

铀钍分离的实验室研究

夏源贤 陶成英* 吴智力

(中国科学院上海原子核研究所)

本文研究了铀钍萃取分离条件。采用30%磷酸三丁酯(TBP)-煤油作补萃剂,稀硝酸作反萃剂,常温操作。应用串级实验,确定了1B槽的反萃段和补萃段的萃取理论级数、流比和反萃剂的酸度,同时测得了铀钍的净化系数。铀中去钍的分离系数 >200 ,铀的收率 $>99.7\%$ 。

关键词: ^{232}Th ^{233}U ^{233}Pa 裂变产物 萃取分离 TBP

一、前言

钍作为一种潜在的核燃料,正在被世界各国所重视^[1]。

钍的水法后处理工艺,国外大多采用以磷酸三丁酯(TBP)萃取为核心的所谓 Thorex 流程^[2]。该流程的1B槽主要作用是使铀钍分离系数和铀的收率达到一定的要求。本工作以酸性 Thorex 流程1A槽出口的1AP为进料液,应用串级实验研究了1B槽铀钍萃取分离的条件,同时也测定了1B槽铀钍对裂片和镭的净化系数。

铀钍的分离工作,文献有不少报道,目前常用的反萃方式有双酸^[3,4]和单酸^[5-8]两种。操作条件上有采用升温^[6,8]和常温两种^[3-5,7]。反萃取一般都用稀硝酸,也有报道采用稀硝酸铝溶液的^[6]。补萃剂常见的有高浓^[3,4](42.5%)TBP和30%TBP^[5-8],当采用高浓补萃剂时,通常都用双酸方式反萃。

本文采用30%TBP-煤油作补萃剂,稀硝酸单酸反萃,常温操作,用批式逆流串级实验确定了1B槽的铀钍萃取分离条件。

二、实验

1. 试剂

硝酸钍,工业纯,上海跃龙化工厂产品;硝酸铀酰,化学纯,捷克进口;磷酸三丁酯(TBP),上海试剂厂产品;煤油,上海特种煤油;30%TBP-煤油,按体积配好后,用2.5% Na_2CO_3 洗涤三次,用0.1mol/l HNO_3 洗二次,用蒸馏水洗至中性;其它试剂均为分析纯。

2. 料液1BF(或1AP)

(1)1A槽冷串级实验的1AP; (2)人工配制的1BF料液($[\text{Th}]=0.166\text{mol/l}$, $[\text{U}]=333\mu\text{g/ml}$, $[\text{HNO}_3]\approx 0.2\text{mol/l}$); (3)1A槽净化串级实验的1AP; (4)模拟的热串1AP与(3)的混合物。

示踪剂 ^{233}Pa 及裂变产物 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 均由中国原子能科学研究院供给。

3. 分析测定方法

大量钍采用 EDTA 络合滴定;微量钍,水相用钍试剂比色法,有机相用钍试剂互溶比色。大量铀采用钼酸铵滴定法和极谱法;微量铀用反相分配色层分离,铀试剂Ⅲ比色及极谱法。酸度分析用 pH 滴定;裂变产物及 ^{233}Pa 用多道 γ 能谱测量。

* 中国原子能科学研究院

4. 实验方法

串级实验是模拟混合澄清槽运转的一种实验方法。1B 槽的示意图见下图。图中表示6级反萃6级补萃。用带磨口的萃接管替代混合澄清槽的各级，按拟定的理论萃取级数、流比及萃取工艺条件进行逆流萃取。每个萃接管手摇1.5分钟，离心1分钟，常温操作，达50—100排，批式逆流萃取各级达到平衡，分析各出口液流组分和各级组分，然后按如下式子计算铀钍的分离系数 $S.F$ 、铀的收率 η_U 和 1B 槽的净化系数 $D.F$ 。串级实验分不加裂变产物和 ^{233}Pa 的冷串实验和加裂变产物和 ^{233}Pa 的热串实验两种。

