

0076 00670

(ESTIMATE 0050)

CN9400811

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

高温气冷堆 (HTGR) 铀、钍燃料元件后处理
萃取流程实验研究

STUDY ON REPROCESSING OF URANIUM-THORIUM FUEL
WITH SOLVENT EXTRACTION FOR HTGR

(In Chinese)



原子能出版社

China Nuclear Information Centre

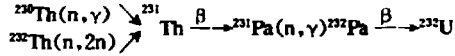


焦荣洲：清华大学核能技术设计研究院副研究员，1962年毕业于清华大学工程化学系核化学与工程专业。

Jiao Rongzhou: Associate professor of Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University. Graduated from the Engineering Chemistry Department of Tsinghua University in 1962, majoring in nuclear chemistry and engineering.

1 工艺流程的选择

由于高温气冷堆燃料元件的组成、燃耗深度、冷却时间及对处理后铀、钍产品的去污要求不同,要采取相应后处理工艺流程^[1-3]。在 (Th,U)₂O₇ 混合燃料均进入反应堆活性区的情况下,由于活性区存在较多的快中子,²³²U 可通过以下两个途径形成:



在高燃耗时(达 100 GWd/t),²³²U 的含量可高达几百 ppm,它的半衰期为 71.7 a,其衰变子体可产生很强的 γ 放射性。在用回收的铀再制成燃料元件时必须远距离操作。在这种情况下对裂变产物的去污要求是使其放射性强度降低到可与²³²U 子体相比较的程度。根据文献(4)的数据:热功率为 10 GW 的高温气冷堆,(Th,U)₂C₂ 或 (Th,U)₂O₇ 燃料元件的燃耗为 150 GWd/t,Th/U=12。²³²U 含量可达 400 ppm(相对总铀),在冷却 200 d 后进行处理,处理量为重金属 90 kg/d。

表 1 主要裂变物的 γ 放射性活度和去污要求

核素	每天处理 (kCi/d)	γ 活度 %	γ 能量 (MeV)	G \cdot GeV/d	DF
¹³⁷ Cs	39	85	0.662	22	>870
⁹⁵ Zr	51	55	0.757	21	
		44.5	0.724	16	
⁹⁵ Nb	100	99.8	0.776	77	
⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb				114	>4500
¹⁰³ Ru- ¹⁰³ Rh	7.0	88	0.497	3.0	
		5.5	0.610	0.23	
¹⁰⁶ Ru- ¹⁰⁶ Rh	18	21	0.512	1.9	
		11	0.622	1.2	
				6.4	>256

萃取分离后,铀产品的²³²U 不能被分掉,其子体的 γ 放射性迅速上升,²³²U 衰变子体²²⁸Th 半衰期为 1.9 a,分离后放置 1 年左右其子体达到平衡值的 1/4 左右,放置 1.9 a,达到平衡值的一半。而达到平衡时²³²U 及其衰变子体对 γ 放射性的贡献为 102Ci \cdot MeV/d。因此对 HTGR 钍铀元件进行高度去污意义不大,比较合理的是进行中度去污使产品中裂变产物的 γ 放射性降低到²³²U 衰变链平衡值的 1/4 左右(25Ci \cdot MeV/d),表 1 中的去污系数就是按这一要求计算出来的。对冷却 200 d 的元件,要求对铯、钷、锆-铈的去污系数分别达到 870、260 和 4500。对冷却期更长的元件要求的去污系数还可降低。采用单循环萃取流程能够达到这个要求。相比之下高去污溶剂萃取流程即三循环流程所得到的铀产品在几天之内可以直接操作再制成核燃料元件。但是时间再长,由于²³²U 子体均是短半衰期的放射性元素,尤其是²⁰⁸Tl、²¹²Bi 可放出 2 MeV 以上的高能射线就必须远距离操作了。在生产过程中,由于某个环节的推迟,在几天内完成燃料元件的再制造往往很难做到,因此增加循环数以提高对裂变产物的去污没有意义。其次高去污多循环流程投资大,经济上比单循环流程贵得多,见表 2。单

