

第二屆和平利用原子能國際會議文獻

核燃料和廢物處理

8

中國科學院原子核科學委員會編輯委員會編

科學出版社出版

核燃料和废物处理 (8)

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京印刷厂印刷 (北京市书刊出版业营业登记证出字第061号)

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962年3月第一版

书号: 2492 字数: 137,000

1962年3月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

印张: 0001—5,000

印张: 6 1/2

定价: 0.83 元

目 录

P/519	温度对 TBP 溶剂萃取的影响	1
P/1073	放射性废物的多效处理方法及其最后处置	7
P/1161	燃料元件的自动焊接	21
P/1526	钍之萃取及提纯的新方法	36
P/1830	钷的制备在美国的最近发展	56
P/2409	用水法来分离和清洗被照射过的燃料	63

温度对 TBP 溶剂萃取的影响*

D. G. 卡拉克

用磷酸三丁酯 (TBP) 作萃取剂的溶剂萃取法已广泛的用来从用过的反应堆燃料中回收铀和钚并与裂变产物分离。例如: 用来处理照射后的天然铀的普里克斯 (Purex) 法^[1] 和从浓集的铀-钼合金燃料中回收 U^{235} 的方法^[2]。这些方法非常成功。TBP 萃取 U^{VI} 及 Pu^{IV} 很好, 而绝大部分裂变产物不被萃取。钎、锆和铌是最难分的裂变产物, 而一种方法的纯化程度决定于去除这些裂变产物的量。这些裂变产物的一般性质指出, 由于它们的性质变化不大, 因而限制了它们的分离。升高温度可以加快它们之间的变化, 这就改进了 TBP 方法的纯化效率。

实 验

温度对普里克斯法和 U^{235} 分离法影响的研究是在小型的混合-澄清器中进行的^[3]。

后者是小型的连续的溶剂萃取接触器, 其大小能允许在实验室重复工厂中的溶剂萃取过程。所用萃取设备的大小有两种, 分别为 12 段和 16 段。每段的体积约为 10 毫升。操作温度用电热器控制。溶液用齿轮泵打入萃取设备中, 流速从 0.05 毫升/分到 6 毫升/分。

我们用了三种不同的混合-澄清器的组合: 第一种组合是仿照 U^{235} 方法的第一次溶剂萃取循环 (图 1, A); 第二种组合是仿照普里克斯法的第一次溶剂萃取循环 (图 1, B); 第三种装置是本文提出的双温度普里克斯法 (dual-temperature Purex process) (图 1, C)。

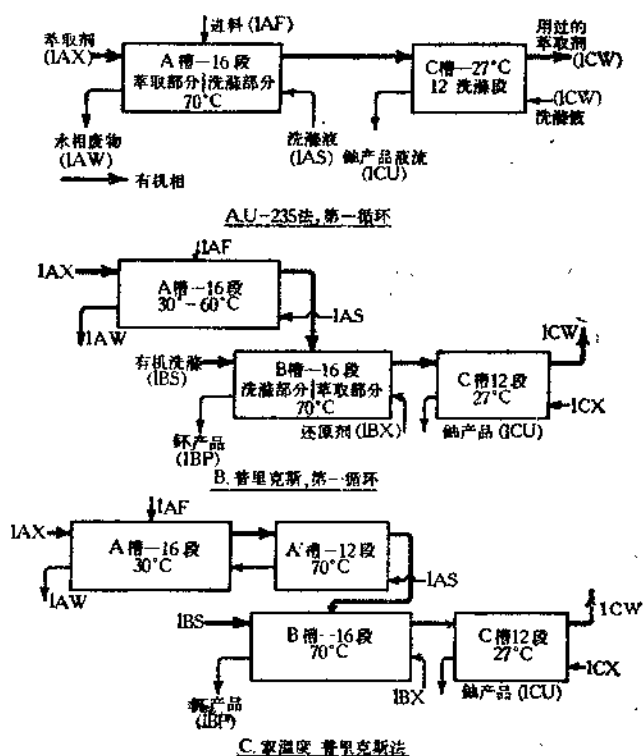


图 1.

* 第二届和平利用原子能国际会议文献, A/COPBP, 15/P/519, 美国, 1958年6月, 原文: 英文。

将照射过的燃料溶于硝酸制得料液。在 U^{235} 方法中每升料液约含有 1 克裂变产物。在普里克斯法中每升料液含有 0.2 克裂变产物。这些溶液是在燃料从反应堆取出 4—7 个月后才使用。用正十二烷稀释 TBP 制得有机萃取剂，选择这种稀释剂是由于它的化学稳定性。重要的裂变产物钆、锆和铌几乎是铀， U^{235} 或钍溶液中全部放射性的来源。

这些裂变产物用 γ 闪烁光谱仪分析。由于它们在一起测量，Zr、Nb 的 γ 射线不能分辨。从产品（铀、钍或 U^{235} ）裂变产物中分离出的程度称作用纯化系数（DF）。系数是料液中每单位产品（例如：铀、 U^{235} 或钍）的放射性除以产品溶液的每单位产品的放射性。

实验在恒定条件下进行直到产品溶液的放射性达到稳定数值。然后改变操作条件，直到产品溶液的放射性达到新的稳定数值。再改变操作条件重复实验。实验设备通常连续操作 70—100 小时，在这个期间可以试验 5—10 次不同的操作条件。

