

核燃料工艺技术丛书

核燃料后处理工程 溶剂萃取设备

丛书主编 王俊峰

主 编 吴秋林 王俊峰 张天祥

副主编 任凤仪 王 健 章泽甫

中国原子能出版社

TL24
03

· 013033819

核燃料工艺技术丛书

核燃料后处理工程 溶剂萃取设备

丛书主编 王俊峰
主 编 吴秋林 王俊峰 张天祥
副主编 任凤仪 王 健 章泽甫



本书由 863 计划课题:高放废液分离技术、处理工艺及
关键设备技术研究(课题编号:2009AA050703)和中核四
○四有限公司资助出版



TL24
03

中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

核燃料后处理工程溶剂萃取设备/吴秋林,王俊峰,
张天祥主编. —北京:中国原子能出版社,2012.6
(核燃料工艺技术丛书/王俊峰主编)
ISBN 978-7-5022-5540-4

I. ①核… II. ①吴…②王…③张… III. ①核燃料
后处理-溶剂萃取-萃取设备 IV. ①TL241

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 108983 号

内 容 简 介

本书介绍了核燃料后处理工程溶剂萃取的基本知识;详细地介绍了核燃料后处理 Purex 流程中获得广泛应用的 3 种溶剂萃取设备:混合澄清槽、脉冲萃取柱以及离心萃取器;并详细描述了这 3 种萃取设备的种类、结构、性能、设计、使用方法,以及与这些设备相关的放射性液体输送、参数检测等技术。

本书可供从事核燃料后处理溶剂萃取设备科研、设计、生产和教学的人员参考。

核燃料后处理工程溶剂萃取设备

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)
责任编辑 杨树录 卫广刚
技术编辑 丁怀兰
责任印制 潘玉玲
印 刷 北京盛通印刷股份有限公司
经 销 全国新华书店
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 14.25 字 数 381 千字
版 次 2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5022-5540-4 定 价 68.00 元

网址:<http://www.aep.com.cn>
发行电话:010-68452845

E-mail:atomep123@126.com
版权所有 侵权必究

《核燃料工艺技术丛书》 编委会

编审委员会

主 编	王俊峰					
副 主 编	张天祥	姚守忠	胡晓丹	韩建平	李江颖	张燕春
常务副主编	张天祥	胡晓丹				
委 员	(按姓氏笔画为序)					
	丁戈龙	于红箭	王 健	王春生	王剑英	车明生
	卢明义	任凤仪	刘坤贤	闫心智	李天福	杨掌众
	吴 伟	吴印清	吴秋林	张 伟	张文祥	张慧忠
	陆治美	陈永红	周镇兴	栗万仁	贾瑞和	高义伦
	高天祥	陶精言	第五永清	章泽甫	梁淑珍	董俊明
	韩秉魁	惠宏伟	景风坤	程沁澄		

办公室

主 任	丁戈龙					
副 主 任	刘文彬	代云水				
成 员	(按姓氏笔画为序)					
	王 邵	王海峰	刘大伟	吴艳平	余东昌	徐玉杰
	蒋建国					

《核燃料工艺技术丛书》 编辑出版委员会 (中国原子能出版社)

主 任	侯惠群					
副 主 任	杨树录					
成 员	(按姓氏笔画为序)					
	丁怀兰	卫广刚	王 丹	王 青	王艳丽	刘 岩
	刘 朔	张关铭	张铤清	赵志军	侯茸方	韩 霞
	谭 俊					

《核燃料后处理工程溶剂萃取设备》

编 审 人 员

主 编 吴秋林 王俊峰 张天祥
副 主 编 任凤仪 王 健 章泽甫
参与编写人员 (按姓氏笔画为序)
王兴海 王建晨 王悦云 王树威 王海峰 刘学刚
吴 涛 陈 靖 段五华 崔玉琳 第五永清 景 山
审 校 人 员 (按姓氏笔画为序)
王剑英 卢明义 刘坤贤 闫心智 李文圣 吴春喜
郑卫芳 郑华铃 周镇兴 韩秉魁 蒋云清

总 序

核燃料循环产业是核工业发展的基础。核燃料循环产业的工业体系建设是核工业核心能力的重要组成部分。掌握核燃料循环工业体系各环节的专门工艺和技术是实现核燃料循环的理论向实践、科研实验向工业生产转化的关键环节。

