

核燃料工艺技术丛书

铀转化学工艺学

丛书主编 王俊峰

主 编 栗万仁 魏 刚 姚守忠

副主编 高兴星 傅常炯

中国原子能出版社

013033705

TL213
01

核燃料工艺技术丛书

铀转化工艺学

丛书主编 王俊峰

主 编 栗万仁 魏 刚 姚守忠

副主编 高兴星 傅常炯



本书由中核四〇四有限公司资助出版



北航

C1641141

中国原子能出版社

TL213

01

007080010

图书在版编目(CIP)数据

铀转化工艺学/栗万仁,魏刚,姚守忠主编.

—北京:中国原子能出版社,2012.6

(核燃料工艺技术丛书/王俊峰主编)

ISBN 978-7-5022-5539-8

I. ①铀… II. ①栗… ②魏… ③姚… III. ①铀化合物—
化工过程 IV. ①TL213

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 108959 号

内 容 简 介

本书对铀转化的生产过程进行了全面系统的介绍。其主要内容包括铀及其氧化物、氟化物的性质、铀氧化物的制备、四氟化铀和六氟化铀的制备以及与之配套的氟气制备工艺、辐射防护与生产安全等。

本书可供从事铀转化科研、设计、生产和教学的人员参考。

铀转化工艺学

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 王 丹 卫广刚

技术编辑 丁怀兰

责任印制 潘玉玲

印 刷 北京盛通印刷股份有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 26.25 字 数 680 千字

版 次 2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-5539-8 定 价 122.00 元

网址:<http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话:010-68452845

版权所有 侵权必究

《核燃料工艺技术丛书》

编 委 会

编审委员会

主 编	王俊峰					
副 主 编	张天祥	姚守忠	胡晓丹	韩建平	李江颖	张燕春
常务副主编	张天祥	胡晓丹				
委 员	(按姓氏笔画为序)					
	丁戈龙	于红箭	王 健	王春生	王剑英	车明生
	卢明义	任凤仪	刘坤贤	闫心智	李天福	杨掌众
	吴 伟	吴印清	吴秋林	张 伟	张文祥	张慧忠
	陆治美	陈永红	周镇兴	栗万仁	贾瑞和	高义伦
	高天祥	陶精言	第五永清	章泽甫	梁淑珍	董俊明
	韩秉魁	惠宏伟	景风坤	程沁澄		

办公室

主 副 成	任	丁戈龙					
	主 任	刘文彬 代云水					
	员	(按姓氏笔画为序)					
		王 邵	王海峰	刘大伟	吴艳平	余东昌	徐玉杰
		蒋建国					

《核燃料工艺技术丛书》

编辑出版委员会

(中国原子能出版社)

主 任	侯惠群					
副 主 任	杨树录					
成 员	(按姓氏笔画为序)					
	丁怀兰	卫广刚	王 丹	王 青	王艳丽	刘 岩
	刘 朔	张关铭	张铤清	赵志军	侯茸方	韩 霞
	谭 俊					

《铀转化工艺学》

编 审 人 员

主 编 栗万仁 魏 刚 姚守忠

副 主 编 高兴星 傅常炯

参与编写人员 (按姓氏笔画为序)

丁戈龙 马智刚 王 培 代云水 刘 宾 刘建车
贡文江 张慧忠 陈建勇 蒋建国

审 校 人 员 (按姓氏笔画为序)

闫心智 李天福 张 伟 张天祥 周麟生 赵 珺
段德智 高天祥 梁 勇 黄克勤 陶精言 董俊明
焦荣洲

总 序

核燃料循环产业是核工业发展的基础。核燃料循环产业的工业体系建设是核工业核心能力的重要组成部分。掌握核燃料循环工业体系各环节的专门工艺和技术是实现核燃料循环的理论向实践、科研实验向工业生产转化的关键环节。

