

高浓缩铀燃料后处理

(译文集)

蒋云清 译

-53

原子能出版社

内 容 简 介

本书选译了国外有关高加浓铀燃料后处理的特刊报告和期刊文章共16篇,分别介绍了美国、英国、意大利和欧洲化学公司后处理厂对高加浓铀燃料(主要是铝合金燃料)进行后处理的实验室研究成果及工厂设计与运行经验。大多数译文,系统地阐述了全流程的工艺性能,也有少数译文专题论述了元件溶解、料液预处理、镅的行为与回收、铀脱硝等内容。书末附有铀在稀 TBP 体系和水相间的分配数据。

本书对从事核燃料后处理的科研、设计、生产人员了解高加浓铀燃料后处理进展情况有一定的帮助,也可供大专院校后处理专业的师生参考。

高加浓铀燃料后处理

(译文集)

蒋云清 译

胡景忻 周定义 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售



开本 850×1168¹/₃₂·印张10⁵/₈·字数 233 千字

1981 年 6 月第一版·1981 年 6 月第一次印刷

印数001—700 ·统一书号: 15175·324

定价: 1.55元

前 言

高加浓铀通常用作材料试验堆(MTR)、工程试验堆(ETR)、高通量堆(HFR)、同位素生产堆等研究、试验堆型的核燃料。近几年,美国已将它应用于空间反应堆中。

与军用生产堆燃料后处理相比,高加浓铀燃料后处理起始稍晚。世界上第一座高加浓铀燃料后处理厂——美国爱达荷化学处理厂(ICPP)于1953年才投入运行。至今,除苏联未见公开报道外,一些核国家和核组织(如美国、英国、法国、意大利、西班牙、欧洲原子能联营)都已陆续新建了专用的高加浓铀后处理厂,或者利用原有的后处理厂进行适当修改后兼用于处理高加浓铀燃料。西德、日本两国的动力堆燃料后处理工业于六十年代末才逐渐发展起来,目前尚未在本国处理高加浓铀燃料。

二十多年来,高加浓铀燃料后处理工艺经历了实验室研究、中间工厂发展和工业规模工厂运行三个阶段,可以说目前已达相当成熟的程度。诚然,对于一些具体的细节问题,各国尚未取得完全一致的看法和做法。但是,各个工厂的主体工艺仍是一般后处理厂广为采用的溶剂萃取法,其中又以稀磷酸三丁酯(TBP)流程最为成功。异己酮(Hexone)流程现仅在ICPP中用于第二和第三循环。叔胺(TCA)流程也只在尤莱克斯工厂中作了一个运行期的试运行。

本译文集从国外公开发表的特刊报告、期刊和会议文集中选译了有关高加浓铀燃料后处理的文章,共16篇。书中分别介绍了美国、英国、意大利和欧洲化学公司对高加浓铀(主要是铀-铝合金)燃料进行后处理的实验室研究成果以及工厂设计、运行经验。大多数译文系统地论述了完整的工艺过程及其性能,也有少数译文仅涉及元件溶解、料液预处理、镅的行为与回收、铀脱硝等专题。所选文章既照顾到历史情况,又尽可能地反映当前本专业的动向。为方便读者查阅,书末附有铀在稀TBP-HNO₃-Al(NO₃)₃体系中的分配数据,还列出了已译成中文的其它有关文献的目录。

各篇译文分别经胡景忻和周定义两同志校阅，使译文的质量有较大的提高，在此仅表示感谢。但限于译者水平，书中仍可能有错误和不妥之处，请读者不吝指正。

译者

1979年5月

目 录

前言.....	iii
1. 处理20%加浓铀合金燃料的 TBP 溶剂萃取工艺 (实验室研究)	1
2. TBP-25工艺流程的发展.....	19
3. 爱达荷化学处理厂从铝合金燃料中回收铀 (1966财政年度)	55
4. 爱达荷化学处理厂从铀-铝合金燃料中回收铀 (第25运行期)	71
5. 爱达荷化学处理厂铝燃料和锆燃料首次共处理 试运行经验.....	90
6. 爱达荷化学处理厂对加浓铀产品进行 首次脱硝处理.....	102
7. 爱达荷化学处理厂首次处理镭的运行情况.....	119
8. 萨凡纳河工厂中镭的溶剂萃取行为.....	138
9. 用明胶和 MnO_2 同时沉淀法净化U-Al 燃料溶解液.....	159
10. 处理加浓铀时镭与钷的调价.....	166
11. 萨凡纳河工厂加浓铀燃料的溶剂萃取.....	178
12. 英国原子能管理局唐瑞后处理厂.....	189
13. 加浓铀燃料元件的后处理经验.....	208
14. 未辐照的 MTR 燃料元件在液泛式半连续 溶解器中的溶解.....	222
15. 意大利萨卢吉亚尤莱克斯工厂用胺萃取流程 处理材料试验堆辐照燃料元件的热运行经验.....	234
16. 欧化厂1967年和1968年的高加浓铀后处理 运行经验.....	277
附录一 铀在硝酸溶液和5、10、15% TBP-Amsco	

