

可溶性中子毒物钆的萃取行为和溶解度的研究

于恩江 刘黎明 黄怀安

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文研究了 HNO_3 浓度, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 浓度, NaNO_3 浓度以及温度和溶剂辐照对钆分配系数的影响。对S形分配曲线进行了初步探讨。用串级实验研究了钆在逆流萃取过程中的走向和分布。求得钆的净化系数。研究和测定了不同 HNO_3 浓度、不同 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度和不同温度下 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 在水中的溶解度。

关键词 钆, 萃取, 分配系数, 溶解度。

一、引言

在核燃料后处理工艺过程中, 向燃料元件溶液中加入可溶性中子毒物是防止发生临界事故、保证核安全的有效措施之一。据报道^[1-3], 钆是常用的中子毒物。另一方面, 为了确保铀、钚产品质量, 又必须将加入的钆净化到规定的指标。早期文献^[4-6]对TBP萃取稀土元素的规律进行了研究, 但有关钆的数据很少。至于 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的溶解度, 文献[2]中只有几个极粗略的数据。

本文较详细地研究了30%TBP- HNO_3 体系中钆的分配系数与水相 HNO_3 浓度、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度、 NaNO_3 浓度以及溶剂辐照和温度的关系并取得了系统的分配数据。对在不同 HNO_3 浓度下钆分配系数呈S形变化进行了初步探讨。以1A工艺条件进行了串级实验, 研究了钆在逆流萃取过程中的走向和分布。求得钆的净化系数可达 10^4 — 10^5 。还研究和测定了不同 HNO_3 浓度、不同 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度和不同温度下 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 在水中的溶解度。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

(1) **试剂** Gd_2O_3 , 高纯(99.99%), 经 HNO_3 溶解和重结晶制得 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 晶体。TBP, 三级纯, 用前经碱洗、酸洗和水洗。煤油, 大庆240*, 用前经浓硫酸洗、碱洗和水洗。其他试剂均为分析纯。放射性指示剂 ^{153}Gd , $3.7 \times 10^{10} \text{Bq/l}$ 。

1987年5月8日收到。

(2) 仪器 Gp-1型单道 γ 能谱仪; pHs-3型酸度计; 83-1型振荡器。

2. 分析方法

(1) 钷的分析 EDTA络合滴定, 铀试剂(I)作指示剂^[7]。当分析大量铀中钷时, 用TBP萃取分离铀后按上述方法进行。

(2) 铀和铀的分析 用 SO_4^{2-} 络合铀, H_2O_2 沉淀铀-pH滴定法测定铀和铀溶液中的自由硝酸。

(3) ^{153}Gd 的 γ 放射性 用单道 γ 能谱仪测定。

3. 实验方法

(1) 分配系数的测定 在萃取试管内加入一定量已知浓度(通常为5g/l)的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 和30%TBP, 振荡3min, 离心分相, 然后取样分析有机相和水相中铀和酸。保持相比不变, 加入少量 ^{153}Gd 放射性指示剂, 重新振荡3min后, 离心分相和取样, 测 ^{153}Gd 的 γ 放射性。每次测量均扣除相应铀的 γ 放射性本底。

(2) 串级实验 实验流程图及条件如图1所示。混合2min后, 离心分相。一般串级进行到54排结束。

(3) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶解度的测定 在试管中加入一定量 HNO_3 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和过量的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 晶体, 在恒温箱内振荡1h, 离心分相, 取上层 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的饱和溶液, 分析其中的钷、铀和 HNO_3 浓度。

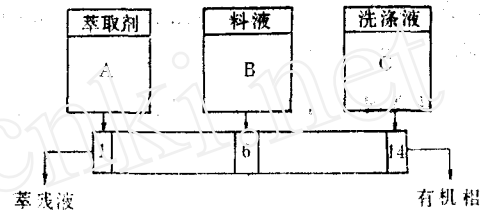


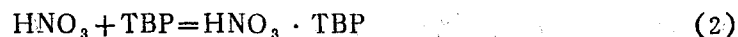
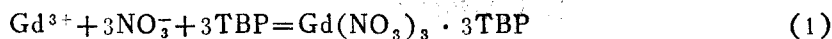
图1 串级实验流程图

萃取剂A——30%TBP; 料液B——1.26mol/l U,
3mol/l HNO_3 , 3gGd/l; 洗涤液C——3mol/l HNO_3 。
A : B : C = 3.2 : 1 : 0.67。

