

文章编号:0253-9950(2009)01-0003-07

# 溶液堆的应用及其核燃料处理

梁俊福,何千舸,刘学刚,宋崇立

清华大学 核能与新能源技术研究院,北京 102201

**摘要:**溶液堆在医用同位素的生产方面具有有一些优势,本文对溶液堆的发展过程进行了介绍,对用于医用同位素生产的水溶液均相反应堆的技术特点、核素生产以及相关的核燃料处理问题进行了综述。溶液堆可以提取的同位素主要有<sup>99</sup>Mo, <sup>131</sup>I, <sup>89</sup>Sr 等。在核燃料处理方面,溶剂萃取法是切实可行的方法,针对硫酸和硝酸 2 种溶液体系,推荐了硝酸体系的  $\varphi=30\%$  TBP 流程。溶液堆运行 1~2 年左右,冷却 3~5 个月进行后处理,放射性浓度大于 99% 的裂变和腐蚀产物被去除,铀的回收率大于 99.5%,回收的铀可以回堆继续应用,形成一个快速处理循环。在后处理设备方面,小型化的核用离心萃取器及过滤设备是最好的选择。

**关键词:**溶液堆;医用同位素生产;溶液燃料处理

**中图分类号:**R817.8      **文献标志码:**A

## Application and Spent-Fuel Reprocessing of Solution Reactor

LIANG Jun-fu, HE Qian-ge, LIU Xue-gang, SONG Chong-li

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

**Abstract:** The solution reactor has advantages in medico-isotope production. The history of the development of homogeneous solution-type reactor, its technical properties and related fuel reprocessing process have been introduced, mainly for isotopes <sup>99</sup>Mo, <sup>131</sup>I, <sup>89</sup>Sr. 30% TBP solvent extraction reprocess is recommended to treat spent-fuel of homogeneous reactor. The recovery ratio for uranium is more than 99.5% while radio concentration > 99% of fission and corrosion products are removed in the reprocess. Solution of spent-fuel can be reprocessed after 1-2 years of operation and cooling for 3-5 months. Small type equipments, such as centrifugal extractors are preferred for the process.

**Key words:** solution reactor; production of medico-isotope; reprocessing

随着核技术的发展,放射性同位素在工业、农业、医疗及科学研究等方面得到了广泛的应用。医用同位素在同位素应用中占据着重要的地位。近年来,新的同位素诊断和治疗制剂不断出现,对医用同位素的需求量也迅速扩大。为了及时、高效、稳定、较低成本的获得医用同位素,国内外尝

试使用不同的反应堆或者辐照系统来进行医用同位素的生产。其中,溶液堆作为一种有潜力的堆型,可以用于方便地生产<sup>99</sup>Mo, <sup>131</sup>I, <sup>89</sup>Sr 等多种核素,以满足日益增长的市场需要。本文拟对溶液堆的发展、均匀水溶液反应堆用于同位素生产的技术特点以及核燃料处理进行综述。

## 1 溶液堆的发展

溶液反应堆又可称为均匀反应堆 (homogeneous reactor)。均匀反应堆按其相组成又可分为:水溶液堆、熔盐堆、液态金属燃料堆等<sup>[1]</sup>。本文着重介绍溶液堆生产医用同位素和溶液堆乏燃料的后处理工艺。

### 1.1 溶液堆的发展

从上世纪 40 年代初到 60 年代,由于核能的迅速兴起,溶液堆的概念被提出。当时研究的主要目标是建造溶液动力堆,并实现核燃料的转化与增值。所研究的体系包括  $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{UO}_3\text{-H}_2\text{CrO}_4$  等<sup>[1]</sup>。不同国家设计和建造了约 20 几座不同的溶液堆,但由于水溶液堆的热容量小、不能大功率运行,达不到建造目标。

