

基本館藏

270716

第二屆和平利用原子能國際會議文獻

核燃料和廢物處理

3



中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯
科学出版社出版

874

6277

B

核燃料和废物处理(3)

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 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 3 月第 一 版

书号: 2111 字数: 77,000

1960 年 3 月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001—5,000

印张: 2 3/4 插頁: 4

定价: 0.46 元

目 录

P/228	加拿大用磷酸三丁酯溶剂萃取法生产三氧化铀的净化实践.....	1
P/501	用溶剂萃取法从食盐焙烧过程所得的溶液中回收铀和钒.....	11
P/512	碱法浸出铀矿的试验工厂.....	17
P/1468	氯化法生产金属钍.....	26
P/1609	磷酸一钙溶液中铀的电沉积(第一部分).....	33
P/1609	磷酸一钙溶液中铀的电沉积(第二部分).....	44
P/2024	放射化学生产中排出的含有少量盐分、少量放射性污水的除害处理.....	48

B374

56277

F3

270716

F3

加拿大用磷酸三丁酯溶剂萃取法 生产三氧化铀的净化实践*

波基尔(J. C. Burger)**、加丁尼(J. McN. Jardine)**

序 言

1930年格尔伯特·A·拉宾(Gilbert A. LaBine)^[1]在大熊湖(Great Bear Lake)岸发现瀝青铀矿。1932年,在安大略(Ontario)的荷浦港(Port Hope)建立了以提取镭为主的净化工厂。每处理一吨精矿,需要七吨化学试剂和其他物料。选择荷浦港是因为它位于安大略南部离主要化学试剂产地很近。在早期净化镭时,铀是有干扰作用的副产品,因为在平衡系统中,每有一克镭就约有一吨铀。那时候,铀主要用于陶瓷工业,做陶器和瓷器的颜料。

随着1938年原子核分裂的发现,从铀中产生大量能量的可能性已渐明显,大熊湖上从1940年6月到1942年5月已停止开采的矿山,又重新开采了,1943年爱尔多拉矿冶公司(Eldorado Mining and Refining Company)开始用来自大熊湖和刚果的精矿在荷浦港成吨的生产,纯度约为96%的 U_3O_8 ,再运到美国进一步进行净化。

1947年爱尔多拉多公司用分步结晶法生产了少量的纯硝酸铀酰:在安大略汉勒(Haley)地区多米尼制镁公司(Dominion Magnesium Company)的试验工厂中进一步用沉淀法,象生成过氧化铀那样来净化,然后用金属钙还原生产金属铀。1948年3月,在实验室用乙醚连续萃取法生产了约90公斤(200磅)的纯硝酸铀酰。

1949年在荷浦港发展了一种焙烧法,把铀从含有其他有价值成分(Co, Ni, Cu, Ag 和 Bi)的镭重选精矿中分离出来。

用这个方法有99.9%的铀以 UO_2 形态,进入熔渣中,而其他有价值的元素则出现在硬渣中。硬渣卖给铀净化厂,提取铀、钼、铜和银。熔渣水碎,用球磨机磨细,加硝酸分解,溶液中的铀用乙醚或甲基异丁丙酮(Hexone)萃取法提取。

联合王国原子能委员会在勒斯斯普临菲耳德(Springfields, Lancs)乙醚萃取工厂基础上建立了试验工厂,对熔渣进行萃取工作。虽然试验工厂设计用乙醚萃取,但没有用乙醚做萃取剂,在实验室的试验工作中,发现甲基异丁丙酮是一种比较好的萃取剂,因而就使用了它。试验表明,在两次等体积萃取中, U_3O_8 的提取率是99.7%。试验工厂从1950年到1951年5月进行生产,产品纯度比乙醚萃取所得产品的纯度只稍差一些。

1951年中在爱多拉多,第一次把磷酸三丁酯用做铀的萃取剂进行试验。用稀释在煤油中的磷酸三丁酯(TBP)进行矿浆萃取的重点计划,已经执行。煤油是饱和的碳氢化合

* 第二届和平利用原子能国际会议文献, A/CONF. 15/P/228, 加拿大, 1958年6月23日, 原文:英文。

** Refining Division, Eldorado Mining and Refining Limited, Port Hope, Ontario.

物,閃点大約 60°C (140°F)。費拉德尔非亚(Philadelphia)催化結構公司已經設計了一套完整的溶剂萃取方法,来精制爱多拉多生产的鈾。

催化結構公司設計的第一个工厂,主要是熔炼大熊湖的重选精矿,然后把粉碎渣与其他产地送来的鈾化学浓缩物混合一起进行溶解和萃取。因为淨化需要很大的費用,以及当时(1952)对加拿大鈾的矿藏量还了解的有限,因而进一步的工作就沒有做。后来把流程图稍加改变进行了設計,其中沒有包括熔炼过程,改变的流程直接溶解大熊湖重选精矿以及其他化学沉淀物的混合組成物,然后进行矿浆萃取。該方法的总費用估計要便宜很多,并决定繼續发展这个改进的方法。

发现直接溶解原料,接着进行矿浆萃取,产品的品位和回收率比以前任何方法所获得的都好。在1953年6月到7月在荷浦港的試驗工厂的操作中,1954年2月到3月在俄亥俄(Ohio)国家制鋁公司中这些結果都得到了証实。試驗最后証明可以生产純度合乎制取金属要求的氧化物(metal-grade oxide),并决定建設一个溶剂萃取工厂。該工厂建立在原来的萃取工厂之内。

新的溶剂萃取工厂在1956年开始运转。这个工厂和它的操作工序叙述如下。

- (1) 干料物的处理和溶解;
- (2) 溶剂萃取和溶剂处理;
- (3) 煮干和脫硝;
- (4) 废液的蒸发及处理;
- (5) 硝酸的回收;
- (6) 废液的回收。

干料处理和溶解

荷浦港淨化工厂得到的进料物除大熊湖的重选精矿外,还有含 U_3O_8 介于40%—80%的化学沉淀物。典型的进料物的分析結果列于表1及表2。

表1 荷浦港淨化工厂得到的典型进料物的化学分析
(按收到的試料)