经过五十多年的努力奋斗,特别是经过老一辈核燃料循环专家的刻苦攻关,我国相继突破了铀转化、核燃料后处理、铀钚冶金、氙生产等核燃料循环中的关键工艺环节,取得了一大批创新成果,积累了大量的宝贵经验和工艺技巧,为我国核工业的快速发展奠定了坚实的基础。

为了系统地总结我国核燃料循环领域工艺技术的自主创新成果,借鉴吸收国外同行的最新进展,在广泛吸取我国核燃料各领域专家意见的基础上,中国核工业集团公司所属中核四〇四有限公司、中国原子能科学研究院联合清华大学,历时四年,终于将《核燃料工艺技术丛书》编辑出版。

作为一名长期从事核燃料循环领域科研和生产的科技工作者,我对于核燃料循环技术在向工业化转化中突破工艺和掌握技术的复杂性和艰巨性有着深刻的体会,对于殚精竭智、献身于我国核燃料循环的众多专家学者怀有由衷的敬意和深厚的感情,对于我国核燃料循环产业的发展壮大充满无限的期望和信心。

我相信,此套丛书的出版必将促进我国核燃料循环领域工艺技术的系统化和科学化发展,推动核燃料循环产业的不断技术创新与进步,鼓舞和激励核燃料循环科研生产一线的广大干部职工,薪火相传,奋发图强,为我国核燃料循环产业的持续健康发展做出更大的贡献。

最后,感谢长期以来大力支持中国核工业集团公司核燃料循环产业的国家相关部委和地方政府的各级领导,感谢长期关心指导中国核工业集团公司核燃料循环产业发展的各领域的专家学者。

祝我国核燃料循环领域的工艺技术不断取得新的突破,我国核燃料循环产业取得更大的发展。

中国核工业集团公司总工程师

雷增光

2011年12月

序

我国核工业发展形势喜人,但核科技人才异常紧缺。《核燃料工艺技术丛书》的出版适逢其时,本套丛书既可作为核燃料领域工作者必备的工作手册,又可作为教学工作者培养核科技人才不可或缺的教材,对推动我国核科技事业发展必将发挥有益而深远的影响。《核燃料后处理工程溶剂萃取设备》就是其中的一册,值得推荐。

核燃料后处理是核燃料循环体系的中枢环节,也是核燃料循环体系中最薄弱的环节,是制约我国核能快速发展的突出因素,因此必须加快我国核燃料后处理技术的发展进程。一个先进的后处理工艺流程需要依靠优良的设备来实现,本书详细地介绍了核燃料后处理 Purex 流程中广泛应用的混合澄清槽、脉冲萃取柱、离心萃取器 3 种溶剂萃取设备;详细描述了它们的设计、结构、性能、使用方法以及与这些设备相关的放射性液体输送、参数检测和控制等技术;对液液萃取过程中可能会发生的共性问题,如界面污物等也作了阐述。

《核燃料后处理工程溶剂萃取设备》不仅介绍了当今国内外的先进技术,还融入了编写者多年来的科技成果和实践经验。因此,对核燃料领域的工作者和核燃料教育战线的师生来说都是一本极好的参考书。我衷心祝贺本书的出版发行,并向广大读者推荐。

中国科学院院士



2011年10月

前 言

随着社会经济飞速发展,能源需求日益增长。核能的利用在我国已呈欣欣向荣的态势。但是,由于历史原因,我国从事核燃料后处理的年轻科技工作者却远远满足不了核能发展的需求。本书编写的目的就是尽可能弥补多年来核科技教育环节中的缺失,向目前奋战在核科技战线的年轻朋友提供一本有关核燃料后处理溶剂萃取设备方面通俗易懂、简单实用的参考书,因为他们中的大多数在高校中并没有接触到这些当前工作中急需的知识。

本书首先介绍了有关溶剂萃取的基本知识,因为这是目前在处理乏燃料时所用工艺流程的基础;接着详细地介绍了核燃料后处理 Purex 流程中获得广泛应用的 3 种溶剂萃取设备:混合澄清槽、脉冲萃取柱以及离心萃取器;并详细描述了这 3 种萃取设备的种类、结构、性能、设计、使用方法,以及与这些设备相关的放射性液体输送、参数检测等技术,对液-液萃取过程中可能会发生的共性问题,如界面污物问题也作了介绍。

本书的编写主要取材于前人的资料和经验,也融入了编写者自己多年来的科技成果和工程实践,基本上反映了目前国际上先进的科技水平,相信这本书对我国核燃料后处理事业的发展会有所贡献。

