

PUREX 流程中锝的分布特性研究进展

王均利, 晏太红*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: ^{99}Tc 是多价态、高产额裂变产物核素, 在 PUREX 流程中具有特殊的萃取行为和氧化还原特性, 是动力堆乏燃料后处理工艺中需要控制走向的重要核素。本文首先阐述了锝的基本化学性质, 重点论述了锝在 PUREX 工艺流程中铀钚共去污段、锝洗段和铀钚分离段的分布特性, 分析了不同酸度、离子浓度和还原反萃体系等因素对锝走向的影响, 为将来进一步控制其走向和分离提供参考。

关键词: 锝; PUREX 流程; 后处理; 分布特性

中图分类号: TL241 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)05-0301-10

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019093

Development of Distribution Behavior of Technetium in PUREX Process

WANG Jun-li, YAN Tai-hong*

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

Abstract: As a nuclide with multi valence and high fission yield, ^{99}Tc has special extraction behavior and redox characteristics in PUREX process, and is needed to control its trend in the reprocessing process of the spent fuel in the power reactor. In this paper, the basic chemical properties of technetium is firstly described and the distribution behavior of technetium in the uranium-plutonium co-decontamination stage, technetium-scrubbing stage and uranium-plutonium separation stage of PUREX process is mainly focused on. Then the influence of acidity, ion concentration and reductive stripping system on the trend of technetium are analyzed, which can provide reference for further controlling its trend and separation in the future.

Key words: technetium; PUREX process; reprocessing; distribution behavior

长寿命人造放射性核素 ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2.1 \times 10^5 \text{ a}$) 主要是由反应堆中 ^{235}U 热中子裂变产生的, 也是一个具有较高裂变产额 (6.13%) 和高度迁移性的裂变产物^[1], 是环境放射性安全评估过程中重点关注的三个以阴离子状态存在的核素 (^{99}Tc 、 ^{129}I 、 ^{79}Se) 之一^[2]。后处理废液中的 ^{99}Tc 在

地质处置过程中极易挥发泄露^[3], 泄露到环境中后, 可在微生物、植物和某些无脊椎动物体内积累, 进而对生态系统构成长期潜在的危害。随着核电事业的发展, 核燃料燃耗加深及 ^{235}U 初始丰度的提高, 锝含量显著增加, 使得在动力堆乏燃料后处理工艺中成为一个需要重点关注的元素。在

收稿日期: 2019-12-19; 修订日期: 2020-03-03

作者简介: 王均利 (1991—), 男, 河南商丘人, 硕士, 研究实习员, 从事核燃料循环与材料研究, E-mail: jlwang92@163.com

* 通信联系人: 晏太红 (1979—), 男, 甘肃临洮人, 博士, 研究员, 从事核燃料循环与材料研究, E-mail: yanthcn@163.com

PUREX 流程中, 锆的化学行为主要涉及三个工艺单元, 即铀钚共去污段、锆洗段和铀钚分离段, 共去污分离循环示意图示于图 1。锆行为的复杂性主要体现在两个方面: (1) 共去污过程中锆与其他金属离子发生共萃取, 流程中影响锆共萃行为的因素复杂; (2) 在铀钚分离过程中锆与还原

剂发生复杂反应, 可能对铀钚分离造成影响。因此, 掌握锆的工艺过程特性及其分离技术对于后处理工艺设计、锆的走向控制和生态安全等均具有非常重要的意义。本文主要针对锆在 PUREX 流程中的分布特性研究进展进行综述, 并提出今后的研究重点和建议。

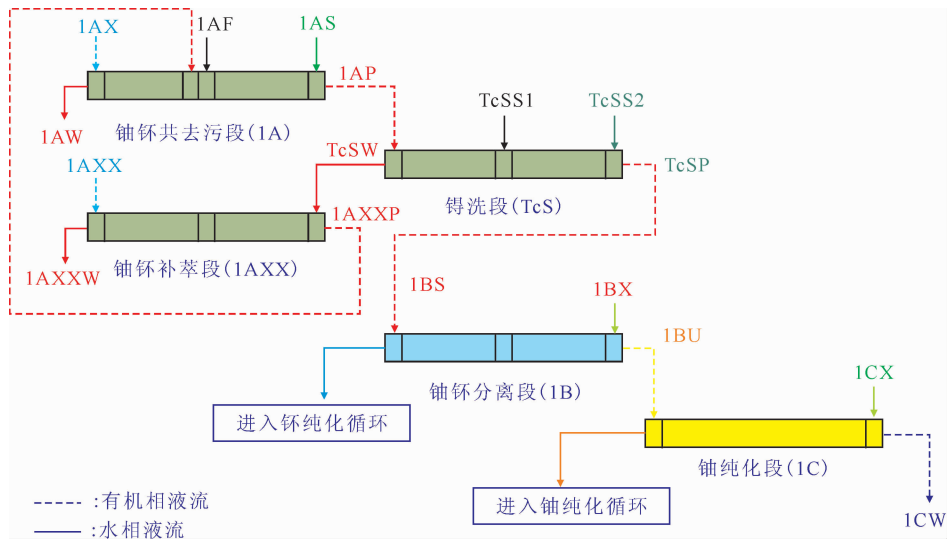


图 1 共去污分离循环示意图

Fig. 1 Schematic diagram of co-decontamination and separation cycle

1 锆的化学性质简介

锆基态原子的电子结构为 $[Kr]4d^5 5s^2$, 因其特殊的电子层结构, 锆可以 $-1 \sim +7$ 价态存在于化合物中, 且具有一定的歧化趋势。在水溶液平衡系统中锆可以多种不同氧化态存在, 且其相对稳定性受酸度、水解和络合等因素的影响, 这也决定了在化学反应和不同工艺流程中锆特性的复杂性。