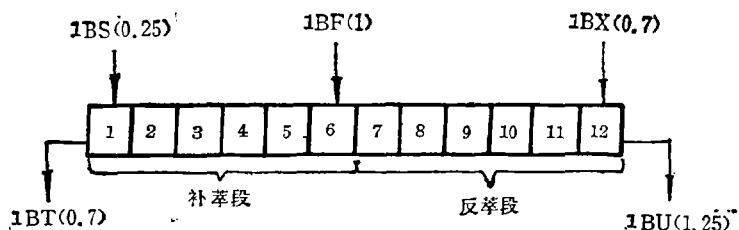


图 1B槽示意图

1BS—补萃剂 (30%TBP) 1BF(即 1AP)—料液 1BX—反萃剂 (稀硝酸) 1BT(含 Th 的)—水相出口 1BU(含 ^{233}U)—有机相出口; 括号中的数字表示流比; 补萃段 6 级; 反萃段 6 级

$$S.F = \frac{[\text{Th}]_{1\text{BF}}/[\text{U}]_{1\text{BF}}}{([\text{Th}]_{1\text{BU}}/[\text{U}]_{1\text{BU}}) \cdot A} \quad (1)$$

式中, $[\text{Th}]_{1\text{BF}}$ 、 $[\text{U}]_{1\text{BF}}$ 分别表示 1B 槽进料液 1BF 中钍和铀的浓度; $[\text{Th}]_{1\text{BU}}$ 、 $[\text{U}]_{1\text{BU}}$ 分别表示 1B 槽有机相出口液流中钍和铀的浓度; $A = [(1\text{BF} + 1\text{BS})_i]/(1\text{BF})_o$ (流比), 当 $A \approx 1$ 时, $[\text{U}]_{1\text{BF}} \approx [\text{U}]_{1\text{BU}}$, 这样式 (1) 可近似写为:

$$S.F = [\text{Th}]_{1\text{BF}}/([\text{Th}]_{1\text{BU}} \cdot A) \quad (2)$$

铀的回收率 η_U 为:

$$\eta_U = \left(1 - \frac{[\text{U}]_{1\text{BT}} \cdot B}{[\text{U}]_{1\text{BF}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, 流比 $B = (1\text{BX})_o/(1\text{BF})_o$ 。

对钍的净化系数 $D.F$ 为:

$$D.F = \frac{\text{核素在 } 1\text{BF 中放射性比度}}{\text{核素在 } 1\text{BT 中放射性比度}} \times C \quad (4)$$

式中, $C = (1\text{BF})_o/(1\text{BT})_o$ (流比)。

同样求铀的净化系数只需将 (4) 式分母中 1BT 换成 1BU, 同时流比 $C = \frac{(1\text{BF})_o}{(1\text{BU})_o}$ 。

本实验所用核素指 ^{233}Pa 和长寿命裂变产物 ^{106}Ru 和 ^{95}Zr — ^{95}Nb 。

三、结果和讨论

表 1 列出了 11 次冷串实验的条件和铀钍分离的结果。表中所列 $S.F$ 和 η_U 值均为四次串级实验的平均值, 实验 1 和实验 2 的结果表明反萃取剂的酸度对铀钍分离有很大影响。在其它条件不变下, 改变 1BX 的酸度, 如从 0.2mol/l HNO_3 降为 0.1mol/l HNO_3 , 则铀钍的分离系数 $S.F$ 就从 12 提高到 34, 但降低酸度使铀的收率 η_U 略有下降 (从 99.9% 降为 99.4%)。

在反萃剂酸度和其它条件固定下,反萃剂 1BX 对进料液 1BF 的流比对 η_U 和 $S.F$ 的影响可从串级实验 1 和 3 看出,如流比从 0.5 提高到 0.8(相对 1BF=1 而言),则 $S.F$ 从 12 增至 74,但 η_U 略有下降(从 99.9% 降至 99.2%);反之,若反萃剂流比减小,则 $S.F$ 减小而 η_U 增大,选流比 1BX:1BF=0.7:1 和反萃剂酸度 0.2mol/l 时,在足够的理论级数条件下, η_U 可达到 $\geq 99.8\%$, $S.F > 200$ 。

