

核化—1034

欧洲化学公司用三月 桂胺最終純化鈾的流程

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会
文 献 編 輯 室 編 輯

書号：核化-1034

定价： 0.10 元
张家口日报印刷厂印刷
1965年12月出版

內 容 簡 介

本文簡要地描述了进入鈾純化車間的溶液的主要特点以及最終产品的規格。

欧洲化学公司目前所发展的化学方法是用三月桂胺 (TLA) 萃取鈾，然后用草酸直接沉淀 TLA 相中所含的鈾。本文簡單地評述了实现这种流程的研究工作。

还依次研究了 TLA 溶液的三种不同組成。

目前正在进行的實驗室試驗表明，选用的这种方法能达到最終純化鈾所要求的去污条件和产額。

本文譯自1963年4月于布魯塞尔召开的关于輻照燃料的水处理化学會議論文集中的一篇法文报告“LE SCHEMA EUROCHEMIC POUR LA PURIFICATION FINALE DU PLUTONIUM PAR LA TRILAURYLAMINE”，作者 G. ROLANDI, J. VAN GEEL, A. GEOFFROY, E. DÉTILLEUX, 由赵国方譯，沈志昌校。

目 录

一、引言.....	(1)
二、研究的进展.....	(2)
(一) 概述.....	(2)
(二) 萃取—洗涤.....	(3)
1. 铀和钍的性能	
2. 若干裂变产物的性能	
3. 铀和钍的性能〔7〕	
(三) 反萃取.....	(10)
(四) 直接沉淀.....	(12)
1. 铀损失	
2. 沉淀物的性质	
3. 去污因数	
三、流程图.....	(19)
参考文献.....	(22)

引 言

在第一个TBP循环中从铀中分离出来的钷以钷(III)的硝酸溶液形式(1BP)被最終純化。

該溶液中钷的浓度将因工厂所处理的燃料类型的不同而有极大的不同^[1]。表 1 中以具体的例子說明了欧洲化学公司研究处理的若干类型燃料在 1BP 柱中钷的浓度。

表 1 若干类型燃料在 1BP 柱中的钷含量

	兆瓦天/吨	Pu 克/升
EL 1	10	0.025
BR 1	300	0.35
FR 2	800	1.7
BR 3	6,000	3.6
SELN 1	15,000	6.75