不同价态锆的氧化还原电位示于图 2^[4]。

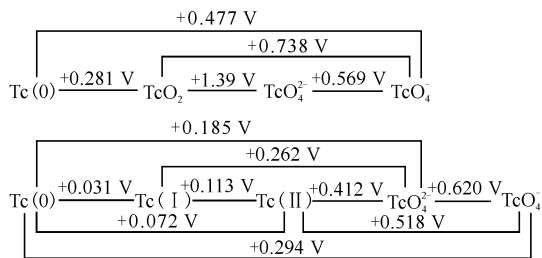


图 2 不同价态锆的氧化电势^[4]

Fig. 2 Oxidation potential of different valence states of technetium^[4]

在 HNO_3 溶液中, 锆离子的稳定性顺序为: $Tc(VII) > Tc(IV) > Tc(V) > Tc(VI)$ ^[5]。 TcO_4^- 是 $Tc(VII)$ 在水溶液中最稳定的存在形式, 是一种中等强度的氧化剂, 可以被多种还原剂还原, 如非质子酸^[6]、羟胺^[7]、 $Fe(II)$ ^[8]、 $Sn(II)$ 等^[9]。PUREX 流程中, 在含 $P=O$ 键的有机配体存在下, TcO_4^- 能够与 $U(VI)$ 、 $Pu(IV)$ 和 $Zr(IV)$ 等金属离子共萃进入有机相, 对这些元素的纯化和分离造成影响, 而且由于锆的催化氧化还原反应, 造成在后处理过程中关键锆系元素的价态很难控制^[10]。由于 TcO_4^- 在水溶液中具有高溶解度和低络合性的特点, 因此很难被一般岩石和矿物质吸附, 导致其在环境中可快速迁移。由于其高度迁移性, 工艺废液中的锆泄漏风险较高, 如在美国 Hanford 后处理厂所处的渗流带和地下水中就检测到了高浓度的 ^{99}Tc , 严重威胁了当地的生态安全^[11]。

一般情况下低价态锆仅能以络合物的形式存在, 而在氧化氛围如 HNO_3 和 HNO_2 存在时, 可被迅速氧化为 $Tc(VII)$ 。在无络合剂存在时, 低价态锆如 $Tc(V)$ 和 $Tc(VI)$ 很容易歧化为 $Tc(VII)$

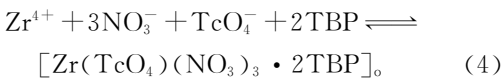
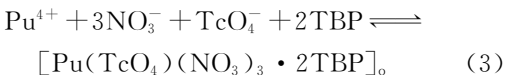
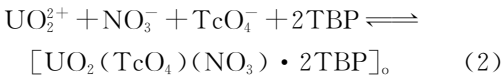
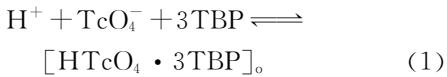
和Tc(Ⅳ)^[12-13]。Tc(Ⅳ)的稳定性仅次于Tc(Ⅶ)，在不同的pH条件下，其可能的存在形式为TcO²⁺、TcO₂·nH₂O、TcO(OH)⁺、Tc(OH)₂²⁺和TcO(OH)₂等，其水溶性和迁移能力较弱，尤其是TcO₂·nH₂O在水中溶解度仅为10⁻⁸ mol/kg，这也是利用该性质进行还原分离锆的一个重要方法^[14]。在一定的还原氛围时，锆可以Tc(Ⅲ)或Tc(Ⅳ)形式稳定存在。在碱性还原体系废液中，乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)和草酸盐等螯合剂可与低价锆络合得以长期稳定共存，这也是许多后处理厂储存锆的方法^[15]。

2 锆在 PUREX 流程中的分布特性

2.1 锆在铀钚共去污段的分布特性

(1) 锆在铀钚共去污段的萃取行为

PUREX 流程中，锆主要以 TcO₄⁻ 的形式溶于乏燃料溶解液。在铀钚共去污阶段，U(Ⅵ)、Pu(Ⅳ)几乎全部被萃入到30% TBP/煤油中，从而实现与绝大多数裂片元素的分离。而由于锆具有与U(Ⅵ)、Pu(Ⅳ)和Zr(Ⅳ)等离子共萃的特点，使相当一部分锆也进入有机相中。其萃取机理通常如式(1)–(4)表示^[16-18]。



在纯HNO₃体系中，朱国辉^[16]、Pruett^[17]等依据萃取物中锆分配比(D(Tc))和磷酸三丁酯(TBP)浓度的关系，证明了锆是以HTcO₄·3TBP的形式萃入有机相。当c(HNO₃)=0.6~0.8 mol/L时，D(Tc)达到极大值，而HNO₃浓度在0.8~12 mol/L时，D(Tc)随HNO₃浓度增加显著降低。Lister等^[19]从实验数据中拟合出D(Tc)与HNO₃浓度(大于1 mol/L)的关系，如式(5)所示，可见D(Tc)随HNO₃浓度的变化规律较为复杂。不同温度下D(Tc)与水相HNO₃浓度的关系示于图3。由图3可知：在10~50℃，0.1~10 mol/L HNO₃范围内，D(Tc)随温度升高而显著降低。Pruett等^[17]结合25~60℃时D(Tc)与HNO₃浓度的关系，得出萃取焓变ΔH=(−58.2±3.1) kJ/

