

CN9300036

CNIC-00612

SINR-0002

# 中国核科技报告

## CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

高温气冷堆钍铀燃料后处理  
溶剂萃取工艺研究

RESEARCH ON SOLVENT EXTRACTION PROCESS FOR  
REPROCESSING OF Th-U FUEL FROM HTGR

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre



包伯荣：中国科学院上海原子核研究所研究员，核燃料化学室主任，1958年毕业于北京大学化学系。

Bao Borong: Professor, director of Nuclear Fuel Chemistry division, Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica. Graduated from Chemistry Department of Beijing University in 1958.

CNIC-00612

SINR-0002

# 高温气冷堆钍铀燃料后处理 溶剂萃取工艺研究

包伯荣 王高栋 钱军 夏源贤  
刘桂龙 杨金峰 曹本红 梁琳洁

(中国科学院上海原子核研究所)

## 摘 要

分析了高温气冷堆(HTGR)燃料元件的特性,研究设计了一个应用30%TBP进行钍铀分离净化的单循环溶剂萃取工艺流程。同时对铀产品进一步纯化的铀线二循环工艺条件也进行了研究,以满足HTGR燃料元件对后处理的不同要求。

# **RESEARCH ON SOLVENT EXTRACTION PROCESS FOR REPROCESSING OF Th-U FUEL FROM HTGR**

*(In Chinese)*

Bao Borong Wang Gaodong Qian Jun Xia Yuanxian  
Liu Guilong Yang Jinfeng Cao Benhong Liang Linjie

(SHANGHAI INSTITUTE OF  
NUCLEAR RESEARCH, ACADEMIA SINICA)

## **ABSTRACT**

The unique properties of spent fuel from HTGR (high temperature gas cooled reactor) have been analysed. The single solvent extraction process using 30% TBP for separation and purification of Th-U fuel has been studied. In addition, the solvent extraction process for second uranium purification is also investigated to meet different needs of reprocessing and reproduction of Th-U spent fuel from HTGR.

## 引言

钍是一种潜在的核燃料。应用钍燃料一般都要进行后处理,以将可裂变物质 $^{235}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 回收再使用。高温气冷堆(HTR)是采用钍核燃料的最佳堆型之一,它的后处理工艺国外大多采用以磷酸三丁酯(TBP)为核心的所谓 Thorex 流程<sup>[1,2]</sup>。50年代初,美国在改造的铀钍后处理厂用 Thorex 流程处理了大量辐射过的钍,得到了 1.2 t  $^{232}\text{U}$ ,但该流程仅适用于处理低燃耗和含铀量低的燃料<sup>[3]</sup>,50年代末,美国橡树岭实验室发表了用硝酸代替硝酸铝作盐析剂的酸式 Thorex 流程<sup>[2]</sup>。采用欠酸进料以提高去污系数,但在处理高燃耗燃料元件时,欠酸调料会产生不希望有的沉淀。到60年代末70年代初,西德为处理高燃耗高铀量 HTR 元件,发展了双循环 Thorex 流程,即第一循环用酸性进料,除去大部分裂变产物,第二循环欠酸进料,提高对剩余裂变产物的去污能力,从而避免了调料时沉淀的生成<sup>[4,5]</sup>。应当承认钍铀核燃料循环远不如铀钍核燃料循环成熟,因此,研究钍铀循环及其后处理工艺,并使其实现工业化是非常必要的。

