

CN9201782

CNIC-00583

TSHUNE-0030

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

用三烷基氧磷(TRPO)从高放废液中去除锕系
元素——TRPO 流程模拟料液串级实验

REMOVAL OF ACTINIDE ELEMENTS FROM HIGH LEVEL
RADIOACTIVE WASTE BY TRIALKYLPHOSPHINE
OXIDE (TRPO)—— CASCADE EXTRACTION
VERIFICATION WITH SYNTHETIC
HAW SOLUTION

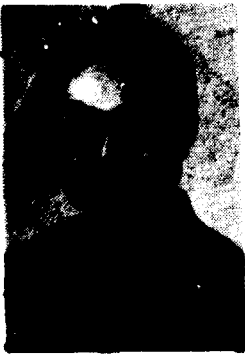
(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre



宋崇立：副教授，清华大学核能技术设计研究院
化学工艺室主任。1963年毕业于清华大学化工
系。

Song Chongli, Associate professor, director of
the Chemical Technology Laboratory of Institute
of Nuclear Energy Technology, Tsinghua Uni-
versity. Graduated from the Department of
Chemical Engineering, Tsinghua University in
1963.

CNIC-00583

TSHUNE-0030

用三烷基氧磷(TRPO)从高放废液中去除锕系元素——TRPO 流程模拟料液串级实验

宋崇立 杨大助 何龙海 徐景明 朱永贻

(清华大学核能技术设计研究院)

摘 要

用改进的 TRPO 流程进行了从动力堆核燃料后处理高放废液模拟料液中去除锕系元素的串级实验验证。流程中采用了模拟料液中铀的电解还原调价,以提高铀的去除效果。当料液酸度为 1 mol/L HNO₃ 时,经过几级萃取能有效地去除模拟料液中 >99.9% 的镅、钚、镎和铀。改进了早期采用的氨羧络合剂络合反萃锕系元素的流程,采用高酸、草酸和碳酸钠分别反萃 Am+RE, Np+Pu 和 U,使锕系元素分成三组,各组之间的交叉沾污很小。裂片元素在流程中的行为分成三类,除稀土、钫、锆、钼等随锕系元素共萃外,其他裂片被部分萃取或不被萃取,流程中增加洗涤段可以改善这二类裂片元素的分离效果。文中给出了锕系元素和 Tc 在各级中的浓度剖面,也给出了它们和裂片元素在各物流中的分布。

**REMOVAL OF ACTINIDE ELEMENTS FROM HIGH LEVEL
RADIOACTIVE WASTE BY TRIALKYLPHOSPHINE
OXIDE (TRPO)— CASCADE EXTRACTION
VERIFICATION WITH SYNTHETIC
HAW SOLUTION**

(In Chinese)

Song Chongli Yang Dazhu He Longhai
Xu Jingming Zhu Yongjun

(INSTITUTE OF NUCLEAR ENERGY
TECHNOLOGY, TSINGHUA UNIVERSITY)

ABSTRACT

The modified TRPO process for removing actinide elements from synthetic solution, which was taken from reprocessing of power reactor nuclear fuel, was verified by cascade experiment. Neptunium valence was adjusted in the process for improving neptunium removing efficiency. At 1 mol/L concentration of HNO_3 of feed solution and after a few stages of extraction with 30% TRPO kerosene, over 99.9% of Am, Pu, Np and U could be removed from HAW (high level radioactive waste) solution. The stripping of actinides loaded in TRPO are accomplished by high concentration nitric acid, oxalic acid and sodium carbonate instead of aminocarboxylic complexing agents used in previous process. The actinides stripped were divided into three groups, which are Am + RE, Np + Pu, and U, and the cross contamination between them is small. Behaviours of F. P. elements are divided into three types which are not extracted, little extracted and extracted elements. The extracted elements are rare earth and Pd, Zr and Mo which are coextracted with actinides. The separation factor between actinides and other two types of F. P. elements will increase if more scrubbing sections are added in the process. The relative concentration profile of actinide elements and Tc in various stages as well as the distribution of actinides and F. P. elements in the process stream solutions are also presented.

