



国外核燃料技术

# 核燃料后处理工艺

(专题调研)

212科技图书馆

## 编 者 的 话

遵照毛主席关于“一切国家的好经验都要学习”和“洋为中用”的教导，在对国外核燃料后处理工艺方面的资料进行广泛调研的基础上，我们编写了这本《核燃料后处理工艺(专题调研)》，供从事有关工作的同志和学习有关专业的工农兵学员参考。

在本书编写过程中，参阅了九个国家从1957年至1971年间发表的有关书刊、报告、会议文集、专利等计二百余篇，并按专题分类、归纳、整理，最后汇集编写成八个部分，分上、下两册付印出版。

在编写过程中，根据我们认识所及，对原文中某些明显的技术性错误做了订正。但需要说明的是，编者难于一一指出其中的某些资产阶级观点和唯心成份，请读者参阅时予以注意。

编者自感阅力疏浅，政治思想和业务水平很低；加之本书专业知识涉及范围较广，某些方面的理论知识和实际经验均感欠缺，文中一定有很多缺点、错误和疏漏之处，恳请读者批评指正。

一九七五年五月

# 目 录

## 上 册

- 第一部分 燃料芯的无烟溶解与料液的预处理
- 第二部分 普勒克斯流程的第一溶剂萃取循环和氟离子在第一萃取循环中的应用
- 第三部分 铀—钷分离过程所应用的氧化还原剂

## 下 册

- 第四部分 钷的产品回流浓缩流程
- 第五部分 硝酸铀酰的脱硝
- 第六部分 核燃料后处理酸性废液蒸发浓缩过程中的脱硝处理和硝酸回收
- 第七部分 中放废液的处理方法
- 第八部分 偏铝酸钠废液的处理和综合利用

# 目 录

<b>I. 燃料芯的无烟溶解</b> .....	1
一、化学原理.....	1
二、溶解速度的影响因素.....	3
三、氧化氮的回收.....	7
四、小结.....	12
<b>II. 料液的预处理</b> .....	13
一、料液的絮凝与过滤.....	13
1. 硅在萃取溶液中的行为.....	13
2. 明胶絮凝的影响因素.....	14
3. 铀在滤饼上的损失.....	16
4. 过量明胶对萃取的影响.....	17
5. 其他絮凝剂的研究.....	18
6. 料液过滤.....	18
7. 小结.....	20
二、加入物对改善裂片元素萃取性能的作用.....	21
1. 锆、铌、钽的化学行为.....	21
2. 用气体处理来自溶解器的料液.....	25
3. 用氧化剂处理来自溶解器的料液.....	30
4. 用清洁剂处理来自溶解器的料液.....	33
5. 在溶解器来的料液中加入络合剂.....	35
6. 小结.....	38
参考文献.....	39

# I. 燃料芯的无烟溶解

据报道, 无论是生产堆所用的金属铀还是动力堆所用的铀化合物都很容易溶于硝酸。在规模较大的工厂里, 如果用机械法去壳, 则燃料芯都采用连续溶解过程; 对于规模较小且采用化学去壳的工厂, 则都采用分批溶解过程。而且大多数国家都采用无烟溶解法。

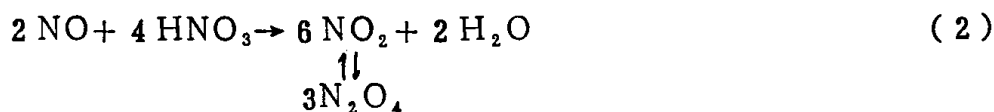
## 一、化学原理〔1-4〕

对于铀的溶解, 许多文献和教科书都已作了详细说明, 其基本原理在这里仅作简单的回顾, 并对大量辐照燃料的溶解所产生的问题及实际反应进行的情况予以评价。

在用浓硝酸(11M)时, 铀的溶解可分为三个阶段, 在第一阶段酸的浓度 $>45\%$ , 溶解器的自由空间充满空气, 溶液尚未达到沸腾, 此时反应按下式进行:

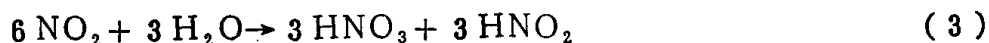


由于硝酸浓度很高, 反应生成的NO和硝酸反应:

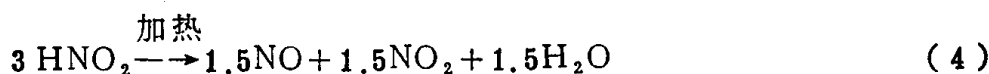


这时, 溶解1克分子铀要消耗8克分子硝酸。由于反应(2)产生了大量的气体, 从而使排气量产生一个陡峰。排气峰发生在80到95℃, 一直延续到沸腾, 然后排气速度就急剧下降(图1、2)。