本工作是针对 HTR 使用后的钍铀颗粒燃料在首端处理及燃料芯溶解后的溶解液,研究溶剂萃取法的最佳工艺流程,以达到钍铀分离净化的最终目的。

### 1 工艺流程设计的几点考虑

(1) 高燃耗的钍铀燃料元件的特殊性表现在有重核 $^{232}\text{U}$ 生成,其量可达 $^{235}\text{U}$ 的几百 ppm。它的子体为 $^{228}\text{Th}$ ,随后的衰变链中,一些子体特别是 $^{208}\text{Tl}$ 、 $^{212}\text{Bi}$ 放出硬 $\gamma$ 射线,随着放置时间增加,放射性迅速增加。经过后处理后的 $^{232}\text{U}$ 与 $^{235}\text{U}$ 共存,因而对 HTR 钍铀元件进行高度去污实际意义不大,比较合理的是进行中等程度的去污,使产品中裂变产物的 $\gamma$ 放射性降低到 $^{232}\text{U}$ 衰变链平衡值的 1/4 左右,采用单循环萃取流程完全能达到这个要求。单循环萃取流程如果用稀 TBP 单提取铀,钍将留在裂变产物中长期储存,这样流程最为简单,但对于钍的利用是不合理的。因此最好采用 30%TBP 使钍、铀共萃取去污,使钍也有可能复用。

(2) 如前所述,单循环溶剂萃取流程得到的铀产品仍具有较强的放射性,考虑到元件再制造的需要以及使流程具有更大的适应性,在铀元件再制造前选用稀 TBP 萃取工艺对铀进行补充萃取净化,去除剩余的裂片元素和 $^{228}\text{Th}$ 及其子体,以达到元件制造时可直接操作或在稍加屏蔽下进行操作。钍元件再制造前 $^{232}\text{Th}$ 中杂质 $^{228}\text{Th}$ ( $T_{1/2}=2.8\text{a}$ )及其衰变子体的去除可通过长期冷却(如约 30a)来解决。

(3) 钍在 30%TBP-硝酸体系中的分配比要比铀低一个数量级。钍钍共萃取时必须保证钍的收率。为此需用硝酸作盐析剂。

(4) 和铀不同,在 TBP 萃取钍过程中会形成第二有机相,即第三相。为了避免第三相形成,有机相饱和度不宜太高,因而流比(有机相/水相)要大些。

(5) 第三相形成还与硝酸浓度有关。为了不出现三相,硝酸浓度不宜太高。采用在水相出口级附近(钍浓度较低)加浓硝酸盐析方法,既保证钍的收率又避免三相的出现。

(6) 由于配制欠酸料液时会产生沉淀,使操作发生困难,因而改欠酸进料为酸性进料。

同时采用料液加胼预处理、添加络合剂等办法来提高净化系数。

## 2 实验方法

为给工艺流程选择参数提供依据,采用单级萃取实验研究铀、钍、硝酸及裂变产物的萃取与反萃取的行为以及多种添加剂对裂变产物去污的影响。同时通过试验求得萃取体系出现三相的钍浓度下限。

按工艺流程对钍、铀收率,分离系数的要求,对流程各参数的变化进行正交设计以确定一系列“冷”实验内容。“冷”实验采用多级逆流萃取方法,将求得的钍、铀收率,钍、铀分离系数与应用多级逆流线性规划优化法的计算优化结果相比较,从而推荐出最佳流程方案。然后在钍铀的料液中加入混合裂片元素并加胼预处理以及在洗涤液中加入络合剂,对最佳流程方案进行裂片元素的去污实验以求得工艺流程的去污效果。

实验过程中,常量铀的测定,采用了  $H_2PO_4-Fe^{2+}NH_4VO_3$  氧化还原滴定法。微量铀采用 5-Br-PADAP[2-(5-溴-2-吡啶偶氮-5-二乙氨基苯酚)]分光光度法、激光荧光分析法及脉冲极谱法。常量钍采用 EDTA 络合滴定法。微量钍用钍试剂分光光度法。裂片元素的活度测定,选用高纯锗探测器及 S-80 型  $\gamma$  谱仪。

## 3 结果与讨论

单循环溶剂萃取流程主要由钍、铀共萃取槽(1A),钍、铀分离槽(1B)和铀的反萃取槽(1C)组成。若铀产品需进一步净化,铀的补充萃取循环由铀的萃取槽(2D)和铀的反萃取槽(2E)组成。推荐流程的工艺参数如图 1 至图 3 所示。流程的主要技术指标如钍、铀的收率,钍、铀的分离系数及裂变产物的去污系数分别见表 1 至表 5。