引 言

高放废液中的超铀元素镅、钆、镅是由铀的多重中子俘获而形成。在乏燃料后处理过程中,约有 0.5%的铀和钆,大部分镅和全部镅、镅进入高放废液。它们绝大多数是长寿命的 α 放射体,是高放废物长期危害的主要来源。

尽管对高放废液中去除和回收锕系元素是否值得还存在着争论,但许多国家仍一直进行着研究工作。朱永赠比较了各种用于从高放废液中去除锕系元素的萃取剂^[1],其中辛基(苯基)-N,N-二异丁基氨基甲酸甲撑氧膦(O&D(B)CMPO)和三烷基氧膦(TRPO)最为有效。美国阿贡实验室发展了 TRUEX 流程,研究从军用堆高放废液中去除镅、钆、镅,并在汉福特后处理厂用离心萃取器进行了钆精制厂废液的连续热实验^[2]。我国已经宣布要从高放废液中回收锕系元素^[3],研究和提出了 TRPO 流程^[4]。近年来,我们对早期研究的羧酸络合剂络合反萃流程进行了改进^[5],用改进的 TRPO 流程进行了实验验证。本文将详细讨论改进的 TRPO 流程模拟料液串级实验及其结果。

1 实验方法

1.1 试剂

TRPO 为济南化肥厂产品,按文献[6]方法配置并处理。²⁴¹Am、²³⁹Pu 和 ²³⁷Np 按文献[7]方法在使用前进行纯化,调节价态。²³⁵U 由中国原子能科学研究院提供。为了防止²³⁵U 中钍及其子体和硝酸铀酰中铀的子体对实验结果的干扰,实验前对它们进行纯化。将²³⁵U 溶液调节到 3~4 mol/L HNO₃,用等体积 5%的 TBP-甲苯萃取,用 4 mol/L HNO₃ 洗有机相两次,再用等体积 0.01 mol/L HNO₃ 反萃。纯化后的²³⁵U 经检验无其他放射性杂质。硝酸铀酰经 5% TBP-煤油萃取二次,用 1 mol/L HNO₃ 洗两次,再用 0.01 mol/L HNO₃ 反萃,蒸干后用 1 mol/L HNO₃ 稀释待用。⁹⁹Tc 为英国 Amersham 产品,原始溶液为 NH₄TcO₄,经检验无其他放射性杂质。其他试剂均为光谱纯、分析纯或 99.99%纯度的产品。

1.2 分析方法

²⁴¹Am、²³⁹Pu、²³⁷Np、²³⁵U 和 ⁹⁹Tc 在 Pacard 公司 Tri-Card 2200A 型带脉冲形状甄别的液闪仪上用萃取液闪法测定^[6]。有机相样品用 10 ml 5g/L 2,5-二苯基噁唑(PPO)-0.5g/L 1,4-二[2-(4-甲基-5-苯基噁唑基)]苯(M₂POPOP)-50g/L 蔡-甲苯溶液作闪烁液,水相样品用含 Triton-x-100 的闪烁液,闪烁液成分同上。溶剂中甲苯和 Triton-x-100 的比例为 1:1。实验样品中硝酸浓度用碱滴定,采用氟化物或草酸盐络合铀及模拟料液中的各种金属离子,用 Mettler DL40GP 自动滴定仪滴定。硝酸和草酸混合酸浓度分析方法见文献[7]。模拟料液中的银、铍用原子吸收法(AAS)分析,其他金属成分用感应耦合等离子光谱(ICP)法分析。

1.3 实验方法

串级实验按模拟逆流萃取串级实验方式^[6]进行,按相比在加料级、有机相入口、洗液和反萃液入口分别加入料液,30%TRPO-煤油,硝酸洗液和各种反萃液,料液加料体积为 30 mL。待两相混合平衡后分相,以不同的方向进入下一排继续进行。模拟料液中常量组分的串级实验用 200 mL 分液漏斗在室温(25±2℃)下进行,分液漏斗用手摇平衡 2 min,静置分

相。含铀、镱、铀、钼和钨微量组分的模拟料液串级实验用 20 mL 带塞磨口试管,在 $25^{\circ} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中进行。料液加料体积为 4 mL,各物流相比同常量组分串级,两相用电磁搅拌平衡 5 min,离心分相后再进行下一排实验。由于硝酸溶液中铈通常处于四、五、六价的平衡状态,为了提高铈的去除效果,流程中增加了铈的电解调价步骤。在进行铈、铀、钨串级实验时,先按文献[10]工艺条件进行电解还原调价。当硝酸铈加入模拟料液时,形成某些灰白色沉淀物,过滤后,清液中加入铈、铀、钨,在电解池中恒电流电解 1 h。用电解液作为料液进行串级实验,电解一直进行到串级实验结束。

2 结果和讨论

2.1 模拟料液的配置

根据动力堆乏燃料后处理高放废液典型的裂片元素成分^[11],按照 2000 L/t 铀的比体积配置了模拟高放废液。考虑到在脱硝过程中部分铈、钼和贵金属钌、铑、钯会析出沉淀^[12],适当降低了它们的浓度。各种金属分别配制各自的储备液,模拟料液由储备液用酸稀释,调节到 1 mol/L HNO_3 。得到的溶液呈深棕色,组成不稳定,倾向于形成灰白色细粒沉淀。放置一昼夜后过滤,得到稳定溶液,即使放置数日仍不出现沉淀。表 1 中给出了储备液配制方法,模拟料液的配制浓度和稳定溶液的分析浓度。