经过五十多年的努力奋斗,特别是经过老一辈核燃料循环专家的刻苦攻关,我国相继突破了铀转化、核燃料后处理、铀钚冶金、氙生产等核燃料循环中的关键工艺环节,取得了一大批创新成果,积累了大量的宝贵经验和工艺技巧,为我国核工业的快速发展奠定了坚实的基础。

为了系统地总结我国核燃料循环领域工艺技术的自主创新成果,借鉴吸收国外同行的最新进展,在广泛吸取我国核燃料各领域专家意见的基础上,中国核工业集团公司所属中核四〇四有限公司、中国原子能科学研究院联合清华大学,历时四年,终于将《核燃料工艺技术丛书》编辑出版。

作为一名长期从事核燃料循环领域科研和生产的科技工作者,我对于核燃料循环技术在向工业化转化中突破工艺和掌握技术的复杂性和艰巨性有着深刻的体会,对于殚精竭智、献身于我国核燃料循环的众多专家学者怀有由衷的敬意和深厚的感情,对于我国核燃料循环产业的发展壮大充满无限的期望和信心。

我相信,此套丛书的出版必将促进我国核燃料循环领域工艺技术的系统化和科学化发展,推动核燃料循环产业的不断技术创新与进步,鼓舞和激励核燃料循环科研生产一线的广大干部职工,薪火相传,奋发图强,为我国核燃料循环产业的持续健康发展做出更大的贡献。

最后,感谢长期以来大力支持中国核工业集团公司核燃料循环产业的国家相关部委和地方政府的各级领导,感谢长期关心指导中国核工业集团公司核燃料循环产业发展的各领域的专家学者。

祝我国核燃料循环领域的工艺技术不断取得新的突破,我国核燃料循环产业取得更大的发展。

中国核工业集团公司总工程师

雷增光

2011年12月

序

为实现我国社会主义经济的可持续发展,积极发展核电已成为优化我国能源结构、缓解能源供应紧张局面的一项基本措施。核电事业的快速发展,进一步推动了我国核燃料循环各环节的产能提升和技术进步。

作为核燃料循环的一个重要组成部分,铀转化是将铀矿浓缩物及其化合物转化加工为 UO_2 、 UF_4 、 UF_6 等所经过的物理化学过程,其主要产品 UF_6 ,迄今为止仍然是几种实用铀同位素分离法所需的唯一原料。

我国的铀转化生产体系始建于 20 世纪 60 年代。在借鉴国外技术的基础上,通过自力更生,逐步建立了具有中国特色的铀转化科研生产体系,形成了一定的供应保障能力,为我国核武器研制、核电事业的发展作出了应有的贡献。但在我国早期的核工业生产体系中,铀转化生产规模较小,布局分散,仅能维持过去特定时间内国内铀转化产品的供需平衡。且因推动力不足,长期缺乏科研、技术开发的投入,导致在过去一个相当长的时期内,我国铀转化产业的技术创新能力欠缺,整体生产技术水平相对落后,生产规模不大,基于此,“十五”以来,国家逐步加大了铀转化产业发展及其技术研发的投入,以维持我国铀转化产品的供需平衡,确保形成安全、稳定、可靠的铀转化生产供应保障能力。目前,为满足核电事业快速发展的需要,我国的铀转化产业已进入一个全新的发展阶段。

《铀转化工艺学》一书的编著出版适逢其时。该书在对国际铀转化生产技术现状和发展方向进行跟踪、分析的基础上,以铀转化生产技术为主线,全面、系统地描述了铀及其有关化合物的性质,对氧化物、 UF_4 、 UF_6 制备工艺等进行了详细描述,并对配套的氟气制备工艺、辐射防护与安全生产等内容进行了系统介绍。

本书主题鲜明,内容翔实,章节安排合理,结构紧凑,通篇透着丰富的生产实践信息,实用性强,是一部指导铀转化生产实践的好书。本书引用资料众多、来源可靠,列举了诸多工业应用实例和工艺技术方案、参数、试验数据等,指导

