

高酸 Purex 流程镓走向控制及其 回收纯化工艺研究

江 浩 朱建民 吴 浩

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

文章介绍用逆流萃取串级实验方法研究高酸 Purex 萃取流程 1A 萃取器镓走向控制(与铀、钷共萃取)及自 1A 中定量反萃镓、分离铀、钷工艺条件的实验结果。

关键词 高酸 Purex 流程, 镓, 走向, 回收-纯化。

一、引 言

^{237}Np 是核燃料后处理厂副产品之一。在 1 吨动力堆乏燃料元件中其产额可达几百克。因此, 作为生产 ^{238}Pu 靶材的 ^{237}Np 的分离和回收受到人们的重视。

从辐照铀元件后处理废液中回收和纯化 ^{237}Np 主要用以下两种方法: (1) 在 1A 萃取器中将镓大部赶入 1AW 中, 然后, 用溶剂萃取或离子交换法回收和纯化^[1,2]; (2) 在 1A 萃取器中将铀、镓、钷共萃, 后在其它萃取循环中再将镓与铀、钷分离, 并配合其它纯化步骤回收和纯化镓^[3-6]。

在 1A 萃取器中将镓赶入 1AW 液流, 并从中回收和纯化镓的工艺流程, 已作过较详细研究^[7]。本文将介绍在 1A 萃取器中将镓与铀、钷共萃取, 并在进入 1B 反萃器前再将镓与铀、钷分离的工艺条件下的串级实验结果。

二、实 验

1. 试剂及主要料液配制

(1) **30% (V/V) TBP-煤油** TBP 经碱洗-酸洗-水洗至中性; 煤油系大庆 240 号脱蜡煤油, 经 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KMnO}_4$ 洗涤, 继用去离子水洗至中性。配成 30% (V/V)-煤油溶液。

(2) **硝酸钷溶液** 硝酸钷经阴离子交换纯化去除 ^{241}Am , 配制成 1 mol/l HNO_3 溶液备用。

(3) **^{237}Np 硝酸溶液** 二氧化镓经硝酸溶解、TTA 萃取和离子交换纯化配制成 0.3 mol/l HNO_3 的 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 溶液。

(4) **^{237}Np 示踪剂溶液** 封装在石英安瓿瓶中的 U_3O_8 粉未经反应堆中子照射后, 硝酸溶解, 调价和离子交换纯化后, 以 0.3 mol/l 硝酸镓溶液备用。

(5) **1AF 料液** 用已知浓度的硝酸铀酰、浓硝酸、硝酸钷及硝酸镓溶液配制 1AF 料液, 使

其含 3(或 2.5) mol/l HNO_3 、300 g/l U、约 100 mg/l ^{239}Pu 及加入适量 ^{239}Np 示踪剂的 3 mg/l ^{237}Np 。加入 5 mol/l NaNO_2 使其在 1AF 料液中的浓度为 0.05 mol/l, 不时搅拌, 放置 0.5 h, 再加入 0.05 mol/l NH_4VO_3 , 使其浓度为 0.01 mol/l, 放置 20 min 后备用。

(6) **IBF 料液** 取自 1A 萃取器逆流串级实验中的 1AP 有机相混合液。其中含 U 约为 90 g/l、 ^{239}Pu 30 mg/l、 ^{237}Np 1 mg/ml 及示踪剂 ^{239}Np 约 10^5 计数/min。

(7) **其它试剂** 均为分析纯。

2. 分析方法

含铀水相中硝酸浓度和常量铀含量用饱和 K_2SO_4 -pH 滴定法测定之, 它们在有机相中的浓度和含量在用饱和 K_2SO_4 反萃后同法测定之。微量铀用铀试剂-Ⅲ比色法测定。水相钷含量用 TTA 萃取法分析, 有机相中的钷在经亚铁反萃、亚硝酸钠调价后, 用 TTA 萃取法测定其含量。以 ^{239}Np 作示踪剂在 GD-1 型单道 γ 谱仪上测量其 0.278 MeV γ 能峰的放射性活度, 扣除铀的 γ 射线贡献, 测定水相及有机相中的钷含量。