1A 是工艺流程的关键所在,本研究提出两个 1A 工艺参数方案。方案(1)是采用单酸洗涤,与西德推荐流程中 1A 的工艺参数相近。方案(2)的工艺参数尚未见文献报道,它的优点是采用低酸进料和双酸洗涤,更有利于避免产生三相和改善对裂变产物的去污效果。两个方案的钍、铀收率均大于 99.9%(见表 1),且在实验操作中未曾出现过三相。

表 1 工艺流程的钍、铀收率及钍、铀分离系数

流 程		收率 (%)		分离系数*	
		铀	钍	$\beta(Th/U)$	$\beta(U/Th)$
单循环流程	1A	>99.9	>99.9	$(1.2\sim 1.3)\times 10^3$	$(2.8\sim 4.0)\times 10^2$
	1B	>99.7	>99.9		
	1C	>99.9			
铀补充净化流程	2D	>99.9		$>2.0\times 10^2$	
	2E	>99.9			

\*  $\beta(Th/U)$  为铀中除钍的分离系数,  $\beta(U/Th)$  为钍中除铀的分离系数。

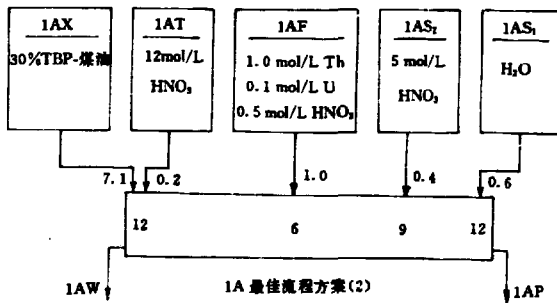
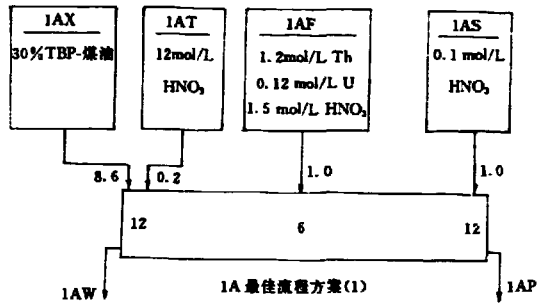


图 1 钍、铀分离净化工艺流程 1A 最佳工艺参数

表 2 1A 的主要裂变元素的去污系数(DF)

推荐流程	改进去污的强化措施	DF			
		$^{90}\text{Zr}$ - $^{94}\text{Nb}$	$^{103}\text{Ru}$ $^{106}\text{Rh}$	$^{140}\text{Ce}$ $^{144}\text{Ce}$	$^{137}\text{Cs}$
推荐方案(1)	未作处理	$3.7 \times 10^2$ $\sim 2.1 \times 10^2$	$6.0 \times 10^2$ $\sim 2.6 \times 10^2$	$\sim 1.0 \times 10^4$ $\sim 6.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$ $\sim 4.0 \times 10^4$
	料液加胼 95°C 保温 3h	$1.0 \sim 10^3$	$1.5 \times 10^2$	$> 4.5 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$
	除加胼处理外 1AS 中加 0.01 mol/L EDTA	$6.3 \times 10^5$	$4.1 \times 10^3$	$> 1.7 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$
推荐方案(2)	未作处理	$1.2 \times 10^3$	$6.0 \times 10^2$	$> 1.7 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$
	料液加胼处理, 1AS 中加 0.01 mol/L EDTA	$8.9 \times 10^5$	$7.6 \times 10^3$	$> 1.5 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$
西德流程	未作处理	$2.1 \times 10^2$	$2.0 \times 10^2$	$1.0 \times 10^4$	$1.3 \times 10^4$

