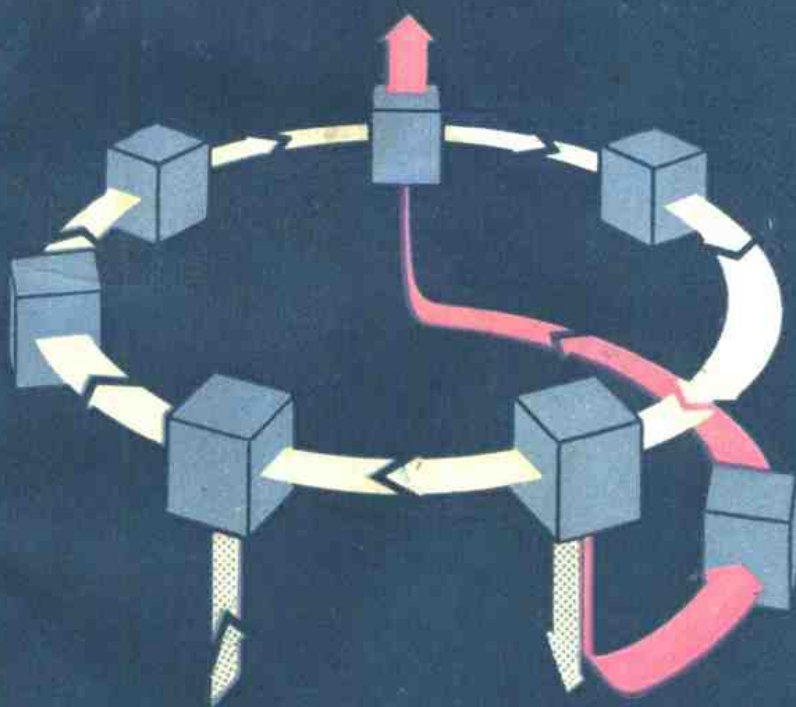


# 核燃料 后处理研究进展

邵德荣 李光鸿 王仍陶 刘秋生 译 (译文集)



原子能出版社

## 内 容 简 介

本书共选译1981~1984年间核燃料后处理研究和发展的论文19篇。主要内容包括：核燃料循环化学、电化学还原、除碘及除油、溶剂降解及无盐洗涤、过程模拟及优化、萃取设备和核安全等专题。内容新颖丰富，有一定的系统性。基本上反映了这一期间后处理技术研究的状况。

本书对于从事核燃料循环、环境保护和放射化工等方面的科学研究和工程技术人员，以及高等院校有关专业师生均有一定的参考价值。

### 核燃料后处理研究进展

(译 文 集)

邵德荣 李光鸿 王仍陶 刘秋生 译

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京昌平兴华印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32·印张7.25·字数162千字

1989年8月北京第一版·1989年8月北京第一次印刷

印数 1—800

ISBN7-5022-0202-1

TL·75 定价：7.20元

## 译 序

随着世界经济发展对能源需求的增长和核能计划的实施，以及人们对环境保护和核资源利用的综合考虑，作为核燃料循环的一个重要环节的乏燃料后处理正受到一些主要核国家的广泛关注。特别是西欧一些国家和日本，一直坚持执行后处理和铀钚再循环的路线。它们对核燃料化学、萃取工艺和设备继续开展了深入的研究，以期建立先进的核燃料循环体系和适应性更强的后处理设施。

直至目前，Purex过程仍然是实际应用和考虑应用的后处理流程。基于30多年的运行经验，人们普遍认为，以Purex流程为基础的核燃料后处理是一门成熟的技术。从总体上讲，它不仅适用于生产堆燃料后处理，还适用于动力堆燃料后处理，甚至适用于未来的燃耗更深、可裂变物质含量更高、放射性更强的快堆及其它堆型的燃料后处理，只是过程的某些环节需要改进。目前，这方面研究和发展工作的目标在于：提高后处理厂的运行效率，保证临界安全，采用更完善的模拟、检测和控制技术，降低后处理成本，减少工作人员的辐射剂量和放射性废物的排放，使过程更安全、更有适应性、更经济。

本书选择了1981~1984年间有关Purex流程改进和进一

步研究的文章19篇。主要包括：核燃料循环化学、电化学还原、除碘及除油、溶剂降解及无盐洗涤、过程模拟和优化、萃取设备和核安全等。基本上反映了这一期间后处理有关研究课题的发展动向。