之间的分配.....	318
附录二 硝酸铀酰在硝酸和7.5% TBP 之间的平衡	
分配.....	323
附录三 有关高加浓铀燃料后处理的其它译文.....	332

处理20%加浓铀合金燃料的 TBP溶剂萃取工艺 (实验室研究)

古德 (J. H. Goode)
弗拉纳里 (J. R. Flanary)

一、引言

研究堆用的材料试验堆 (MTR) 箱型燃料组件, 预定要在国立橡树岭实验室 (ORNL) 进行处理, 本文报道了为此所作的有关料液制备和溶剂萃取流程的实验室研究成果。这种燃料组件是由12块厚度为0.060英寸的铝包壳燃料元件板组成的, 元件板与侧面的铝板和端头焊在一起。燃料板芯体含48%的铀(以二氧化铀形式), 至多有3%的硅, 其余的是铝。 ^{235}U 在铀中的加浓度为20%^[1]。设计燃耗约17%。每箱未辐照的组件含5.10公斤铝, 900克铀, 至多110克硅。元件经辐照以后大致含84%铝, 15%铀, 1%硅; 每公斤铀中约含5克钚^[2]。因为正在研究中的研究堆燃料元件是一种铀-铝合金元件, 所以选择了TBP-25型的溶剂萃取工艺流程^[3]。

设计的流程要使得在ORNL中间工厂(3019厂房)内的现有设备有最大的处理能力。流程研究的一个基本出发点是, 要能使用Thorex流程的第一循环和第二循环设备, 尽可能只作很小的改动。全部工作都是用未辐照的原型燃料元件完成的。

二、流 程

图1概括了处理一箱部分加浓的铀-铝合金燃料组件所用的料液制备和第一溶剂萃取循环的流程。把辐照过的燃料组件装入溶解器中，用 126 升 $7.5M\text{HNO}_3-0.005M\text{Hg}(\text{NO}_3)_2-0.05M\text{H}_3\text{BO}_3$ 在 100°C 左右完全溶解。硝酸汞是溶解铝用的催化剂；而硼酸对部分加浓的铀来说是一种中子毒物，起控制临界的作用。让溶解产品液冷却到 85°C ，加入 1.3 升 1% 的明胶溶液，再在 85°C 下将其蒸煮 1 小时，以使硅与明胶的聚合物凝聚起来。每升溶液中加入 2 克约翰斯-曼维尔 (Johns-Manville) 545 号塞里 (Celite) 助滤剂浆液，并加以混合。此时混合物经过一个预覆了 30 目渥太华砂的过滤器过滤，以除去硅-明胶聚合物。滤饼用 27.4 升 $0.1M\text{HNO}_3$ 洗涤，以除去铀和钚。157.5 升滤出液中加入亚硝酸钠* 使之浓度为 $0.02M$ ，以氧化钚至 $\text{Pu}(\text{IV})$ ，然后将它加到 1A 柱的顶部。铀和钚在 1A 柱中经 4 个理论级被逆流萃取到 101 升 6% TBP-Amsco 125-82 溶剂中。萃残液约含 $1M\text{HNO}_3$ 、 $1.2M\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ，大部分裂变产物以及 $<0.01\%$ 铀和 $<0.01\%$ 钚，将它作为废液送去贮存。

溶剂相通过 1B (分离) 柱，在此用含氨基磺酸亚铁的 1B 洗涤液将钚还原成不被有机相萃取的 $\text{Pu}(\text{III})$ ，通过 6 个理论级将钚及残留的裂变产物与铀分离开来。钚液流中的痕量铀用 25.5 升 6% TBP 在 3 个理论级中进行补充萃取。钚产品 (1BP) 贮存起来以便进一步溶剂萃取处理，或者也可以用离子交换法精制和浓缩。附录中的图 9 是未经试验的另一种流程，为了增加 1BP 产品流中的钚浓度，在此流程中让 80% Pu 返循环。

含铀的 1BU 液流通过 1C 柱，在此用稀硝酸通过不足 3 个理论级将铀从溶剂中反萃出来。反萃得到的 58 升铀产品 (1CU) 中接连加入硝酸、硝酸铝和氨基磺酸亚铁，调到第二循环进料的浓度 (图 2)，