铈电解调价前,当硝酸铈加入模拟料液时,溶液中会出现沉淀,沉淀的成分主要是贵金属。表 2 列出了一些重金属在沉淀和清液中的分布。

2.2 TRPO 流程简述

图 1 中给出了 TRPO 从高放废液中去除锕系元素流程简图^[7]。动力堆乏燃料后处理高放废液,经过脱硝或调制到比体积约为 1500~2000 L/t 铀,硝酸浓度约为 1 mol/L。为了提高铈的去除效果,用电解还原调价,把萃取能力弱的五价铈还原成四价铈。经电解还原的料液用 30% TRPO-煤油逆流萃取,萃取段的工艺条件取决于铈的去除要求,经多级萃取后,一步可以除去高放废液中的铀、铈、铀、钼等锕系元素 99.9% 以上。残液送去进行固化。TRPO 有机相用高酸反萃铈(钼)和稀土,草酸反萃铈和铀,碳酸钠反萃铀,经洗涤后返回流程。得到的 Am+RE, Np+Pu 和 U 可以进一步纯化和暂存。

表 1 模拟料液储备液、配制浓度和测定浓度

元素	储备液配制	配制浓度(g/L)	分析值(g/L)
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 0.1 mol/L HNO_3	0.367	0.467
Y	Y_2O_3 溶于 3 mol/L HNO_3 , 0.5 mol/L HNO_3 保存	0.210	0.248
Zr	$\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于浓硝酸, 6 mol/L HNO_3 保存	0.209	0.197
Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于硝酸, 0.1 mol/L HNO_3 保存	0.206	0.188
Ru	$\text{RuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于 HCl, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 沉淀, 过滤洗去 Cl^- 再溶于 HNO_3 , 2 mol/L HNO_3 保存	0.985	0.945
Rh	$(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 H_2O , 用 NaOH 沉淀, 陈化, 过滤洗去 Cl^- 再溶于 HNO_3 , 2 mol/L HNO_3 保存	0.183	0.180
Pd	钯粉溶于浓 HNO_3 , 3 mol/L HNO_3 保存	0.655	0.625
Ag	AgNO_3 溶于稀硝酸, 1.0 mol/L HNO_3 保存	0.029	0.026

续表 1

元素	储备液配制	配制浓度(g/L)	分析值(g/L)
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀硝酸, 0.1 mol/L HNO_3 保存	0.039	0.046
Cs	CsNO_3 溶于稀硝酸, 0.1 mol/L HNO_3 保存	1.115	1.115
Rn	$\text{Rn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于稀硝酸, 0.1 mol/L HNO_3 保存	0.765	0.933
Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀硝酸, 0.1 mol/L HNO_3 保存	1.17	1.60
Nd	Nd_2O_3 溶于 HNO_3 , 1 mol/L HNO_3 保存	2.43	2.92
Eu	Eu_2O_3 溶于 HNO_3 , 1 mol/L HNO_3 保存	0.542	0.63
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 HNO_3 , 1 mol/L HNO_3 保存	0.949	1.04
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 HNO_3 , 1 mol/L HNO_3 保存	0.175	0.206
Cr	CrCl_3 溶于酸, 用 NH_4OH 沉淀, 过滤, 洗去 Cl^- , 用 HNO_3 溶解, 1 mol/L HNO_3 保存	0.207	0.25
Na	NaNO_3 溶于稀 HNO_3 , 0.1 mol/L HNO_3 保存	0.30	—
HNO_3	—	1.0	0.96~1.10

表 2 某些重金属在加膜后清液和沉淀中的分布
模拟料液中总量=1

元素	Mo	Rh	Pd	Ru	Zr
加膜后清液中	0.77	0.73	0.51	0.75	0.75
加膜后沉淀中	0.23	0.27	0.49	0.25	0.25