mol，证明TBP萃取锆为放热反应。

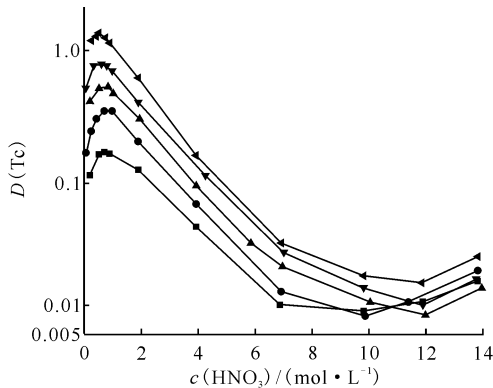


图3 不同温度下D(Tc)与水相HNO₃浓度的关系^[16]
Fig. 3 Relationship between D(Tc) and c(HNO₃) at different temperatures^[16]

$$\lg D(\text{Tc}) = 0.806 + 1.58c(\text{HNO}_3) + \lg \frac{c(\text{HNO}_3)}{1 + 1.58c(\text{HNO}_3)} - 1.33\lg(1 + c(\text{HNO}_3)) \tag{5}$$

不同水相铀浓度下D(Tc)与水相HNO₃浓度的关系示于图4^[16]。由图4可知：在含一定浓度铀的HNO₃体系中，D(Tc)随HNO₃浓度增加而降低，但并没有出现极大值，且降低趋势平缓，含铀量越高，降幅越小。这是铀锆共萃形成UO₂(TcO₄)(NO₃)·2TBP所致^[16]。Jassim等^[20]结合一定HNO₃浓度和不同铀浓度时的分配比数据，提出了D(Tc)与水相铀浓度和自由TBP浓度的半经验函数(式(6))。

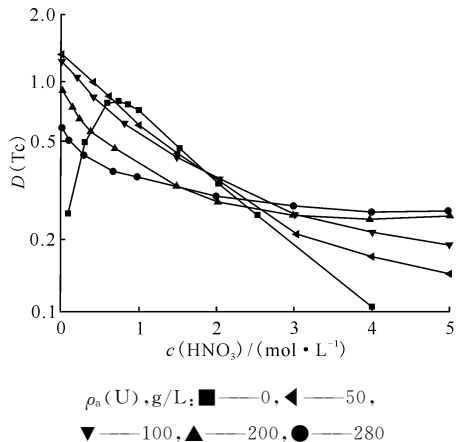


图4 不同水相铀浓度下D(Tc)与水相HNO₃浓度的关系^[16]
Fig. 4 Relationship between D(Tc) and c(HNO₃) at different aqueous phase uranium concentration^[16]

$$\lg D(\text{Tc}) = (2.23 \pm 0.15) + (0.86 \pm 0.03) \times$$
$$\lg c_a(\text{U}) + (1.42 \pm 0.08) \lg c_{\text{free}}(\text{TBP}) \quad (6)$$

在锆与锆共存的 HNO_3 体系中, HNO_3 浓度会显著影响 TBP 对锆与锆的共萃性能。 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取分配比随 H^+ 浓度变化曲线示于图 5^[21]。由图 5 可知: 锆的萃取和锆锆共萃取分配比($D(\text{Tc})_{\text{Zr}}$)在 $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/L}$ 处有拐点, 这是由于 $c(\text{HNO}_3) < 3 \text{ mol/L}$ 时, $\text{Zr}(\text{IV})$ 发生水解, 提高 HNO_3 浓度可促进水解的锆解离生成 Zr^{4+} , 从而促进锆锆共萃取; 当 $c(\text{HNO}_3) \geq 3 \text{ mol/L}$ 时, HNO_3 可能会参与锆与锆的萃取^[21]。 欧阳应根等^[22] 研究发现, 当 $c(\text{HNO}_3)$ 为 $2.5 \sim 8 \text{ mol/L}$ 时, $D(\text{Tc})$ 随 HNO_3 浓度增加而增加, 说明 HNO_3 体系中, 锆与锆被 TBP 萃取存在明显的相互促进现象。 而当 $c(\text{HNO}_3) > 8 \text{ mol/L}$ 时, $D(\text{Tc})$ 随 HNO_3 浓度增加而降低(图 6^[22]), 说明过量的 NO_3^- 和 TcO_4^- 与 Zr^{4+} 具有竞争配位效应。

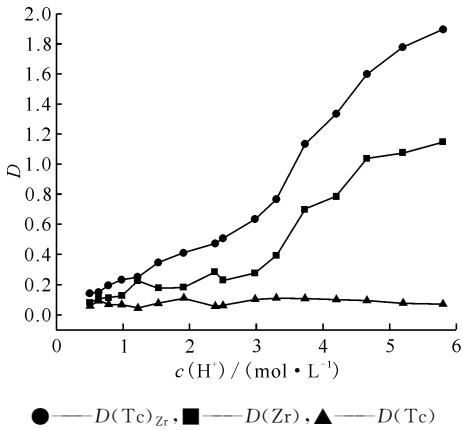


图 5 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取分配比随 H^+ 浓度变化曲线^[21]

Fig. 5 Distribution ratios of $\text{Zr}(\text{IV})$ and $\text{Tc}(\text{VII})$ varied with $c(\text{H}^+)$ ^[21]