* 原文误为硝酸钠。——译者注

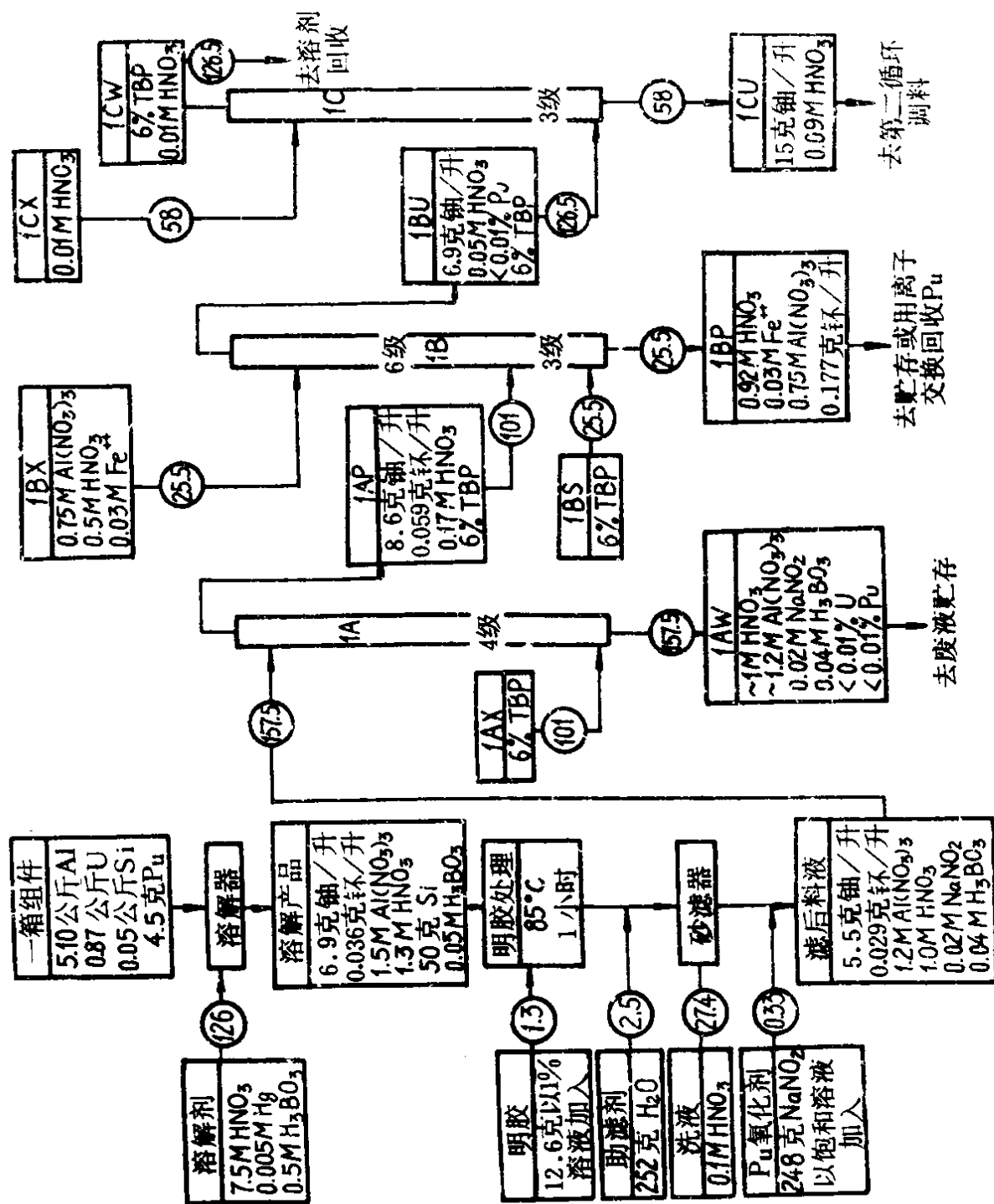


图 1 用于处理含硅的铀-铝合金燃料元件的工艺流程
(第一循环)

基准：1箱组件，体积单位：升。

然后计量打入2A萃取-洗涤柱中，在此用6%TBP经过约3.5理论级再次萃取铀，并用2AS液流洗除裂变产物和钷。当与柱萃取段的料液混合时，为了给2A柱的萃取段提供最大的盐析强度，第二循环的洗涤液含有比较高（1.8M）的硝酸铝浓度。2C柱中用稀硝酸约经3个理论级将溶剂中的铀反萃出来，再通过一根硅胶柱除去锆-钼，或者也可以通过第三溶剂萃取循环得到铀产品。

