

Purex 流程中氟的行为研究

罗隆俊 胡怀忠 孙中汉 陈永清 徐 锋
李晓清 章泽甫 高 源 刘天舒

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

研究了氟在 Purex 流程中的行为。测量了氟和 HNO_3 在 30% TBP-煤油和水相之间的分配比, 研究了 γ 辐照和铀浓度对氟分配的影响及辐照对氟在有机相中保留的影响。萃取到有机相中氟的洗涤实验表明, 洗涤是一种氟在两相间重新分配的简单过程。对氟在一循环中的行为进行了台架实验, 结果表明, 1A 混合-澄清槽(6 级萃取, 5 级洗涤)中对氟的去污系数在 10^4 以上, 并且氟主要集中在 1A 的萃取段, 残留在 1A/P 中的氟易在附加的氟洗槽(5 级)中去除。

关键词 氟 氟水 氟洗槽 Purex 流程 萃取

对于不同堆型的不同燃耗, 每吨核反应堆乏燃料含有约 $6.7 \times 10^{13} \text{Bq}$ 的氟。其中约 10%—15% 吸附在包壳材料中, 其余部分进入乏燃料后处理流程。在乏燃料元件切割过程中, 气腔内的氟排出后直接进入尾气, 而包壳和燃料中的氟因溶解的元件和工艺不同, 其行为各异。爱达荷厂^[1]曾作过取样分析, 发现在溶解 Al 壳燃料元件时, 45% (投料) 的氟以 HT 形式进入排出气体中, 其余 55% 以 HTO 形式留在溶解液中; 而在浸取 Zr 壳燃料元件时, 约 10% 的氟以 HT 形式进入排出气体中, 其余 90% 留在溶解液中。在用 HNO_3 溶解 Zr 合金壳元件时, 包壳中的氟不会溶解出来, 而 UO_2 燃料中的氟几乎 (99.8% 以上) 完全以 HTO 和 TNO_3 形式留在溶液中^[2]。

溶解液中的氟水和 TNO_3 在溶剂萃取过程中大部分随水相流走, 只有一小部分因夹带、萃取、溶解和可能的同位素交换而留在有机相。进入有机相的氟有可能保留。据报道, 汉福特厂^[3]一循环的工艺有机相中的氟虽经多次洗涤, 仍有 0.2% 的水相氟量保留, 而萨凡那河厂^[4]的工艺有机相经酸、碱洗涤后仍有相当量的氟洗不掉。这些有机相中保留的氟可能是由于同位素交换所致。文献[5]研究氟在降解溶剂中的保留时认为, 随着溶剂所受辐照剂量的增加, 氟的保留量也增加。

为了将氟限制在第一萃取循环而不至于扩散到整个流程, 一般采用 Bernard^[6]提出的方法, 即在 U-Pu 共萃后, 用含氟的 HNO_3 (回收酸和水配成的) 洗涤有机相 (1AS 柱), 使有机相

收稿日期: 1994-10-27 收到修改稿日期: 1995-10-16

中的氟及大部分裂变产物转入水相。然后用无氟的新鲜 HNO_3 溶液洗涤(氟洗柱),进一步去除有机相(1AP)中的氟。德国卡尔斯鲁厄核研究中心^[7]对这种方法进行了实验验证。他们对第二洗涤段可能采用的设备混合-澄清槽和脉冲柱进行了对比实验研究。

本文旨在研究氟水的萃取、洗涤行为以及氟在萃取、洗涤和氟洗工艺过程中的行为和分布。

1 实验部分

1.1 氟水及其它试剂

实验中使用的氟水系用氟气在催化下合成,由中国原子能科学研究院同位素研究所提供。30% TBP-煤油,按体积比配成后用 1%—3% Na_2CO_3 溶液洗涤 3 次,而后用去离子水洗 3 次。用改进的硝酸饱和法分析 TBP 浓度。其它试剂均采用市售分析纯试剂。

1.2 氟的分析方法

氟是低能 β 放射性核素,比较简便的分析方法是采用液闪法测量^[5]。初步试验结果表明,在液闪法测量中, HNO_3 起淬灭作用,TBP 有增辉作用,铀有严重干扰。因此,对于含有 HNO_3 和铀的水相样品和含有 TBP 及铀、 HNO_3 的有机相样品,则在测量氟之前必须作适当处理。

