

文章编号 : 0253-9950(2003)02-0106-04

# 碳酸铵反萃 TRPO 流程中 Np, Pu 的工艺研究

刘学刚, 梁俊福, 徐景明

清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201

**摘要:**探讨了使用碳酸铵反萃 TRPO 中 Np 和 Pu 的工艺条件。测定了反萃平衡时间、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  质量浓度、反萃温度和有机相中 U 质量浓度对反萃率的影响。进行了模拟动力堆高放废液的串级实验。结果表明,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  可以在反萃 U 的同时反萃 Np, Pu, 并且反萃过程无沉淀和界面污物生成。实验给出了高放废液中其它核素在流程物流中的分布。

**关键词:** TRPO 流程; 反萃; 碳酸铵

**中图分类号:** O614.352; O614.353 **文献标识码:** A

高放废液的处理处置是核能发展的关键问题之一,核科学家在这方面进行了大量的研究工作并取得了可喜的进展。我国的 TRPO 全分离流程已成功地用动力堆和生产堆中真实的高放废液进行了实验,结果令人满意<sup>[1]</sup>,被认为是“世界上最具有应用前景的流程之一”<sup>[2]</sup>。流程以 30% TRPO/煤油为萃取剂,使用 5.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  反萃镅、镎和稀土元素,用 0.6 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  反萃 Np( ), Pu( ), 用 50 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反萃 U( )。虽然能将 Np, Pu 和 U 进行分离,但是从废物处置角度看, U 和 Np, Pu 可以不分离。

文献[3]研究了  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  对 TRPO 中 U 的反萃,证明  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  能够完全反萃 TRPO 有机相中的 U。本文对  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  从 TRPO 相中反萃 Np, Pu 的条件进行探讨,以期简化现有的反萃流程,并使其尽早得到实际应用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

三烷基氧膦 (TRPO), 工业纯, 济南磷肥厂产品; 煤油为锦州炼油厂 240<sup>#</sup> 加氢煤油, 使用前经蒸馏提取 180~220 馏分。按照体积比配制 30% TRPO/煤油后, 经 50 g/L 碳酸钠和 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  等体积洗涤 3 次, 然后用去离子水洗涤至中性, 使用前将 30% TRPO/煤油和 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液平衡 3 次。<sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>Pu 为中国原子能

科学研究院生产。模拟动力堆高放废液参照文献 [1] 配制, 酸度为 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ 。

除另有说明外, 所有溶液均由分析纯试剂和去离子水配制而成。

### 1.2 主要仪器

Tri-Carb-2200CA 型液体闪烁计数器, 美国 Packard 公司产品; 7200-08 型 PIPS 探头 谱仪, 美国 Canberra 公司产品。

### 1.3 分析方法

有机相、水相含有 Np 或者 Pu 单一核素时, 使用液体闪烁计数器测量其放射性计数。当同时含有 Np, Pu 时, 采用电沉积-谱仪分析<sup>[4]</sup>。U 的分析采用偶氮胂 分光光度法<sup>[5]</sup>。

### 1.4 实验方法

**1.4.1 示踪量<sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>Pu 的纯化和调价** 为了避免液闪法分析<sup>237</sup>Np 时的子体干扰, 首先用高硅氧玻璃吸附分离法<sup>[6]</sup>分离<sup>237</sup>Np 中的<sup>233</sup>Pa。纯化后的样品用液闪法测定显示峰形良好, 没有<sup>233</sup>Pa 的连续谱。说明已经实现了 Np 的纯化。纯化后的 Np 在一天内使用。在纯化的<sup>237</sup>Np 溶液中加入  $\text{KMnO}_4$  使溶液呈紫红色, 放置 10 min, 再加入过量抗坏血酸, 放置 20 min。经 0.5 mol/L TTA-二甲苯萃取法分析 Np 的价态为四价。

<sup>239</sup>Pu 经纯化除去子体<sup>241</sup>Am 后, 加入过量  $\text{NaNO}_2$  放置 48 h 以上, 经 TTA 萃取-计数法<sup>[7]</sup>分析 Pu 的价态为四价。