从上世纪 60 年代起,溶液堆的研究进入低潮期。到 90 年代后,由于医用同位素需求的激增,方便、快捷、廉价的溶液堆又得到了人们的重视。1997 年,美国 Babcock and Wilcox 公司提出了用加浓的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  为原料、堆功率为 100~200 kW 的医用同位素生产堆 (MIPR) 的概念设计,并申请了专利<sup>[2]</sup>。台湾核研所提出了从溶液堆中分离  $^{99}\text{Mo}$  的工艺流程。美国能源部和俄罗斯 Kurchatov Institute 合作,利用俄罗斯 20 kW 的 ARGUS  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  堆开展了同位素  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$  等的提取研究<sup>[3]</sup>。日本、法国、阿根廷、中国等国的科学家也在此方面进行了不少研究,溶液堆又得到了重视。

溶液堆中所用的铀加浓度主要有 90% 左右、20% 左右 2 种。铀加浓度 90% 左右时,燃料的比体积功率高,燃料用量少,如 Babcock and Wilcox 公司设计的 200 kW 均相堆<sup>[2]</sup> 燃料为 1 000 g 93% 加浓度的铀 (20 L 50 g/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ )。此时,体系中 Pu, Am 等锕系元素产生量少。若同样的堆功率,采用 20% 加浓度铀,则燃料体积为 100 L,铀用量约为采用 90% 加浓度铀时的 5 倍,锕系元素、辐射气体产生量要增加 10 倍以上。单从技术方面比较,采用 90% 加浓度铀是有利的。

### 1.2 溶液堆的技术特点和主要问题

溶液堆用于医用同位素生产与其它堆型相比,其主要优点为:

(1) 燃料制备简单,可节省大量费用(例如,比 U-Al 合金生产  $^{99}\text{Mo}$  时费用下降一个量级)。

(2) 方便、简单的燃料后处理可形成一个在线快速闭路燃料循环,相同功率的医用同位素生产量比非均相堆高一个量级以上,且在提取医用同位素时产生的核废物少。

(3) 由于可连续去除中子毒物及补充燃料,反应堆具有高的燃耗深度及高功率密度(达 50~200 kW/L)。

(4) 具有高的中子经济(减少包复和结构材料,减少中子泄漏,连续去除中子毒物,如  $^{135}\text{Xe}$ , 它的中子截面  $\sigma_\gamma$  高达  $2.65 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ )。

(5) 具有较大的负温度系数,使得反应堆有好的核安全特性,控制系统简单。

溶液堆的主要缺点在于,溶液裂变材料的裂变碎片不像固体裂变材料那样聚集在固体燃料元件内,而是直接均匀地存在溶液中,其能量与水作用、使水裂解为  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  等爆炸性产物,而裂变碎片中的某些元素对反应堆结构材料又具有极大的腐蚀作用,某些元素对反应堆的中子具有较大的毒性,这些因素将导致核安全问题。综合考虑  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  爆炸性、腐蚀作用、对中子的毒性及燃料的处理等,目前以  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  为燃料的溶液堆较受关注。

## 2 溶液堆中同位素 $^{99}\text{Mo}$ , $^{131}\text{I}$ 及 $^{89}\text{Sr}$ 的提取

用溶液堆生产同位素,在同样的堆功率下  $^{99}\text{Mo}$  产量约是非均匀反应堆的 100 倍,费用也要低一个量级。在溶液堆所生产的放射性同位素中,应用最广泛的是  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{131}\text{I}$  及  $^{89}\text{Sr}$ , 从辐照后的溶液堆中提取这几种核素,国际上已有成熟的方法。

### 2.1 $^{99}\text{Mo}$ 的提取

$^{99}\text{Tc}^m$  是医学上最常用的放射性药物标记物,主要由  $^{99}\text{Mo}\text{-}^{99}\text{Tc}^m$  发生器生产<sup>[4]</sup>。其母体放射性核素  $^{99}\text{Mo}$  的需求量巨大,仅我国的年需求量在 0.33 PBq 左右。随着溶液堆技术的发展,应用溶液堆生产  $^{99}\text{Mo}$  越来越受到重视,目前美国、俄罗斯、中国均已开展了相应的研究<sup>[4-5]</sup>,并建立了从溶液堆中分离  $^{99}\text{Mo}$  的方法。从溶液堆的燃料溶液中回收  $^{99}\text{Mo}$  的过程中,需要避免  $^{235}\text{U}$  的临界,所以色层法在线分离技术具有较明显的优势。1997<sup>[2]</sup>、1999<sup>[6]</sup>、2002 年<sup>[7]</sup>,先后由各国的科学家提出了各有特色的色层分离方法,从辐照后的燃料溶液中在线分离  $^{99}\text{Mo}$  技术,都有较好的应用前景。