1.2.1 样品处理 水相样品:取样并用水适当稀释(或稀释后取样)后,以 0.25% 对硝基苯酚水溶液为指示剂,用 1mol/l NaOH 溶液中和硝酸。若有铀存在,则用 1mol/l NaOH 溶液中和至刚出现重铀酸钠沉淀。中和后用水稀释至一定体积并蒸馏。冷凝,收集馏分,取样测量。有机相样品:取一定体积有机相样品,加等体积去离子水洗涤 5min,离心分相,重复洗一次,合并两次水相,然后按处理水相样品的方法处理。

1.2.2 样品测量 取 0.5ml 馏份冷凝液于容积为 12ml 的特制玻璃瓶中,加入 8.5ml 液体闪烁液,摇匀。在 YS-A 型液闪计数器上测量 β 计数。仪器效率为 25%。

液体闪烁液组成:0.2g POPOP(1,4-双-[5-苯基噁唑-2]苯),4g PPO(2,5-二苯基噁唑),20ml 乙二醇,100ml 甲醇,60g 萘,用 1,4-二氧六环溶解并稀释至 1l。

对于无铀和 HNO_3 的有机相直接取样用液闪法测量氟,其空白(本底)样亦取等体积的同种有机相。

1.3 台架实验设备

台架实验设备包括 1A 和氟洗两个混合-澄清槽。1A 槽有 6 个萃取级,9 个洗涤级,共 15 级。1A 槽总有效体积约 1l。氟洗槽有 5 级,体积约 350ml。两个混合-澄清槽均采用机械搅拌。

氟洗槽的结构图示于图 1。澄清室端的底部中心有水相出口,通过暗道与混合室水相入口相通。借助搅拌桨旋转造成的吸力达到水相内循环。混合相比通过一个水相液位调节机

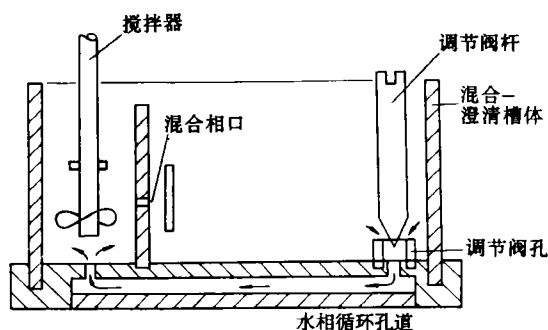


图 1 水相循环及可调混合相比氟洗槽剖面示意图

构调节。

1.4 工艺实验

工艺实验在台架实验设备上进行。为了安全,台架实验设备置于不锈钢手套箱内。工艺实验的流程图示于图 2。

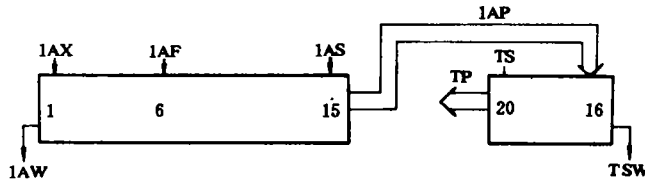


图 2 工艺流程示意图

工艺实验流比 1A 槽: 1AF: 1AX: 1AS=1:3:0.6

氟洗槽: 1AP: TS=40:1 或 20:1

各次工艺实验的条件列入表 1。

表 1 工艺实验条件

实验号	1AF		1AX		1AS	
	组成	流量/ ml · min ⁻¹	组成	流量/ ml · min ⁻¹	组成	流量/ ml · min ⁻¹
1	262.2g/IU	2.0	30%TBP-煤油	6.0	3.03mol/IHNO ₃	1.2
	2.79mol/IHNO ₃		10g/IU			
	1.43×10 ⁹ Bq/l ³ H		0.2mol/IHNO ₃			
2	293.8g/IU	2.0	30%TBP-煤油	6.0	2.94mol/IHNO ₃	1.2
	2.65mol/IHNO ₃					
	1.17×10 ⁹ Bq/l ³ H					
实验号	TS		氟洗槽相比	运行时间/h		
	组成	流量/ ml · min ⁻¹				
1	3.03mol/l HNO ₃	0.3	~1:1	~22		
2			~22			