温度对 U^{235} 方法的影响

U^{235} 方法是用来从照射过的铀铝合金燃料中回收浓缩的铀，这方法有两个溶剂萃取循环。第一个循环用 6%（体积）的 TBP 从 $Al(NO_3)_3$ 水溶液中萃取铀，第二个循环是用 18% 的 TBP 从 HNO_3 水溶液中萃取铀（图 1 A，表 I）。由于反应堆中燃料的最大利用，结果大部分 U^{235} 裂变，因此回收过程中回收铀的纯化系数很高，约为 10^8 。提高 U^{235} 方法的第一个循环的操作温度能增加 U^{235} 产品的纯化（图 2）。当温度从 30°C 升高至 70°C 钆的 DF 增大 100 倍，锆、铌的 DF 也增大 10 倍。从 A 接触器洗涤段，得到的有机相的样品指出，在 30°C 与 70°C 萃取入有机相的放射性大致相同。但是在 A 接触器中洗去有机相中的放射性则在较高温度下比较有效（图 3）。在 70°C 所有洗涤段除去放射性比较有效，而在 30°C 只有 3—4 个洗涤段比较有效。

表 I. U^{235} 方法的流程

溶 液	相对流量(体积)	组 成
1AF	100	1.2M $Al(NO_3)_3$, 0.5M HNO_3 , 3 克 U/升, 1 克 F. P./升
1AX	35	6% TBP 的正十二烷溶液
1AS	15	1.2M $Al(NO_3)_3$, pH 1.3
1BX	5	0.01M HNO_3
1BP	5	60 克 U/升 0.01M HNO_3
2AF	7.1	3M HNO_3 42 克 U/升
2AX	21	18% TBP 的正十二烷溶液
2AS	6	1.5M HNO_3
2BX	14	0.01M HNO_3
2BP	14	21.4 克 U/升

当操作温度从 30°C 上升至 70°C，这方法的第二次循环的纯化系数增加 4 倍。这改进与第一次循环的并不一致，因为第二次循环所得到的纯化在很大程度上与放射性的量有关。在 70°C 用两次循环的 U^{235} 方法在实验室中得到的 DF 为 2×10^8 ，而在 30°C DF 为 3×10^6 。

温度对普里克斯法的影响

普里克斯法是用来从照射过的天然铀中分离铀和裂变产物。它的最简单的形式是两个铀和铈的溶剂萃取循环。第一个溶剂萃取循环除去大部分裂变产物并将铀和铈分开。在这方法的第一个循环中用三个接触器：A接触器是萃取产品并将裂变产物从产品的有机相中洗出；B接触器是将Pu还原为Pu^{III}，并从有机相中除去；C接触器是从有机相中洗出铀（图1，B，表II）。然后铀和铈的溶液分别经过另一溶剂萃取循环以进一步纯化。

在普里克斯法中操作温度对纯化的影响是用改变A接触器的

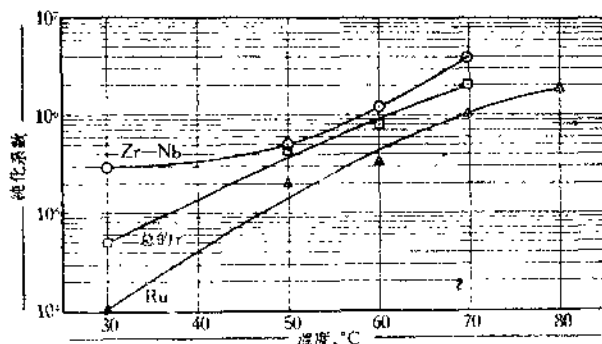


图2. 温度对U²³⁵方法第一次循环的影响

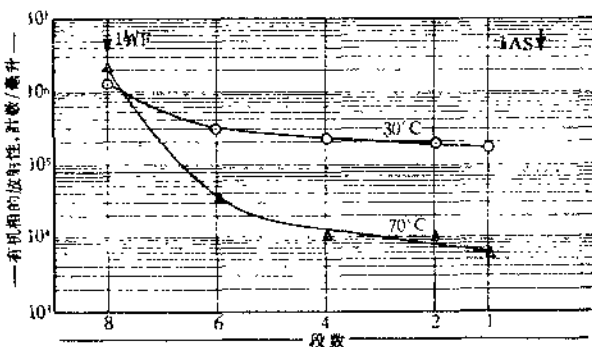


图3. U²³⁵方法1A洗涤区的放射性分析图

表II. 普里克斯法的流程, 第一循环

溶 液	相对流量(体积)	组 成
1AF	100	1.5M UO ₂ (NO ₃) ₂ , 1M HNO ₃ , 0.2克 Pu/升 0.2克 F. P./升
1AX	420	30% TBP
1AS	67	3M HNO ₃
1BX	15	0.1M HNO ₃ , 0.04M Fe(SO ₄ ·NH ₄) ₂
1BS	120	30% TBP
1CX	700	0.01M HNO ₃

温度来测定的，因为在这里没有除去的大部分放射性将进入由第一个循环得到的两种产品溶液之一。B接触器在70°C操作，因为以前的工作指出提高B接触器的温度能将有机相中绝大部分的放射性除去。

提高A接触器的温度最多只能稍微地改进裂变产物的分离(图4)，然而在30°C时，两种产品溶液中的主要裂变产物是钒，而在70°C是Zr-Nb。在60°C—70°C之间Zr-Nb的纯化系数突然降低是由于温度升高Zr的萃取系数增加。TBP水解为磷酸二丁酯不是主要原因，由于流速的改变，萃取剂在接触器中停留的时间对产品溶液的放射性只有轻微的影响。