在将 $^{99}\text{Mo}$ 和铀燃料分离后,还需要对 $^{99}\text{Mo}$ 进一步纯化。对于溶液堆生产 $^{99}\text{Mo}$ 的流程,通过浓集后所选用的解吸介质一般为碱性溶液,通常采用 CHLEX100 螯合树脂和强碱性阴离子交换树脂进行纯化。使用 CHLEX100 螯合树脂通过吸附络合物  $\text{Mo}(\text{SCN})_6^{3-}$  纯化裂变 $^{99}\text{Mo}$ ,具有回收率高和去污系数高等优点,而且可以使产品保持适当的介质。

对于 20% 加浓度铀的溶液堆,通常每运行 1~5 d 后让溶液流过吸附柱提取一次 $^{99}\text{Mo}$ ,提取时可不停堆,也可停堆冷却几小时到 1 d 后吸附。

## 2.2 $^{131}\text{I}$ 的提取

$^{131}\text{I}$  是铀裂变过程中产生的主要裂变产物之一,在很多领域用作示踪剂,医学上可以用作显像剂,也可以用来治疗甲状腺增生等疾病。

碘在水溶液中可以以几种氧化态存在: $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  或  $\text{H}_5\text{IO}_6$ 。在溶液反应堆中,碘的存在形式主要是单质碘  $\text{I}_2$  和碘酸根  $\text{IO}_3^-$  两种。高压条件下的燃料溶液中,绝大多数碘以单质形态存在<sup>[1]320</sup>。因此利用单质碘易升华的性质将它集中到气相中,用固体吸附剂或者液体吸收<sup>[1]325</sup>。

许多实验证明,镀银硅胶、镀银氧化铝、镀银分子筛等均可以很有效地吸附气相或者水蒸气体系中的碘单质。但是有效吸附温度一般在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  以下,而且固体吸附剂吸收碘单质后不易更换。使用碱、亚硫酸钠或者硫酸银等溶液也可以吸收单质碘,但是需要严格防止气相中的杂质干扰。

## 2.3 $^{89}\text{Sr}$ 的提取

$^{89}\text{Sr}$  的半衰期为 52.7 d,通过发射平均能量 909.1 keV 的  $\beta$  粒子,可以用于治疗骨转移癌,具有长效镇痛作用。溶液反应堆运行过程中会产生 $^{89}\text{Sr}$  的母体核素  $^{89}\text{Kr}$ 。 $^{89}\text{Kr}$  的半衰期为 3.2 min,首先转化为 $^{89}\text{Rb}$ ,再以半衰期 15.4 min 衰变成 $^{89}\text{Sr}$ 。

图 1 是用气体循环法提取 $^{89}\text{Sr}$  的流程<sup>[8]</sup>,在反应堆开始运行之后 20 min 即可开始该流程。开启阀门 3, 9, 开动气泵 5, 使反应堆上部的气体进入迟滞管线 4, 保证气体 $^{89}\text{Kr}$  在到达沉淀装置 7 之前有足够时间转化为和 $^{89}\text{Sr}$ , 与气体分离开来。合理设计迟滞管线 4 的参数,可以得到 $^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Sr}$  放射性浓度比值为  $3 \times 10^{-8}$  的产品。经过迟滞管线后,气体到达 $^{89}\text{Sr}$  沉淀设备 7。它是另一组提供足够长的时间让剩余的 $^{89}\text{Kr}$  转化为 $^{89}\text{Sr}$  的管线,在气体流速 2 L/min 下需约 30 min。仍未沉淀的 Rb, Sr 同位素将被过滤器 8 拦截。最后剩余的气体回到反应堆中。 $^{89}\text{Sr}$  生产循环完成后,阀门 3, 9 被关闭。沉淀装置和过滤器 8 中的 $^{89}\text{Sr}$  将被进一步纯化。进入迟滞管线的气流会带来水蒸气,为此将图中 10 的部分设计成倾斜的,使水蒸气凝结在管壁上、回到反应堆中。捕集器 11 是为了防止气流把非气态的裂变产物带入迟滞管线而设计的。如果 $^{89}\text{Sr}$  的沉积速度较快,则绝大部分会沉积在 7 中;如果速度慢则会沉积在 8 中,都可用酸溶解下来进一步纯化。