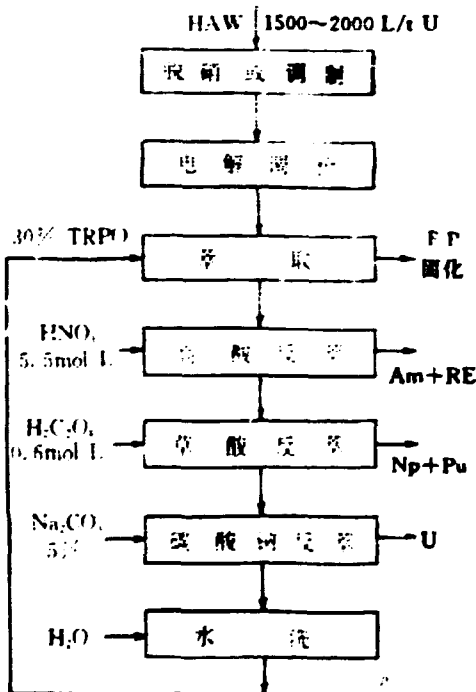


图 1 用 TRPO 从高放废液中去去除锕系元素流程图

2.3 主要裂片元素在流程中的行为

模拟料液串级实验按图 2 萃取流程进行。各物流组成、体积、相比及产品流体积见表 3。反萃段 B、C 和 D 各段的反萃剂有很强的反萃能力，因而体系稳态的达到主要取决于萃取段 A。串级实验以残液出口硝酸浓度作为体系平衡的标志。实验进行到第 21 排时残液出口的硝酸浓度达到稳态，进行到 25 排结束实验，取样分析。表 4 给出了主要裂片元素(Tc 的实验结果在后面详述)在各物流中的分布和物料衡算。除了钼的衡算很差外，其他元素均有较好的衡算。从表 4 的结果，可以把裂片元素大致分为三类：第一类如 Sr、Cs、Ba、Cd、Rh、Ni 等，不被 TRPO 萃取，随水相从萃残液排出；第二类如 Fe、Cr、Ag、Ru 等被 TRPO 部分萃取，约有 5~10% 随 TRPO-煤油溶液进入反萃段；第三类如锆系元素(RE)Nd、Ce、Y、Eu 和 Pd、Mo、Zr 大部或全部被 TRPO 萃取，RE 和 Pd，部分 Mo 随水相被高酸反萃，进入高酸反萃液 P₁，Zr 和部分 Mo 随 Np 和 Pu 进入草酸反萃液 P₂。

表 3 模拟料液常量元素串级物流组成及相比

物流	物流组成	相比	加料体积(ml.)	产品流	产品体积(ml.)
O ₁	30%TRPO-煤油	0.7	21	O ₂	20
F	模拟料液 1.09 mol/L HNO ₃	1	30	R	28
S ₁	高酸反萃液 5.52 mol/L HNO ₃	0.35	10.5	P ₁	12.2
S ₂	茂原液 0.2 mol/L HNO ₃	0.1	3		
S ₃	草酸反萃液 0.6 mol/L HNO ₃	0.7	21	P ₂	20.5
S ₄	碳酸钠反萃液 5%Na ₂ CO ₃	0.7	21	P ₃	20.5

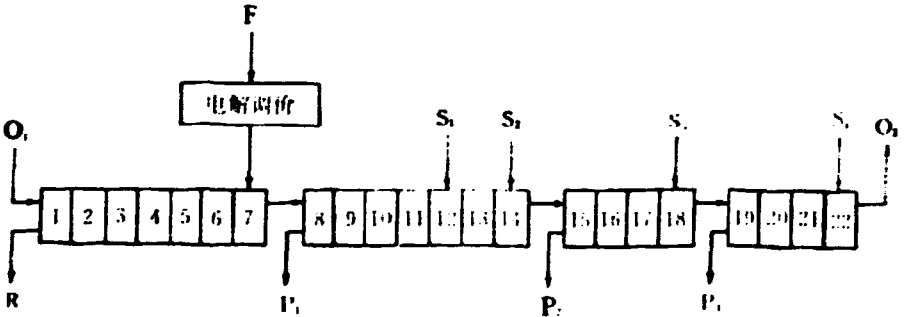


图 2 串级萃取实验示意图

在图 2 所示的萃取流程中，A 段没有设置洗涤级，TRPO-煤油在萃取锆系元素后，直接进入高酸反萃段 B，造成裂片元素去污差。若在萃取段 A 增加几级洗涤，可以大大改善第一、第二类裂片的去污。但是洗涤并不能改善第三类裂片的去污，需要采取一些其他措施来改善 Pd、Mo、Zr 的去污。

图 3 给出了硝酸和草酸的各级浓度剖面，表 5 给出了它们在各段的物料衡算。

表 4 主要痕量元素及其伴生产物在各物流中的分布和总物料衡算

元素	各物流中的分布 例液=1				总物料衡算 (%)
	萃液 R	高酸反萃液 P ₁	萃液反萃液 P ₂	硫酸钠反萃液 P ₃	
Sr	0.921	0.0127	3.3×10^{-4}	6.9×10^{-4}	93.3
Cd	0.942	0.0029	0.0047	0.0037	95.3
Ba	0.933	0.0085	0.0002	0.0000	94.3
Fe	0.896	0.055	0.040	0.0006	99.2
Ni	0.889	0.0077	0.0007	~0	89.7
Co	~0	0.934	0.0011	~0	93.5
Mn	0.0028	0.358	0.49	0.064	91.6
Er	~0	1.692	0.0001	~0	109.2
Cr	0.846	0.013	0.030	0.0075	89.6
Cu	0.991	0.014	0.0016	0.028	100.6
Mg	~0	0.938	~0	~0	93.8
Y	~0	0.894	0.0028	~0	89.7
Ag	0.517	0.043	0.0027	~0	56.3
Zr	0.00017	0.0049	0.952	0.0016	95.8
Pd	0.0025	0.878	0.030	0.001	91.4
Rh	0.996	~0	~0	0.0001	99.7
Ru	0.877	0.089	~0	0.0053	97.1