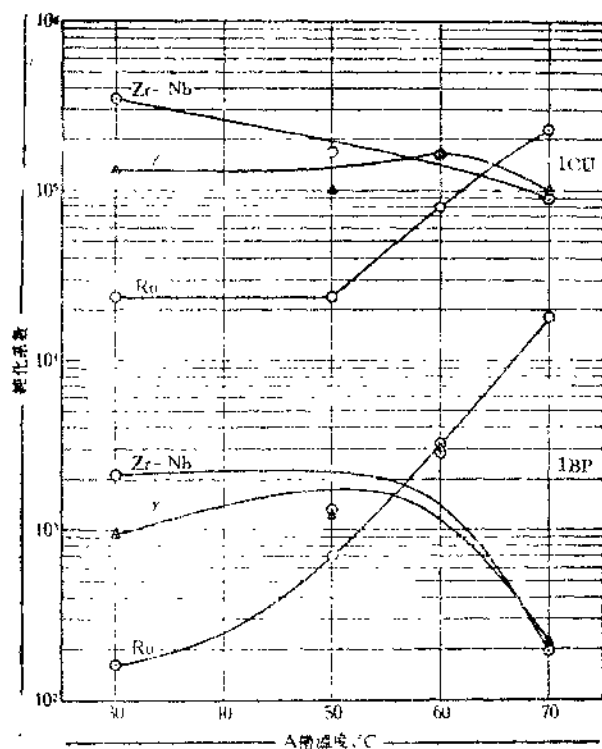


图4. 温度对第一次循环纯化的影响

和 A' 槽在 70°C 操作时得到的结果最好。在这些条件下 Pu 产品溶液的 DF 为 3×10^4 ，U 产品溶液的 DF 为 10^6 。双温度法与普通普里克斯法的纯化系数的比较见表 III。

表 III. 纯化系数, 普通的和双温度普里克斯法

操作温度, °C			纯化系数					
			铀产品			钍产品		
A槽	A'槽	B槽	γ	Zr-Nb	Ru	γ	Zr-Nb	Ru
30	—	70	4×10^3	4×10^2	200	10^3	5×10^3	2×10^4
30	70	70	5×10^3	2×10^2	5×10^3	10^6	10^6	2×10^6
40	60	70	9×10^3	10^3	7×10^3	4×10^6	10^6	2×10^6
70	30	70	8×10^3	5×10^2	—	10^3	8×10^3	8×10^4
33	—	33	$2 \times 10^{3.5(a)}$	3×10^3	10^3	$5 \times 10^{3.5(b)}$	5×10^3	2×10^3
			$2 \times 10^{3.5(b)}$	6×10^3	10^6	$4 \times 10^{3.5(b)}$	5×10^6	5×10^5

(a) 普通的普里克斯法, 第一次循环后。

(b) 普通的普里克斯法, 两次循环后。

双温度法的一个溶剂萃取循环与两种产品溶液的吸附过程相配合所得到的纯化系数等于或大于普里克斯法两个循环得到的纯化系数。从双温度法得到的铀溶液的纯化结果与从两个循环方法得到的溶液相同。用矽胶吸附除去残余的 Zr-Nb。从双温度法得到的 Pu 溶液需要进一步纯化, 将 Pu^{IV} 在浓硝酸中的稀溶液通过阴离子交换柱子, 然后用稀硝酸流洗吸附的 Pu^{IV} 得到铀的浓缩液。阴离子交换方法[4]的 DF > 500。一个循环的

双温度方法

前一节叙述的结果指出: 在 A 接触器中 Zr-Nb 的纯化在低温时最好, 而钍的纯化在高温时最好。这些结果最简单的应用是使 A 接触器的二个洗涤段的温度不同, 低温时除去 Zr-Nb, 高温时除去钍。在 A、B 接触器之间装置一 12 段的混合-澄清器, 使产品的有机相在分配与洗涤前得到额外的洗涤, 从附加的洗涤槽 (A' 槽) 中流出的洗涤液转入 A 槽, 带下的裂变产物经再一次洗涤除去。实验的流程如图 1, C 所示。

双温度的洗涤使产品溶液的纯化改进 100 倍。当 A 槽在 30°C

普里克斯法如图 5 所示。

这方法在经济上和操作上都比常用的普里克斯法要好。单循环法的空间和设备只有双循环法的三分之二，同时操作费用亦少。

由于 B 槽在 70°C 操作避免了过程的反常，这是操作上的优点。

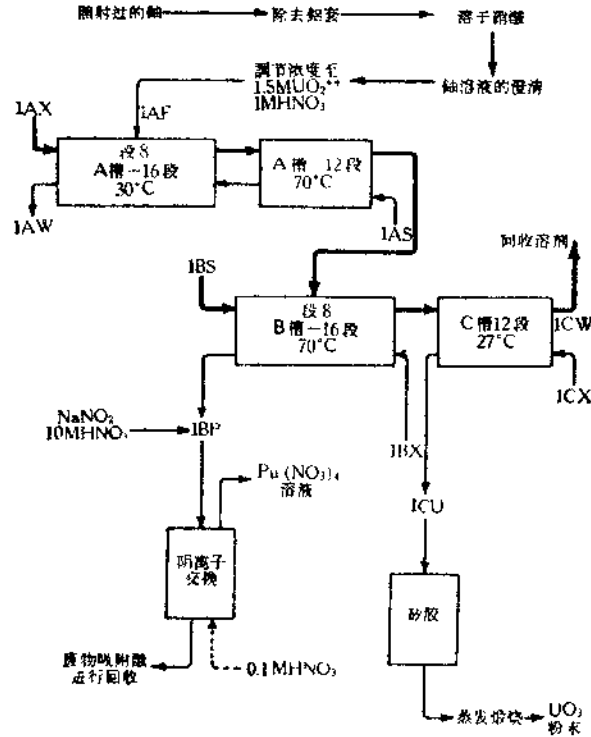


图 5. 单循环普里克斯法

如果在 A 槽中发生任何反常，则进入 B 槽的大部分放射性都洗入 Pu 的溶液中，所以铀溶液不必重新处理，铀溶液额外的放射性经过阴离子交换进一步都被除去，除非最后的过程失效。

温度影响的讨论

温度升高时，钆的 DF 增大，这可能是由于很易萃取的三硝基亚硝酰钆 (trinitro nitrosyl ruthenium) 水解为不易萃取的二硝基亚硝酰钆的结果。最近哈威尔的研究^[5]指出：三硝基亚硝酰钆是被 TBP 萃取的主要样品，同时它的水解速度随着温度的增高而大大的增加。双温度洗涤法成功表明在 30°C 逆反应很慢，不会影响纯化。