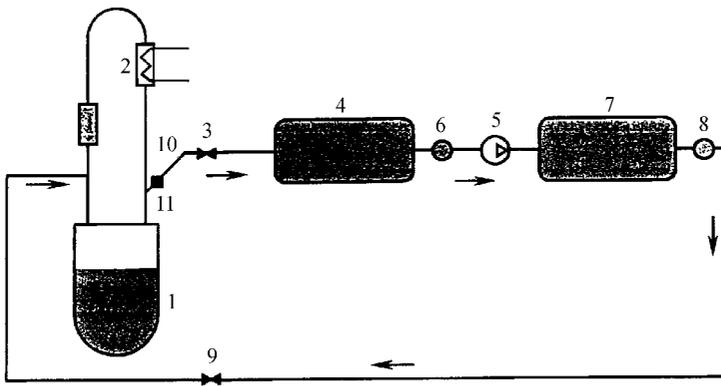


图 1 气体循环法提取 $^{89}\text{Sr}$  的流程

Fig. 1 Schematic diagram of  $^{89}\text{Sr}$  collection

### 3 溶液反应堆乏燃料处理

随着运行时间的增加,溶液反应堆中的核燃料由于裂变而逐渐减少,而在裂变中产生的裂变产物及溶液、气体与材料作用的腐蚀产物中,许多核素是中子毒物,还有许多会加快材料的腐蚀并进而生成沉淀物等,严重影响反应堆的正常运行。因此溶液反应堆运行一段时间后,必须对溶液燃料进行处理,去除有害的裂变产物及腐蚀产物。对堆芯燃料溶液的处理方法,大致可以分成 3 类:

- (1) 沉淀法;
- (2) 离子交换法;
- (3) 溶剂萃取法。

#### 3.1 沉淀法处理技术

$\text{UO}_2\text{SO}_4$  燃料溶液可用过氧化物沉淀法处理<sup>[1]319</sup>。首先将堆芯溶液和适量  $\text{D}_2\text{O}$  混合,用离心法使溶液中不溶的裂变产物与燃料溶液分离,绝大部分铀保留在水相中。水相再加入过氧化氢或者过氧化钠,在适当的工艺条件下使铀以  $\text{UO}_4$  形式沉淀。沉淀可使溶液中残留的铀小于 0.1%,而裂变产物和稀土的硫酸盐等仍然留在水相中。得到的  $\text{UO}_4$  沉淀使用过量 50% 左右的  $\text{D}_2\text{SO}_4$  再溶解制成硫酸铀酰溶液返回溶液堆使用。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  燃料溶液可用低温结晶分离法处理<sup>[9]</sup>。随着温度的降低,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中的溶解度会随之下降低,当  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  析出时,溶液中的裂变产物等的硝酸盐仍然留在液相中,可以达到去除杂质、回收铀的目的。为了提高对铀的收率,要求结晶过程铀溶液浓度高及温度低。从文献<sup>[10]</sup>可知,对于  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系,要使体系中铀完全析出,在酸度 1~2 mol/L 情况下,应使温度降低到  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  以下。这种条件事实上是难以达到的,所以应用降温结晶的方法进行后处理,且要保证铀收率的话,需要多次对结晶后的母液浓缩并进行再结晶。

*N*-环己基-2-吡咯烷酮(*N*-cyclohexyl-2-pyrrolidone)(NCP)是一种带吡咯环的化合物,在高温下可以完全分解。研究发现 NCP 可以在硝酸溶液中将铀完全沉淀<sup>[11]</sup>。利用 NCP,铀的沉淀率大于 99%。并且铀沉淀时,裂变产物  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{RuNO}^{3+}$  不会沉淀,沉淀过程对裂变产物的去污系数很大,对  $\text{Pu(IV)}$ ,  $\text{Np(IV, V)}$