在含铀、锆与锆的 HNO_3 体系中, 铀含量较高时, 锆浓度的变化对 $D(\text{Tc})$ 的影响很小, 此时铀锆共萃占据主导地位, 而在水相锆浓度较大时, 锆锆共萃占据主导地位, 如图 7 所示^[16]。在含一定量铀的 HNO_3 体系中, $D(\text{Tc})$ 随 HNO_3 浓度增加而增加, 而在含铀 (225 g/L) 和铀 ($0.439 \sim 3.038 \text{ g/L}$) 的 HNO_3 体系中, $D(\text{Tc})$ 并不随水相铀浓度而发生变化, 说明此时铀锆共萃居于主导地位^[17]。在真实乏燃料溶解液中, 铀浓度比铀高 $1 \sim 2$ 个数量级, 故可忽略铀对锆走向的影响。

综上, HNO_3 体系中 $D(\text{Tc})$ 受酸度影响较

大, 在 $c(\text{HNO}_3) = 1.5 \sim 12 \text{ mol/L}$ 时, $D(\text{Tc})$ 随 HNO_3 浓度增加而显著降低; 铀为低浓度时, 锆锆共萃为主, $D(\text{Tc})$ 且受 HNO_3 浓度影响变化较大; 而铀为高浓度时, 有机相饱和度增加, 以铀锆共萃为主, HNO_3 浓度和锆浓度对 $D(\text{Tc})$ 影响较小。

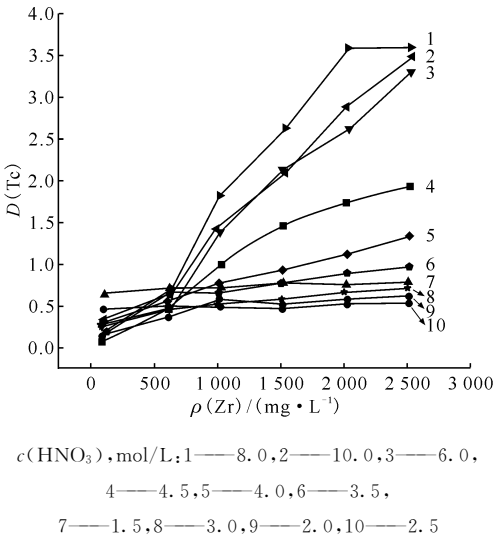


图 6 不同 HNO_3 浓度下锆质量浓度对锆分配比的影响^[22]

Fig. 6 Effect of Zr mass concentration on $D(\text{Tc})$ in various nitric acid concentrations^[22]

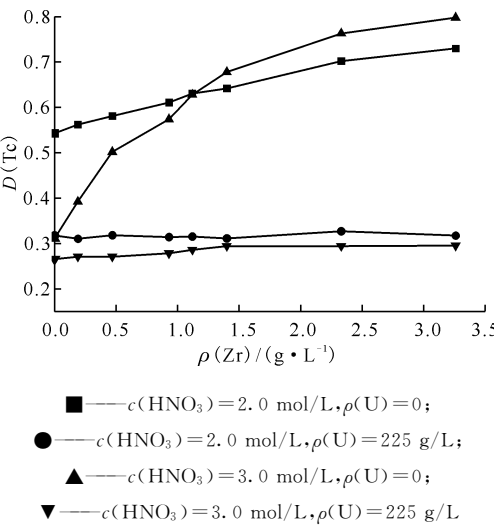


图 7 不同 HNO_3 和铀浓度条件下 Zr 质量浓度对 $D(\text{Tc})$ 的影响^[16]

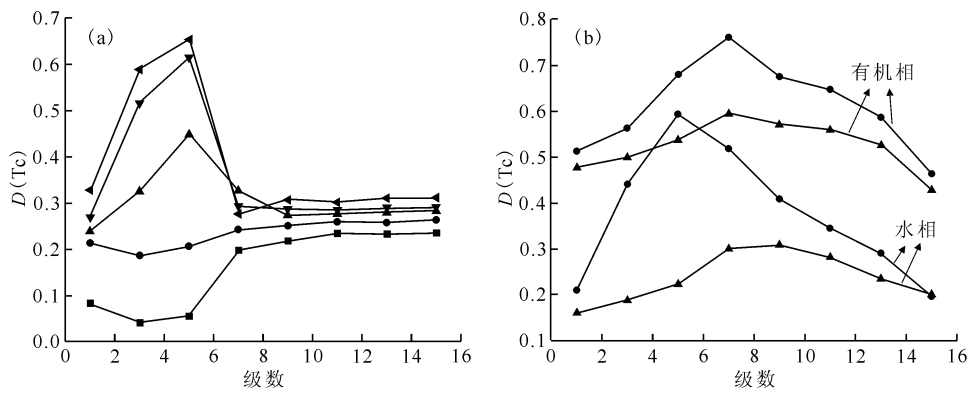
Fig. 7 Effects of Zr mass concentration on $D(\text{Tc})$ at different nitric acid and uranium concentrations^[16]