物 料	A	B	C	D	E	F	G
U_3O_8	14.0	40.0	74.0	72.0	55.0	80.0	62.0
Ca	4.2	0.5	0.5	0.5	0.8	1.5	0.2
$\text{CO}_3^{=}$			2.0				
Cl	0.06	0.10	0.02	0.12	0.12	0.05	0.03
F	0.15	0.04	0.01	0.02	0.04	0.06	0.2
P_2O_5	2.0	10.0	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2
$\text{SO}_4^{=}$	20.0*		1.0	1.0	1.0	2.0	0.5
Th	0.02	0.02	0.02	0.02	1.0	0.7	0.8
V_2O_5	0.3	0.3	1.2	0.03	0.1	0.01	<0.01
盐酸不溶物	25.0	4.5	1.5	2.5	4.0	0.7	5.0
在 110°C 时的損失(24小时)	0.2	6.0	4.0	6.0	8.0	1.5	2.5

* 在浓缩物中以硫化物存在。

大熊湖重选精矿(14% U_3O_8)通常装成45公斤(100磅)一袋,但是将来运输时同其他物料相似装入100升(25加伦)的桶中,进行称重,取样以及矿石破碎,在輥式研磨机中

表 2 湖錦湖淨化工程得到的典型物料的光譜分析
(按收到的試件)

物料	A	B	C	D	E	F	G
Ag	0.04	0.01	—	—	—	—	—
Al	4.0	10.0	0.1	0.1	0.6	0.1	0.2
As	14.0	10.0	0.1	0.02	0.08	—	—
B	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Bi	0.9	1.0	—	—	—	—	—
Ca	4.2	0.5	0.5	0.5	0.8	1.5	0.2
Cd	—	—	—	—	—	—	—
Co	3.3	0.03	—	—	—	—	—
Cr	0.01	—	—	—	—	—	—
Cu	4.8	5.6	0.1	0.01	0.01	0.01	0.02
Fe	12.0	0.6	0.4	1.3	8.0	0.3	2.0
Mg	4.9	0.5	0.1	12.5	14.0	1.0	15.0
Mn	0.6	0.2	0.1	0.01	0.1	<0.01	0.02
Mo	0.04	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Na	—	—	13.0	1.1	2.7	5.0	1.0
Ni	2.9	—	—	—	—	—	—
Pb	1.5	1.0	0.1	<0.01	—	—	—
Sb	0.1	0.1	—	—	—	—	—
Si	12.0	1.4	0.1	1.1	2.1	1.0	1.0
Ti	—	0.2	0.1	0.2	<0.01	0.1	—
Y	0.14	0.003	0.0	0.005	0.04	0.02	0.04
鑷系							
Dy	0.01	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.006
Gd	0.04	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.006

磨細至粒度小于 0.177 毫米 (-80μ) 后精確貯存于 100 升 (25 加倫) 的桶中备用。大熊湖重選精礦的典型分析列于表 1 和表 2 的“A”項下。

收到其他進料物，在 100 升 (25 加倫) 桶中，有 180 到 270 公斤 (400—600 磅) 礦石取樣后，把桶裝在木床上，用叉形提升中運往倉庫。

進料物用提升車運送至配料場，配料場照片見圖 1，每種原料的配合百分率可以在很大的範圍內加以改變。但是設計要求礦中含鈾為 300 克鈾/升左右，典型的配料如下，配料的組成見表 1 和表 2。

按一定的比例把桶內物卸入斗式提升機，斗內裝有鐵格條和磁分离器，分離出混入物質。斗式提升機把原料送進螺旋輸送機，它輪換供應三個斯普勞特-瓦登式混料器。每次混料時間約 1 小時，混合料卸出通過另一螺旋輸送機運送至斗式提升機，再運送至建築物最上層置放浸出槽的房間。

溶解槽有三個，原料卸入按裝在第一個溶解槽上面的料斗中，用阿米加 (Omega) 重力加料器保持一定的加入量。該加料器通過一根封口管 (Seal leg) 把料卸入第一個溶解槽，以要求的速度連續地把硝酸加入第一個溶解槽，硝酸 (大約 55% 重量) 是從這個方法中的另外一個工序部分回收來的。礦漿自動流入第二個溶解槽，

原料	數 (重量%)	U ₃ O ₈ (重量%)
A	15	15.3
B	10	40.0
C	25	71.7
D	25	74.2
E	5	52.3
F	20	81.5
總計	100	61.5 (平均重量)

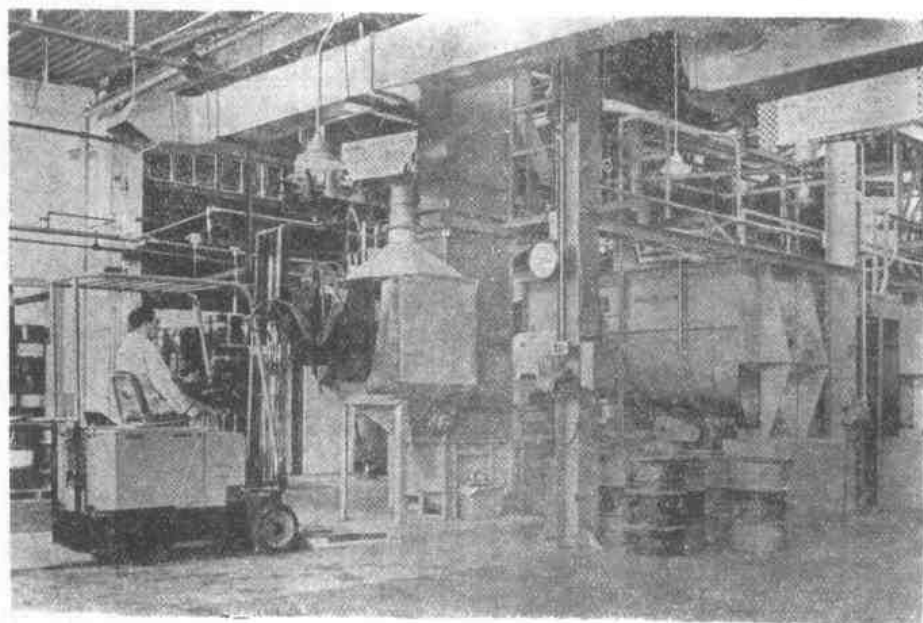


图1 配料场
一辆化学浓缩物卸入斗式提升机。背景是斯普劳特-瓦登(Sprout-Walden)带式混料器。

再流入第三个。第三个是一个大的槽子,同时也是矿浆萃取过程的给料槽。前面两个槽子通冷水和蒸汽,控制反应温度;第三个槽装有冷却套管,萃取前把矿浆温度降至 35°C (95°F),矿浆大约含 300 克铀/升左右,游离酸 3N,密度 1.6 克/毫升。矿浆中含铀量和游离酸量,定期取样加入控制,加料物和硝酸流速可以调节。

