

高加浓铀连续逆流萃取运行实验研究

王建晨 焦荣洲 刘秉仁

(清华大学核能技术设计研究院,北京,102201)

王素兰

(北京核工程研究设计院,100840)

采用多级临界安全混合澄清槽,进行了高加浓铀连续逆流萃取运行的实验研究,得到的各级铀酸分布曲线与试管串级的实验结果相符合。测定了界面高度与接触相比。运行过程中,液面高度小于临界安全限定值。铀的回收率 $>99.9\%$,1A槽的级效率 $>85\%$ 。

关键词 混合澄清槽 高加浓铀 临界安全

处理高加浓铀的溶剂萃取循环中,存在临界安全问题。除从浓度、质量等因素加以限制外,还必须采用临界安全的萃取设备,从几何尺寸上加以考虑来保证处理过程的安全^[1]。

文献[2]在综合分析国内外已有的机械搅拌式混合澄清槽的优缺点的基础上,研制了一种结构简单的临界安全的混合澄清槽。该槽中两相液层高度不超过60mm,具有临界安全性好、流动稳定、操作流比范围宽、萃取效率高等优点。本实验所采用的萃取设备是在文献[2]的基础上加以改进的。为防止在混合室底部的前室中两相串流(重相未进入混合室而反串到轻相入口或轻相反串到重相入口)影响萃取效率,同时为了在临界安全上留有更大的余地,我们进一步缩小两相液流入口的通道孔径,加大搅拌转速(350—450r/min左右)。在38级临界安全混合澄清槽中完成铀的溶剂萃取一循环(铀钚的去污循环)实验研究。

1 实验部分

1.1 试剂和装置

磷酸三丁脂(TBP):分析纯;煤油:240[#];硝酸铀酰:试剂二级,上海金属加工厂;氨基磺酸:化学纯,北京西中化工厂;硝酸:化学纯,北京化工厂;5%TBP-煤油:把TBP按体积百分比配制成5%TBP-煤油溶液,然后按1:1相比用5%NaCO₃洗涤一次,再加0.01mol/lHNO₃洗涤

收稿日期:1993-03-29 收到修改稿日期:1993-06-11

一次,最后用去离子水洗至中性;氨基磺酸亚铁($\text{Fe}(\text{SA})_2$):称取一定量的氨基磺酸,用 0.3mol/l HNO_3 溶解,在搅拌下缓缓加入与氨基磺酸等当量的铁粉至反应完全,然后放置过夜,储存在棕色瓶中保存备用,实验前按要求加入一定量的硝酸;按表 1 所列成分配制 1AF、1AS、1BX 和 1CX。

计量泵:杭州之江科学仪器厂。临界安全混合澄清槽:38 级,材料为有机玻璃。

表 1 铀钷循环工艺参数

1A 槽	流比:1AF : 1AX : 1AS=1 : 0.65 : 0.3,萃取级数:8,洗涤级数:9
1B 槽	流比:1BF : 1BS : 1BX=1 : 0.5 : 0.3,补萃级数:6,还原反萃级数:6
1C 槽	流比:1CF : 1CX=1 : 0.5,反萃级数:9
1AF	U^{11} :3.24g/l, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:1.54mol/l, HNO_3 :0.6mol/l,流量:3.0 l/h
1AX	5%TBP-煤油,流量:1.95 l/h
1AS	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:0.65mol/l, HNO_3 :0.7mol/l,流量:0.9 l/h
1BS	5%TBP-煤油,流量:0.975 l/h
1BX	$\text{Fe}(\text{SA})_2$:0.03mol/l, HNO_3 :3.1 mol/l,流量:0.585 l/h
1CX	HNO_3 :0.01 mol/l,流量:1.463 l/h

注:1)实验中使用天然铀。

1.2 工艺流程

工艺流程图示于图 1。按照高加浓铀元件后处理流程^[3],在 1A 槽中含铀、钷及裂片元素的硝酸溶液经 5%TBP-煤油萃取,铀、钷与裂片元素分离。在 1B 槽中含铀、钷的 5%TBP-煤油溶液经含 $0.03\text{mol/l Fe}(\text{SA})_2$ 的 3.1mol/l HNO_3 反萃取,钷从有机相分离出来。在 1C 槽中用 0.01mol/l HNO_3 把铀从有机相中反萃出来。

