

Qīngshuǐduì Ránliào Hòuchuli

轻水堆燃料后处理

(译文集)



原子能出版社

内 容 简 介

本书收集了关于轻水堆辐照燃料后处理的 27 篇译文,它们主要选自美国在 1978 年召开的“轻水堆燃料循环后设”会议录,其余出自西德《放射化学学报》的一期“核燃料循环中的化学问题”专刊和美国出版的特刊报告。

本书内容涉及辐照燃料的贮存,溶解和料液澄清,溶剂萃取其处理,电化学、光化学工艺过程的应用,铀、裂变产物和工艺试剂的过程化学,大型后处理工厂的设计和运行等问题,在一定程度上反映了本专业当前的国际动向。

本书可供从事核动力堆和核燃料后处理工作的科技人员,以及大专院校的有关专业师生参考。

轻水堆燃料后处理

(译文集)

蒋云清 译

胡景妍 周泉通 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京海淀吴海印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

升本 787×1092 $1/16$ ·印张 10.625·字数 258 千字

1989 年 8 月北京第一版·1989 年 8 月北京第一次印刷

印数 1—820

ISBN 7-5022-0203-X

TL·76 定价: 10.60 元

译 者 的 话

随着世界对能源需求的不断增长,核电事业迅速得到发展。据国际原子能机构 1986 年年报报道:至当年底,全世界 32 个国家和地区共有 394 座正在运行的核发电反应堆,总输出功率近 274 吉瓦;当年核发电量几乎占世界总发电量的 16%;还有输出功率达 118 吉瓦的 133 座核电机正在建设中。在核电站采用的各类反应堆中,轻水堆型(指压水堆和沸水堆)占了绝大部分,约占全部核电站输出功率的 84%。

与此同时,世界轻水堆核电站卸出的乏燃料量也急剧增多。到 1986 年初,累计量已超过 4.5 万吨;估计到 1990 年,累计卸料量将达 10 万吨*。

鉴于轻水堆乏燃料后处理的特殊性,大多数核电实力较强的国家,如美国、英国、法国、联邦德国和日本等都十分重视此问题。这些国家在充分吸取生产堆辐照燃料后处理经验的基础上,对此种燃料的后处理工艺和技术作了较大的改进和发展,并已公开了大量有关文献。原子能出版社曾多次选译并出版过国际上具有代表性的后处理会议论文集。最近的一本是 1980 年出版的《动力堆和快堆燃料后处理》文集。该书收集的是 1977 年由国际原子能机构于奥地利萨尔茨堡召开的“核动力和核燃料循环”会议上的有关论文。

美国的核发电能力在世界上一直处于领先地位,1986 年共有 100 座核电站反应堆在运行,其中轻水堆电站又占了很大的比例。原先,美国对轻水堆电站的乏燃料后处理曾予以相当重视。它在世界上首先建设并运行了工业规模(300 吨每年)的商用后处理厂——西谷回收厂,接着又建成了同样规模的中西部燃料回收厂(由于选择的工艺失当投产不久即关闭);以后又建成了大型(1500 吨每年)的巴威尔核燃料厂(已完成冷运行),并设计了同样大的埃克森核燃料回收和再循环中心。本来可望美国的商用后处理事业会有蓬勃发展。但是,到了 1976 年底,由于一系列的政治、经济和环境安全等原因,卡特政府决定推行对商用乏燃料不作后处理而采用所谓“一次性通过”的政策。这就迫使美国的后处理研究和发展逐渐退落下来。

尽管出现了这一情况,美国核学会仍于 1978 年 3 月 19 日至 23 日在萨凡那城召开了早已准备好的“轻水堆燃料循环后段”会议。该会议总结了乏燃料后段过程(从燃料贮存起至废物处理)的多年科研成果和工厂设计、运行经验。最初,该会议录仅以详细摘要形式发表于特刊报告 CONF-780304 上;继而,在 1979 年的美国《Nuclear Technology》期刊第 43 卷第 2 期上选择重要文章全文发表。本书从中选择了详细摘要 13 篇,全文 9 篇(其中 1 篇译自特刊报告)。

联邦德国出版发行的《Radiochimica Acta》是一份在国际上颇有影响的放射化学期刊。1978 年该刊第 25 卷第 3—4 期合刊为“核燃料循环中的化学问题”专刊。本书从中选取了 3 篇重要评述。

