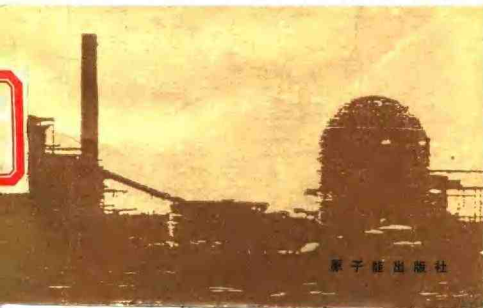


HOUCHULI  
ZHONGDE  
RONGJI  
CUIQU

(1986年国际溶剂萃取会议论文选译)

后处理中的溶剂萃取



原子能出版社

81.175  
1175

# 后处理中的溶剂萃取

(1986年国际溶剂萃取会议论文选译)

马相泉 蒋云清 译  
吴仲尧 邵德荣  
雷 夏 等校

310220/08



原子能出版社

## 内 容 简 介

本书为世界化学、化工界著名的国际溶剂萃取会议（自1971年起，每三年开一次）的系列译文集之一。

书中文章选自1986年9月11日至16日在联邦德国慕尼黑召开的会议（ISEC'86）上发表的有关核燃料后处理应用的论文19篇和文献综述1篇。

文章的内容反映了溶剂萃取法在Purex工艺过程、萃取设备（主要是脉冲筛板柱）和计算机控制等方面的最新研究开发进展情况。

本书不仅可作为从事核燃料循环事业的教学、科研、设计和生产人员的重要参考资料，而且对涉及溶剂萃取过程的有关人员也有参考价值。

### 后处理中的溶剂萃取

（1986年国际溶剂萃取会议论文选译）

马翔泉 蒋云清 译  
吴仲尧 邵德荣  
雷 夏 等校

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6.75 ·字数151千字  
1989年9月北京第一版·1989年9月北京第一次印刷

印数1—900

ISBN 7-5022-0206-4

TL·77定价：6.70元

## 目 录

溶剂萃取法在核燃料后处理应用方面的进展 ——1986年国际溶剂萃取会议有关核燃料 后处理的文献综述·····	(1)
Purex工艺和设备的实绩·····	(27)
东海村后处理厂溶剂萃取效能的某些化学问题·····	(39)
爱达荷化学处理厂溶剂再生的发展·····	(49)
Purex工艺中重有机相的性质及其形成过程·····	(56)
关于Purex工艺第一萃取循环界面污物的研究·····	(64)
工业规模分离铀的电氧化还原设备·····	(73)
无脛条件下Purex过程中Pu(IV)电化学还原 的验证·····	(92)
Purex工艺中萃取拖尾现象的分析·····	(101)
Purex工艺液流中铀的分离·····	(113)
WA后处理厂的过程控制·····	(120)
动力堆燃料后处理Purex工艺中铀和铀的溶剂 萃取——模拟和实验的比较·····	(128)
Purex过程计算机模型“VISCO”及其应用·····	(139)
硝酸铀酰和硝酸在脉冲柱中浓度分布的计算 和测定·····	(153)
PULCO程序在模拟Purex过程第一萃取循环 脉冲柱性能中的应用·····	(159)
Purex脉冲柱的过渡工况·····	(166)

脉冲筛板柱性能的几个问题·····	(172)
脉冲筛板柱板面对流体力学的影响·····	(183)
柱径对脉冲筛板萃取柱性能的影响·····	(192)
环形截面和圆形截面脉冲筛板萃取柱的流体力学·····	(201)

# 溶剂萃取法在核燃料后处理 应用方面的进展

## ——1986年国际溶剂萃取会议 有关核燃料后处理的文献综述

马 栩 泉

1986年国际溶剂萃取会议 (ISEC'86) 于1986年9月11至16日在德意志联邦共和国慕尼黑举行。会上共发表有关核燃料后处理方面的论文53篇, 占会议发表论文总数 (301篇) 的17.6%。

这53篇论文的内容分类如下:

基础研究	6 篇
工艺	22篇
设备	18篇
模拟、控制及计算机应用	7 篇

53篇论文分属15个国家和地区, 具体为:

联邦德国	18篇
美国	6 篇
英国	6 篇
法国	5 篇
加拿大	3 篇

意大利	2 篇
中国	2 篇
澳大利亚	2 篇
苏联	1 篇
日本	1 篇
印度	1 篇
伊拉克	1 篇
南朝鲜	1 篇
南非	1 篇
西柏林	1 篇
美-英合作	1 篇
英-意合作	1 篇

这些论文大体上反映了溶剂萃取法在核燃料后处理领域中的最新成果和发展趋势，对我国后处理研究具有参考价值。

## 一、核燃料后处理中溶剂萃取的前景

溶剂萃取法用于核工业已有约40年的历史。1950年，美国橡树岭国立实验室 (ORNL) 第一次公开报道了Purex过程，1955年第一届日内瓦会议上集中报道了世界上关于Purex过程的研究和应用情况，此后，溶剂萃取法在核燃料后处理中得到了迅速的发展，并占据主导地位。现在已经可以设计出能处理各种料液，生产出满足各种纯度、浓度要求的产品的Purex过程。今后的前景如何，是人们关注的问题。在ISEC'86的Carl Hanson纪念会上，英国的H. Eccles和A. Naylor发表了《核燃料循环中溶剂萃取的前景》<sup>(1)</sup>一

文，指出目前采用的Purex过程工艺和设备将会持续用到下个世纪。美国的D. A. Orth<sup>[2]</sup>在另一篇论文中也指出：“在过去的35年内，Purex过程没有主要的竞争者，在可以预见的将来也不一定会有。”

目前后处理工艺和设备的研究与开发，集中在主干过程的优化以及超铀元素的回收、废物处理等辅助过程方面。在这方面有下述四个指导原则：

1. 满足更严格的环境要求；
2. 改善职业保健标准；
3. 使维修费和运行费更为经济；
4. 开发满足新的或变化了的燃料技术要求指标的处理路线。

对于未来的过程开发，人们的兴趣在于尽可能减少最终向环境排放的废物（接近于0），使萃取效率最高，并回收所有的 $\alpha$ 辐射体。为此，可以开展下列一些有意义的工作：

1. 有可能采用选择性高、对铀萃取性能更好的一些萃取剂，诸如杂环 $\beta$ 二酮和烷基化中性冠醚来部分地取代磷酸三丁酯（TBP）。

2. 深入了解TBP萃取过程“残液端（raffinate end）”的传质机理，了解物质变化、杂质和痕量物浓度的相互影响及其对萃取性能的影响。

3. 研究对Np有高选择性的萃取剂（如冠醚、胺与 $\beta$ 二酮混合物，异羟肟类，TBP-改进剂体系），使中/低放萃取循环以后可以去除镭-237，而后选择性地与其它废水分离，使其封装在小体积的贮存系统中，以便改进高放废物处理。

4. 进行U-Pu分离的硝酸分离法（nitric acid part-



itioning method) 的研究, 并继续进行电解还原法研究。

5. 从各种废物中回收Pu, 快堆和混合氧化物燃料的发展, 对这方面的研究提出了更高的要求。

6. 开发其它新技术, 如液膜分离。

对萃取设备的注意力将集中在通量高、几何尺寸小、停留时间短的设备的研究与开发方面。预计离心萃取器和环形截面脉冲筛板柱将是未来重要的研究对象。此外, 还将着重研究萃取设备的控制与自动化。

## 二、工艺研究的进展

动力堆的迅速发展, 使得辐照燃料的燃耗深度越来越高, 而环境保护标准的不断提高, 又对放射性废物的排放和贮存提出越来越严格的要求, 这些都对核燃料后处理的工艺研究起着推动作用。此外, 高温气冷堆的研究与开发引起人们对Thorex过程的再度重视。