钷所伴有的主要杂质是锆-铌，钍，铀和某些腐蚀产物。

純化过的钷所采取的化学形式是焙烧草酸钷(IV)得到的氧化物。

对成品所規定的規格如下：

U: 200 PPm

Fe: 500 PPm

γ 来自裂变产物: 15 微居里/克钷。

由此可以得出結論，对于高辐照的燃料总去污因数必須达到 3,000 左右)。

在最終純化時最大允許損失為回收鈾的0.8%。

目前，歐洲化學公司研究部考慮到上述情況發展了一種純化方法，它包括：

——用芳香族稀釋劑（Solveso 100）稀釋的 TLA 溶液萃取鈾，然後用

——硝酸洗滌有機相并用草酸直接沉淀有機相中的鈾。

本文分如下兩部分扼要地評述一下所研究的化學流程的發展，以及更加詳細地分析後來採用的，但目前尚沒有完全闡明的流程的操作條件。

研究的進展

概 述

近幾年來大量地研究了脂肪族長鏈叔胺，特別是研究用它作為鈾和其他鈾系元素的萃取劑。

緊接着使鈾與鈾及大量裂變產物分離的 TBP 循環（共去污循環和鈾-鈾分離）之後，有可能用叔胺對鈾作最終純化。歐洲化學公司研究部對這種可能性很感興趣。

用三月桂胺作萃取劑，在歐洲市場上經常有這種東西出售。事實上，Rhône-Poulenc 公司從該試驗一開始就能供應叔胺含量超過 99% 的高質量的 TLA。

歐洲化學公司的主要任務是研究能適用於工廠的循環流程。最初這個流程包括連續的三個階段：

——用有機相萃取鈾，隨後洗滌有機相；

——把鈾反萃到水相；

——把鈾沉淀成化合物的形式，以便於轉變成氧化物（ PuO_2 ）。

很快就出现了把后面两个过程合并为一个过程的可能性；此后，就致力于发展以有机相沉淀钪的方法。这就是所谓直接沉淀法。

下面就简单地分析一下导致选择化学流程的各个阶段。

目前仍在进行此项研究，特别是正通过中间工厂对所提出的流程进行着考察。

萃取-洗涤

成功地进行了以 TLA-Shellsol T（脂肪族稀释剂）和 TLA-Solvesso 100（芳香族稀释剂）体系作萃取剂的研究工作。

（1）平衡参数

a) TLA-Shellsol T 体系

因为考虑用100%烷烃 Shellsol T（SST）稀释剂作为 TBP 循环的稀释剂，所以一开始就对它进行了研究。

钪和铀的性能

在与 2 M HNO_3 水相处于平衡的 10% TLA 和 90% SST（体积比）的体系中，甚至钪浓度约为 2.9—3 克/升（25°C）时，有机相仍然是均匀的；钪浓度超过这个数值时出现第二个有机相。

添加长链脂肪醇可以推迟第二有机相的出现。为此首先研究了 10% TLA-5% 辛醇-85% SST（体积比）体系。

在这个体系中并在同样的平衡条件下，钪含量可以达到 6 克/升，而无第二有机相出现的危险。

表 2 列出了铀和钪的某些分配系数[2, 3, 4]

表2 鈾(VI)和鈾(IV)的分配系数和鈾-鈾的分离系数

有机相: 10%TLA-5%辛醇-85%SST

原始水相: Pu(IV) 4克/升

U(VI) 0.25克/升

体 积 比: 1 : 1

平衡时水相中的硝酸浓度 M	$E^{O/A}Pu$	$E^{O/A}U$	$\alpha = \frac{E^{O/A}Pu}{E^{O/A}U}$
0.5	—	0.01	—
1	9	0.033	290
2	50	0.1	500
3	67	0.18	370
4	77	0.22	250

若干裂变产物的性能

锆-铈和钍是Pu的最终纯化阶段的主要裂变产物, 曾用示踪溶液(Zr^{95} , Ru^{106})研究了它们的性能[3]。

这个试验表明: 对于酸度为1至4M的水相来说, 锆的 $E^{O/A}$ 约为 1×10^{-3} , 而钍的 $E^{O/A}$, 在新鲜溶液中为0.4至0.01, 而对于放置24小时的溶液来说, 钍的 $E^{O/A}$ 在同样的酸度范围内仍然保持在0.03。

b) TLA-Solvensso 100体系

由于芳香族稀释剂可以不用添加剂, 并且可使进入TLA相的钍浓度比采用脂肪族稀释剂所允许达到的钍浓度为高, 所以后来研究了它的应用。

选用了20%TLA-80%Solvensso 100 (SVO) 体系; 它可以允许在25°C下与2M HNO_3 的水相处于平衡的有机相中

的鈾浓度达到約 20 克/升，而沒有形成第二有机相的危险〔6〕。

鈾和鈾的性能〔7〕

表 3 列出了在實驗室中測得的某些分配系数。

表 3 分配系数和鈾(VI) - 鈾(IV) 的分离系数

有机相: 20%TLA - 80%SVO

原始水相: Pu(IV) a. 1克/升

b. 15克/升

U(VI) 0.5克/升

体 积 比: 1 : 1

平衡时水相中 的硝酸(M)	$E^{O/A}Pu$		$E^{O/A}U$	$\alpha = (E^{O/A}Pu) / (E^{O/A}U)$	
	a	b		a	b
0.5	100	10	0.3	333	33
1	177	16	0.5	350	32
2	310	80	0.85	365	35
3	413	27	1.5	275	18
5	435	35	2.5	174	14