由于反应的第一阶段酸的耗量很大, 溶解器中酸的浓度下降很快。当酸的浓度下降到25~45%时, 反应进入第二阶段。此时溶解器中溶液已经沸腾, 冷凝液回流入溶解器; 反应(1)仍以高速度进行。由于硝酸的浓度降低, 反应(2)开始减慢。如图1所示, 此时酸耗逐渐降低。同时一部分NO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在冷凝器中与冷凝水接触发生如下反应:



反应(3)生成的HNO<sub>2</sub>按下式分解:



如果将起始酸的浓度降低到34%以下, 则排气速度就不会出现峰值, 主要就是因为

反应(1)和反应(2)竞争,反应(1)占优势。

随着铀的溶解,溶解器中的酸度继续降低。在酸度 <25% 时就进入反应的第三阶段。反应按(1)式进行,由于酸的浓度低,这时 NO<sub>2</sub> 不可能与酸起反应,而直接进入排气系统。如果没有 O<sub>2</sub> 存在,NO 就不能氧化为 NO<sub>2</sub>。这样每溶解 1 克分子铀要消耗 4 克分子的酸(如图 1 所示)。在有氧存在的条件下,反应(1)、(3)、(4)产生的 NO 即被氧化成 NO<sub>2</sub>:



每溶解 1 克分子铀可以回收 2 克分子的酸,因此,每溶解 1 克分子铀净消耗只有 2 克分子硝酸。

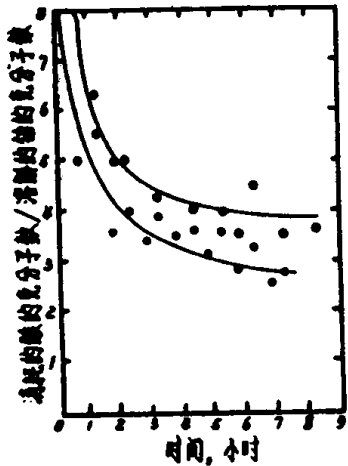


图 1 溶解过程的酸耗

- 平板元件; 温度 105℃; 没有通入空气; 平均酸耗 5.1。
- 平板元件; 温度 105℃; 空气通入量 1.86 呎<sup>3</sup>/分。

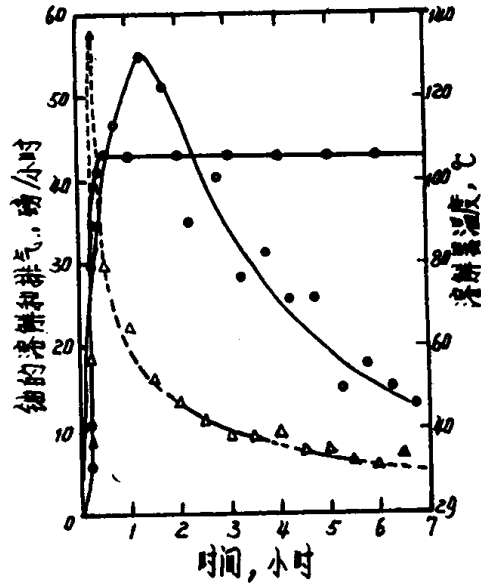


图 2 溶解速度和排气速度与时间的关系

- 平板元件; 10.4NH<sub>3</sub>;
- 温度 105℃; 装料 356 磅。
- 溶解器温度
- 溶解速度
- △ 排气速度

由图 2 可以看出,反应在第一阶段产生气峰。在不到 1 小时的时间里,单位时间所产生的气量为通常条件下的 5~6 倍。在这种情况下,要保持设备负压以防止气体外漏是比较困难的。生产规模较小的工厂可以采用适当扩大尾气处理能力的办法来解决,而

对生产规模较大的工厂就不能采用这种办法。目前的解决办法一个是像巴威尔那样采用连续溶解法。另一个办法是降低溶解起始酸的浓度，这种办法虽然能降低排气峰值，但是反应速度却大大减慢。第三个办法是在溶解器未达到沸点之前，往溶解器的气相中喷入蒸汽，这样一方面赶走了空气，另一方面提供了使 $\text{NO}_2$ 转变为 $\text{HNO}_3$ 的水蒸气，可以降低排气速度峰值30~50%，其结果示于图3。