溶解过程中产生的热的酸性气体经排气系统排出,在气体洗涤器中与循环水流接触。硝酸冷凝,同时有一定量的氧化氮在气体洗涤器中变为硝酸,洗涤气体用的水流是萃取工段洗涤塔中循环用的洗涤水。硝酸溶液送往第一个溶解槽,保持矿浆有一定的密度。如有需要可以加入水,从洗涤器排出的氧化氮气体,被转变成硝酸。

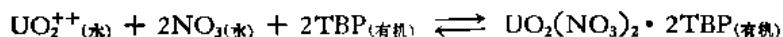
溶剂萃取和溶剂处理

溶剂萃取和处理车间有三个重要任务:

- (1) 从矿浆中回收 99% 以上的铀;
- (2) 制备纯的硝酸铀酰溶液;
- (3) 回收和处理溶剂以便再用。

从矿浆中提取铀以及制备很纯的含铀溶液,在三根脉冲萃取柱中进行。

加入到萃取柱中的溶液含有硝酸铀酰,其他金属的硝酸盐、游离硝酸、一些不溶物质和水,同时也有少量硫酸盐、磷酸盐和砷酸盐存在。硝酸铀酰被选择萃取到有机相中(含 25% 容积 TBP 的煤油)是按下列反应式进行:



煤油用做 TBP 的惰性稀释剂,降低有机相的密度和粘度,因此有利于硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的大量的转换。

硝酸根离子的盐析作用,有利于铀进入有机相;因此在萃取柱中采用高浓度硝酸(3N)。

在反萃取柱中,不使用盐析剂有利于铀转入水相(去电解质水)。

萃取工段的主要设备是三根脉冲式萃取柱——萃取柱,洗涤柱,以及反萃取柱。有两种主要液流:一种是水相的,另一种是有机溶剂。水相从柱的上端进入,有机溶剂从底部进入,自然这是逆流萃取,因为两种溶体以相反的方向经过一柱再流向另一柱。

两相物质逆流流动,在脉冲作用下保证它们在每根柱中很好地接触。脉冲的发生采用带泰弗隆(Teflon)箱的脉冲泵。泵的一种见图2,它位于萃取车间上层,比萃取柱中液面低4.5米左右(15呎)。泵放在这儿的目的是减小对它们的反压力。

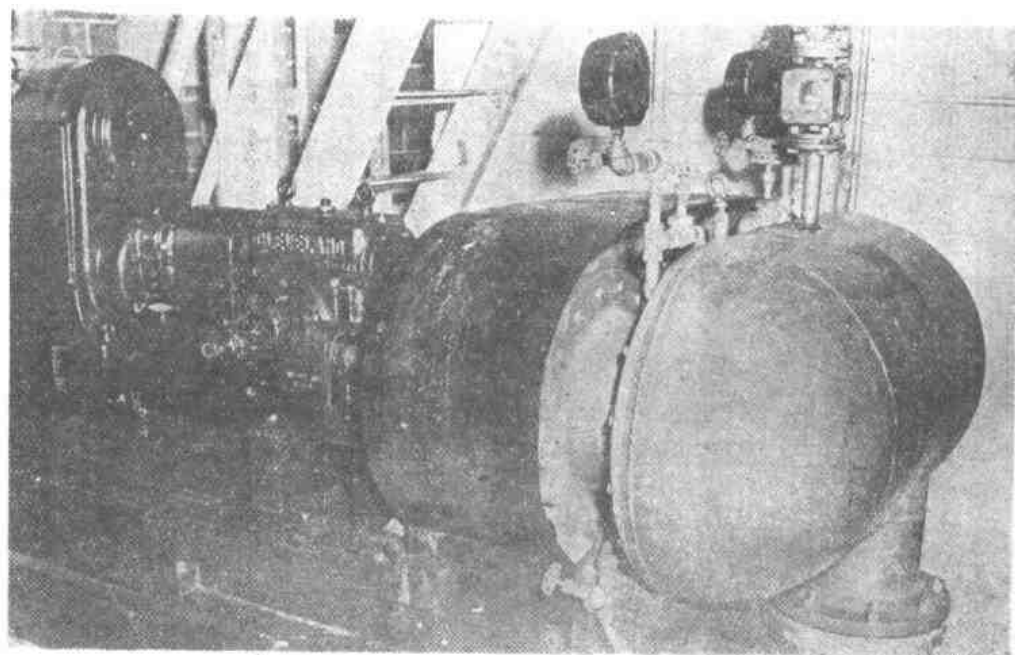


图2 脉冲泵
泰弗隆厂造的脉冲泵的风箱

每一根柱中连续装有许多带孔的不锈钢板,孔占板面积23%,板距离是5厘米(2吋)。柱的设计数据列如下表:

脉冲泵 振幅 厘米,吋	频率 (循环/分)	有效柱高, 公尺 呎	孔径 毫米 吋	理论 段数
萃取 2.7 1.1	55	11.5 37.5	4.8 0.187	6
洗涤 1.8 0.7	25	11.5 37.5	3.2 0.125	4
反萃取 1.3 0.5	40	7.5 25.0	3.2 0.125	6

柱	流速升/分 有机 水	有机相/水相
萃取	100 25.0	4
洗涤	100 5.9	17
反萃取	100 66.8	1.5
溶剂处理	100 4.1	25

包括分离部分在内每个柱的实际高度是4米(12呎),比以上所列的有效高度大些。

在溶剂萃取车间液体流速如上右表。

含铀300克铀/升、游离硝酸浓度3N的矿浆,从给浆槽用泵送至一萃取柱上的小塑料槽中,矿浆用阿米加倾斜旋转加料器(Omega Roto-dip)连续地加入萃取柱中的分离部分下部。加料器的旋转速度自动控制或用人工控制,所得萃取物的密度比得自含300克铀/升3N硝酸的矿浆所含饱和的溶液的密度小0.005。含25% TBP的煤油溶剂在35℃(95°F)

时,其饱和密度为 0.972 克/毫升。

与 3N 硝酸处于平衡状态的溶剂(在 35°C (95°F) 时密度为 0.845 克/升)用泵送入萃取柱的底部,与水相液流逆向流动。萃取柱顶部溶剂密度尽可能地保持它接近饱和时的密度,以期最少地萃取铀和其他杂质。有机相送入澄清槽,通过德拉瓦尔 (DeLaval) 封闭式离心机,分出固相和其他带入的水相,此后送入洗涤柱的底部。