本书由多位具有丰富理论知识和实践经验的技术人员合作编写,具体执笔的同志有吴涛、刘学刚(第 1 章),崔玉琳、第五永清、刘学刚(第 2 章),吴秋林、陈靖、王树威(第 3 章),段五华、王兴海(第 4 章),吴秋林、景山(第 5 章)。任凤仪、章泽甫对全书进行了认真的统稿。

中国科学院资深院士、著名科学家费维扬先生为本书作了序。王俊峰组织了本书的编写工作,张天祥对本书进行了技术指导,任凤仪、蒋云清、郑华铃、章泽甫、吴春喜、郑卫芳、周镇兴、刘坤贤、王健、韩秉魁、王剑英、卢明义、闫心智、李文圣等专家对全书进行了认真审阅,提出了许多宝贵的建议和修改意见。中核四〇四有限公司核信息中心的诸位同志及王海峰同志为本书的出版做了大量的工作。对此我们一并表示衷心感谢。

在本书的编写过程中,也得到了有关领导和专家的大力支持和帮助,谨向

他们表示谢意。

本书由 863 计划课题：高放废液分离技术、处理工艺及关键设备技术研究（课题编号：2009AA050703）和中核四〇四有限公司资助出版。

由于编者水平有限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2011 年 5 月

目 录

引言	(1)
第 1 章 核燃料后处理溶剂萃取	(3)
1.1 溶剂萃取在核燃料后处理中的应用与发展	(3)
1.1.1 溶剂萃取过程	(3)
1.1.2 溶剂萃取的发展与应用	(4)
1.1.3 溶剂萃取在高放废液分离上的应用与发展	(5)
1.2 溶剂萃取基本原理	(7)
1.2.1 萃取平衡	(7)
1.2.2 萃取分配系数	(8)
1.2.3 净化系数	(8)
1.2.4 萃取率、收率的计算	(9)
1.3 溶剂萃取操作方式	(10)
1.3.1 单级萃取	(10)
1.3.2 多级逆流萃取	(11)
1.3.3 分馏萃取及萃取循环	(16)
1.3.4 萃取级效率	(18)
1.4 溶剂萃取设备	(19)
1.4.1 萃取设备分类	(19)
1.4.2 Purex 流程中萃取设备的设置与要求	(20)
1.4.3 萃取设备的评价与选用	(23)
1.4.4 溶剂萃取工艺的各个系统	(25)
1.4.5 核燃料后处理厂萃取设备的应用	(25)
1.5 超临界萃取——核燃料后处理溶剂萃取今后发展方向之一	(26)
符号说明	(28)
主要参考文献	(29)
第 2 章 混合澄清槽	(30)
2.1 概述	(30)
2.2 混合澄清槽的分类	(31)
2.2.1 逆并流式混合澄清槽	(31)
2.2.2 全逆流混合澄清槽	(32)
2.2.3 扁平混合澄清槽	(34)
2.2.4 电解混合澄清槽	(36)
2.3 混合澄清槽的结构与控制参数	(37)
2.3.1 混合澄清槽的结构	(37)

2.3.2	流体力学性能	(42)
2.3.3	混合澄清槽的传质性能	(50)
2.4	混合澄清槽的设计	(54)
2.4.1	设计原则	(54)
2.4.2	确定混合澄清槽的级数	(56)
2.4.3	确定混合室尺寸	(57)
2.4.4	确定澄清室有效容积	(59)
2.4.5	确定相口尺寸	(60)
2.5	混合澄清槽的运行操作	(61)
2.5.1	充槽启动、酸平衡和冷轴过渡	(61)
2.5.2	控制混合澄清槽正常运行	(62)
2.5.3	停车	(63)
	符号说明	(63)
	主要参考文献	(66)
第3章	脉冲萃取柱	(67)
3.1	脉冲萃取柱系统	(68)
3.1.1	脉冲萃取柱的板段结构	(68)
3.1.2	脉冲萃取柱的澄清室	(73)
3.2	萃取柱的脉冲系统	(74)
3.2.1	脉冲发生器	(74)
3.2.2	脉冲发生器耗气量、脉冲管和缓冲罐尺寸的确定	(76)
3.2.3	脉冲气压源压力、振幅和频率关系	(78)
3.3	脉冲萃取柱运行参数的测量系统	(80)
3.3.1	吹气法测量原理	(81)
3.3.2	脉冲频率和振幅的远距离检测	(83)
3.3.3	界面的测量与一般控制方法	(84)
3.3.4	密度测量	(84)
3.3.5	分散相存留分数测定	(84)
3.3.6	吹气系统的影响及设计原则	(86)
3.3.7	温度测定	(89)
3.4	脉冲萃取柱的流体力学	(90)
3.4.1	分散相和连续相	(90)
3.4.2	分散相液滴的形成和凝聚	(90)
3.4.3	分散相液滴的直径	(91)
3.4.4	脉冲柱的操作特性	(92)
3.4.5	分散相存留分数	(93)
3.4.6	萃取液泛	(93)
3.4.7	吹气法直接判定脉冲萃取柱液泛特征	(93)
3.4.8	脉冲萃取柱的流体力学动态特性	(93)

