

CNIC-01246

IAE-0181

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

Purex 流程中界面物的形成和机理研究

A STUDY ON THE FORMATION AND MECHANISM
OF INTERFACIAL CRUD IN THE PUREX PROCESS

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01246 IAE-0181: Purex 流程
中界面物的形成和机理研究/林灿生等著. —北京: 原子能
出版社, 1998. 6

ISBN 7-5022-1818-1

I. 中… II. 林… III. 核技术-中国-研究报告 IV. TL-

2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 03866 号

Purex 流程中界面物的形成和机理研究

林灿生等著

©原子能出版社, 1998

原子能出版社出版发行

责任编辑: 孙凤春

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16 · 印张 1 · 字数 24 千字

1998 年 6 月北京第一版 · 1998 年 6 月北京第一次印刷

定价: 5.00 元



林灿生:研究员,中国原子能科学研究院放射化学研究所科学技术委员会主任。1965年毕业于中国科学技术大学现代化学系放射化学专业。

LIN Cansheng: Professor, Chairman, Science & Technology Committee of Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy. Graduated from Department of Modern Chemistry, China University of Science and Technology in 1965, majoring in radiochemistry.

Purex 流程中界面物的形成和机理研究

林灿生 张崇海 王效英 王孝荣 朱国辉

(中国原子能科学研究院, 北京)

摘 要

论述了 Purex 流程中萃取界面物的成因和影响因素, 包括不同浓度的磷酸二丁酯、磷酸一丁酯、锆、铀和硝酸以及辐照剂量不同的磷酸三丁酯正十二烷溶液。观察了锆、钼、铈和钍在形成界面物过程中的化学行为, 在低于 2 mol/L 的硝酸溶液中, 钼会进入界面物中。给出了界面物组分的主要元素磷/锆和锆/钼之摩尔比; 分析研究了红外光谱; 深入讨论了界面物的形成机理; 导出了主要反应方程式。结果指出: 萃取过程中由于生成了 $Zr(NO_3)_{(4-n)}(DBP)_n$, $ZrO(NO_3)_{(2-m)}(DBP)_m$ 和 $Zr(MBP)_2$ 等络合物而成为界面物; 体系中的酸度是影响界面物形成的最敏感因素, 它与氢离子浓度的 1 至 4 次方成反比。为减少界面物, 选择合适的酸度条件是有效的方法。

A Study on the Formation and Mechanism of Interfacial Crud in the Purex Process

(In Chinese)

LIN Cansheng ZHANG Chonghai WANG Xiaoying

WANG Xiaorong ZHU Guohui

(China Institute of Atomic Energy, Beijing)

ABSTRACT

The effects of tributyl phosphate irradiated, temperature and the concentrations of dibutyl phosphate, monobutyl phosphate, zirconium, uranium and nitric acid on the formation of interfacial crud in the solvent extraction processes for reprocessing spent nuclear fuel are described. The chemical behaviour of zirconium, molybdenum, niobium and technetium is observed in the process. The constituent of crud has been determined by IR spectrometry and X-ray fluorimetry. On the basis of the experimental results has discussed the mechanism of producing interfacial crud. The experiments have demonstrated that interfacial crud is mainly generated by forming complexes as $Zr(NO_3)_{(4-n)}(DBP)_n$, $ZrO(NO_3)_{(2-m)}(DBP)_m$ and $Zr(MBP)_2$. The reaction of forming interfacial crud changes inversely with the concentration of hydrogen ion to the power of $1 \sim 4$. The most effective method for decreasing crud is to select the acidity of solution suitable to control forming interfacial crud.

前 言

Purex 流程具有许多优点, 世界各核国家都采用该流程处理乏核燃料, 至今已几十年, 今后还将沿用。但是 Purex 流程仍然存在一些问题。对于不同类型的反应堆核燃料, 其后处理过程存在问题的侧重面也不一样。譬如, 对于裂变产物元素过程化学而言, 过去的生产堆或将来的快堆核燃料的水法后处理, 对裂变产物 ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 的去污应予以足够重视, 因为这些核素的放射性很强, 元素锆、铌和钌的化学行为也比较复杂, 难于去污。对于轻水堆(核电站)的乏核燃料后处理, 因其冷却时间长达 3 至 5 年, ^{95}Zr , ^{95}Nb 和 ^{103}Ru 均已衰变完, 难去污的放射性裂变产物仅残余部分 ^{106}Ru , 所以放射性核素的去污问题有所缓解。但是燃耗深, 裂变产物元素中稳定同位素的积累量大(快堆更明显), 在化学上会引起另一些问题。例如: 产生沉淀和次级沉淀, 造成溶解液不稳定; 容易形成界面物给工艺运行造成麻烦等等。

Purex 流程中的萃取界面物的形成及其危害是长期以来人们关注的难题之一。由于界面物的形成原因和影响因素很复杂, 科研工作难度大, 相应的研究成果不多。在国内外以往的研究工作中, 多属笼统定性的结论, 定量的结果甚少(难于获得), 缺乏深入、系统的研究工作, 因而观点上分歧也较大。我们较系统地研究了 Purex 流程中的萃取界面物问题, 观察到一些规律, 发现一些新现象, 获得部分定量数据, 较深入地讨论了形成界面物的机理, 并提出控制界面物的建议。

1 界面物现象

在 Purex 流程中 1A 萃取接触器内有界面物是普遍现象, 科研实验中也经常碰到界面物的现象。文献[1]报道了我国生产堆元件后处理工艺中 1A 槽第 1~8 级的澄清室相界面处形成一条带状界面物层, 运行刚开始为乳白色, 随着运行天数增加, 变成棕色、褐色、黑褐色。我们在研究动力堆乏燃料后处理工艺的实验中, 观察到第 7, 8, 9 级尤为严重。在处理辐照的钚元件时, 钚的反萃过程也出现界面物[2]。陈佩贤等研究了辐照 TBP 对 ^{95}Zr 的萃取和保留, 当有机相中含单烷基酸性长链磷酸酯 $\geq 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 用 5% Na_2CO_3 洗涤, 乳化严重, 分相困难[3]。平佩贞等在研究 HDBP-煤油- HNO_3 体系中锆的萃取行为时, 观察到乳白色界面物, 随着锆浓度的增加而增加[4]。

