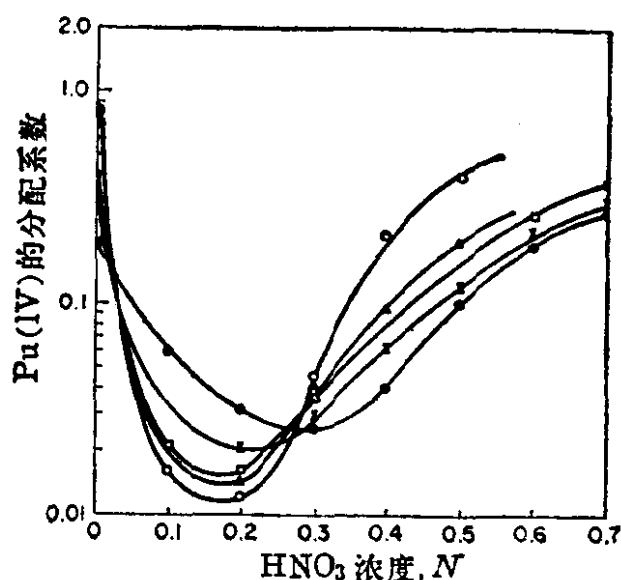


图7 从硫酸相中萃取铈(IV)同平衡时水相硝酸浓度的关系
在平衡时: ○ = 0.5N H₂SO₄; ▲ = 0.75N H₂SO₄; □ = 1N H₂SO₄;
✕ = 1.5N H₂SO₄; ● = 2N H₂SO₄。

1. 被反萃取的溶剂中的游离酸;
2. 同每一个铈离子相结合的四个 NO_3^- 离子;
3. 已经存在于反萃取溶液中的 NO_3^- 离子(实质上构成了反萃取溶液)。

沿着含铈溶剂的路线,逐级地进行检查,直到萃取器的出口,可以发现,在第一级中,游离酸和大部分铈脱离溶剂。以后,剩余的铈被反萃取到水相中去,在最后一级中,已没有硝酸根离子的交换了。为了定量回收铈,操作时必须使用硝酸和硫酸的混合物,硝酸的浓度很小,但不等于零。

应该注意,在输入溶剂的那一级中,硝酸根浓度最大。如果这一级以正常的方式运转($\text{铈的分配系数} \times \frac{\text{有机相流速}}{\text{水相流速}} < 1$),那末,所有其他的级也同样正常,反萃取也就可能实行了。

为了选择在反萃取溶液中所用的适宜的硫酸浓度,必须考虑到:

1. 体积比: 有机相/水相;
2. 铈的浓度和被反萃取的溶剂中的游离酸浓度。

有时,在有机液流中加入少量的三(十二)胺,可以降低水相中的硝酸根浓度。TLA 发生中和作用,并产生有机化合物 TLAHNO_3 。

五 几个纯化流程图

纯化铈的普通流程图见图 8。在此图中,虚线表示 TLA 碱的液流,它被用来洗涤水相(有机洗涤)或减小在第一反萃取级水相中的硝酸根离子浓度(有机中和)。

值得注意的是,从反萃取接触器中流出的无铈的溶剂可以直接再循环到萃取段中或者用碱洗涤以及随后的水洗涤和硝酸再酸化来纯化。

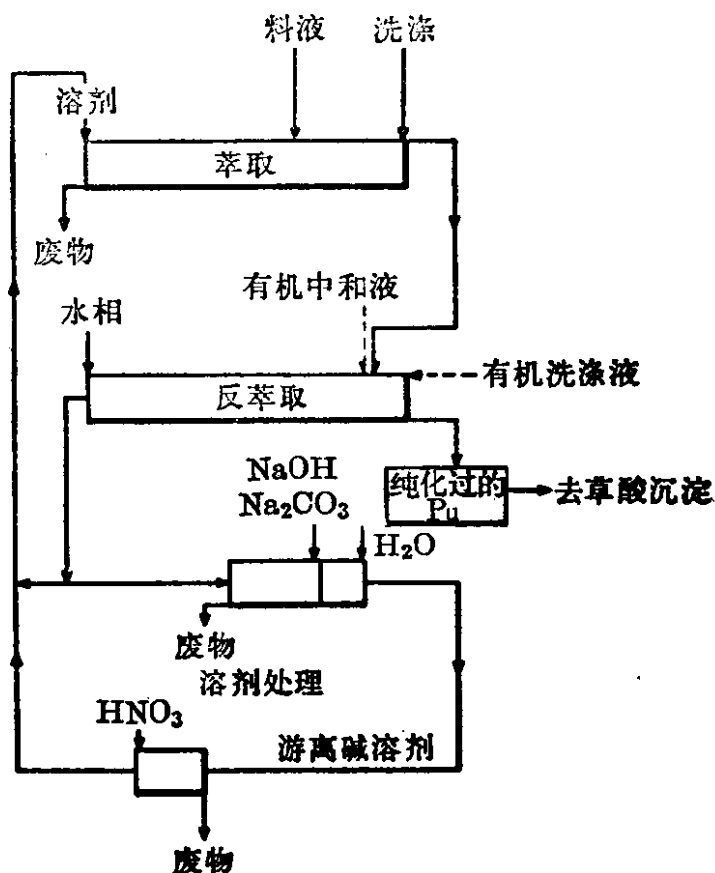


图 8 用三(十二)胺的一循环溶剂萃取纯化钚的流程图

表 5, 6 和 7 概括了工作条件和得到的一些结果。在这些研究中所用的水相料液是合成的或真实的溶液。萃取器是类似于雷格瑙特(Regnaut)等人^[10]在第二次日内瓦国际和平利用原子能会议上(1958 年)所描述的混合澄清槽。

从这些试验和未发表的资料, 可以引出下列结论:

1. 如果钚以四价状态存在, 那末, 通过很少几级, 它就达到了定量萃取。

2. 如果在萃取段中可以实现下列条件的话:

$$\text{钚的分配系数} \times \frac{\text{有机相流速}}{\text{水相流速}} > 1$$

且这个乘积接近于 1, 则对于铀和裂变产物的去污就很好。

3. 当第二种情况刚占优势时, 增加洗涤级数, 可以增加对铀的去污。铀在有机相中就没有保留。

4. 当用 0.5N 硝酸洗涤带有钚的有机液流时, 对于 Zr-Nb 和 Ru 的去污因子并无影响。

表 5 钚的纯化(操作条件和结果) 1号流程

	萃 取	反 萃 取
级 数		
萃 取	6	11
洗 涤	6	—
组 成		
料 液	水相 $\begin{cases} \text{U} & 0.75 \text{ 克/升} \\ \text{Pu} & 1.38 \text{ 克/升} \\ \text{HNO}_3 & 2.5 \text{ N} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 & 0.14 \text{ N} \end{cases}$	有机相 $\begin{cases} \text{Pu} & 2 \text{ 克/升} \\ \text{U} & 2.4 \text{ 毫克/升} \end{cases}$
萃取剂 (或反萃取剂)	有机相: 0.32 M TLAHNO_3 的十二烷溶液	水相: $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 0.05 N HNO_3
洗涤液	水相 0.5 M HNO_3	—
有机中和液	—	有机相: 0.32 M TLA 的十二 烷溶液
流 速		
水 相	10	1.66
有机相	7	10
洗涤液	4	—
中和液	—	1.46
结果 废物	含 0.1 毫克/升 Pu 的水溶液	含 2 毫克/升 Pu 的有机溶液
Pu 的浓缩因子	8.5	
回收率	99.9%	
U 的去污因子	400	

5. 在反萃取段中, 这三个裂变产物的分配系数是足够高的, 从而对钚作了一次补充的纯化。裂变产物随着无钚的溶剂离开了反萃取段。它们可以用碱性水溶液(氢氧化钠、碳酸钠等)反萃取, 其效果很高。

6. 在有机相中没有钚的保留, 但最后痕量钚的提取速率很低。

表 6 钚的纯化(操作条件和结果) 2 号流程

	萃	取	反	萃	取
级 数					
萃 取		8		7	
洗 涤		2		2	
组 成					
料 液	水相	[U 1.4 克/升 Pu 0.25 克/升 HNO ₃ 1.3 N Zr-Nb 0.03 居里/升	有机相	Pu 2.5 克/升	
萃取剂 (或反萃取剂)	有机相:	0.156M TLAHNO ₃ 的 十二烷溶液	水相	[2N H ₂ SO ₄ 0.07N HNO ₃	
洗涤液		辛醇-2 2%(体积)	有机相	[0.156M TLA 辛醇 2%	
有机中和液	水相:	0.5N HNO ₃			
流 速					
水 相		10		1	
有机相		1		10	
洗涤液		1		0.67	
中和液		—		—	
结果 废物		含 0.5 毫克/升 Pu 的水液溶		含 0.8 毫克/升 Pu 的有机溶液	
Zr-Nb 总去污因子		10 ³		2 × 10 ⁴	
U 的去污因子				600	
Pu 的浓缩因子				100	
Pu 的产率				99.8	

表 7 钚的纯化(操作条件和结果) 3 号流程

	萃	取	反	萃	取
级 数					
萃 取		7		7	
洗 涤		5		2	
组 成					
料 液	水相	[U 40 克/升 Pu 5 克/升 HNO ₃ 2 N H ₂ SO ₄ 0.4 N Zr-Nb 10 毫居里/升	有机相	[Pu 5 克/升 U 0.04 克/升	