(2) 在混合澄清槽中进行的試驗

用 TLA-SST〔6〕和 TLA-SVO〔7〕两个体系檢驗循环相图，用在實驗室中測得的平衡数据进行計算。实验是在 C.E.N 型混合澄清槽中进行的。

处理的鈾溶液来自鈾-鈾分离的 TBP 循环。因此，首先对它們的組成作了預处理，处理的方法与将在工厂中处理的 1 BP 溶液組成的处理方法相同。

图 1 为所研究的化学流程。

根据铈的去污和裂变产物的去污（酸度对它的影响很小）来选择萃取段和洗涤段中水相的酸度（分别为 2 M 和 0.5 M）。

在以 TLA-SST 体系试验时，使用了 10% TLA-90% SST 溶液。

为了避免在以过氧化氢沉淀法研究铈的反萃取过程中遭到任何破坏性的危险，所以取消了辛醇。

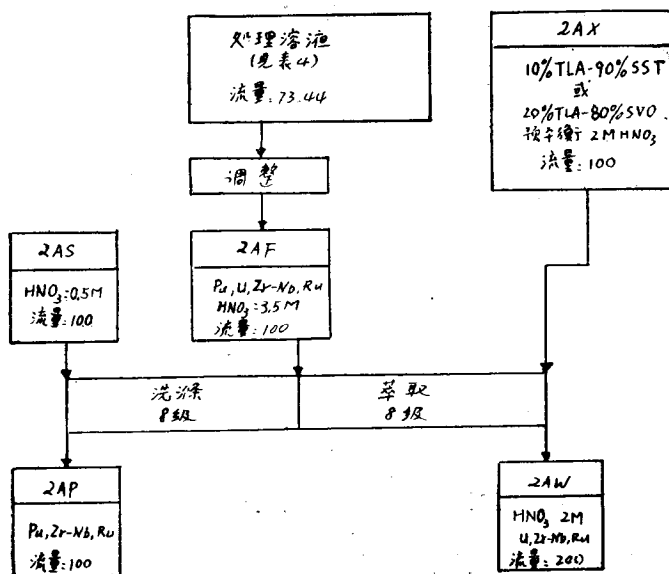


图 1 萃取：循环流程

在下面表 4 中列出了各种试验用的铈溶液的组成：

表 4 所处理的钇溶液的组成(1BP)

	試 驗 TLA-SST	試 驗 TLA-SVO
Pu 克/升	0.56	0.61
U 克/升	2.2	0.2
SO ₄ M	0.07	—
HNO ₃ M	1	1
Zr-Nb 毫居里/升	18	13
Ru 毫居里/升	0.1	0.1
总 γ 毫居里/升	18	13

图 2 和图 3 给出了沿着萃取洗滌槽的钇、铀、锆和钒的浓度断面图。

应当指出,对于这两种研究体系来说,洗滌段对铀的去污非常有效,而对锆-铌和钒的去污实际上没有影响,锆-铌和钒的去污主要是在萃取段中完成的。

得到的平均去污因数列于表 5

表 5 平均去污因数

	TLA-SST体系	TLA-SVO体系
Zr-Nb	650	1,900
Ru	30	20
总 γ	600	1×10^3
U	$3-4 \times 10^3$	1.5×10^3