在洗涤柱中,有机相中的硝酸铀酰溶液,以小量去电解质水洗去杂质和硝酸。洗涤液含铀 220 克/升,游离硝酸 2N,送入溶解工段的气体洗涤槽,再返回到第一个溶解槽。

经过洗净的萃取剂送入反萃取柱,以大量去电解质水进行反萃取;这个工序是把铀返回至水相中。冷却萃取后的含铀水相,在脱油器中除去带入的 TBP 后,进行浓缩和脱硝。用煮沸法浓缩的过程被称为“煮干”。

从反萃取柱流出的有机溶剂,进入槽中与 7% (重量)的碳酸钠溶液混合。然后把混合液送入两个平行布置的德拉瓦尔型工业离心机中,分离有机相与水相。碳酸钠除了由 TBP 产生的水解产物,以及大部分残留在有机相中的铀,有机相送入贮槽,碳酸钠溶液送至处理池。

煮干与脱硝

煮干与脱硝车间有把硝酸铀酰溶液转变为粒状三氧化铀的设备。转变过程分两个步骤:第一步是浓缩,把溶液煮干为熔融的六水硝酸铀酰 (UNH₆)。第二步是把六水化合物

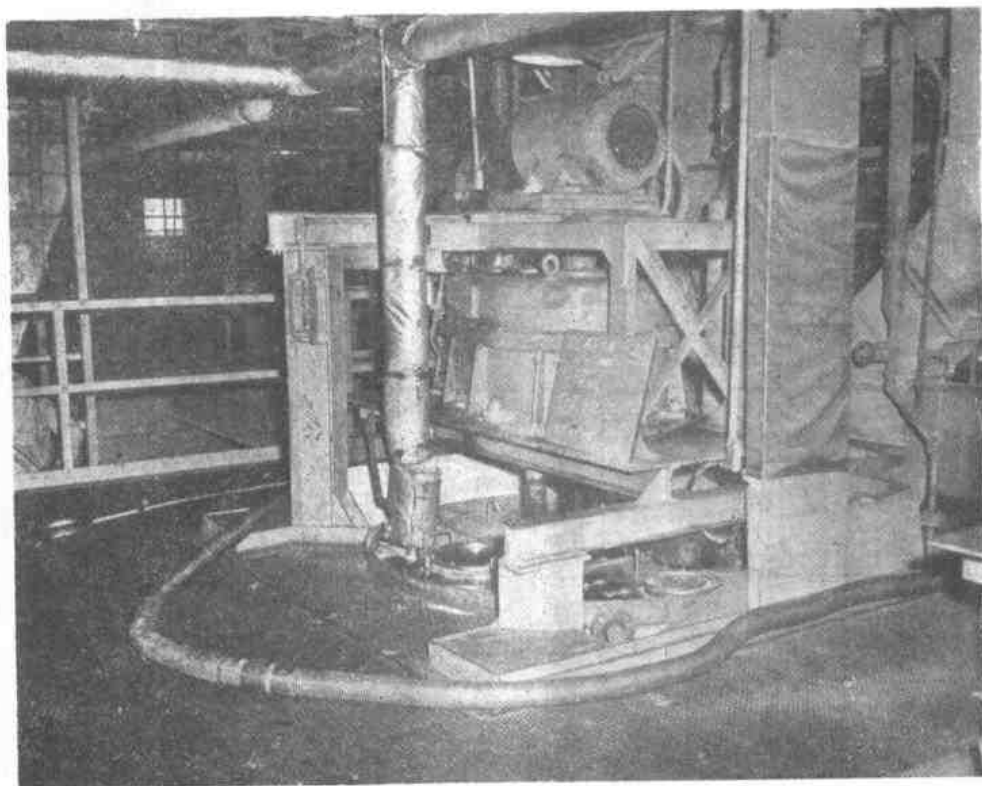


图 3 脱硝反应器

图片所示为反应器,其顶部与板平。此反应器中熔化的硝酸铀酰被转化为三氧化铀。地板上是一条不锈钢接管。

热分解成粒状三氧化铀。

由反萃取柱出来的硝酸铀酰溶液,进入浪涌槽(surge tank),从浪涌槽通过两个在一排的不锈钢的小金属过滤器(孔大小为 10 微米),进入两个热虹吸蒸发器的第一个。在第一个蒸发器内,溶液浓缩为 47% (重量)的硝酸铀酰。萃取柱内堆放许多“拉新”环(Raschig rings),它位于第一个蒸发器的急骤蒸发室(flash chamber)上面。从蒸发室发出的蒸汽用于汽离萃取柱内硝酸铀酰中的萃取剂。急骤蒸发时,产生的蒸汽经过雾沫分离器,然后放入大气中。

第一个蒸发器比第二个大,设计时要求它能把六水硝酸铀酰转变为 78% (重量)的硝酸铀酰浓缩物。但是这不行,因为表面大腐蚀增强,结果在 UO_2 产品中,铁的含量大于规定量 30ppm。