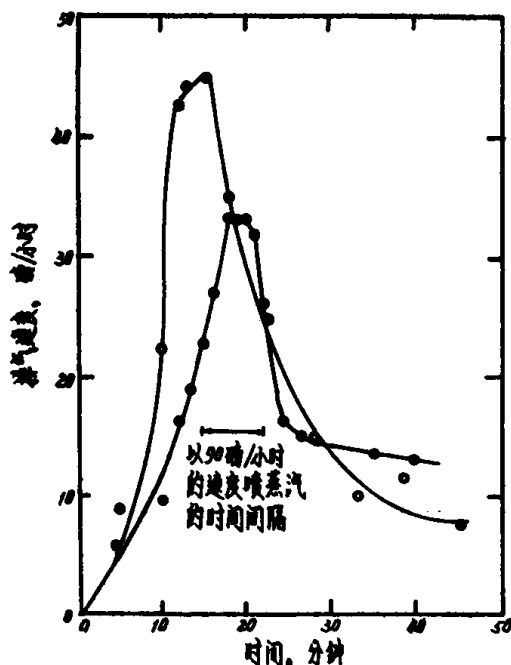


图3 喷入蒸汽对排气峰值的影响

- 没有喷入蒸汽时的排气速度
- 以90磅/小时的速度喷入蒸汽时的排气速度

## 二、溶解速度的影响因素

铀在硝酸中的溶解速度可以用下式表示：

$$dw/dt = -fsA$$

$W$ 为没有溶解的铀； $fs$ 为包括溶液参数在内的函数，例如 $U$ 和硝酸的浓度； $A$ 表示没有溶解的铀棒的表面积。从这个公式我们可以看出，铀的溶解速度和硝酸浓度、硝酸铀酰的浓度以及没有溶解的铀的表面积有关。

铀的溶解速度随着水相硝酸浓度的增加而增加，随着溶液中金属铀含量的增加而增

加。其结果示于图 4。

但是仔细的研究发现，在用较高的起始酸度时，曲线的最后斜率较大，因而不能只认为和硝酸的浓度有关，似乎更直接地和总的硝酸根的浓度有关，如图 5。

在用 55% HNO<sub>3</sub> 进行溶解的最初阶段，发现反应有明显的诱导期，接着反应速度有明显的起伏和增加。其结果如图 6 所示。

这种现象已为许多观察者证实。

铀的溶解速度和硝酸浓度之间的关系可以用下述经验式表示：

$$dw/dt = W_0 / 100 [2.1 + 3.6 \lg(\text{HNO}_3)]$$

$$\text{及 } dw/dt = \left(\frac{A}{A_0}\right) \left(\frac{W_0}{100}\right) [1.3 + 3.6 \lg(\text{HNO}_3)]$$

W<sub>0</sub> 为铀的起始重量；A<sub>0</sub>、A 分别为铀棒的起始表面积和时间 t 时未溶铀棒的表面积。图 7 给出了这种依赖关系的实验结果。