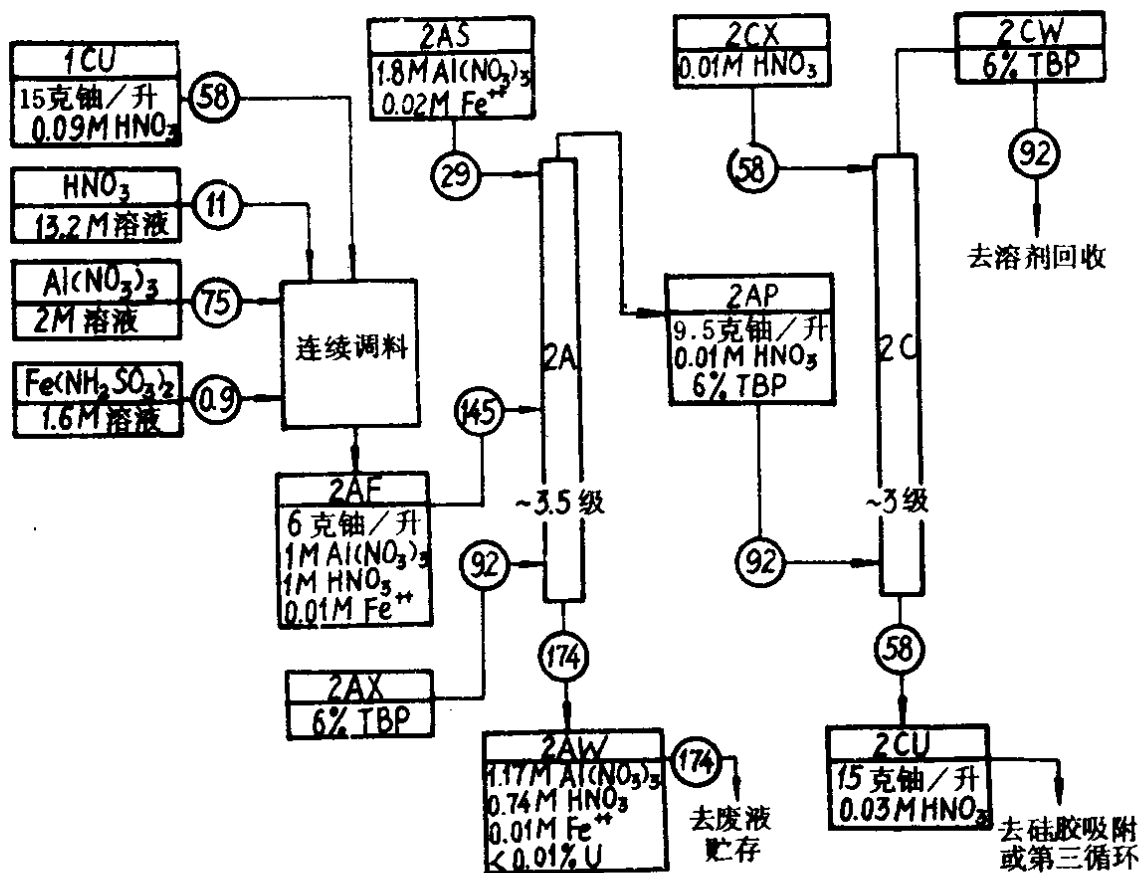


图 2 用于处理含硅的铀-铝合金燃料元件的工艺流程
(第二循环)

基准：1箱组件，体积单位：升。

三、工 艺 研 究

1. 溶解剂浓度

溶剂萃取料液应在临界安全的铀浓度（这里取铀浓度为6克/

升) 下有最大的硝酸盐析强度, 大约含有 $1.2M\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。溶解产品液必须稍微浓一些, 因为料液澄清和调料时还要稀释。用原型燃料板做的一系列实验中, 溶解剂硝酸的浓度为 $7.5M$, 得到的溶解产品含 $1.2M\text{HNO}_3$ 和 $1.5M\text{Al}^{3+}$ (表 1, 图3)。

表 1 溶解剂酸度对溶解产品浓度的影响

催化剂: $0.005M\text{Hg}^{2+}$

实验号	燃料, 克	溶 解 剂		溶速, 毫克 /厘米 ² ·分	溶 解 产 品 液		
		体积, 毫升	HNO_3, M		H^+, M	Al, M	U , 毫克/毫升
1	14.5	290	5.1	10.9	-2.1	1.8	—
2	12.7	250	6.1	10.4	-0.9	1.8	—
3	14.5	290	7.2	9.0	0.7	1.6	—
4	13.0	260	7.8	8.8	1.8	1.6	—
5	14.5	290	8.4	7.9	2.2	1.6	—
6	34.5	700	8.0	—	2.0	1.4	7.3
7	50.0	1000	8.2	—	1.3	1.5	4.2

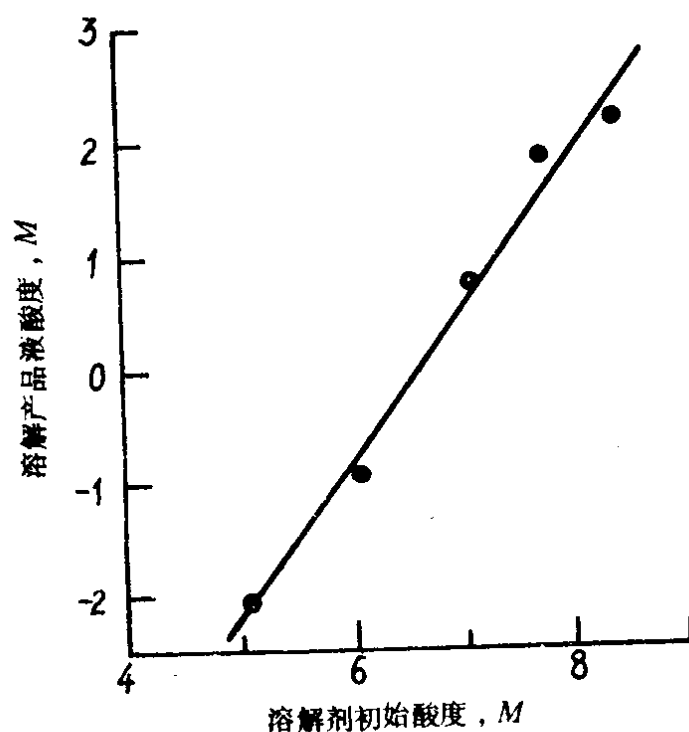


图 3 溶解剂初始酸度对 $1.5M\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解产品液最终酸度的影响