在这三种方法中 Zr-Nb 的性质表明只有小部分 (0.1%) Zr-Nb 能萃取，但升高温度时就加速从有机相中除去 Zr-Nb 易萃取化合物的反应。当温度升高时正常价态的 Zr 的萃取系数增加，大部分 Zr 的这一性质是用惯用的普里克斯法在高温操作以改进纯化失效的主要原因。在较高的温度时 U²³⁵ 方法中 Zr-Nb 的 DF 能得到改进，因为在这方法中水

相的酸度对于正常价态的Zr的萃取太低,即使在70°C也是如此。双温度普里克斯法在低温时除去大部分Zr-Nb,而在高温时洗去易萃取的样品。

另外一些因素如DBP的萃取、升高温度改进接触器的效率和有机杂质的萃取也已考虑到,并能影响纯化。然而,任何一个因素对于观察到的结果的最简单的解释都是不需要的。

参 考 文 献

- [1] Blumry, J. R., Solvent Extraction of U and Pu by TBP, Paper 539, Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, (1955).
Goldschmidt, B. et al., Solvent Extraction of Plutonium, Paper 549, *ibid*; Culler, F. L., Reprocessing of Reactor Fuel, Paper 822, *ibid*.
Irish, L. R. and Reas, W. H., The Purex Process A Solvent Extraction Reprocessing Method for Irradiated Uranium, HW-49483A, (April 8, 1957).
- [2] Culler, F. L. and Bruce, F. R., Processing of U-AI Fuel Elements, Paper 544, Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, (1955).
- [3] Alter, H. W., Coddings, J. W., and Jennings, A. S., Miniature Mixer-settler for Continuous Counter-current Solvent Extraction, *Anal. Chem.* **26**, 1557, (1954).
- [4] Aikens, A. M., Ion Exchange Recovers Plutonium from Irradiated Fuels, *Chem. Eng. Prog.*, **53** 82, (1957).
- [5] Brown, P. G. M., Fletcher, J. M., and Wain, A. G., Nitrate Nitrosyl Ruthenium Complexes and Their Extraction from Nitric Acid Systems by Tributyl Phosphate, *AIChE C R* 2260, (May 1957).

放射性废物的多效处理方法及其最后处置*

E. G. Struxness 和 J. O. Blomeke**

簡、介

最近几年来对“高水平”反应堆燃料废物再处理的最后处置花了相当多的思考,人們提出来了許多不同的处置方法,其中很多都值得繼續研究和发展。但是脱离了反应堆設計的改进和相应的堆燃料再处理方法的改进是不能决定这些处置方法将来应用的价值。此方面的进步是反映在被处置废物的类型和性質上面。

当考虑到废物加工或“处理”的可能性时,废物处置問題被一些另外的未知因素弄得更复杂了。究竟是某一处置方法的严重危害性决定处理方式,或者是裂变产物的重要用途决定处理方式?是不是可能将未处理的液态原废物直接放置到附近特别选定的結構中去,或者需要将危险的裂变产物凝固到惰性固体中以便永久的貯藏到天然或人造的遮蔽体中去?这些問題的答案会完全或部分的决定废物处理的原则。再者,处理方法将反映在有关的废物的类型上。

对于核燃料再处理、废物处理及最后处置的全面綜合研究,目前还未达到所需要的統一和綜合的程度。很多进行的工作是考虑了核燃料再处理,对废物最后处置考虑得較少,对废物的处理方法也考虑得很少。对一些联系整体的交接点或联系环节是完全沒有考虑,例如,将放射性燃料元件运送到化学加工厂去,将高水平液态废物进行衰变冷却的中間貯存,可能的但不是理想的将衰变了废物运到处置地点去。全部处理过程的各部分及放射性废物的最后处置必須統一安排在不同方案的流程图中,和根据經濟、安全及工程上现实性来对它們进行估价。

此文的目的在于探討高水平废物处理方法,建議处理方法的通用流程图,介紹将废物最后处置到地质結構中去的方案。目前还没有可用的数据来对这些流程进行正确估价,它們的适用是从整个燃料再处理—废物处理—最后处置系統工程的现实性来考虑的。此文特别沒有考虑裂变产物气体的处置問題。

废物处理过程

所有废物处理方法都需要考虑这几个問題。首先除了技术上和經濟上不可能的人工

* 第二屆和平利用原子能国际會議文獻, A/CONF. 15/P/1073, 美国, 1958年6月, 原文:英文。

** 作者工作在国立橡樹岭研究室, 此室由美国原子能委员会碳化物联合公司管理。

蜕变方法以外,放射性核只能用自然衰变方法来除去。因此,所有浓缩、固定、分离或者放射性裂变产物的使用均可导致最后处置的一系列步骤。由于许多裂变产物半衰期很短,因此可以在处理以前让它们衰变消失。衰变贮存常常是综合处理过程的预备步骤。

其次,高水平溶液废物常常是被认为很难处理的。其体积是差不多与燃料纯化厂中含有可裂变的和可再生的(fertile materials)物质的进料体积相等,同时它又沾染了由于化学处理加入的药剂和腐蚀的产物。更进一步,裂变产物在衰变中又发生大量的足以产生沸腾的热量。因此,在管理从废物处理过程所产生一些固体产物时需要考虑其冷却问题。

第三,对任何形式包装废物问题都必须考虑长期化学影响,例如废物溶液中成分逐渐的沉降和长期腐蚀作用。更进一步,放射性废物处理将比回收和除去铀、钚、钍困难得多。废物处理产品的放射性比度是步步提高,而可裂变与可再生物质的分离产品的放射性比度是逐渐降低。

