

# 微量锆在钚纯化循环中的行为

肖松涛, 罗方祥, 杨 贺, 刘协春, 兰 天, 孟照凯

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**研究了相接触时间、相比、硝酸浓度对锆萃取性能的影响, 并通过台架试验研究了流比、料液酸度、洗涤级数、萃取级数、铀浓度对 Pu 产品中 Zr 净化效果的影响。结果表明: 流比(2AF : 2AX)、料液(2AF)中 HNO<sub>3</sub> 浓度、洗涤级数、铀浓度对 Zr 的净化具有显著的影响。台架温试验证明, 选择的优化工艺可以满足 Pu 的收率和 Pu 产品中 Zr 的净化因子大于 100 的要求。

**关键词:** Purex 流程; Pu 纯化循环; 锆; 净化因子

**中图分类号:** TL241 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)02-0065-06

**doi:** 10.7538/hhx.2015.37.02.0065

## Behavior of Trace Zirconium in Plutonium Purification Cycle

XIAO Song-tao, LUO Fang-xiang, YANG He, LIU Xie-chun,  
LAN Tian, MENG Zhao-kai

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

**Abstract:** The influences of the time of phase contact, the phase ratio, the concentration of HNO<sub>3</sub> on the extraction of Zr in nitric acid solution and the influences of flow ratio, the concentration of HNO<sub>3</sub> in 2AF, the stage number of the extraction and scrubbing sections and the concentration of uranium in 2AF on counter current extraction process have been studied in this work. The results show that there is a significant impact for the removal of Zr by flow ratio (2AF : 2AX), the concentration of HNO<sub>3</sub> in 2AF, the stage number of the scrubbing section and the concentration of uranium in 2AF. The better extraction technology was verified through bench scale test. The decontamination factor (DF) of Zr is about 163, much higher than the design value.

**Key words:** Purex process; plutonium purification cycle; zirconium; decontamination factor

乏燃料的裂变产物中, 锆产额较高、占总放射性比重大,  $w = 3.25\%^{235}\text{U}$  的 UO<sub>2</sub> 核燃料元件, 辐照燃耗为 33 GWd/t(以 U 计)时, 冷却 3 a, Zr 的含量为 3 500 g/t(以 U 计)<sup>[1]</sup>。在核燃料后处理过程中, 少量 Zr 与铀和钚一起被磷酸三丁酯

(TBP)萃取, 并在 U/Pu 分离工艺中, 分别进入铀纯化循环和钚纯化循环<sup>[2-4]</sup>。Pu 净化浓缩循环工艺中, 在确保钚收率的基础上需进一步分离 Np、U 和 Zr、Ru 等裂变产物, 从而得到符合要求的 Pu 产品溶液<sup>[5-6]</sup>。

人们已经对 Zr 在  $\text{HNO}_3$  溶液中的萃取行为进行了大量研究。De Muth<sup>[7]</sup>、Blazheva<sup>[8]</sup> 等进行了克升级以上锆萃取过程的研究,对 Zr 在 U/Pu 共萃取过程中的行为进行深入研究,认为  $\text{HNO}_3$  浓度和 TBP 浓度是影响 Zr 萃取的主要因素。Jassim 等<sup>[9]</sup> 对 Tc、Zr 共萃取进行了深入研究,认为 Zr 和  $\text{TcO}_4^-$  可以与 TBP 形成  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{TcO}_4^-) \cdot \text{TBP}$  化合物。

