

# Purex 流程的改进

## I. 共去污单元锆、钌净化工艺

常 利, 欧阳应根, 张洁萍, 常尚文, 李瑞雪,  
刘利生, 郭建华, 王长水, 高 巍, 张 倩

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 通过单级实验, 研究了不同铀饱和度、酸度、温度条件下 30% TBP 对锆、钌的萃取规律, 在此基础上确定了提高 1A 净化锆、钌的工艺, 并进行了台架实验验证。研究结果表明: 提高铀饱和度、温度和酸度有助于降低钌在 30% TBP 中的分配比; 在 30% TBP 中, 高铀饱和度条件下, 锆分配比受铀饱和度的影响远大于水相硝酸浓度的影响; 温度对锆的分配比影响不显著。当 1A 槽采用 4 mol/L 硝酸进料、4 mol/L 硝酸洗涤时, 45 °C 条件下, 铀、钌的回收率达 99.98%, 钌的去污系数约达到  $10^5$ 。

**关键词:** Purex 流程; 1A 槽; 锆; 钌; 净化系数

**中图分类号:** TL241 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)02-0087-05

**doi:** 10.7538/hhx.2013.35.02.0087

## Improvement of the Purex Process

### I. Purification Process for Removal of Zirconium and Ruthenium in the Co-Decontamination Unit

CHANG Li, OUYANG Ying-gen, ZHANG Jie-ping, CHANG Shang-wen, LI Rui-xue,  
LIU Li-sheng, GUO Jian-hua, WANG Chang-shui, GAO Wei, ZHANG Qian

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

**Abstract:** The effect of uranium saturation, acidity and temperature on the extraction of Zr and Ru by 30% TBP was investigated by batch experiments. Accordingly, the process parameters were determined to improve the decontamination of Zr and Ru in 1A unit, and tested in lab-scale mixer-settler cascade. The results indicate that the increase in uranium saturation, acidity and temperature reduce the distribution ratio of Ru in 30% TBP, the effect of uranium saturation on the distribution ratio of Zr is much greater than the effect of the aqueous nitric acid under high uranium saturation, and the temperature shows no significant influence on the the distributaion ratio of Zr. At 45 °C, using 4 mol/L nitric acid in feed and scrubbing solutions in the 1A mixer-settler, the recovery rate of uranium and plutonium reaches 99.98% with Ru decontamination factor of about  $10^5$ .

**Key words:** Purex process; 1A mixer-settler; zirconium; ruthenium; decontamination factor

锆、钌的去污是后处理流程主要任务之一<sup>[1]</sup>。提高共去污过程裂变元素的去污水平,是简化 Purex 流程的重要手段。

目前世界上多个研究机构开展了采用强化 1A 工艺简化 Purex 流程的研究。法国的 UP2-800 厂采用提高铀饱和度工艺强化共去污循环对裂片去污,减少了铀的净化循环数。英国塞拉菲尔德 TOHRP 厂开发了两种单循环概念流程<sup>[2]</sup>。第一种类似于 TOHRP 厂的现有流程,只是在铀反萃前增加了铀的反萃。第二种是使用无盐还原剂乙异羟肟酸(AHA),它既可以清除亚硝酸又不与锆反应,在铀/钌分离过程中把钌从四价还原到三价,六价铀被还原到五价进入水相,而四

价铀被羟肟酸根配合并被反萃入水相,这样可以去掉铀钌分离之前的锆洗工序,在反萃铀前不必单独反萃铀,铀进入钌产品液中,最终与钌一起制成 MOX 燃料并在反应堆中重新烧掉。该流程在铀钌分离过程中采取了强化措施控制铀的走向:使用可以控制铀的还原并与铀可以形成稳定配合物的还原反萃剂(AHA)。1994 年,德国发表了经热实验验证的单循环流程(改进型 Purex 流程,IMPUREX 流程)<sup>[3-6]</sup>。IMPUREX 流程铀钌共萃取段温度不低于 50 ℃;洗涤段双酸洗涤。该流程处理不同乏燃料所得锆、钌的去污系数列于表 1,与传统 LWR 后处理净化要求及 FBR 常规流程相比,锆、钌在铀产品中的净化提高明显。

