

DHDECMP-TBP/煤油萃取模拟高放 废液中的裂变元素工艺研究

叶玉星, 吴冠民, 朱文彬

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 实验测定了 22% DHDECMP-42% TBP/OK 从模拟高放废液中萃取 Zr、Mo、Cs 等裂变元素的分配比, 并在微型离心萃取器(转鼓 $\phi 10$ mm) 串联台架上进行了从模拟高放废液中萃取裂变元素的工艺研究。采用 6 级萃取, 2 级洗涤, 6 级反萃, 流比 AF AX AS=1 1.5 0.5, BF BX=1 1, 实验考察了裂变元素的各级浓度分布。对 Zr、Mo 的净化系数 DF 分别为 3.2、18; 对 Rb、Cs、Sr、Ba, DF $> 10^3$ 。

关键词: DHDECMP-TBP/OK; 裂变元素; 模拟高放废液; 离心萃取器

中图分类号: O615.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)03-0242-04

Technology Study on the Extraction of Fission Products From Simulated High-level Liquid Waste by Mixture of DHDECMP and TBP in Kerosene

YE Yu-xing, WU Guan-min, ZHU Wen-bin

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

Abstract: The distribution ratios of fission products, such as Zr, Mo, Cs etc. are measured based on the single stage extraction experiments of simulated high-level liquid waste with 22% DHDECMP-42% TBP/OK. The extraction behavior of the fission products in simulated high-level liquid waste is determined on miniature countercurrent centrifugal contactor cascade (6 stages for extraction, 2 stages for scrubbing, 6 stages for stripping, AF AX AS = 1 1.5 0.5; BF BX = 1 1). The experimental results show that in 1A extraction section, the recovery of RE's (except for Y) is greater than 99.9%, while Rb, Cs, Sr and Ba are nearly not extracted, the decontamination factor (DF) for Zr, Mo is 3.2, 18, respectively and is more than 3×10^2 for Ru and In.

Key words: DHDECMP-TBP/OK; fission products; simulated high-level liquid waste; miniature centrifugal contactor

采用分离法处理核燃料后处理高放废液^[1-3]是当前国际上研究的热点之一。清华大

收稿日期: 2002-01-24; 修回日期: 2002-03-14

作者简介: 叶玉星(1940—), 男, 广东龙川人, 研究员, 核化学化工专业

学和中国原子能科学研究院分别进行了三烷基氧磷 (TRPO) 和 N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯 (DHDECMP) 作萃取剂从高放废液中分离铀系元素的一系列研究,并提出了概念流程^[4,5]。用煤油作稀释剂时,DHDECMP/OK 在 HNO₃ 萃取体系中易产生第二有机相。用二乙基苯 (DEB) 代替煤油作稀释剂虽可避免第二有机相的生成,但 DEB 毒性较高,不宜在工程上应用。一定配比的 DHDECMP、磷酸三丁酯 (TBP) 和煤油 (OK) 组成的混合体系在工艺过程中既有 DHDECMP/DEB 的优点,又不产生第二有机相^[6],并避免使用有毒的 DEB。90 年代以来,中国原子能科学研究院进行了用 DHDECMP-TBP/OK 从模拟高放废液中萃取铀系和镭系元素的研究^[7~10]。为深入了解 DHDECMP-TBP/OK 萃取铀系和稀土元素时 Zr、Mo、Cs、Sr 等的行为,在微型离心萃取器串联台架上进行用 DHDECMP-TBP/OK 混合体系从模拟高放废液中萃取裂片元素工艺试验。

1 实验部分

1.1 萃取剂及稀释剂

有机相为 22% DHDECMP-42% TBP/OK。试剂纯化方法详见文献[5]、[9]。

1.2 模拟高放废液

浓缩 4 倍的模拟高放废液成分参见文献[10]。在进行裂片元素的萃取实验时,模拟高放废液中不加入 U、Np、Pu 和 Am。

1.3 实验装置

实验装置为 14 级微型离心萃取器串联台架,转鼓 $\phi = 10$ mm。每级液体体积存留量为 6 mL。采用 6 级萃取、2 级洗涤、6 级反萃^[9]。