我们曾在研究辐照的 TBP 萃取铌, 观察铌在界面物上的吸附行为时, 观察到“异常”现象: TBP 的辐照剂量为 59.8 kGy 时有界面物生成, 而剂量达到 744 kGy 时, 反而没有界面物生成, 但是在这种条件下, 体系中含铀 100 g/L 时进行萃取, 则生成大量的界面物[5]。后来, 我们在研究 HDBP 浓度与界面物的生成关系时, 也观察到类似现象, 即 HDBP 浓度低时没有界面物生成, 达到一定浓度后开始生成, 并随 HDBP 浓度的增加界面物增多, 而 HDBP 浓度高于一定值后, 反而不生成界面物[6]。对于已生成的界面物, 在往有机相中加入 HDBP 达一定浓度后, 界面物消失。

2 界面物的形成原因

界面物的形成原因很复杂, 研究工作还远远不够, 所以有不同观点, 大致可归纳为三种。这三种观点相互间也有关系。

第一种观点,认为界面物是由于溶剂中存在表面活性剂而产生的。即表面活性剂使两相发生乳化、吸附等复杂过程,导致稳定的乳化物,生成界面物。一般认为稀释剂经过辐照会降解生成硝基烷烃、烷基硝酸酯及羰基化合物等,这些初级降解产物可能是无害的,但它们还会发生次级反应,生成表面活性剂和其他有害物质,由其中的表面活性剂导致界面物。Neace 就是持这种观点的人^[7]。但是他的实验进一步表明,不是所有的表面活性剂都有助于界面物生成,面只是非离子型表面活性剂才起促进作用。他在测量钡在 TBP-正十二烷溶剂中保留的实验里,向新鲜的溶剂中加入各类表面活性剂,都无界面物生成。当以辐照过的溶剂进行上述实验时,发现加入非离子表面活性剂的体系有界面物形成,面其他类型仍然不形成界面物。

第二种观点,认为体系中存在对乳化起稳定作用的微细颗粒生成界面物。文献[8]报道了钡微粒形成界面物的情况,钡微粒的平均半径为 0.2 μm 和 0.8 μm 两种,含量 $\geq 5 \text{ g/L}$ 时,有界面物;含量 $< 5 \text{ g/L}$ 时无界面物。这个含量是很高的,一般经过过滤的后处理料液中不溶物 $\leq 0.1 \text{ g/L}$ 。Zimmer 等人也赞成微粒形成界面物的观点^[8],他用硅石粉末或膨润土加入体系中,结果有界面物生成,粒度越细,对乳化的稳定作用越强,越容易形成界面物。完全亲水性或完全憎水性的粒子对乳化没有稳定作用,它们会完全浸入相关相中,而不与另一相的界面接触。对乳化起稳定作用的微粒需要两性兼有。Zimmer 发现 $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 胶体对乳化无效,强烈憎水的聚四氟乙烯粉末也是如此。

第三种观点,认为连续相中溶质必须形成三维网络结构,具有这种结构的溶质与分散相通过氢键连接形成“包围圈”,因而乳化,产生界面物。例如,乳胶硅在水相中以氧桥形成三维网络结构,当水相连续时,乳胶硅的羟基与作为分散相的萃取剂液滴周围的含氧基形成氢键使之被包围。这时由于水相是连续的,各包围圈又借网络相互连接在一起,形成乳化。这种情况下如果水相不连续,而是有机相连续,则连续相没有两络结构,也就不会造成乳化^[9,10]。

3 影响界面物形成的因素

3.1 溶剂辐照剂量对界面物的影响^[5,11]

辐照后的 30% TBP-正十二烷和锆生成界面物的情况与辐照剂量有关(见表 1)。辐照剂量为 1 kGy 时未观察到界面物。剂量 $\geq 3 \text{ kGy}$ 的溶剂均与锆生成了界面物^[11],并且随辐照剂量的增大,生成界面物的量也增加。但同时还发现,当辐照剂量大到一定值时,又不再生成界面物(见表 9)^[5]。

表 1 溶剂辐照剂量对界面物的影响

剂量/kGy	界面物 (a)	界面物 (b)	剂量/kGy	界面物 (a)	界面物 (b)
1	*	—	50	++	+
3	+	+	100	++	
10	++	+	500	+++	+

注: (a) 水相: $\text{CHNO}_3 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{C}_{\text{Zr}} = 5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(b) 水相: $\text{CHNO}_3 = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{C}_{\text{Zr}} = 5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

“—”表示无界面物生成;“+”表示有界面物生成;多个“+”表示其量大;“*”表示似有似无;水相中酸和金属元素浓度均指初始浓度,下文同。

3.2 界面物与 HDBP 浓度的关系^[4]

实验观察了 HDBP 浓度与界面物的关系, 比较 $Zr/HNO_3/HDBP$ -正十二烷和 $Zr/HNO_3/HDBP$ -30%TBP-正十二烷两种体系的异同点, 结果见表 2 和表 3。在纯 HDBP-正十二烷中, 开始形成界面物的 HDBP 浓度比有 TBP 时更低。两个体系中都有同样的规律, 即随着 HDBP 浓度的增加, 界面物增多, 并都出现了 HDBP 浓度增加到一定值后, 反面不生成界面物的“异常”现象。

表 2 不含 TBP 的体系中 HDBP 浓度与界面物的关系

$C_{Zr}/mmol \cdot L^{-1}$	$C_{HNO_3}/mol \cdot L^{-1}$	$C_{HDBP}/mmol \cdot L^{-1}$			
		0.03	0.3	3	30
0.5	3.0	—	+	+	—
1	3.0	—	+	++	—