3.4.9	水力学动态仿真模型	(94)
3.5	脉冲萃取柱的传质性能	(98)
3.5.1	连续逆流萃取过程的传质	(99)
3.5.2	传质单元数和传质单元高度	(99)
3.5.3	理论级数和理论级当量高度	(101)
3.5.4	传质单元高度的影响因素	(101)
3.5.5	轴向混合效应	(104)
3.6	脉冲萃取柱水力学及传质性能的实验研究	(105)
3.6.1	脉冲萃取柱的水力学实验研究	(105)
3.6.2	脉冲萃取柱传质实验研究	(113)
3.7	脉冲萃取柱的设计	(118)
3.7.1	脉冲条件	(118)
3.7.2	板段柱径的确定	(118)
3.7.3	板段高度的确定	(119)
3.7.4	澄清室	(120)
3.7.5	板段结构的确定	(120)
3.8	脉冲萃取柱的操作运行及自动控制	(121)
3.8.1	开车时充柱、启动、酸过渡、冷料过渡	(121)
3.8.2	脉冲萃取柱的正常运行操作及自动控制	(123)
3.8.3	停车时冷料过渡、顶柱、排污、倒空、清洗	(132)
	符号说明	(133)
	主要参考文献	(137)
第 4 章	离心萃取器	(138)
4.1	概述	(138)
4.1.1	离心萃取器的分类	(138)
4.1.2	用于核燃料后处理过程中的离心萃取器	(138)
4.1.3	离心萃取器的特点	(139)
4.2	主要核用离心萃取器的介绍	(139)
4.2.1	单台单级离心萃取器	(139)
4.2.2	单台多级式离心萃取器	(143)
4.3	环隙式离心萃取器的工作原理、工作过程和一些基本计算	(145)
4.3.1	工作原理	(145)
4.3.2	工作过程	(146)
4.3.3	水力学计算	(146)
4.3.4	传质计算	(153)
4.3.5	机械设计计算	(157)
4.4	离心萃取器实验研究	(161)
4.4.1	水力学实验	(161)
4.4.2	传质实验	(162)

4.4.3	各种操作条件对萃取过程的影响	(162)
4.5	核用离心萃取器的研究进展	(164)
4.5.1	核用离心萃取器结构设计	(164)
4.5.2	核用离心萃取器的应用	(172)
4.6	离心萃取器的运行操作	(180)
4.6.1	充槽启动、酸平衡和冷轴过渡	(180)
4.6.2	控制离心萃取器正常运行	(181)
4.6.3	停车	(181)
	符号说明	(181)
	主要参考文献	(185)
第5章	溶剂萃取运行共性及辅助设备	(186)
5.1	溶剂萃取过程中的界面污物	(186)
5.1.1	界面污物的生成机理	(186)
5.1.2	界面污物的危害	(187)
5.1.3	降低界面污物危害的措施	(188)
5.2	液-液萃取过程中的物料进出和计量系统	(189)
5.2.1	非放射性试剂的输送	(189)
5.2.2	放射性物料的输送	(191)
5.2.3	脉冲萃取柱柱间供料	(206)
5.3	放射性料液的取样装置	(207)
5.3.1	抓斗式取样器	(208)
5.3.2	水溶液循环取样器	(208)
5.3.3	脉冲射流取样装置	(210)
	符号说明	(212)
	主要参考文献	(213)