1.4 实验流程及分析方法

本实验在研究萃取稀土元素的同时进行裂片元素的行为研究,实验流程及实验方法同于文献[9]。每级液体存留体积 6 mL。14 级共 84 mL,各液流体积流速之和 4.5 mL/min。运行 80 min 后,流出液总体积约为 4 个液体存留体积,此时已达到平衡。分析离心萃取器水相和有机相出口的稀土元素浓度,当稀土元素浓度保持不变时,则已达到萃取平衡。实验装置一般运行约 1.5~2.0 h。

本实验用稳定同位素代替放射性裂片元

素,其含量由北京大学医学部用 ICP-MS 测定^[11],酸度用定 pH 碱滴定法测定^[12]。

2 结果与讨论

2.1 裂片元素的分配比

采用 22% DHDECMP-42% TBP/OK 从模拟高放废液中萃取裂片元素的分配比列于表 1。从表中数据可知:Zr、Mo 和 Pd 部分进入有机相,而 Rb、Cs、Sr、Ba、Ru、In 很少被萃取。

表 1 裂片产物元素的分配比 D

Table 1 Distribution ratios of fission products

元素	分配比 D	
	模拟高放废液	浓缩 4 倍的模拟高放废液
Zr	0.84	1.40
Ru	0.05	0.04
Mo	0.10	0.15
Pd	0.06	0.48
In	0.03	0.03
Rb	0.00	0.00
Cs	0.03	0.02
Sr	0.05	0.04
Ba	0.03	0.04

注:有机相为 22% DHDECMP-42% TBP/OK;水相为 2 种模拟高放废液(含 3 mol/L HNO₃);相比为 1;温度 26

2.2 裂片元素的多级逆流萃取行为

为了减小高放废液储存罐的体积和降低储存成本,高放废液在储存前需进行浓缩处理。从节省有机萃取剂用量及萃取剂性能方面考虑,浓缩 4 倍的高放废液较为适宜。

在微型离心萃取器串联台架上研究了模拟高放废液和浓缩 4 倍的模拟高放废液中 Zr、Mo 等裂片元素的萃取行为(萃取条件同于文献[9])。裂片元素在各级中的浓度分布示于图 1,其净化系数 DF 列于表 2。

从表 2 可知:对浓缩 4 倍的模拟高放废液,Zr、Mo、Pd 的 DF 分别为 3.2、18、8.7;Rb、Sr、Cs、Ba 的 DF > 1 × 10³;Ru、In 的 DF > 3 × 10²。因浓缩 4 倍的模拟高放废液中的稀土总量比未浓缩的大 4 倍,有机相中萃取的稀土总量较大,自由的 DHDECMP 浓度相对减少,因此,对浓缩 4 倍的模拟高放废液,Ru、In、Cs、Sr 等的 DF

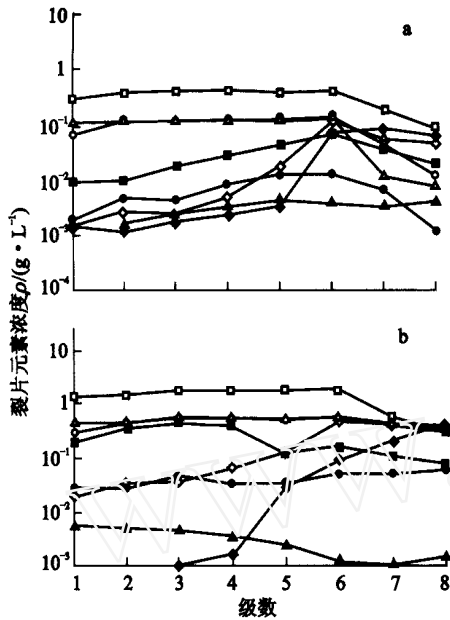


图1 裂片元素在萃取段 A 的各级浓度分布
Fig. 1 Concentration profiles of fission products in stages of contactor A

a——模拟高放废液;b——浓缩4倍的模拟高放废液
——Zr(a); ——Zr(o); ——Ru(a); ——Ru(o);
——Mo(a); ——Mo(o); ——Pd(a); ——Pd(o)