本书由原核工业部第二研究设计院和清华大学核能技术研究所组织译出，并受到原核工业部二局和国营404厂的热情支持，在此致以衷心的感谢。

限于水平，错误和不妥之处在所难免，诚恳地欢迎读者批评指正。

译 者

1987年8月于北京

# 目 录

## 译序

- 铀钚分离过程中的价态调节.....( 1 )  
在TBP(正十二烷)-HNO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)体系中铀和钚的  
氧化还原反应.....( 16 )  
U(V)、U(IV)、Pu(III)、Pu(IV)和HNO<sub>3</sub>  
在TBP(正十二烷)-HNO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)间的平衡  
分配.....( 22 )  
Purex流程中钼的萃取行为.....( 28 )  
核燃料后处理过程中镅系和锔系元素的化学行为.....( 42 )  
Purex过程铀-钚分离方法的比较.....( 59 )  
后处理厂铀-钚分离的电脉冲柱.....( 70 )  
用电还原脉冲柱反萃钚.....( 79 )  
从模拟燃料溶液中脱附碘的流程的研究.....( 86 )  
采用吸附树脂净化废水和产品物流的前景.....(109)  
Purex过程中溶剂的化学分解及辐射降解.....(118)  
N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH/CO<sub>2</sub>洗涤溶剂的研究.....(136)  
Purex过程的计算机模拟.....(146)  
铀二循环的最优化.....(164)  
脉冲萃取柱的存留分数、液滴大小和轴向混合.....(174)  
Purex过程300mm直径脉冲萃取柱轴向混合的  
研究.....(186)  
离心萃取器在后处理厂应用的可能性.....(192)  
后处理厂的分析过程控制.....(201)  
未来大型后处理厂国际核保障的某些概况.....(215)

# 铀钚分离过程中的价态调节

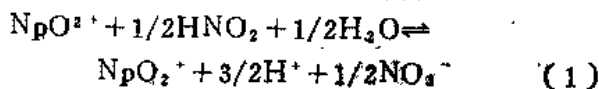
Walter D. Bond

(美国橡树岭国家实验室化学工艺部)

铀、钚、钚的分离是基于五价钚和三价钚的不可萃取性。存在于原始料液中的亚硝酸使得可用来改变钚、钚价态的氧化还原化学变得复杂化。这些亚硝酸是在燃料溶解过程中和由于辐射分解形成的。在一个萃取循环中，不可能使铀、钚、钚达到基本上完全分离；一般需要几个萃取循环。在较现代化的一些工厂中，价态调节倾向于采用不增加含盐废液量的氧化还原剂。所用的方法一定要能很快地完成价态调节。Newton<sup>[1]</sup>对锕系元素氧化还原反应动力学进行了广泛的文献评述。

## 1. 钚

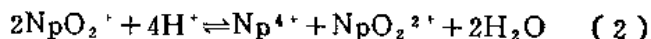
希望将钚赶到强放射性废液中，最好在第一个循环中就做到。但是，一个循环能将钚赶到什么程度是不清楚的。而且，由于HNO<sub>2</sub>的可萃取性，在整个萃取级联中精确地控制式(1)所描述的平衡状态也是不可能的。



高酸度和低亚硝酸浓度有利于硝酸根离子氧化NpO<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>[2]</sup>。当亚硝酸浓度在10<sup>-5</sup>~10<sup>-8</sup> mol/l范围时，NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>的氧化进行较快。在这些低浓度亚硝酸条件下，它对氧化反应起一种催化作用。甚至在高酸度下，高浓度的亚硝酸(10<sup>-3</sup> mol/l)

将把 $\text{NpO}_2^{2+}$ 还原到 $\text{NpO}_2^+$ 。因此，保持所要求的不可萃取的五价态取决于亚硝酸浓度能否保持在合适的范围。

总铀以 $\text{NpO}_2^+$ 形式存在的份额还受它的歧化反应控制。



$\text{NpO}_2^+$ 、 $\text{NpO}_2^{2+}$ 和 $\text{Np}^{4+}$ 的相对比例决定于酸度、络合阴离子和氧化还原电位。在约0.1~2mol/l $\text{HNO}_3$ 范围内， $\text{NpO}_2^+$ 是最稳定的价态；高于约2mol/l $\text{HNO}_3$ 时，歧化反应开始慢速进行；在6~8mol/l $\text{HNO}_3$ ， $\text{NpO}_2^+$ 完全消失。若能保持适当的亚硝酸浓度，则硝酸浓度<2mol/l有利于将铀赶到水相。