引言

中国经济飞速增长,按照国民经济发展战略,到 21 世纪中叶,我国将达到中等发达国家水平,届时能源消费将达到 40~45 亿吨标准煤,相当于目前能源消费的 3 倍。要实现这些目标,以及防止因大量化石能源的使用而造成环境的进一步恶化,必须积极发展其他能源,如太阳能、风能、水能、地热能、生物能、核能。前三种能源虽然是可再生能源,但从技术、经济及规模方面看,目前还都没有可能来代替化石能源,只有核能才可能继化石能源之后成为主要的能源。在国家制定的能源中长期发展纲要中,明确提出我国电力发展因地制宜,实现火电、水电和核电相结合,在能源短缺、经济发达的沿海地区,要适度加快核电发展的方针。

核能虽然是一种清洁能源,但是核燃料中的易裂变核素在核反应堆中裂变产生巨大能量时,由于核素裂变产生大量中子毒物,不可能像化石燃料一样燃烧殆尽。因此,在核反应堆中经过辐照并达到一定燃耗深度,需从核反应堆中卸出且不在该堆中继续使用的核燃料称为乏燃料。这种放射性极强的乏燃料中还有许多有价值的物质,包括新生成的易裂变核素、大量未用完的可裂变核素、辐照过程中产生的超铀元素以及核裂变产生的有用的裂变产物元素。如果弃之不用,不但浪费了大量本来不丰裕的核能资源,还要为安全处理处置这些乏燃料花费巨额的资金。正因为如此,坚持了多年“一次通过”战略的美国政府,也不得不重新进行核燃料后处理的研究和部署。由于核燃料后处理是充分利用铀资源、保障核能可持续发展的的重要途径之一,早在 1983 年,我国就已经确定了“发展核电必须相应发展后处理”的战略。

乏燃料的后处理是从军用生产堆开始的,其目的是要从经过反应堆辐照后的燃料元件中分离出制造原子弹的材料——钚。但是从组成复杂、放射性又很强的乏燃料中怎样才能分离出合格的钚呢?根据铀、钚及裂变元素的化学性质,科学家们首先使用了沉淀法。1944 年下半年,在华盛顿州区汉福特,科学家们首次大规模使用了磷酸铀沉淀流程,生产出了合格的原子弹材料——武器级钚。

但是,磷酸铀沉淀流程有很多不尽如人意的缺点:不能回收宝贵的铀,流程长且复杂,产生大量的放射性废液,以及很难远距离连续自动化操作等。因此,即使在设计磷酸铀沉淀流程的工厂之前,科学家们就已经开始研究其他的分离方法,如挥发法、吸附法和溶剂萃取法。挥发法没有取得重大的成功;吸附法虽然取得了成功,但由于规模、辐照损伤及远距离连续自动化操作等问题,也没有获得大规模推广应用;而溶剂萃取法却取得了重大进展,它所依据的原理是:高价铀、钚的硝酸盐易溶于某些与水相不相混溶的有机溶剂(主要是醚类、酯类和酮类),而绝大部分裂变产物的硝酸盐基本上不溶于这些有机溶剂。经过多年的研究和发展,溶剂萃取法最终取代沉淀法成为核燃料后处理中的唯一主流程,而其他方法只起到辅助和补充的作用。1949 年,美国提出了用 TBP 作萃取剂的 Purex(Plutonium Uranium Recovery by Extraction)流程,随后美国萨凡纳河厂于 1954 年 11 月投产,开始了溶剂萃取法进行核燃料后处理的新纪元。从此,在世界范围内开展了溶剂萃取法在核燃料后处理领域的大量研究与应用工作。

我国的 Purex 流程研究始于 20 世纪 50 年代末。1966 年,在清华大学和中国原子能科学研究院完成了 Purex 流程工艺热实验,并在清华大学和核工业第二研究设计院完成了中间工厂规模的冷试验。1968 年,建成后处理中间试验工厂,1970 年之后,我国大型的核燃料后处理厂相继投入运行。

萃取工艺相对于其他分离过程具有以下优点:

- 1) 可满足生产高纯产品和精细分离的要求,具有较高的回收率。
- 2) 易于实现生产的连续化和自动化,大大减轻了劳动强度,满足了现代工业生产的要求。与此同时,萃取过程的引入可以部分取代工艺烦琐的固-液分离和介质转换等单元操作,这将有助于提高生产效率。
- 3) 萃取过程是在溶液体系中进行的,与其他生产过程相比,其所产生的工业废物明显减少。
- 4) 萃取过程通常具有较好的经济性。