表 1 IMPUREX 流程中 Zr、Ru 净化系数

Table 1 Decontamination factor of Zr, Ru in IMPUREX process

| 核素<br>(Nuclides)  | 常规流程<br>(Regular process) | IMPUREX 流程<br>(IMPUREX process)      |                                    | LWR 的要求<br>(Request of LWR) |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
|                   | FBR MILLI                 | FBR MILLI 88                         | LWR MILLI 90                       |                             |
| <sup>106</sup> Ru | $1.7 \times 10^2$         | $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$   | $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ | $\approx 1 \times 10^4$     |
| <sup>95</sup> Zr  | $6 \times 10^2$           | $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ | $5 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ | $\approx 1 \times 10^4$     |

注(Note):1) LWR 乏燃料燃耗 33 GWd/t,冷却 7 年(Burnup of spent fuel 33 GWd/t, cooling 7 years)

2) MILLI:微型后处理设施(Minimize reprocessing facility)

目前我国研究比较成熟的后处理工艺为 2~3 个循环的工艺,钌线二循环尤其是 2D 萃取器的主要任务是进一步净化微量铀、钌和裂变产物,文献<sup>[7-10]</sup>均开展了相关研究并取得了较好的研究成果;但对于简化流程、进一步减少循环数、提高共去污循环的锆、钌净化能力我国目前相关文献报道较少。本工作拟在锆、钌单级萃取分配规律的研究基础上,研究 1A 锆、钌净化工艺,为设计对锆、钌具有高净化能力的 1A 工艺条件提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 试剂

磷酸三丁酯:分析纯,北京化学试剂公司;按 3:7 体积比与煤油混合均匀,配制成 30% TBP/OK。用 5% (质量分数) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 各洗 3 遍,最后用去离子水洗至中性。

单级实验用钌示踪剂:光谱纯钌金属,用石英

管封装后在热中子反应堆辐照,中子通量为  $2.6 \times 10^{13} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,出堆适当冷却后回流溶解在硝酸中,制备以 <sup>103</sup>Ru 标记的亚硝酸钌配合物溶液<sup>[11]</sup>,备用。

台架实验用锆、钌示踪剂:<sup>235</sup>U 丰度 90% 的 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 粉末,用石英管封装后在热中子反应堆辐照,中子通量为  $2.6 \times 10^{13} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。出堆适当冷却后用硝酸溶解备用。

硝酸铀酰溶液:UO<sub>2</sub> 粉末经硝酸溶解一过滤一重结晶一硝酸溶解制得。

氧化锆:分析纯,北京化学试剂公司;用浓硝酸加热到亚沸腾溶解 2~4 h,过滤后取滤液用 EDTA 滴定法确定锆浓度备用。

亚硝酸钌硝酸钌: $w(\text{Ru}) = 1.5\%$ ,阿法埃莎(天津)化学有限公司生产。

### 1.2 仪器设备

SHA-CA 水浴恒温振荡器,江苏荣华仪器有限公司;16 级有机玻璃混合澄清槽,自制,混合室体积 3 mL,澄清室体积 7.5 mL;DZ4-1.2 型台式低速

离心机,北京京立离心机有限公司;DSA1000 型  $\gamma$  能谱测量仪器,美国 ORTEC 公司;FH463A 型自动定标器-FJ414 型低本底  $\alpha$  闪烁探头组成低本底  $\alpha$  测量仪,北京核仪器公司;LS-6000LL 型液体闪烁谱仪,美国 Beckman 公司;UV-1000Power 分光光度计,莱伯泰科公司;pHs-3C 型酸度计,上海第二分析仪器厂;混合式 KED/XRF 装置(K 边界),中国原子能科学研究院研制;IRIS Advantage 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES),美国 TJA 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1) 单级实验

在图 1 所示的样品管中分别加入计算量的硝酸及金属离子,控制一定的温度和初始水相酸度以及溶液中的初始 U 浓度,进行钍和钍在 30% TBP/OK-HNO<sub>3</sub> 体系中的单级萃取分配实验。实验装置示于图 1。

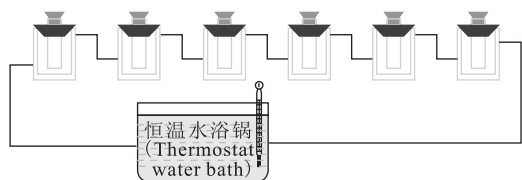


图 1 单级实验装置示意图

Fig. 1 Sketch map of single-grade experiment equipment

在图 1 实验装置中可同时进行相同温度的 6 个不同条件单级实验。有机相与水相体积均为 2 mL,用磁力搅拌混合 5 min,达到萃取平衡。萃取后静置分相,分别分析水相和有机相样品中钍、钍及铀的浓度,计算分配比。