性强,对从事铀转化的专业技术人员具有较高参考价值,可作为工作手册使用。
相信本书的出版,对推动我国铀转化产业的发展具有积极作用。

我衷心祝贺《铀转化工艺学》一书的出版,并向广大读者推荐。

中国科学院院士

宋家树

2011年3月

前 言

随着我国社会主义经济建设的快速发展,积极发展核电已成为优化我国能源结构、缓解能源供应紧张局面的一项战略决策。而核电事业的发展,离不开核燃料循环及相关技术产业的支持。在核燃料循环、军用核材料的生产过程中,铀转化具有承前启后的作用,是联系其他环节的重要纽带。作为发展国家核工业的基础,国际社会历来都非常关注、重视铀转化生产技术的发展。

在对国际铀转化生产技术现状和发展方向进行跟踪、分析的基础上,结合我国铀转化生产的实际情况,本书对铀转化的有关生产工艺技术进行了介绍,以期能够为读者全面了解铀转化生产过程提供一些有益的帮助。

本书由多位具有丰富理论知识和实践经验的技术人员合作编写,具体执笔的同志有魏刚、高兴星、栗万仁、马智刚、张慧忠、丁戈龙、代云水、王培、刘宾、负文江、刘建车等。

中国科学院资深院士、著名的核科学家宋家树先生为本书作了序,张天祥、姚守忠、黄克勤、周麟生、焦荣洲、段德智、赵珺、高天祥、张伟、傅常炯、董俊明、闫心智、陶精言、李天福等专家对全书进行了认真审阅,梁勇对本书第7章进行了审查,提出了许多宝贵的建议和修改意见。中核四〇四有限公司核信息中心的诸位同志及余东昌、田甜、陈建勇、王俊、顾龙同志为本书的出版做了大量的工作。对此我们一并表示衷心感谢。

在本书的编写过程中,也得到了有关领导和专家的大力支持和帮助,谨向他们表示谢意。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编著者

2011年9月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 核能及其利用	(1)
1.1.1 核能	(1)
1.1.2 核能的利用	(3)
1.1.3 核能在我国社会经济建设中的作用和地位	(5)
1.2 核燃料与核燃料循环	(6)
1.2.1 核燃料	(6)
1.2.2 铀资源及其利用	(8)
1.2.3 核燃料循环	(12)
1.3 铀转化	(17)
1.3.1 铀转化的内容	(18)
1.3.2 铀转化工艺过程特点	(23)
1.3.3 铀转化生产技术的发展概况	(26)
参考文献	(27)
第 2 章 铀及其氧化物、氟化物的性质	(29)
2.1 铀的基本性质	(29)
2.1.1 铀在自然界中的分布	(29)
2.1.2 铀的晶体结构和物理性质	(30)
2.1.3 铀的化学性质及其重要化合物	(34)
2.1.4 铀的水溶液化学	(38)
2.1.5 铀的核性质	(46)
2.2 铀-氧化物的性质	(50)
2.2.1 铀-氧相图	(51)
2.2.2 二氧化铀的物理、化学性质	(51)
2.2.3 三氧化铀的物理、化学性质	(55)
2.2.4 八氧化三铀的物理、化学性质	(57)
2.2.5 过氧化铀的物理、化学性质	(58)
2.3 铀氟化物的性质	(59)
2.3.1 铀的氟化物类型	(59)
2.3.2 三氟化铀的制备方法与基本性质	(59)
2.3.3 四氟化铀的物理、化学性质	(60)
2.3.4 铀的中间氟化物	(67)
2.3.5 六氟化铀的物理、化学性质	(68)