表 2 列出了铀在各级的平衡分配数据(实验条件同表 1 中实验 2 一样),由表 2 数据可知,选用 0.1mol/l HNO_3 作反萃取,铀回收率 $\eta_U < 99.7\%$,以 0.2mol/l HNO_3 作为反萃剂是适宜的。

表 1 1B 槽铀钍分离冷串级实验结果

实验号	流比和加料位置	1BF			1BX HNO_3 (mol/l)	分离系数 $S.F$ (平均值)	铀收率 η_U (平均值)	备 注
		[Th] ($\mu g/ml$)	[U] ($\mu g/ml$)	[H ⁺] (mol/l)				
1	5 7	34.58	521	0.156	0.2	12.3	$>99.9\%$	1BF 为放置 1 个半月的 1AP
2	1BS (0.2) 1BF (1.0) 1BX (0.5)				0.1	34.2	99.4%	1BU 中有少量絮状沉淀
3	5 7 (0.2) (1.0) (0.8)	34.58	521	0.156	0.2	74.0	99.2%	1BU 中有少量沉淀,隔夜后,所有 1BU 出口管中皆出现沉淀,形状同(2)。
4	6 7 (0.2) (1.0) (0.8)	31.20	170	0.198	0.2	197	98.0%	1BF 为隔置三周的 1AP,无絮状沉淀产生
5	6 6 (0.2) (1.0) (0.8)	38.40	333	0.182	0.2	>770	99.4%	1BF 是人工配制的(模拟 1AP)无絮状沉淀
6	6 6 (0.2) (1.0) (0.6)	38.40	333	0.182	0.2	84.0	99.7%	1BF 人工配制(无沉淀产生)
7	6 6 (0.2) (1.0) (0.6)				0.2	106	99.8%	1BF 人工配制(无沉淀产生)
8	6 6 (0.2) (1.0) (0.7)	38.40	333	0.182	0.2	>280	99.6%	1BF 人工配制(无沉淀产生)
9	6 6 (0.2) (1.0) (0.7)				0.2	280	99.7%	1BF 人工配制(无沉淀产生)
10	6 6 (0.25) (1.0) (0.7)	38.40	333	0.182	0.2	>290	99.9%	1BF 人工配制(无沉淀产生)
11	6 6 (0.25) (1.0) (0.7)				0.2	285	99.8%	1BF 人工配制(无沉淀产生)

表 2 铀在各级的平衡分配数据*($\mu g/ml$)

级 数	1	2	4	6	8	10	12
水 相 [U]	6	22	35	113	93	126	200
有机相 [U]	—	—	—	480	531	572	474

• 分离条件同表 1 中实验 2

表 3 列出了钍在各级的平衡分配数据(实验条件同表 1 中实验10一样), 由表 3 数据可看出理论级数对铀钍分离的影响。如反萃段采用 5 级理论级数, $S. F$ 值就不够高; 如选 6 级便可达到 $S. F > 200$ 。

表 3 钍和硝酸在各级的平衡分配数据*

级数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
水相	[Th] (mg/ml)	55.00		56.10		58.42		59.00		29.05		1.685
	[H ⁺] (mol/l)		0.555		0.485		0.385		0.259		0.255	0.240
有机相	[Th] (mg/ml)	17.45		23.22		23.80		—		12.35		0.528 0.111
	[H ⁺] (mol/l)		0.140		0.270		0.181		0.066		0.051	0.034

* 分离条件同表 1 中实验10

实验发现 1AP 料液放置时间对铀钍分离的影响很显著。搁置时间愈长愈难分离。放置近一个半月的 1AP 作为 1B 槽料液时, 在出口有机相 1BU 中有少量絮状沉淀物产生; 存放 3 周的 1AP 作为 1B 槽料液时未观察到絮状沉淀现象产生; 使用人工配制的 1AP 作为 1B 槽进料液也无此现象发生; 在同样条件下, 应用新配制的 1AP 作料液, 测得的 $S. F$ 值较之“陈化”的料液相比, 要提高一个数量级(见表 1 中的实验 3、4 和 5 的数据)。“陈化”的 1AP 会导致钍在 TBP-煤油中的保留, 这可能是 TBP 降解产物, 如 DBP 之类与钍作用的结果。