表 3 30%TBP 体系中 HDBP 浓度与界面物的关系

$C_{Zr}/mmol \cdot L^{-1}$	$C_{HNO_3}/mol \cdot L^{-1}$	$C_{HDBP}/mmol \cdot L^{-1}$					
		0.4	2	4	20	40	200
1	2.0	—	+	+	+	—	—
5	2.0	—	+	+	+	+	+
10	2.0	—	+	+	++	++	+
5	3.0	—	—	+	+	+	—

HDBP 浓度偏低和偏高时对 Zr 的萃取行为不同, 如图 1 所示, 可分为低浓区和高浓区两部分。低浓区时, $\log D_{Zr} - \log (HDBP)$ 曲线斜率在 1.5~2.5 之间; 高浓区的斜率在 5~7 之间。值得注意的是在斜率的转折点附近是形成界面物的高峰, 如图 2 所示。当水相 Zr 浓度 $\geq 10 mmol/L$ 时, 形成界面物高峰处 HDBP 和 Zr 的初始浓度比约为 3:1。

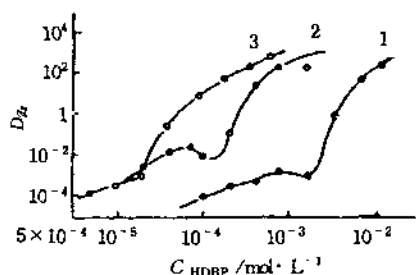


图 1 锆分配比与 HDBP 浓度的关系

水相: C_{HNO_3} : $3.0 mol \cdot L^{-1}$ 。

$C_{Zr}/mol \cdot L^{-1}$: 1— 1.0×10^{-3} ;

2— 1.0×10^{-4} ; 3— 1.0×10^{-5} 。

有机相: HDBP-正十二烷。

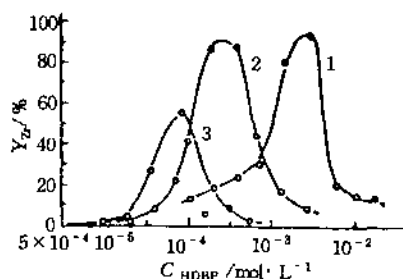


图 2 锆界面物生成曲线与 HDBP 浓度的关系

水相: C_{HNO_3} : $3.0 mol \cdot L^{-1}$ 。

$C_{Zr}/mol \cdot L^{-1}$: 1— 1.0×10^{-3} ;

2— 1.0×10^{-4} ; 3— 1.0×10^{-5} 。

有机相: HDBP-正十二烷。

3.3 界面物与 H_2MBP 浓度的关系^[12]

在 $Zr/HNO_3/H_2MBP$ -30% TBP-正十二烷体系中, H_2MBP 浓度对生成界面物的影响列于表 4。在 2 mol/L HNO_3 中, 当 H_2MBP 浓度 ≥ 56 mmol/L 时, 开始形成界面物, 随着 H_2MBP 浓度的增大, 生成的界面物增加。

表 4 H_2MBP 浓度与 Zr -MBP 界面物的关系

$C_{H_2MBP}/\text{mmol} \cdot L^{-1}$	界面物		$C_{H_2MBP}/\text{mmol} \cdot L^{-1}$	界面物	
	a	b		a	b
0.056	—	—	1.4	+	+
0.14	—	—	5.6	++	+
0.56	+	—	14	++	++

a 表示水相: C_{HNO_3} : 2.0 mol $\cdot L^{-1}$; C_{Zr} : 5.0 mmol $\cdot L^{-1}$;

b 表示水相: C_{HNO_3} : 3.0 mol $\cdot L^{-1}$; C_{Zr} : 5.0 mmol $\cdot L^{-1}$ 。

3.4 锆浓度与界面物的关系^[6,11,13]

实验观察了锆浓度对 HDBP 和 H_2MBP 以及辐照 TBP 形成界面物的影响, 结果列于表 5 和表 6。锆浓度 0.5 mmol/L 就可形成界面物, 锆浓度加大, 界面物量亦增多。

表 5 锆浓度与 HDBP 和 H_2MBP 形成界面物的关系

萃取剂浓度/mmole $\cdot L^{-1}$		C_{HNO_3} mmol $\cdot L^{-1}$	$C_{Zr}/\text{mmol} \cdot L^{-1}$				
			0.1	0.5	1.0	5.0	10
HDBP	4.0	2.0	—	+	+	+	+
	20	3.0	—	*	*	+	+
	40	2.0	—	—	—	+	+
H_2MBP	5.6	3.0	—	+	+	+	+
	14	5.0	*	+	+	++	++

表 6 锆浓度与辐照 TBP 形成界面物的关系

$C_{HNO_3}/\text{mol} \cdot L^{-1}$	$C_{Zr}/\text{mmol} \cdot L^{-1}$				
	0.1	0.5	1.0	5.0	10
1.0	—	*	++	++	++
2.0	—	*	+	++	++
3.0	—	*	+	+	+

有机相 30% TBP-正十二烷, 辐照剂量 50 kGy。

3.5 硝酸浓度与界面物形成的关系^[6,11,12]

对 $Zr/HNO_3/HDBP$ -30% TBP-正十二烷、 $Zr/HNO_3/H_2MBP$ -30% TBP-正十二烷、 Zr/HNO_3 /辐照 30% TBP-正十二烷以及 $Zr, Mo/HNO_3$ /辐照正十二烷等四种体系中硝酸浓度与界面物形成关系的实验结果列于表 7 和表 8。表 8 中“生成率”含义见 3.7 节。

表 7 和表 8 的结果都表明提高酸度可抑制界面物的形成。当硝酸浓度 ≤ 2 mol/L 时, 比较容易形成界面物, 尤其是 H_2MBP 较 HDBP 更为明显; 硝酸浓度 ≥ 3 mol/L 时, 形成界面物的倾向缓解。辐照的正十二烷也会与锆或钼形成界面物, 但生成率较低。

表7 硝酸浓度与界面物形成的关系

萃取剂 (含 30%TBP)	C_{Zr} mmol · L ⁻¹	$C_{HNO_3}/mol \cdot L^{-1}$						
		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
HDBP	0.4		+	-	-			
mmol · L ⁻¹	2		+	+	-			
H ₂ MBP	0.56	+	+	+	-	-	*	-
mmol · L ⁻¹	5.6	++	++	++	+	+	+	+
辐照 TBP	1	+	+	+	-		-	
kGy	3	+	+	+	+		*	
	500	+++	+++	++	++		++	