3. 串级实验工艺流程

根据单级分配系数实验结果并参照以往的有关研究工作^[8,9], 拟定了图 1 所示的串级实验工艺流程。

4. 串级实验方法

按 Alders^[10]多级逆流萃取实验方法进行串级实验, 需恒温的实验在带有水循环的恒温振荡器上进行。串级实验一直进行到所需测定的元素在水相流出液 1AW, 1NP 中或有机相流出液 1AP, 1NW 中达到传质平衡后, 间隔一定的串级排数取样分析各相应元素的含量, 以此计算钷、铀、钷的回收率, 钷反萃率及钷-铀、钷-钷的分离系数。

三、实验结果和讨论

1. 1AW 槽钷、铀、钷共萃

逆流萃取串级实验结果列于表 1。实验结果表明:

(1) 含钷、钷、铀的 1AF 先经 0.05 mol/l NaNO_2 调价, 将钷、钷分别调至 Np(V) 、 Pu(IV) , 再加入 0.01 mol/l NH_4VO_3 , 进一步将钷调至 Np(VI) , 钷仍保持四价^[7]。在整个调价过程中铀始终为六价态。在图 1 所示的串级萃取工艺条件下, 钷的回收率可达 99.5%~99.6%(串-2,3), 由此表明 NH_4VO_3 是一种能将钷转化为具有更优萃取性能的 Np(VI) 的较好氧化剂。此时, 钷和铀的回收率分别高达 99.96% 和 99.998%, 表明 Pu(IV) 不被 V(V) 氧化为 Pu(VI) 。这一结果与 Srinivason^[11]的结果一致。铀、钷、钷在各级中的表观分配比列于表 2。

(2) 1AF 料液和 1AS 洗涤液中均加入 NH_4VO_3 对提高钷的回收率是有益的(串-1,4), 钷的回收率可达 99.9%, 而对铀、钷的回收率均无影响。

(3) 在 1AF 料液中不加入 NH_4VO_3 进行调价, 仅在 1AS 洗涤液中加 NH_4VO_3 使其浓度为 0.05 mol/l, 其它萃取工艺条件不变。这时, 钷的回收率可达 99.9%, 钷的回收率仍可高达