2. 硅的钝化作用或去除

Thorex流程的调料-脱水步骤^[4]可将溶解产品液蒸发至较小的体积,但对于加浓铀的浓溶液,由于有临界危险,不能采用此步骤。TBP-25流程^[3]采用高酸下将硅脱水步骤,但在发现低酸度下铀的回收率更高之后,也不考虑用它。这里采用萨凡纳河实验室研究出来的明胶处理除硅法^[5],具体做法是:调节溶液的酸度为 $0.5-1.5M H^+$,每升溶液中加入100毫克明胶(以1%溶液形式加入),在 $85^{\circ}C$ 下蒸煮30—60分钟,用过滤或离心分离除去溶液中的聚合物。用硅含量高的铀-铝合金作探索性实验时,将试样溶解在 $8M HNO_3-0.005M Hg(NO_3)_2$ 中,再用明胶处理,最后与等体积的6%TBP-Amsco125-82平衡。明胶处理过的料液若经过滤,则平衡后约经20秒钟即可得到澄清的界面,对于脉冲柱操作来讲这已经满足了要求;若不过滤,则澄清得很慢。不用明胶处理的料液甚至生成近乎稳定的乳化层。

(1) 铀、钚损失 对溶解产品液和滤出液加洗涤液所作的物料平衡表明,铀、钚在明胶-硅聚合物中没有损失。做此试验时,将34.5克原型燃料板溶解在700毫升 $8M HNO_3-0.005M Hg(NO_3)_2$ 中,再往溶解产品中加入示踪用的硝酸钚溶液,使钚的 α 放射性为 6.39×10^5 计数/分·毫升。然后加入7毫升1%明胶溶液,在 $85^{\circ}C$ 下蒸煮溶液1小时,该溶液通过中孔烧结玻璃过滤器上的1英寸厚的海砂进行过滤,最后用100毫升 $0.1M HNO_3$ 洗涤过滤器除去吸留的铀和钚。

(2) 明胶-硅聚合物的辐射稳定性 根据部分加浓的铀-铝合金燃料燃耗为15%、冷却120天所作的计算表明,调料后的料液所含裂变产物的总功率密度为0.38瓦/升^[6]。用 $^{60}Co \gamma$ 源辐照至预期处理剂量的2.5倍和5倍时,对聚合物的澄清时间没有明显的影响。把含明胶-硅聚合物的溶解产品液样品送去辐照,然后将这些样品和一不经辐照的对照样品各自过滤,再与6%TBP平衡,发现所有这些样品的澄清时间都在21秒左右。

3. 料液澄清

砂滤器的优点是：投资费用低，容易远距离操作，被粘胶状硅堵塞的机会较少，取出滤饼比较简单，而且过滤介质可用流态化或喷射的方法送去作为废物^[7,8]。当往每升料液中加入1克塞里545号助滤剂时，料液靠重力滤过一个预覆了30目海砂的过滤器便可得到澄清，过滤速度是相当快的（ > 1 毫升/厘米²·分）（图4）。在不加助滤剂的情况下，开始时的流速比较快，但是由于滤饼被聚合物和微粒堵塞，滤速迅速降低。滤速在某种程度上取决于所加助滤剂的量，而与床直径基本上没有关系。用60目的砂过滤经明胶处理过的料液时，在通过不到500毫升（约1个床体积）料液后，滤速就非常低（ < 0.5 毫升/厘米²·分）。

将几段原型燃料元件溶解在有汞催化的硝酸中，制成砂滤实验中用的原始料液。一次典型的实验是把1555克燃料元件溶解在50升 $6.4M\text{HNO}_3-0.005M\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 中，得到的产品含铀5.6毫克/毫升， $0.95M$ 铝和 $3M\text{HNO}_3$ 。再将2S 铝加进去并溶解它们，此溶液就调到了流程规定的条件，即含 $1.2M$ 铝， $0.5-1.0M\text{HNO}_3$ 。调好的料液呈绿色，由于有悬浮物并含有大量的无色硅以及重的不溶性黑色微粒而显得混浊不清。每升溶液里加入0.1克明胶（以1%溶液加入），在 85°C 下蒸煮1小时，再让其澄清。随着絮凝状的明胶-硅聚合物缓慢沉下，此溶液也变得清一些了。实验室用的两个砂滤器是这样做的：在直径为1.25英寸的玻璃量管中装入约10英寸高的筛分过的砂，底部用玻璃毛塞住。有两次实验是用直径为2.75英寸、高为8英寸的30目渥太华砂滤床做的。一根引出管插入砂层内 $1/2$ 英寸，通过反洗可将滤饼流化起来，因而不需搅动砂床即可除去它们。再生后床的流速与新床的流速差不多^[9]。