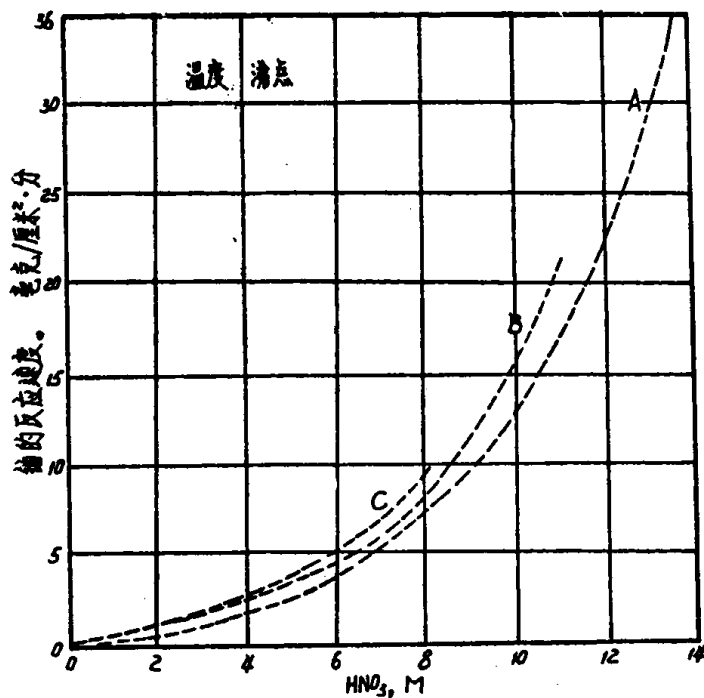


图 4 铀的溶解速度与硝酸和硝酸铀酰浓度的关系

硝酸铀酰浓度： A—0.0M B—0.5M C—1.0M



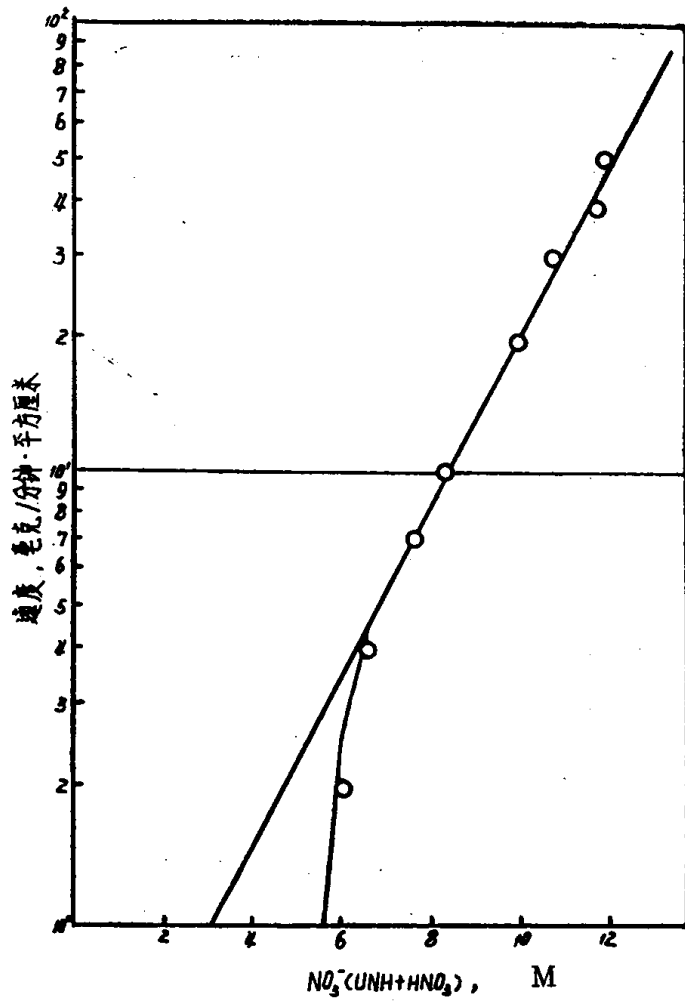


图5 铀的溶解速度和硝酸根浓度的关系

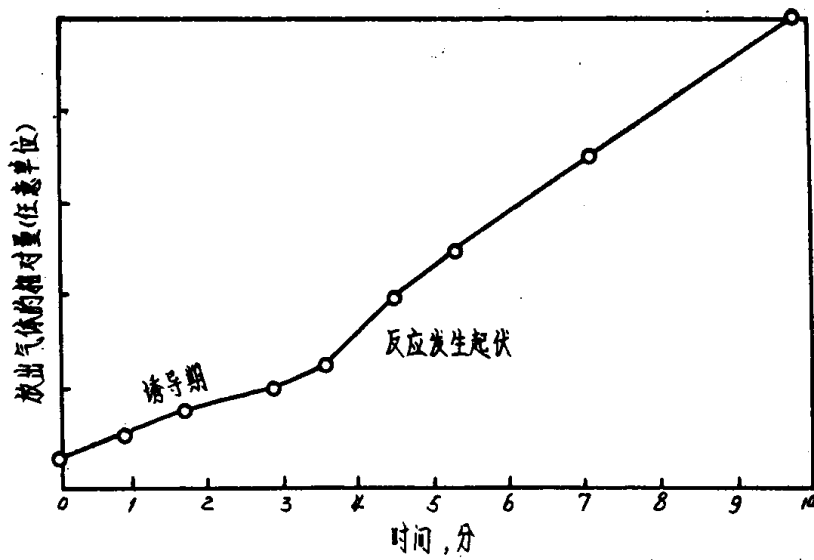


图6 铀溶解过程中放出的气体随时间的变化

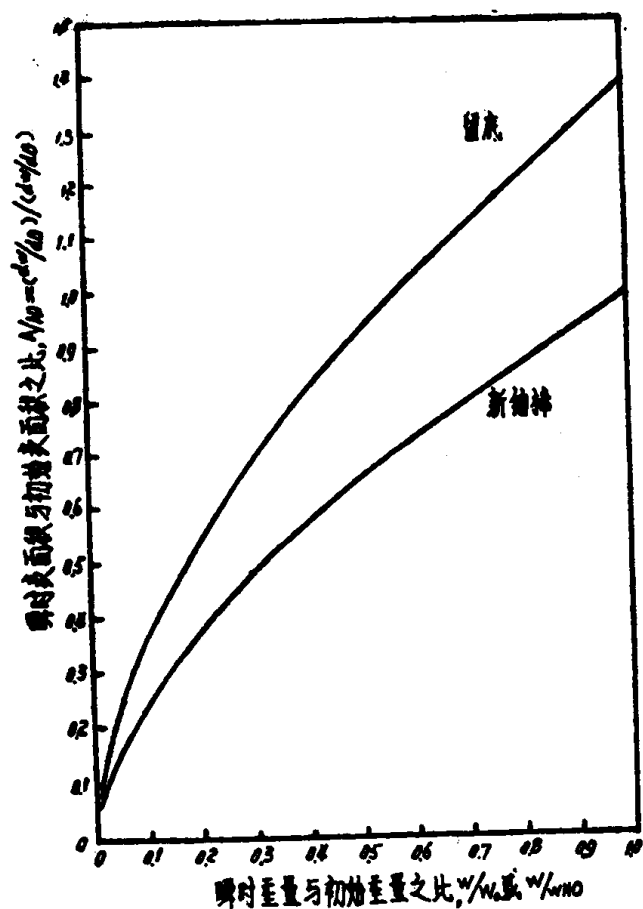


图7 新加的铀棒和留底的相对溶解速度

另一个影响铀溶解速度的重要因素是铀的表面积。在实际生产上都采用留底的办法，以增加比表面积，从而加快铀的溶解速度。从表1我们可以看出，增加每次溶解过程中留底的量，溶解速度显著加快。

表1 留底量对金属铀溶解速度的影响

装入的铀			酸的浓度, M		表观溶解速度 磅/小时
留底, %	新元件, %	总铀量, 磅	始	终	
0	100	300	10.3	0.15	14.7
24	76	370	10.3	1.1	23
56	44	356	10.3	0.15	34

此外当空气通入速度从3标准立方呎/分增加到7标准立方呎/分时，溶解速度增加

20%。这可能是由于增加空气流速改变了回流液中某些组分的浓度的缘故。在给定溶解硝酸浓度的条件下，溶解速度随着回流酸度的增加而加快。

溶液的温度显然对溶解速度也有很大影响，溶解过程都是在沸点下进行的。要使溶解速度加倍，大约须将温度升高17℃。

在所有的研究中，由于所用的金属的形式不完全相同，也往往得出不同的结论。那些应用部分铀棒的研究者所获得的溶解速度比用完整的铀棒获得的速度要大。另外铀的晶体结构对溶解速度也有很大影响。

在高酸情况下，溶解的初始阶段加入磷酸根对反应速度有加快作用〔5〕，但在低酸情况下却是不利的。