表8 硝酸浓度对辐照正十二烷形成界面物的影响

$C_{HNO_3}/mol \cdot L^{-1}$	Zr-Mo-辐照十二烷界面物生成率	
	按 Zr 总量计	按 Mo 总量计
0.4	7.3	3.8
1.0	4.7	0.8
2.0	2.0	0.1
3.0	0.7	~0

有机相: 正十二烷辐照剂量 500 kGy;

水相: C_{Zr} 12 mmol/L; C_{Mo} 8.8 mmol/L。

3.6 铀浓度与界面物的关系^[5,13]

实验分别观察了 Zr/HNO₃/HDBP-30%TBP-正十二烷和 Zr, Mo/HNO₃/辐照 15%TBP-煤油体系中铀对形成界面物的影响。结果表明, 铀浓度低时, 没有影响; 铀浓度达到 100 g/L 时, 使界面物明显增加 (见表 9)。

表9 铀对界面物形成的影响

初始 $C_U/g \cdot L^{-1}$	C_{HNO_3} mol · L ⁻¹	萃取剂 (含 TBP)	界面物生成量					
			0.2	0.4	2	4	20	40
0.0	2.0	HDBP mmol · L ⁻¹ (a)				+	++	++
19	2.0					+	++	++
0.0	3.0		-	-	-	+	*	-
95	3.0		*	+	+	+	++	++
		辐照	59.8			744		
0.0	1.0	15%TBP kGy (b)		+			-	
100	1.0			+			+++	

(a) C_{Zr} 1.0 mmol · L⁻¹; (b) C_{Zr} 和 C_{Mo} 均为 5 mmol · L⁻¹。有机相稀释剂为煤油。

3.7 温度对形成界面物的影响^[11]

温度对形成界面物略有影响, 温度高时, 形成界面物的量更多些。实验条件是: 水相, C_{Zr} 8 mmol · L⁻¹; 有机相, TBP-正十二烷辐照剂量 500 kGy, 形成界面物量很大, 目测难于分辨差异, 故采用界面物生成率来衡量。测定界面物中铈的含量占总铈的百分数来表示生成率, 结果见表 10。

表 10 温度对体系界面物生成率的影响

温度/℃	30	40	60	80
界面物的生成率/%	39	35	43	49

$C_{HNO_3} = 2.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

3.8 锆在界面物形成中的行为^[14]

实验观察了锆在萃取过程中的分布,见表 11。结果表明,锆全部分在有机相和水相溶液中,而不进入界面物。

表 11 锆在萃取过程中的分布

有机组 HDBP $\text{mmol} \cdot L^{-1}$	水 相		平衡有机 相 ⁹⁹ Tc kBq	平衡水相 ⁹⁹ Tc /kBq	有机相和水相 ⁹⁹ Tc 之和占加 入量的百分数 %	锆分配比 D_{Tc}
	Zr 浓度 $\text{mmol} \cdot L^{-1}$	加入 ⁹⁹ Tc 量/kBq				
—	—	—	0.1606	0.2758	—	0.582
20	—	10.675	3.860	6.569	97.7	0.588
—	10	10.658	4.006	6.290	96.6	0.637
20	10	10.692	4.119	6.466	99.0	0.637*

有机相: 30%TBP-正十二烷+HDBP; 水相: $2.0 \text{ mol/L HNO}_3 + \text{Zr} + \text{Tc}$ 。

* 有界面物。

4 界面物的组分分析^[5,6,12]

界面物的组分分析是很困难的,文献上很少有报道,尤其是定量数据。我们在研究实验中对界面物作了部分定量分析,分析结果列于表 12~15 中。从表中数据可见,磷/锆摩尔比的结果比较稳定,而锆/钼摩尔比不很稳定。⁹⁵Nb 有 20%左右进入界面物中。

表 12 Zr-DBP 界面物中磷锆摩尔比

$C_{HNO_3}/\text{mol} \cdot L^{-1}$	磷 锆 摩 尔 比		
	实验 1	实验 2	实验 3
1.0	2.51	2.34	1.93
2.0	1.67	1.36	—
3.0	2.35	2.81	2.51

水相: $C_{Zr} 10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; 有机相: $4.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ HDBP-30%TBP。

表 13 Zr-MBP 界面物中磷锆摩尔比^[12]

$C_{HNO_3}/\text{mol} \cdot L^{-1}$	磷 锆 摩 尔 比		
	实验 1	实验 2	实验 3
0.4	1.80	2.20	2.10
1.0	1.55	1.73	—
2.0	2.31	2.15	—

表 14 辐照 TBP-煤油体系界面物中金属元素分析数据^[6]

样品号	元素含量/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$			各核素占其总活度百分数/%			元素摩尔比		
	Zr	Nb	Mo	^{95}Zr	^{95}Nb	^{99}Mo	Nb/Zr	Nb/Mo	Zr/Mo
1	1.24	1.8×10^{-4}	0.80	24.7	18.0	16	1.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.55
2	1.53	2.0×10^{-4}	0.96	30.6	20.1	19.1	1.3×10^{-4}	2.1×10^{-4}	1.60

* 由表 9 中辐照 TBP-100 gU/L 实验的界面物分析的结果。

表 15 酸度对界面物中 Zr/Mo 摩尔比的影响

$C_{\text{HNO}_3}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Zr/Mo 摩尔比	
	Zr-DBP 界面物中	Zr-MBP 界面物中
0.4	2.7	3~5
1.0	28.4	8~10
2.0	308	95

水相中初始 Zr, Mo 浓度分别为 12 mmol/L 和 8.8 mmol/L。

5 界面物的红外光谱^[6,11,12]