真空过滤 两次真空过滤的实验结果是不能令人满意的。采用直径4英寸、高12英寸的20—40目渥太华砂床来过滤50升经明胶处理过的溶解产品液，真空抽滤溶液约需50分钟。在得到大约20升清滤液以后，黑色细粒和明胶聚合物就漏过此床。第二次实验中，砂层上部半英寸厚的超滤土（Superfiltrol）助滤剂滤饼漏过了过滤器床。

4. 第一溶剂萃取循环

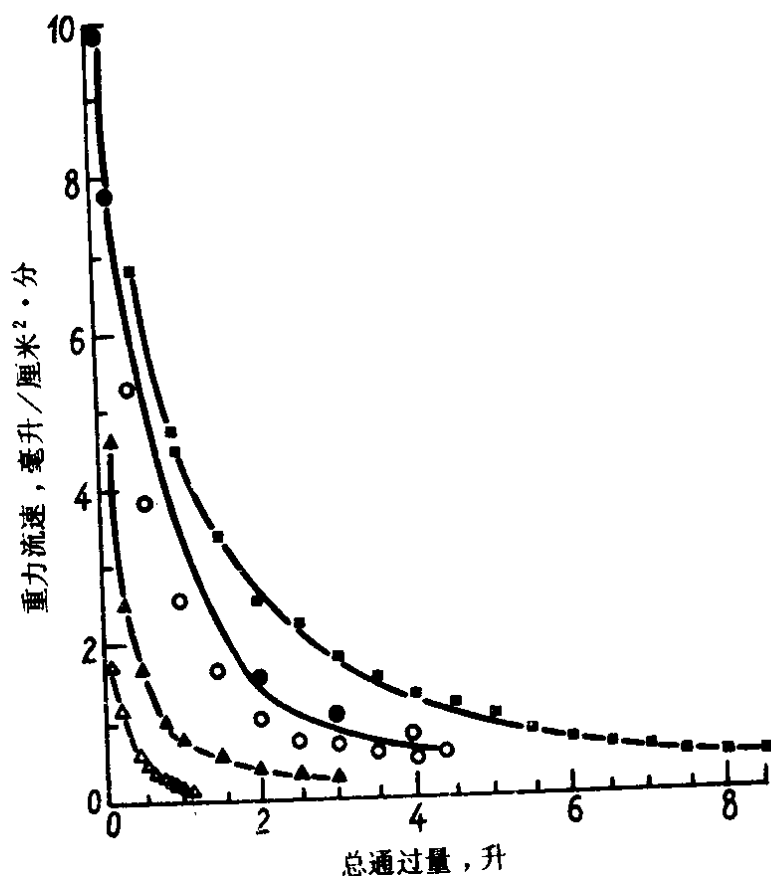


图 4 硅含量高的铀-铝合金溶液经明胶处理后通过砂床过滤
(床上的溶液压头恒定为 6 英寸)

△——不加助滤剂, 床径 1.25 英寸, 60 目海砂;
以下的砂层是 30 目的渥太华砂;

- ▲——不加助滤剂, 床径 1.5 英寸;
- 加 545 号助滤剂 (1 克/升), 床径 1.5 英寸;
- 加 545 号助滤剂 (1 克/升), 床径 2.75 英寸;
- 加 545 号助滤剂 (2 克/升), $\frac{1}{4}$ 英寸预覆层, 床径 2.75 英寸。

(1) 溶剂浓度和料液酸度对铀、钚萃取的影响 等体积平衡数据表明, 从酸度为 0.5—4M 的料液中萃取铀、钚 (IV), 用 6% TBP 作萃取剂比用 2.5% TBP 好 (表 2 和图 5a)。比较高的分配系数和比较低的 HETS (理论级当量高度) 值使得用现有设备能得到较大的处理能力。还试验过用 2.5% TBP 来限制有机相中的铀浓度, 以此作为一种可能的临界控制方法。这些实验的水相是由原型堆燃料板制成料液, 经过滤后调料, 使之含铀 5.2 毫克/毫升, $1M Al(NO_3)_3$,

Pu的 α 放射性 5×10^5 计数/分·毫升, $0.01MNaNO_2$ 和不同浓度的硝酸。

水相硝酸浓度对铀、钚萃取两方面的影响在图5a上表现得特别明显:一方面,由于它与TBP形成了 $HNO_3 \cdot TBP$ 络合物,因此它抑制了常量铀的萃取;另一方面,由于它的盐析效应又增大了钚(IV)的萃取。

(2) 硝酸铝和硝酸浓度对铀萃取的影响 图5b上的分配数据表明,在硝酸-硝酸铝混合体系中,铀的分配系数在低酸度下最高^[3]。最近用6%TBP与含不同酸度的 $1MAl(NO_3)_3$ -5.2毫克铀/毫升溶液作了等体积平衡实验,得到的铀分配系数在 $0.5MHNO_3$ 下为20,而在 $4MHNO_3$ 下则降为6。

