铀钚萃取洗涤-共反萃工艺
I. 串级工艺优化

左 臣,李传博,晏太红,郑卫芳*,张 宇,卞晓艳,袁中伟

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:快堆燃料后处理是实现快堆燃料闭式循环的关键环节之一,快堆乏燃料中裂变产物含量高,进行后处理需要多个铀钚萃取洗涤-共反萃循环才能达到去污效果。本研究针对快堆乏燃料高钚浓度和需要多个萃取洗涤-共反萃循环净化裂变产物的特点,采用模拟料液通过多次串级实验,确定了满足铀钚收率及避免钚聚合的铀钚萃取洗涤-共反萃工艺,实验结果表明,1A 铀、钚萃取收率分别为 99.995%和 99.996%,1B 铀、钚反萃收率分别为 99.936%和 99.996%。

关键词:快堆燃料后处理;铀钚共反萃;高浓钚

中图分类号:TL241.14 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9950(2013)04-0211-05

doi:10.7538/hhx.2013.35.04.0211

U, Pu Co-Recovery Process
Ⅰ. Cascade Experiments

ZUO Chen, LI Chuan-bo, YAN Tai-hong, ZHENG Wei-fang*, ZHANG Yu, BIAN Xiao-yan, YUAN Zhong-wei

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

Abstract: FR fuel reprocessing differs from thermal reactor fuel reprocessing in many respects, such as high Pu content, and requires more extraction cycles to give a sufficiently decontamination factor. To elucidate the behavior of uranium and plutonium in extraction/co-strip process, several cascade experiments were carried out with a simulative solution containing U and Pu. The experiment results show that the yeild of U and Pu in 1A are 99.995% and 99.996%, respectively, the yeild of U and Pu in 1B are 99.936% and 99.996%, respectively. And through the use of dual strip, the possibility of Pu polymerization is reduced by maintaining sufficient acid concentration commensurate with Pu concentration.

Key words: FR fuel reprocessing; U, Pu co-recovery; high Pu

收稿日期:2012-11-14;**修订日期**:2013-02-03

基金项目:863 课题资助项目(No. 2009AA050702)

作者简介:左 臣(1983—),男,湖南衡阳人,助理研究员,核燃料循环与材料专业

*通信联系人:郑卫芳((1969—),男,研究员,wfazh@ciae.ac.cn

相对于热堆乏燃料，快堆乏燃料中 Pu 含量高[1-2]（表 1），而且由于燃耗深，乏燃料中裂片元素（FP）含量也大大增加，同时冷却时间短[3]，放射性也大大增强[4]。FP 含量增加使得裂片净化的难度加大，国外快堆乏燃料后处理普遍采取多个萃取洗涤过程以达到净化效果[5-6]，在每个萃取洗涤过程之间需要以硝酸将 U、Pu 进行反萃。

表 1 钚在乏燃料中的含量

Table 1 Pu content in spent fuel g/t

核素 (Nuclides)	热中子堆(Thermal neutron reactor, 燃耗(Burnup) 33 000 MW·d/t)	快中子堆(Fast neutron reactor, 燃耗(Burnup) 80 000 MW·d/t)
^{238}Pu	168	1 840
^{239}Pu	5 300	117 000
^{240}Pu	2 140	52 400
^{241}Pu	1 100	14 400
^{242}Pu	340	9 020

快堆乏燃料的这些特点使得其后处理相对困难，高钚浓度主要影响后处理中临界危险、钚聚合物生成、浓钚在流程中的分配等方面的问题，比如在流程中钚浓度较高的级数需要采取相应酸度避免聚合物的生成、饱和度方面需要同时考虑铀钚而不是仅仅考虑铀；裂变产物含量增加使得裂变产物净化的难度加大，根据马库尔厂和国外报导，估计需要 3 个萃取循环才能达到满足净化要求的铀钚产品[5]；高放射性主要加剧了萃取剂和稀释剂的降解。可见由于快堆乏燃料的特点，其后处理存在于共去污段的困难较多。增加共去污循环数是一种有效强化裂变产物去污的手段，需要在各个萃取洗涤过程之间将铀钚共反萃到水相。本工作拟首先针对快堆乏燃料钚含量高及需要采取铀钚萃取洗涤-共反萃的特点，通过串级实验的方法，研究满足 U、Pu 收率要求的萃取-洗涤-共反萃工艺，以期为进一步考察共去污段工艺对强放射性及裂变产物净化的适用性打下基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸钚溶液，硝酸铀溶液，硝酸溶液，硝酸浓度、钚浓度、微量铀浓度分析所需试剂，市售；30% TBP-煤油溶液：天津试剂一厂生产的 TBP（分析纯）与锦西炼油厂生产的加氢煤油按体积比配制，用 2.5% Na_2CO_3 洗涤 3 次，再用 0.1 mol/L HNO_3 洗涤 3 次，最后用去离子水洗至中性备用。