2.3.6 氟化铀酰的物理、化学性质	(74)
参考文献	(76)
第3章 铀氧化物的制备	(77)
3.1 AUC 热解还原法制备二氧化铀	(77)
3.1.1 AUC 的制备方法	(78)
3.1.2 AUC 的基本性质	(79)
3.1.3 AUC 热解还原	(81)
3.1.4 AUC 热解还原制备铀氧化物的工艺流程和设备	(84)
3.2 ADU 热解还原法制备铀氧化物	(90)
3.2.1 ADU 的组成与颗粒结构	(90)
3.2.2 ADU 热解还原	(94)
3.2.3 ADU 热解还原制备二氧化铀的工艺流程和关键设备	(101)
3.3 UNH 脱硝还原法制备铀氧化物	(105)
3.3.1 硝酸铀酰的基本性质和热分解过程	(105)
3.3.2 UNH 脱硝还原制备三氧化铀的工艺过程 and 关键设备	(111)
3.3.3 UNH 一步脱硝还原法制备二氧化铀工艺过程	(122)
3.4 高价铀氧化物还原制备二氧化铀	(125)
3.4.1 还原反应热力学	(125)
3.4.2 还原反应动力学	(126)
3.4.3 工艺流程和设备	(136)
3.5 陶瓷级二氧化铀的制备工艺	(137)
3.5.1 ADU 法	(138)
3.5.2 AUC 法	(140)
3.5.3 干法转化流程	(141)
3.5.4 陶瓷级二氧化铀粉末的性能	(145)
3.6 八氧化三铀的制备	(146)
3.6.1 AUC 法	(147)
3.6.2 ADU 法	(147)
3.6.3 煅烧法	(147)
3.6.4 六氟化铀转化法	(147)
3.7 三氧化铀、二氧化铀的活化	(148)
3.7.1 流化床脱硝 UO_3 的活化技术	(148)
3.7.2 UO_2 的活化技术	(154)
3.8 铀氧化物制备中的还原反应器	(155)
3.8.1 对还原反应器的要求	(156)
3.8.2 还原反应器的应用	(156)
3.9 铀氧化物产品的质量要求	(160)
3.9.1 天然二氧化铀产品的质量要求	(160)

3.9.2 陶瓷级二氧化铀产品的质量要求	(161)
参考文献	(162)
第4章 四氟化铀的制备	(163)
4.1 四氟化铀生产技术的发展与制备工艺	(163)
4.1.1 四氟化铀生产技术的发展	(163)
4.1.2 四氟化铀的制备工艺	(163)
4.2 四氟化铀的“湿法”生产	(164)
4.2.1 四氟化铀“湿法”生产工艺原理	(164)
4.2.2 四氟化铀“湿法”生产工艺过程	(165)
4.2.3 湿法生产的纯化作用	(175)
4.2.4 四氟化铀“湿法”生产工艺流程与关键设备	(175)
4.3 四氟化铀的“干法”生产	(186)
4.3.1 二氧化铀氢氟化反应的热力学和动力学	(187)
4.3.2 二氧化铀氢氟化的工艺过程和设备	(200)
4.3.3 氢氟化尾气处理与氟化氢的回收	(232)
4.4 由高价铀氧化物直接制备四氟化铀	(237)
4.5 四氟化铀产品的质量要求	(239)
参考文献	(239)
第5章 六氟化铀制备	(241)
5.1 六氟化铀制备方法概述	(241)
5.1.1 六氟化铀制备的技术途径	(241)
5.1.2 氟化法制备六氟化铀的技术发展	(243)
5.2 四氟化铀与氟气反应机理	(244)
5.2.1 四氟化铀与氟气反应的热力学特性	(245)
5.2.2 四氟化铀与氟气反应的动力学特性	(245)
5.3 六氟化铀制备的工艺过程和关键设备	(251)
5.3.1 六氟化铀的制备工艺介绍	(251)
5.3.2 氟化反应器及其应用	(256)
5.3.3 六氟化铀产品收集	(283)
5.3.4 氟气的回收再利用	(294)
5.3.5 六氟化铀的纯化	(296)
5.3.6 排放气体的净化处理	(305)
5.4 铀氧化物氟化制备六氟化铀的方法	(313)
5.4.1 铀氧化物直接氟化的基本原理	(313)
5.4.2 直接氟化的工艺过程和设备	(315)
5.4.3 氟化产品的收集	(317)
5.4.4 工艺尾气的净化	(317)
5.5 六氟化铀产品的质量要求	(317)