第四,经济因素决定废物处理方法的实用性。对安全来说经济因素是比它次要,但成本却不可忽视。许多废物处理方法的建议一眼看来就是太昂贵了,其成本太高,以致不可能生产八厘美金一度(1千瓦小时)的电力,除非有可能利用裂变产物作商品以回收相当多的费用。

高放射性废物的特性

虽然我们不可靠地预计将来原子核动力经济中燃料纯化方法或者将要遇到的废物的类型,但从不同燃料大规模纯化厂可能生成的废物中可以选出五种高水平典型废物。根据废物中所含主要成分的观点,表 I 中列出了这些废物的特性。详细的组成、特别是一些少量成分的水平是决定于燃料的成分,回收过程的详细条件和特殊纯化厂优惠操作步骤。虽然有些微量成分可以对过程中某一裂变产物的分离产生干扰作用,但废物的物理与化学特性大体上是决定于所包含的主要成分。

从 Purex^[1] 和 TBP-25^[2] 纯化方法得到废物是近代燃料纯化方法的典型废物。Purex 方法是从天然铀或低浓缩铀回收铀及钚的方法,所生成废物含有较低稳定性盐是可注意的。TBP-25 方法,是用来从浓缩铀铝合金中回收 U²³⁵,所产生的废物含有相当数量的铝。从 Redox^[3] 方法、Hexone-25 方法^[2] 和 Thorex 方法^[4] 也都得到含铝废物。表 I 中其他三种废物代表动力堆燃料纯化过程可能得到的废物。Darex 方法^[5] 是可用来处理各种用不锈钢包裹的燃料。对于含铝量低的铀铝合金燃料的纯化是采用 FAN 方法^[6];对于含铝量高的浓缩铀燃料的纯化是采用无水氟化物挥发方法^[7]。

表中所列废物体积、成分,和裂变产物的水平是根据原来从处理过程出来的废物的情况写出的, Purex 类型废物可以用蒸发方法浓缩到相当小的体积,同时大部分的确酸可蒸馏出来加以回收并在过程中重新再用。这种废物可浓缩到 8M HNO₃, 在这样浓度下钚开始氧化为挥发性的 RuO₄, 这时废物用苛性钠中和并蒸发到溶解盐类的溶解极限。含铝废物一般是蒸发到 2.2 M 的铝浓度;如需要中和时可加入 50% NaOH 溶液以调整 pH 值

表1. 从典型燃料回收方法得到的高活性废物的特性

燃料	加工方法	体积 加仑/公斤铀	组成	未处理的废物			
				120天衰变	1年衰变	6年衰变	10年衰变
天然铀或 ~2% U-235 浓缩铀 (~90% U-235) U-Al合金	Purex: HNO ₃ 溶解, 用 TBP 萃取 U 及 Pu, 用 HNO ₃ 淋洗 TBP-25: HNO ₃ 溶解, 用 TBP 萃取 U, HNO ₃ -Al(NO ₃) ₃ 淋洗	1 177	H ⁺ , 0.93M NO ₃ ⁻ , 0.93M H ⁺ , 1.33M NO ₃ ⁻ , 6.2M Al ³⁺ , 1.63M Hg ²⁺ , 0.01M NH ₄ SO ₄ ⁻ , 0.04M	3600 居里 (13.1 瓦) 980 居里 (3.4 瓦)	1260 居里 (4.0 瓦) 280 居里 (1 瓦)	161 居里 (0.37 瓦) 30 居里 (0.07 瓦)	111 居里 (0.25 瓦) 21 居里 (0.05 瓦)
浓缩铀 (~90% U-235) U-不锈钢	Darex: 王水溶解, 蒸馏去 HCl, 用 TBP 萃取 U, HNO ₃ -Al(NO ₃) ₃ 淋洗	65	H ⁺ , 2.94M NO ₃ ⁻ , 6.10M Fe ²⁺ , 0.69M Cr ³⁺ , 0.16M Ni ²⁺ , 0.075M Al ³⁺ , 0.123M	1260 居里 (9.2 瓦)	140 居里 (2.6 瓦)	82 居里 (0.18 瓦)	52 居里 (0.13 瓦)
天然铀或 ~2% U-235 铀合金	FAN: HF-Al(NO ₃) ₃ -HNO ₃ 溶解, 用 TBP 萃取 U 及 Pu, HNO ₃ 淋洗	13.2	H ⁺ , 2.4M F ⁻ , 0.42M NO ₃ ⁻ , 4.1M Al ³⁺ , 0.6M Zr ⁴⁺ , 0.08M	270 居里 (1.0 瓦)	96 居里 (0.30 瓦)	122 居里 (0.028 瓦)	8.4 居里 (0.019 瓦)
浓缩铀 (~90% U-235) U-Zr 合金	氯化物挥发法: 用 HF 在熔融 NaF-LiF 650°C 共熔点中溶解, 用 F ₂ 将 UF ₄ 变为 UF ₆ ; UF ₆ 挥发并吸附在 NaF 上	8.5	ZrF ₄ , 87 重量% NaF, 6.5 重量% LiF, 5.1 重量% 其他, 1.4 重量%	20,000 居里 (71 瓦)	5700 居里 (20 瓦)	630 居里 (1.4 瓦)	430 居里 (1.0 瓦)

(*) 裂变产物水平是基于 10,000 Mwd/吨 低浓缩铀的完全燃烧或高度浓缩铀 30% 的完全燃烧在平均热中子流 3×10^{13} 中子/厘米²/秒时。

到13, 加入比全部生成鋁酸鈉理論計算量多25—30%的NaOH。初步研究證明, Darex型廢物可以濃縮到含不銹鋼濃度在50—100克/升之間而不致引起不穩定情況。從FAN型廢物蒸發濃縮能得到的濃縮程度還不是有把握的。不管是Darex型或FAN型廢物均可進行中和而不致引起主要成分的沉淀。熔點約500℃的揮發性廢物可以裝在適當大小和形式的容器中以便處置, 這種容器的形式要能有有效的散出在貯藏中裂變產物衰變所產生的熱量。