\* 裂变元素取自 404 厂混合裂片溶液, 其它均为原子能科学研究院辐照铀的溶解液

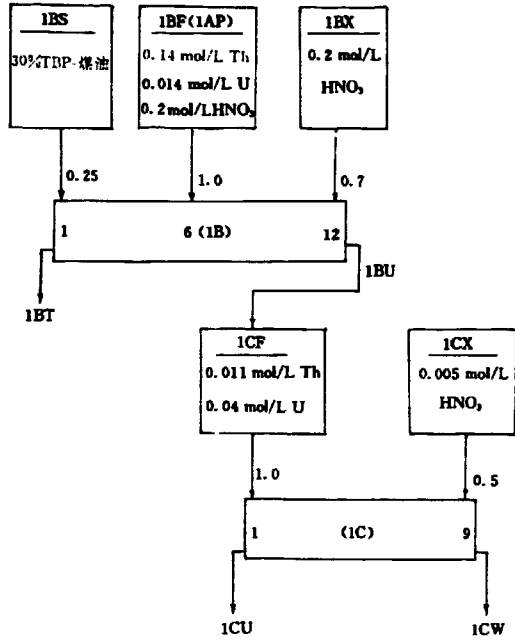


图 2 IB, IC 工艺参数

表 3 1B 的去污系数

液流	DF		
	<sup>92</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>103</sup> Ru- <sup>106</sup> Rh	<sup>141</sup> Ce- <sup>144</sup> Ce
1BT	1.5	3.0	1.5
1BU	2.0	1.5	6.0

表 4 2D 的去污系数

裂变元素	<sup>92</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>103</sup> Ru- <sup>106</sup> Rh	<sup>141</sup> Ce- <sup>144</sup> Ce	<sup>137</sup> Cs
DF	$3.5 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$	$\sim 1.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$

表 5 推荐方案(1)、(2)的柱、轴线总去污系数

流 程			DF		
			<sup>103</sup> Ru- <sup>106</sup> Rh	<sup>92</sup> Zr- <sup>95</sup> Nb	<sup>141</sup> Ce- <sup>144</sup> Ce
单循环流程	柱线	方案(1)	$1.23 \times 10^4$	$9.45 \times 10^3$	$> 2.55 \times 10^4$
		(2)	$2.28 \times 10^4$	$1.34 \times 10^4$	$> 2.25 \times 10^4$
	轴线	(1)	$6.77 \times 10^3$	$1.39 \times 10^4$	$> 1.1 \times 10^5$
		(2)	$1.25 \times 10^4$	$1.96 \times 10^4$	$> 9.9 \times 10^4$
轴线二循环流程		(1)	$4.20 \times 10^7$	$4.87 \times 10^7$	$> 1.65 \times 10^{10}$
		(2)	$7.75 \times 10^7$	$6.86 \times 10^7$	$> 1.49 \times 10^{10}$