含 HNO_3、U、Pu 的 1AF 模拟料液配制：将分别含 U、Pu 的硝酸溶液和浓硝酸按设计的组成混合制得模拟 1AF 料液。

VORTEX-5 型漩涡振荡器，其林贝尔公司；GT10-1 型离心机，北京时代北利离心机公司；PHS-3B 型精密 pH 计，上海雷磁分析仪器厂；单道 α 计数器，北京核分析仪器厂；混合 K 边界/X 荧光测量仪，中国原子能科学研究院；Lambda950 型分光光度计，Perkinelmer 公司。

1.2 实验方法

按流程工艺参数采用串级实验方法[6]考察工艺效果，每次引入水相或有机相后混合震荡的时间为 1 min，采用离心的方法进行分相，串级实验进行到出口料液中铀、钚、酸浓度到达平衡。

第 1 次实验对初步设计的工艺进行验证，在第 1 次实验结果的基础上对 1B 工艺优化后通过第 2 次串级实验进行 1B 槽工艺效果验证。第 1 次 1A 槽串级实验采用配制 1AF 料液进行，1A 串级实验完成后以收集的 1AP 进行 1B 槽串级实验，第 2 次 1B 槽串级实验采用配制的 1AP 有机相料液进行。

钚浓度用 α 计数器进行测量分析；酸度采用 pH 电位滴定法分析；常量铀浓度用 K 边界法分析；微量铀浓度采用 TOPO 比色法分析。

1.3 工艺参数

共去污段流程简图示于图 1，3 次串级实验工艺参数列于表 2，1A、1B 各 16 级。

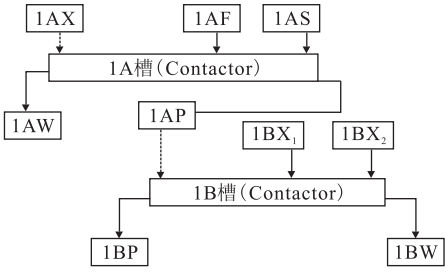


图 1 共去污段流程简图

Fig. 1 Flow sheets of co-decontaminating process

2 结果与讨论

2.1 萃取洗涤段

萃取洗涤段需要在保证铀钚收率的前提下提高净化效果，高酸有利于钚的萃取，可适当将

1AF 料液和洗涤酸设为较高的酸度,有利于高浓 Pu 条件下防止 Pu(Ⅳ)歧化,德国针对高钚浓度的乏燃料后处理热实验结果表明[7],酸度低至 2 mol/L时,Zr 和 TBP 的降解产物(HDBP、H_2MBP)易形成沉淀,而这种沉淀在 3～4 mol/L 酸中溶解度更大、形成速度也更慢,因此从防止沉淀生成的角度考虑也应该采取相对高的进料酸度。但另一方面,印度处理快堆乏燃料的热实验结果表明,高酸高钚条件会增加 DBP 的生成,因此 1AF 料液也不宜选用过高的酸度,为降低溶剂辐解,与有机相接触的水相酸度不能超过 6 mol/L[3]。在裂变产物中,比较难除去的是 Zr、Nb、Ru、Tc,相对于热堆中裂变产物的含量,快堆中 Ru 增加得最多,酸度的增加有利于除 Ru;高酸对稀土元素净化影响较小;高酸对 Zr 的净化不利,但在快堆乏燃料处理中 Zr 的净化不取决于其在 TBP/硝酸中的分配,而是取决于 DBP 与 Zr 的作用[4]。因此,综合考虑以上因素并结合国外快堆燃料后处理流程工艺参数,本工作中采用的 1AF 酸度为 4 mol/L,1AS 酸度为 3 mol/L。