锆与 HDBP 形成界面物的红外光谱如图 3(a) 所示。为了方便比较,同时示出纯 HDBP 的红外光谱如图 3(b)。 (b) 中的 $1030 \sim 1065 \text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{芳}}$ 键的吸收峰; 1240 cm^{-1} 为 $\text{P}=\text{O}$ 双键峰; 1380 和 1470 cm^{-1} 为烷基吸收峰。在 $1500 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ 区内有三个羟基吸收带, 2900 cm^{-1} 附近有烷基吸收峰。(a) 中形成界面物后, $\text{P}=\text{O}$ 与锆配位,降低了双键特性,向低频方向移动。烷基峰在 1390 cm^{-1} 更清晰,吸收谱中三个羟基谱带消失,说明 HDBP 的 H^+ 离解后与 Zr 结合成界面物,谱中出现了硝酸根的吸收峰, 1570 , 810 和 770 cm^{-1} 都很清晰,表明界面物中含硝酸根。

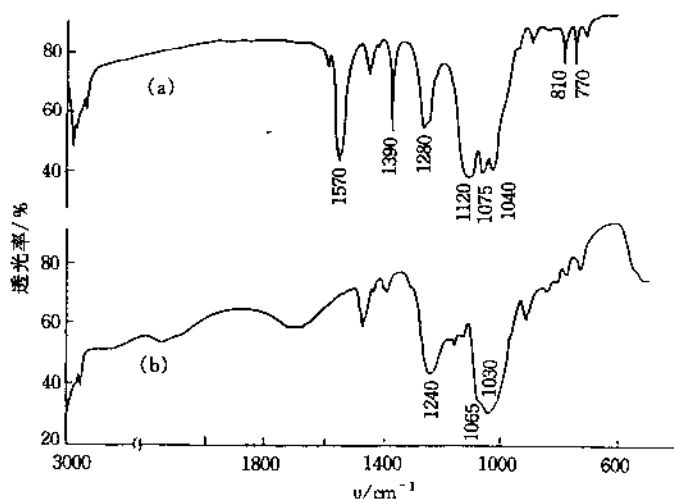


图 3 纯 HDBP 和 Zr-HDBP 界面物的红外光谱

(a) —— 界面物; 水相 $C_{\text{Zr}} = 5 \text{ mmol/L}$, $C_{\text{HNO}_3} = 2.0 \text{ mol/L}$;

有机相 20 mmol/L HDBP-30% TBP/正十二烷。

(b) —— HDBP。

H_2MBP 与 Zr 形成界面物的红外光谱如图 4 所示。吸收光谱中既无羟基谱带, 也无硝酸根吸收峰。说明 H_2MBP 的两个 H^+ 全离解后和锆形成界面物。

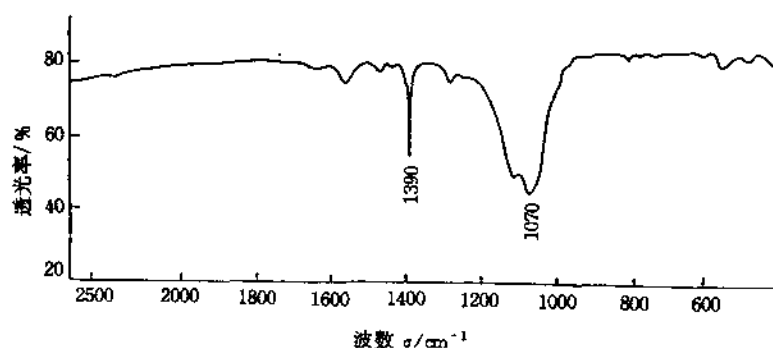


图 4 锆与 H_2MBP 生成的界面物的红外光谱

$C_{HNO_3} = 2.0 \text{ mol/L}$; $C_{Zr} = 5 \text{ mmol/L}$; $C_{H_2MBP} = 5.6 \text{ mmol/L}$ 。

辐照 TBP 与 Zr 形成界面物的红外光谱示于图 5。在 0.5 mol/L HNO_3 中, 经辐照 100 kGy 剂量的 30% TBP-正十二烷与 Zr 生成的界面物红外光谱是 $Zr\text{-DBP}$ 谱和 $Zr\text{-MBP}$ 谱的迭加, 如图 5 (a) 所示; 经过辐照 500 kGy 高剂量后形成的界面物, 主要表现为 $Zr\text{-MBP}$ 吸收谱特点, 如图 5 (b) 所示; 在 1.0 mol/L HNO_3 中, 辐照 100 kGy 的 TBP 生成界面物的红外光谱与 $Zr\text{-DBP}$ 类似, 如图 5 (c); 辐照剂量达 500 kGy 时, 其吸收谱以 $Zr\text{-MBP}$ 的特征为主, 如图 5 (d)。在 500 kGy 辐照剂量的条件下, 比较 $0.5, 1.0, 3.0$ 和 5.0 mol/L HNO_3 中生成界面物的红外光谱可以看到: 低酸 ($0.5, 1.0 \text{ mol/L HNO}_3$) 时, 吸收光谱以 $Zr\text{-MBP}$ 的特征为主, 如图 5 (b) 和 (d) 所示; 高酸 ($3.0, 5.0 \text{ mol/L HNO}_3$) 时, 红外光谱中出现了 $Zr\text{-DBP}$ 的特征峰, 如图 5 (e) 和 (f)。可见酸度高时, 尤其当酸度 $\geq 3.0 \text{ mol/L}$ 时, H_2MBP 较之 $HDBP$ 不易形成界面物。

6 界面物形成机理

如上文所述, Purex 过程中萃取界面物的形成是多因素的复杂的物理化学过程。为了认识萃取界面物的实质, 我们把诸多因素分为形成物和环境条件两部分。形成物中应分为主反应物和促进剂; 环境条件包括介质特性、温度和相接触方式等等。我们认为主反应物是形成萃取界面物的实质所在。而主反应物, 在有机相主要是 TBP 的辐解产物, 如 $HDBP$, H_2MBP 等等; 在水相主要是高产额裂变产物元素或其他被萃金属, 如 Zr, Mo, Pu, Th 等等。两者反应形成络合物, 达到一定浓度后, 凝聚成皂状物汇集于相际。这时, 体系中若有精细的固体微粒, 如穿过滤器的不溶残渣 (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Tc)、石墨或硅化物等, 这些细微颗粒附着于主反应物生成的皂状物上, 加剧了界面物形成, 起了促进剂的作用。因此, 研究界面物形成机理的重点是主反应物形成界面物的机理。