多效廢物處理方法

從每個服務於核動力工業的大規模燃料純化工廠中可以放出不同種類的高水平廢物。有些廢物可以適合於某種處理程序; 有些更複雜的廢物只能貯藏起來在長時期中任其衰變; 有些則可以直接的加以最後處置。一個單獨的大規模的燃料純化工廠利用一些不同的化學和物理方法來回收燃料及處理廢物是很合理的。

一個多效燃料回收工廠必須配合一個如表Ⅱ所示的多效廢物處理工廠。雖然各種處理方法化學過程互不相同, 但由於許多單元操作是相似的, 因此常常可利用相同的設備來完成。

處理液體廢物的化學和物理方法可以根據它們目的的不同而分類如下:

回收和分離有用的特殊裂變產物的加工方法 適用於此目的的回收程度決定於回收費用和可回收裂變產物放射性比度的售價。此類方法是否採用, 是決定於放射源市場的存在或者對某些廢物經濟加工的可取性。

從大量廢物中將危害性裂變產物或重元素全部分離和濃縮的處理方法 最後得到的水和鹽類可以放到周圍環境中去。除去的程度必須很高, 特別對一些長壽命裂變產物如 Sr^{90} 、 Cs^{137} 、 Am^{241} 、幾種鈾的同位素和 Cm^{242} 要除得干淨。經過有效方法的處理, 全部廢物流中長壽命危害物可以顯著的減少, 因此可以比較安全的將大量流體直接放到周圍環境中去。

將全部廢物變為一種可以放置到周圍環境隔離區的產品的處理方法 一種例子是從液體廢物中將混合裂變產物和惰性鹽製成固體狀態。另一種例子是經過簡單稀釋, 或用少量化學處理, 然後將其放入深的地下結構中。

如腐蝕和溶解度許可時, 在貯存或進一步處理之前先將液體廢物加以蒸發常常是有利的。蒸發高水平廢物要求冷凝水去污因素(decontamination factor)達到 10^8 — 10^{12} , 因此設計上的主要問題是防止被夾帶、噴濺或起泡的現象將放射性帶入到冷凝水中去。單效蒸發器在蒸發率為50—125磅/小時/平方呎下操作時, 冷凝水去污因素是在 10^3 — 10^4 之間。有時也要用化學處理方法來防止某些裂變產物多量揮發。如要大量減少體積時, 就必須蒸發強酸性溶液或泥漿液。廢物蒸發主要目的是減少體積以減少以後的處理和處置的費用。如蒸發不適用時, 可將液體先行中和以減少對以後貯存設備和處理設備的腐蝕。

在圖1a和圖1b的簡單流程圖中表示出了表I所列各種高水平廢水處理的可能

表 II. 废物处理和裂变产物加工方法

初步处理工艺	有用裂变产物回收方法	分离裂变产物及稳定性成分的方法	处理全部废物或制造于最后处理产物,特别是固体制备的方法
評議: 所有裂变处理步骤包括部分或全部下列步骤: 衰变冷却 蒸发 1. 外置热式 2. 自己液缩 高酸性和	評議: 1. 由于经济因素,裂变产物是大量堆存,中分高酸性和大量废物是低的。 2. 所有裂变产物和大量废物必须保留。 3. 在有用期以后分离出裂变产物要加以处理。 4. 所有这些技术均可发展到高的分离效率。 沉淀-结晶方法: 1. 对 Cs 的氯化物共结晶。 2. 稀土金属氯化物沉淀。 3. 用碱法沉淀 Sr。 4. 在 pH 2.5 时用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 清除钍,将 RuO_4 和发。 5. 用硫化亚铁、氢氧化铁、磷酸钙来沉淀 Cs、稀土金属、S 和 Ru。 6. 用硅钨酸 (silicotungstic acid) 沉淀 Cs。 7. 用氯化亚砷沉淀 Cs 及 Sr。 8. 用 MnO_2 沉淀钍。 9. 用四苯硼酸钠的沉淀。 10. 用四苯硼酸钠沉淀钍。 11. 用草酸沉淀稀土金属。 12. 稀土金属用浓硝酸结晶。 13. BaCl_2 用 12M HCl 结晶。 14. 用 MnO_2 沉淀铈、钕。 15. 用威錫酸 (phosphotungstic acid) 沉淀 Cs。 16. Ru 的电沉积。 17. 以 BaCO_3 形态除去 Ba。 离子交换-将离子与阳离子 1. 从碱性废物除去 Cs-Sr 的 Diban 方法。 2. 混合交换床。 3. 对 Ba 用阴离子交换剂。 无机物质吸收与吸附 1. Zr-Nb 在硅胶上选择吸附。 2. 用硫酸铈或钒氯化物作无机离子交换。 裂变产物有机溶剂萃取 1. 磷酸三丁酯萃取 Ce、稀土金属和 Zr。	評議: 1. 从其他毒性出发,从大量废物中分离裂变产物必须达到 10^2-10^6 分离因数。 2. 常常要求使用大量废物放射性很少,以便放入到河流,地下水道或相当便宜的前处理设备中去。 3. 有些方法是用于除去废物中强放射性阴离子。 4. 可以与前述各方面方法联系起来使用。 除去稳定性物质,含裂变产物液体的蒸馏 1. 用 HNO_3 结晶 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$。 2. 通过溶解将中期离子除去 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$。 蒸馏,结晶及萃取 1. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 型蒸馏器。 2. 用高沸点溶剂 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 废物并萃取。 溶剂抽取除去特殊裂变和重元素 离子交换法除去特殊裂变产物 在高温与高压下沉淀裂变产物 Ru 的电鍍和 NO_2 的破坏	評議: 1. 这些方法可采用直接从事放射性工厂来的废物; 可以用衰变一定时期后产物; 或从前面方法中某一步骤来产物。 2. 要求得到高放射性固体,放射性要求永变化学固定或物理隔离。 3. 如废物可以放到较深的地层中,处理方法要包括除去显著的沉淀。 焙烧,浸洗,包藏或固体 1. 连续焙烧器。 2. 沸腾床焙烧器。 3. 在天然废物上吸附与吸收。 4. 在裂解土上吸附。 5. 将岩屑子交换容量。 6. 对其他物质质的研究。 将废物与废物混和后放射性固定 1. 将石正子岩 (Nepheline syenite)。 2. 浸入混凝土中。 3. 人造长石。 4. 焙烧(及页岩中自然燃烧)。 5. 固定在土壤里。