### 1. Purex 过程电化学还原法研究的进展

六十年代末开发的Purex过程电化学还原法, 由于其具有一系列优点而成为动力堆元件后处理实现U-Pu分离的先进方法, 并日益受到人们的关注, 但它仍需要采用亚硝酸破坏剂——肼, 以稳定Pu(III)使其不再被亚硝酸氧化。肼可与亚硝酸反应生成叠氮酸, 并直接还原Pu(IV)而生成氨, 且有致癌性, 这些都是使用肼的缺点。联邦德国卡尔斯鲁厄(Karlsruhe)核研究中心的M.Heilgeist等<sup>[3]</sup>研究了在不存在肼的情况下Pu(IV)的电化学还原。他们先用钽作阴极, 铂作阳极的电解槽(体积90cm<sup>3</sup>)中进行了水相实验, 研究了无肼情况下Pu(IV)电化学还原与水相硝酸浓度、阴

极电流密度、温度、U/Pu比的关系，并在此基础上，在脉冲筛板柱中进行了无胍存在下的两相逆流还原反萃实验。有机相料液为30% TBP/正十二烷，其中含U约95g/l，含Pu约1g/l， $\text{HNO}_3$ 约0.1mol/l，水相 $\text{HNO}_3$ 浓度0.1~0.45mol/l，有机相流量24.5l/h，水相连续，流比O/A = 2.4~6，温度30℃，电流33~44A。结果证明，当水相硝酸浓度和温度低于极限值时，在不存在胍的条件下，也可以通过Pu的电化学还原实现Purex过程的U-Pu分离。这样的分离过程不需要对Pu(III)产品液进行专门的再氧化处理，通过简单地提高硝酸浓度就能实现再氧化。

## 2. Purex过程铀和钚的非还原分离法

动力堆辐照燃料元件中的钚含量较高，例如一般轻水堆辐照燃料中钚含量约为铀的1%，而快堆辐照燃料高达20%，使这么大量的钚与铀分离，会大大增加还原分离法的负担。一种替代的U-Pu分离技术是非还原分离，特别是硝酸分离法。在ISEC'86上，美国橡树岭实验室的D.O. Campbell和英国哈威尔 (Harwell) 的A.L. Mills发表了“Purex过程铀和钚的非还原分离”<sup>[4]</sup>一文，报道了这种技术。

典型的非还原分离接触器是一个具有Pu反萃段和U反洗段的复合接触器。来自共去污循环的负载U和Pu的有机相从接触器的中部引入，水相分离剂 (partition reagent) 进入接触器的一端，Pu在接触器的这一端被从有机相中反萃出来，一部分U也不可避免地同时被反萃到水相。反萃到水相中的这部分U在接触器的反洗段又被萃取返回到有机相中。这样，从接触器两端出来的物料就分别是纯Pu(水相)和纯U(有机相)产物。只用硝酸作分离剂的此种过程是有可能实现的。

该过程的基础是： $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 在硝酸水溶液和TBP/稀释剂间的分配系数随着温度、TBP浓度、稀释剂、水相金属浓度和硝酸浓度、有机相金属和硝酸浓度这些参数变化而变化，在某些条件下，其变化率不同：

1)  $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 的分配系数 $K_{d(\text{Pu})}$ 、 $K_{d(\text{U})}$ 随温度的变化方向相反，当温度降低时， $K_{d(\text{Pu})}$ 减小而 $K_{d(\text{U})}$ 增加。

2) 在水相酸度一定的条件下，随着有机相TBP浓度降低， $K_{d(\text{Pu})}$ 和 $K_{d(\text{U})}$ 以不同速度降低。

因此，通过降低操作温度和降低有机相的TBP浓度，便可以提高分离系数 $\beta$ 。此外，酸度较低， $\beta$ 也较高。

用SEPHIS程序(美国)和QUANTEX程序(英国)进行计算，在理论上证明了这样的分离流程是可能的。虽然该过程并不象传统的过程那样容易控制，但通过同时将该接触器中两个溶剂料液控制到一定的流速，还是可以进行控制的。计算表明，在一定的范围内改变操作条件(例如流比、流量和铀反萃段及铀反洗段的相对级数)，可以使产品纯度变化很大(相差约1000倍)比方说U产品中Pu含量从0.01变化到5ppm。

通过降低操作温度、TBP浓度或水相硝酸浓度，便可能改善产品的纯度。当然，降低操作温度、TBP浓度和水相硝酸浓度虽有利于提高 $\beta$ ，但都对操作不利。如何优化并不容易。