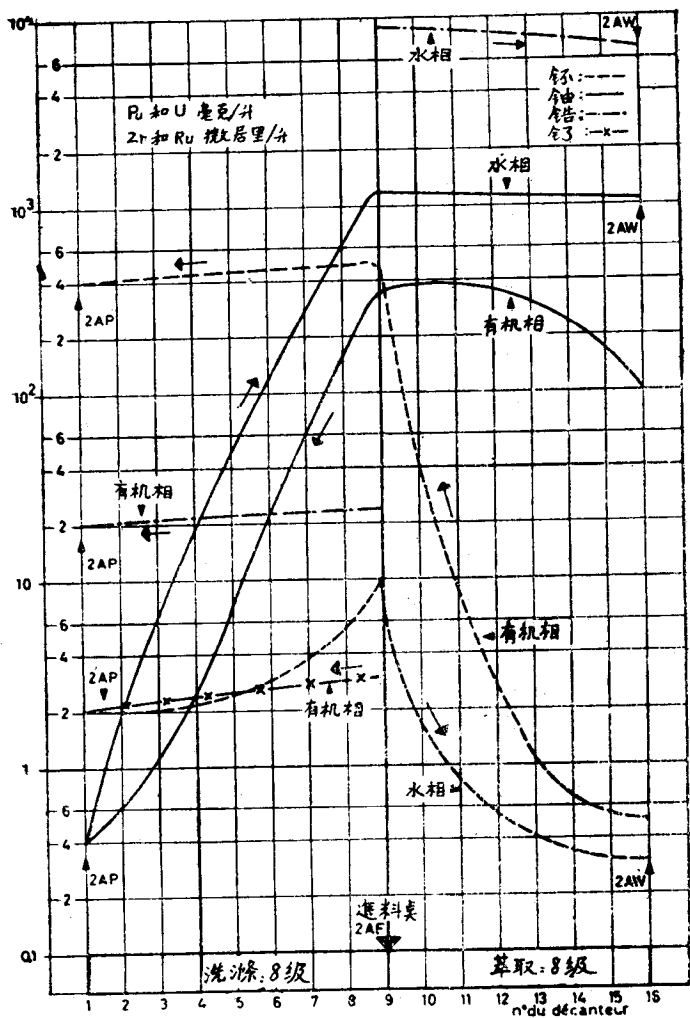


图2 10%TLA-90%SST (体积比) 体系:
在萃取洗涤槽中分配断面图

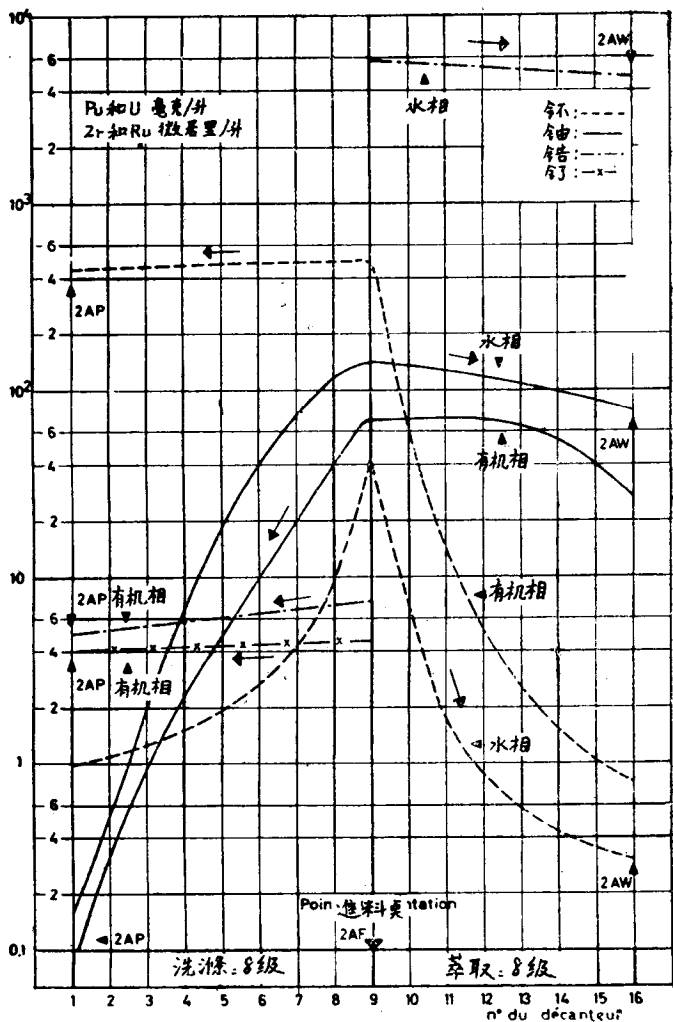


图3 20%TLA-80%SVO (体积比) 体系:
在萃取洗涤槽中的分配断面图

这些結果表明，与 TLA-SST 体系比較，TLA-SVO 体系可以保証鉛-鋇和 γ 放射体的良好去污，而鈾的去污要稍为低些。但是，在这个阶段 γ 放射体主要是鉛-鋇和对鈾-鈾，所以 γ 总去污因数主要与处理段中的鉛/鈾比有关，由于同位素 Zr^{95} 和 Ru^{106} 的半衰期的差別极大，因此这个比例将随時間而变化。

反 萃 取

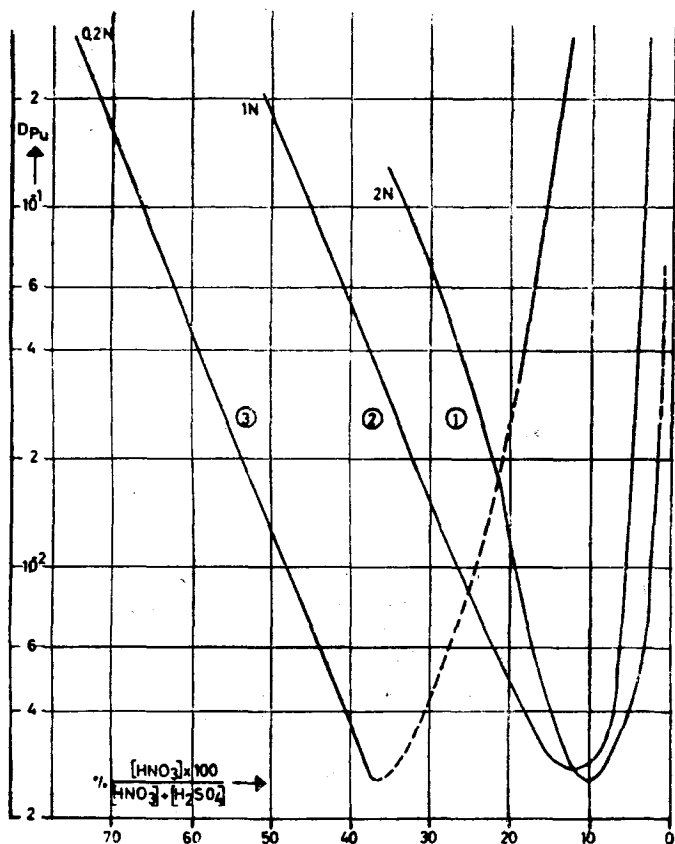
采用 TLA 体系时不能用低浓度的硝酸溶液进行反萃取。事实上，极高的分配系数值和与铀(IV)离子化学稳定性相当的酸度相应。