表 2　串级实验工艺参数

Table 2　Experimental condition of cascade experiments

槽号(Contactors)	料液(Solutions)	工艺参数(Flowsheet conditions)	
1A	1AF	86.4 g/L U-20.7 g/L Pu-4.0 mol/L HNO_3	
	1AX	30%TBP-OK	
	1AS	3.0 mol/L HNO_3	
	流比(Flow ratio)	V(1AF)∶V(1AX)∶V(1AS)=1∶1.3∶0.65	
	级数(Stages)	萃取 10 级,洗涤 6 级(10 stages of extraction, 6 stages of scrubbing)	
1B	$1BX_1$	11.0 mol/L HNO_3	
	$1BX_2$	0.01 mol/L HNO_3	
	1AP	第 1 次(The first)	65.7 g/L U-15.1 g/L Pu-0.233 mol/L HNO_3
		第 2 次(The second)	57.7 g/L U-15.8 g/L Pu-0.469 mol/L HNO_3
	流比(Flow ratio)	第 1 次(The first)	V(1AP)∶V($1BX_1$)∶V($1BX_2$)=1.3∶0.075∶2.1
		第 2 次(The second)	V(1AP)∶V($1BX_1$)∶V($1BX_2$)=1.3∶0.07∶1.95
	级数(Stages)	第 1 次(The first)	$1BX_1$第 10 级加入,$1BX_2$第 16 级加入 ($1BX_1$ in the 10th stage, $1BX_2$ in the 16th stage)
		第 2 次(The second)	$1BX_1$第 9 级加入,$1BX_2$第 16 级加入 ($1BX_1$ in the 9th stage, $1BX_2$ in the 16th stage)

过低的铀钚饱和度不但不利于裂变产物净化,而且德国的快堆乏燃料后处理热实验发现饱和度低至 40%时增加了 Zr 的萃取,易形成界面污物[7];高饱和度能达到更好的裂变产物净化,但过高的饱和度对铀钚收率有负面的影响,因此采用过高或过低的饱和度都将对流程带来不利影响。法国 AT1 厂进行快堆乏燃料后处理时控制铀钚饱和度 55%[5],印度甘地原子能中心进行快中子示范堆乏燃料后处理实验时将铀钚饱和度优化到 60%[8]。本工作选择铀钚饱和度 65%,即 V(1AX)∶V(1AF)=1.3,结合计算机模拟结果选择萃取级数为 10 级,以保证较高的铀钚萃取率。

本实验未加入裂变产物考察净化效果,只从理论上设计了适于处理快堆乏燃料的酸度和饱和度,实验重点考察高钚浓度下及铀钚共反萃过程的铀钚收率,以期为进一步进行裂变产物净化效果考察奠定基础。采取上述工艺条件的串级实验结果显示,1A 铀、钚萃取收率分别大于 99.97% 和 99.99%,均达到流程的设计目标,该工艺条件能有效萃取铀钚。表 3 为 1A 串级实验中 1AW 铀钚浓度及收率,图 2、3 为 1A 的酸度、钚浓度分布。

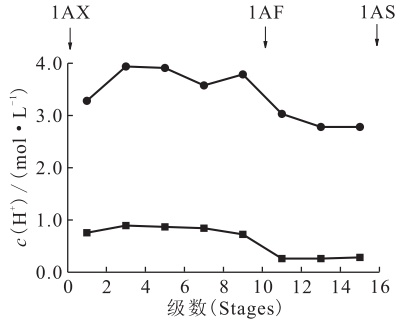
表 3　1A 串级实验结果

Table 3　Cascade experiment results of 1A

ρ_{1AW}(U)/(g·L^{-1})	ρ_{1AW}(Pu)/(g·L^{-1})	1A 铀收率 (U yield in 1A)	1A 钚收率 (Pu yield in 1A)
2.39×10^{-3}	4.18×10^{-4}	99.995%	99.996%

由于 $Pu[NO_3]_4\cdot 2TBP$ 在稀释剂中溶解度有限,因此有机相中钚负载过多时会形成第三相,第三相的存在不但干扰流程操作和控制,在萃取钚时可能造成临界危险(有报导称在第三相中测

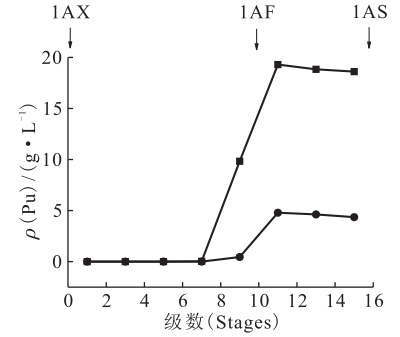
得钚质量浓度高达 187 g/L[8]，第三相的形成还会导致萃取体系的动力学不稳定和钚的损失[9]。因此，为防止第三相的产生，流程中有机相中不允许有过高的钚浓度，印度科学家根据前期研究结果[10]为避免第三相的生成将有机相中钚质量浓度控制在 20 g/L 以下。由图 3 中可以看出，选择的工艺条件下各级样中有机相中钚质量浓度均未超过20 g/L，可以降低第三相生成的危险。