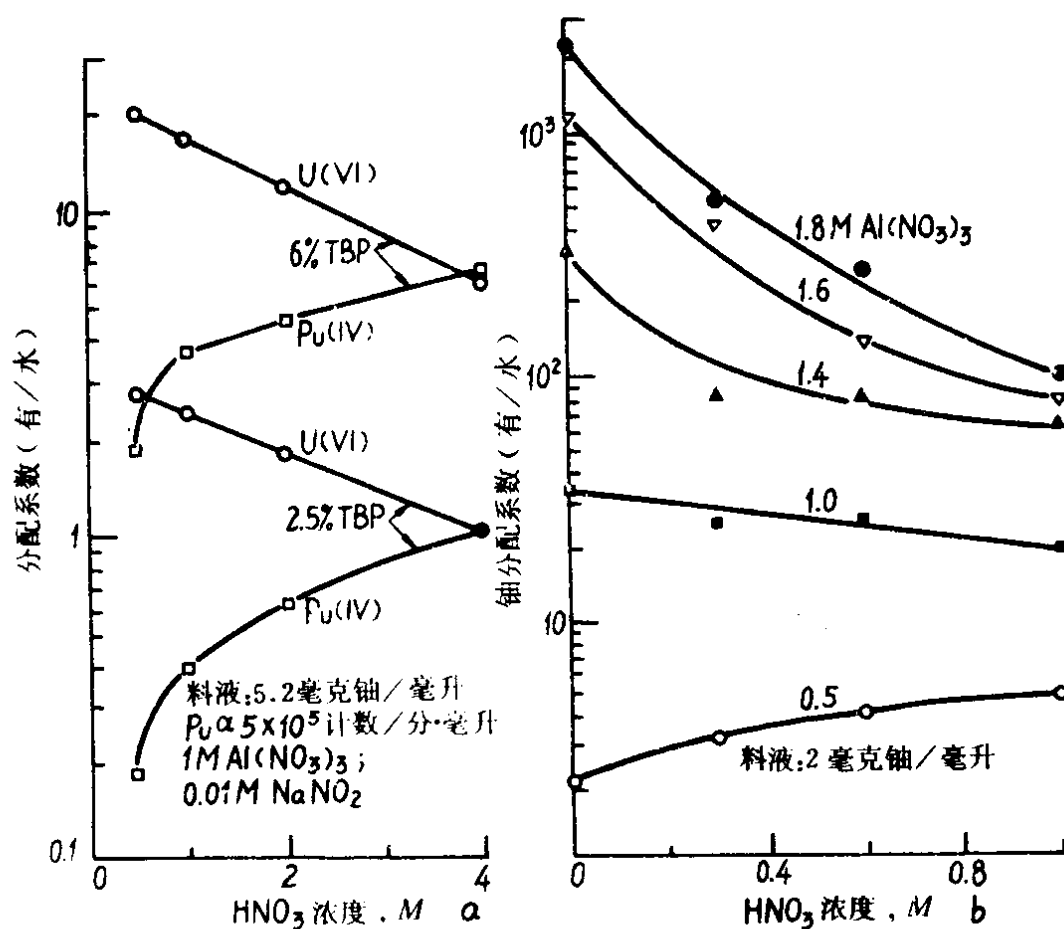


图 5 (a) 酸度和TBP 浓度 (Amsco125-82作稀释剂) 对铀、钚(IV) 分配的影响
(b) 酸度和硝酸铝浓度对铀在6%TBP 中分配的影响
(水相料液和有机溶剂等体积平衡)

(3) 萃取柱平衡 利用中间工厂的A萃取柱来测定铀的萃取平衡。逆流串级实验数据表明(表3和图6a), 大约需要4个理论级即可使铀损失低于0.01%。将铀损失数据换算到真实料液的铀浓度(α 放射性为 10^8 计数/分·毫升), 铀在水相萃残液中的损失可忽略。这种估计将在不久的将来用真实辐照燃料样品做的混合澄清槽实验来验证。

(4) 分离柱平衡 从萃取柱来的溶剂在分离柱中分离铀, 还原剂仍用Purex流程条件[即 $0.5M HNO_3-0.03M Fe(NH_2SO_3)_2$], 仍用逆流串级实验来确定平衡数据。由于铀还原剂中的盐析强度较低, 所以铀在分离段的回流太多。

(5) 分离-补充萃取柱平衡 为了能在中间工厂里采用处理20%加浓铀燃料的溶剂萃取流程, 有必要对现有设备作些修改, 以便使萃取柱(A柱)和分离-补充萃取柱(B柱)适应于现有的设备。B柱修改条件下的平衡数据表明, 用于铀/铀分离大约需要6个分离级和3个补充萃取级(表4)。B柱条件修改后, 铀的回流降到只有约2.5%。