• 1Ci=3.7 \times 10¹⁰Bq

循环溶剂萃取流程可比高去污多循环流程节省 20% 投资。此外前者对产品采取远距离操作,对放射性水平的波动有更强的适应性。根据文献(5)经计算机优化的单循环溶剂萃取流程的最佳工艺参数及流程图见表 3 和图 1。

表 2 单循环与三循环溶剂萃取流程投资的比较 万英镑

项 目	端首	溶剂萃取		高效率 液储存	总 计	
		三循环	单循环		三循环	单循环
建筑与土木工程	19.2	12.5	11.0	5.8	37.5	36.0
厂房与设备	90.0	71.9	32.2	32.3	194.2	154.5
应 急 费	22.0	16.6	8.8	7.7	46.3	38.5
工程设计与检验费	26.8	20.0	10.4	9.2	56.0	46.4
试运转费	2.1	2.3	1.8	—	4.4	3.9
总 计	160.1	123.3	64.2	55.0	338.4	279.3

表 3 单循环溶剂萃取流程的最佳工艺参数

流 程	铀、钍共去污	钍、铀分离	铀反萃取
级 数	萃取 8 级、洗涤 8 级	反萃 6 级、洗涤 8 级	12 级
料液名称及成分	IAF: 1mol/LHNO ₃ 1mol/L TH ³⁺ 0.1mol/L UO ₂ ²⁺	IBF: Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺	ICF: UO ₂ ²⁺ , HNO ₃
	IAS: 0.1mol/L HNO ₃	IBS: 30%TBP-OK	ICX: 0.01mol/L
	IAH: 13mol/L HNO ₃	IBX: 0.3mol/L HNO ₃	HNO ₃
	IAX: 30%TBP-OK		
流 比	IAF: IAS: IAH: IAX 1: 1: 0.2: 9.0	IBF: IBS: IBX 6: 1: 5	ICF: ICX 9: 5

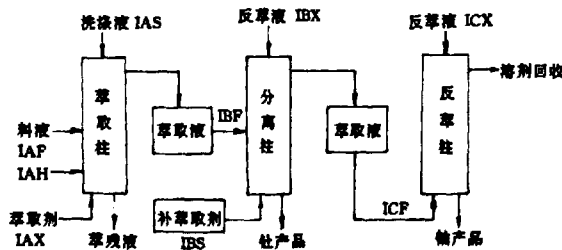


图 1 单循环溶剂萃取工艺流程图

2 实验部分

1) 按照文献(5)给出的单循环溶剂萃取流程的最佳工艺参数,在恒温槽中进行多级逆流试管串级萃取实验,温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$,两相在强烈搅拌下混合 5 min,离心分相 1 min。

2) 分析方法:硝酸浓度测定:用 8% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (pH 6.5) 络合钍、铀,然后用标准 NaOH 溶液滴定⁽⁶⁾。钍浓度测定:钍浓度 $> 100 \text{ mmol/L}$ 时,加入一氯乙酸 (pH 2.5) 缓冲溶液,用二甲酚橙作指示剂和已知浓度的 EDTA 溶液滴定⁽⁷⁾。钍浓度 $< 1 \text{ mmol/L}$ 时,由偶氮胂 III 作指示剂,用 1 cm 液杯,在波长 $\lambda = 662 \text{ nm}$ 处,测吸光度 $E^{(8)}$ 。铀浓度测定:铀浓度 $> 1 \text{ mmol/L}$ 时,由偶氮胂 III 作指示剂,用 1 cm 液杯,在波长 $\lambda = 670 \text{ nm}$ 处测吸光度 $E^{(9)}$ 。铀浓度 $< 1 \text{ mmol/L}$ 时,用 LMA-1 型激光微量物分析仪,在石英液杯中加入 0.5 mL, J-22 改进型抗干扰荧光试剂和 10~50 μL 待测含铀溶液在 pH ~ 7 时测定荧光强度⁽¹⁰⁾。用测定 ^{137}Cs 、 ^{90}Zr 、 ^{91}Nb γ 放射性的办法得到钍、铀产品对上述核素的去污,用原子吸收法测定 Sr, Ru 稳定同位素的萃取行为。