■——有机相(Oganic phase)，●——水相(Aqueous phase)

图 2 串级实验 1A 槽各级样酸度分布

Fig. 2 Stage concentration profiles for HNO_3 in 1A



■——有机相(Oganic phase)，●——水相(Aqueous phase)

图 3 串级实验 1A 槽钚浓度分布

Fig. 3 Stage concentration profiles for Pu in 1A

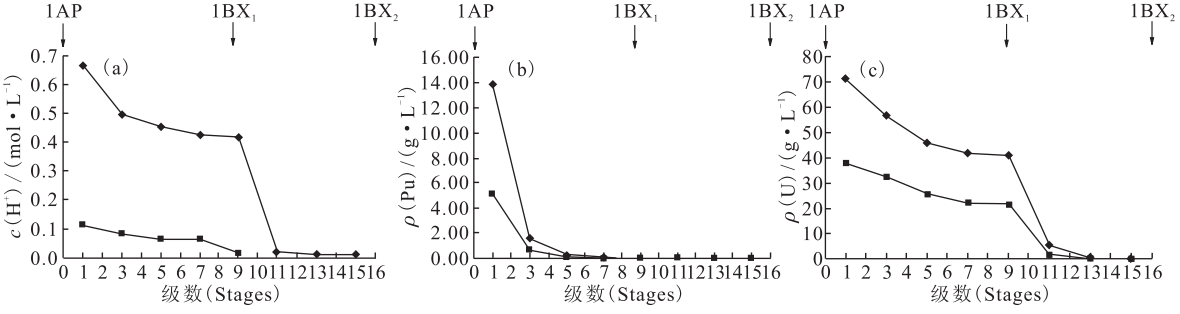
2.2 铀钚共反萃段

1B 槽需要使用稀酸将铀钚反萃到水相，得到的水相铀钚产品在下一个萃取-洗涤段进行进一步的净化。由于 1B 槽水相出口段钚浓度较高，为避免钚聚合的产生，1B 前段酸度不能过低，而为了将铀充分反萃到水相中，1B 后段需要采取 0.01 mol/L 稀酸反萃，这就要求至少采用 $1BX_1$、$1BX_2$ 两股反萃酸，同时利用 $1BX_1$、$1BX_2$ 在 1B 前段保持低 D(Pu)和防止钚聚合的酸度，并希望有机相中铀浓度较高，以期同时利用低酸和铀饱和度在前几级就能完全反萃钚，避免在 1B 槽后段中采取更低的酸度反萃铀时造成钚的水解，在 1B 后段则采取 0.01 mol/L 的稀酸 $1BX_2$ 反萃铀。

$1BX_1$ 采用酸度越大，为保持 1B 槽前段较低的酸度所采用的 $1BX_2$ 的流量也越大，$1BX_2$ 的流量的增大有利于后几级铀的反萃，同时也能降低 1BP 的总流量，相应地减少了下一个萃取洗涤过程的水相废液体积。但另一方面，$1BX_1$ 的酸度也不能过高，俄罗斯研究人员曾发现 12 mol/L 的硝酸进料时运行过程中有发生爆炸的危险。因此 1B 工艺选择的 $1BX_1$ 酸度为 11 mol/L，$1BX_2$ 为 0.01 mol/L 硝酸。

第 1 次串级实验结果显示，1B 槽 Pu 的收率为 99.985%，U 的收率为 99.919%，根据 1B 槽铀钚的各级分布，1B 槽第 8、9 级有机相的钚浓度已经很低，因此可以将 $1BX_1$ 从第 10 级改在第 9 级加入，以期在不影响第 9 级钚收率的前提下提高铀反萃收率。

第 2 次串级实验旨在验证将 $1BX_1$ 从第 10 级改到第 9 级加入后 1B 的工艺效果，直接采用配置的 1AP 进行 1B 槽串级实验。图 4 为第 2 次串级实验1B的酸度、钚浓度、铀浓度分布，表4为



■——有机相(Oganic phase)，◆——水相(Aqueous phase)

图 4 第 2 次串级实验 1B 槽各级样酸度(a)、钚浓度(b)及铀浓度(c)分布

Fig. 4 Stage concentration profiles for HNO_3(a), Pu(b) and U(c) of the second 1B cascade experiment