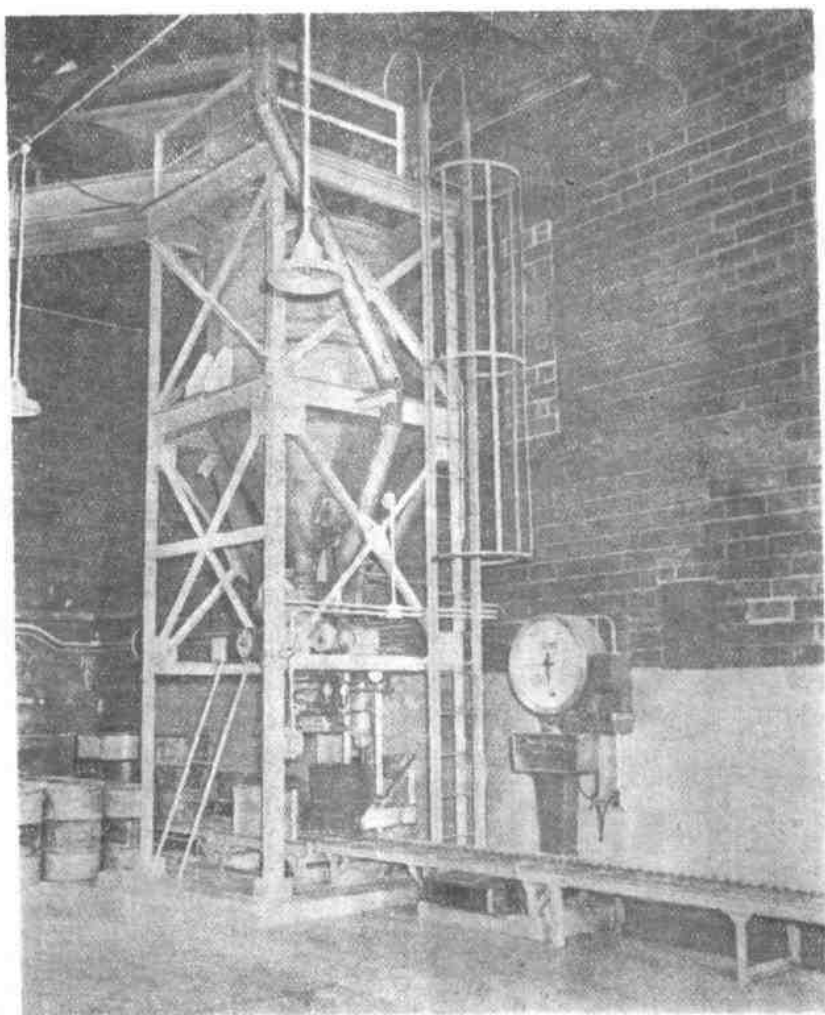


图 3 包装料斗

用振动输送机将 UO_2 进料于此不锈钢料斗,以便放入液桶中准备货运。

从第一个蒸发器的底部让一部分溶液连续送入第二个蒸发器中,这样维持第一个蒸发器中溶液的液面不变。在第二个蒸发器中的再循环泵,输送第一个蒸发器的底流,把

47%(重量)的硝酸铀酰与第二个蒸发器的底流送至热交换器。过热溶液从热交换器中出来后,蒸发变为78.5%(重量)的硝酸铀酰。

留在第二个蒸发器的蒸发室内的78.5%(重量)硝酸铀酰的一部分,周期地送入三个脱硝反应器中的任何一个反应器。用电加热(图3),脱硝分解周期约为七小时。

工作循环如下:

周 期	反 应
第1小时	产生 H_2O ,
第2小时	产生 H_2O, NO_2, O_2 ,
第3到第5小时	产生 NO_2, O_2 ,
第6到第7小时	产品吸出——第二次精制

三氧化铀(UO_3)产品,通常呈粉粒状,把生从脱硝分解反应器中用真空吸出法吸出,在排出管的夹套中从210℃冷却至66℃(400°F),这样做是为了防止收尘器中布袋被炸坏。从旋风收尘器出来的粗粒物,以及从布袋收尘器出来的分散细尘,装入米克罗

(Mikro)粉磨机中。 UO_3 产品用振动输送机送至包装工段的料斗,当产品经由料斗进入100升(25加伦)的滚筒时,连续取样,这样大小的筒通常适宜于把纯化的产品用船运出(见图4)。

·废液的蒸发与处理

工厂废液处理车间有两个主要作用:

- (1) 从废液里回收硝酸;
- (2) 废液化学处理,以便废弃时合乎安全卫生。

加硫酸于废液中,然后在强制循环的横管式蒸发器中进行蒸发,以回收硝酸。加白云石水浆进行中和,处理废液。

从萃取柱出来的废液,含铀小于0.1克铀/升,以泵从萃取工段输送入贮槽,贮槽有三个,平行排列。有一个槽子注装废液时,另一个在卸出,第三个在分析。含铀高的废液,送至废液回收工段的贮槽内,再返回到萃取工段。沉降的砂和淤泥抽出,在箱式过滤器中过滤,分离废液。

在废矿浆中,加入硫酸,其量与矿浆中存在的结合硝酸根相等,使结合的硝酸根游离出来,然后矿浆送至强制循环蒸发器中,硝酸在立式急骤蒸发室中蒸发。从蒸发器出来的硝酸[30%(重量) HNO_3]送往回收硝酸工段的分馏塔中。蒸发器底流的温度与粘度是蒸发阶段的控制因素,它可表明蒸发的完全程度。废液中75%到80%的硝酸回收后,重新使用。

蒸发器的底流,主要是熔融盐,在其废弃前必须进一步处理。底流用泵送入软钢中和槽,槽有两个。加入需要数量的白云石水浆用以中和一定体积的蒸发器底流。中和槽平行排列,一个在注装底流时,另一个在卸料到圆筒真空过滤机。

滤渣集中放在箱子中,定期的用货车运送至废料堆放场。滤液送往分馏槽,分析铀、砷和铁含量,然后排入安大略湖。在此阶段,废滤液合乎污水处理国际委员会关于水中允许含铀量的规定要求。

硝 酸 的 回 收

回收的各种主要源流如下:

回收硝酸采用的方法有：(1)浓缩，(2)吸收。浓缩在分馏器中进行，通入硝酸溶液或硝酸蒸汽。吸收是通入含 NO 和 NO₂ 的气流。浓缩段产出浓度为 55% (重量) 的硝酸，而吸收段产出浓度为 40% (重量) 的硝酸。

1. 吸收

从脱硝和溶解工序产生的气流含有足够量的 NO 和 NO₂，以保证回收。这些气流在各个工段，进行第一次洗涤。吸收系统设计时，其处理的气体大致组成如下：

处理区	类型
原料溶解 煮干和脱硝	溶解时产生的烟气 (a) 脱硝烟气； (b) 脱硝洗涤器出来的溶液。
废液处理	废液蒸发器出来的蒸发物 (overheads)。

来源	温度 ℃ °F		重量组成 % (湿气)				
			NO ₂	NO	O ₂	N ₂	H ₂ O
脱硝	40.5	105	3.5	13.8	25.6	54.3	2.8
溶解	65.5	150	34.1	48.9	2.2	9.1	5.7

在吸收氧化氮，使成为硝酸的过程中，有两个主要反应，NO 开始氧化成 NO₂，这是一个比较慢的气相反应。以后 NO₂ 被水吸收成 HNO₃ 和 NO。后反应形成的 NO 再氧化为 NO₂。在水相中吸收 NO₂，以及在气相中 NO 的氧化反应，在低温下进行是有利的。

从溶解脱硝工序产生的气体，用两个透平排风机输送至氧化区，它押入吸收器的底部。小量空气送入此系统中，保证供应 NO 氧化时需要的氧气。气体在氧化系统中，停留足够长的时间，使含 30—40% NO₂ 的气体，氧化为氧化氮总含量 (NO + NO₂) 达到 85—90% 的气体。烟气向上流动，经过喷下的硝酸雾，喷雾能把由 NO 氧化为 NO₂ 过程中产生的 22 仟瓦 (每小时 75,000 BTU) 热量带走，同时气体的温度降至 38°C (100°F)。

烟气离开氧化区向上流过塔的吸收区。吸收区由几个泡罩盘组成，其中几个装有冷却套管。冷却套管通循环冷却水，它能带走化学反应中产生的 47 仟瓦 (每小时 160,000 BTU) 热量。