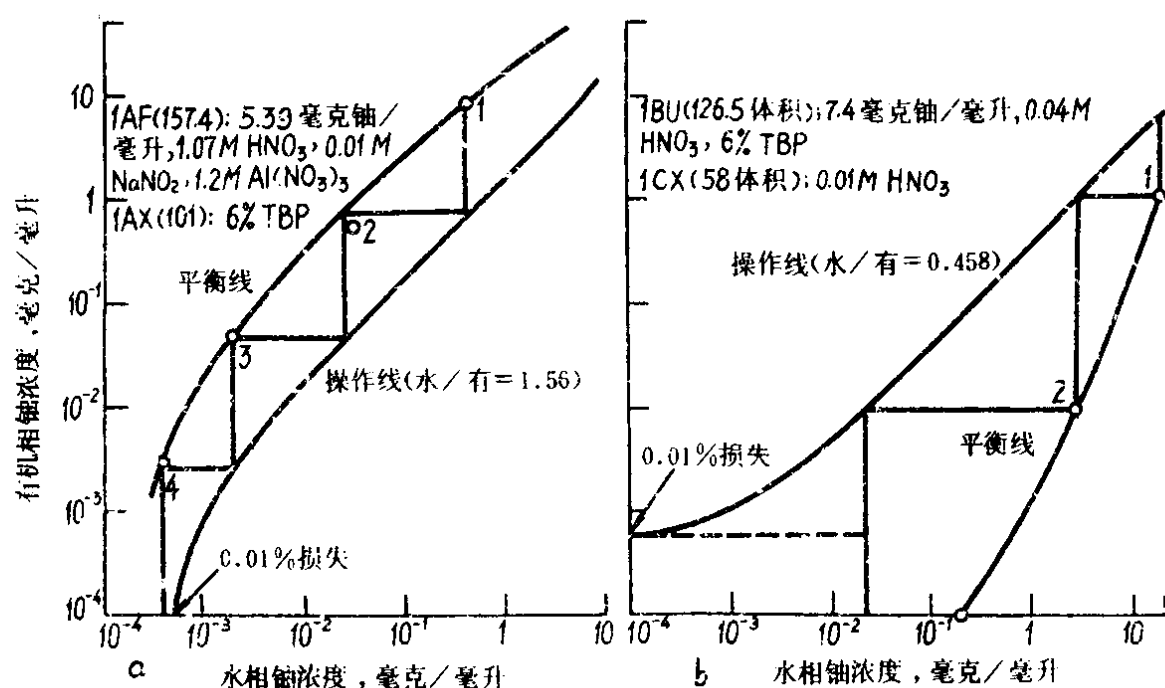


图 6 第一循环铀的麦凯布-蒂利(McCabe-Thiele)图

(a) 萃取

(b) 反萃

表 2 酸度和溶剂浓度对U(VI)和Pu(IV)分配的影响

料液: 铀5.2毫克/毫升, 钚的 α 放射性 5×10^5 计数/分·毫升, $1MAl(NO_3)_3$, $0.01M NaNO_2$, HNO_3 不定;
溶剂: 2.5%和6%TBP-Amsco125-82;
等体积平衡。

料液 HNO_3, M	分 配 系 数 (有/水)			
	2.5%TBP		6%TBP	
	U(VI)	Pu(IV)	U(VI)	Pu(IV)
0.5	2.74	0.18	20.0	1.87
1.0	2.43	0.40	17.1	3.73
2.0	1.79	0.64	12.0	4.66
4.0	1.04	1.03	6.1	6.52

表 3 第一循环萃取柱平衡数据

料液 (100体积): 铀5.39毫克/毫升, $1.07MHNO_3$, $1.2MAl(NO_3)_3$, 钚 α 放射性
 6.78×10^5 计数/分·毫升, $0.01MNaNO_2$;
溶剂 (64体积): 6%TBP-Amsco125-82;
7个萃取级: 5体积变化。

级 序	铀, 毫克/毫升		UE_A^0	钚, α 计数/分·毫升		PuE_A^0
	有 机 相	水 相		有 机 相	水 相	
1 E	8.20	0.425	19.3	9.93×10^5	2.30×10^5	4.22
2 E	0.55	0.032	17.2	3.42×10^5	3.31×10^4	10.6
3 E	0.050	0.002	25.0	5.33×10^4	6.03×10^3	8.84
4 E	0.003	0.0004	7.5	8.56×10^3	1.62×10^3	5.28
5 E	0.0003	0.0004	0.75	2.16×10^3	784	2.75
6 E	0.0001	0.0004	0.25	695	560	1.24
7 E	0.0001	0.0004	—	300	568	—

表 4 第一循环分离柱数据

料液 (64体积): 铀12.71毫克/毫升, $0.18MHNO_3$, 钚 α 放射性 4.82×10^5 计数/分·毫升,
6%TBP;
钚反萃剂 (8体积): $0.75MAl(NO_3)_3$, $0.48MHNO_3$, $0.03MFe(NH_2SO_3)_2$;
补充萃取剂 (16体积): 6%TBP;
还原反萃5级, 补充萃取4级: 5体积变化。

级 序	铀, 毫克/毫升		E_A^0	钚, 计数/分·毫升		E_A^0	HNO_3, M	
	有 机 相	水 相		有 机 相	水 相		有 机 相	水 相
5 P	10.5	2.08	5.05	1.56×10^3	5.26×10^4	3×10^{-2}	0.07	0.50
4 P	10.4	1.94	5.37	3.48×10^3	1.23×10^5	3×10^{-2}	0.07	0.68