在 Pu 纯化循环的研究工作中发现,微量 Zr 的去除比较困难,很难达到预期的净化指标(100)。目前还没有微量 Zr 在钚纯化循环中行为研究的相关报导。Pu 纯化循环中的微量 Zr 与文献[1-4]报道的共去污循环中常量 Zr 的净化研究有几点重要的差别:1) 共去污循环中 Zr 浓度(0.35 g/gPu)远高于 Pu 纯化循环中的 Zr 浓度(0.22 mg/gPu),浓度相差约 1 600 倍;2) 共去污循环中有机相铀钚饱和度较高(约 75%),利于 Zr 的净化,而 Pu 纯化循环中有机相铀钚饱和度较低(小于 15%),不利于 Zr 的净化;3) 共去污循环存在  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{TcO}_4^-$  共萃取,Pu 纯化循环中不存在  $\text{TcO}_4^-$ 。以上几点差异影响了微量 Zr 在 Pu 纯化循环中的行为和走向,因此,Pu 纯化循环中微量 Zr 的行为和走向研究对保证 Pu 的收率以及 Pu 产品中 Zr 的有效净化具有重要意义。本工作拟通过对微量 Zr 在钚纯化循环中行为和走向的研究,为我国核燃料后处理 Pu 纯化循环的工艺改进提供设计参数。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaNO}_3$ ,分析纯,北京化学试剂公司;Pu(IV)溶液:经过 Fe(II)还原、 $\text{HNO}_2$  氧化、2606 阴离子交换树脂纯化所得,以 K 边界法及  $\alpha$  计数法测定其浓度,其  $\text{H}^+$  浓度用 pH 值滴定法测定<sup>[4]</sup>。

DC-1020 型低温恒温水浴槽,宁波新芝生物科技公司;PHS-3C 型酸度计,上海雷磁仪器厂;FH463A $\alpha$  单道定标仪,北京 261 厂;高纯锆  $\gamma$  谱仪,美国 ORTEC 公司;电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),安捷伦科技有限公司;混合澄清槽,自制,混合室 3 mL,澄清室 5 mL。

### 1.2 实验方法

单级萃取实验:将配制好的含 Zr 料液和 30% TBP/煤油,按设计的相比加入萃取管中,在

室温下,振荡至预定时间,快速离心分相,澄清后分别取有机相、水相样品并测定各组分含量。

多级逆流萃取实验,设备采用混合澄清槽,流程示意图示于图 1。

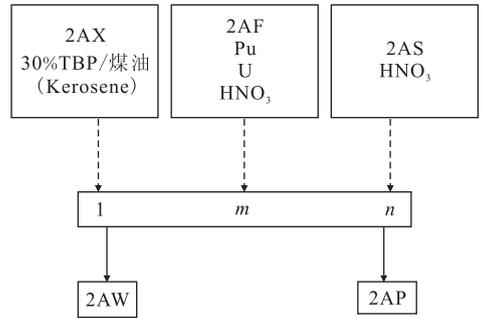


图 1 工艺实验流程示意图

Fig. 1 Flowsheet diagram of experiment

### 1.3 分析方法

水相中常量铀分析:将样品在 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 0.1 mol/L  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  的混合酸介质中,以过量  $\text{TiCl}_3$  还原,用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化还原滴定法测定。

有机相中常量铀分析:样品先用混合酸反萃,再用水相常量铀的分析方法测定。

水相微量铀分析:样品先用三烷基氧磷萃取, $\text{Br}_2$ PADAP 显色法测定。

有机相微量铀分析:样品先用等体积饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反萃 2 次,合并水相并酸化后,再用 TOPO 萃取, $\text{Br}_2$ PADAP 显色法测定。

Pu 的测定:用单道测定  $\alpha$  计数。

$\text{HNO}_3$  浓度的分析:水相样品中  $\text{HNO}_3$  浓度采用饱和草酸铵络合铀钚,用标准 NaOH 进行滴定;有机相样品中  $\text{HNO}_3$  先用去离子水反萃入水相,再以相同方法测定。

Zr 浓度的分析:非放射性的 Zr 采用 ICP-MS 分析;放射性 Zr 采用  $\gamma$  能谱分析。

### 1.4 实验用 Zr 溶液的制备

取 15 g  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  加入 100 mL 6 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶液,加热至 98  $^\circ\text{C}$ ,保温 6 h,过滤,取清液备用。

### 1.5 净化因子的计算

Zr 的净化因子(DF)的计算如下式:

$$\text{DF} = \frac{A_0}{A} \quad (1)$$

式中: $A_0$ ,料液中 Zr 总的放射性活度; $A$ ,产品中

Zr 总的放射性活度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Zr 的单级萃取实验

#### 2.1.1 相接触时间对有机相 Zr 质量浓度的影响

在室温为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 用 30% TBP/煤油在相比(a/o)为 1:1 的条件下与  $c(\text{HNO}_3) = 3.5\text{ mol/L}$ 、 $\rho_a(\text{Zr}) = 7.0\text{ mg/L}$  水溶液相混合, 改变相接触时间, 有机相中 Zr 质量浓度( $\rho_o(\text{Zr})$ )变化示于图 2。由图 2 可知: 以 30% TBP/煤油萃取 Zr 的硝酸溶液时, 有机相中 Zr 浓度随着相接触时间的增加而增大; 在相接触时间小于 20 min 时, 有机相 Zr 浓度随相接触时间增加显著; 相接触时间大于 20 min 之后, 有机相中 Zr 浓度达到稳定, 两相混合达到萃取平衡。为保证萃取实验达到平衡, 以下实验萃取时间定为 40 min。