2 结果和讨论

2.1 氟(水)在水溶液和 TBP-煤油两相间的分配比

2.1.1 水在 TBP-煤油中的溶解度 以氟水作示踪剂,测量了水在 TBP-煤油中的溶解度:(1)水-TBP 体系, $D_T=7.2 \times 10^{-2}$,即水在 TBP 中的溶解度为 72g/l,高于文献[9]中报道的数值;(2)水-30%TBP-煤油体系, $D_T=4.7 \times 10^{-3}$,即水在该溶剂中的溶解度为 4.7g/l。低于文献[9]中报道的数值。测得水在煤油中的溶解度为 0.36g/l。

2.1.2 氟和 HNO₃ 在水相与 30%TBP-煤油之间的分配比 氟水中的 T⁺和 HNO₃ 中的 H⁺交换是通过解离平衡而极迅速建立起来的。取含氟的硝酸溶液与等体积的 30%TBP-煤油混合

接触,离心分相,分别测量两相中的铀和 HNO_3 浓度,结果列入表 2。从表 2 可知,在平衡水相酸度 $c_{\text{HNO}_3(\text{aq})}^{\text{eq}} \leq 2.31 \text{ mol/l}$ 时,随平衡水相酸度增加, HNO_3 的分配比 D_{HNO_3} 增加,铀的分配比 D_{T} 也相应上升;当 $c_{\text{HNO}_3(\text{aq})}^{\text{eq}} > 2.31 \text{ mol/l}$ 时, D_{HNO_3} 随酸度增加而下降,但 D_{T} 基本不变。此实验也验证了文献[5]报道的“在较宽的工艺条件下, D_{T} 在 $10^{-3} - 10^{-2}$ 量级之间”这一结论。

表 2 铀和 HNO_3 在水相与 30%TBP-煤油之间的分配比

$c_{\text{HNO}_3(\text{aq})}^{\text{eq}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{HNO_3}	$10^3 D_{\text{T}}$			$c_{\text{HNO}_3(\text{aq})}^{\text{eq}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{HNO_3}	$10^3 D_{\text{T}}$		
		两相混合 10min	两相混合 1h	两相间隙 混合 24h			两相混合 10min	两相混合 1h	两相间隙 混合 24h
0		4.6	4.7		3.36	0.20	11	9.8	10
0.45	0.15	6.1	5.7	5.7	4.19	0.19	10	9.8	10
0.85	0.17	7.2	6.8	7.2	5.15	0.18	9.7	10	9.7
1.64	0.21	9.1	9.2	8.9	7.07	0.14	10	10	11
2.31	0.22	9.8	9.8	9.8	8.18	0.12	12	11	12

2.1.3 铀(硝酸铀酰)存在时铀的分配比 当有机相中含有铀时,对铀的萃取呈减少趋势。表 3 列出的两种铀浓度时铀的分配比的变化表明,随铀浓度增加, D_{T} 下降。

表 3 铀(硝酸铀酰)存在时铀的分配比

$\rho_{\text{U}(\text{aq})}^0 / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	$\rho_{\text{U}(\text{org})}^0 / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{T}
53		0.0058
105.6	81.8	0.0036

注:起始水相酸度为 3.1 mol/l HNO_3 ;相比(o/a)为 1:1;平衡 1min。

2.2 溶剂辐照后铀的分配比变化和溶剂对铀的保留情况

2.2.1 溶剂经 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 的剂量辐照后铀的分配比 30%TBP-煤油预先同含铀的硝酸溶液混合平衡,并与水相一起辐照 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 的 γ 剂量,然后测量有机相和水相的铀含量,所得结果列入表 4。比较表 4 和表 2 中相同平衡水相酸度、相同混合时间下的 D_{T} 可看出,溶剂辐照后 D_{T} 有少许增高,说明有可能保留的铀量不多。

表 4 溶剂辐照对铀分配比的影响

$c_{\text{HNO}_3(\text{aq})}^{\text{eq}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.64	3.36	5.15
D_{T}	0.010	0.013	0.014

注:混合时间 1h; γ 辐照剂量: $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 。

2.2.2 溶剂经 γ 辐照后对铀的保留 煤油、30%TBP-煤油和纯 TBP 分别同含和不含铀的 3 mol/l HNO_3 混合平衡,然后进行 γ 辐照。辐照后,按 2.1.2 节所述方法测量 D_{T} (含铀的不再加铀)。分出的有机相用等体积去离子水洗 5 次,然后用等体积 5% Na_2CO_3 溶液洗涤,所得结果列入表 5。