在金属铀溶解过程中，几乎所有的铀在溶液中都以三价状态存在。当将溶液和金属分开后，少量的U(Ⅲ)氧化成U(Ⅳ)，Pu(Ⅲ)也被氧化成Pu(Ⅳ)。

### 三、氧化氮的回收〔2.6.7.8.9.10.14〕

由上述化学原理我们已经知道，在金属铀溶解过程中，在浓酸的条件下产生大量的NO<sub>2</sub>，在低酸条件下产生大量的NO。如果这些气体不经过回收应用，则每溶解1克分子铀要消耗5.5克分子的硝酸。如果将这些氮的氧化物回收，在实际条件下每溶解1克分子铀平均消耗3.3克分子的酸，其变化范围在2.6~3.8克分子之间。按理论值计算，每溶解1克分子铀只消耗2克分子酸。这样不但减少了试剂消耗，而且也减少了需处理的废气的体积。在将氮的氧化物回收以后，对气体裂变产物的回收应用也带来了很大方便。

#### 1. 一氧化氮的氧化

反应产生的一氧化氮，在水中的溶解度甚小，在常压下其吸收系数β随温度而不同：

温度, ℃	0	10	20	40	60	80
β	0.07381	0.05709	0.04706	0.03507	0.02954	0.0270

β为每单位体积水所吸收的气体体积数。其中气体的体积数已换算成在0℃时的体积。

因此要完全以HNO<sub>3</sub>的形式回收氮的氧化物，必须将NO氧化成NO<sub>2</sub>：



平衡常数与温度的关系可用下面公式表示：

$$\lg K = \lg \frac{P_{\text{NO}}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5479}{T} + 1.75 \lg T - 0.0005T + 2.839$$

一氧化氮氧化的程度与温度和压力的关系示于图8。图9给出了氮的氧化物之间在

不同温度下的平衡关系。

从图中我们可以看出，当温度降低和压力升高时，则反应向右移动。在一个绝对大气压下温度低于 200℃ 时，一氧化氮的氧化反应几乎达 100%；当温度高于 700℃ 时，二氧化氮几乎全部分解为一氧化氮和氧。