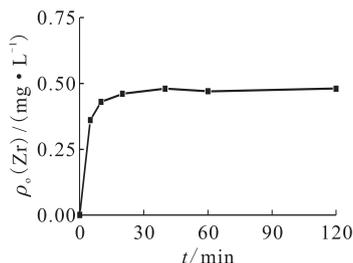


图 2 相接触时间与有机相中 Zr 质量浓度的关系

Fig. 2 Relationship between time of phase contact and mass concentration of Zr in organic phase

**2.1.2 相比对有机相 Zr 质量浓度的影响** 在室温为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 用 30% TBP/煤油在相接触时间为 40 min 条件下与  $c(\text{HNO}_3) = 3.5\text{ mol/L}$ 、 $\rho_a(\text{Zr}) = 7.0\text{ mg/L}$  水溶液相混合, 改变相比(a/o)分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1, 有机相中 Zr 的质量浓度变化示于图 3。由图 3 可知: 在有机相体积不变而水相增加的条件下, 有机相中 Zr 质量浓度相应增加, 但增加幅度较小; 在相比(a/o)为 7:1 时, 有机相中 Zr 质量浓度比相比(a/o)为 1:1 时增加一倍, 因此通过提高 Pu 纯化循环中萃取工艺段的相比(a/o), 可提高 Zr 的净化因子。

**2.1.3 水相硝酸浓度对有机相 Zr 质量浓度的影响** 在室温为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 用 30% TBP/煤油在相比为 1:1, 相接触时间为 40 min 下, 与  $\rho_a(\text{Zr}) =$

$7.0\text{ mg/L}$ 、 $c(\text{HNO}_3)$  分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mol/L 水溶液相混合, 有机相中 Zr 质量浓度变化示于图 4。由图 4 可知: 随着水相硝酸浓度的增加, 有机相中 Zr 质量浓度相应增加, 且在水相硝酸浓度大于 2.5 mol/L 时, 有机相中 Zr 质量浓度增加幅度较大。因此, 在 Pu 纯化循环中, 提高 2AF 料液的酸度对 Zr 的净化效果不利。

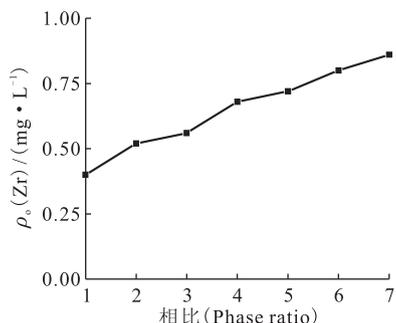


图 3 相比与有机相中 Zr 质量浓度的关系

Fig. 3 Relationship between phase ratio and mass concentration of Zr in organic phase

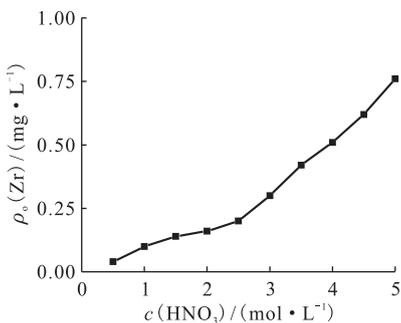


图 4 水相  $\text{HNO}_3$  浓度与有机相中 Zr 质量浓度的关系

Fig. 4 Relationship between concentration of  $\text{HNO}_3$  and mass concentration of Zr in organic phase