性。在这些图中粗黑线表示较可取的途径，这是从目前已有数据和正在开展的工作中得出的。

表 I 中所列前四种废物是宜于用蒸发方法浓缩的。对放出的气体要将所含的颗粒进行处理并回收酸。对硝酸 Purex 废物或铝废物裂变产物分离的全部工作已经完成。对于这些比较相近的废物，裂变产物分离可以采用沉淀，清除(Scavenging)和结晶(图 1 b, 方案 I)或者用溶剂萃取(图 1 b, 方案 II)来完成。这些分离出来的产品可以供作商品应用或者用固体或包装好的形式来贮存。

已浓缩的废物可以在酸性或中性状态贮存以待其衰变冷却。在中和的时候沉淀固体的分离是作为处理方法中所必需的次一步骤。根据沉淀物特性不同，这种分离是用重力沉降，离心或过滤的方式来完成。在最后处理前分出的固体再加以干燥及焙烧，或者加以熔融。在加热过程中放出的气体在通入大气以前要先通过吸收器或过滤器。从固体液体分离步骤所得到的清液可以直接放入盐穴或深井中，或者用离子交换方法除去钌以外的全部残留裂变产物。钌可以用在电解槽中电镀到阴极的方法来分离，这样可以将 HNO_3 和 NaOH 浓缩并在过程中加以循环使用。

最 后 处 置

从废物处理得出产品是具有不同物理和化学形态的固体和液体。液体废物的范围包括低水平的污染水到高水平的从燃料纯化工厂得出的酸化的废水。固体废物的范围包括低水平的大量盐类到高水平的从焙烧法或固定法得到的包裹好的或不能浸出的固体产物。所有这些产物包含了相当数量的长半衰期的裂变产物 Sr^{90} ，和 Cs^{137} ，及一些超铀元素需要最后处置到隔离的或永久的介质中去。这些危害性元素必须永远地不让它再回到人类的周围来。

在 1955 年九月在美国原子能委员会的反应堆发展处主持下，国家研究协会中土壤科学处的一个委员会与其他有关团体开了一次会议讨论放射性废物处置到地质结构中去的问题。他们认为一种很大可能性是将固体废物放置到天然盐或岩盐沉积处去。他们也考虑了将液体废物放置到深的，多孔的及可渗入的结构中去的办法，在较久的将来有其特殊可能性。最近一些探索者更充分的分析了这些可能性，并企图找出使盐穴及深处处置成为现实的条件。

对废物加工的流程图，目前还没有适当的数据来决定这些最终处理方法的危害性、局限性和工程上的现实性。这就是美国原子能委员会目前在国立橡树岭研究室中所作的研究和发展规划所要达到的目的。虽然如此，对盐穴处置和深井处置的初步概念的基本考虑已经完成了相当多的初步研究工作。

将液体和固体废物放置到盐床中

岩盐中含有百分之 95—99 的 NaCl 和少量的 CaSO_4 及微量的 CaCl_2 ， MgCl_2 及其他杂质。它的熔点是 800°C 并且溶解于水(约 38 克每 100 毫升)。它的抗压强度是在 3000 到