收稿日期: 2002-09-03; 修订日期: 2003-01-10

作者简介: 刘学刚(1976—), 男, 北京人, 博士研究生, 应用化学专业。

1.4.2 负载核素的 TRPO 有机相制备 TRPO 处理真实动力堆高放废液时, TRPO 负载的 Np 和 Pu 基本上是 Np( ) 和 Pu( ) 的化合物。为此, 在 5 mL 萃取管中加入 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液, 并加入 Np( ), Pu( ) 的 HNO<sub>3</sub> 溶液, 用 30% TRPO/煤油进行萃取, 时间为 15 min。离心分相后, 对有机相中负载的核素进行分析标定后备用。

1.4.3 反萃实验 取负载核素的 TRPO 有机相于 5 mL 萃取管中, 加入等体积 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 振荡反萃。当两相达到平衡后离心, 分析两相中的计数, 计算核素的反萃率  $E$  :

$$E = [N_a / (N_o + N_a)] \times 100\%$$

式中,  $N_o$  和  $N_a$  分别为有机相和水相中目标核素的计数。

1.4.4 模拟高放废液的试管串级实验 在配制的模拟高放废液中加入 U 和纯化调价后的 Np( ) 及 Pu( ), 用 30% TRPO/煤油等体积萃取 40 min。对模拟实际 TRPO 流程的负载有机相, 用 5.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 等体积错流反萃 3 次, 每次 40 min; 然后用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 等体积错流洗涤 2 次, 每次 10 min。试管串级实验使用 80 g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液等体积三级逆流反萃, 逆流反萃达到平衡后, 取有机相和水相分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 反萃平衡时间对反萃率的影响

在 (20 ± 0.5) 下, 使用 80 g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 从 TRPO 中反萃 Np( ) 和 Pu( ) 时, 反萃平衡时间对 Np( ) 和 Pu( ) 反萃率的影响结果列入表 1。由表 1 可见, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 从 TRPO 相中反萃 Np( ) 和 Pu( ) 的速度较快, 反萃平衡 2 min 后, 两种核素的反萃基本达到平衡。Np( ) 的反萃比 Pu( ) 要容易, 相同反萃时间下 Np( ) 的反萃率更高。实验选择反萃平衡时间  $t = 10$  min。

### 2.2 碳酸铵质量浓度对反萃 Pu( ) 的影响

反萃温度在 (20 ± 0.5) 时, 碳酸铵质量浓度对 Pu( ) 反萃率  $E$  的影响示于图 1。从图 1 可以看出, 增加 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 质量浓度可以提高 Pu( ) 反萃率。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 质量浓度为 80 g/L 时, 对 Pu( ) 的一次反萃率可达 99.5% 以上, 明显高于 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在质量浓度为 50 g/L 时的反萃率。所以, 实验选择 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的质量浓度为 80 g/L。

表 1 反萃平衡时间对 Np( ), Pu( ) 反萃率的影响  
Table 1 Effect of the equilibrium time on re-extraction rate of Np( ) and Pu( )

$t$ / min	$E$ (Np( )) / %	$E$ (Pu( )) / %
0.5	99.2	99.0
1	99.7	99.4
2	99.8	99.7
5	99.9	99.7
10	99.9	99.8
15	99.9	99.8
20	99.9	99.8

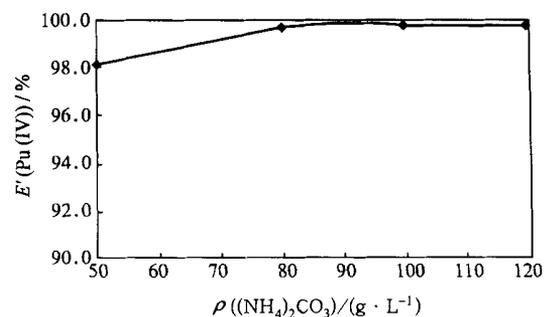


图 1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 质量浓度对 Pu( ) 反萃率的影响

Fig. 1 Effect of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mass concentration on re-extraction rate of Pu( )

### 2.3 反萃温度对反萃 Pu( ) 的影响

温度对 Pu( ) 反萃率的影响示于图 2。从图 2 可以看出, 温度在 20 ~ 60 时, 用 80 g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 从 TRPO 相中反萃 Pu( ), 反萃率均在 98.0% 以上。温度升高导致反萃率下降, 但是影响不明显。所以, 实验选择在 20 左右室温下进行反萃。