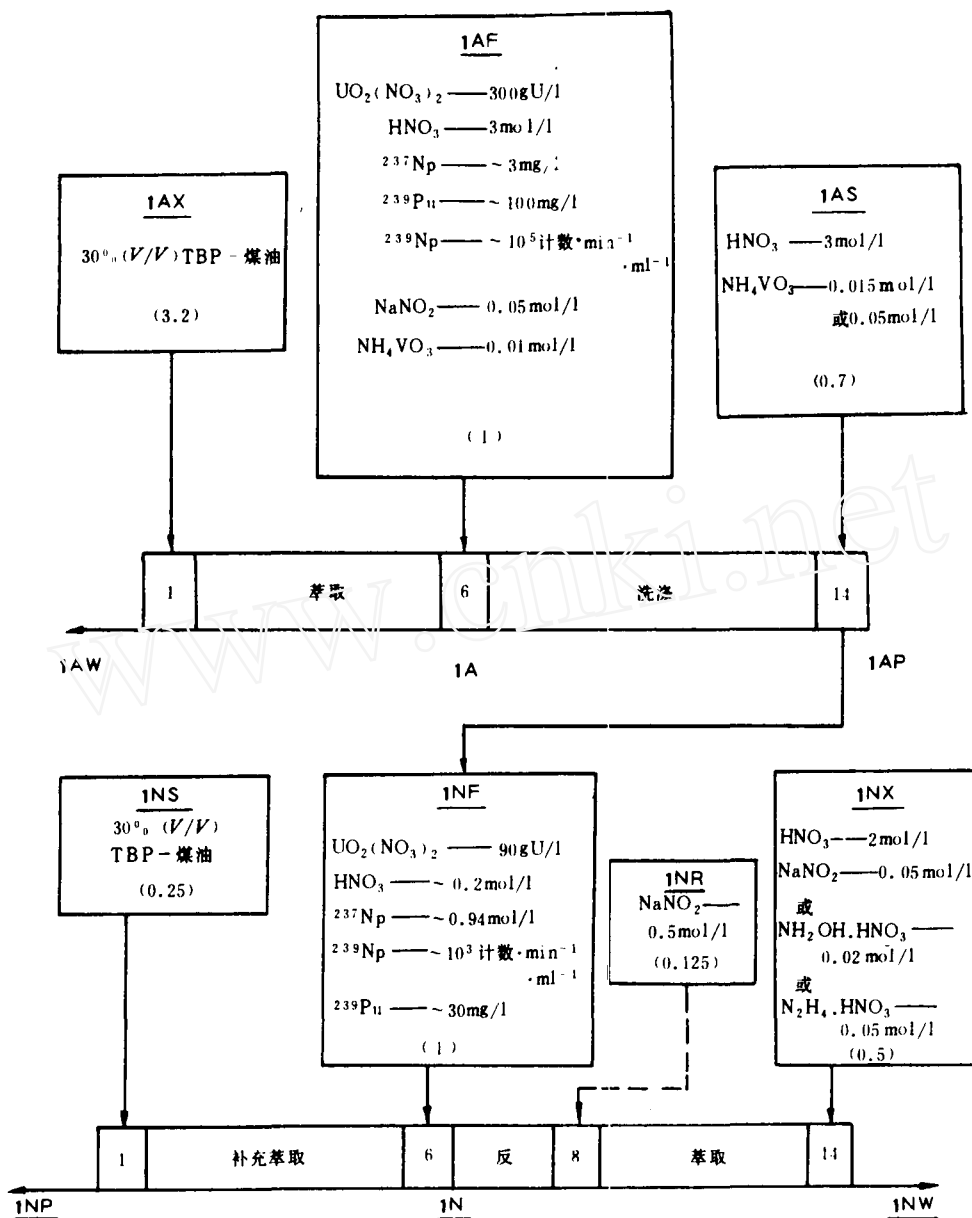


图 1 1A 萃取, 1N 反萃分离槽串级实验工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic flowsheet for the cascade counter-current extraction of 1A and 1N contactors

99.92%(串-10)。实验结果是满意的。

(4)有机相(1AX)流量降低5%,对铀的回收率无明显影响,此时回收率为99.5%(串-5)。对钚和钍的回收率也影响甚微。将1AX流量降低10%,则铀的回收率大大降低(串-6.7)。在此萃取工艺条件下,由于1AP中铀的饱和度高达82%,因此,大部分铀将被挤入1AW中,从而造成铀的回收率大幅度降低。这一实验结果可从我们先前的一项类似工作^[8]中找到旁证。