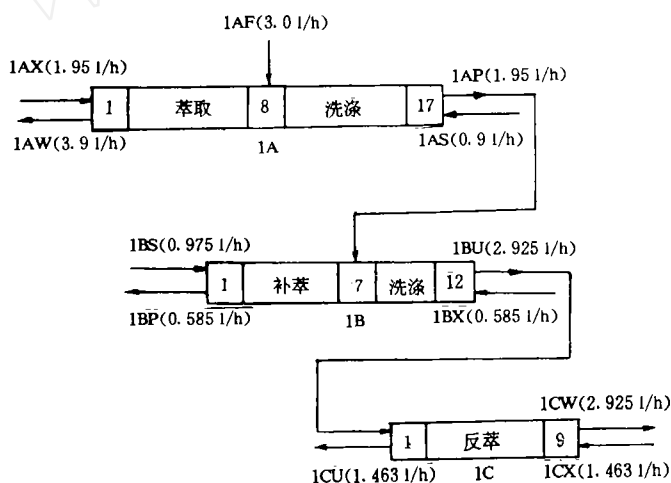


图 1 铀、钷循环工艺流程

1.3 工艺参数

铀、钷循环工艺参数列入表1。在不同的流量下,为使槽内各级物流正常流动,机械搅拌浆的最低转速为350—450 r/min。实验温度为20—25 C。

1.4 分析方法

1.4.1 铀的分析 水相、有机相中常量铀($>1\text{g/l}$)采用重铬酸钾氧化还原滴定^[4]。水相、有机相中的微量铀($<1\text{g/l}$)用偶氮砷Ⅲ比色分析^[4]。

1.4.2 酸的分析 用NaF络合含硝酸铝的溶液中的铀和铝,用电位滴定法测定水相中的酸:取 V_1 (ml)样品于100ml三角瓶中,加入20ml 2%NaF,搅拌,用pH计监测溶液的pH值,用浓度为0.06mol/l的NaOH标准溶液滴定,作出溶液pH-NaOH体积 V_2 (ml)曲线。取 $\Delta\text{pH}/\Delta V_2$ 最大时作为滴定终点,可计算出样品酸度为 $0.06V_2/V_1$ 。用NaF络合铀后直接用碱滴定^[4]以测定含铀水相和有机相中的酸。

1.5 实验步骤

1.5.1 槽的起动 根据槽设计要求,选用粘度高的有机相为分散相,以水作为连续相,对提高澄清速度有利。

1.5.2 萃取平衡的监测 通过检测1A槽出口水相1AW,1B槽出口水相1BP,1C槽出口水相1CU、有机相1CW的铀浓度来判断各槽的萃取平衡。按回收率要求,1AW出口铀浓度应小于0.0025g/l;1BP出口浓度应小于0.0165g/l;1CW出口铀浓度应小于0.0066g/l。

1.5.3 取样 (1)当各槽萃取过程均达到平衡后,再运行半小时,然后取样。停止运行后,从各级澄清室取水相、有机相,测出各级铀、酸分布。(2)在槽运行状态下,从各级混合室内取10ml左右的溶液,离心分相,测出接触相比。(3)测出各级澄清室界面高度和堰上液头高度。

2 结果和讨论

2.1 萃取平衡的监测

实验从1AX进料开始记时。各槽出口铀浓度变化曲线示于图2。从图2看出,1BP和1CW出口的铀浓度在整个实验过程中均小于0.002g/l,满足实验要求。开始时1AW出口有铀流出,这是由于1AF、1AS充槽造成,第一级的水相只经过一级萃取便流出去了。随时间加长,1AW中铀浓度逐渐减小。1CU出口水相中铀浓度随时间加长而逐渐增大,最后趋向恒定。当运行时间 $t > 3\text{h}$,三个槽均达到平衡状态。这时流过各槽的槽体积数:1A槽为3.3;1B槽为2.3;1C槽为2.9。

2.2 各槽的铀、酸分布曲线

2.2.1 1A槽 1A槽酸度分布曲线示于图3,从图3看出,各段水相酸度变化不大,萃取段有机相酸度高于洗涤段,这是因为在洗涤段加入含 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度低的洗涤剂,它的盐析作用小,萃入有机相的酸也小。1A槽的铀分布曲线示于图4,从图4看出,萃取段铀的浓度逐渐降低,洗涤段铀浓度变化不大。萃取段经过3级萃取,水相