等也均有去污效果。

但沉淀法流程仍处于研究阶段,尚有许多问题要解决。例如:为了保证收率,必须沉淀剂过量,还要对母液进行多次浓缩结晶,设备及费用问题将使其近期难以在工程上实际应用。

#### 3.2 离子交换法处理技术

由于高比活度溶液的强烈辐照,有机离子交换剂显然是不适用的。所以尝试了很多无机离子交换剂对溶液堆燃料处理的研究。不同的无机离子交换剂具有吸附不同裂变产物的效果,如:在酸性溶液中,硅胶能够选择性的吸附锆、铈<sup>[12]</sup>,也能少量吸附铀,根据操作条件的不同,吸附量约占总处理量的 0.15%~2.5%。对于裂变产物 Sr 来说,水合五氧化二锑是国际上研究较早的一种除 Sr 的无机离子交换剂<sup>[13-16]</sup>。

Roy, Mohapatra 等<sup>[17]</sup>研究了钒酸锆在盐酸体系中对于裂变产物和某些超铀元素 Am, Eu, U, Cs, Sr, Y 等的吸附。结果表明,钒酸锆对这些核素的吸附能力 *A* 大小顺序为:  $A(\text{Cs}) > A(\text{Eu}) > A(\text{Am}) > A(\text{Y}) > A(\text{U}) > A(\text{Sr})$ 。吸附能力随着酸度升高,迅速降低。

文献<sup>[18]</sup>报道了无机离子交换剂磷锑酸的制备条件对其交换性能有明显影响。通过寻找最优制备条件,最终获得的磷锑酸在 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质中对 Sr, Cs 和 Ce 的分配系数  $K_d$  为:  $K_d(\text{Ce}^{3+}) = 670 \approx K_d(\text{Sr}^{2+}) = 782 > K_d(\text{Cs}^+) = 209$ 。

采用无机离子交换剂主要分离乏燃料中的杂质。但是,由于离子交换剂通常只对一部分杂质有较好的吸附能力,难以去除乏燃料中全部的杂质。交换剂在吸附杂质离子的同时,对铀也会有一些吸附,由于铀是大量的,铀的收率以及在大量铀存在下对杂质吸附性能的变化需要考虑。此外无机离子交换剂在吸附离子同时,自身也会因为破碎、溶解等原因释放出新的离子,有可能增加新的杂质。

#### 3.3 溶剂萃取法处理技术

1) TBP 萃取法处理硝酸铀酰溶液堆的核燃料

磷酸三丁酯(TBP)是一种中性有机磷萃取剂,具有选择性高、化学和辐照稳定性好等优点,是目前世界上商用乏燃料后处理工厂广泛选用的萃取剂。Purex 流程采用  $\varphi = 30\%$  的 TBP-煤油回收纯化乏燃料中的铀,已经是非常成熟的工艺。

以硝酸铀酰为燃料的医用同位素生产堆,最现实可行的后处理方法是 TBP 萃取法<sup>[19]</sup>。

应当注意,溶液堆中燃料的酸度通常较低(0.2~0.6 mol/L),无法满足 TBP 萃取要求,首先需要在乏燃料溶液中加入硝酸调整酸度到 2~4 mol/L 后作为 1AF 进料料液来进行 TBP 萃取。对燃料处理后在进堆前硝酸铀酰溶液再经过调制工序使溶液酸度、铀浓度等满足反应堆运行要求。

TBP 萃取的优点是:(1) 铀收率高,可以在 99.5% 以上;(2) 对裂变产物等去污系数高,而且对绝大多数杂质离子都能同时去污;(3) 流程技术成熟,已经有商用后处理几十年的运行经验,实验数据丰富,可以满足后续设计需要;(4) TBP 价格低廉,流程设备相对简单,后处理经济性较好。