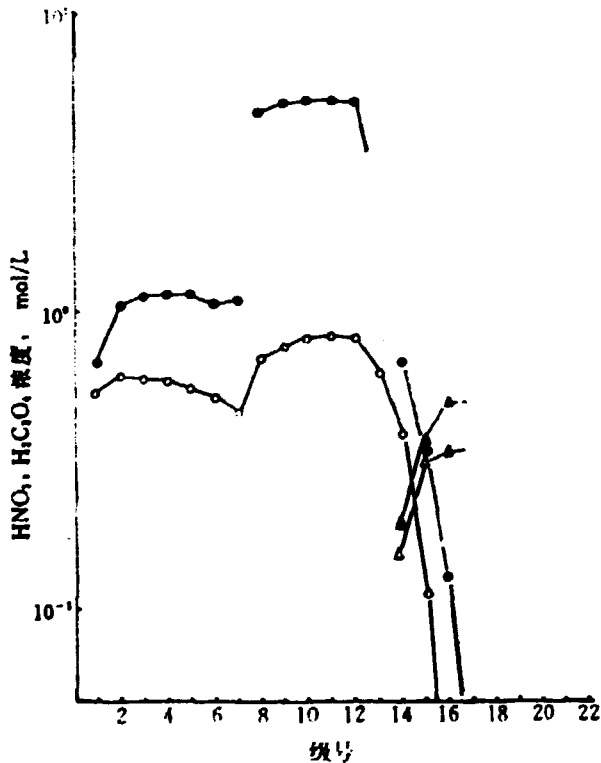


图 3 硝酸和草酸在各级中浓度剖面

- 水相中 HNO₃ 浓度； ▲——水相中 H₂C₂O₄ 浓度；
- 有机相中 HNO₃ 浓度； △——有机相中 H₂C₂O₄ 浓度。

表 5 硝酸和草酸的物料衡算, %

	萃取段 A	高酸反萃段 B	草酸反萃段 C
HNO ₃	88.2	96.4	104.8
H ₂ C ₂ O ₄	—	—	97.8

2.4 Tc 的行为

Tc 是萃取行为最复杂的元素之一。在水溶液中, 锝通常以阴离子形式的 Tc(VII) 为最稳定。一般认为 Tc(VII) 很容易被萃取, 低价锝如 Tc(IV) 不易被萃取。Tc(VII) 同样易被 30% TRPO-煤油萃取, 在 1 mol/L HNO₃ 条件下, Tc(VII) 的分配比接近 100^[13]。尚没有 30% TRPO-煤油萃取低价锝的数据。

在还原剂存在时, Tc(VI) 会被还原成低价状态。文献认为电解过程中 Tc(IV) 会在电极表面析出^[14]。在流程验证实验中, 我们考察了 Tc 在流程中的行为。

当联加入模拟料液时, 部分贵金属由沉淀析出, 此时 >97% 以上的锝保留在溶液里, 很少部分锝被沉淀吸附。按铀电解调价的工艺条件^[15]对含锝模拟料液进行电解时, 和文献结果^[14]不同, 模拟高放废液中的锝在电解时仍保留在溶液中, 并未在电极上析出(见表 6)。但此时锝被还原成不易被萃取的低价状态, 此条件下, 锝在 30% TRPO-煤油和模拟料液电解两相同的分配比为 $D_{Tc} = 0.086$ 。

串级实验中, 料液中⁹⁹Tc 的加入量见表 7。用经过铀电解调价的模拟料液进行串级实验, 串级中锝在各级中的浓度剖面见图 4 和 5。在萃取段 A, 锝处于不易被萃取的低价状态, 它的分配比约在 0.02~0.1 之间, 随萃残液排出。少量被萃的低价锝进入高酸反萃段 B 后, 迅速被硝酸氧化成高价, 在 B 段锝的分配比约为 1.5~3 和此酸度下 Tc(VII) 被 30% TRPO-煤油萃取的分配比相符。

在实验所验证的工艺流程条件下, 约有 10% 的锝被 TRPO 萃取, 带入各反萃物流(见表 8)。若在萃取段 A 增加洗涤, 则和第二类裂片元素一样, 可以大大改善 Tc 的去污。

表 6 流程中 Tc 的行为

加联过程 Tc 的分布			电解前后溶液中 Tc		串级中 Tc 的分配系数 α/A	
原始模拟料液	加联后溶液中 Tc	加联后沉淀中 Tc	电解前	电解 1 h 后	第一排 A 段第 7 级	第二排 B 段第 8 级
I	0.975	0.025	I	1.015	0.086	1.36