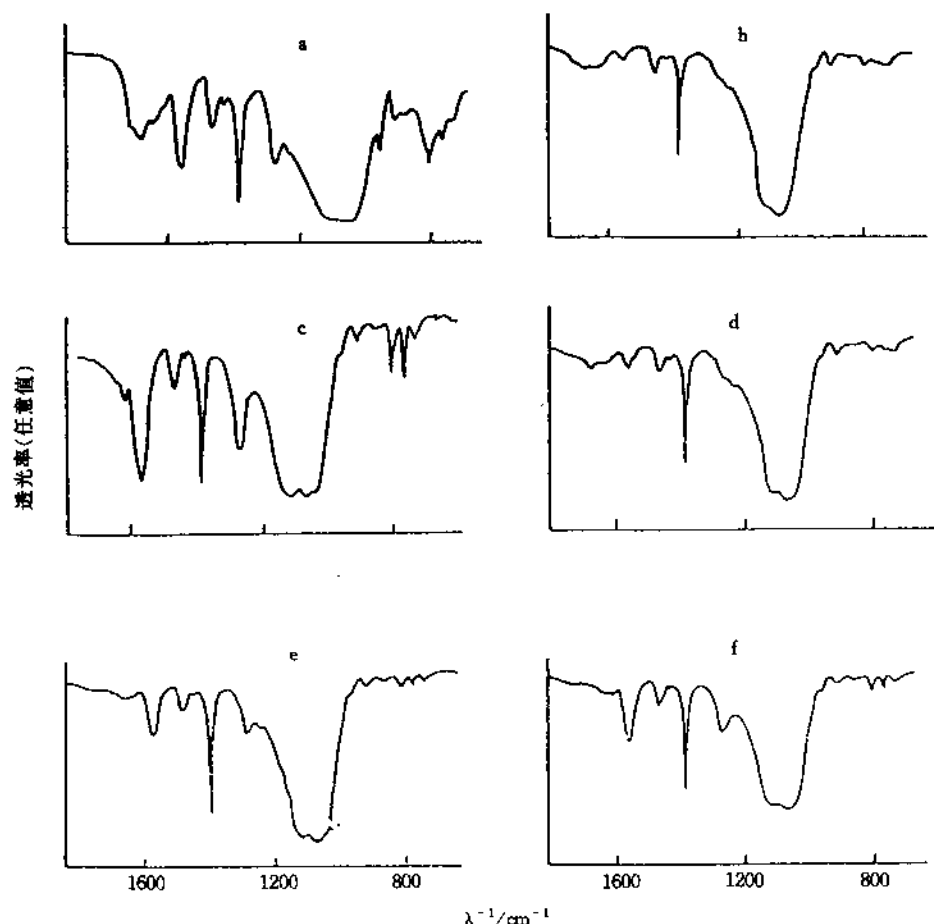


图5 辐照 TBP 形成界面物的红外光谱 ($C_{\text{TBP}}=10 \text{ mmol/L}$)

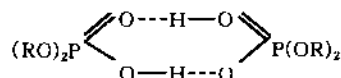
a: $C_{\text{HNO}_3}=0.5 \text{ mol/L}$, 辐照剂量为 100 kGy; b: $C_{\text{HNO}_3}=0.5 \text{ mol/L}$, 辐照剂量为 500 kGy;

c: $C_{\text{HNO}_3}=1.0 \text{ mol/L}$, 辐照剂量为 100 kGy; d: $C_{\text{HNO}_3}=1.0 \text{ mol/L}$, 辐照剂量为 500 kGy;

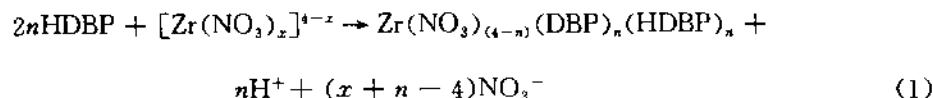
e: $C_{\text{HNO}_3}=3.0 \text{ mol/L}$, 辐照剂量为 500 kGy; f: $C_{\text{HNO}_3}=5.0 \text{ mol/L}$, 辐照剂量为 500 kGy.

6.1 HDBP 与锆形成界面物

在萃取体系中, 锆以不同状态存在于水相、有机相和相际。水相介质 $<3 \text{ mol/L HNO}_3$ 时, 锆以 $[\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y]^{4-x-y}$ 的形式存在; 在 $\geq 3 \text{ mol/L HNO}_3$ 时, 主要以 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_x]^{4-x}$ 形式存在^[15]。在煤油或正十二烷这类惰性稀释剂中, HDBP 是借氢键缔合以二聚体存在的,



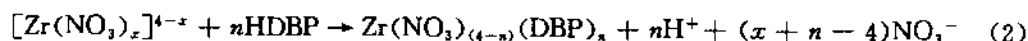
HDBP 从 $\geq 3 \text{ mol/L HNO}_3$ 中萃取锆, 按下式反应形成萃合物进入有机相。



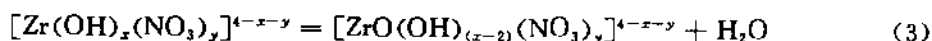
萃合物为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_{(4-n)}(\text{DBP})_n(\text{HDBP})_n$, 而界面物的组分与萃合物有区别。从 HDBP

与锆形成的界面物组分分析数据看出磷锆摩尔比小于 3, 大于 1 (见表 12)。红外光谱表明界面物含有硝酸根, 而 HDBP 的 -OH 峰消失 (如图 3 (a) 所示)。这说明 HDBP 的 H^+ 电离后与 Zr 络合形成界面物, 根据电中性原理, 与 Zr 配位的 HDBP 分子可以为 1, 2 和 3 个。