### 2.4 TRPO 中负载的 U 质量浓度对反萃的影响

用 80 g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 从含 2 ~ 8 g/L U( ) 的 TRPO 相中反萃 Np( ) 和 Pu( ), 实验结果示于图 3。图 3 结果表明, 由于 U( ) 对 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的配合, 随着 U( ) 质量浓度的增加, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对 Np( ), Pu( ) 的反萃率均下降。但是, 即使 U( ) 的质量浓度在 8 g/L 时, Np( ), Pu( ) 的反萃率也都在 98.8% 以上。考虑到实际动力堆高放废液中 U( ) 的质量浓度仅为 0.68 g/L<sup>[1]</sup>, 所以可以认为在实际动力堆高放废液的 U( ) 质

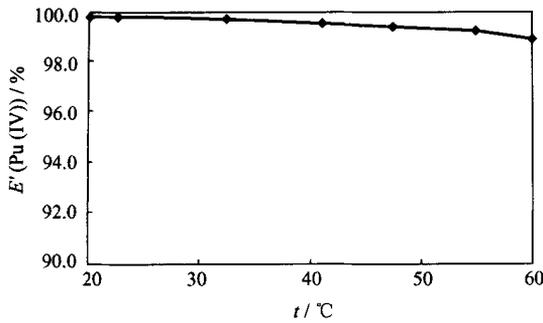


图 2 温度对 Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on re-extraction rate of Pu(IV)

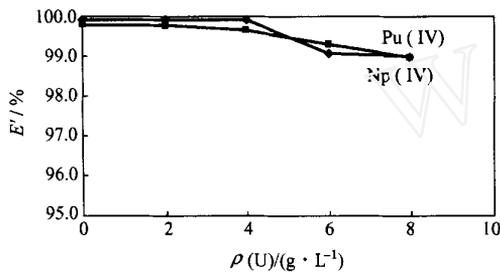


图 3 TRPO 相中 U 质量浓度对 Np(IV), Pu(IV) 反萃率的影响

Fig. 3 Effect of uranium mass concentration on re-extraction rate of Np(IV) and Pu(IV)

量浓度下, 能实现 Np(IV) 和 Pu(IV) 的反萃。

### 2.5 串级反萃实验

配制含 1.5 g/L U(IV) 的动力堆模拟高放废液进行试管串级实验, TRPO 有机相经过 80 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  三级逆流反萃。反萃过程中, U(IV) 的反萃最容易, 第一级反萃率即可达到 98% 以上; Pu(IV) 的反萃最困难, 但第一级反萃率也超过 96%。经过三级逆流反萃后, U(IV), Np(IV) 和 Pu(IV) 的反萃率均在 99.9% 以上。实验结果表明, 80 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  逆流反萃 3 次, 可以将有机相中的 U, Np, Pu 反萃完全, 达到设计要求。

### 2.6 常量核素在简化流程中的走向

在 TRPO 处理动力堆高放废液的热实验时, Na, K, Al, Sr, Cs 等核素不被 TRPO 萃取<sup>[1]</sup>, 所以, 本实验重点研究了 TRPO 可萃取的核素在简化流程中的走向。以 Fe, Ni, Cr 代表腐蚀产物 (Corrosion products), Zr, Mo, Tc, Ru, Nd 代表裂变产物 (Fission products), 实验结果列入表 2。从表 2 可以看出, Nd 全部被 5.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  反萃, Zr 被  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  反萃; 其它元素则分布在多个反萃物流中; 反萃后的 TRPO 中还残留有 Fe,

Ru, Tc 和 Mo。实验中, Nd 和 Fe 很易导致反萃过程出现沉淀, 在 5.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  反萃段, 要尽量将 Nd 和 Fe 去除。

表 2 核素在流程中的分布

Table 2 Distribution of some elements in the process flows

元素 (Elements)	w/ %			
	5.5 mol/L $\text{HNO}_3$	0.1 mol/L $\text{HNO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	TRPO
Cr	60.5	21.6	17.9	0
Fe	65.3	9.9	2.3	22.5
Mo	66.6	4.1	25.1	4.2
Nd	99.9	0.0	0.1	0
Ni	79.6	11.9	8.5	0
Zr	1.60	1.0	96.7	0.7
Ru	60.8	5.2	12.7	21.3
Tc	43.0	41.0	0.7	15.3
U	0.1	0.1	99.8	0