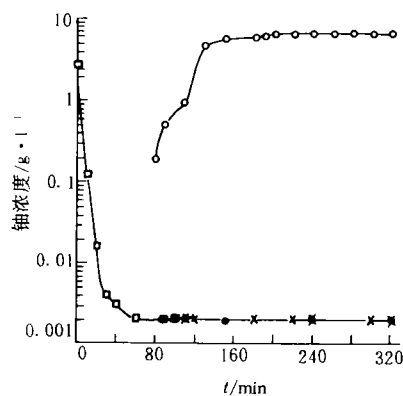


图2 各槽出口铀浓度变化曲线

□——1AW出口; ●——1BP出口;
×——1CW出口; ○——1CU出口。

铀浓度已降至小于0.002g/l,满足铀回收率要求,考虑到实验室实验与工业生产中的差别,萃取段的级数是留有余地的。本研究得到的铀在各级的分布与文献[3]试管串级实验结果符合较好。

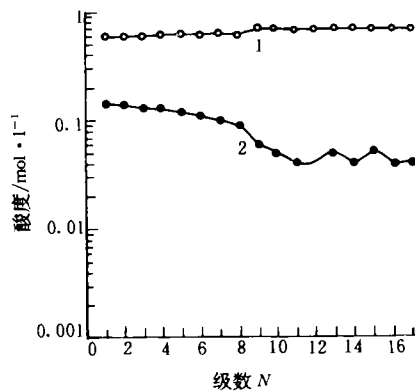


图3 1A槽酸分布曲线

1--- 水相;2--- 有机相。

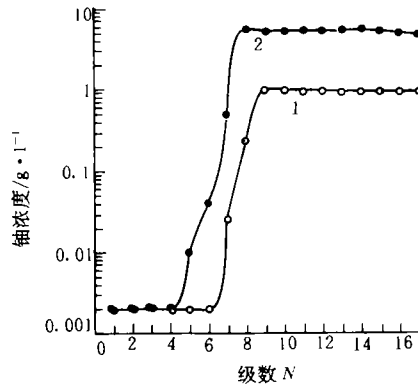


图4 1A槽铀分布曲线

1--- 水相;2--- 有机相。

2.2.2 1B槽 1B槽中用氨基磺酸亚铁还原反萃铀,由于铀在槽中很容易被反萃,因此在本研究中只观察铀的走向,所以料液中未加入铀。从图5、6可以看出,在1B槽12级中,由于水相酸度均为3mol/l左右,变化不大,此时绝大部分铀在还原反萃时被保留在有机相中,少部分被反萃的铀在1-6级又经1BS的补萃重新回到有机相,保证铀的高收率。本研究所得到的1B槽的酸和铀的各级分布数据与文献[3]数据接近。

2.2.3 1C槽 加入硝酸浓度为0.01mol/l的反萃液1CX到槽中反萃铀,从图7、8中可以看出,从第3级起水相酸度已降到0.01mol/l,有机相酸度降到pH4.4-5.2,第4级以后有机相中的铀接近0.002g/l,可使大于99.9%的铀反萃到水相出口液中。

2.3 各槽的铀回收率及1A槽的级效率

$$\text{铀回收率} = \frac{\text{进口铀含量} - \text{非产品液出口铀含量}}{\text{进口铀含量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{根据文献[5]有公式: } \varphi = \frac{D(V/U) - 1}{D(V/U)^{n+1} - 1} \quad (2)$$

式中: φ 为萃余率; D 为分配比; V 为有机相流量; U 为水相流量; n 为理论级数。由公式(2)求得理论级数 n 。

$$\text{级效率} = \frac{\text{理论级数 } n}{\text{实际级数 } n'} \times 100\%$$

各槽平衡后,出口铀的浓度均小于0.002g/l,根据公式(1),可算出1A槽铀的回收率大于99.91%,1B槽铀的回收率大于99.99%,1C槽铀的回收率大于99.93%。