(2) 锆在铀铀共去污段的走向特点

锆在 PUREX 流程铀铀共去污段的走向取决于工艺条件的选择, 其中最重要的是 1AF 和 1AS

的 HNO_3 浓度、铀和锆的含量等。江浩等^[23]对锆在共去污段(8级萃取,8级洗涤)的串级实验结果表明(如图8所示),锆在萃取段由于锆铀共萃,使

大部分锆进入有机相液流,而在洗涤段由于有机相铀饱和度较高,使部分锆和锆被洗涤下来,导致萃取段有些级锆浓度较高,出现累积。



(a): 均含 U、Tc, $\rho(\text{U}) = 225 \text{ g/L}$, $\rho(^{99}\text{Tc}) = 0.2 \text{ g/L}$; ■ $c(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$; ● $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}$; ▲ $c(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}, \rho(\text{Zr}) = 1 \text{ g/L}$; ▼ $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}, \rho(\text{Zr}) = 1 \text{ g/L}$; ◀ $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}, \rho(\text{Zr}) = 1 \text{ g/L}, \rho(\text{Pu}) = 0.24 \text{ g/L}$
(b): $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}, \rho(\text{U}) = 225 \text{ g/L}, \rho(^{99}\text{Tc}) = 0.2 \text{ g/L}$; ● $\rho(\text{Zr}) = 1 \text{ g/L}$; ▲ $\rho(\text{Zr}) = 0$

图8 铀钚共去污段各级锆的分配比(a)和分布(b)^[23]
Fig. 8 Distribution ratio(a) and distribution(b) of technetium at different levels in uranium-plutonium co-decontamination stage^[23]

王辉等^[21]通过三组台架试验(8级萃取,8级洗涤),其中一次2-3流程(即1AF和1AS的 HNO_3 浓度分别为2 mol/L和3 mol/L)和两次3-3流程(其余参数基本相同),研究了锆在1A槽的走向,结果表明,三组试验中分别有总锆的52.3%、93.3%和73.8%进入1AP。经分析,不同工艺流程中洗涤段(9—16级)有机相铀饱和度较高(达到萃取容量的80%左右),萃取的 HNO_3

较少(图9^[21]),对锆走向几乎没有影响。1A槽各级铀质量浓度分布图示于图10^[21]。由图10可知:在萃取段(1—8级),铀质量浓度较低, HNO_3 浓度分布差别较大,此时以锆铀共萃为主, HNO_3 浓度越高,越有利于锆进入1AP。尽管两次3-3流程工艺参数基本一致,但由于试验运行状况不同,导致酸分布不同,所呈现的锆走向结果也有所不同。

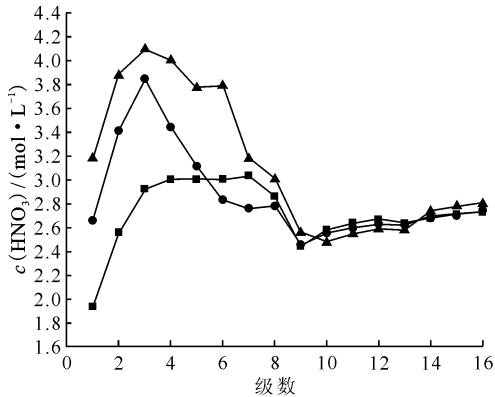


图9 1A槽台架试验 HNO_3 浓度分布^[21]
Fig. 9 Distribution of HNO_3 concentration in 1A tank for pilot tests^[21]

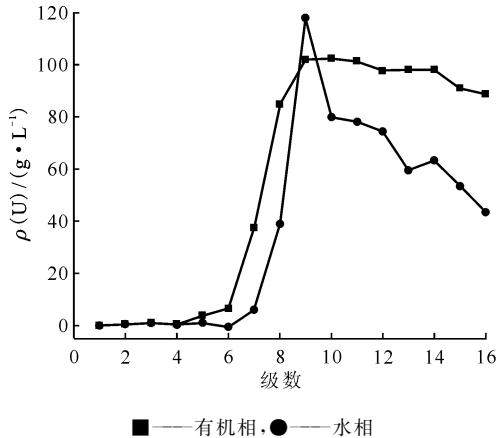


图10 1A槽各级铀质量浓度分布^[21]
Fig. 10 Distribution of uranium mass concentration in 1A tank for pilot tests^[21]

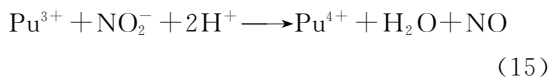
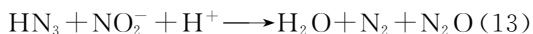
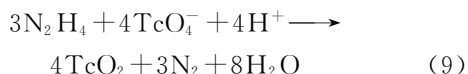
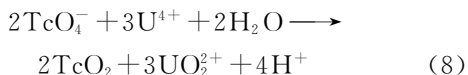
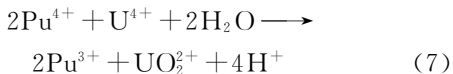
系数相近,且均大于3。此外,若 TcSS1 采用较高酸度、TcSS2 采用较低酸度有利于降低 TcSP 的酸度,同时能够降低进入 TcSW 中的铀和钚含量。刘金平^[31]通过台架试验证实总 HNO_3 用量是影响锔净化系数的最大因素,其次是锔洗段 HNO_3 浓度。若要提高锔净化系数,需提高总 HNO_3 用量,但同时 TcSW 中铀钚量也会增加,当增加总 HNO_3 用量使锔净化系数分别达到 10 和 20 时,铀钚损失量分别约为 9% 和 19%。故而需对工艺参数综合考虑,在提高锔净化系数的同时,尽可能减少铀和钚的损失。

从以上研究结果可以看出,设置锔洗槽可以显著提高锔的净化系数,但仍会有一部分锔不可避免经 TcSP 流入铀钚分离段。由于锔对铀钚分离的影响,需要在深入认识锔的特性基础上选择合适的工艺条件,有效地控制锔的走向,降低锔对工艺流程的影响。