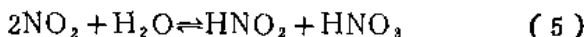
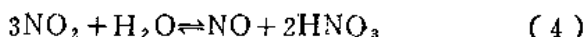
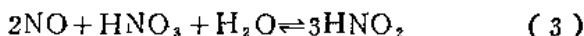
下一节讨论在铀分离和净化循环中铀的氧化还原化学。铀萃入TBP后，其价态取决于控制铀价态所用的氧化还原方法。目前，铀返回气体扩散厂的规格要求<sup>[1]</sup>是铀中 $^{237}\text{Np}$ 含量最大为1ppm。这意味着在Purex流程和 $\text{UF}_6$ 转化过程中铀的总去污系数(DF)要求达到500左右。虽然看来化学条件可以制订出来，但达到这一目的的工艺细节还不很清楚。在一些试验中<sup>[4-6]</sup>，结果表明：将 $\text{HNO}_2$ 加到萃取段水相萃残液流出级的前一级对于将铀赶入废水是有效的。这时，约99.7%的铀被赶入废水(DF=330)<sup>[4]</sup>，赶出的总铀的约91%是 $\text{NpO}_2^+$ 。高铀饱和度也可用来减小萃出液中 $\text{Np}^{4+}$ 和 $\text{NpO}_2^{2+}$ 量。还可以推测，进一步研究可使逆流萃取级中 $\text{HNO}_2$ 浓度剖面的控制得以改善，因而可以更有效地去除铀。当然，在铀的净化循环中若采用与第一循环同样的萃取条件再萃取铀，还可以进一步去污。

## 2. 铀

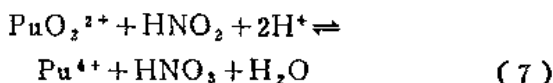
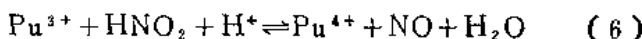
大多数情况下在Purex过程的硝酸溶液中，四价铀通常是稳定的。只在 $\text{HNO}_3$ 浓度低于0.5mol/l时， $\text{Pu}^{4+}$ 部分地

被HNO<sub>2</sub>还原成Pu<sup>3+</sup><sup>[7, 8]</sup>。对于萃取，铀的价态总是调到四价态，而在后续的分选操作中，铀还原到Pu<sup>3+</sup>。

燃料溶解和调料步骤要保证料液中只有四价铀存在。Pu<sup>3+</sup>分离后，在附加净化循环的料液制备环节中再转化为Pu<sup>4+</sup>。用HNO<sub>2</sub><sup>[9-12]</sup>或电解氧化法<sup>[13-16]</sup>能很快完成Pu<sup>3+</sup>的氧化。NO与NO<sub>2</sub>气体混合物被用来产生亚硝酸。

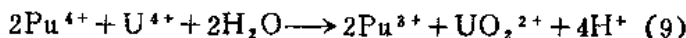
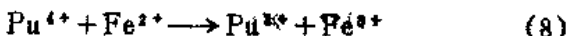


在强HNO<sub>3</sub>中，HNO<sub>2</sub>定量地<sup>[7]</sup>氧化Pu<sup>3+</sup>和还原PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>到Pu<sup>4+</sup>。



温度在60~80℃时，这些反应进行很快。在这一步，Np<sup>4+</sup>也同时被氧化，如要求以NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>形式存在时，就必须调节硝酸与亚硝酸的浓度。

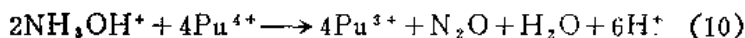
电解氧化<sup>[6-7]</sup>尚不用于较高放射性料液的调价，但用于后面的铀净化过程的料液制备。电解氧化过程的机理包含有肼、硝酸根离子、U<sup>4+</sup>和Pu<sup>3+</sup>的电极反应。在此过程中，电解槽室并不用隔膜隔开。在铂阳极上，肼电极反应的起始电位为+800mV，在约+1600mV完成，然后，Pu<sup>3+</sup>和U<sup>4+</sup>也被氧化。本节后面要对电极反应进行更详细的讨论。分离过程中用的还原剂为亚铁离子或四价铀离子。