#### 2) 台架实验

台架实验采用 16 级混合澄清槽,8 级萃取,8 级洗涤。温度:45 °C;流比(1AF: 1AX: 1AS)为 0.77: 1.94: 0.271,各物流组成列于表 2。各物

表 2 物料组成

Table 2 Composition of material

| 工艺(Process) | 组成(Composition)   |
|-------------|---|
| 1AF         | ≈250 g/L U, 计算量(Calculated amount) Pu,<br>0.012 g/L Tc, 0.04 g/L Zr, 0.034 g/L Ru,<br>4.0 mol/L HNO <sub>3</sub> , Zr, Ru 示踪剂(Tracer) |
| 1AX         | 30% TBP/OK  |
| 1AS         | 4.0 mol/L HNO <sub>3</sub>  |

料走向示于图 2。台架实验运行 2 次,每次 72 h。每隔 6 h 取瞬时样品,运行结束后取出各级样,分相后与瞬时样一起进行样品分析。

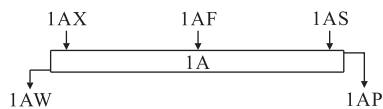


图 2 物料走向示意图

Fig. 2 Sketch map of material flows

### 3) 分析方法

铀的分析: K 边界测量;

钍的分析: 制源  $\alpha$  单道测量;

硝酸: 草酸铵掩蔽-氢氧化钠滴定;

单级实验钍样品:  $\gamma$  能谱法;

单级实验钍样品: 水相样品用 0.05 mol/L TTA-二甲苯萃取分离四价钍,再用 8 mol/L 硝酸反萃 2 次,合并水相定体积,ICP-AES 测量;有机相样品用 0.5 mol/L 硝酸反萃 2 次,合并水相后按同样方法分离钍钍,ICP-AES 测量<sup>[12]</sup>;

台架实验钍、钍样品:  $\gamma$  能谱法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单级实验

**2.1.1 30% TBP 对钍的单级萃取规律** 硝酸体系中钍的单级萃取实验结果示于图 3。无钍情况下,温度升高,钍分配比下降,硝酸浓度增大,钍分配比减小。含钍萃取体系中,钍的分配比随有机相钍饱和度增大而下降。有机相钍质量浓度 80 g/L 时,钍的分配比为  $10^{-4}$  数量级。提高钍饱和度,可以有效降低钍的分配比。钍饱和度的提高,降低了自由 TBP 的浓度,对降低钍的分配显然是有利的。因此,高温、高酸有助于降低钍分配比,对钍去污有利。

**2.1.2 30% TBP 对钍的单级萃取规律** 硝酸体系中钍的单级萃取分配实验示于图 4。图 4 结果表明:在不加入钍时,随着温度的升高,对钍的分配比影响不大;而随着水相硝酸浓度的不断提高,钍的分配比不断增加;在有钍条件下,随着有机相中钍饱和度的提高,钍的分配比显著降低;当钍饱和度从 53.8% 增加到 84.6% 时,钍的分配比降低 2.17 倍;而在相同有机相钍饱和度情况下,温度对钍的分配比影响很小。综上所述,影响钍的分配比的关键因素是钍饱和度和水相硝酸浓度。适