表 7 模拟料液串级中铀系元素和锝的加入量

铀系	浓度(mol/L)	放射性活度(Bq/L)
U-233+U-238	0.01	8×10^6
Np-237	0.75×10^{-3}	2.9×10^6
Pu-239	0.84×10^{-3}	2.7×10^6
Am-241	0.15×10^{-3}	2.7×10^6
Tc-99	0.26×10^{-3}	4.7×10^6 (cpm/L)

表 8 锕系元素和镅在流程各物流中的分布和核算

元素	物流中的分布(料液中量=1)					物料核算(%)				
	萃残液 R	高酸反萃液 P ₁	萃液 P ₂	碳酸钠反萃液 P ₃	循环有机相 O ₂	萃取段 A	高酸反萃液 B	萃液 C	高酸反萃液 D	总物料核算
Tc	0.914	0.070	0.013	0.617	0.019	111.6	60.8	80.5	122	103.3
Am	1.4×10^{-6}	1.044	2.6×10^{-6}	1.0×10^{-5}	~0	104.4	91.8	71.4	—	104.4
Np	7.2×10^{-6}	8.5×10^{-6}	0.895	—0	—0	90.2	110.0	88.4	—	89.7
Pu	1.4×10^{-5}	8.4×10^{-6}	0.919	2.6×10^{-5}	2.0×10^{-6}	98.1	101.6	90.6	—	92.3
U	$<1 \times 10^{-5}$	5.5×10^{-6}	1.6×10^{-5}	0.963	3.5×10^{-6}	100.7	100.5	91.5	98.3	96.5

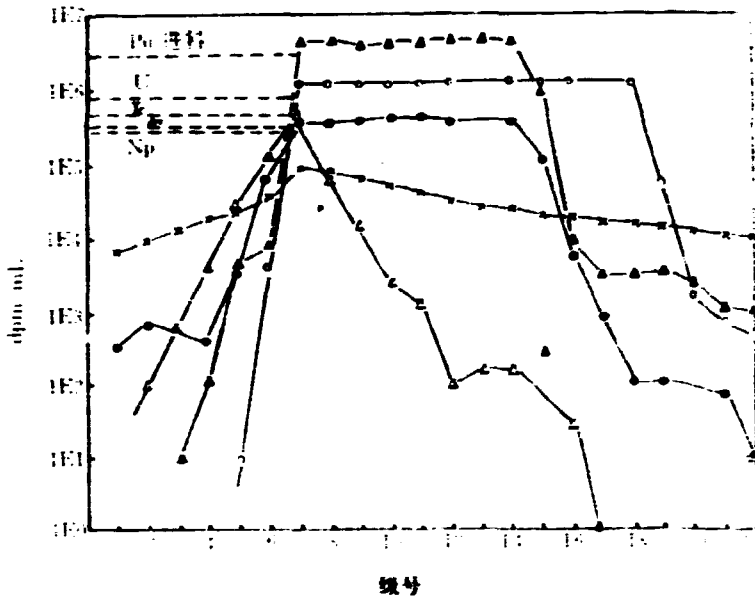


图 4 Tc, Am, Np, Pu, U 在各级有机相中浓度剖面

○—U, ●—Np, ▲—Pu, △—Am, ×—Tc.