表 5 溶剂经 γ 辐照后对氟的保留¹⁾

%

有机相	未辐照 5 次水洗	辐照前未加氟				辐照前加氟			
		10 ⁵ Gy		10 ⁶ Gy		10 ⁵ Gy		10 ⁶ Gy	
		5 次水洗	Na ₂ CO ₃ 溶液洗	5 次水洗	Na ₂ CO ₃ 溶液洗	5 次水洗	Na ₂ CO ₃ 溶液洗	5 次水洗	Na ₂ CO ₃ 溶液洗
煤油	0	1.2	0.68	4.5	4.4				
30%TBP-煤油	0	0.047	0.041	1.6	1.3	2.4	2.2	2.8	2.2
纯 TBP	0	0	0	0.0027	0.0025	0.068	0.049	0.20	0.13

注:1)以最初萃入的氟为 100%计。

由表 5 可以看出,溶剂经辐照后,对氟有保留。且煤油辐照所造成的对氟的保留更为显著,这是由于在辐照的作用下,C—C 或 C—H 键发生断裂产生活泼自由基提供了与 T 生成 C—T 键的机会。T 与 C 键结合进入有机溶剂结构中后,不能用洗涤的方法从有机相中去除,多次洗涤效果甚微。由此可见,保留在有机相中的氟不会污染以后的反萃产物。

2.2.3 含 UO₂(NO₃)₂、HNO₃ 和氟的 30%TBP-煤油溶液长期放置的保留情况 配制含有约 90g/l U、0.2 mol/l HNO₃ 和 1.2 × 10³Bq/ml T 的 30%TBP-煤油溶液放置 329 d 后,用水及 2mol/l Na₂CO₃ 洗涤,所得结果列入表 6。从表 6 可见,没有测量出氟在溶剂中有保留,因而不能认为氟水中的氟与有机分子中的氢发生了明显的同位素交换。但是,由于溶剂中氟浓度不够高而造成的辐射场很弱和测量手段的限制,不能说绝对不存在同位素交换。

表 6 氟在溶剂中的计数率

min⁻¹

样品号	用水洗涤 6 次后有机相	再用水洗涤 2 次后有机相	最后用 0.2mol/l Na ₂ CO ₃ 洗 2 次后有机相
1	342.2	340.6	310.4
2	338.6	320.0	350.7
3	337.0	321.7	337.0
平均	339.3	327.4	332.7
本底	336.5	336.5	336.5

2.3 有机相中氟的洗涤

2.3.1 用水洗涤含氟的 30%TBP-煤油 实验结果列入表 7。由表 7 可见,用不同体积的水洗涤等体积有机相时,洗涤液中氟的放射性浓度与洗涤液的体积成反比;用与有机相等体积的水洗涤 1 次,氟的洗涤已很完全,增加水相体积只是将氟进一步稀释而已。说明萃取剂有机相中的氟很容易被洗涤下来。由于 D_T 不高于 10⁻²,这样的结果是可以预期的。进行同样的另两组实验,所得结果基本一致。

2.3.2 串级实验 按图 3 所示的流程示意图进行洗涤有机相中氟的逆流串级实验。实验条件为:有机相为 90g/l U、0.2mol/l HNO₃、1.2 × 10³Bq/ml 氟;水相为 3mol/l HNO₃,相比(o/a)为 4:1,室温,串级至 65 排停止。

表 7 用水洗涤含氟 30%TBP-煤油的实验结果

$V_{(o)}/\text{ml}$	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0
$V_{(a)}/\text{ml}$	2.0	1.0	1.0	4.0	8.0
$c_{(a)}/\text{Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$	6992	14039	20966	3511	1806
$R^{1)}$	1.00	0.50	0.33	1.99	3.87