由于萃取工艺的上述特点,研究者不断改进萃取设备,在萃取过程中尝试应用其他新技术并使其与电子计算机技术紧密结合,从而进一步拓展萃取工艺的应用空间。

目前,核工业过程中采用的萃取设备主要有混合澄清槽、脉冲萃取柱和离心萃取器等。其中,混合澄清槽技术最成熟,但由于存在物料和溶剂滞留量大,难于自动排污,溶剂辐射分解严重等缺点,限制了其在高放射性环境下的应用;离心萃取器的优点是几何尺寸小,物料停留时间短,溶剂辐射分解较轻,还可避免产生临界问题,从这个意义上说适宜于处理高能耗的乏燃料,但其结构复杂,有运动部件,不便检修,虽然近几年在这些方面做了大量的改进工作,但是离心萃取器离核工业大规模应用还有一段距离;脉冲萃取柱则介于两者之间,相比较而言具有结构简单,两相流动及传质性能好,易于实施防护屏蔽,无内部运动部件,便于进行远程计算机控制等优点,适用于目前核燃料后处理的应用。但是,相对于混合澄清槽及离心萃取器,脉冲萃取柱有两个很大的缺点:设备高度要求很高的厂房及停车时两相平衡被破坏。因此,在目前各国核燃料后处理厂的不同工序中,这 3 种萃取设备都得到了合理的应用。

溶剂萃取法为什么能够成为当今核燃料后处理中的主要工艺方法,它的原理如何,它的优点在哪里,又有哪些需要改进的地方,它需要什么样的设备与之配套,在核燃料后处理中如何实现,这些都会在本书中叙述。

第 1 章 核燃料后处理溶剂萃取

1.1 溶剂萃取在核燃料后处理中的应用与发展

1.1.1 溶剂萃取过程

任何一种物质在两种互不混溶或部分混溶的液相中,都有或大或小的溶解度。当溶有某种物质的溶液(一般约定为水溶液)与另一种与其互不混溶或部分混溶的溶剂(一般约定为有机溶剂)混合分散时,物质就会部分地从水相转移到有机相中,这个过程就叫溶剂萃取过程。当水溶液中含有两种或两种以上物质时,如果这些物质在有机溶剂中具有不同的溶解度,在水相中加入适当的溶剂并进行两相混合分散,这时,不同的物质就会有不同的质量进入有机相,这样使混合物中的组分得到某种程度的分离,这个过程称为溶剂萃取分离。萃取分离的操作过程如图 1-1 所示。

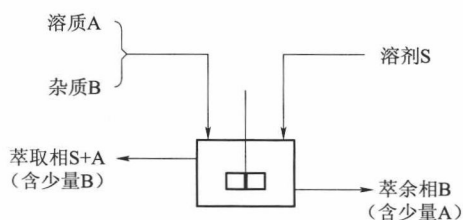


图 1-1 溶剂萃取分离操作过程示意图

假设某水溶液内含 A、B 两种组分, A 组分在某溶剂 S 中的溶解度大于 B 组分,为将其分离而加入溶剂 S。该溶剂 S 与原水溶液互不相溶或者只是部分互溶,于是混合体系构成两个液相。为加快溶质从水溶液向溶剂的传递,通过搅拌使两相充分分散混合,这时产生相际传质。当停止搅拌后,两液相因密度差沉降分层。溶剂 S 中出现了 A 和少量 B,称为萃取相;而水溶液中溶入了少量溶剂 S,残留了少量 A 及大部分 B,称为萃余相。过程的结果实现了 A 和 B 的部分分离。

在上述萃取分离过程中有哪些现象、过程、物质及其性质值得关注呢?

首先是物质在溶剂中的溶解度问题,因为不同物质的不同溶解度是萃取分离的基础。某种物质在有机相中的溶解,可以是物理溶解(如碘溶于苯),也可以与有机相中某种物质生成一种化合物后溶于有机相(如硝酸铀酰与 TBP 生成络合物)。通常把有机相中能同被萃取物质作用生成可溶于有机相的化合物的那种组分叫做萃取剂(如 TBP)。为此,选择合适的萃取剂是实现萃取分离过程的第一步。什么是合适的萃取剂呢?第一,它的萃取性能,为了达到分离的目的,比如为了把目标元素 A 和杂质 B 分离开,所选的萃取剂就必须容易萃取 A 而不容易萃取 B(或者容易萃取 B 而不容易萃取 A),另外萃取平衡性能与水相组分有关,有时可以通过改变水相组分的办法来提高萃取分离能力。第二,它的物理性质要适合萃取过程的要求,萃取过程中两相要充分分散混合,传质完成后要分相。所以,两相必须有互混度;两相必须有一定的密度差;两相的黏度及界面张力必须在一定的范围内变化,以便能够实现分散混合和分相。在很多情况下,为改善萃取剂的某些物理性能需要加入另一种有机液体,这种有机液体叫稀释剂(如煤油、正十二烷等)。稀释剂在萃取过程中不参加化学反应,是能与萃取剂完全互溶的惰性液体。第三,无论萃取剂还是稀释剂在所处的环境中都应