2.3 锔在铀钚分离段的分布特性

铀钚分离段主要是采用还原剂将 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原为基本不被萃取的 $\text{Pu}(\text{III})$,从而实现铀钚分离。由于锔化学行为的复杂性,锔可能直接影响到还原剂的消耗,进而影响铀钚分离。锔主要以 $\text{Tc}(\text{VII})$ 形式进入有机相,被还原后的低价锔基本不被萃取^[32],故其走向主要受所用还原剂和洗涤酸度等条件的影响。因此,有必要深入研究 HNO_3 体系中锔与还原剂和 HNO_3 等的反应特性,以便加深对锔走向的认识,解决 PUREX 流程中还原反萃体系可能存在的问题。

在铀钚分离阶段,当前广泛使用四价铀-肼还原反萃体系, $\text{Tc}(\text{VII})$ 在 $\text{U}(\text{IV})$ - N_2H_4 的还原反萃体系中主要有下列反应(式(7)~(15))^[29,33]。



可见, $\text{Tc}(\text{VII})$ 及在体系中产生的 NO_2^- ,可大量消耗还原剂 $\text{U}(\text{IV})$ 及支持还原剂肼,并能使 $\text{Pu}(\text{III})$ 催化氧化为 $\text{Pu}(\text{IV})$,且被还原后的 $\text{Tc}(\text{IV})$ 还可被 HNO_3 氧化为 $\text{Tc}(\text{VII})$,从而进一步影响铀钚的分离效果,因而有必要将料液中的锔预先去除降至可接受的浓度范围。由于在铀纯化循环阶段,蒸发浓缩流程可使锔浓缩富集,会影响铀中去钚的效果,且会产生大量气态挥发性产物如 Tc_2O_7 等,造成设备严重沾污,故需要控制铀钚分离段中的锔尽可能进入到 1BP。目前后处理厂,在 $\text{U}(\text{IV})$ - N_2H_4 还原反萃体系中,铀钚分离段中 99% 以上的锔进入 1BP 水相液流,在后续铀纯化循环工艺段,绝大部分锔进入 2AW 废液中。

针对铀钚分离段,国内外尝试采用了许多还原剂^[33],如 $\text{U}(\text{IV})$ 、硝酸羟胺、丁醛、异丁醛等。肼(N_2H_4)常作为支持还原剂用于将亚硝酸盐还原为 N_2 ,以防止 $\text{Pu}(\text{III})$ 再被亚硝酸盐氧化为 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。在过去 30 年里,以 $\text{U}(\text{IV})$ 作为还原剂得到了广泛的研究及应用,控制合适的工艺条件可以满足工业规模的生产要求。不过,该方法操作复杂, $\text{U}(\text{IV})$ 消耗量大且通常要在还原反萃段的不同位置分几股加入还原剂以获得较好的反萃效果,同时还会发生 ^{235}U 被稀释的问题。此外,肼与亚硝酸盐生成的 HN_3 还具有易爆炸性^[29,33]。以硝酸羟胺为还原剂时,还原速率快并能降低钚的损失,美国 Hanford 后处理厂曾单独用硝酸羟胺作为还原剂,不过在 HNO_3 浓度超过 1.5 mol/L 时,其还原速率会急剧降低。丁醛也被认为可以作为 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的还原剂,可以同时将钚和镎还原为不被萃取的 $\text{Pu}(\text{III})$ 和 NpO_2^+ ,目前只是处在实验室研究阶段。

目前我国自主研发创新的基于有机还原剂的先进乏燃料后处理流程(APOR)展现出了较好的应用前景,其中具有代表性的还原剂有二甲基羟胺(DMHAN)-甲基肼(MMH)^[34-39]、乙异羟肟酸(AHA)^[40-44] 和双羟基脲(DHU)^[45-47] 等。在 DMHAN-MMH 还原反萃体系中,DMHAN 可以快速将 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Pu}(\text{III})$,且与 $\text{Tc}(\text{VII})$ 基本不发生反应。MMH 可将 $\text{Tc}(\text{VII})$ 还原为不被萃取的低价态,但存在诱导期,诱导期后进入快速反应期。提高 HNO_3 浓度、MMH 浓度、 $\text{Tc}(\text{VII})$ 浓度和温度均能缩短诱导期,并增大快速反应期速率。 UO_2^{2+} 存在时对 MMH 还原 $\text{Tc}(\text{VII})$ 具有

强烈促进作用,使反应速率会提高 2~4 倍。由于存在诱导期,串级实验(约 48%走向 1BP)和台架试验(99%以上走向 1BP)中平均停留时间的不同,导致了铀钚分离段中锆走向出现较大的差异^[38,48]。

AHA 能够很好地络合 Pu(IV),它既能抑制水相液流中 Pu(IV)被 30% TBP/煤油萃取,又能有效地把萃取到 30% TBP/煤油中的 Pu(IV)洗涤到水相液流^[41-43]。当 AHA 浓度增高、HNO₃ 浓度降低时,有利于 Pu(IV)在水相液流中的保留。同时,AHA 的存在不影响 30% TBP/煤油对 U(VI)的萃取。AHA 能够缓慢还原 Tc(VII)到低价态并形成亲水性配合物,当 Pu(IV)存在时,会加速这一反应,且不影响铀的分配比。铀钚分离段的台架试验表明,由于流程中两相液流接触时间较短,AHA 来不及还原有机相中的 Tc(VII),导致锆在两相液流中的走向是分散的(总锆的约 10%进入 1BP)^[39]。