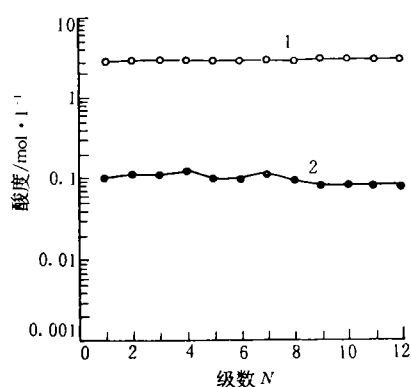


图5 1B槽各级酸分布曲线

1——水相;2——有机相。

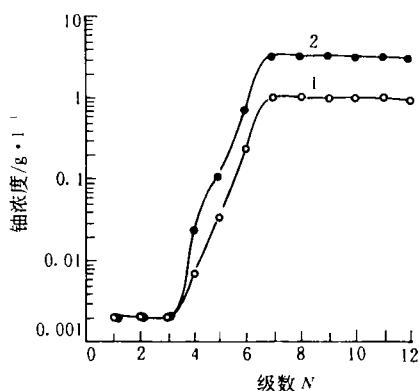


图6 1B槽各级铀分布曲线

1——水相;2——有机相。

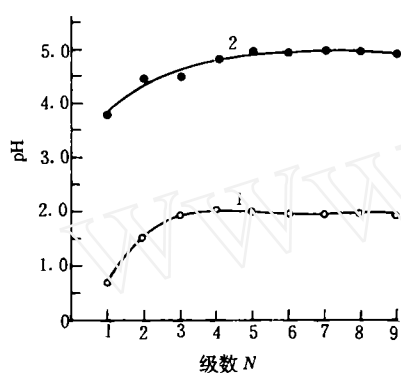


图7 1C槽各级酸分布曲线

1——水相;2——有机相。

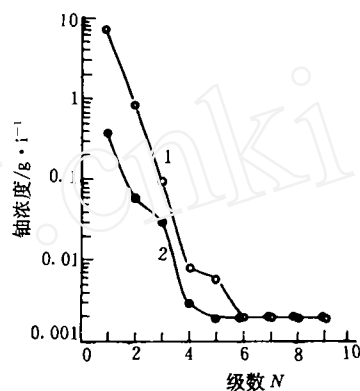


图8 1C槽各级铀分布曲线

1——水相;2——有机相。

由图4可知,1A槽水相经3级萃取以后的铀浓度已小于 0.002g/l ,满足铀回收率要求,因此,可以算出这三级的级效率。由于在萃取段酸度基本不变,因此萃取段的铀的分配比可认为是常数,试管串级铀的分配比 $D_U = 27$ 。

$\varphi = 100\% - 99.91\% = 0.09\%$,可算出 $n = 2.66$,实际级数 $n' = 3$

$$\text{级效率} = \frac{2.66}{3} \times 100\% = 88.7\%$$

2.4 接触相比、界面高度和堰上液头高度

1A、1B、1C槽的接触相比及界面高度列入表2、3。从表2、3可以看出,槽各级混合室的接触相比基本与相应各级的流比相近。根据水力学方程,排除流比对界面高度影响,根据图9可得

出:

$$\rho_1 \Delta h_1 + H \rho_1 = h_1 \rho_1 + h_2 \rho_2 + \Delta h_2 \rho_2 \quad (3)$$

式中: h_1, h_2 分别为澄清室中的水相高度、有机相高度; H 为水相堰高, 为一定值; ρ_1, ρ_2 为水相、有机相密度; $\Delta h_1, \Delta h_2$ 分别为水相、有机相的堰上液头高度。由此, 当 $\Delta h_1, \Delta h_2$ 为一定值后, h_1, h_2 只与 ρ_1, ρ_2 有关。 $h_1 + h_2$ 为澄清室的堰高, 是一定值。实验测得各槽的水相、有机相的堰上液头高度均为2mm, 而设计 $H = 52\text{mm}, h_1 + h_2 = 57\text{mm}$, 因此, 可根据方程(3)计算出各槽各级的界面高度。

表2 1A、1B、1C槽的接触相比

混合室	1A			1B			1C	
级数	1	8	17	1	7	12	1	9
水相体积/ml	6.5	7.6	3.1	2.0	1.5	1.7	6.5	6.8
有机相体积/ml	3.1	3.8	7.6	3.6	8.1	8.7	3.4	3.5
接触相比	0.5	0.5	2.5	1.8	5.4	5.1	0.5	0.5
流比	0.5	0.5	2.2	1.7	5.0	5.0	0.6	0.5

表3 1A、1B、1C槽的界面高度

澄清室	1A		1B		1C
级数	1-8	9-17	1-6	7-12	1-9
水相高度/cm	4.3	4.1	4.3	3.9	3.9
有机相高度/cm	1.6	1.8	1.9	2.0	2.0
总高度/cm	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9