英国在小型混合澄清槽中进行的酸分离过程的某些基础实验证明了该过程的可行性。橡树岭实验室进行的实验也证明了这一点。在TBP浓度为10%，操作温度在15℃的条件下，调节流速可使Pu产品中U含量约为1.7%，U产品中Pu

含量约为100ppm。通过过程进一步优化还可降低这一水平。在某些条件下，还需使用还原剂，但所需的量比通常的还原分离法要少得多。

### 3. Purex过程第三相形成的研究

Purex过程共去污和U-Pu分离中第三相（界面污物或重有机相）的形成是后处理中的一个实际问题，它不仅会影响铀、钚的收率，而且会影响正常操作，在严重情况下甚至使操作无法进行。目前对其形成原因、成份及消除措施说法不一。ISEC'86上发表了五篇有关这方面的论文。

日本东海村（Tokai）后处理厂的M.Ozawa等<sup>[5]</sup>报告了该厂九年运行实践中第三相形成的问题。该厂从1977至1985年共处理253t轻水堆燃料（燃耗深度35000MWd/tU），采用三循环Purex过程，萃取设备为混合澄清槽。发现生成两类第三相。共去污循环中生成界面污物，主要成份是Zr与TBP降解产物形成的络合物，这种污物并不会给两相间元素的转移带来困难，可用1mol/l苛性钠溶液碱洗法有效地去除。钚还原反萃中生成棕黑色、粘而重的第三相——重有机相（HOP），它含有Pu和U，不含裂变产物，当用过量6倍的U(IV)硝酸盐溶液反萃Pu时，可以完全从HOP中反萃除去Pu，而使HOP变为轻相。

英国的P.D.Wilson等<sup>[6]</sup>研究了稀释剂、温度、水相酸度对形成第三相的影响后，指出：（1）稀释剂对加速第三相形成的顺序为：Hyfrane-120 < 煤油 < 正十二烷，Hyfrane-120为氯化丙烯四聚物的混合物；（2）第三相的生成对温度很敏感，温度升高，不易形成第三相，当以煤油做稀释剂时，30℃以上Pu(IV)不形成第三相，但到60℃时，U(IV)也会生成第三相；（3）对Pu来说，水相酸度在2mol/l时形

成第三相最少，在7 mol/l时有一个明显的峰值。

联邦德国卡尔斯鲁厄核研究中心的L. Stieglitz等<sup>[7]</sup>研究了Purex过程中重有机相（所谓“红油”）的形成及其性质，指出重有机相中有一种金属-TBP-HDBP的摩尔比为1:1:1的成份，这种络合物是稳定的。

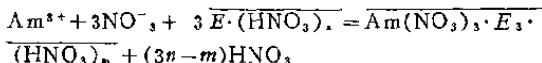
联邦德国的F. Baumgärtner等<sup>[8]</sup>研究了轻水堆燃料（燃耗深度45000 MWd/tU）后处理共去污循环界面废物中固体的成份，并根据其来源和形式区分为下列三类：（1）料液中 $\gamma$ 辐解产生的金属Pd胶体；（2）可能是在辐照核燃料中预先形成的Mo、Tc、Ru、Rh、Pd金属的胶体；（3）Zr和Pd以及少量的Mo、Ru的有机化合物的混合物。

#### 4. 从强放废液中去掉并回收锕系元素

为了使Purex过程第一循环水相强放废液最终排放的体积最小并有利于玻璃固化处理，以及尽量减少Pu的损失，必须对强放废液进行处理，以去除并回收锕系元素，这种处理广泛地采用溶剂萃取法。许多研究者开发并评价了从强放废液中萃取三价锕系元素以及镎系元素的多种萃取剂。在IS-EC'86上共发表了六篇这方面内容的论文和一篇有关综述。