表2 串联实验中裂片元素的净化系数(DF)

Table 2 Decontamination factor (DF) for fission products

元素	DF	
	模拟高放废液	浓缩4倍的模拟高放废液
Zr	4.1	3.2
Ru	25	3.1×10^2
Mo	17	18
Sn	$> 1 \times 10^4$	$> 1 \times 10^4$
Pd	91	8.7
In	87	3.3×10^2
Rb	$> 1 \times 10^4$	$> 1 \times 10^4$
Cs	4.7×10^2	1×10^4
Sr	2.1×10^2	2.5×10^3
Ba	$> 1 \times 10^4$	1.7×10^3

要大些。在进料液中加入一定量 $H_2C_2O_4$, 对 Zr 的去污效果将得到改善^[13], 但对后续步骤有无影响需进一步研究。

2.3 裂片元素的多级逆流反萃行为

以 0.05 mol/L HNO_3 为反萃剂, 在离心萃

取器串联台架上反萃稀土元素时, Zr、Mo 等裂片元素在反萃段 B 中的各级浓度分布示于图 2。反萃实验结果表明: 大于 90% 的 Zr、Mo、Pd 被反萃到水相中, 仅有 30% 的 Ru 反萃到水相中。

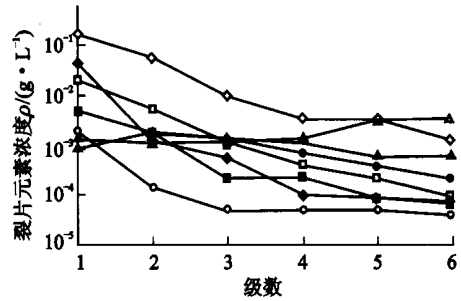


图2 裂片元素在反萃段 B 中的各级浓度分布
Fig. 2 Concentration profiles of fission products in stages of contactor B

——Zr(a); ——Zr(o); ——Ru(a); ——Ru(o);
——Mo(a); ——Mo(o); ——Pd(a); ——Pd(o)

3 小结

实验考察了用 22% DHDECMP-42% TBP/OK 在微型离心萃取器串联台架上(6 级萃取, 2 级洗涤, 6 级反萃)从模拟高放废液中萃取和反萃稀土时裂片元素的行为。结果表明: 对于浓缩 4 倍的模拟高放废液, 在稀土元素(除 Y 外)的回收率大于 99% 的情况下, Rb、Cs、Sr、Ba 几乎不被萃取; Zr、Mo 的净化系数分别为 3.2、18, Ru、In 的净化系数 $> 3 \times 10^2$ 。采用该混合萃取体系有可能在保证铜系和稀土元素回收率的情况下对裂片元素进行一定程度的净化。

参考文献:

[1] Mathur JN, Murali MS, Nataraan PR, et al. Partitioning of Actinides From High-level Waste Steams of Purex Process Using Mixtures of CMPO and TBP in Dodecane [J]. Waste Management, 1993, 13: 317~325.
[2] Nigond L, Condamimines N, Cordier PY, et al. Recent Advances in the Treatment of Nuclear Wastes by the Use of Diamide and Picolinamide Extractants[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30:2 075~2 099.
[3] Morita Y, Glatz JP, Kubota M. Actinide Partitioning From HLW in a Continuous DIDPA Extrac