这些还原速度是很快的<sup>[1]</sup>。用亚铁离子的还原反比于氢离

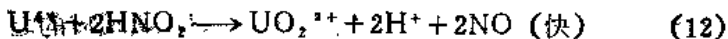
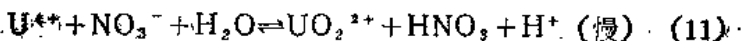


子浓度的-1次方，而对U<sup>4+</sup>还原则观察到反比于氢离子浓度的平方关系。U<sup>4+</sup>溶液可以专门制备，也可以在分离时用电解法“就地”（in situ）制备。硝酸羟胺（HAN）可用作铀净化循环的还原剂，但还原速度太慢，不能用于高酸条件下的第一循环。

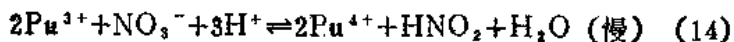


用HAN还原反比于氢离子浓度的四次方<sup>[17,18]</sup>。上述还原反应动力学已被广泛地研究过。与氢离子浓度的相互关系反映氢离子在生成活化络合物或速度控制反应中的作用<sup>[1]</sup>。对于Pu<sup>4+</sup>来说，不希望酸度低于0.3mol/l，因为在酸度太低时，Pu<sup>4+</sup>有发生不可逆的水解作用的趋势。在酸度约1mol/l时，用HAN还原速度很慢。

除用于转化Pu<sup>4+</sup>到Pu<sup>3+</sup>的主还原剂外，为防止Pu<sup>3+</sup>被亚硝酸再氧化，需用支持还原剂。支持还原剂的主要作用是很快破坏亚硝酸。事实上，要保持Fe<sup>2+</sup>、U<sup>4+</sup>或Pu<sup>3+</sup>在硝酸溶液中的稳定性，也必须有支持还原剂。这是由于Pu<sup>3+</sup>、U<sup>4+</sup>或Fe<sup>2+</sup>被硝酸慢氧化（或辐射分解）时生成的HNO<sub>2</sub>对氧化过程起一种催化剂作用缘故。肼用于稳定硝酸铀溶液的反应如下<sup>[19]</sup>：

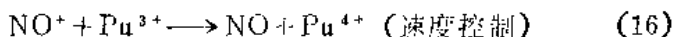


低酸有利于四价铀被硝酸根氧化，而高酸则有利于Pu<sup>3+</sup>被氧化。

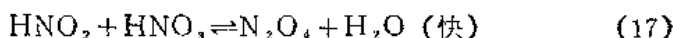


氨基磺酸根离子（NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>）<sup>[20]</sup>或肼<sup>[21,22]</sup>可用于稳定Fe<sup>2+</sup>溶液。

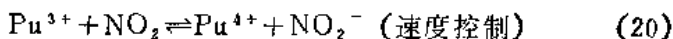
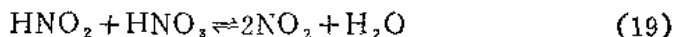
对Pu<sup>3+</sup>被HNO<sub>2</sub>快速氧化的机理已进行过广泛的研究<sup>(10-12)</sup>。曾提出了两种反应机理，一种包含有亚硝酸根离子<sup>(10)</sup>，



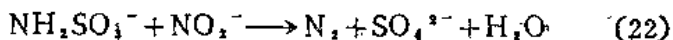
另一种包含有N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>(11)</sup>，



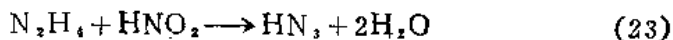
更新的研究<sup>(11)</sup>提出一种包含有NO<sub>2</sub>而不是其二聚物N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的机理，