## 2.2 影响 Pu 产品中 Zr 净化效果的因素

**2.2.1 流比对 Zr 净化效果的影响** 为了进一步研究 2A 工艺段流比(2AF:2AX)对 Zr 净化效果的影响, 进行了多级逆流萃取台架实验。实验温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 设备采用混合室体积 3 mL、澄清室体积为 5 mL 的混合澄清槽, 料液在混合室停留时间为 1 min, 10 级萃取, 5 级洗涤, 混合澄清槽内有机相(o)与水相(a)相比约为 1.5:1, 2AF 为  $c_a(\text{HNO}_3) = 3.5\text{ mol/L}$ 、 $\rho_a(\text{Zr}) = 0.7\text{ mg/L}$  的水

溶液,2AX 为 30%TBP/煤油,2AS 为  $c_a(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$  的水溶液,流比分别为 2AF : 2AX : 2AS=3 : 1 : 1,3.5 : 1 : 1,4 : 1 : 1,5 : 1 : 1,6 : 1 : 1,7 : 1 : 1。实验时,先以只含  $\text{HNO}_3$  的料液充槽 2 h,然后加入含 Zr 的硝酸料液,运行 1.0 h 后,每隔 1.0 h 取一次样,运行 6.0 h(下同),实验结果示于图 5。由图 5 可知:随着流比(2AF : 2AX)的提高,Zr 的净化因子显著增加。这是由于 30%TBP/煤油中 Zr 浓度受流比影响(见 2.1.2 节)小于水相中 Zr 总量的增加影响。有机相中 Zr 浓度在 2AF : 2AX 流比从 3.5 至 6 变化时增幅较大,至流比为 7 增加较小。因此提高 Pu 纯化循环萃取段流比,可以有效降低有机相中 Zr 的相对量,从而提高 Pu 纯化循环中 Zr 的净化能力。

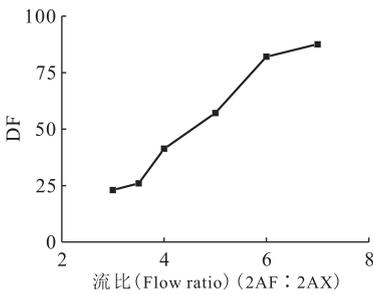


图 5 Zr 净化因子与流比的关系

Fig. 5 Relationship between flow ratio and decontamination factor of Zr

**2.2.2 料液酸度对 Zr 净化效果的影响** 为了进一步研究 2AF 酸度对 Zr 净化的影响,进行了多级逆流萃取台架实验。2AF 硝酸浓度分别为 3.0、3.5、4.0、4.5 mol/L 的水溶液,流比为 2AF : 2AX : 2AS=6 : 1 : 1,其它条件与 2.2.1 节相同。实验结果示于图 6。由图 6 可知:随着料液(2AF)硝酸浓度的增加,Zr 的净化因子相应降低,实验结果与 2.1.3 节结果相吻合,但提高料液硝酸浓度有利于 Pu 的萃取。因此在实际工艺流程设计中,应对工艺参数进行优化,既保证 Pu 的萃取率,又能满足 Zr 的净化要求。

**2.2.3 洗涤级数对 Zr 净化效果的影响** 为了解洗涤级数变化对 Zr 净化效果的影响,进行了多级逆流萃取台架实验。洗涤级数分别为 3、5、6、8 级,其它条件与 2.2.1 节相同。实验结果示于图 7。由图 7 可知:随着洗涤级数的增加,Zr 的净化因子也相应增加。因此,在保证 Pu 收率

的情况下,可适当增加洗涤级数以提高 Zr 的净化效果。

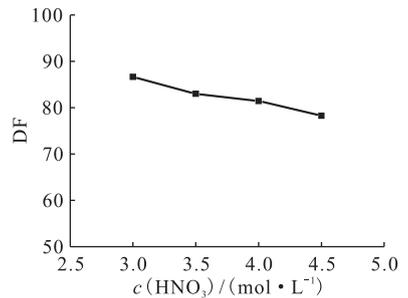


图 6 Zr 净化因子与料液(2AF) $\text{HNO}_3$  浓度的关系

Fig. 6 Relationship between concentration of  $\text{HNO}_3$  in 2AF and decontamination factor of Zr