2) 硫酸铀酰溶液堆的 TRPO 法后处理研究相对硝酸铀酰体系,对硫酸铀酰体系的萃取研究较少,文献公开发表的实验结果尚停留在分配比数据测量、萃取机理探讨的程度,未见硫酸铀酰萃取的商业应用实例。

有人研究过 TOA, TBPO, TOPO 等对  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  的萃取行为<sup>[20-21]</sup>,但目前未见较高浓度三烷基氧膦萃取  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  的数据报道,其原因主

要在于单一烷基的三烷基氧膦在有机相中溶解度较小,难以配成高浓度有机相。

文献<sup>[22]</sup>研究了 Cyanex 923 在硫酸体系中对金属离子的萃取性能,结果表明,在金属离子浓度较低( $1 \times 10^{-4}$  mol/L)时,Cyanex 923 对离子的萃取能力大小为: $\text{Zr(IV)} > \text{U(VI)} > \text{Th(IV)} \gg \text{Ti(IV)}, \text{Al(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Yb(III)}$ 等。

清华大学核能与新能源技术研究院从上世纪 80 年代初开始研究混合三烷基氧膦(主要是 6~8 个碳的烷基)的萃取行为,并开发了 TRPO 高放废液分离流程<sup>[23]</sup>。以混合三烷基氧膦(主要是 6~8 个碳的烷基)为萃取剂,其优点是克服了 TBPO, TOPO 等在有机相中浓度过低的问题,有希望用于  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液的后处理。为了研究 TRPO 萃取  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液的可行性,本工作组进行了实验研究。

实验用  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解  $\text{U}_3\text{O}_8$  配制而成,溶解过程中加入了  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。实验用 TRPO(Cyanex 923),用加氢煤油稀释到 30% (体积分数),摩尔浓度约 0.77 mol/L。萃取反萃前后两相铀浓度用分光光度法分析。实验结果列于表 1。

表 1 铀在  $\varphi=30\%$  TRPO-煤油- $\text{H}_2\text{SO}_4$  间的分配  
Table 1 Distribution of U in  $\varphi=30\%$  TRPO(kerosene)-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  system

有机相成分 (Composition of original aqueous)		相比 (Phase ratio) (o/a)	萃取平衡后 U 浓度 (U concentration after extraction equilibrium)/(g · L <sup>-1</sup> )		D
$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		水相(Aqueous)	有机相 (Organic phase)	
0.35	19.2	1 : 1	0.166	18.93	114.1
0.50	29.0	1 : 1	0.319	28.71	90.0
1.0	38.2	2 : 1	0.172	19.01	110.5
1.0	38.2	1 : 1	—	—	3 相(Three phases)
2.0	38.2	1 : 1	—	—	3 相(Three phases)
2.0	38.2	2 : 1	0.189	19.00	100.6
4.0	38.2	1 : 1~6 : 1	—	—	3 相(Three phases)
4.0	38.2	7 : 1	0.180	5.43	30.2

实验结果表明,TRPO 能够在溶液堆的低酸度下有效萃取  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,而绝大部分裂变产物不被萃取。萃取后有机相可以使用碳酸铵反萃铀,

50 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液等体积反萃负载 20 g/L U 的有机相,一次反萃率超过 85%。和沉淀法相比,萃取法具有可连续、远程操作的优点,在处理

高放射性物料时,萃取法具有一定优势。应用 TRPO 处理  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  乏燃料的概念流程为:  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  乏燃料首先经过  $\varphi=30\%$  TRPO 多级分馏萃取,铀的收率大于 99.5%,再使用 50 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  反萃,反萃产品通过三碳酸铀酰铵转化成最终反应堆所需的  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  燃料。整个流程工艺简单,是具有应用前景的 MIPR 所有硫酸铀酰乏燃料的后处理流程之一。使用 TRPO 萃取  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  的优点是:(1) 流程收率高;(2) 萃取反萃过程工艺、设备简单,级数少;(3) 萃取剂价格低廉;(4) 前期对 TRPO 的萃取性能已经有了充分研究,为应用于  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  体系提供了充分物性、耐辐解性数据。