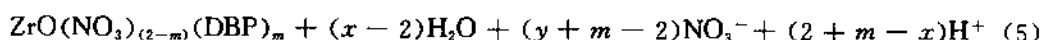
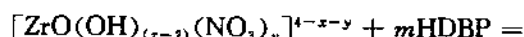
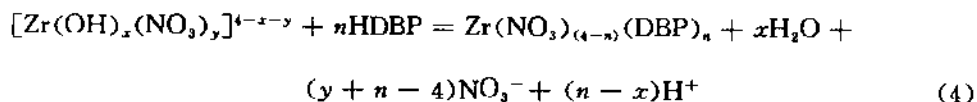
当硝酸浓度 $\geq 3 \text{ mol/L}$ 时, 界面物主要成分可认为是 $Zr(NO_3)_{(4-n)}(DBP)_n$, 界面物形成反应式为:



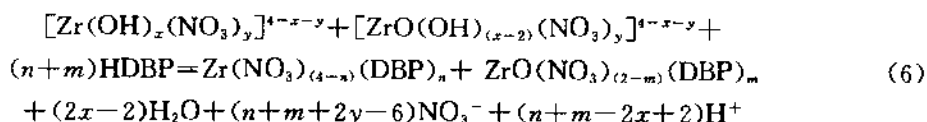
当硝酸浓度 $< 3 \text{ mol/L}$ 时, 锆开始水解, 生成 $[Zr(OH)_x(NO_3)_y]^{4-x-y}$ 。随着酸度降低, x 值增大, 若 $x \geq 2$ 时, 氢氧化锆会脱水生成锆酐, 即:



这种情况下, 界面物形成的反应式可写成:



式(4)和式(5)相加后得:



式(2)和式(6)为不同酸度下 Zr 与 HDBP 形成界面物的主要反应方程式。界面物主要成分为 $Zr(NO_3)_{(4-n)}(DBP)_n$, 或它与 $ZrO(NO_3)_{(2-m)}(DBP)_m$ 的混合物。 $(2+n+m-2x) \geq 1$, 其中 n 的最可几值应是 3。因为 DBP^- 与 Zr 的络合能力比 NO_3^- 强得多, 但由于空间位阻效应, 4 个 DBP^- 都配位的可能性很小, 所以有一个小离子 NO_3^- 一起配位是合理的。表 12 数据表明 n 不大于 3, 红外光谱证实界面物中有 NO_3^- 。式中 m 的值为 1 和 2 都有可能。

比较络合物 $Zr(NO_3)_{(4-n)}(DBP)_n(HDBP)_n$ 和 $Zr(NO_3)_{(4-n)}(DBP)_n$ 的特点, 前者是由于有机相中 HDBP 二聚体参加反应, 形成物除了电中性外, 还有以氢键缔合的几个 HDBP 分子亲有机相很强, 成为大分子的萃合物; 后者是在一定的 HDBP 和锆摩尔浓度比及水相条件下形成的, 可能还有配位水分子, 生成物中亲有机相和亲水相的基团都明显, 凝聚过程中包埋了许多溶剂分子, 使其密度仍小于水相, 故汇集于相际。

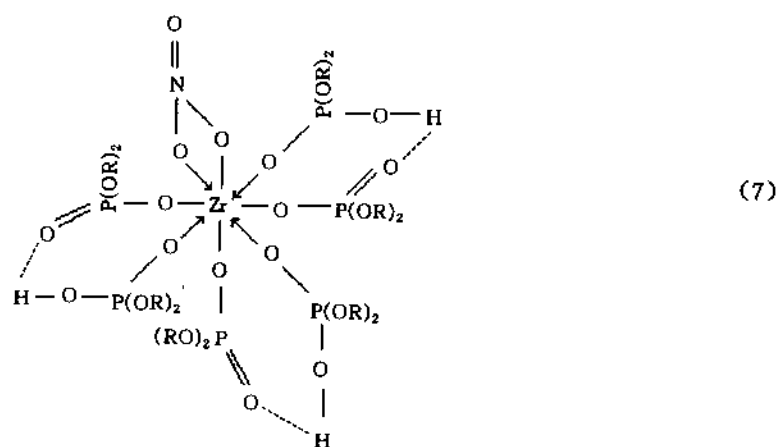
有机相为纯 HDBP-正十二烷时, 0.3 mol/L HDBP 和 3 mmol/L HNO_3 水相中 0.5 mmol/L Zr 就能形成界面物 (如表 2)。若有机相为 30% TBP-正十二烷加 HDBP, 在相同的水相条件下, 则要 4 mmol/L HDBP 和 5 mmol/L Zr 才开始形成界面物 (如表 3)。这是由于 TBP 的存在会与 HDBP 形成氢键, $(RO)_2P=O \cdots H \cdots O=P(OR)_3$ 使得 HDBP 的有效



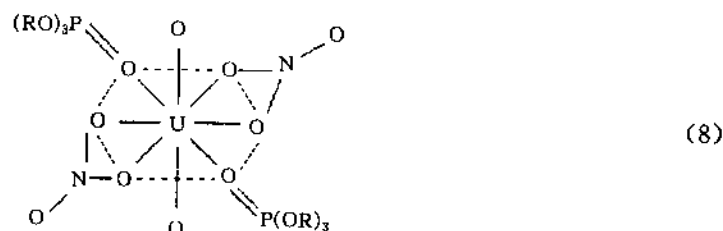
浓度降低的缘故。

在界面物随 HDBP 浓度变化中表现出的“异常”现象, 是由于 HDBP 浓度高于一定值

后, 和 Zr 配位的 HDBP 分子数增加, 形成的萃合物进入有机相所造成的。由图 1 看出, 在 $\log D_{Zr} - \log (HDBP)$ 关系曲线中, HDBP 低浓段, 曲线斜率约为 1.5~2.5, 在这段里, 会形成界面物, 体系中原始 HDBP 和 Zr 的摩尔浓度比 ≤ 3 , 其络合物属于 $Zr(NO_3)_x(DBP)_y$, 或 $ZrO(NO_3)_{(2-m)}(DBP)_m$ 型。浓度很低时, 部分萃入有机相, 分配比小, 达到一定浓度后就开始凝聚汇于相际, 仍有部分萃入有机相。随 HDBP 浓度增加, 界面物形成量也增多。在 HDBP 高浓段, 曲线斜率约为 5~7, 体系中原始 HDBP 和 Zr 的摩尔浓度比 > 3 , 这时形成了 $Zr(NO_3)(DBP)_3(HDBP)_3$ 为主的络合物, 与文献[4]相符, 有利于萃入有机相, 所以界面物消失。萃合物结构可表示为式(7)。在曲线斜率不同段的转折点附近, 是界面物形成的高峰区(如图 2 所示)。