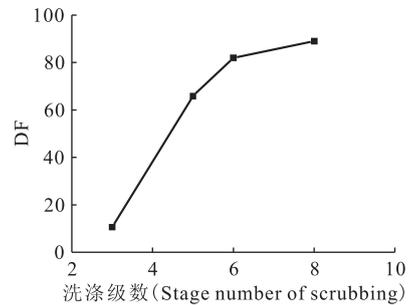


图 7 Zr 净化因子与洗涤级数的关系

Fig. 7 Relationship between number of scrubbing section and decontamination factor of Zr

**2.2.4 萃取级数对 Zr 净化效果的影响** 为了解萃取级数变化对 Zr 净化效果的影响,进行了多级逆流萃取台架实验。萃取级数分别为 6、7、10 级,其它条件同 2.2.1 节。实验结果示于图 8。由图 8 可知:随着萃取级数的增加,Zr 的净化因子稳定在 84 左右,萃取级数对 Zr 的净化

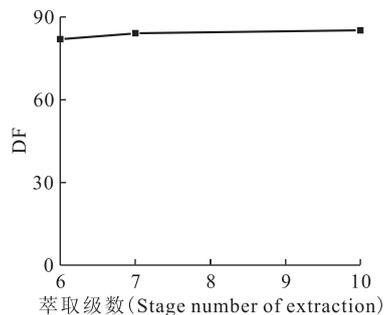


图 8 Zr 净化因子与萃取级数的关系

Fig. 8 Relationship between number of extracting section and decontamination factor of Zr

效果影响不大。

**2.2.5 铀浓度对 Zr 净化效果的影响** 为了研究铀浓度对 Zr 净化效果的影响,进行了 2AF 料液含铀的多级逆流萃取实验。三次试验 2AF 中铀质量浓度分别为 0、2.5、5 g/L,其它条件同 2.2.1 节。2AW 和 2AP 实时样品中铀和酸的浓度分布表明:运行 2.0 h 后,铀酸的萃取已达到平衡;实验中铀的收率大于 99.9%,铀的物料衡算为 99.92%,酸的物料衡算为 97.5%,实验过程运行良好,实验结果可靠。铀浓度对 Zr 净化效果的影响示于图 9。由图 9 可知:随着 2AF 中铀质量浓度的增加,Zr 的净化因子也相应增加。因此 2A 工艺段中提高铀饱和浓度有利于 Zr 的净化,但 Pu 纯化循环中 U 的浓度较低,因此通过增加 U 饱和度来提高 Zr 净化因子的效果有限。

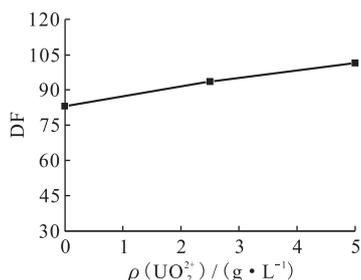


图 9 Zr 净化因子与 2AF 中铀质量浓度的关系  
Fig. 9 Relationship between mass concentration of  $\text{UO}_2^{2+}$  and decontamination factor of Zr

### 2.3 台架温实验(含 U 靶)

根据以上实验结果,选取了优化工艺参数进行了 Pu 纯化循环温试验(含 U 靶),以验证 Zr 的净化效果。所用 2AF 料液中含有 U、Pu、 $\text{HNO}_3$ 、Zr 等组分。20 °C 下,设备采用混合室体积 12 mL、澄清室体积为 24 mL 的混合澄清槽,料液在混合室停留时间为 1 min,8 级萃取,7 级洗涤,混合澄清槽内有机相与水相相比约 2 : 1,2AF 料液组成: $c_a(\text{Pu}^{4+})$ 为工艺浓度, $\rho_a(\text{UO}_2^{2+})=0.74 \text{ g/L}$ , $c_a(\text{HNO}_3)=3.5 \text{ mol/L}$ , $\rho_a(\text{Zr})=0.3073 \text{ mg/L}$ (加入 U 靶以方便进行 Zr 的分析);2AX:30% TBP/煤油,2AS: $c_a(\text{HNO}_3)=0.8 \text{ mol/L}$  的水溶液,Pu 浓缩 3.5 倍,流比为 2AF : 2AX : 2AS = 3.5 : 1 : 0.45。实验时,先以不含铀、钚和锆的料液进行充槽 2 h,然后转换成含铀、钚和锆的料液,运行 5.0 h 后,每隔 2.0 h 取一次样,运行 16.0 h 后,停槽分析。混合澄清槽运行达到稳态后,钚的