三、结果和讨论

1. 钷在30%TBP- HNO_3 体系中的分配系数

水相平衡 HNO_3 浓度对钷分配系数 D_{Gd} 的影响示于图2。由图2可以看出, 当 HNO_3 浓度小于3mol/l时, D_{Gd} 随 HNO_3 浓度增加而增加, 并且在3mol/l处出现最大值。然后, 随 HNO_3 浓度增加而减小, 在约7mol/l处, D_{Gd} 达到最小值, 最后, 又随 HNO_3 浓度增加而增加, 曲线呈S形变化。据报道^[6], 25%TBP萃取铀(U)和钍(Tm)时, 曲线有类似形状(见图3)。我们认为, 曲线呈S形变化是 HNO_3 作用的结果。通常, TBP萃取钷和 HNO_3 可分别用下式表示^[4, 6, 8]:



钷的分配系数可用(3)式表示:

$$D_{\text{Gd}} = K [\text{NO}_3^-]_{\text{水}}^3 [\text{TBP}]_{\text{自由}}^3 \quad (3)$$

式中K为常数, $[\text{NO}_3^-]_{\text{水}}$ 为水相平衡 NO_3^- 浓度, $[\text{TBP}]_{\text{自由}}$ 为有机相中自由TBP浓度。考虑

到TBP同时萃取钆和HNO₃, [TBP]_{自由}可用(4)式表示:

$$[\text{TBP}]_{\text{自由}} = [\text{TBP}]_{\text{初始}} - 3[\text{Gd}]_{\text{有}} - [\text{HNO}_3]_{\text{有}} \quad (4)$$

式中[TBP]_{初始}为TBP初始浓度, [Gd]_有和[HNO₃]_有分别为Gd和HNO₃在有机相中浓度。HNO₃对D_{Gd}的影响在不同酸度范围内是不同的。当HNO₃浓度不太高时, NO₃⁻浓度随HNO₃浓度增加而增加, 由(3)式可知D_{Gd}也相应增加。另一方面, HNO₃浓度增加导致有机相中HNO₃·TBP浓度增加。由(4)式和(3)式可知, 有机相中自由TBP浓度将减小, 使D_{Gd}减小。在HNO₃小于3mol/l时第一种作用起主要作用。当HNO₃浓度大于3mol/l时, HNO₃浓度的增加, 后一种作用起主要作用。因此, D_{Gd}在3mol/l HNO₃处出现最大值, 并且D_{Gd}随HNO₃浓度增加而减小。我们用实验测得的有机相中钆和HNO₃浓度, 用(3)式和(4)式进行初步计算, 结果表明, D_{Gd}确实在约3mol/l HNO₃处出现最大值。大约在7mol/l HNO₃处D_{Gd}达到最小。以后, D_{Gd}又随HNO₃浓度增加而增大。我们认为, 这可能与萃合物形式及活度系数的变化有关。用不被TBP萃取的NaNO₃作盐析剂的实验结果表明, D_{Gd}总是随NO₃⁻浓度增加而增大, 曲线(见图4)不呈S形变化。这证明, 上述D_{Gd}随HNO₃浓度变化的曲线, 前段是与HNO₃被TBP萃取有关。

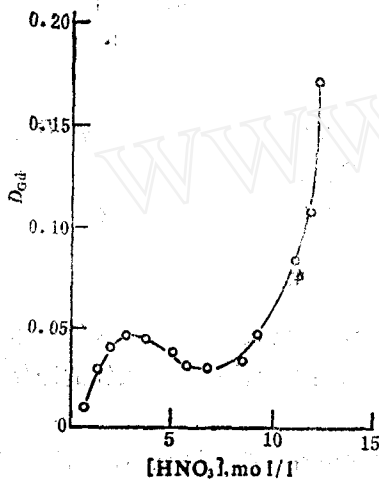


图2 钆在30% TBP-煤油-HNO₃-H₂O体系中的分配系数
水中初始钆浓度为5mg/ml.