3 实验结果和讨论

所得结果见图 2~4 和表 4~6。

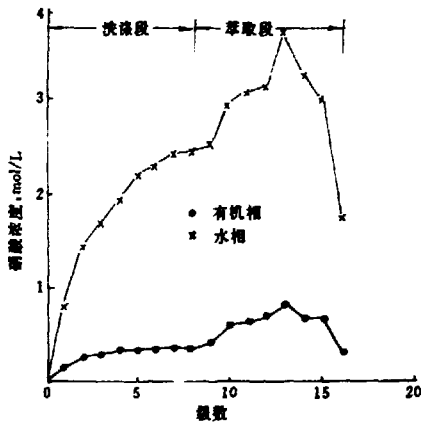


图 2 钍铀共萃段酸的各级浓度分布

1) 从图 2 可见,所得到的硝酸在各级水相中的浓度分布,与文献(11)给出的曲线相比较很接近。最高酸度 3.75 mol/L 在 13 级附近,这是由于在第 13 级加入浓度为 13 mol/L 的盐析酸所引起的。它既保证了钍、铀的高的萃取率(见图 3, 4 钍、铀在各级的浓度分布),又因酸加入级附近各级钍浓度低,避免了三相生成。

2) 洗涤段酸度大体在 1.5~2.5 mol/L 之间。这时有机相钍浓度大约为 0.1 mol/L,钍

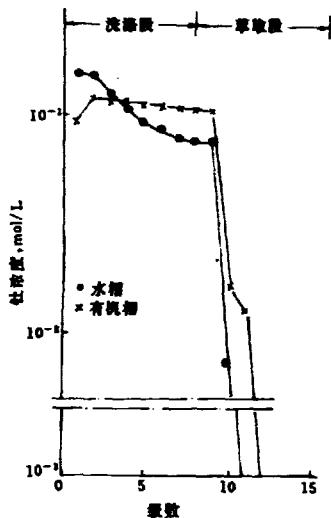


图3 钍的各级浓度分布

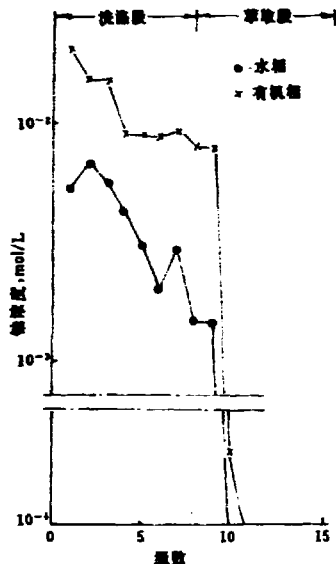


图4 铀的各级浓度分布

在各级的分配比为1~1.3,它随酸度变化很小。由文献(11)可知酸性进料和缺酸进料的硝酸各级浓度分布相近,产品去污也无甚差别。在处理高燃耗元件时,选择酸性进料既能避免形成沉淀,也能满足产品的去污要求。

3)从图3可以看出,钍在有机相中最高浓度为0.12 mol/L,它小于出现三相时钍的极限浓度0.16 mol/L⁽¹²⁾,在进行逆流萃取过程中没有形成三相,这说明所选择的萃取剂与料液的流比 IAX/IAF=9/1 是合适的。

4)为了分别得到钍和铀,要对萃取钍、铀后的有机相进行分离反萃取。因没有价态变化可用,完全依靠调节反萃取酸度和相比来达到分离要求。钍在低酸下会与TBP 辐解产物DBP 生成Th-DBP 乳化物影响萃取操作,故选用可避免形成乳化的0.3 mol/L HNO₃ 先反萃钍,然后用0.01 mol/L HNO₃ 反萃铀。