(5)把1AF料液的硝酸浓度降低(串-8,9),其它萃取工艺条件不变,此时,铀的回收率稍

有降低,为 96%~98%。这是由于铈在 1A 槽萃取段分配比下降所致(表 2)。

表 1 1A 萃取器铈、钚、铀回收率串级实验
Table 1 The recovery for Np, Pu and U in 1A contactor

实验 序号	1AF 组成			萃取条件		回收率/%		
	$c(\text{HNO}_3)$ /mol·l ⁻¹	$\rho(\text{U})$ /g·l ⁻¹	$c(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ /mol·l ⁻¹	流 比 1AF:1AX:1AS	温 度 /C	铈	钚	铀
串-1	3.0	300	0.01	1:3.2:0.7	18	99.92	99.94	99.997
串-2	3.0	300	0.01	1:3.2:0.7	17	99.53	99.96	99.998
串-3	3.0	300	0.01	1:3.2:0.7	21	99.64	99.96	99.998
串-4	3.0	300	0.01	1:3.2:0.7	12	99.93	99.94	99.997
串-5	3.0	300	0.01	1:3.05:0.7	11	99.50	99.94	99.997
串-6	3.0	300	0.01	1:2.9:0.7	13	16.43	—	99.997
串-7	3.0	300	0.01	1:2.9:0.7	25	14.52	—	99.997
串-8	2.5	300	0.01	1:3.2:0.7	15	95.87	99.92	99.997
串-9	2.5	300	0.01	1:3.2:0.7	15	98.76	99.92	99.997
串-10	3.0	300	0.01	1:3.2:0.7	12	99.92	99.94	99.997

注:1AF 料液——在 3.0 mol/l HNO₃-300 g/l U 含铈、钚溶液中加入 NaNO₂ 使之浓度为 0.05 mol/l,放置 0.5 h,再加入 NH₄VO₃ 使 $c(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ 为 0.01 mol/l,放置 15~20 min 调价后备用;1AS 中钒酸铵浓度为 0.015 mol/l(串-4,5);1AS 中钒酸铵浓度为 0.05 mol/l(串-10);萃取振荡混合 1 min;其它萃取工艺条件示于图 1;物料衡算大于 95%。

表 2 1A、1N 槽铀、钚、铈 串级实验各级表观分配比 D
Table 2 The apparent partition ratio for U, Np and Pu in the stages of 1A and 1N contactors

级 序		一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	十一	十二	十三	十四
串-2,3	D_{Np}	10.3	10.1	10.2	8.2	8.6	3.6	0.29	0.32	0.26	0.25	0.35	0.29	0.30	0.35
	D_{Pu}	5.62		4.83		4.34		0.28		0.33		0.34		0.38	
	D_{U}		2.99		3.75		4.11		4.53		4.46		4.65		5.05
串-8	D_{Np}		4.96		2.71		3.40		1.32		1.31		1.39		1.42
	D_{U}		5.10		3.94		3.85		1.38		1.47		1.78		1.80
串-11	D_{Np}		0.40		0.18		0.10		0.09		0.18		0.40		0.55
	D_{Pu}		3.40		3.70		3.51		0.73		0.75		0.96		1.13
	D_{U}		1.94		3.26		3.43		3.48		4.46		4.68		5.16
串-1,4	D_{Np}	10.9	8.68	7.40	6.19	5.02	5.55	0.53	0.42	0.46	0.31	0.43	0.35	0.41	0.45
串-10	D_{Np}	9.53		9.44		6.22		1.42		1.52		1.53		1.52	
串-13	D_{Np}		0.21		0.25		0.45		0.61		0.67		0.62		0.56

注:串级实验工艺条件列于表 1 和表 4。

串-11,13 为 1N 槽的实验结果,其余为 1A 槽的实验结果。

(6)在表 1 所列萃取工艺条件下,铀的回收率均高于 99.99%,铀在 1AW 液流中的流失量是很小的,仅为 4~6 mg/l(表 3)。

2. 1N 反萃分离槽铈、钚、铀串级

串级实验结果列于表 4。实验结果表明:

(1)1N 反萃分离槽的任务是在 1AP 进入 1B 钚还原反萃槽前将铈定量反萃,而使铀和钚

仍保留在有机相中,以达到铈与铀、钚分离的目的。采用 2 mol/l HNO₃-0.05 mol/l NaNO₂ 作反萃剂,并在第八级加入 0.1 mol/l NaNO₂ 的反萃工艺条件,经八级反萃、六级补充萃取可定量反萃铈,并将铀、钚保留在 1N 有机相液流中(串-11,12)。在第八级加入 0.1 mol/l NaNO₂ 的目的是使反萃段保持较高的 NaNO₂ 浓度,从而有效地将 Np(VI) 还原至 Np(V) 而被完全反萃下来。铈-钚分离系数 $SF_{Pu/Np}$ 为 $1.27 \times 10^3 \sim 1.37 \times 10^3$, 而 $SF_{U/Np}$ 为 5×10^3 。各级铈、铀、钚表观分配比列于表 2。