D_{Gd}与铀浓度的关系示于图5。显然, 由于铀的排挤作用, 随着有机相铀浓度的增加, D_{Gd}急剧下降。特别是在铀浓度从0增加到86g/l时, 变化更为显著。据此, 可以预料, 在逆流萃取过程中提高有机相铀饱和度, 对钆的净化是十分有利的。温度对D_{Gd}的影响示于图6。由图6可以看出, D_{Gd}随着温度升高而降低。因此, 在工艺过程中升温有利于钆的去除。

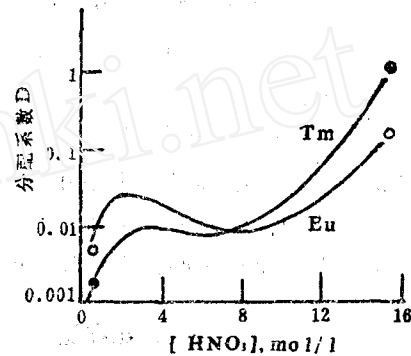


图3 钆和铕在25% TBP-甲苯-HNO₃-H₂O体系中的分配系数^[5]

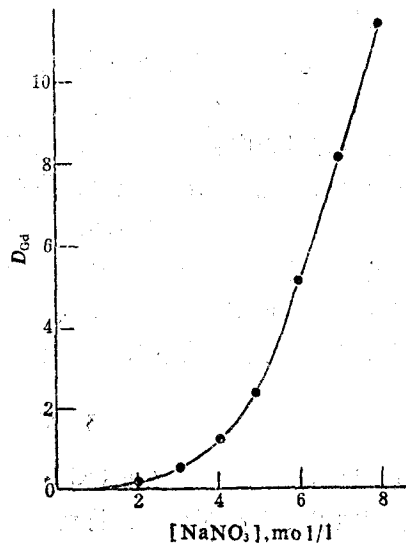


图4 钆在30% TBP-煤油-NaNO₃-H₂O体系中的分配系数

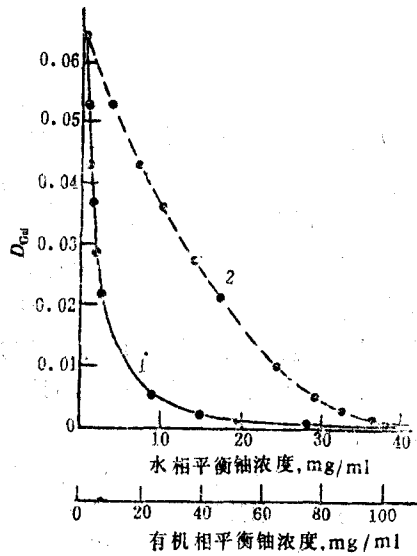


图5 钆在30% TBP-煤油- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的分配系数
1——水相；2——有机相。

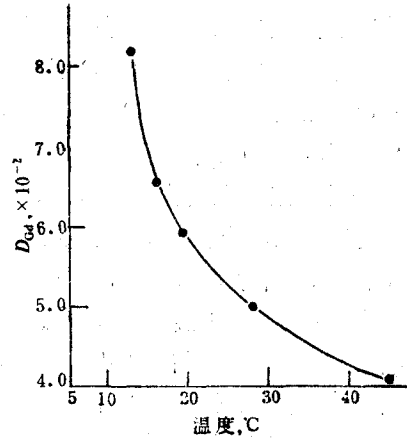


图6 温度对 D_{Gd} 的影响
有机相为30% TBP-煤油。

将萃取剂在 ^{60}Co 源的辐照装置中以不同吸收剂量进行辐照，并观察溶剂辐照对 D_{Gd} 的影响。实验结果表明，即使剂量达到 $3.6 \times 10^5 \text{ Gy}$ ，也未发现 D_{Gd} 有明显变化。

我们的实验结果还表明，水相钆浓度从示踪量增加到 13 g/l ， D_{Gd} 无明显变化。

2. 钆在逆流萃取过程中的走向和分布

按图1所示的工艺条件进行了串级(批式逆流萃取)实验。结果表明，绝大部分钆随水相进入萃残液。只有极少量的钆随铀进入有机相。对样品分析结果进行计算，得到钆的净化系数为 3.76×10^4 。

图7给出了钆在各级的浓度分布。图8给出了 HNO_3 和铀在各级的浓度分布。由图7可以看出，第一级到第五级，有机相中钆浓度较高，第五级以后，钆浓度迅速下降。这是因为在第一级到第五级有机相中铀浓度较低，故有较多的钆进入有机相。当有机相接近加料级，并萃取了大量铀以后，钆分配系数减少，使钆由有机相转入水相。再经过洗涤段几级洗涤后，有机相中钆进一步减少。在洗涤段的后几级，由于水相酸度和有机相铀浓度变化不大(见图8)，故有机相中钆浓度变化趋于平缓。根据上述分析，钆的净化主要在加料级前后几级。其他条件不变，将萃取剂用量增加和减少10%，则钆的净化系数分别为 2.39×10^4 和 5.10×10^5 。显然，钆净化系数随萃取剂用量而变化，主要是有机相铀饱和度变化的结果。

3. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的溶解度

温度、 HNO_3 浓度和铀浓度对 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 在水中溶解度的影响示于图9-11。由图9可看出，溶解度随温度升高而增加，特别是从 10°C 升高到 25°C 时变化更为明显。由图10可看出，溶解度随 HNO_3 浓度增加而减少，从曲线的变化趋势看，在 8 mol/l HNO_3 以前，基本上是直线。由图11可看出，溶解度随铀浓度增加而减小，特别是铀浓度从0增到 0.2 mol/l 时变化更

为明显。在这以后，溶解度较缓慢地减少。由此可知，向元件溶液中加入 Gd 浓度为每升几克，不会析出结晶。

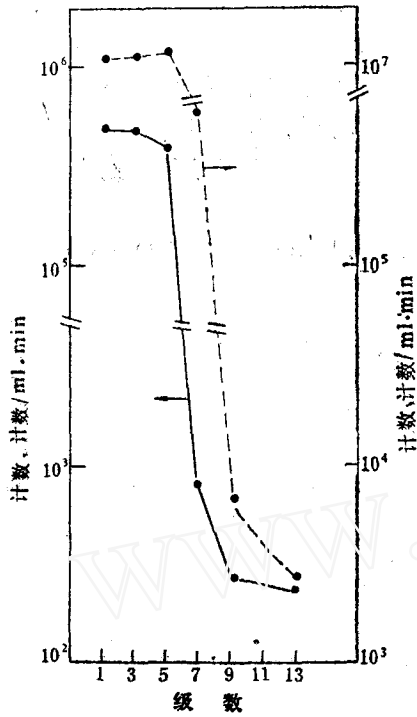


图7 Gd在各级的浓度分布

实线: ●——有机相; 虚线: ●——水相。

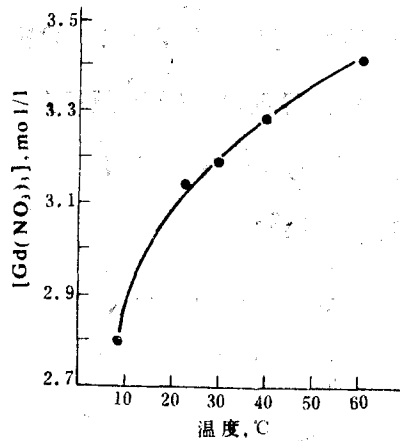


图9 温度对Gd(NO₃)₃在水中溶解度的影响

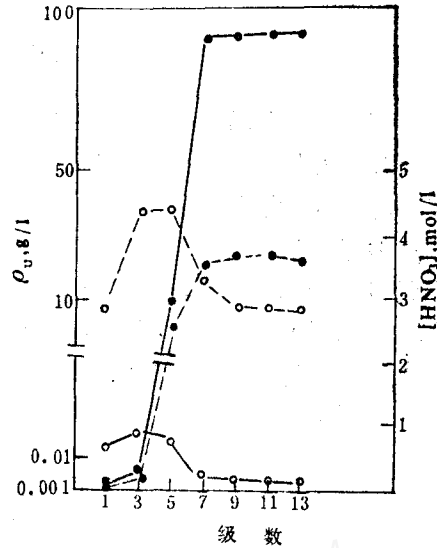


图8 U和HNO₃在各级的浓度分布

●——U; ○——HNO₃。直线为有机相; 虚线为水相。

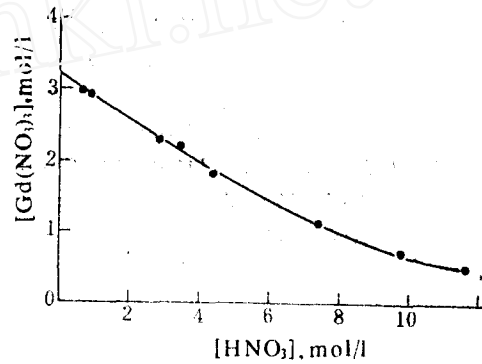


图10 HNO₃浓度对Gd(NO₃)₃在水中溶解度的影响

t = 25 ± 1 °C.