微量氯化物同回流液体或送去吸收的气体一起，进入吸收器中，它积聚在吸收器的中部。氯化物呈氯化亚硝酸酯形态存在，经常发现在酸度介于 22—23% (重量) 时，其浓度最大。忽视除去氯化物的结果，在吸收器含氯化物浓度高的区域，其被腐蚀的程度很大。后面将要讨论到，使其氧化为氯气的简便方法是从吸收器中通入一种有洗净作用的气体，若干流出口装置已有了准备。

2. 分馏

硫酸的“流入”以及废弃残液蒸发的结果，产生大量的硝酸和水蒸汽。这些蒸汽在实验用的泡罩分馏塔中有效的进行浓缩。该塔设计处理：

- (i) 在 140°C (285°F) 从废液蒸发器出来的蒸发物，含 HNO₃ 约 30% (重量)。
- (ii) 在 40°C (105°F) 洗涤脱硝气体的冷凝稀酸物含 HNO₃ 34% (重量)。
- (iii) 各种硝酸溶液，如回收池酸以及未列举的其他物料。

所有这些液体直接送入分馏器，操作时的绝对压力保持 150 毫米汞柱左右。这些液体中的硝酸，99% 被回收，底流产品含 HNO₃ 55% (重量)。

3. 氯化物的除去

采用臭氧处理法从硝酸中除去氯化物。从硝酸分馏器中排出的液体在温度 63°C (146°F) 含 NH_4Cl 约 20% (重量), 而从吸收器来的酸性溶液达 23%。在酸中含有的氯化物采用臭氧把它氧化为氯气。在放电发生器中用于空气产生臭氧, 有三种工业类型, 发生器同时使用, 每天生产的臭氧总计 27 公斤 (60 磅), 从发生气出来的空气含臭氧 1% (重量) 左右。这种臭氧空气混合物用扩散法分配到臭氧化作用槽的底部。形成的氯气被空气带出, 通过中央烟囱排入大气中。臭氧每天能除去氯气约 6 公斤 (14 磅)。

4. 废液回收

废液回收工段规定: (i) 处理各种废弃溶液及“不合格” (off-specification) 溶液以回收铀, (ii) 检查排出工厂废液的铀含量。

在废液回收工段处理的两种主要废液, 是来自溶剂萃取处理的碳酸盐洗液以及从溶解萃取、煮干、脱硝和废液区地下水槽中收集的各种溶液。在萃取区置放有分离的地下槽, 因为在该区收集的废液, 常含有有机溶剂。这些溶液被送入溶剂分离系统, 水溶液与无机物相被分离出来。碳酸盐废液, 用硝酸来酸化至使 pH 值小于 4, 使碳酸铀酰分解。溶液中的铀及其他杂质用 NH_4OH 中和沉淀。过滤泥浆, 含铀滤液再溶解于硝酸中, 返回原料溶解区。

滤液送至检验槽, 检查放射性强度以后, 排入安大略湖。

参 考 文 献

- [1] D. M. LeBourdais, *Metals and Men, the Story of Canadian Mining*, McClelland and Stewart, Toronto p. 373 (1957).
- [2] A. H. A. Ross, R. H. Farmer and A. G. W. Harrison, Port Hope, Ontario, Method of Separating Uranium from its Ores, U. S. Patent application Serial No. 238,256, March 29, 1951; U. S. Patent 2,639,974, May 26, 1953. Canadian Patent Application, April 1, 1950.

用溶剂萃取法从食盐焙烧过程所得的 溶液中回收鈾和鈾*

罗森堡(J. B. Rosenbaum)** 波罗曼(S. R. Borrowman)***

克列梅(J. B. Clemmer)****

摘 要

用食盐焙烧法处理鈾钒矿的某些工厂中, 鈾的回收对工厂的经济操作是主要配合部分。在柯罗拉多高原(Colorado Plateau)应用食盐焙烧法的四个工厂中, 已有两个厂采用了溶剂萃取法回收鈾, 第三个厂也准备改为溶剂萃取。溶剂萃取法回收鈾的过程, 可与回收鈾平行进行, 其结果可使生产简化, 操作经济。一般食盐焙烧法的工厂的浸取溶液都大量夹杂了鋁、三价鉄及氯化物, 是不很适宜于用烷基磷酸或脂族胺以回收鈾的方法, 虽然这些方法一般是用于从硫酸浸取液中回收鈾的。在盐湖城(Salt Lake City)进行的工作, 是寻找更好的鈾的萃取剂, 结果得到胺-磷酸酯的复合萃取剂, 其优点是既能从食盐焙烧法浸取液中回收鈾, 又能回收鈾。

应用这一混合萃取剂而得的结果, 较单独应用胺或磷酸酯为佳。已经萃取了鈾和鈾的胺-磷酸酯, 可用碳酸鈉进行反萃取而得到液的鈾和鈾溶液, 后者适于用通常方法来继续处理。另一可能而较有利的方法是用氢氧化鈉或氢氧化胺作反萃取液以沉淀鈾, 同时得到含鈾的滤液。

不论仲胺或叔胺, 如与十七烷基磷酸或二(2-乙-己)磷酸合用, 对鈾和鈾的萃取是有协进作用(Synergistic action)。且当5%磷酸三丁酯也加到以火油稀释的混合萃取溶剂内, 则以碳酸鈉反萃取时可避免不溶性的第三相的形成。用含有0.2克分子胺及0.1克分子烷基磷酸的各种混合萃取剂进行比较试验, 发现三脂肪胺与十七烷基磷酸的组合, 可以得到最高的萃取系数。各种主要的操作变数曾经在实验室的分批及连续试验中进行研究, 所用料配成的溶液以及柯罗拉多高原用食盐焙烧法的两个工厂所生产的酸浸取液。

当含二氧化硅低的浸取液用复合萃取剂以连续法加工, 明显地可得极好的提炼结果, 也不发生难于处理的问题。

复合萃取剂的作用机理尚未清楚。目前但凭实验作出假定: 即首先形成一种胺-烷基磷酸络合物, 复后与 UO_2^{++} 离子形成变相的烷基磷酸盐的键, 或与五价的鈾离子形成一种胺-烷基磷酸-鈾的络合物。被萃取的首先是鈾的(而且可能还有鈾的)氯化物的络合物,

* 第二届和平利用原子能国际会议文献, A CONF. 15/P/501, 美国, 1958年6月, 原文: 英文。

** Supervising Metallurgist, Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, Region III, Salt Lake City, Utah.

*** Chemist, Bureau of Mines U. S. Department of the Interior, Region III, Salt Lake City, Utah.

**** Chief, Division of Mineral Technology, Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, Region III, Salt Lake City, Utah.