参考文献	(318)
第 6 章 电解制氟	(320)
6.1 氟的性质和氟气制备方法概述	(320)
6.1.1 氟在自然界中的分布和用途	(320)
6.1.2 氟气和氟化氢的主要物理、化学性质	(321)
6.1.3 氟气的制备方法与技术发展	(329)
6.2 电解制氟的基本原理	(331)
6.2.1 电化学基本知识	(332)
6.2.2 电解制氟的基本原理	(342)
6.2.3 极化与阳极效应	(344)
6.3 电解制氟的工艺过程与设备	(349)
6.3.1 中温电解制氟	(350)
6.3.2 高温电解制氟	(364)
6.3.3 其他电解制氟设备的应用	(369)
6.4 电解制氟过程中有关材料的性能要求	(370)
6.4.1 电解质	(370)
6.4.2 电解槽的结构材料	(372)
6.4.3 电极材料	(373)
6.4.4 无水氟化氢	(377)
6.4.5 密封材料	(378)
6.5 阴、阳极气体的净化技术	(378)
6.5.1 阳极气体的净化	(379)
6.5.2 阴极气体的净化	(381)
6.6 电解质的再生回收	(383)
6.6.1 电解质再生回收的基本原理	(384)
6.6.2 电解质再生回收的工艺流程	(384)
参考文献	(385)
第 7 章 辐射防护与生产安全	(387)
7.1 铀的辐射特性与安全操作	(387)
7.1.1 铀的辐射特性及危害	(387)
7.1.2 铀转化过程中的辐射防护	(389)
7.2 铀的化学毒性及防护	(390)
7.3 表面去污技术	(390)
7.3.1 皮肤的去污	(390)
7.3.2 个人防护用品的去污	(391)
7.3.3 工作场所、仪器设备表面的去污	(391)
7.4 核事故及其应急处理措施	(394)
7.4.1 核应急和应急状态的分级	(394)

7.4.2 核事故应急管理工作的方针政策	(395)
7.5 铀转化生产的职业卫生	(396)
7.5.1 特征性物质的使用和释放	(396)
7.5.2 其他职业性有害因素与防治	(400)
7.6 放射性废物的管理	(402)
参考文献.....	(403)

第1章 绪论

作为当代能源的一个重要组成部分,核能是一种环境友善、清洁高效、安全可靠的能源。随着科学技术的进步和发展,人类不仅实现了核能释放的可控性和可调节性,其操作性能和安全性能也得到了大幅度的提高,而核资源的充分利用也为核能的长期、可持续发展奠定了良好的技术基础。

目前,作为核能和平利用的主要方式,核电已进入到一个相对成熟、快速发展的阶段。21世纪以来,随着核电事业的复兴,核燃料循环产业进入到一个全新的发展时期。在核燃料循环领域中,铀转化不仅是核材料生产的主工艺过程之一,也是联系其他工艺环节的重要纽带,是核工业的重要组成部分,是国家核能力的重要体现,受到了国际社会的普遍关注和重视。

1.1 核能及其利用

在人类社会的发展史上,获取能源和能源的应用不仅是人类认识自然、利用自然的结果,更是促进人类社会文明进步最重要的因素之一。能源利用范围的每一次扩大、能源技术的每一次突破,都伴随着生产技术的重大变革,甚至引起社会生产方式的变革。核能的利用和发展也不例外。从核能发现之日起,人类就从未停止过对核科学技术和核能应用领域的探索。在以科技发展、技术进步促进核能应用能力提高的发展过程中,由于理论研究、科学实践和工程技术等方面的紧密结合,在短时间内,核能就在国防、政治、社会、经济、生活、能源等领域中都发挥出了重大作用和影响。

1.1.1 核能

在放射性衰变、核聚变和核裂变的过程中,因质量亏损必然会释放出一定的能量,这种能量通常称之为核能。从19世纪末期开始,人类逐步揭开了原子核的秘密。20世纪30年代末期,核裂变现象的发现,开辟了一条当代核能利用的现实之路。1942年,美国在芝加哥大学建造了第一座天然铀石墨反应堆,使可控链式核裂变反应从理论变为现实。经过长期的努力,人们终于从核反应中大规模地获取了实用核能。