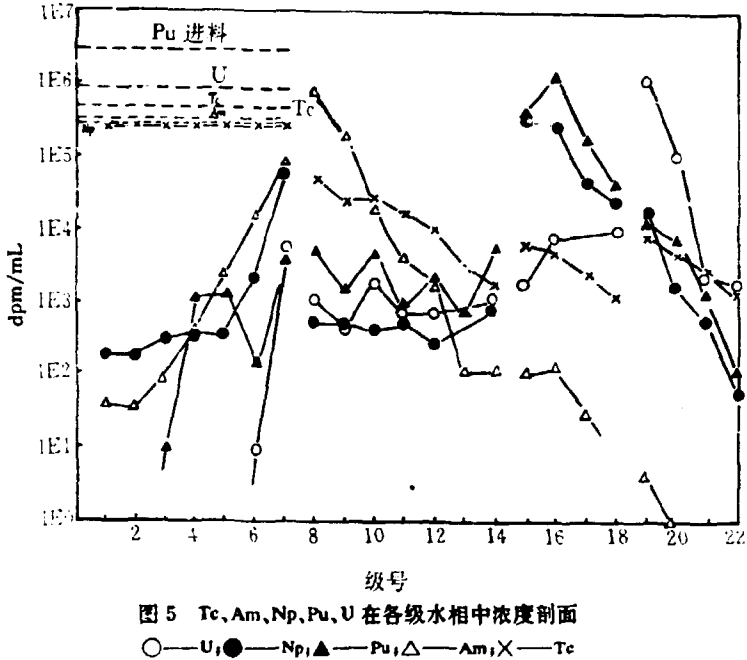
2.5 Am 在流程中的行为

由于 TRPO 萃取三价锕系元素的能力比四价和六价低,因而从高放废液中去去除锕系元素的关键是去除镅和镎。在镅电解还原调价过程中,镅和镎在溶液中保持三价。三价镅在低酸水溶液介质下,在 30%TRPO-煤油中有足够高的分配比^[7],多级萃取可以有效地去除镅。当水相硝酸浓度提高时,30%TRPO 萃取镅的能力急剧下降,因而高酸有很好的反萃能力。

用计算机进行了模拟计算,采用模拟料液酸度为 1 mol/L HNO₃,七级萃取,相比为 O/A=0.7;五级反萃,反萃液为 5.5 mol/L HNO₃,相比 O/A=2 等工艺参数。

单级实验按图 2 进行,模拟料液中镅的加入量见表 7。各物流的组成和相比见表 3。实验以水相萃残液出口中镅的浓度来检验体系达到稳态与否。实验进行到 13 排时残液出口中镅的浓度已达稳定,继续进行到 25 排,取样分析。表 8 给出了镅在各物流中的分布,图 4 和 5 给出了水相和有机相中镅在各级的相对浓度剖面。在萃取段 A 中镅的平均分配系数为 7.6,说明萃取段中镅有良好的去除能力。高酸反萃镅的效率很高,经过 5 级反萃,回收了~

100%镅。



2.6 Np 在流程中的行为

硝酸溶液中，镎存在歧化反应，其结果使镎处于四价、五价和六价共存的平衡。镎的价态很难调节，因而在乏燃料后处理工艺中镎往往分布在各物流中，在已发表的高放废液中去除锕系元素的流程；TRUEx 和 DIDPA 流程中，镎的去污系数只有 6^[15] 和 13^[16]。

在 TRPO 流程中，我们采用电解还原法调节镎的价态^[10]。在模拟料液中加入硝酸胂，使胂浓度达 0.2 mol/L，此时出现灰白色沉淀，滤去沉淀，在清液中加入五价镎。把含镎模拟料液加入电解池，恒电流电解 1h 后，取样用 30%TRPO 萃取 15 min，测得表观分配比 $D_{Np} = 247$ 。根据还原率 η 公式^[10]

$$\eta = \frac{D_{Np} - D_{Np(V)}}{D_{Np} - 1}$$

其中 $D_{Np(V)} = 0.1 \sim 0.2$ 为在镎电解还原前测得的纯 Np(V) 分配比，根据 D_{Np} 值可以计算得 $\eta = 99.5\%$ 。用电解后的模拟料液进行串级实验，电解一直进行到串级实验完成。

镎在各级中的浓度分布剖面见图 4 和 5。与 30%TRPO-煤油萃取四价镎的分配系数相比，萃取段中镎的分配系数相当小，最高分配比为 $D_{Np} \approx 30$ 。在串级实验时，两相搅拌平衡时间仅 5 min，和通常镎萃取实验选用的 15~30 min 相比显得很短，可能由于镎的萃取动力学速度较慢^[17]，使 D_{Np} 下降。即使如此，采用电解还原调价和 TRPO 萃取，本流程从高放废液中去除镎的效果仍然很好，去污系数达 1400，远高于 TRUEx 和 DIDPA 流程。

2.7 Pu 在流程中的行为

在铈的电解还原调价时,铈被还原成三价^[10]。在本实验中再次证实了上述结论。含铈模拟料液在恒电流电解 1 h 后,取样并用等体积 0.5 mol/L TTA-甲苯溶液萃取 10 min,99.5% 铈仍留在水相,表明此时铈处于不被 TTA 萃取的三价铈状态。

用经电解调节铈价态的含铈模拟料液进行串级实验,测定了萃取段 A 第七级(进料级)中 30%TRPO 萃取铈的分配比,发现 $D_{7n} \approx 1000$,说明在进料级中,三价铈很快被氧化成四价而被萃入 TRPO 有机相。图 4、图 5 和表 7 的数据证明本流程能有效地从高放废液中去除铈,用草酸反萃铈效果好,也证明了在其他物流中铈的损失和夹带很小。

2.8 U 在流程中的行为

硝酸水溶液中六价铀最为稳定。在电解还原调节铈的价态时,少量的 U(VI)也被电解还原成四价。四价铀继而又还原五价铈,其本身被氧化成六价。四价铀类似于四价铈和铈,在 30%TRPO 中有较高的分配比。因而四价铀的存在,不会影响铀从高放废液中的去除。