而不是硫酸盐的络合物。

緒 論

許多工厂曾用某几种烷基磷酸及脂族胺从硫酸及磷酸溶液中以溶剂萃取法回收鈾。这些萃取剂也可用以从硫酸溶液中回收鈾。但是萃取系数及选择度都不及鈾。“Kerr-McGee Oil and Uranium”公司为配合鈾的回收,建立用二-乙基己磷酸的鈾的回收部分,曾經作了几个月的運轉。“Climax Uranium”公司及“Union Carbide Nuclear”公司,正考虑用同一萃取剂与鈾剂溶剂萃取联合进行鈾的回收。

应用一和二烷基磷酸及仲和叔脂族胺为萃取剂时,影响鈾和鈾的回收的因素曾由加利福尼亚州匹茲堡“Dow Chemical”公司,和田納西州欧克里季“Oak Ridge”国立實驗室^[1,2,3]报导。經研究指出:在相当广泛的酸度范围内,含鈾和鈾的硫酸浸取液可用0.1克分子的一及二烷基磷酸的火油溶液选择地萃取鈾。这些磷酸酯能容受料液中多量的氯化物,不致对鈾的萃取有不利的影響。三价鉄也能为磷酸酯所萃取,因此必須在萃取前将其还原到二价状态。当溶液中含有鈾和鈾,鈾的萃取选择性系随萃取溶剂中烷基磷酸浓度的增加而降低。例如一种0.4克分子溶剂能将鈾及少許的鈾与鈾同时萃取。萃取鈾的pH操作范围較狹,系在1.5~2之間。因为只有四价的鈾才能很好地被萃取,所以通常在食盐焙烧浸取液中的五价鈾必須首先还原,然后再将所有的鉄还原为二价鉄,以防止鉄的萃取。

脂族胺的火油溶液对鈾有較高的萃取系数,而且較烷基磷酸有更好的选择性,也无需将三价鉄还原。但料液中少量的氯化物就能強烈地抑制鈾的萃取。胺类只能萃取五价的鈾。氯化物对萃取鈾的抑制作用較对萃取鈾为小。

由于用有机磷酸盐萃取鈾和鈾时,对鉄和鈾的选择性不大,由于用胺萃取时氯化物对鈾和鈾的強烈抑制作用,处理含有三价鉄、鈾和氯化物的食盐焙烧法浸取液的困难是显而易見的。用有机磷酸酯的溶剂萃取法去回收鈾,由于以下情况更形复杂:即由于工业上的需要,必須将反萃取溶液中的四价鈾再氧化为五价。运用有机磷酸酯萃取鈾和胺萃取鈾的組合,是同时萃取鈾和鈾的一种值得研究的可能方法。这种复合萃取剂远較預料的效果为好,对鈾和鈾的萃取系数有协进作用;更出人意外的是:有机磷酸盐对三价鉄和鈾的萃取几乎完全被抑制了。在實驗室中,用配成的溶液及天然矿的浸取液进行研究,輔以紅外綫及紫外綫光譜仪法,显示有一种胺-烷基磷酸盐絡合物的形成,但絡合物的組成及其作用的机理尚待于解释。

實驗室分批試驗

将各种萃取剂作不同組合的初次比較試驗,是用科罗拉多州杜朗果 VCA (Vanadium Corporation of America) 的食盐焙烧厂所生产的酸浸取液。这一溶液含1克/升的 U_2O_5 , 4克/升的 V_2O_5 , 1克/升的 Fe , 及7克/升的 $al. SO_4^{2-}$ 含量为60克/升, Cl^- 为20克/升。这一溶液以氯酸鈉氧化到氧化还原电势-780[毫伏],以碳酸鈉調节 pH 到1.8,使五价鈾得到最高的萃取。不論仲胺或叔胺,与十七烷基磷酸(HDPA)或二-乙-己磷酸(EHHPA)相配合,經証明为有效的萃取剂,并可用碳酸鈉进行反萃取而得鈾和鈾。胺和十二烷基磷酸(DDPA)的混和物能令人滿意地同时萃取鈾和鈾,但如用碳酸鈉进行反萃取,不能避免磷

酸酯的过多损失。

比較試驗系用 0.1 克分子有机磷酸盐和 0.2 克分子胺的火油溶液中加上和不加 5% 磷酸三丁酯 (TBP) 的混合物做的。为防止在碳酸鈉反萃取时有第三相的形成, 磷酸三丁酯是必要的。但看不出磷酸三丁酯对鈾和鈾的萃取系数有何影响。实验室試驗系用等容积的水溶液及有机溶剂相接触。在平衡条件下, 有机相中特定离子的浓度对其留在水相中浓度之比, 称为該离子的萃取系数。用叔胺及 HDPA 的复合萃取剂可得最高的萃取系数, 即鈾为 96, 鈾为 26; 单用 HDPA 时, 鈾的萃取系数为 80, 鈾的为 0.5, 单用三脂肪胺 (TFA) 时, 鈾的萃取系数为 0.5, 鈾的为 4。

为了解释胺-有机磷酸盐萃取剂的协进作用而进行的研究工作还是有限的。用标准 HCl 液去滴定 0.1 克分子 TFA-0.05 克分子 HDPA 复合萃取剂的结果說明, 約有一半的 TFA 系与有机磷酸盐結合。紅外及紫外吸收光譜对单独的及复合的萃取剂在加入鈾或鈾的前后进行了比較, 复合萃取剂的硫酸盐的紅外光譜是符合胺的形式。鈾的加入加强了吸收峰。复合萃取剂中加了鈾的吸收光譜无从与 TFA 或 HDPA 的連联。与紅外綫的現象相反, 不論在复合萃取剂中是否加了鈾, 紫外綫吸收光譜是与 HDPA 的光譜相似的。当复合萃取剂中加了鈾, 其光譜与有鈾的 TFA 或 HDPA 的光譜都不同。