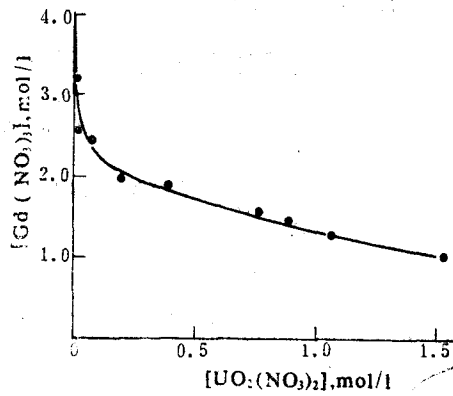


图11 UO₂(NO₃)₂浓度对Gd(NO₃)₃在水中溶解度的影响

t = 25 ± 1 °C.

四、小 结

1. 钆在30%TBP-硝酸盐溶液间的分配系数 D_{Gd} 随水相 HNO_3 浓度增加而变化,分别在3mol/l和7mol/l HNO_3 处出现最大值和最小值,然后继续增加,曲线呈S形变化,对这一变化规律进行了初步探讨。

2. D_{Gd} 随温度升高而降低,随铀浓度增加而减小。当水相钆浓度从示踪量增加到13g/l时, D_{Gd} 无明显变化。溶剂辐照剂量达到 $3.6 \times 10^5 Gy$ 时, D_{Gd} 无明显变化。

3. 用30%TBP作萃取剂,按图1所示工艺条件的串级实验结果表明,绝大部分钆进入萃残液中。钆的净化系数可达 3.76×10^4 。

4. $Gd(NO_3)_3$ 在水中溶解度随温度升高而增大,随 HNO_3 浓度、 $UO_2(NO_3)_2$ 浓度增加而减小。

参 考 文 献

- [1] Moore, J.G. et al., ORNL-2854.
- [2] Nichols, J.P., ORNL-3309.
- [3] Choppin, G.R. et al., Nuclear Chemistry, Theory and Applications, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England, 1980.
- [4] Scargill, D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 304 (1957).
- [5] Peppard, D.F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 326 (1957).
- [6] Hesford, E. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 279 (1959).
- [7] Kolthoff, I.M. et al., Treatise on Analytical Chemistry part II. Analytical Chemistry of the Elements Vol. 8, 58 (1963).
- [8] Фомин, В.В. и др., *ЖХХ*, 1, 1703 (1956).

STUDIES ON THE EXTRACTION BEHAVIOR OF SOLUBLE NEUTRON POISON GADOLINIUM WITH TBP AND ITS SOLUBILITY IN NITRIC ACID SOLUTION

YU ENJIANG LIU LIMING HUANG HUIAN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

Gadolinium has been proposed for use as neutron poison for the control of criticality during the spent nuclear fuel dissolution, feed preparation, and solvent extraction.

The distribution ratio of gadolinium (D_{Gd}) in system TBP-nitrate, concentration profiles of Gd in countercurrent extraction process with TBP and solubility of gadolinium nitrate in aqueous solution are presented. The effects of concentration of nitric acid, sodium nitrate, uranyl nitrate and gadolinium nitrate, temperature and irradiation of TBP-kerosene on D_{Gd} , are investigated.

A maximum and a minimum on D_{Gd} vs. nitric acid concentration curves at about 3 mol/l and 7 mol/l nitric acid are observed respectively. D_{Gd} increases with the increase of concentration of sodium nitrate in aqueous phase. Maximum and minimum of D_{Gd} are not found in sodium nitrate solution. Uranium concentration in equilibrated organic phase influences D_{Gd} significantly. The change of D_{Gd} is not appreciable when gadolinium concentration in aqueous phase increases to 13 g/l.

No difference can be seen between D_{Gd} with solvent irradiated by ^{60}Co to a level of 3.6×10^5 Gy and D_{Gd} with solvent not irradiated.

Cascade countercurrent extraction tests are carried out and decontamination factors from Gd of 10^4 — 10^5 are obtained.

The effects of some factors such as concentration of nitric acid and uranium, and temperature on the solubility of gadolinium nitrate in aqueous solution are investigated. The results show that the value of solubility of gadolinium nitrate in aqueous solution decreases with the increase of concentration of nitric acid and uranyl nitrate.

Key words Gadolinium, Extraction, Distribution ratio, Solubility.