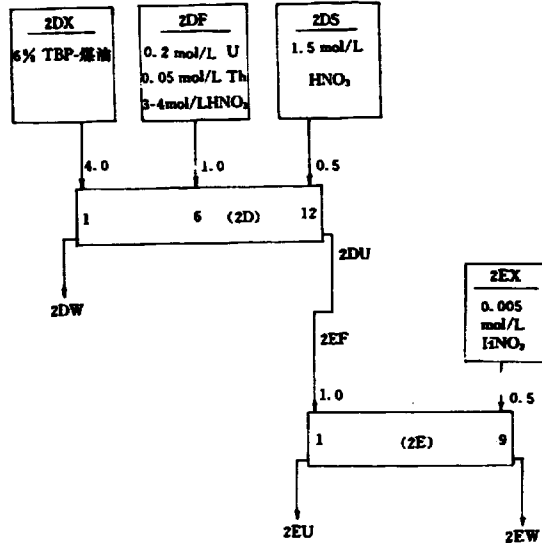


图3 铀补充萃取循环 2D、2E 工艺参数

由表 2 所列的裂变元素去污系数可见,料液加 0.3mol/L 脞 95℃ 保温 3h 及洗涤液中加入少量络合剂如 EDTA 对改善钨、铈、铀的去污是十分显著的。脞在加热过程中会渐渐分解,不会增加废物的体积,同时实验结果表明并不影响钨、铀的收率。洗涤液中加入 0.005~0.01mol/L 的 EDTA 与国外采用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  流程相比较,EDTA 效果好得多,且用量与  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  相当或略小。显而易见,此法是可行的,因此工艺中引进这两个强化措施对改善工艺效能是十分必要的。

从 1A 的两个方案比较可见,双酸洗涤方案(2)的去污效果比单酸洗涤方案(1)好,因它分别满足了钨去污要求高酸,铈、铀去污要求低酸的条件,使它们在分别的两个洗涤段中都有较好的去污系数。另外 EDTA 二钠盐是加在洗涤水中,使其溶解度有保证,更有利于发挥 EDTA 对铈、铀的络合作用,因此推荐的酸性进料、双酸洗涤流程达到了国外欠酸进料的双酸洗涤流程几乎相同的去污效果。

1B、1C 主要实现钨、铀的分离和铀的反萃取,以便分别得到钨、铀的产品。在此工艺参数中,酸度是直接影响到钨、铀的分离和收率的主要条件,为此对 1BX 及 1CX 的酸度进行了系统的研究,从而得出了最佳钨、铀分离及铀回收的酸度条件。对裂变产物的去污而言,1B 有一个小的去污效果(见表 3),1C 的目的不在于去污,而是实现铀的反萃得到铀产品。

为实现铀产品的补充净化,由单循环铀反萃取槽(1C)得到的铀产品液 1CU 经浓缩后再进行铀净化的第二循环处理。第二循环选择 6%TBP 为萃取剂,料液硝酸浓度为 3~4mol/L 时,则钨、铀分离系数较高,通过多级逆流萃取实验,提出了如图 3 所示的工艺流程。实验结果表明,铀收率大于 99.9%,铀中除钨的分离系数  $\beta(\text{Th}/\text{U})$  大于 200(见表 1)。由表 4 可见,

2D 在进一步除钍的同时,对各主要裂变元素有一个很高的去污系数,即  $10^3 \sim 10^5$  之间。结合第一循环的去污系数计算可知,轴线通过二循环后对主要裂变元素的去污系数远大于  $10^7$ (见表 5),其效果与西德设计的轴线三循环流程相同。

附注:分析测量工作由何蔚瑜、李易好、尹瑞让、谢德峰、王敏完成。清华大学核能研究设计院朱永刚教授、焦荣洲副教授对工作给予关心与帮助。谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] A. T. Greshg. Proc Int Conf Peaceful Uses of Atomic Energy, 1956(9):505
- [2] R. H. Rainey et al. Nuclear Science and Engineering, 1961(10):367
- [3] R. E. Blance et al. Aqueous Reprocessing of Thorium Fuels. Proceedings of the Thorium Fuel Cycle Symposium. Gatlinburg, Dec. 5~7, 1962
- [4] L. Küchleret al. Laboratory and Hot-cell Experiments on the Applicability of the Acid Thorax Process for Recovery of Thorium Reactor Fuel with High Burnup Kerntechnik, 1970(12):327
- [5] L. Küchleret al. The Thorax Two-stage Process for Reprocessing Thorium Reactor Fuel with High Burnup Kerntechnik, 1971(13):319

高温气冷堆乏燃料后处理

溶剂萃取工艺研究

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 5 月北京第一版 · 1992 年 5 月北京第一次印刷

ISBN 7-5022-0668-X

TL · 405

# 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 7-5022-0668-X  
TL • 405

P.O.Box 2103  
Beijing, China

**China Nuclear Information Centre**