补萃剂 1BS 对进料液 1BF 的流比大小对 η_U 和 $D. F$ 有影响, 如固定 1BS 浓度和其它条件不变, η_U 随补萃剂对料液的流比增加有上升趋势(见表 1 中实验 8、9、10 与 11 的数据), 增大 1BS 对 1BF 的流比对净化系数 $D. F$ 的提高也是有利的(见表 4 所列出的热串级实验数据)。因此流比选为 1BS:1BF=0.25:1 是合适的。

表 4 列出的是加裂变产物和 ^{233}Pa 的热串级实验数据, 由表 4 可看出, 1B 槽对铀钍的净

表4 1B槽热串级实验的净化数据

实验号	实 验 条 件	1BF						D. F*						备 注
		[Th] (mg/ ml)	[U] (μg/ ml)	[H ⁺] (mol /l)	²³³ Pa (dpm/ ml)	¹⁰⁶ Ru (dpm/ ml)	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb (dpm /ml)	1BT			1BU			
								²³⁵ Pa	¹⁰⁶ Ru	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb	²³³ Pa	¹⁰⁶ Ru	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb	
1	6 级补萃 6 级反萃 1BS:1BF:1BX =0.2:1:0.61BX; 0.2mol/1HNO ₃	31.69	~150	0.2	9.98× 10 ⁴	1.89× 10 ⁴	2.96× 10 ⁵	<1	1.7	<1	~100	2	—	1BF 为 1A 槽 净化实验 的产品
2	6 级补萃, 6 级反 萃 1BS:1BF:1BX	37.25	~300	0.24	4.31× 10 ⁴	4.46× 10 ⁴	1.41× 10 ⁵	~1	~3	3	~100	2	1.5	1BF 为 人工配 制的带 裂变产 物的 1AP和 热串级 1AP的 混合物
3	=0.25:1:0.7 1BX: 0.2mol/1 HNO ₃	37.25	~300	0.24	3.88× 10 ⁴	4.63× 10 ⁴	1.27× 10 ⁵	~1	3	1.5	~100	~1.5	~2	1BF 同 实验2

* 净化系数为三次以上串级实验的平均值

化系数是很低的。表中测得的净化系数 D, F 值为三次以上热串级实验的平均值。

四、结 论

本文应用串级实验研究了 Thorex 流程中 1B 萃取槽铀钍分离的影响因素, 确定了铀钍分离的条件: 萃取理论级数为 6 级反萃 6 级补萃; 流比为 $1BS:1BF:1BX=0.25:1:0.7$; 反萃取剂酸度为 0.2mol/l HNO_3 ; 1BS 为 30% TBP-煤油; 常温操作。在此条件下, 测得 1B 槽铀的回收率 $\eta_U > 99.7\%$, 净化系数 $S, F > 200$; 对钍来说, ^{106}Ru 的净化系数 D, F 为 3, $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 为 1.5—2.0, ^{233}Pa 为 ~ 1 , 1B 槽的净化系数比较低, 如对 1BT 和 1BU 有较高的净化要求, 则需进一步采取净化措施。

料液的存放时间对 S, F 影响很大, 料液存放时间长后, 由于钍在有机相中有保留, 会导致铀钍分离的恶化。

参加本工作的还有中国原子能科学研究院邓宗利同志; 我分析组的同志为我们分析了样品, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Technical Committee on the utilization of Thorium-Based Nuclear fuel: Current status and perspectives, IAEA-Tc-566, Vienna, Austria 2—4 Dec 1985.
- [2] Stoller and Richards ed., Reactor handbook, vol. 2, 1961, p. 208.
- [3] F. R. Bruce, USAEC Report, TID-7534.
- [4] Stoller and Richards ed., Reactor handbook, vol. 2, 1961, p. 219.
- [5] H. C. Rathron et al., Proc. of second Intern. Thorium fuel cycle symposium, Gatlinburg, Tennessee, 3—6 May, 1966, p. 808.
- [6] *ibid*, 765.
- [7] R. H. Rainey et al., USAEC Report, ORNL-3155.
- [8] A. A. Kishbaush, USAEC Report DP-1022.