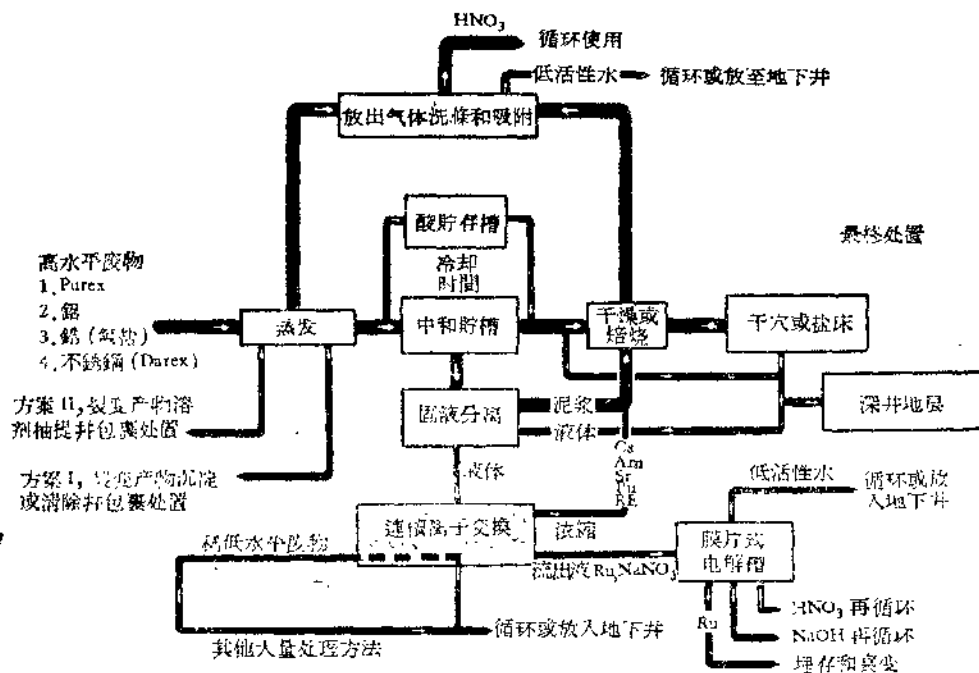


图 1.4. 废物处理系统—裂变产物及固体的大量处置图,粗黑线代表较好的路线

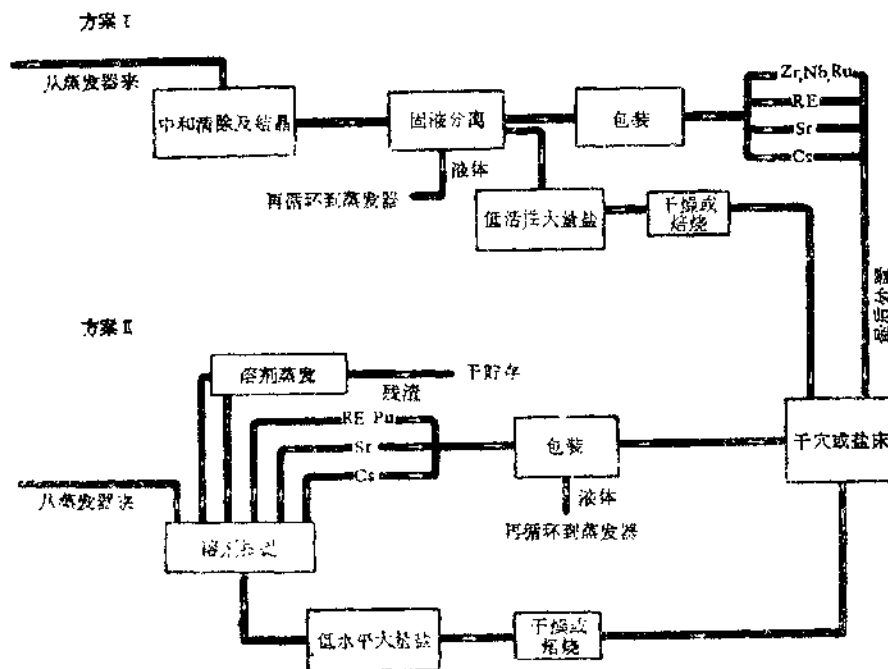


图 1.5. 裂变产物的分离和包裹处置的不同方法

- 4500 磅每平方吋。在靜負荷下盐会产生塑性流动,这就使它有不透水性,即是任何裂紋或空隙均将被塑性流动所封死。天然盐是以沉积床形式存在和以圓頂或“柱”形式存在。沉积床是一层层的,依照某一面积的地层图形存在。圓頂形盐是突破复盖层从沉积层升起来的。当复盖层重量使盐突破弱点向上流动时便产生了圓頂形盐。

在开盐矿时生成二种空穴即矿穴和溶解穴。如同煤矿和其他种矿井一样,矿穴是由开洞和支柱方式形成。一个垂直井沉入地面深度足够以穿过矿层。从这竖井开出一些隧道或拖車道以便在矿井能进行开采活动。百分之 40—60 的石头是留在下面作为矿頂面的支柱而不需另加支柱。通过主竖井或輔助竖井用強制通风或自然对流的办法进行通风。将盐溶解并将盐水带至地面便生成了溶解穴。在盐床上钻入一个井并装上套筒,然后在筒井中装入一較小直径的管子,水从內管用泵压下,生成的盐水从夾套中压出来。当溶解繼續进行时便生成一种梨形的空穴。溶解穴成本 (1—5 分/加仑) 比矿穴 (2—10 分/加仑) 便宜,溶解穴特别适于液体废物的处置,矿穴可以用来处置液体或固体废物。

化学适应程度 废物产品与岩盐的相互作用使处置废物用矿穴有解体的危險或者使危害性裂变产物有可能迂回到人們的周围来。对高水平液体废物影响迁移的因素有:(1) 岩盐及其中杂质在废物溶液中的溶解度;(2) 与岩盐的相互作用产生如氯、亚硝酸氯和氮的氧化物之类的分解产物。对高水平固体,唯一使裂变产物迁移的条件是挥发作用。对这些有限的因素是可以进行有效控制的。

用合成的鋁和 Purex 型废物(酸化的和中和的)进行实验室研究,結果証明岩盐在废物溶液中溶解度差不多与在蒸餾水中一样。見表 III。在废物处置以前先用盐水饱和的方法或者在原設計中留有余地使盐穴牆,地板与頂板均可再溶掉一些的方法均能控制由于溶解作用使矿穴变形的問題。酸性或中和的废液与盐接触产生气体的体积和种类目前正在研究和測定。虽然用酸性废物所作实验中观察到了微量的自由氯,如废物在处理前先加以中和則产生的气体将是少到可以忽略不計的。

物理稳定性 如前所示(表 I),所有高水平废物放射性均很强,同时含在它們当中的裂变产物的衰变均会产生相当多的热量。虽然盐在照射后結構强度变化很小,但升高温度和压力将可能对盐穴产生严重損害。

从 von Thiele 的研究說明,温度在 200°C 以下,压力在 100 克/毫米²(每克/毫米²約等于 0.1 大气压)左右时不会产生大的物理变化及塑性变形^[9]。圓形盐穴最高温度計算結果說明,一个含有废物的 20 呎直径球形盐穴,当产热率是 2 英热单位/小时/加仑时,假定热只由热传导方式散失,边界处的温度不会超过 200°F。图 2 表示出 20 呎直径球形穴温度的時間—空間分布曲綫,假定废物及周围盐的导热率是相等的。另外的計算指示出,在含有正在衰变放射性废物的同样大小球穴中最高温度会低于等速度放热废物的情况^{[9],[10],[11]},这証明了裂变产物的放热作用不会严重限制直接将废物放置到盐穴中。如盐穴是在大气压力下操作,如产热率大于导热損失率,則需要采用对流冷却。如处置空穴是完全被充滿