## 3 结 论

(1)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  对于 TRPO 相中 Np(IV), Pu(IV) 具有很好的反萃性能, 适宜的反萃条件是:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  质量浓度为 80 g/L, 反萃平衡时间为 10 min, 室温。在实际动力堆高放废液 U(IV) 浓度下, 一次反萃可使 TRPO 相中 Np(IV), Pu(IV) 的反萃率均在 98.8% 以上。

(2) 串级实验结果表明, 使用 3 级逆流反萃, 可以反萃 TRPO 相中的 U(IV), Np(IV) 和 Pu(IV), 反萃率均在 99.9% 以上。

(3) 被 TRPO 相萃取的常量核素中, Nd 被 5.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  反萃, Zr 被  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  反萃; Fe, Mo, Ni, Cr, Ru 和 Tc 分散在多个物流中; 反萃后的 TRPO 中还残留有 Fe, Ru, Tc 和 Mo。

(4) 用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  可以简化 TRPO 流程, 试管实验中没有出现沉淀、界面污物和三相。

(5) 采用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  反萃 U, Np, Pu 后, 反萃产物加热分解为  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  及少量  $\text{NO}_3^-$ , 均可挥发去除, 对于固化处置不会产生不良影响。

(6) Fe(II) 可能引起  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  反萃过程出现沉淀。实验表明, 强化 5.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  的反萃可以减少 Fe(II) 进入后续流程。流程扩试过程中, Fe(II) 对于流程的影响还需要进一步的研究。

究。

#### 参考文献:

- [1] 宋崇立, GLATZ J P, KOCH L. 从高放废液中去  
除超铀元素的 TRPO 流程热实验 [J]. 清华大学学  
报, 1996, 36(6): 102.
- [2] BUSH R P, MILLS A L, STEARN M L. Comparison  
of the Plant Requirements, Process Performance and  
Waste Arising for Potential Processes for the Partition  
ing of High Level Waste [A]. In: Global 95, Interna  
tional Conference on Evaluation of Emerging Nuclear  
Fuel Cycle Systems [C]. Versailles, France: The  
French Section of ANS and the Fuel Cycle and Waste  
Management Division, 1995. 232 ~ 239.
- [3] 郭一飞, 焦荣洲, 梁俊福, 等. TRPO 流程中 U 的反  
萃.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  对 U 的反萃 [J]. 核化学与放射化  
学, 1999, 21(2): 115 ~ 117.
- [4] 贾瑞和, 刘秉仁, 梁俊福, 等. 电沉积法制备镅、钷  
和镥的源 [J]. 同位素, 2000, 13(3): 135 ~ 141.
- [5] 郭一飞, 梁俊福, 焦荣洲, 等. 分光光度法测定高放  
废液处理工艺中的 U [J]. 原子能科学技术, 2000,  
34(3): 252 ~ 258.
- [6] 郭一飞, 刘秀琴, 梁俊福, 等.  $^{237}\text{Np}$  与  $^{233}\text{Pa}$  的分离  
和测定 [J]. 核化学与放射化学, 2001, 23(1): 59 ~  
64.
- [7] 姜圣阶, 任凤仪, 马瑞华, 等. 核燃料后处理工学  
[M]. 北京: 原子能出版社, 1995. 435.

## STUDY ON STRIPPING PLUTONIUM AND NEPTUNIUM BY $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ IN TRPO PROCESS

LIU Xue-gang, LIANG Jun-fu, XU Jing-ming

Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract:** Technological conditions of stripping Pu( ) and Np( ) by  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in TRPO process are discussed. The influence of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mass concentration, temperature and U mass concentration in organic phase on the stripping rate is investigated. The countercurrent tube experiment using simulated high level liquid waste from power reactor is also carried out. In these experiments, Pu( ) and Np( ) can be stripped off from TRPO organic phase along with U by  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  and no precipitation or interface filth occurs during stripping process. The distribution of other nuclides in HLLW is presented.

**Key words:** TRPO process; stripping;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$