### 3) 溶剂萃取后处理设备

核工业上萃取法后处理设备常用的有 3 种:混合澄清槽、萃取柱、离心萃取器<sup>[19, 24]</sup>。溶液堆燃料与常见的生产堆、动力堆相比,有以下特点:

(1) 溶液堆燃料由于冷却期短(3~5 个月),后处理料液的放射性浓度较高,与此同时,腐蚀产物的浓度也较高;

(2) 溶液堆燃料体积一般为几十到几百升溶液,在堆旁在线处理,这就要求设备密封性好,设备通量很小;

(3) 由于溶液堆燃料无论铀加浓度高还是低,比常见的生产堆和动力堆高很多,临界安全是后处理需要认真解决的问题。

离心萃取器具有运行稳定、存留量小、密封性好、临界安全性好等优点,核用离心萃取器得到国家发明二等奖<sup>[25]</sup>,已经在核工业及水法冶金、医药提取等多方面得到广泛的应用。对于溶液堆后处理设备,小型化的核用离心萃取器是最好的选择。

### 4) 溶液堆燃料的后处理周期

MIPR 乏燃料后处理周期要综合考虑以下因素:

(1) 具有高中子截面的裂变产物累积情况,为此需要详细了解反应堆工况、容器材料的物理化学性质、燃料组成和加浓度、提取医用同位素过程对上述产物的去污情况等等;

(2) 裂变产物在堆芯溶液的沉淀情况,为此需要进一步了解硫酸或者硝酸铀酰体系的选择、产物的溶解度、提取医用同位素过程对沉淀物的去污情况,反应堆容器的设备检修周期,反应堆运行的容量因子等。

一般来说,溶液堆运行 1~2 a 左右、冷却 3~5 个月经过后处理较为合适,后处理过程中放射性浓度大于 99% 的裂变产物被去除,铀的回收率大于 99.5%,回收的铀可以回堆使用,形成了一个快速处理循环。

## 4 结 论

(1) 溶液堆在医用同位素的生产方面具有一些优势。

(2) 溶液堆可以提取的同位素主要有:<sup>99</sup>Mo, <sup>131</sup>I, <sup>89</sup>Sr 等。制备 <sup>99</sup>Mo 的流程通常选择氧化铝柱吸附、碱性溶液解吸得到 <sup>99</sup>Mo 的溶液后,用 CHLEX100 螯合树脂和强碱性阴离子交换树脂进行纯化。<sup>131</sup>I 的提取工艺通过调整溶液氧化-还原状态,使碘尽可能形成单质碘而挥发,然后采用镀银氧化铝吸附单质碘。提取 <sup>89</sup>Sr 则先通过一个专门设计的滞流管使裂变气体 <sup>89</sup>Sr 的母体 <sup>89</sup>Kr 衰变,淋洗沉积的 <sup>89</sup>Sr 得到 <sup>90</sup>Sr/<sup>89</sup>Sr 小于  $3 \times 10^{-8}$  纯度的 <sup>89</sup>Sr。

(3) 溶剂萃取法是切实可行的核燃料处理方法,针对两种体系,推荐了硫酸体系的  $\varphi=30\%$  TRPO 后处理流程及硝酸体系的  $\varphi=30\%$  TBP 流程。溶液堆运行 1~2 a 左右、冷却 3~5 个月经过后处理,大于 99% 的裂变和腐蚀产物被去除,铀的回收率大于 99.5%,回收的铀可以回堆继续应用,形成了一个快速处理循环。

(4) 在后处理设备方面,小型化的核用离心萃取器是最好的选择。

## 参考文献:

- [1] Lane J A, Mac Pherson H O, Maslan F. Fluid Fuel Reactors[M]. Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Co Inc, 1958: 1, 11, 319, 320, 325.
- [2] Ball R M, Lynchbury. Medical Isotope Production Reactor; US Patent 5596611[P]. 1997-01-21.
- [3] Anon. Report of IMPH and INR, on an Opportunity on Produce <sup>99</sup>Mo and <sup>89</sup>Sr, ED/OL [R]. 2003.
- [4] Anon. Fission Molybdenum for Medical Use, IAEATECDOC-515 [R]. Vienna: IAEA, 1989.
- [5] 王 刚, 向学琴, 傅红宇, 等. 应用溶液堆生产裂变 <sup>99</sup>Mo[J]. 同位素, 2004, 17(4): 247-249.
- [6] 李茂良, 程作用. 用医用同位素生产堆生产钼-99 的提取与纯化工艺; CN, 1234290A[P]. 1999-11-10.
- [7] Betenekov N D. Inorganic Sorbent for Molybdenum-99 Extraction From Irradiated Uranium Solutions and Its Method of Use; US, 6337055[P]. 2002-01-