5)表5的数据表明,硝酸、钍、铀在各级的分配比实验数值与计算值相比最大相对误差多数小于20%,平均相对误差不到10%。文献(5)所给出的钍、铀燃料后处理萃取过程的数学模型和串级计算程序是比较接近实际的。

6)由表6的数据可以得出,经过单循环溶剂萃取,钍、铀的收率可以分别达到99.8%和99.62%。对Cs, Sr, Zr-Nb 和 Ru 的去污分别为 $>3 \times 10^3$, $>10^2$, 5×10^3 和 0.8×10^3 , 达到了表1所要求的去污水平。

4 结论

从以上实验结果可看出,在处理高燃耗(100 GWd/t)钍、铀同时进入反应堆活性区、²³⁵U 含量高达几百 ppm 的条件下,采用单循环溶剂萃取流程是可行的。钍、铀收率达到 99.6%以上,铀产品对 Cs、Sr、Zr、Nb、Ru 的去污满足远距离操作条件下再制造核燃料元件的要求,该流程所需成本比高去污多循环流程节约 20%,适合像我国这样的发展中国家采用。

表 4 1A 钍、铀共萃段酸、钍、铀的各级分布 mol/L

级数	硝 酸		钍		铀	
	有机相	水相	有机相	水相	有机相	水相
1	0.142	6.79	9.4×10^{-2}	1.57×10^{-1}	1.21×10^{-2}	1.53×10^{-3}
2	0.246	1.43	1.2×10^{-1}	1.55×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.68×10^{-3}
3	0.308	1.71	1.19×10^{-1}	1.24×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.56×10^{-3}
4	0.332	1.93	1.16×10^{-1}	1.1×10^{-1}	9.1×10^{-3}	1.43×10^{-3}
5	0.351	2.23	1.11×10^{-1}	9.3×10^{-2}	8.9×10^{-3}	1.31×10^{-3}
6	0.363	2.29	1.09×10^{-1}	8.7×10^{-2}	8.8×10^{-3}	1.20×10^{-3}
7	0.381	2.44	1.05×10^{-1}	8.1×10^{-2}	9.2×10^{-3}	1.30×10^{-3}
8	0.373	2.44	1.05×10^{-1}	7.5×10^{-2}	8.0×10^{-3}	1.10×10^{-3}
9	0.419	2.53	1.05×10^{-1}	7.6×10^{-2}	8.0×10^{-3}	1.10×10^{-3}
10	0.626	2.98	1.90×10^{-2}	7.5×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.85×10^{-5}
11	0.687	3.12	1.28×10^{-3}	5.0×10^{-4}	3.6×10^{-5}	4.20×10^{-6}
12	0.705	3.15	1.67×10^{-4}	5.1×10^{-5}	3.1×10^{-5}	2.9×10^{-6}
13	0.829	3.75	7.67×10^{-5}	3.5×10^{-5}	2.1×10^{-6}	1.70×10^{-7}
14	0.707	3.25	5.4×10^{-5}	2.6×10^{-5}	1.8×10^{-6}	1.57×10^{-7}
15	0.695	3.06	4.3×10^{-5}	1.38×10^{-5}	3.0×10^{-6}	2.70×10^{-7}
16	0.371	1.78	3.38×10^{-6}	2.7×10^{-6}	2.4×10^{-6}	2.81×10^{-7}