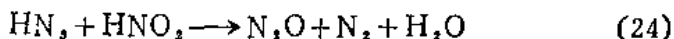
不论什么氧化反应机理，为防止亚硝酸与Pu<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>或U<sup>4+</sup>快速氧化，必须将其很快破坏。与HNO<sub>2</sub>反应足够快的仅有的试剂是胼和氨基磺酸<sup>(13-26)</sup>。虽然羟胺也还原Pu<sup>4+</sup>，但它与HNO<sub>2</sub>反应不够快，只有大量过量才能防止Pu<sup>3+</sup>再氧化。由于氨基磺酸氧化生成硫酸根离子，使硝酸再循环和废物管理复杂化，所以，一般认为氨基磺酸用在现代工厂中并不是一种满意的支持还原剂。同样，目前都乐于用U<sup>4+</sup>而不用Fe<sup>2+</sup>，因为铀已是体系中的一个组分，并不增加废物。在较老的Purex工厂中，氨基磺酸亚铁是最普通使用的还原剂。氨基磺酸根离子很快还原亚硝酸根离子<sup>(25)</sup>。



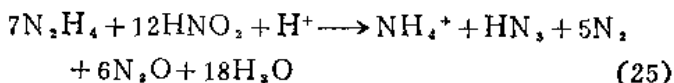
亚硝酸根与胼的反应产物决定于反应试剂的比例<sup>(27,28)</sup>。用过量的胼，发生下列快速反应：



反之，若亚硝酸过量，发生第二个快速反应，得到气体产物：



此外， $\text{N}_2\text{H}_4$ 与 $\text{HNO}_2$ 缓慢地反应。Koltunov与Marchenko<sup>[24]</sup>确定用下式描述在0.1~0.5mol/l $\text{HNO}_2$ 范围内反应的化学计量关系：



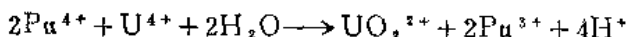
他们提出一个有亚硝酰离子( $\text{NO}^+$ )参与的反应机理。在Purex过程溶液中， $\text{N}_2\text{H}_4$ 反应的机理还没有完全弄清楚。看来似乎包括下列一些竞争反应：

- (1)  $\text{N}_2\text{H}_4$ 的催化分解<sup>[25]</sup>
- (2)  $\text{N}_2\text{H}_4$ 与 $\text{HNO}_2$ 反应
- (3)  $\text{N}_2\text{H}_4$ 与 $\text{HNO}$ 反应
- (4)  $\text{HN}_3$ 与 $\text{HNO}_2$ 反应
- (5)  $\text{HN}_3$ 与 $\text{HNO}$ 反应。

用肼还原 $\text{Pu}^{4+}$ 到 $\text{Pu}^{3+}$ 或还原 $\text{NpO}_2^{2+}$ 到 $\text{Np}^{4+}$ 的速度太慢，以致于无法用于逆流分离过程。然而，肼能快速还原 $\text{NpO}_2^{2+}$ 到 $\text{NpO}_2^+$ 。关于这些反应的动力学已进行了一些研究<sup>[26,27]</sup>。

在Purex过程中， $\text{HNO}_2$ 有较高的可萃取性 ( $D=5\sim 18$ )<sup>[28]</sup>，由于肼实际上不被萃取，限制了肼作为可萃取的 $\text{U}^{4+}$ 的支持还原剂的有效性。虽然 $\text{HN}_3$ 易被萃取 ( $D=1\sim 2$ )<sup>[29]</sup>，且当水相 $\text{N}_2\text{H}_4$ 过量时就生成 $\text{HN}_3$ ，但有机相中 $\text{HN}_3$ 与 $\text{HNO}_2$ 的反应速度相对于 $\text{HNO}_2$ 与三价铀的反应速度是太慢了。因此，不能满意地防止有机相中 $\text{Pu}^{3+}$ 或可萃取的还原剂 $\text{U}^{4+}$ 的再氧化。有机相中 $\text{Pu}^{3+}$ 和 $\text{HNO}_2$ 对该相中 $\text{U}^{4+}$ 被 $\text{HNO}_2$ 氧化起一种催化剂作用。动力学研究表

阴<sup>[10]</sup>，有机相中添加Pu<sup>4+</sup>或Pu<sup>3+</sup>很快加速了（数量级变化）HNO<sub>3</sub>氧化U<sup>4+</sup>的速度（图1）。U<sup>4+</sup>对Pu<sup>4+</sup>的大部分还原发生在有机相<sup>[10]</sup>。而不被萃取的Fe<sup>2+</sup>或HAN进行的还原发生在水相。若N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>与HNO<sub>3</sub>的反应被假设为主要发生在水相与有机相的界面上，则增大混合相的界面面积就增加了亚硝酸根的破坏。还原Pu<sup>4+</sup>需要的U<sup>4+</sup>/Pu<sup>4+</sup>比值比由还原反应的氧化还原电位值预计的更大。