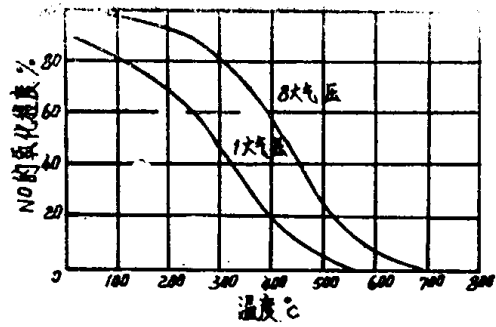


图 8 一氧化氮的氧化与温度、压力的关系

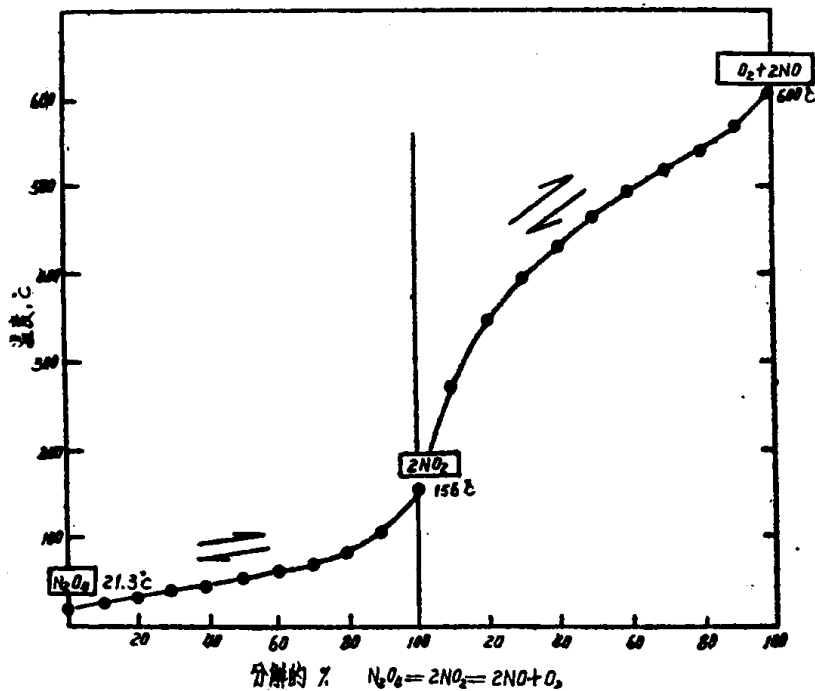


图 9 四氧化二氮的分解与温度的关系

一氧化氮的反应是一个三分子反应，其反应速度可表示为：

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = K_1 C^2_{NO} \cdot C_{O_2} - K_2 C^2_{NO_2}$$

式中  $K_1$  为正向反应速度常数； $K_2$  为逆向反应速度常数； $C_{NO_2}$ 、 $C_{NO}$ 、 $C_{O_2}$  为瞬间各气体的浓度。

当一氧化氮氧化在 200℃ 以下进行时，可以认为反应是不可逆的。这时其反应速度为：

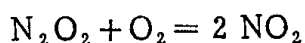
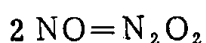
$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = K_1 C^2_{NO} \cdot C_{O_2}$$

一氧化氮氧化的速度常数和温度的关系如表 2 所示。

表2 一氧化氮氧化的速度常数(浓度用M, 时间用分)

温度, °C	0	30	60	100	140	200
速度常数 $K \times 10^{-6}$	1.05	0.79	0.66	0.54	0.47	0.393

从这里我们可以看出, 一氧化氮氧化的速度常数具有负的温度效应。这是由于这个反应可分成下面两个双分子反应:



第一个反应的速度很快, 而且随着温度的升高而加快, 但反应平衡却向左移动, 使  $\text{N}_2\text{O}_2$  分解, 其浓度减小。因而使第二个反应的速度降低, 以致影响整个反应的速度。各种不同浓度的氧化氮氧化的时间示于表3中。

表3 各种不同浓度的一氧化氮的氧化时间(秒)

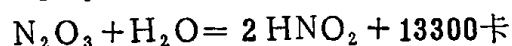
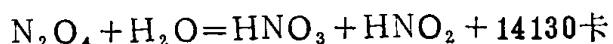
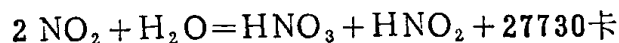
气体成份	氧化度, %				
	25	40	50	75	95
0.5%NO + 2.35%O <sub>2</sub>	103	206	318	970	6300
1%NO + 3%O <sub>2</sub>	48	97	149	457	5100

由此可见一氧化氮的氧化速度是很慢的, 增加NO和O<sub>2</sub>的分压有利于生成NO<sub>2</sub>。因此许多国家在溶解尾气中不是通入空气, 而是通入氧来氧化NO, 这样做不但可以加快反应速度, 而且减少了尾气体积。

在用硝酸溶解铀时, 从溶解器出来的气体开始大约有75%的NO<sub>2</sub>, 随后逐渐降到25%。NO<sub>2</sub>可溶于水, 一氧化氮加入空气或氧气氧化成NO<sub>2</sub>, 才可以被水吸收。

## 2. 二氧化氮的吸收

在进行一氧化氮的氧化时, 由于氧化和冷却的情况不同, 可能有不同氧化度的氮的氧化物, 除NO外都能与H<sub>2</sub>O发生作用:



因此, 用水来吸收氮的氧化物的过程就是二氧化氮、四氧化二氮和三氧化二氮在水中溶解, 并生成硝酸和亚硝酸的过程。

二氧化氮和四氧化二氮生成等量的硝酸和亚硝酸，从实际来看不管哪一种与水作用都没有任何区别。

硝酸的生成由下列各过程组成：

- (1) 氮的氧化物自气相扩散，穿过液体与气体的界面而进入液相。
- (2) 氮的氧化物与水作用生成硝酸和亚硝酸。
- (3) 亚硝酸分解，分解的NO回到气相中。

表4给出了二氧化氮变成HNO<sub>3</sub>的转化度。由表中的数据可以看出，在低温时NO<sub>2</sub>的吸收比较完全，硝酸的浓度越低则二氧化氮的转化度越大。当硝酸的浓度大于65%时，二氧化氮的吸收几乎完全停止。低温有利于NO<sub>2</sub>的吸收。

二氧化氮与硝酸间达到平衡的速度是相当快的。在普通条件下，当浓度低的氧化物与硝酸相互作用时，其速度要比一氧化氮生成二氧化氮的速度快许多倍。根据某些资料来看二氧化氮与硝酸间的平衡在1.2秒钟内便可达到。关于二氧化氮吸收的更详细论述可以参考有关专题资料。

表4 大气压下二氧化氮吸收时的转化度(%)

硝酸含量 %	温度 ℃	logK <sub>1</sub> *	气体中NO <sub>2</sub> 的含量, %							
			0.1	0.6	1	2	4	6	10	20
5	10	8.45	59.8	64.5	65.1	65.7	66.1	66.2	66.3	66.4
	25	7.90	57.1	63.3	64.4	65.3	65.7	65.9	66.2	66.3
	50	6.90	48.8	60.0	61.0	63.7	64.8	65.2	65.6	66.0
	70	5.93	32.6	53.0	56.8	60.2	62.7	63.6	64.6	65.3
20	10	6.50	40.0	57.0	59.2	62.3	63.8	64.5	66.1	65.7
	25	5.75	26.3	51.3	55.0	59.4	62.1	63.1	64.2	65.0
	50	4.64	6.3	34.5	42.1	51.4	56.2	58.6	61.0	63.1
	75	3.55	0.71	13.1	21.7	35.0	44.4	49.0	54.0	58.1
30	10	5.62	24.4	48.4	53.3	57.6	60.8	62.1	63.5	64.6
	25	4.75	7.6	43.0	51.6	56.4	58.5	58.8	60.9	62.8
	50	3.55	0.7	13.1	21.2	34.6	44.2	48.8	53.6	58.3
	75	2.55		2.8	5.8	14.0	25.6	32.8	41.2	49.6
50	10	3.55	0.6	9.7	14.3	26.0	35.0	39.4	44.2	50.0
	25	2.66		2.8	5.0	9.6	20.8	26.6	34.3	42.0
	50	1.60		0.3	0.7	2.6	7.0	11.6	19.6	31.1
	75	0.71				0.4	1.5	3.0	6.7	15.9

\*  $K_1 = P_{NO} / P_{NO_2}$

### 3. 向下进气的冷凝器的应用

目前世界各国在铀溶解过程中为了回收氮的氧化物均采用向下进气的冷凝器，这种冷凝器比早期所用的向上进气的冷凝器有更高的回收效率。

汉福特工厂用来进行中间工厂试验时采用的冷凝器是6吋直径、18呎长的导管，外边套以7.5吋的夹套通入冷却水，导管的下部13呎装满1/2吋的拉西环。从溶解器出来的气体进入冷凝器的顶部，并在接近冷凝器的底部离开冷凝器，冷凝液通过另一管道返回溶解器。

在这样的冷凝器中，底部的温度较低，根据NO<sub>2</sub>的吸收平衡，显然有利于NO<sub>2</sub>的吸收，而且在顶部有适宜的温度产生最大的回流量而使NO<sub>2</sub>达到有效的吸收。

根据前面的介绍，NO的氧化比NO<sub>2</sub>的吸收慢得多。因此，NO的氧化速度是溶解尾气中回收氮的氧化物的主要限制因素，而且低温对NO氧化成NO<sub>2</sub>是有利的。

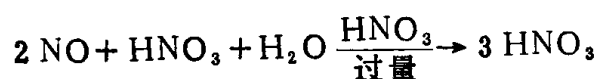
所用的氧化剂各国也有不同，美国基本采用空气作氧化剂，欧洲国家则采用氧进行氧化，其情况如下表所示。

后处理厂	铀溶解方式	氧化氧化氮的气体
汉福特	分批溶解	空 气
萨凡那	"	"
西 谷	"	"
中西部	"	"
巴威尔	连续溶解	"
温茨凯尔二厂	"	氧 气
马尔库尔	"	"
阿 格	"	"