- tion Process by Means of Centrifugal Extractor[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14:385~400.
- [4] Zhu J Y, Jiao R Z. Chinese Experience in the Removal of Actinides From Highly Active Waste by Trialkylphosphine Oxide Extraction [J]. Nuclear Technology, 1994, 108(3):361~369.
- [5] 叶玉星,赵沪根,傅丽春,等. DHDECMP/DEB 从高放废液中去除锕系元素的工艺研究:CNIC-01137,IAE-0162 [R]. 北京:中国核情报中心, 1996.
- [6] March SF, Yarbrow SL. Comparative Evaluation of DHDECMP and CMPO as Extractants for Recovering Actinides From Nitric Acid Waste Streams: LA-11911[R]. USA: Los Alamos National Laboratory, 1988.
- [7] 黄子林,赵沪根,胡景炘. DHDECMP/TBP/煤油协同萃取 Am()和 Gd()机理的研究[J]. 核化学与放射化学,1999,21(1):9~14.
- [8] 黄子林,赵沪根,胡景炘. DHDECMP/TBP/煤油从模拟 HLLW 中萃取回收 Am 和 Gd 的研究[J]. 原子能科学技术,1999,33(3):228~233.
- [9] 叶玉星,吴冠民,朱文彬. DHDECMP-TBP/煤油萃取模拟高放废液中的稀土元素工艺研究[J]. 原子能科学技术,2001,35(增刊):70~75.
- [10] 叶玉星,吴冠民,赵沪根. DHDECMP-TBP/煤油萃取 Np、Pu 和 Am[J]. 原子能科学技术,2000,34(增刊):128~133.
- [11] 王耐芬,刘虎生,刘君卓,等. 小麦和人发中一级国家物质稀土定量定值研究[A]. 中国稀土学会. 中国稀土科技进展[C]. 北京:中国冶金工业出版社,2000. 341~347.
- [12] 李集福,段世蓉,吴西,等. 定 pH 法测定高放废液 1AW 中的游离酸[J]. 原子能科学技术,1992,26(4):68~72.
- [13] Brewer KN, Herbst RS, Law JD, et al. Actinide Partitioning Studies Using DHDECMP From Dissolved Zirconium Calcine: INEL-960021 [R]. USA: Idaho National Engineering Laboratory, 1996.

高功率激光与等离子体的相互作用

The Interaction of High-Power Lasers with Plasmas

著者:Shalom Eliezer. 2002年英国 IOP 出版社出版。

本书是等离子体物理学丛书中的一本专著。该套丛书由英国物理学会(IOP)出版,内容涵盖了波与非稳定性、等离子体加工、湍流,以及磁约束聚变和惯性约束聚变等多种论题。

本书讨论了高功率激光与等离子体相互作用物理学——一个与基础物理学和应用科学都相关的学科,还讨论了在激光脉冲持续时间内从低激光强度($I_L = 10^9 \text{ W/cm}^2$)到极高激光强度($I_L = 10^{20} \text{ W/cm}^2$)的高功率激光辐照。同时介绍了激光吸收与传播、电子迁移现象与相关等离子体的分析,以及激光感应等离子体介质中的电磁场物理学。

著者 Eliezer 是西班牙马德里理工大学和以色列 Soreq 核研究中心的物理学教授。他的研究领域涉及激光-等离子体相互作用、核聚变、高压物理学、核物理学与基本粒子物理学等学科。此外,他还是美国物理学会会员,并获得过以色列朗道物理学成就奖。

目次如下:

1. 高功率激光(从纳秒到飞秒);2. 等离子体物理学概况;3. 探讨等离子体物理学的3个方法;4. 有质动力;5. 等离子体中的激光、吸收与传播;6. 激光感应等离子体中的波;7. 等离子体中的激光感应电场;8. 等离子体中的激光感应磁场;9. 热传导和热波;10. 冲击波和稀疏波;11. 流体力学的非稳定性。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》