目前,获取核能的途径主要有如下3种:

(1) 放射性衰变,如



(2) 由轻核聚变形成重核(核聚变),如



(3) 重核裂变(核裂变),如



核聚变与核裂变可以连续发生形成链式反应,链式反应形成过程如图 1-1 所示。从 1896 年贝可勒尔(H. Becquerel)发现铀的放射性到 1951 年 12 月美国首次在实验增殖堆 1 号(EBR-1)实现核能发电以来,核裂变的可控链式反应已成为核能和平利用的主要技术途径。现阶段,世界上所有已建造、正在运行或在建的核电站均为可控链式核裂变反应装置。

像化学反应一样,发生核反应时释放出来的能量大小,是由系统始态和终态质量差(质量亏损, Δm)决定的。核反应过程中的质量亏损,可由爱因斯坦狭义相对论中的质能关系式 $E = \Delta mc^2$ 计算。图 1-2 中给出了若干化学反应和核反应的相对质量亏损 $\Delta m/m(u)$ 。与单位质量 1 u[原子质量单位, $m(^{12}\text{C}) = 12.000\,000\text{ u}$]相对应的能量为 931.5 MeV。

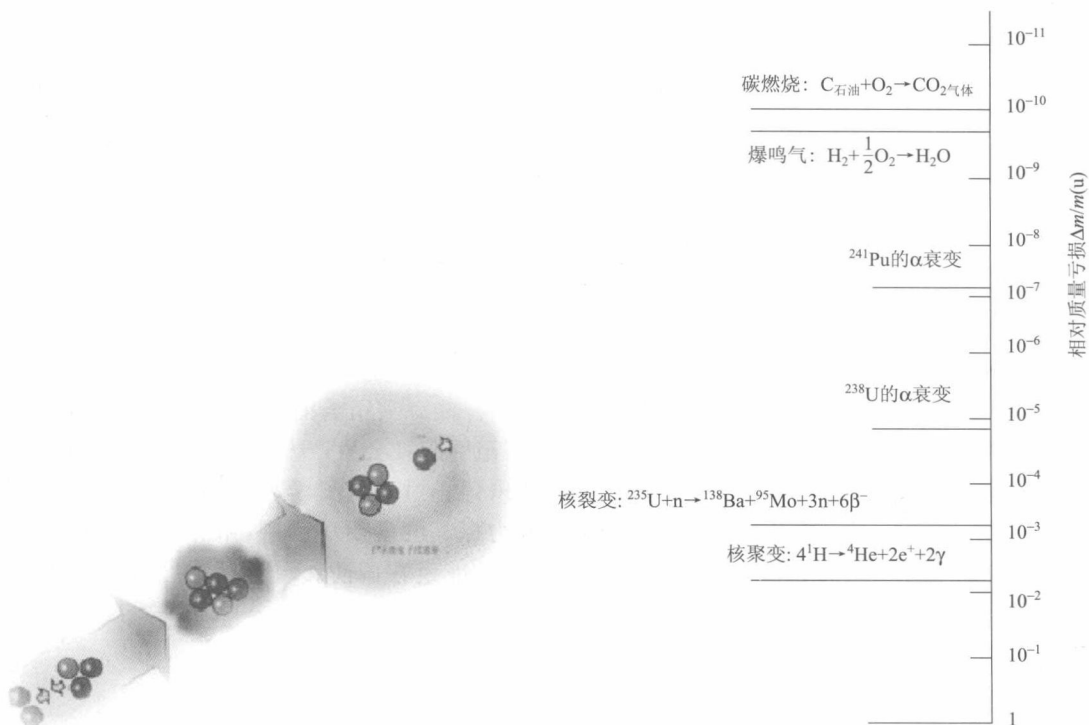


图 1-1 核能释放过程中的链式核裂变反应示意图

图 1-2 化学反应、放射性衰变、核裂变和核聚变过程中的相对质量亏损

由图 1-2 可知,在获取核能的 3 种途径中,放射性衰变产生的质量亏损最小,但也比一般的化学反应高 3~5 个数量级。有关核能与化学能的比较如表 1-1 所示。