表 3 1A, 1N 槽串级实验各级的铈酸分布

Table 3 Distribution for U in the stages of 1A and 1N contactors

序号	级序		一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	十一	十二	十三	十四		
串-2	有机相	$c(\text{HNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.75	0.86	0.20	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	
		$\rho(\text{U})/\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	2.25	13.2	90.4	91.6	92.8	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	90.4
	水相	$c(\text{HNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	3.83	4.33	4.56	3.45	3.43	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.93
		$\rho(\text{U})/\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	1.13	3.52	22.0	20.2	20.8	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	17.9
串-11	有机相	$c(\text{HNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.53	0.33	0.13	0.08	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.19
		$\rho(\text{U})/\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	0.53	11.9	77.6	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	70.2
	水相	$c(\text{HNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.88	1.83	1.89	1.52	1.62	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.82
		$\rho(\text{U})/\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	0.31	3.65	22.6	22.9	17.9	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	13.6

注:1. 串级实验工艺条件列于表 1 和表 3。

2. 串-2 为 1A 槽的实验结果,串-11 为 1N 槽的实验结果。

表 4 1N 槽铈反萃率及铈-铀、铈-钚的分离系数(串级实验)

Table 4 The stripping yield of Np and separation factor of Np from U, Pu in 1N contactor

序号	1NX				1NR	1NS	反萃温度 / C	铈的反萃率 / %	铈-铀分离系数 $SF_{U/Np}$	铈-钚分离系数 $SF_{Pu/Np}$
	$c(\text{HNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{NaNO}_2)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{NH}_2\text{OH})/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{NaNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{NaNO}_2)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$				
串-11	2.0	0.05			0.5		21	99.65	5×10^3	1.37×10^3
串-12	2.0				0.5	0.2	20	99.46	5×10^3	1.27×10^3
串-13	2.0		0.02				40	99.24	5×10^3	4.31×10^3
串-14	2.0			0.05			40	93.15	5×10^3	26.3

注:串-11 及串-12 的 1NR 由第八级加入,其流量为 1NF 的 $\frac{1}{8}$;反萃混合时间均为 1 min;1NF 组成及其它工艺条件示于图 1;铈、铀、钚物料衡算均大于 95%。

(2) 采用 2 mol/l HNO₃-0.02 mol/l NH₂OH · HNO₃ 作反萃剂并选定反萃温度为 40 C,在其它反萃工艺条件相同情况下,虽能有效地将 >99% 的铈反萃下来(串-13),但铈-钚分离系数 $SF_{Pu/Np}$ 却有所降低,为 4.3×10^2 。这说明硝酸羟胺将部分 Pu(IV) 还原,铈-铀分离系数 $SF_{U/Np}$ 不受影响。

(3) 其它反萃工艺条件相同,采用 2 mol/l HNO₃-0.05 mol/l N₂H₅NO₃ 作反萃剂,铈的反萃率为 93%(串-14)。反萃不完全的原因在于在该反萃工艺条件下,硝酸胍还原 Np(VI) 的速度较

慢。此外,约有4%的Pu(IV)被硝酸胼还原为Pu(III)而从1AP中反萃下来,导致镆-钷分离系数大为降低, $SF_{Np/Pu}$ 为26.3。镆-铀分离系数 $SF_{U/Np}$ 并不因使用 $N_2H_5NO_3$ 作反萃剂受到影响。

四、小 结

1. 在所选定的1A槽萃取工艺条件下(图1),使用0.01 mol/l NH_4VO_3 对1AF料液调价,镆的回收率可达99.5%~99.9%;钷和铀的回收率分别为99.96%和99.998%。若同时在1AS洗涤液中补加 NH_4VO_3 使其浓度为0.015 mol/l,可将镆的回收率提高而不影响铀和钷的回收率;单独在1AS中加入 NH_4VO_3 也可有效地氧化Np(V)至Np(VI),从而使镆的回收率达99.9%,铀、钷回收率仍不受影响。