DHU 能够快速还原 Pu(IV)和 Np(VI),且有利于在较高酸度下进行铀钚分离,并且能够有效地清除 HNO₃ 体系中的 HNO₂,无需另外再支持还原剂^[46-48]。DHU 能还原 Tc(VII),提高 DHU 浓度和温度均有利于锆更快进入水相。铀存在时,DHU 还原反萃 Tc(VII)的速率加快,但综合铀锆共萃因素,体系中是否含铀对进入水相的锆总量并无显著差异。DHU 还原 Tc(VII)的速率慢于 MMH,模拟 PUREX 流程与铀钚分离段的台架试验结果表明:在铀钚分离段约有 75%锆进入水相 1BP^[39]。

目前国内外所开展的后处理研究中,锆与无盐试剂的作用研究主要有:锆与 U(IV)及胍和衍生物的反应动力学、锆在 PUREX 流程中的分布特性等。研究结果表明,在含铀介质中,锆与无盐试剂体系反应动力学差别较大,导致锆的走向以及无盐试剂的破坏情况差别很大。目前,对复杂体系如含不同铀浓度、酸度和温度等条件下,无盐还原剂与锆的相互作用机制、配位化学和两相反应动力学还缺乏深入研究。

3 结 论

综述了 PUREX 流程三个主要工艺单元,即铀钚共去污段、锆洗段和铀钚分离段中锆的分布特性研究进展。主要结论如下:

(1) 目前后处理厂 PUREX 流程中的锆约 10%经铀钚共去污段进入 1AW 高放废液中,

70%左右经锆洗尾液及铀钚补萃段进入 1AXXW 废液中,20%左右经铀钚分离段和铀纯化循环进入 2AW 废液中;

(2) 锆在 PUREX 流程中的分布特性主要取决于工艺参数(酸度、流比、温度、萃取级数和洗涤级数等)的选择:在铀钚共去污段,主要受进料液水相液流的酸度和流比影响较大,目前 1AF 酸度一般控制在 2~4 mol/L;在锆洗段,洗锆效果最有效的方式是调整此工艺段的 HNO₃ 总用量及进料与洗涤酸的流比;在铀钚分离段,还原剂的选择对锆的走向影响较大,除 U(IV)外,其他无盐还原试剂也展现了较好的应用前景;

(3) 由于燃耗程度的不同,裂片元素如锶、铯、锆和钒等裂片元素的含量也会明显不同,需要根据核燃料的铀丰度和燃耗程度等具体情况选择合适的工艺参数,如调整萃取剂浓度、酸度和洗涤级数等,在保证铀和钚等收率的前提下,尽可能提高锆净化系数;

(4) 在开展工艺研究的基础上,应深入开展 PUREX 流程中锆与无盐还原剂的氧化还原反应机理、配位化学及在两相中的反应动力学等方面的研究,为无盐试剂在后处理厂的应用及锆的分布走向控制奠定基础。

参考文献:

- [1] Darab J G, Smith P A. Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification[J]. Chem Mater, 1996, 8: 1004-1021.
- [2] Shi K, Hou X, Roos P, et al. Determination of technetium-99 in environmental samples: a review[J]. Anal Chim Acta, 2012, 709: 1-20.
- [3] Bradley Covington Childs. Volatile technetium oxides: implications for nuclear waste vitrification[M]. Las Vegas, U. S. A.: University of Nevada, 2017.
- [4] 贾永芬. 锆的氧化还原反应动力学研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 1996.
- [5] Popova N N, Tananaev I G, Rovnyi S I, et al. Technetium: behavior during reprocessing of spent nuclear fuel and in environmental objects[J]. Russ Chem Rev, 2003, 72: 182-196.
- [6] Eckelman W C, Meinken G, Richards P. The chemical state of ^{99m}Tc in biomedical products II: the chelation of reduced technetium with DTPA[J]. J Nucl Med, 1972, 13: 577.
- [7] Eakins J D, Humphreys D G, Mellish C E. New com-