表 1-1 核能与化学能的比较

反 应 方 式	释 放 能 量
1 个 ^{235}U 原子发生裂变	195 MeV
2 个氘(D)原子聚合成 ^3He 原子	3.25 MeV
2 个氘原子聚合成氚(T)原子	4.0 MeV
1 个氘原子与 1 个氚原子聚合成 ^3He 原子	17.6 MeV
1 个碳(C)原子燃烧生成 CO_2	4.1 eV

如表 1-1 所示,在核裂变与核聚变的过程中,因质量亏损所导致的能量释放巨大,如 1 kg ^{235}U 完全裂变时释放出来的能量,理论上相当于 2 800 t 标准煤完全燃烧时所产生的热能。

1.1.2 核能的利用

重核裂变和轻核聚变是大规模获取实用核能的两种主要方式。20 世纪 50 年代以来,从单纯的军事目的到核能的和平利用,国际社会对核能的认识经历了一个曲折的发展历程。随着当代科学技术的快速发展,核能的应用领域得到了空前拓展。到目前为止,核能的利用大致可归纳为如下几个方面。

1.1.2.1 核动力

(1) 核电

核能和平利用的最主要体现就是核电。目前,核电已成为解决全球性能源危机的首选技术方案,也是最为现实的技术途径之一。20 世纪 50 年代以来,大批核反应堆的接连兴建和投入运行、并入电网,标志着人类已全面掌握了可控核裂变链式反应技术。截至 2007 年 7 月,全球共有 37 个国家 442 座反应堆并网发电,为全世界提供了约 17% 的电力供应,总输出电量约为 400 000 MW。其中,47% 的核电站为美、法、日 3 个国家所有,这 3 个国家的核电发电量占世界核电总发电量的 57% 左右。

目前,世界上运行中的核电反应堆,80% 为轻水堆。轻水堆又分为压水堆和沸水堆两种。国内外正在运行和在建的轻水堆核电站,3/4 为压水堆。它作为国际上工业应用中最成熟的堆型采用低浓 $^{235}\text{UO}_2$ (^{235}U 丰度约为 2%~5%) 燃料,以高压水为慢化剂和冷却剂。一种典型的压水堆核电站剖面结构示意图如图 1-3 所示。

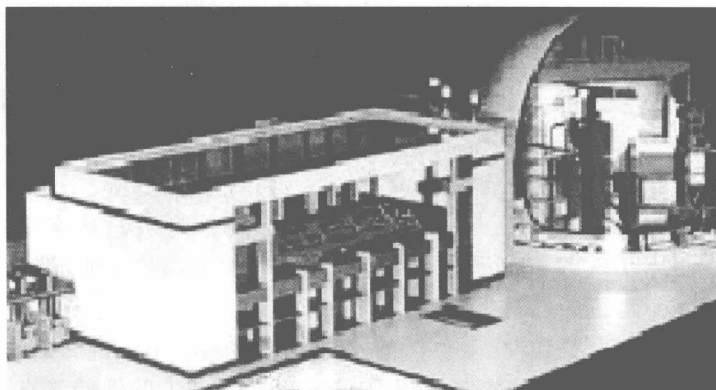


图 1-3 压水堆核电站剖面结构示意图

与常规火力发电相比,核电的主要优点如下:

1) 核电是一种环境友善、清洁、高效、安全、可靠的能源

目前,日益严重的环境问题主要是由人类使用化石燃料引起的。在传统化石燃料的使用(主要为燃烧)过程中,伴随着能量的释放同时会产生大量的烟尘、 SO_2 、 CO_2 、 NO_x 等物质。由 CO_2 等气体引起的“温室效应”,使地球环境温度逐渐升高,并已引发了诸多不良影