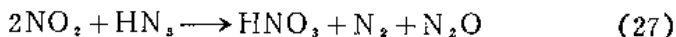


$$E_0 = 0.65\text{V} \quad (26)$$

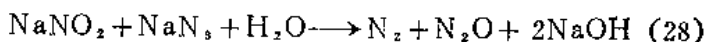
如果HNO<sub>3</sub>能很快地被破坏的话，E<sub>0</sub>的数值表明在Purex分离中用等摩尔的Pu<sup>4+</sup>和U<sup>4+</sup>能使U中去Pu的分离系数达到10<sup>9</sup><sup>[10]</sup>。但实际上发现，要达到约10<sup>4</sup>的分离系数，U<sup>4+</sup>需过量5~10倍。若U<sup>4+</sup>必须单独制备并用作还原反萃液，则5~10倍的需要量是一个很大的缺点。在溶剂萃取操作中要多处理铀约10%以上。但是，用电解法“就地”生产U<sup>4+</sup>就克服了这一缺点。还需要去寻找破坏有机相HNO<sub>3</sub>的满意的还原剂。Biddle等人<sup>[10]</sup>发现苯胼，甲基苯胼和叠氮酸是不能令人满意的。

Purex过程中由于存在叠氮酸可能引起的一些问题尚未完全估计到。这主要是由于缺乏有关Purex过程物流中HN-O<sub>2</sub>量和用N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>作支持还原剂时生成的叠氮酸量的数据。到目前为止，还没有遇到因存在叠氮酸而使工厂操作发生困难的情况。浓度直到20~30%的叠氮酸水溶液是稳定的，并不存在安全问题。但是，由于叠氮酸的沸点低（37℃），在温热的HNO<sub>3</sub>水溶液中的HN<sub>3</sub>会在气相浓集。已知叠氮酸蒸汽会引起不可预料的爆炸。但是，部分叠氮酸萃入有机相，然后其中的一部分反洗到钢系元素产品液中。最后，残留在

溶剂中的叠氮酸在再循环之前的清洗环节以叠氮酸盐 (azide salt) 去除。必要的话, 可用化学方法破坏气相或工艺溶液中的叠氮酸。罐内气体或酸性溶液中过量的  $\text{NO}_2$  可按下列反应破坏:



在碱性介质如氢氧化物洗涤器废液中, 它可能被叠氮化物-亚硝酸盐破坏:



由于在一些 Purex 工厂的铀分离和净化循环中,  $\text{U}^{4+}$  和肼已在各种化学状态下使用, 这将在论述这些循环的著作中仔细讨论。看来, 在混合相中“就地”生产  $\text{U}^{4+}$  的电解还原法<sup>[1, 16, 37, 38]</sup> 是分离铀的最优越的方法。

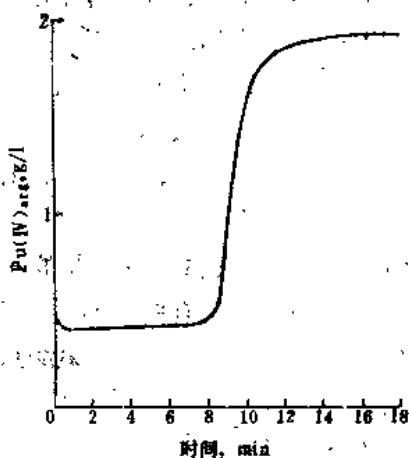
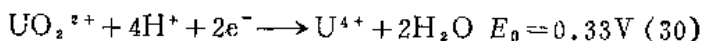
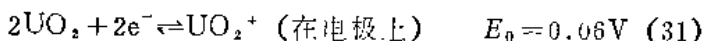


图 1 用过量的  $\text{U}^{4+}$  还原后, 30% TBP 中  $\text{Pu}^{3+}$  的氧化  
总铀 = 1.9g/l,  $\text{HNO}_3 = 0.22\text{mol/l}$ ,  $\text{U}(\text{IV}) = 1.45\text{g/l}$   
(引自 Talmont, X.L.R., Solvent Extraction Chemistry of Metals, McKay, H.A.C., Ed., Macmillan, London, 1965, 103.)