该有足够的稳定性:化学稳定性、热稳定性及辐照稳定性等。第四,萃取剂和稀释剂的毒性及易燃易爆的特性,这是有关安全的大问题,必须密切关注。

其次是萃取过程必须要分散混合然后分相,如何实现这个过程呢?萃取过程的本质是两相间的传质过程,物质由一相中本体向界面扩散、界面反应后进入另一相、由界面向液滴内扩散等几个阶段组成。传质进行的快慢取决于:化学反应速度、传质推动力以及两相接触面积。其中,化学反应速度是由萃取体系所含反应物种决定的,传质推动力为当前物质浓度与平衡浓度之差,两相接触面积由分散混合状况决定。在具体的实施过程中,影响反应速度的因素还包括体系温度,可以用改变温度的方法来改进萃取分离的效率。萃取过程的实施方法会极大地影响传质推动力,单级萃取、多级错流萃取、多级逆流萃取和连续逆流萃取具有很不相同的传质推动力。两相接触面积取决于混合体系中分散相液滴大小和分布,以及分散相所占的体积份额(分散相存留分数),虽然液滴越小,接触面积越大,会有利于传质进行。但并不是越小越好,因为当液滴小到一定程度时,液滴内部就缺乏转动,几乎成了刚性球,液滴内传质效率大大下降;同时,液滴太小会影响分相的速度,从而影响到整个萃取过程的顺利完成。

萃取过程的两个问题,一个是萃取工艺,另一个是萃取设备。只有解决好了这两个问题,萃取分离过程才能顺利进行。

1.1.2 溶剂萃取的发展与应用

核燃料在反应堆内辐照之后的处理称核燃料后处理,简称后处理。在第二次世界大战期间,虽然第一颗钚弹的核材料是由磷酸铀沉淀法流程生产出来的,但核能工业的迅速发展,对于核燃料需求量空前增大,沉淀法由于其固有的缺陷而不能满足需要。溶剂萃取法所具有的生产率高、回收率高、生产成本低、操作简便、易于远距离连续作业等一系列优点引起了人们的高度重视,同时,在铀、钚分离和提纯方面比离子交换法和沉淀法优越得多。核工业的发展极大地推动了溶剂萃取技术的发展,近年来,溶剂萃取技术已广泛应用于稀有及放射性元素的提纯、分离方面,并已成为核工业领域中物质分离最有效的方法。

用于核燃料后处理的溶剂萃取方法主要有:雷道克斯法(Redox)、布特克斯法(Butex)、普雷克斯法(Purex)和胺类萃取等。

雷道克斯法采用甲基异丁基酮(MIBK)为萃取剂, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为盐析剂来提取铀、钚。氨基磺酸亚铁 $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ 和重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)被用来调节钚的价态。该方法的优点是萃取剂的价格较低,而且由于不用稀释剂,生产能力很大。但是由于萃取剂 MIBK 在水中溶解度大,铀、钚损失也就较大。此外, MIBK 有毒,闪点低,而且化学稳定性和辐射稳定性较差,这些都是它的缺点。

布特克斯法是以 β, β' -二丁氧基二己基醚(二丁基卡必醇, DBC)为萃取剂,以 HNO_3 和 NH_4NO_3 作为盐析剂。如同雷道克斯法,也以氨基磺酸亚铁和重铬酸盐调节钚的价态。为了更好地除去钚,第二循环用 20% TBP-煤油做萃取剂。尽管 DBC 有较好的萃取性能,但是萃取剂成本高,加之需要采用两套溶剂系统,致使流程和操作都复杂化,因此在应用上受到很大限制。

普雷克斯法采用磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂,利用它选择性地萃取铀、钚的特性而达到去污纯化的目的,同时利用它对不同价态钚离子萃取性能的显著差异而实现铀、钚分离。以