2. 将有机相流量降低10%,镆的回收率大大降低,仅为14%~16%。这是由于有机相铀饱和度增大所致。串级实验结果表明,有机相1AX流量降低幅度小于5%是允许的。

3. 1AF料液硝酸浓度降低(2.5 mol/l HNO_3),镆的回收率将随之有所降低(96%~98%)。

4. 1N反萃分离槽串级实验结果表明,在表4所列反萃分离工艺条件下,采用 $NaNO_2$ 作反萃剂,并在第八级补加0.1 mol/l $NaNO_2$,经八级反萃,六级补充萃取可定量反萃镆(镆的回收率达99.6%),镆-铀分离系数达 5×10^3 ,镆-钷分离系数为 $1.27 \times 10^3 \sim 1.37 \times 10^3$ 。

5. 1N反萃分离槽采用2 mol/l HNO_3 -0.02 mol/l $NH_2OH \cdot HNO_3$ 作反萃剂并配合一定的反萃温度(40℃)可将99%镆从1AP反萃下来,镆-钷分离系数有所降低($SF_{Pu/Np}$ 为 4.31×10^2),镆-铀分离系数则不受影响。

6. 1N反萃分离槽采用2 mol/l HNO_3 -0.05 mol/l $N_2H_5NO_3$ 作反萃剂,40℃下反萃是不完全的,镆的反萃率为93%,而且镆-钷分离系数大为降低, $SF_{Pu/Np}$ 仅为26.3。

参 考 文 献

- [1] Schulz, W. W. et al., USAEC-TID-25955(1972).
- [2] Caraciba, V. P., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 3(4), 314(1964).
- [3] Gron, H. J. et al., *Prog. Nucl. Energy Ser. (B)*4,507(1970).
- [4] Gourisse, D. et al., *Radiochim. Acta* 13,187(1970).
- [5] Doukes, E. K., DP-434(1959).
- [6] André Chesné, ORNL-tr-1847(1968).
- [7] 江浩等,核燃料后处理(1977年会议资料选编),北京,原子能出版社,46页。
- [8] 江浩等,核化学与放射化学,3(1),12(1981)。
- [9] 江浩等,原子能科学技术,(2),202(1985)。
- [10] Alders, L. A., *Liquid-Liquid Extraction, Theory and Laboratory Practice*, 2nd. ed., Austerdan Elsevier Publishing Co. 1959.
- [11] Srinivason, N., BARC-738(1974).

(编辑部收到日期:1990年12月29日)

STUDIES ON THE TREND AND RECOVERY-PURIFICATION OF Np IN HIGH-ACID PUREX PROCESS

JIANG HAO ZHU JIANMIN WU HAO

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

ABSTRACT

Coextraction of Np with Pu and U in 1A extraction contactor and the stripping of Np from 1AP organic phase in 1N contactor in high-acid purex process by using cascade counter-current extraction method are investigated. In the extraction conditions of 1A contactor, the valence of U, Np in 1AF is adjusted with NH_4VO_3 . The recovery of Np, Pu and U is 99.5%~99.9%, 99.96% and 99.998%, respectively. The influence of the flow rate of 1AX and concentration of HNO_3 on the recovery of Np is studied. In 1N contactor, the experimental results show that, by using NaNO_2 as stripping agent, the stripping yield of Np is 99.6% and the separation factor ($SF_{\text{Pu/Np}}$) is $1.27 \times 10^3 \sim 1.37 \times 10^3$, while by using $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ and $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ as stripping agent, the stripping yield of Np is 99.2% and 93% and $SF_{\text{Pu/Np}}$ is 4.3×10^2 and 26. However, all the $SF_{\text{Pu/Np}}$ are the same, i. e., 5×10^3 for the three different stripping agents mentioned above.

Key words High-acid Purex process, Neptunium, Trend, Recovery-purification.