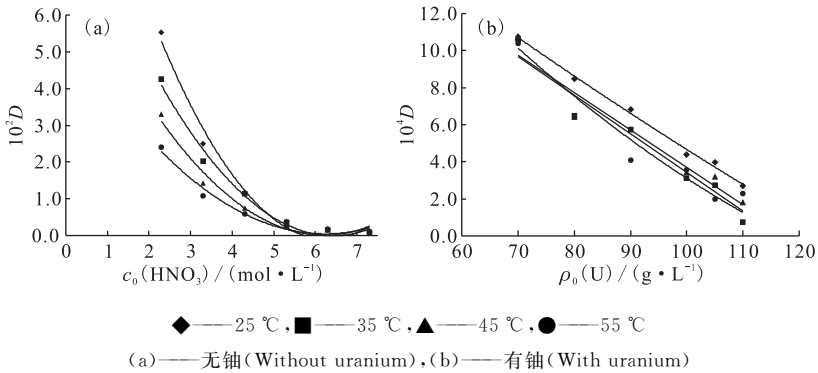


图 3 单级实验条件下钌的分配规律

Fig. 3 Distribution rules of ruthenium in single-grade experiment

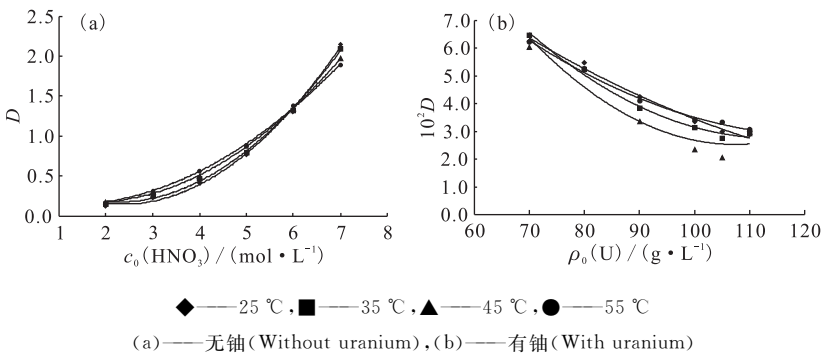


图 4 单级实验条件下锆的分配规律

Fig. 4 Distribution rules of zirconium in single-grade experiment

当提高铀饱和度和降低硝酸浓度有助于降低锆分配比,对锆去污有利。

## 2.2 1A 工艺优化

根据单级实验的结果可以看出,提高共去污过程对裂片元素钌和锆净化能力的途径有:(1) 提高有机相铀饱和度;(2) 提高温度;(3) 提高 1AF 酸度和洗涤酸度。

有机相铀饱和度的提高可降低锆、钌的分配比,强化去污效果。但是,提高有机相铀饱和度,降低了自由 TBP 浓度,也必将降低 Pu 的分配比,有可能造成 Pu 的流失。而且出于对临界安全的考虑,料液中铀浓度不宜过高,因此将铀质量浓度确定为 250 g/L,相对于目前的中试厂流程和先进二循环流程提高约 10%。

温度从室温提高到 45 °C,可以使有机相最大铀质量浓度提高大约 10 g/L,相应地,对裂片元素的去污也提高。升高温度本身对锆的分配比影响不显著,但对降低钌的分配比影响明显。温度从 25 °C 提高到 45 °C,钌的分配比从  $1 \times 10^{-3}$  降低到  $5 \times 10^{-4}$ ,从而为提高钌的去污创造条件。同时,也能提高 Pu 的分配比,对提高 Pu 的回收率有利。

酸度的提高可降低钌的分配比,强化钌的去污;还可以提高 Pu 的分配比,对提高 Pu 的回收率有利,但进料酸度的提高又会加大锆的分配比,对其去污不利。

综上所述,初步选定优化 1A 工艺:250 g/L U-4 mol/L 酸进料,4 mol/L 酸洗涤,45 °C 保温,高铀饱和度可强化锆、钌的净化,而高温、高酸可以保证 Pu 收率。

## 2.3 台架实验

根据 1A 优化工艺条件运行 2 次台架实验。2 次实验瞬时样分析结果列于表 3,U、Pu 回收率列于表 4,锆、钌的净化列于表 5。由表 4 可知,1A 槽的铀钚回收率均达到技术指标。

2 次台架实验的结果重现性较好。常温下,当 3 mol/L 硝酸进料,1A 对  $\gamma$  去污可以达到 1000,甚至更高。但使用高酸(4 或 4.5 mol/L)流程因锆内循环有可能使共去污过程对锆的去污能力下降。因此,虽然提高铀饱和度可以使锆的分配比下降,但相对于锆的内循环导致的浓度变化来说,仍然可能会导致锆的去污能力不够。因此锆的去污改善不明显,后续研究中将考虑通过