串级实验用含 ²³³U + ²³⁸U 的模拟料液进行,30%TRPO 对铀有很强的萃取能力,经一、二级萃取,模拟料液中的铀几乎完全被萃(见图 4 和图 5,表 7)。碳酸钠能有效地反萃铀。

3 结 论

本文用改进的 TRPO 流程进行了动力堆乏燃料后处理模拟高放废液中去除锕系元素的串级实验验证,实验结果表明:

(1) TRPO 流程对铀、铈、铈和镅、镅具有很好的去除效果,当模拟高放废液硝酸浓度为 1 mol/L 时,能去除 >99.9% 的铀、铈、铈和镅。

(2) 改进的 TRPO 流程分别用 HNO₃, H₂C₂O₄ 和碳酸钠溶液反萃锕系元素,把它们分成三组:镅+稀土、铈+铈和铀。三个组中锕系元素之间的交叉很小,反萃后的有机相中残存的锕系元素量极小。

(3) 在 TRPO 流程中裂变元素的行为可以分成三类:第一类如铯、铷、钫、钷、铊、镱等,它们不被 30%TRPO-煤油萃取,保留在水相萃残液中;第二类如钼、铁、铬、银、钨等,它们被 TRPO 部分萃取(约 5~10% 被萃取);第三类如镧系元素、钡、钍、锆等随锕系元素共萃。如在流程萃取段 A 中增加洗涤级,可以减少 TRPO 对第一类和第二类裂变产物的萃取,改善分离效果。

(4) TRPO 流程基本上能满足动力堆乏燃料后处理高放废液中锕系元素的去除要求。应该在模拟料液实验验证的基础上,进行真实高放废液的热实验验证。

作者衷心感谢焦荣洲和刘秉仁同志在实验中的大力帮助,衷心感谢辛仁轩同志进行了常量组分的感应耦合等离子光谱(ICP)分析,翁锡珊、王秋萍同志进行了铯和银的原子吸收分析,他们的工作为完成本实验奠定了基础。

参 考 文 献

[1] 朱永曙.核化学放射化学,1989(11)·212
[2] W. W. Shultz, E. P. Horwitz, Sep. Sci. Tech. 1988(23), 1191

- [3] Wang Dexi, *Back End of the Nuclear Fuel Cycle, Strategies and Options*, IAEA, Vienna 1987 PP53
- [4] 郑华铃, 周顺利等. *核科学与工程*, 1985(5), 147
- [5] Yongjun Zhu and Chongli Song. The Recovery of Np, Pu and Am from highly Active waste by trialkyl (C6-C8) phosphine oxide (TRPO) extraction, to be published at ACS Book 1992
- [6] 朱永霜, 宋崇立等. *核科学与工程*, 1989(9), 141
- [7] 宋崇立, 徐景明等. "用三烷基氧膦(TRPO)从高放废液中去除锕系元素——TRPO有机相中锕系元素的反萃"待发表
- [8] 杨大勋. 萃取液闪法测定铀、钚、镅的研究及其在高放废液分析中的应用. [学位论文]. 1990
- [9] 李以圭, 李渊等. 液液萃取过程和设备, 原子能出版社, 1981
- [10] 徐景明, 宋崇立等. *核化学放射化学*, 1989(11), 196
- [11] A. G. Croff. In: *Light water Reactor Nuclear Fuel Cycle* R. G. Wymer and B. L. Vondra ed. CRC Press, 1981
- [12] M. Kubota, H. Nakamura et al. Removal of Transplutonium Elements from High Level Waste, IAEA-SM-246/24 1981
- [13] 焦荣洲, 王守忠等. *核化学与放射化学*, 1985(7), 65
- [14] K. V. Kotegov, O. N. Pavlov et al. In: *Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, V. 11 ed by, 1~90
- [15] E. P. Horwitz, D. G. Kalina H. Diamond L. Kaplan G. V. Vandegrift. R. A. Leonard. M. J. Steindler 43~69
In: *Actinide/Lanthanide Separation* ed. by G. R. Choppin, J. D. Navratil, W. W. Schulz, World Scientific pub. Co. 1985
- [16] Yasuji Morita and Masumitu Kubota, *J. Nucl. Sci. Tech*, 1985, 22(8), 658~664
- [17] 梁復福. 三烷基氧膦(TRPO)的结构分析及其对铀、钚的萃取. [学位论文], 1981

**用三烷基氧膦(TRPO)从高放废液中去除铯
元素——TRPO 流程模拟料液串级实验**

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社激光照排中心排版

北京市海淀区三环快速印刷厂印刷

☆

开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 8 千字

1992 年 3 月北京第一版 · 1992 年 3 月北京第一次印刷

ISBN 7-5022-0649-3

TL · 388

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-0649-3
TL • 388

P.O.Box 2103
Beijing, China

China Nuclear Information Centre