注:1) R 为按相比为 1:1 洗涤后的水相放射性浓度除以按不同相比洗涤后的水相放射性浓度所得的值。

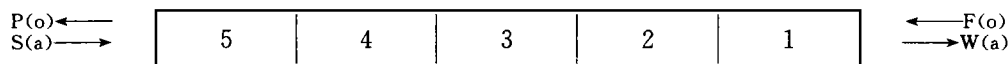


图 3 洗涤有机相中氟的串级实验流程示意图

分析结果表明,从 43 排到 65 排,所有有机相出口液(P)中,氟的放射性均为本底。第 65 排停止,第一级(进料级)至第五级的有机相的放射性也为本底,仅第一级(进料和水相出口级)水相有很强的放射性,达 $4.7 \times 10^3 \text{Bq/ml}$ 。这表明,氟很容易被洗下来,仅一、二级就可达到工艺要求。

2.4 工艺实验

在台架实验设备上,按表 1 列出的工艺条件进行了 1A 槽及氟洗槽的运行实验。

第二次运行时 1A 槽较为稳定,各级相比变化不大。第 12 小时 20 分钟开始间断取样(1AP 和 1AW),直到运行 21 小时 13 分钟。1AP 中氟的放射性浓度在 20—31.5Bq/ml 内变化,平均为 25.1Bq/ml,铀的平均质量浓度为 93.7g/l。1AW 中氟的放射性浓度平均为 $9.85 \times 10^5 \text{Bq/ml}$ 。1A 槽对氟的去污系数为 1.9×10^4 。

氟洗槽在流比为 20:1 和相比为 1:1 左右的条件下同时运行。进入的料液(1AP)平均含 25.1Bq/ml 的氟,经氟洗槽洗涤后,出口液有机相中氟的放射性接近本底。而氟洗槽的水相出口液中氟的放射性浓度为 600Bq/ml。停槽后,分析各级水相中的氟,进料级至出口级依次为: 1.22×10^3 、 8.2×10^2 、 7.5×10^2 、 5.5×10^2 、 $3.3 \times 10^2 \text{Bq/ml}$,而有机相各级中,除进料级未取样外,其余四级均未检测出氟的放射性。这说明氟洗槽对氟仍有一定的净化效果,几乎达到了氟的完全洗除。

第三次运行只对 1A 槽进行了实验。从第 13 小时开始间断取样(1AP 和 1AW),直到第 22 小时共取 6 次样品。1AP 中氟的放射性浓度依次为 2.1、3.2、21.0、18.7、9.9、9.3Bq/ml。平均为 10.7Bq/ml。水相中氟的放射性浓度平均为 $8.05 \times 10^5 \text{Bq/ml}$ 。1A 槽中,对氟的去污系数为 3.6×10^4 ,运行 22 小时零 7 分钟后停槽,测量各级有机相和水相中氟的放射性浓度,分析铀质量浓度和酸度。氟和酸的分布示于图 4。从图 4 看出,氟的分布主要集中于萃取段。

实验结果表明,如 1A 槽不用返回酸而直接用不含氟的硝酸溶液洗涤,即使不附加氟洗槽也完全有可能达到对氟的去污。据单级辐照和氟保留实验结果,热运行时氟在有机相中肯定会有保留,但洗涤时未能除掉的氟只能在有机相中积累而不会带到水相液流中。

3 结 论

(1) 氟和 HNO_3 在水相与 30%TBP-煤油之间的分配比随水相酸度变化。在 $c_{\text{HNO}_3(a)}^{\text{aq}} \leq 2.31 \text{mol/l}$ 时, HNO_3 和氟的分配比随酸度增加而上升;在 $c_{\text{HNO}_3(a)}^{\text{aq}} \geq 2.31 \text{mol/l}$ 时,随酸度增加,

HNO₃ 分配比下降,氚的分配比基本不变。在很大的酸度范围内,氚在两相间的分配比在 10⁻³—10⁻²量级之间。

(2)当 30%TBP-煤油含铀时,对氚的萃取减少。随有机相铀浓度增加,氚的分配比下降。显然,提高有机相的铀饱和度将有利于氚的去除。

(3)30%TBP-煤油在受到 1×10⁵ Gy 的 γ 剂量辐照后,氚的分配比略有增加,但并不显著。长期放置的含 UO₂(NO₃)₂、HNO₃ 和氚的 30%TBP-煤油溶液在用水洗涤后,没有发现氚在有机相中的保留。但溶剂在强辐照场作用下对氚有明显的保留。这可能是由于辐照作用,发生了自由基之间的反应,使氚进入有机物结构中。说明自由基反应对氚的保留有决定性贡献。保留的氚虽经 5% Na₂CO₃ 多次洗涤也难以除去,所以不会加重水相产品的氚污染,也不影响溶剂的循环使用。