在这种由于 HDBP 浓度高将锆萃取入有机相而使界面物消失的条件下, 若体系中铀含量较高被萃入有机相, 则在相际相应出现大量的界面物(如表 9)。这种现象可以从两方面解释, 一方面是由于大量铀萃入有机相, 使有效溶剂量减少。另一方面, 由于 $UO_2(NO_3)_2$ 的大量萃入, 使有机相极性变大, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 上的氧会与 Zr-DBP(HDBP) 上二聚 HDBP 的 $-OH$ 形成氢键, 使二聚体解离。TBP 萃取 $UO_2(NO_3)_2$ 的萃合物之结构式如式(8)^[16]。式(8)结构紧凑, 孤对电子仍有富裕。对于结构式(7), 虽然电中性和配位数饱和很有利, 但对于空间位阻效应而言, $Zr \leftarrow (HDBP)$ 配位键较弱, 其二聚氢键被解离并与其他氢键代替, 则 HDBP 随之脱离, 萃合物结构就被破坏而成为 $Zr(NO_3)(DBP)_3$ 的形式, 由于浓度高, 故大部分作为界面物汇集于相际。这时萃取反应式(1)可写成界面物的形成反应式:





界面物为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$, 即 $n=3$ 。

根据上面推论得到的界面物形成反应方程式和表 12 的实验数据, 可认为: 硝酸浓度 ≥ 3 mol/L 时, 界面物的成分以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$ 为主; 硝酸浓度为 2 mol/L 左右时, 界面物主要成分为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)(\text{DBP})$ 的混合物; 硝酸浓度为 1 mol/L 左右或更低时, 界面物的主要成分为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)(\text{DBP})$ 和 $\text{ZrO}(\text{DBP})_2$ 的混合物。随着酸度的下降, $\text{Zr}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$ 会变少, 而 $\text{ZrO}(\text{DBP})_2$ 会增加。如图 5(a) 中 NO_3^- 的峰变低 (0.5 mol/L HNO_3)。可见随酸度的变化, 由于锆的状态不同, 它与 HDBP 形成界面物的成分也有差别。

6.2 H_2MBP 与锆形成界面物

H_2MBP 萃取锆及形成界面物的机理类似于 HDBP, 但也有差别。TBP 的辐解产物生成量中, 随着辐照剂量不同, 一般认为 $\text{H}_2\text{MBP} : \text{HDBP}$ 为 1 : 10 到 1 : 2。 H_2MBP 是二元酸, 它与 Zr^{4+} 的络合能力很强。把 H_2MBP 加入到锆的硝酸溶液中, 会生成胶质固体, 分析其组成为 $\text{Zr}(\text{MBP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[17]}$ 。在 30% TBP-正十二烷- HNO_3 体系中, H_2MBP 与锆形成界面物, 分析结果表明, 磷锆摩尔比约为 2 (见表 12)。其红外光谱 (如图 4 所示) 表明, 没有硝酸根和氢氧根的吸收峰。界面物的主要组成可表示为 $\text{Zr}(\text{MBP})_2$, 在 ≥ 0.4 mol/L HNO_3 中, 其形成反应式可写成:



式(10)是 H_2MBP 与锆生成界面物的主反应式。它表明界面物形成与 H^+ 浓度的 2 至 4 次方成反比。

6.3 辐照 30% TBP-正十二烷与锆形成界面物

辐照 30% TBP-正十二烷的主要成分是 TBP, HDBP, H_2MBP 和正十二烷及其辐射效应的产物等混合。它与锆形成的界面物, 从红外光谱看, 主要是 HDBP 和 H_2MBP 与锆形成的络合物 (如图 5)。在较低的辐照剂量下, 降解产物 HDBP 比 H_2MBP 多得多, 但在 ≤ 2 mol/L HNO_3 中 H_2MBP 与 Zr 形成界面物的能力比 HDBP 强, 所以红外光谱显示为二者的混合谱; 辐照剂量提高, H_2MBP 量增多, 界面物的红外吸收谱显示出以 $\text{Zr}(\text{MBP})_2$ 为主。实验结果表明, 酸度对 H_2MBP 生成界面物的影响比 HDBP 更敏感, 提高酸度可使 H_2MBP 生成的界面物明显减少, 因而 $\text{Zr}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$ 的吸收峰也显示出来 (如图 5(e), (f) 所示)。

在 2.0 mol/L HNO_3 中, 30 °C 时, 辐照剂量 500 kGy 的 30% TBP-正十二烷与 Zr 形成界面物的生成率为 39% (如表 10)。在同样浓度的硝酸溶液中, 相同温度下, 辐照剂量同样是 500 kGy 的正十二烷与 Zr 形成界面物的生成率为 2.0% (如表 8)。可见在辐照 TBP-正十二烷与 Zr 形成界面物中 95% 是 HDBP 和 H_2MBP 与 Zr 生成的, 正十二烷的辐照产物与 Zr 生成的只有 5%。

6.4 裂变产物钼进入界面物

在 TBP-HDBP- H_2MBP - HNO_3 体系中, 纯钼一般不形成界面物。但是钼和锆同时存在时, 于硝酸浓度较低的溶液中 (≤ 2.0 mol/L), 形成的界面物含有钼。硝酸浓度高于 2 mol/L 时, 钼一般不参加形成界面物 (如表 14, 15)。低酸中形成的界面物的组分中 Zr/Mo 比 > 1 ,