表 3 样品分析结果  
Table 3 Results of analysis for samples

| No. |     | $\rho(\text{U})/$<br>( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $\rho(\text{Pu})/$<br>( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $\rho(\text{Tc})/$<br>( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $C(\text{Zr})/$<br>( $\text{kBq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $C(\text{Ru})/$<br>( $\text{kBq} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $c(\text{H}^+)/$<br>( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|-----|-----|---|--|--|---|---|--|
| 1   | 1AF | 252.32  | 定量(Ration)   | $1.29 \times 10^{-2}$                                    | 745.3   | 14 906  | 4.00   |
|     | 1AP | 92.48   | 定量(Ration)   | $4.07 \times 10^{-3}$                                    | 1.38  | 0.013   | 0.231  |
|     | 1AW | $4.83 \times 10^{-4}$                                   | $6.24 \times 10^{-4}$                                    | $1.14 \times 10^{-3}$                                    | 757.63  | 16 185.92   | 3.84   |
| 2   | 1AF | 258.72  | 定量(Ration)   | $1.39 \times 10^{-2}$                                    | 541.20  | 113.77  | 4.01   |
|     | 1AP | 97.42   | 定量(Ration)   | $4.25 \times 10^{-3}$                                    | 0.21  | $5.75 \times 10^{-4}$                                   | 0.206  |
|     | 1AW | $8.59 \times 10^{-4}$                                   | $7.86 \times 10^{-5}$                                    | $1.70 \times 10^{-4}$                                    | 429.06  | 82.71   | 3.88   |

表 4 1A 槽 U、Pu 回收率  
Table 4 Recovery rate of uranium and plutonium

| No. | 回收率(Recovery rate)/% |        | 我国后处理厂 U、Pu 回收率指标<br>(Recovery rate prescribed for chinese reprocessing plants)/% |
|-----|----------------------|--------|---|
|     | U                    | Pu     |   |
| 1   | 99.999 7             | 99.98  | 99.9  |
| 2   | 99.999 6             | 99.997 | 99.9  |

表 5 1A 槽锆、钌的净化  
Table 5 Decontamination factor for Zr and Ru in 1A mixer-settler

| No. | D                  |                    |
|-----|--------------------|--------------------|
|     | Zr                 | Ru                 |
| 1   | $2.56 \times 10^2$ | $5.81 \times 10^5$ |
| 2   | $9.68 \times 10^2$ | $7.45 \times 10^4$ |

调整进料、洗涤酸度等工艺,在保证钌净化基础上提高锆的净化。而钌的净化达到了约  $10^5$ ,基本满足改进流程净化要求。

### 3 结 论

- (1) 1A 槽设计工艺台架实验铀、钚回收率均大于 99.98%,满足设计指标,设计的 1A 工艺可行;
- (2) 设计工艺条件下,1A 槽锆的净化提高不明显;
- (3) 1A 槽钌的净化明显提高,满足改进工艺钌的净化指标。

### 参 考 文 献:

[1] 姜圣阶,任凤仪.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1995:135.  
 [2] 蒋云清.乏燃料后处理'94[M].北京:核科学技术情报研究所,1995:117.  
 [3] Schmieder H, Petrich G. IMPUREX: a Concept for

an Improved Purex Process[J]. Radiochim Acta, 1989, 48: 181.  
 [4] Bleyl H J, Erter D, Goldacker H, et al. Recent Experimental Findings on the Way to the One-Cycle Purex Process[J]. Kerntechnik, 1990, 55: 21.  
 [5] Petrich G, Bleyl H J, Ertel D, et al. Progress in the Development of a One-Cycle Purex(Impurex)[C]// Proc ISEC'90, Kyoto, July 16-21, 1990: 555.  
 [6] Goldacker H, Bleyl H J, Gumb G, et al. The Improved Millifacility[C] // Proc ISEC'88, Moscow, July 18-24, 1988.  
 [7] 卞晓艳,郑卫芳,张宇,等.铀纯化循环中乙异羟肟酸净化锆的研究[J].核化学与放射化学,2008,30(4):193-196.  
 [8] 张宇,郑卫芳,卞晓艳,等.单甲基胍改善铀纯化循环中钌的净化[J].原子能科学技术,2009,43(12): 1 086-1 090.  
 [9] 卞晓艳,杨素亮,郑卫芳,等.乙异羟肟酸与 Zr(IV),  $\text{UO}_2^{2+}$  配合物稳定常数的测定[J].核化学与放射化学,2008,30(2):65-69.  
 [10] 张宇,郑卫芳,卞晓艳,等.单甲基胍与亚硝酸钌硝酸根配合物的反应动力学[J].核化学与放射化学,2010,32(1):8-12.  
 [11] 魏启慧,候淑彬.亚硝酸钌硝酸基配合物和亚硝酸钌亚硝酸基配合物的制备和鉴定[J].原子能科学技术,1978,12(2):152-156.  
 [12] 伍涛.铀中锆的化学分离与分析方法研究[D].北京:中国原子能科学研究院,2002.