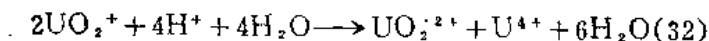
对“就地”电解还原法包含的化学反应已进行过广泛的研究<sup>[13~16]</sup>。四价铀可以在阴极直接被还原，也可以被在阴极同时产生的 $U^{4+}$ 还原。



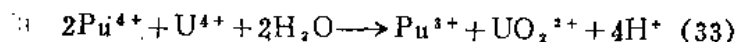
第一个反应是可逆的，而第二个反应是不可逆的。其反应历程包含下列反应：



然后， $UO_2^{+}$ 很快按下式歧化，

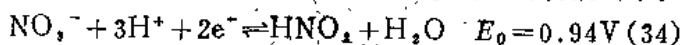


生成的 $U^{4+}$ 还原 $Pu^{4+}$ ，

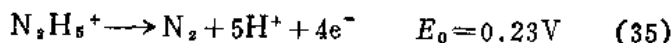


由于 $U^{4+}$ 是可萃取的，在分离过程中，反应(33)在两相进行。

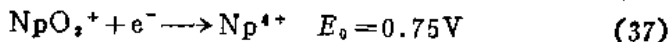
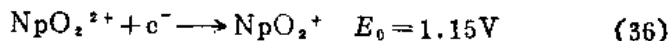
阴极溶液中的肼可以有效地防止生成亚硝酸根离子。



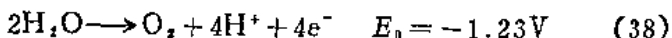
除和亚硝酸反应外，肼离子( $N_2H_5^{+}$ )还在阳极被氧化。



以 $NpO_2^{2+}$ 形式存在的铈按下式在阴极被还原：



就腐蚀而言，铂和钛分别适用于阳极和阴极材料。电极上产生的气体产物包含有约等体积的 $H_2$ 和 $N_2$ ，及约1%(体积)的 $NO$ 。阳极气体含有约95% $N_2$ ，4% $O_2$ 及1% $NO$ 。氧气也许来自空气杂质。但也不能排除由下列电极反应生成氧气的可能性：



电解氧化和电解还原法已在小型中间工厂规模上证明技术上是可行的<sup>[13-16]</sup>，但能否满意地用于大型工厂还有待于试验。设在美国南卡罗来纳州巴威尔 (Barnwell, S.C.) 的巴威尔核燃料工厂 (BNFP) 已经安装了电解还原过程用于U-Pu分离<sup>[17,18]</sup>，但还有待于用辐照过的核燃料运行。

用 $\text{U}^{4+}$ 作为 $\text{Pu}^{4+}$ 的还原剂分离U-Pu，已在比利时莫尔 (Mol) 的欧化厂 (Eurochemic Plant)<sup>[40]</sup>，法国的阿格厂 (La Hague Plant)<sup>[41]</sup>和联邦德国卡尔斯鲁厄 (Karlsruhe) 的Milli厂<sup>[13,16,19]</sup>进行了论证。在整个工艺过程中，用胼稳定的 $\text{U}^{4+}$ 作反萃液或用“就地”电解法产生的 $\text{U}^{4+}$ ，都达到了所需要的分离。用 $\text{U}^{4+}$ 作还原反萃液达到的分离系数通常比用氨基磺酸亚铁所达到的分离系数低一个数量级 (表1)。但是，在附加的铀净化循环中，用 $\text{U}^{4+}$ 作还

表1 欧化厂U-Pu分离中用硝酸铀(IV)-胼和氨基磺酸亚铁的比较

	氨基磺酸亚铁 $\text{Fe}/\text{Pu} \sim 2$	硝酸铀(IV)-胼 $\text{U}/\text{Pu} \sim 8$
摩尔比		
分离系数		
U产品	$2 \times 10^3$	$3 \times 10^2$
Pu产品	$\sim 10^5$	$6 \times 10^3$

注：燃料特性：燃耗 $\sim 15,000\text{Mwd/t}$ ，冷却时间 $\sim 150\text{d}$ ，铀浓度 $\sim 5\text{g/kgU}$ ，比活度约 $11.1 \times 10^{12} \sim 22.2\text{Bq/kg}$

选自：Van Geel, J., Joseph, C., Detilleux, E., Heinz, W., Cento, J., and Gustafsson, B., Proc. Int. Solvent Extraction Conf., Vol. 1, Gregory, J.G., Evans, B., and Weston, P.C., Eds., Society of Chemical Industry, London, 1971, 577.