表 5 1A 钍、铀共萃段酸、钍、铀各级分配比实验值与计算值的比较

级数	硝 酸			钍			铀			
	$D_{\text{硝}}$	$D_{\text{钍}}$	相对误差 %	$D_{\text{硝}}$	$D_{\text{钍}}$	相对误差 %	$D_{\text{硝}}$	$D_{\text{钍}}$	相对误差 %	
1	0.179	0.177	-1.1	0.60	0.60	0	7.90	6.29	-2.0	
2	0.172	0.172	0	0.77	0.83	+7.8	6.54	6.41	-2.0	
3	0.180	0.173	-3.9	0.96	1.00	+4.2	7.1	6.44	-9.3	
4	0.172	0.174	+1.2	1.05	1.12	+6.7	6.4	6.49	+1.5	
5	0.157	0.173	+10.2	1.19	1.20	+0.8	6.8	6.53	-4.0	
6	0.159	0.172	+8.2	1.25	1.26	+0.8	7.3	6.57	-10	
7	0.156	0.171	+9.6	1.30	1.29	-0.8	7.0	6.61	-6.6	
8	0.153	0.170	+11.0	1.40	1.32	-5.7	7.3	6.65	-8.9	
9	0.166	0.169	+1.8	1.38	1.34	-2.9	7.3	6.69	-8.1	
10	0.210	0.214	+1.9	2.73	2.24	-11.5	7.7	8.70	+13.0	
11	0.220	0.216	-1.8	2.56	2.51	-2.0	8.5	9.20	+8.2	
12	0.223	0.207	-7.2	2.83	2.67	-5.7	10.6	9.33	-12.0	
13	0.221	0.186	-15.8	2.19	2.82	+28.8	12.4	10.2	-17.7	
14	0.218	0.202	-7.3	2.08	2.73	+31.3	11.5	9.36	-18.6	
15	0.227	0.223	-2.6	3.11	1.18	-29.9	11.1	9.28	-16.4	
16	0.208	0.235	+12.9	1.25	0.95	-24.0	8.6	7.30	-15.1	
最大相对误差			-15.8%				+31.3%	+18.6%		
平均相对误差			+1.07%				-0.13%	+6.5%		

表 6 钍、铀产品的收率及对裂变产物的去污

项 目	收率 %		对裂变产物的去污系数				分离系数	
	Th	U	Cs	Sr	Zr-Nb	Ru	Pu/m	Pu/u
钍铀共去污	99.99	99.99	3×10^3	10^3	2.5×10^3	267	—	—
钍铀分离	99.70		—	—	3	1.5	35	406
铀反萃取		99.63	—	—	2	3.0		
总 钍产品	99.8		$>3 \times 10^3$	$>10^3$	7.5×10^3	400		
计 铀产品		99.62	$>3 \times 10^3$	$>10^3$	5×10^3	800		

参 考 文 献

- (1) Kuchler L, et al. Kerntechnik, 1971, 13(3):19
- (2) Nitz K J. ORNL-TM-4747, 1975
- (3) Furumoto H, et al. Nuclear Technology, 1982, 58:447
- (4) Short G D C, et al. Reprocessing of Uranium, Thorium Fuel for High-Temperature Gas-cooled Power Reactors. CONF-660524, 1968
- (5) 焦荣洲等. 核科学与工程, 1992, 12(2):152
- (6) 李鲁疆等. 钍、铀铀分析方法汇编, 中科院原子能研究所, 1976
- (7) Rogers D R, et al. Anal Chem, 1963 35:1261
- (8) 胡燕恩等. 原子能科学技术, 1990, 24:75
- (9) 马恒鹏等. 原子能科学技术, 1964, 6:749
- (10) 李清贞等. 用 LMA-1 型激光微量物质分析仪分析微量铀的方法研究, 核工业地质研究院, 1989
- (11) Merz E, Zimmer E. Aqueous Chemical Reprocessing of HTP Fuel JUEL-1989, 1984
- (12) 焦学洲等. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-30\%TBP-OK}$ 体系形成三相条件的研究, 清华大学核能技术设计研究院, 1990

高温气冷堆(HTR)钍、铀燃料
元件后处理萃取流程实验研究
原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

中国原子能工业公司翻译部排版
核科学技术情报研究所印刷

☆

开本 787×1092 1/16 ·印张 1/2·字数 10 千字
1992 年 8 月北京第一版·1992 年 8 月北京第一次印刷

ISBN 7-5022-0759-7
TL·482

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 7-5022-0759-7
TL • 482

P.O.Box 2103
Beijing, China

China Nuclear Information Centre