从配成的溶液中, 单独或合并地使用 TFA 及 HDPA 对鈾或鈾进行了分批式萃取試

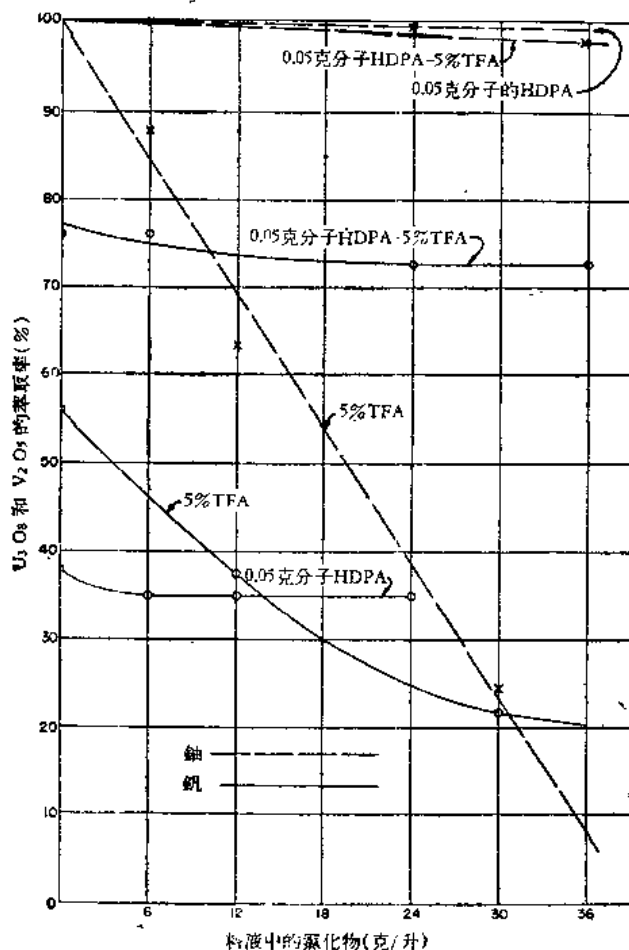


图 1 氯化物浓度对鈾和鈾的萃取的影响

驗。HDDPA 及复合萃取剂能从氯化物溶液中, 能在硫酸盐溶液中萃取显得較多的鈾和鈇。胺的添加仅略降低了 HDDPA 对鈾的萃取等温綫, 但复合剂对鈇的萃取是有利的。在配成的含鈾及鈇溶液中, 系統地加入氯化鈉而产生的影响见图 1。此溶液含 2 克/升的 U_3O_8 , 7 克/升的 V_2O_5 , 及 24 克/升的硫酸盐。氯化物的加入激烈地降低了 TFA 对鈾和鈇的萃取, 但仅仅輕微地影响了 HDDPA 或复合剂的作用。对配成的含鈾、鈇氯化物及硫酸盐的溶液的試驗看来, 足以証实是对鈇有协进作用, 而不是对鈾有协进作用。从 VCA 的浸取液中萃取鈾的协进现象, 可以认为是由于复合剂对鉄和鋁的抑制的后果。根据应用胺以抑制有机磷酸盐对萃取鉄和鋁所作的系統研究得到的初步数据, 也多少支持了上述的看法。

枱标連續萃取試驗

从 VCA (Vanadium Corporation of America) 及 CUC (Climax Uranium Co., 柯罗拉多州大章克兴) 两公司取得的具有截然不同組成的酸浸取液, 在枱型接触器中进行連續萃取試驗, 以測定对复合萃取剂的处理特性及操作标准。

食盐焙烧物經碳酸鈉液浸取后的尾渣, 再經酸液浸取而得所謂 VCA 浸取液。用于浸取的酸液, 是硫酸加了从食盐焙烧气体中經洗滌回收的盐酸。VCA 浸取液含 1.0 克/升的 U_3O_8 , 4.7 克/升的 V_2O_5 , 1.4 克/升的 Fe, 5.8 克/升 Al, 2 克/升的 Zn, 2.8 克/升的 Si, 56 克/升的 SO_4^{2-} 及 18 克/升的 Cl^- 。浸取液 pH 为 0.6, 氧化还原电势为 -650 毫伏, 約有四分之三的鈇为五价。在实验室連續萃取試驗前用氯酸鈉将所有的鈇氧化为五价。

氧化后的液体中加入碳酸鈉将 pH 提高到操作范围之内。pH 的提高能增进鈇的萃取; pH 为 2 时显著地較为 1.5 时为佳。由于料液中二氧化硅含量高 (2.8 克/升), 在較高的 pH 时試行操作曾引起二氧化硅的沉淀及乳油体的形成。即使在 pH 1.5 时, 二氧化硅的沉淀会引起不稳定的操作; 因此, 令人对更多二氧化硅的溶液是否可以进行处理有怀疑。鋅存在于料液中的可能原因, 是有时在食盐焙烧过程中添加了硫鉄矿精砂的緣故。所有的鋅均为有机溶剂所萃取, 因此, 需要用 0.25 克分子的 H_2SO_4 去洗滌有机溶剂以除去鋅。此外, 有机溶剂在循环使用前的酸洗, 使游离胺轉化为硫酸盐, 因而在萃取循环中可以控制 pH 的上升。

虽然二氧化硅的沉淀引起一些困难, 用添加 5% TBP 以改进其性质的 0.1 克分子 TFA-0.05 克分子的 HDDPA 火油溶液为溶剂, 以同时萃取鈾及鈇, 可获得很好的提炼結果。經過这四級萃取, 三級碳酸鈉反萃取, 及二級酸洗的結果其数据见图 2。萃取后的有机相含 1.2 克/升的 U_3O_8 , 5.4 克/升的 V_2O_5 。碳酸鈉反萃取液含 3.7 克/升的 U_3O_8 , 16 克/升的 V_2O_5 , 50 克/升的 HCO_3^- , 8 克/升的 CO_3^{2-} , 14 克/升的 Cl^- 及 0.6 克/升的 SO_4^{2-} 。其中 HCO_3^- 对 CO_3^{2-} 之比率說明在反萃取时約有 85% 的碳酸鈉已起反应。其中 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的含量說明: 复合萃取剂主要萃取了含氯化化合物的絡合物, 而不是含硫酸根的。根据原来溶液及殘液的分析, 可知已回收了 99.8% 的鈾及 98.9% 的鈇。含鈾鈇的反萃取液可以并入杜朗果 (Durango) 厂碳酸鈉浸取液中, 再用通常流程去分离鈾和鈇。

Climax 的含鈾和鈇的溶液, 是从食盐焙烧物用水浸取后的殘渣, 再用硫酸浸取而得。初次用水浸取时約萃取了 70% 的鈇, 剩余的鈇及所有的鈾都溶入硫酸浸取液中。酸浸取液分析結果为: 每升 5.2 克的 U_3O_8 , 6.8 克的 V_2O_5 , 0.6 克的 Fe, 4.2 克的 Al, 0.1 克的