- pounds in which technetium has a low valency[J]. J Chem Soc, 1963: 6012-6016.
- [8] Peretyazhko T, Zachara J M, Heald S M, et al. Heterogeneous reduction of $Tc(VII)$ by $Fe(II)$ at the solid-water interface[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(6): 1521-1539.
- [9] Asmussen R M, Neeway J J, Lawter A R, et al. The function of $Sn(II)$ -apatite as a Tc immobilizing agent[J]. J Nucl Mater, 2016, 480: 393-402.
- [10] Sarsfield M J, Sutton A D, May I, et al. Coordination of pertechnetate $[TcO_4]^-$ to actinides[J]. Chem Comm, 2004, 10: 2320-2321.
- [11] Ashley K, Whitener G, Schroeder N, et al. Sorption behavior of pertechnetate ion on ReillexTM-HPQ anion exchange resin from Hanford and melton valley tank waste simulants and sodium hydroxide/sodium nitrate solutions[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1998, 16: 843-859.
- [12] 魏毅,刘伯里. 锆化学研究 I: 锆化合物的结构稳定性规律[J]. 核化学与放射化学, 1988, 10(2): 65-77.
- [13] Rard J A. Current status of the thermodynamic data for technetium and its compounds and aqueous species[J]. J Nucl Radio Sci, 2005, 6(3): 197-204.
- [14] Hess N J, Qafoku O, Xia Y, et al. Thermodynamic model for the solubility of $TcO_2 \cdot xH_2O$ in aqueous oxalate systems[J]. J Solution Chem, 2008, 37: 1471-1487.
- [15] Schroeder N C, Radzinski S D, Ashley K R, et al. Technetium oxidation state adjustment for Hanford waste processing[C]//Schulz W W, Lombardo N J. Science and Technology for Disposal of Radioactive Tank Wastes, Boston, U. S. A.: Springer, 1998.
- [16] 朱国辉,江浩,高会伶,等. 锆的 TBP 萃取化学行为研究[J]. 核化学与放射化学, 1997, 19(4): 28-34.
- [17] Pruett D J. The solvent extraction behavior of technetium[J]. Radiochim Acta, 1981, 19: 28-34.
- [18] 姜圣阶,任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京:中国原子能出版社, 1995.
- [19] Lister B A J, McDonald L A. Some aspects of the solution chemistry of zirconium[J]. J Chem Soc, 1952, 10: 4315-4330.
- [20] Jassim T N, Persson G, Liljenzin J O. Synergistic effect of uranyl nitrate on the extraction of pertechnetic and perrehenic acids by TBP solutions from nitric acid[J]. Radiochim Acta, 1983, 33: 163-167.
- [21] 王辉,刘方,孙亚茹,等. PUREX 流程 1A 槽中锆的走向分析[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5): 452-456.
- [22] 欧阳应根,李瑞雪,娇海洋,等. HNO_3 -TBP/OK 体系中锆、锆共萃取行为的研究[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(2): 115-117, 121.
- [23] 江浩,朱国辉. Purex 流程中 Tc 的走向及其影响因素的研究[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(3): 193-200.
- [24] 苏锡光,张殿利. Purex 过程锆的走向研究[J]. 原子能科学技术, 1985, 19(1): 65-70.
- [25] 蒋云清. 乏燃料后处理最新进展[M]. 北京:核科学技术情报研究所, 1992.
- [26] 孙玉珍. 锆在核燃料后处理工艺中的行为和控制[J]. 乏燃料管理及后处理, 1992, 8: 1-20.
- [27] 张丕禄,齐占顺,朱志瑄. PUREX 流程中 $Tc(VII)$ 对 $U(IV)$ 反萃 $Pu(IV)$ 的影响[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(4): 219-227.
- [28] 周常新,王孝荣,何辉,等. 后处理 Purex 流程洗锆工艺条件的选定与验证[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(1): 50-55.
- [29] 任凤仪,周震兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:中国原子能出版社, 2006.
- [30] Liu F, Zheng W F, Zhang Y, et al. The behavior of technetium in technetium-scrubbing stage of PUREX process[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(3): 1621-1625.
- [31] 刘金平. 不同燃耗乏燃料后处理 PUREX 流程一循环锆走向计算研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2018.
- [32] 王辉. TBP-煤油从硝酸介质中萃取七价锆的动力学研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2007.
- [33] Matsumoto S, Uchiya G, Ozawa M, et al. Research committee on ruthenium and technetium chemistry in PUREX system[J]. Radiochemistry, 2003, 45(3): 219-224.
- [34] Zuo C, Yan T H, Zheng W F, et al. Kinetics and mechanism of stripping of $Pu(IV)$ by N,N -dimethylhydroxylamine using a Lewis cell[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 283: 417-420.
- [35] Schroeder N C. Technetium and iodine separations in the UREX process[C]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2001.
- [36] 何辉,张先业. N,N -二甲基羟胺对 $Pu(IV)$ 的还原反萃和相应的计算机模型[J]. 核化学与放射化学, 2001, 23(2): 65-71.
- [37] 左臣,晏太红,郑卫芳. 二甲基羟胺存在下四价铀的反萃动力学[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社, 2008: 234-235.

[38] 王辉,魏艳,刘方,等. APOR 后处理流程 1B 槽中铀的走向[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(2): 109-113.

[39] Zuo C, Yan T H, Wang H, et al. Tc behavior and influence in U/Pu partition flowsheet experiments with organic reducing agents[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 322(3): 2105-2108.

[40] 郑卫芳,刘黎明. 乙异羟肟酸改善 Purex 流程铀产品中 U-Pu 的分离[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(2): 110-115.

[41] 郑卫芳,章泽甫,林漳基,等. 乙异羟肟酸用于 Purex 流程中 Np/U 的分离[J]. 核科学与工程, 2001, 21(4): 369-374.

[42] 张平,刘秀琴,王建晨,等. 乙异羟肟酸在 TRPO 简化流程中的应用[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(3): 158-161.

[43] 李传博,郑卫芳. 乙异羟肟酸还原反萃 Np(VI)的机理[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社, 2010.

[44] 晏太红,左臣,郑卫芳,等. 硝酸体系中 Tc(VII)与乙异羟肟酸的反应动力学研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(9): 1034-1040.

[45] 晏太红,郑卫芳,叶国安,等. 双羟基脲与 HNO₂ 的反应动力学及对 Pu(III)的稳定作用[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(2): 65-71.

[46] 晏太红,郑卫芳,叶国安,等. 双羟基脲对 Pu(IV)的还原及其在 U/Pu 分离中的应用[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社, 2007: 253.

[47] 鲜亮,晏太红,郑卫芳,等. 双羟基脲在 Pu 纯化循环中的初步应用研究[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社, 2008: 242.

[48] 赵皓贵. 硝酸介质中七价铈与甲基胍反应的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2012.