收率大于 99.9%,钚的物料衡算为 98.2%,铀的物料衡算为 97.4%,酸的物料衡算为 105.8%,表明实验过程运行良好,实验结果可靠。2AW 和 2AP 实时样品中 Zr 质量浓度结果列入表 1,为了 Zr 分析测试方便,在 Zr 中加入放射性 $^{95}\text{Zr}$  示踪剂,通过测量其  $\gamma$  计数来确定溶液中 Zr 质量浓度,其放射性比活度为 251.67 kBq/g。平衡后实时样品的 Zr 各级质量浓度分布示于图 10,Zr 的物料衡算为 90.6%。根据实验结果计算 Pu 产品中 Zr 的净化因子  $\text{DF}(\text{Zr})=163$ 。

表 1 2AW 和 2AP 出口的 Zr 质量浓度分布  
Table 1 Mass concentration of Zr for 2AW and 2AP

2AW	$\rho(\text{Zr}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2AP	$\rho(\text{Zr}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
2AW1	250.00	2AP1	5.24
2AW2	247.58	2AP2	6.24
2AW3	243.73	2AP3	6.20
2AW4	239.16	2AP4	6.16
2AW5	243.45	2AP5	7.15
2AW6	244.60	2AP6	8.38

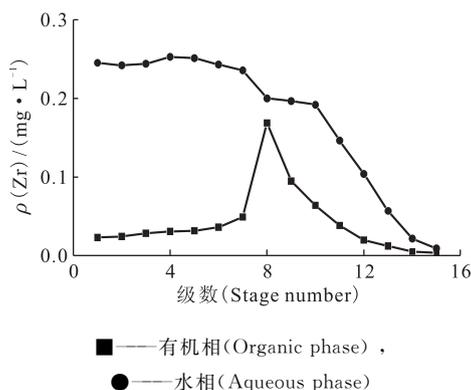


图 10 Zr 质量浓度的各级分布  
Fig. 10 Mass concentration profiles of Zr in stages in experiments

钚线台架温实验的结果表明:在保证 Pu 收率大于 99.9% 的情况下,Zr 的净化因子达到了 163,高于净化因子 100 的指标。

### 3 结论

(1) 在 Pu 纯化循环工艺中,流比(2AF : 2AX)、料液(2AF)的  $\text{HNO}_3$  浓度对 Zr 的净化具有较大的影响,适当的洗涤级数和酸度对提高 Zr 的净化因子有重要作用,且铀浓度对 Zr 的净化效

果影响有限。

(2) Pu 纯化循环温实验证明:选取的优化工艺参数,可以保证 Pu 的收率,同时满足最终 Pu 产品中 Zr 的净化要求,此工艺参数可以为核燃料后处理流程的工艺改进设计提供参考。

#### 参考文献:

- [1] 任凤仪,周振兴,袁良本. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社,2006:89-113.
- [2] 何建玉,章泽甫. 普雷克斯(Purex)水法后处理中几种重要元素行为的理论探讨[J]. 核科学与工程, 1999,19(2):164-173.
- [3] 胡震山. 亚硝酸铀的状态变化及其某些萃取行为[J]. 原子能科学技术,1981,15(5):605-609.
- [4] Eichholz G G. Hazards and control of Ru in the nuclear fuel cycle[J]. Progress in Nuclear Energy, 1978, 2: 29-76.
- [5] Bottonley F. Nitrosyl complexes of ruthenium[J]. Coordination Chem, 1978, 26(1): 7-32.
- [6] Fletcher J M, Woodhead J L. The reaction of Ru(III) with nitric acid[J]. J Inorg Nucl Chem, 1965, 1: 378-401.
- [7] De Muth S F. Zirconium transport dynamics in purex solvent extraction process[J]. AIChE Journal, 1992, 38: 6.
- [8] Blazheva I V, Fedorov Y S, Zilberman B Y, et al. Extraction of zirconium with tributyl phosphate from nitric acid solutions[J]. Radiochem, 2008, 50(3): 256-260.
- [9] Jassim T N, Persson G, Liljenzin J O. Co-extraction of pertechnetate with zirconium (IV) in the TBP-nitric acid system[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1984, 2(7-8): 1079-1092.