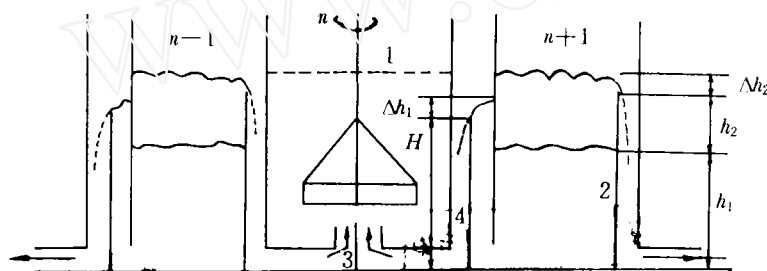


图9 混合澄清槽结构示意图

1——混合室液面; 2——轻相堰; 3——隔板; 4——重相堰。

1A槽: 1-8级, 根据 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 1.34mol/l , 估算 $\rho_1 = 1.286\text{g/ml}, \rho_2 = 0.8\text{g/ml}$, 算出 $h_1 = 45\text{mm}, h_2 = 12\text{mm}$ 。9-17级, 根据 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.65mol/l , 估算出 $\rho_1 = 1.14\text{g/ml}, \rho_2 = 0.8\text{g/ml}$, 算出 $h_1 = 42\text{mm}, h_2 = 15\text{mm}$ 。

1B槽: $\rho_1 = 1.0\text{g/ml}, \rho_2 = 0.8\text{g/ml}$, 算出 $h_1 = 34\text{mm}, h_2 = 23\text{mm}$ 。

1C槽: $\rho_1 = 1.0\text{g/ml}, \rho_2 = 0.8\text{g/ml}$, 算出 $h_1 = 34\text{mm}, h_2 = 23\text{mm}$ 。

计算结果与表3所列实验结果基本相符, 差异可能是由于堰高加工时的误差和水相酸度对密度的影响造成的。

3 结 论

(1)从实验结果和各槽的运行状况可以看出:本实验采用的临界安全混合澄清槽设计合理,其安全性好、操作稳定,在实验条件范围内,能够保证槽内液体不超过设计安全高度60mm。

(2)本槽具有很高的操作稳定性和操作弹性,在较宽的流动条件下,稳定操作,混合室两相接触相比与物料流比基本一致。

(3)各槽的回收率大于99.9%。

(4)1A 槽的萃取段的级效率大于85%。

(5)各槽的铀、酸分布与试管串级实验结果^[3]符合较好。

参 考 文 献

- 1 M. 本尼迪克特, F·H·皮格福德, H·W·利瓦伊. 核化学工程. 汪德熙, 王芳定, 祝 疆, 等译. 第1版. 北京: 原子能出版社, 1988. 483.
- 2 张惟博, 焦荣洲, 刘秉仁, 等. 多级临界安全混合澄清槽的水力学及传质性能的研究. 中国核科技报告. CNIC-00672, TSHUNE-0052. 北京: 原子能出版社, 1992.
- 3 胡景焯, 林壁龛, 赵沪根, 等. 49-3元件后处理溶剂萃取串级实验. 核燃料后处理1977年会议资料选编. 北京: 原子能出版社, 1978. 64—78.
- 4 杨 欣, 戴为智, 吴熙恩, 等. 折流板环行脉冲柱中 $UO_2(NO_3)_2-30\%TBP$ 体系的传质性能研究. 清华大学核能技术设计研究院202室. 1993年1月, 未发表资料.
- 5 李以圭, 费维扬, 李 洲. 液-液萃取过程和设备. 上册. 北京: 原子能出版社. 1985. 195.

THE STUDY ON THE COUNTER CURRENT EXTRACTION PROCESS OF HIGH ENRICHED URANIUM

WANG JIANCHEN JIAO RONGZHOU LIU BINGREN

(*Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, 102201*)

WANG SULAN

(*Beijing Institute of Nuclear Engineering, 100840*)

ABSTRACT

The counter current extraction process of high enriched uranium with critically nuclear safe mixer-settler has been studied. The distribution curves of acidity and uranium have been obtained. The results fit these of test tube extraction cascade experiments well. The interface height and the ratio of the contract phases have been examined. The height of the liquid surface is lower than the critically nuclear safe limit. The rate of recovery of uranium is more than 99.9%. The extraction efficiency of stage is more than 85%.

Key words Mixer-settler High enriched uranium Critically safe