(1985年12月26日收到)

(上接第33页)

不大。而在 100—1000keV 的能区, 这个比率将迅速增大。对氧和氮这种轻离子而言, 其饱和收集量在 50keV 的能量下, 该值要大于 $10^{18}/\text{cm}^2$ 。因此在这样轻的离子注入时, 注入杂质溅射的影响可以不必担心。

4. 溅射的影响也表现在除去了一定厚度的靶原子上。溅射的去除厚度 d 与溅射系数 Y 的关系由下式给出:

$$d = (N_D/n_0)Y$$

这里 N_D 为注入剂量。一般来说金属离子注入所采用的剂量为 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ — $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 。对于 Pb 注入 Fe 而言 (100keV), 其去除厚度从 5400Å 到 10800Å。而在 Fe 中的饱和收集量仅为注入剂量的 3.6%—1.8%。由此可见, 离子束材料改性的研究需要高能强束流离子注入机。从而得到注入层深且饱和收集量大的效果。

本工作是在黄祖洽教授指导下完成的, 在此表示感谢。

本工作得到国家自然科学基金委员会的资助。

参 考 文 献

- [1] F. schwil and Wirtmaack, *Radiation Effects*, 29, 31(1976).
- [2] G. Carter and R. Collins, *ibid*, 28, 123(1976).
- [3] R. Collins and G. Garter, *ibid*, 26, 181(1975).
- [4] P. Sigmund, *Physics Review*, 184, 383(1969).
- [5] N. Matsunami, *Radiation Effects Letter*, 50, 39(1980).
- [6] W. D. Wilson et al., *Physics Review*, B, 15, 5, 2458(1977).

uranium exploration. A higher measuring speed and accuracy can be achieved when the automatic measuring method described here is used. This paper presented some results obtained by using a texture analysing system (T. A. S.) for automatic measurement of the fission tracks of some samples in the field. The comparison was made between two results obtained by using the T. A. S. and the microscope.

Keywords: uranium exploration fission track method microscope
texture analysing system adjustment of the optical path

Laboratory scale separation of uranium from thorium in 1B extractor for the aqueous reprocessing of thorium-based spent fuel

Xia Yuanxian Tao Chengying Wu Zhili
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

In this paper the separation of uranium from thorium in 1B extractor for the acid thorex process was described. The operation of 1B extractor was carried out with 30% TBP-kerosene as scrubbing agent and dilute nitric acid as stripping agent at room temperature. The theoretical stages of the scrub section and strip section, the optimum conditions of the relative flow rates and acidity of the stripping agent were determined by means of batch-wise countercurrent extraction experiments. The decontamination factors for uranium and thorium was also determined, respectively. The separation coefficient of the uranium from thorium is more than 200, the recovery efficiency of the uranium is 99.8%.

Keywords: ^{232}Th ^{233}U ^{233}Pa fission products extraction separation
TBP

Determination of lead in soil samples by ^{203}Pb radioisotope dilution substoichiometric method

Bao Borong Xue Zhilun Cheng Yuandi
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

In the present work, a procedure for the determination of lead in soil samples by ^{203}Pb radioisotope dilution substoichiometric method is described.

Japan NIES No.2 river clay standard sample and 83-40 Tibet soil standard sample were determined. Our values were in good agreement with reference values. The standard deviation of the method was less than 5%. Detection limit was about $0.1\mu\text{g Pb}$.

Keywords: ^{203}Pb isotope dilution substoichiometric method
soil samples determination of lead