原剂能实现U中Pu的进一步分离。欧化厂的结果表明，在第二铀循环中，重复用 $U^{4+}$ 还原，可以使铀产品满足总的 $\alpha$ 规格要求 ( $<1500$  衰变/ $\text{min}\cdot\text{g}$ )<sup>[1]</sup>。在第二循环中，当用 $U^{4+}$ 作还原剂，由于 $Np(V)$ 还原为 $Np(IV)$ ，则U中的 $Np$ 几乎没有什么附加的去污。但它能在第三铀循环中满意地去除。

卡尔斯鲁厄核研究中心的“就地”电解法试验进一步证明了U与Pu的有效分离<sup>[13, 16, 30]</sup>。用这种方法，铀中除钚的分离系数比用 $U^{4+}$ 作还原反萃液的方法约高一个数量级。

### 参 考 文 献

- [1] Newton, T.W., *The Kinetics of Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium in Aqueous Solutions*, TID 26506, ERDA Critical Review Series, U.S. Energy Research and Development Administration, 1975
- [2] Aochi, T., Tsujino, T., Kohsaka, A., and Hoshino, T., Computer evaluation of chemical flowsheets for plutonium purification with TBP, in *Proc. Int. Solvent Extraction Conf.*, Vol. 1, Gregory, J. G., Evans, B., and Weston, P.C., Eds., Society of Chemical Industry, London, 1971, 138
- [3] Fed. Regist., 31(250), 16584, 1966
- [4] Bathellier, A., Transuranium elements in the reprocessing of nuclear fuels, *Bull. Inf. Sci.*, 217, 7, 1977
- [5] Gourisse, D., Laboratory studies of nitrous acid and neptunium behavior in TBP extraction processes, in *Proc. Int. Solvent Extraction Conf.*, Vol. 1, Gregory, J.G., Evans, B., and Weston, P.C., Eds., Society of Chemical Industry, London, 1971, 781
- [6] Poe, W.L., Joyce, A.W., and Martens, R.I.,  $Np^{2+}$



- and Pu<sup>238</sup> separation at the Savannah River Plant, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 3, 315, 1964
- [ 7 ] Tsujino, T. and Aochi, T., Reduction stripping of plutonium loaded in TBP with addition of nitrous acid, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 13, 321, 1976
- [ 8 ] Bathellier, A., The use of nitrous acid as a backwashing agent for actinide bearing solvents, in *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, McKay, H.A.C., Ed., Macmillan, London, 1965, 295
- [ 9 ] Dukes, E.K., Kinetics and mechanism for the oxidation of trivalent plutonium by nitrous acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 9, 1960
- [10] Koltunov, V.S. and Marchenko, V.I., Reaction Between Pu(III) and nitrous acid. I. Equilibrium, *Sov. Radiochem.*, 15, 754, 1973
- [11] Koltunov, V.S. and Marchenko, V.I., Reaction Between plutonium(III) and nitrous acid. II. Kinetics of forward reaction, *Sov. Radiochem.*, 15, 787, 1973
- [12] Koltunov, V.S. and Marchenko, V.I., Reaction between plutonium (III) and nitrous acid. III. Kinetics of reverse reaction, *Sov. Radiochem.*, 15, 791, 1973
- [13] Koch, G., Oshaenfeld, W., Schmieder, H., and Weilandner, W., in *Chemical aspects in the design of a flowsheet for a large-scale LWR reprocessing plant*, *Kerntechnik*, 18, 253, 1976
- [14] Schmieder, H., Baumgartner, F., Goldacker, H., Hausberger, H., and Warmecke, E., Electrolytic methods for application in the Purex process, in *Proc. Int. Solvent Extraction Conf.*, Vol. 3, Jeffreys, G. V., Ed., Society of Chemical Industry, London, 1974, 1997
- [15] Koch, G., Baumgartner, F., Goldacker, H., Oshaenfeld, W., and Schmieder, H., A solvent extraction flowsheet for a large-scale LWR fuel reprocessing plant, *Rep. KFK-2557, Kernforschungszentrum Karlsruhe Ber.*, 1977