(4)萃取到有机相中的氚很容易被洗涤下来。

(5)工艺实验表明,在实验条件下,1A 槽对氚的去污系数达 10⁴ 以上;1A 槽中氚的分布主要集中于萃取段。

(6)1AP 中残留的氚可以在氚洗槽内去掉。事实上,如果 1A 槽采用不含氚的硝酸溶液洗涤,也能成功地去掉氚,而保留在有机相中的氚不会污染产品。

参 考 文 献

- Musgraver BC. Tritium Distribution in the Nuclear Industry—the Requirements for Control Strategies: ICP-1041. 1974.
- Goode JH. Hot-cell Evaluation of the Release of Tritium and ⁸⁵Kr During Processing of ThO₂-UO₂ Fuels: ORNL-3956, 1966.
- Blameke JO. Management of Fission Product Tritium in Fuel Processing Wastes: ORNL-TM-851. 1964.
- Gray LW. The Elements Retained in Washed Nuclear Fuel Reprocessing Solvents: DP-1527. 1979.
- 前田. 从共去污工序有机相产品流中洗出氚以使氚化水返循环的工艺. 见:李庆方译. 乏燃料后处理新进展. 北京:原子能出版社,1990. 171.
- 《原子能参考资料》编辑组. 国外热堆核燃料后处理工艺的现状与进展. 原子能参考资料(核燃料部分), 1977. 22.
- Feuche D, Petrich G, Eiben K, et al. Purex 工艺液流中氚的分离. 见:吴仲尧译. 后处理中的溶剂萃取. 北京:原子能出版社,1989. 113—119.
- 中国医学科学院第七研究室主编. 同位素技术及其在生物医学中的应用. 北京:科学出版社,1979. 115—122.
- Mckay HAC, Healy TV. Tri-*n*-butyl Orthophosphate(TBP) as an Extracting Solvent. In: Bruce FR, Fletcher

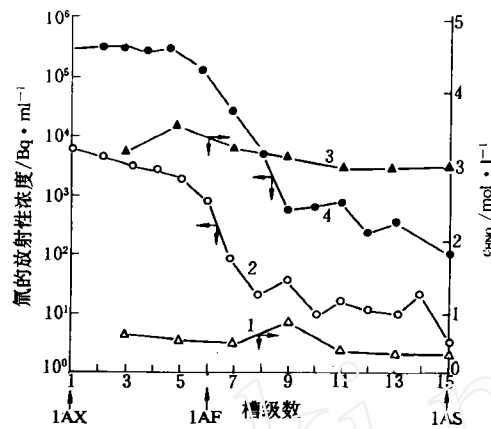


图4 1A槽内氚浓度分布

1,2——有机相;3,4——水相。

JM, Hyman HH. eds. Nuclear Energy Progress, Series I, Vol. 2, Process Chemistry. New York: Pergamon Press, 1958. 546.

STUDY ON THE BEHAVIOUR OF TRITIUM IN PUREX PROCESS

Luo Longjun Hu Huaizhong Sun Zhonghan Chen Yongqing
Xu Fend Li Xiaoqing Zhang Zepu Gao Yuan Liu Tianshu
(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413)

ABSTRACT

The behaviour of tritium in purex process is reported. The distribution coefficients of tritium and HNO_3 between 30% TBP-kerosene and aqueous phase are determined. The effects of γ -irradiation and uranium concentration on the distribution coefficient of tritium as well as the effect of γ -irradiation on the retention of tritium in organic solvent are studied. The scrub tests of extracting tritium from organic solvent show that scrubbing is a simple redistribution process of tritium between organic and aqueous phase. The behaviour of tritium in the 1st extraction cycle is tested on bench-scale, indicating that the decontamination factor of tritium in 1A mixer-settler (6 extraction stages and 9 scrub stages) is higher than 10^4 , and most of the tritium is in the extraction section of 1A. The tritium remained in 1AP is easy to scrub into aqueous phase with a tritium scrub mixer-settler (five stages).

Key words Tritium Tritiated water Tritium scrub mixer-settler Purex process
Extraction