因此，可以采用还原剂(鉄)或是采用能形成不能萃入有机相的化合物的絡合剂(H_2SO_4 ，醋酸等等)。

硫酸是被研究的最初的反萃取剂[8, 9]。

图 4 列出了采用不同硫酸浓度的反萃取溶液时， $E^{0/A}Pu(IV)$ 与平衡水相的硝酸和硫酸浓度的变化关系曲綫。

应当指出，对于所研究的每一种 H_2SO_4 浓度来说，都存在一种平衡水相的組成，在該組成下 $E^{0/A}Pu(IV)$ 最小，約为 3×10^{-3} 。



曲线①: H_2SO_4 为 2N, 硝酸由 0 至 1.1N (35%)

曲线②: H_2SO_4 为 1N, HNO_3 由 0 至 1.1N (52%)

曲线③: H_2SO_4 为 0.2N, HNO_3 由 0 至 0.67 (67%)

图 4 D_{pu} 与平衡水相中 $\frac{[\text{HNO}_3] \times 100}{[\text{HNO}_3] + [\text{H}_2\text{SO}_4]}$ 的关系
(H_2SO_4 : 0.2, 1 和 2 N)

根据这些曲线可以馬上看出，只有在整个反萃取过程中严格地控制水相中酸的組成才能实现有效的反萃取。

由于这个要求导致了对其他反萃取剂的研究。在这个研究过程中出现了从有机相直接把钷沉淀成能用简单的焙烧方法焙烧成成品（即氧化钷）的想法。

直接沉淀

这种方法之所以令人注意是由于它能使反萃取和始終紧跟在它后面的沉淀合并成一次操作。

当然，沉淀要在三个相：有机相、水相和固相存在下实现。

依次地研究了两种沉淀剂：过氧化氢和后来采用的草酸。

（1）用过氧化氢进行沉淀

开始我們研究了过氧化氢，这是因为在沉淀时得到的过氧化钷可以在低温（ $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ）下轉变成 PuO_2 。进行了在有机相中沉淀条件的研究^[6]。研究很快表明，虽然这个方法的去污能力相当好，但是，由于钷损失量高和沉淀物的一般性質有所变化，所以这种方法不能适用于工业規模。

試驗的若干結果列于表6。

表 6

試驗 序 号	1	5	13	15	18	23
原始有机相 Pu毫克/升	280	320	470	420	420	450
沉淀溶液						
H ₂ O ₂ M	9.5	6.3	9.5	6.3	6.3	6.3
HNO ₃ M	0	1	3	1	1	1
攪拌時間 (分)	15	180	180	60	60	60
相比 ($\frac{\text{有机相}}{\text{水 相}}$)	20	10	10	10	10	10
洗滌次數						
用 1 M HNO ₃	—	—	—	1	1	3
用 3 % H ₂ O ₂	2	—	—	—	—	—
鈾損失 (%)	6.7	12.7	—	8.7	3.5	16.7
Zr-Nb 的去污因數	4	4	—	3.5	5	11
沉淀物的性質	胶状	結晶 *	无沉淀	結晶 *	結晶 *	結晶 *

* 結晶粘在壁上

(2) 用草酸沉淀

草酸是一种优良的直接沉淀剂，它能保证铀损失不超过允许量，容易生成结晶沉淀，并且对裂变产物的去污效果也极好。

对沉淀的最佳条件曾经进行了系统的研究^[6]。

铀损失

铀在有机相和在水相中的损失与沉淀后水相中的硝酸浓度和草酸浓度有着密切的关系。

图 5 和图 6 分别示出了铀在有机相和水相中的溶解度。