- 08.
- [8] Abalin S S. Method of Strontium-89 Radioisotope Production; US, 6456680[P]. 2002-09-24.
- [9] Ojima H, Endo H, Shinoda Y, et al. System Study on the Advanced Fuel Recycle[C]//Global'97, International Conference on Future Nuclear System. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan; 1997. 2: 981-986.
- [10] Yamamura O, Kawata T. PNC Program on Fuel Recycle Technology Development Looking Toward the 21st Century[C]//10th Pacific Basin Nuclear Conference, Kobe, Japan, 20-25 Oct. 1996.
- [11] Koshino N, Harada M, Nogami M, et al. Development of a Simple Reprocessing Process Using Selective Precipitant for Uranyl Ions[C]//Global 2003. New Orleans, LA, November 16-20, 2003.
- [12] Ahrlund S. The Ion Exchange Properties of Silica gel ( I ). The Sorption of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Zr(IV)+Nb}$ ,  $\text{U(IV)}$  and  $\text{Pu(IV)}$ [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1960, 14: 1 059-1 076.
- [13] Baetsle L H, Huys D. Structure and Ion-Exchange Characteristics of Polyantimonic acid[J]. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30: 639.
- [14] Bartsel I H, Huys D.  $^{90}\text{Sr}$  From Highly Radioactive Fission Product Solutions, BLG-487[R]. [s. l.]: [s. n.], 1973: 1-35.
- [15] Davis D K, Partstidge J A, Korki O H. BNWL-1063[G]. [s. l.]: [s. n.], 1971.
- [16] 翁皓珉, 李太华, 韩俊, 等. 利用无机离子交换剂——多聚锑酸从 1AW 中提取裂变核素 $^{90}\text{Sr}$ 的研究[J]. 核科学与工程, 1982, 2(3): 238-244.
- [17] Roy K, Mohapatra P K, Rawat N, et al. Separation of  $^{90}\text{Y}$  From  $^{90}\text{Sr}$  Using Zirconium Vanadate as the Ion Exchanger[J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60: 621-624.
- [18] 焦小宝, 郭博书. 磷锑酸的制备条件对其交换性能的影响[J]. 内蒙古石油化工, 1999, 25(4): 41-42.
- [19] 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.
- [20] Scargill D, Bush R P. The Solvent Extraction of Uranium and Plutonium From Nitric/Sulphuric Acid Solutions[C]//Extraction'84; Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science. Organised by the Institution of Chemical Engineers and the Dounreay Nuclear Power Development Establishment and Held at Dounreay, Scotland, 27-29 November 1984. Rugby (UK). Institution of Chemical Engineers. 1984, 328: 173-182.
- [21] Petkovic Dj M, Kopecnl M M, Mitroric A A. Solvent Extraction of Nitric, Hydrochloric and Sulfuric Acid and Their Uranyl Salts With Tri-n-Octylphosphine Oxide[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1992, 10(4): 685-696.
- [22] Gupta B, Malik P, Mudhar N. Extraction and Recovery of Zirconium From Zircon Using Cyanex 923 [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2005, 23(3): 345-357.
- [23] 朱永贻, 宋崇立, 徐景明, 等. 用三烷基氧膦(TRPO)从高放废液中去掉铀系元素[J]. 核科学与工程, 1989, 9(2): 141-150.
- [24] 本尼迪克特等. 核化学工程[M]. 汪德熙等译. 北京: 原子能出版社, 1988.
- [25] 段五华, 景山, 陈靖, 等. 核用离心萃取器的研制和应用进展[J]. 科技导报, 2006, 24(6): 56-58.