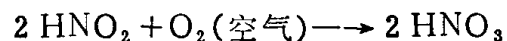
通氧气氧化比通空气氧化有许多优点。通空气势必增大尾气体积，降低NO、NO<sub>2</sub>分压，从而不利于NO的氧化和NO<sub>2</sub>的吸收。同时由于尾气体积增大对气体裂变产物例如Kr<sup>85</sup>、氙等的回收亦带来很大困难。用氧作氧化剂按回收95%的硝酸考虑，其尾气系统要比用空气氧化小2.5倍[13]。

在应用氮的氧化物的氧化和回收装置以后，在溶解铀过程中，酸耗可以降到2.6到3.8的范围。

另一个研究过的方法是用70%的硝酸吸收NO<sub>2</sub>和NO：



在理论上每毫升溶液吸收700毫升气体，接着根据下述方程将HNO<sub>2</sub>转变成硝酸：



这样不但可以回收NO和NO<sub>2</sub>，而且可以减少尾气体积50倍。

#### 四、小 结

采用向下进气的冷凝器可以有效地回收溶解尾气中的NO和NO<sub>2</sub>，从而降低金属铀溶解过程中的酸耗，而且大大降低运行费用。

采用氧气作氧化剂来氧化NO，不但可以有效地回收NO<sub>2</sub>和NO，而且尾气体积小，有利于气体裂变产物的回收。

在大规模的后处理工厂中，由于处理能力大，在溶解过程中为了降低溶解尾气的峰值采用连续溶解法，这样亦能保证1AF料液的均一性。

在化学去壳的小规模生产工厂中，则没有必要采用连续溶解。

#### 参 考 文 献

- 1 ) DP-313.
- 2 ) HW-46093.
- 3 ) ORNL-1208.
- 4 ) ORNL-cf-52-10-95.
- 5 ) U.S. Patent 2897047.
- 6 ) B.И.阿托罗什科：硝酸工学，pp72-112.
- 7 ) BNWL-53.
- 8 ) 3rd Geneva Conference, Vol.17, p307.
- 9 ) 3rd Geneva Conference, Vol.17, p82.
- 10 ) TID-7534, Bok.1, p82.
- 11 ) HW-28955.
- 12 ) LWS-24822.
- 13 ) ORNL-cf-54- 4 -119.
- 14 ) NP-7866.



## II. 料液的预处理

在化学工作者看来,最简单的料液预处理方法是通过过滤或离心除去固体颗粒。这些固体颗粒主要来自燃料和包壳材料之间的粘合剂。它们以分散很细的氧化硅颗粒存在于溶液中。在溶剂萃取过程中这些硅是比较讨厌的,很容易在水相和有机相之间积累形成界面污物。由于界面污物可以强烈吸附裂变产物甚至一部份铀,从而影响净化和收率。

要除去这些固体颗粒,从技术上来看,不管过滤或离心都是可行的。另外,一般所讨论的预处理,主要指在萃取过程中有助于裂片的净化,或者在萃取之前除去一部份裂片或将裂片转变成不易被萃取的形式所采用的方法。

### 一、料液的絮凝与过滤

#### 1. 硅在萃取溶液中的行为〔1、2〕

在用溶剂萃取法回收辐照燃料的过程中,少量固体的存在是一个很普遍的问题。问题的大小决定于固体杂质的量和性质。固体杂质所引起的主要困难是:

①在液-液萃取设备中形成乳化,从而限制了设备的通过能力与接触效率。

②固体在萃取设备中积累,而且通常吸附裂片并形成强的辐射场,加速了溶剂的辐解。

③由于溶剂的降解或者不定什么时候吸附的裂片被挤到产品中,因而降低了净化效率而且影响净化效率的稳定性。

在酸性介质中所遇到的最讨厌的杂质之一就是硅。硅主要来自铀芯中的杂质或粘接合金。例如2S铝含有大约0.1%的硅,就经常用作元件的包壳材料。铝-硅合金则经常用作包壳和铀芯之间的粘合剂。虽然元素硅通常不溶于硫酸,但可以慢慢地溶于硝酸,延长与酸的接触时间可导致硅的聚合或凝结〔3〕。

Neuby所做的工作指出〔2〕,料液中的表面活性物质是以无定形的胶体粒子存在的,具有很高的硅含量。

Iler〔4〕和Lewis〔5〕认为,胶体硅是通过硅酸脱水或聚合形成的。当硅酸根离子加到硝酸和硝酸铝的介质中时,将发生二氧化硅的聚合。聚合二氧化硅的明胶絮凝作用可能是由明胶肽链中的氮和聚合二氧化硅的氧之间形成氢键产生的。

大的明胶分子和聚硅酸之间形成许多氢键。在给定的溶液中要达到完全的絮凝作用,取决于明胶和聚硅酸的初始分子量。高酸和高盐析强度的溶液,可能有利于明胶和