美国阿贡国立实验室（ANL）的E. P. Horwitz和汉福特（Hanford）实验室的W. W. Schulz<sup>[9]</sup>开发了一个从强放硝酸或盐酸废液中萃取回收超铀元素的TRUEX（transuranium extraction）过程，可将废液中的超铀元素净化到 $<100 \text{ nC/g}$ 。该过程采用一种选择性萃取锕系元素和镎系元素的中性双官能有机磷萃取剂——辛基（苯基）-N, N-二异丁基氨基甲氧磷，缩写为OΦD(iB)CMPO，简称CMPO，它能在很宽的硝酸浓度范围内和从中到高浓的盐酸范围内选择性萃取三价锕系元素，且对水解和辐解有很好的稳定性。

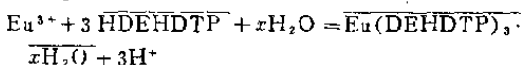
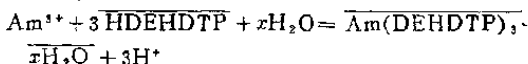
在处理硝酸废液时，常加入TBP作为改进剂，稀释剂为C<sub>12</sub>至C<sub>14</sub>的正链烷烃（CMPO浓度0.20mol/l），并需在水相料液中加入草酸（0.15~0.25mol/l），以抑制Zr及稀土的萃取。在硝酸介质中的萃取机理为：



这里的E为CMPO，上横线表示存在于有机相，n值从0到2，m值从0到3。反萃分两阶段进行，第一阶段用0.05 mol/l HNO<sub>3</sub>，第二阶段用0.05 mol/l HNO<sub>3</sub>-0.05 mol/l HF。

美国的J.D.Navratil<sup>[10]</sup>也研究了双官能有机磷萃取剂从强放废液中萃取分离镅和钆，用CMPO和己二基-N，N-二乙基氨基甲基膦酸盐（CMP）两种萃取剂从7 mol/l HNO<sub>3</sub>废液中萃取Pu和Am，试验了液-液萃取，萃取色谱和固体支撑液膜三种分离方法，结果表明固体支撑液膜（中空纤维）是从硝酸废液中回收并浓缩Pu和Am的有希望的新技术。

法国的D.Pattée等<sup>[11]</sup>研究了二，2-乙基己基二硫代磷酸（HDEHDTP）和二，2-乙基己基单硫代磷酸（HDEHTP）对三价锕系元素和镧系元素的萃取性质，确定HDEHDTP的萃取机理为：



$$D_{Am}/D_{Eu} = 2.55$$

并发现HDEHDTP-TBP协同萃取剂对Am(III)有很高的选

择性，其  $D_{Am}/D_{Eu}=25$ ，能够实现镧系元素和锕系元素的分离。

意大利的M. Casarici等<sup>[12]</sup>研究了用三丁基乙酰氧膦酸(TBHA)从中放碱性废液中分离长寿命的 $\alpha$ 核素，特别是超铀元素。将TBHA溶于二乙苯和10% 1-辛醇中作萃取剂(浓度0.1mol/l)，可选择性地从碱性废液中萃取Pu、Am和Np，去污系数较高，但当存在着500mg/l以上的TBP降解产物时，会影响去污系数。用pH2.2下缓冲的0.35 mol/l草酸进行反萃。有机相经水洗后复用。用此方法可处理 Purex过程再生溶剂操作中产生的碱性废液。

此外，还报道了其它一些用来从强放废液中萃取三价锕系元素和镧系元素的萃取剂，如膦酸二丁基[(二乙基氨基甲酰)甲基]酯(DBDECMP)及其二己基衍生物(DH-DECMP)，二-2-乙基己基磷酸(DEHPA)，二溴联苯(DBBP)，三烷基氧膦(TRPO)，芳族聚亚胺(TBTZ)和羧酸( $\alpha$ -溴癸酸)<sup>[13]</sup>。

总的说来，用上述各种萃取剂从强放废液中去除并回收锕系元素，目前还仅处于研究和开发阶段。

## 5. Purex过程中溶剂再生方法的进展

美国爱达荷(Idaho)核公司的A. L. Olson等<sup>[14]</sup>在会上报道了爱达荷厂在溶剂再生方面的进展。他们对碳酸钠洗涤法进行了下述调整：将溶剂再生过程分为两个不同的系统，第一系统是对第一、第二循环的溶剂进行再生，第二系统是对第三循环的溶剂进行再生，以防止对第三循环产物的污染，两个系统基本处理方法仍为稀硝酸洗涤和碳酸钠洗涤，洗涤在脉冲柱中进行。通过控制洗涤液的pH值，使碳酸钠洗涤液在系统内再循环，这可使排放的钠减少75%至