表 4　1B 串级实验结果比较

Table 4　Compare of cascade experiment results in 1B

实验 (Experiments)	$\rho_{1BW}(U)/(g\cdot L^{-1})$	$\rho_{1BW}(Pu)/(g\cdot L^{-1})$	1B 铀收率 (U yield in 1B)	1B 钚收率 (Pu yield in 1B)
第 1 次串级(The 1st experiment)	5.30×10^{-2}	2.30×10^{-3}	99.919%	99.985%
第 2 次串级(The 2nd experiment)	3.71×10^{-2}	5.47×10^{-4}	99.936%	99.996%

两次 1B 串级实验结果的比较。实验结果显示,将 1B 前段酸度保持在 0.4～0.5 mol/L 不仅可避免浓钚级钚的聚合,还能充分反萃铀钚混合有机相中的钚,第 9 级有机相中钚质量浓度为 5.83×10^{-3} g/L,钚收率已经达到 99.960%,因此虽然 10—16 级中酸度很低,但能有效防止钚水解生成沉淀,与第 1 次串级实验相比,以 0.01 mol/L 硝酸反萃的级数由 6 级变为 7 级,1B 槽最终的钚收率更高,为 99.996%。第 2 次串级实验 1B 槽铀收率 99.940%,与第 1 次串级实验采取 6 级 0.01 mol/L硝酸反萃时铀收率 99.919%相比,此次串级实验采取 7 级反萃后铀收率有所提高,1—9级有机相中铀质量浓度均在 40 g/L 以上,有机相中大量铀的存在有利于 1—9 级中钚的反萃,10—16级由于 0.01 mol/L 硝酸反萃,有机相中铀浓度下降很快。

3　结　论

通过多次串级实验结果验证,设计的快堆后处理共去污段工艺中 1A 铀、钚萃取收率均大于 99.99%,1B 铀、钚反萃收率分别大于 99.91%和 99.98%,各级样有机相中钚质量浓度均未超过 20 g/L,有利于避免第三相生成,通过双酸反萃工艺在避免浓钚级中钚聚合的同时能充分的反萃铀钚。

由于高燃耗及短冷却时间,快堆乏燃料放射性强,溶剂将产生严重的辐解[11],为了降低溶剂辐解给流程带来的 Zr、Pu 在有机相中保留[5]等不利影响,快堆乏燃料后处理宜采用短停留时间的离心萃取器为萃取设备,因此下一步工作将在离心萃取器中进行台架实验验证,以考察流程在短停留时间下的工艺效果。

参考文献:

[1] Takata T, Koma Y, Sato K, et al., Conceptual Design Study on Advanced Aqueous Reprocessing System for Fast Reactor Fuel Cycle[J]. J Nucl Sci Technol, 2004, 41(3): 307-314.

[2] Natarajan R, Raj B. Fast Reactor Fuel Reprocessing Technology: Successes and Challenges[J]. Energy Procedia, 2011, 7: 414-420.

[3] McKay H A C. Symposium on Fast Reactor Fuel Reprocessing, London, 1979[C]. London: Society of Chemical Industry, 1980.

[4] Anisimov V I, Pavlovich V B, Smetanin É Y. Pilot Studies of an Extraction Process for Reprocessing of Spent Fuel From Fast Reactors Hardware and Process Details of Extractor Selection[J]. Atomic Energy, Translated From Atomnaya Énergiya, 1992, 72(5): 481-491.

[5] Boudry J C, Miquel P. International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974[C]. France: Society of Chemical Industry, 1974.

[6] 郝纪宁,张丽萍,严纯华,等.串级萃取理论的实验验证:镧铈体系的萃取分离[J].稀土,1985(3):7-12.

[7] Baumgärtner F. The Purex Process for the Reprocessing of Nuclear Fuels With High Pu Content and High Burn-up[J]. Kerntechnik, 1976, 18(6): 245-252.

[8] Natarajan, R. Sixteenth Annual Conference of Indian Nuclear Society, Mumbai, 2005[C]. India: Indian Nuclear Society, 2005.

[9] Rao P R V, Srinivasan T G. International Symposium on Radiochemistry and Radiation Chemistry, Bombay (India), 1991[C]. India: Department of Atomic Energy, 1991.

[10] Rao P R V, Kolarik. A Review of Third Phase Formation in Extraction of Actinides by Neutral Organophosphous Extractants[J]. Solvent Extr Ion Echn, 1996, 14(6): 955 993.

[11] Burch W D. Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Orlando, FL, USA, 1983[C]. Washington: American Chemical Society, 1983.