80%。此外，他们还研究了使溶剂通过装有活性氧化铝的固体吸附床来进行再生的方法，但尚存在着如何延长床的寿命，如何使床再生等问题，增加了固体废物量也是该方法的一大缺点。

## 6. Purex过程的其他改进

除了上述的进展外，对Purex过程尚有其他一些改进或变化。例如，在流程安排和调整方面，提出了逆循环流程和回流流程。前者是将离开一个循环的废液流返回到前一循环中，作为前一循环的化学调节剂，从而降低了排放废物的总体积，还可以将溶剂逆流循环，以减少损失或增加某些操作的功能。后者是将产品流返回到进料流中，达到所需浓度后引出少量产品流而得到高浓产品。在新萃取剂开发方面，研究了胺类萃取剂，特别是N, N'-二烷基脂肪胺，如二丁基辛基酰胺 (DBOA)<sup>[15]</sup>和N, N'-四丁基二酰胺(TBG-A)<sup>[16]</sup>，它们虽被考虑作TBP的竞争者，但如前所述，在最近的将来是不可能工业上取代TBP的。

## 7. Thorex过程研究的进展

五十年代即已开始对钚-铀燃料的后处理流程进行了研究。1952年首次实现了Thorex过程，但处理的只是低辐照过的钚。其后对这一过程的研究远不如Purex过程广泛深入。由于从钚生成的铀-233具有最高的中子产额，在热中子反应堆，特别是高温气冷堆中钚的利用很有吸引力，所以近年来Thorex过程又开始引起人们的注意，联邦德国和美国相继进行了研究。1971年，联邦德国的L. Kuchler等开发了二循环Thorex过程，这一过程被认为是处理钚增殖动力堆高燃耗燃料的较好的流程。在ISEC'86上，联邦德国于利希(Julich)核研究中心的E. Zimmer等<sup>[17]</sup>发表了对二循



环Thorex过程进一步研究的报告。在二循环流程中，有机相为30%（体积）TBP-链烷烃稀释剂（如正十二烷）。第一循环的水相料液带有自由硝酸（1mol/l），洗涤液酸度相当低（0.1mol/l  $\text{HNO}_3$ ），第二循环水相料液不含自由酸，洗涤液为1mol/l  $\text{HNO}_3$ 。两个循环结合起来效果是比较好的，因为在第一循环中避免了沉淀的生成，而在第二循环中获得了较好的Zr去污。作者认为，应避免用通常的二循环流程采用的低酸（0.01mol/l  $\text{HNO}_3$ ）U-Th共反萃，因为这可能生成 $\text{Th}(\text{DBP})_4$ 沉淀，适当将反萃液酸度提高到0.7mol/l  $\text{HNO}_3$ ，可以实现U-Th分离，然后用稀硝酸（0.01mol/l）反萃U是没有问题的。作者还指出，由于锆-95高去污在Thorex过程中并不重要，因此有可能采用优化的单循环流程。

### 三、设备研究的进展

三种最重要的溶剂萃取设备，几乎都是伴随着Purex过程的发展而发展起来的。1949至1950年，美国橡树岭实验室首先将脉冲筛板柱引入Purex过程，萨凡纳河（Savannah river）厂于1950年首先在后处理中使用混合澄清槽，1966年，该厂又开发了离心萃取器。近四十年来，对溶剂萃取设备进行了大量的研究。在ISEC'86上发表的关于设备的论文，主要集中在脉冲筛板柱方面。

#### 1. 脉冲筛板萃取柱研究

在ISEC'86上发表的18篇有关设备的论文中，内容为脉冲筛板柱研究的达15篇，这从一个侧面反映了脉冲筛板萃取柱在核燃料后处理，特别是动力堆元件后处理设备中所占的