* 资料来源为 1987 年 8 月在巴黎召开的“核燃料后处理和废物管理”国际会议上国际原子能机构核燃料循环处处长朱家慈的发言。后处理中的“乏燃料量”近些年来已用“重金属(HM)量”表示,通常指辐照前燃料中的铀、钍、钚总量。

此外，本书还选了美国在此期间公布的与本书主题密切相关的 2 篇特刊报告。

虽然本书的翻译工作早已于 1983 年完成，但由于某些原因，使本书的出版延误了几年时间。然而，本书所述的乏燃料贮存，溶解和料液澄清，溶剂萃取共处理，电化学、光化学工艺过程的应用，铀、裂变产物和工艺试剂的过程化学，以及大型后处理工厂的设计和运行等内容，反映了当时国际上（尤其是美国）的本专业动向。考虑到当前我国在后处理方面的实际情况，出版本书仍有一定的参考价值。

因本书涉及的知识面较广，本人才学有限，虽经校订，书中仍可能出现错误和欠妥之处，祈请专业同行批评指正，本人将不胜感激。

蒋云清

1987 年 9 月

目 录

轻水堆燃料循环后段会议录

1. 辐照过的轻水堆燃料的氧化挥发和溶解 (摘要)	1
2. 氧化挥发过的燃料的溶解研究 (摘要)	3
3. 回转式连续溶解器的研制 (摘要)	5
4. 来自燃料溶解、工艺溶液和废液蒸发的固体 (摘要)	8
5. 轻水堆燃料溶解液的澄清	10
6. 在巴威尔核燃料厂进行辐照燃料共处理 (摘要)	14
7. 轻水堆燃料共处理-再制造厂的概念设计 (摘要)	16
8. 铀、钚、钍萃取、反萃试验 (摘要)	18
9. 溶剂萃取共处理研究	20
10. 用光化学法制备的铀 (W) 作钚 (W) 的还原剂及其在核燃料后处理中的应 用	27
11. 巴威尔核燃料厂用的电脉冲柱的研制 (摘要)	31
12. 锆与丁基月桂基磷酸络合物的研究 (摘要)	34
13. 硝酸钚浓溶液的性质 (摘要)	35
14. 燃料密集贮存设施的设计和运行特征	37
15. 商用辐照核燃料的地表下贮存	47
16. 辐照燃料贮存经验	57
17. 埃克森核燃料回收和再循环中心的工艺过程	67
18. 埃克森核燃料回收和再循环中心的厂房设计	75
19. 核燃料回收和再循环中心的安全分析	85
20. 核燃料回收和再循环中心设计中需要考虑的一些运行问题 (摘要)	94
21. 在巴威尔核燃料厂密集贮存硝酸钚溶液 (摘要)	95
22. 巴威尔核燃料厂的调试计划 (摘要)	97

核燃料循环中的化学问题专刊

23. 电化学工艺过程在核燃料水法后处理中的应用	101
24. 裂变产物溶剂萃取工艺化学评述	127
25. 核燃料后处理中的光化学和辐射化学	141

美国特刊报告

26. 核燃料后处理厂中浸余包壳的无损分析	150
27. 核燃料工艺溶液中胍、氨基磺酸亚铁、亚硝酸钠、硝酸的相互作用	154

辐照过的轻水堆燃料的氧化挥发和溶解 (摘要)

R. G. Stacy J. H. Goode

(橡树岭国家实验室化学工艺部)

在轻水堆燃料后处理厂中, 控制氟的一种想法是氧化挥发, 即在空气或氧中焙烧剪断了的燃料, 把固体 UO_2 转化成粉末状的 U_3O_8 。在此过程中, 氟氧化成 HTO , 随后再被放出。放出的氟水汽被气流载至洗涤器或吸收剂中, 然后可固定在那里。这样, 在燃料溶解之前氟就会分离出来, 因此它和工厂系统的其余部分也就分开了。为了测定氧化挥发法从铀合金包壳的 UO_2 中去除氟的效果, 并研究它对随后各工艺步骤的影响, 进行了一系列 100 克规模的探索性热室试验。这些试验用的是卡罗琳娜电力公司的罗宾逊 (H. B. Robinson) 2 号堆已卸出三年的 UO_2 燃料 (燃烧为 31000 兆瓦日/吨)。基本的工艺条件为: 转速 12 转/分, 480°C , 以流动空气作氧化剂。

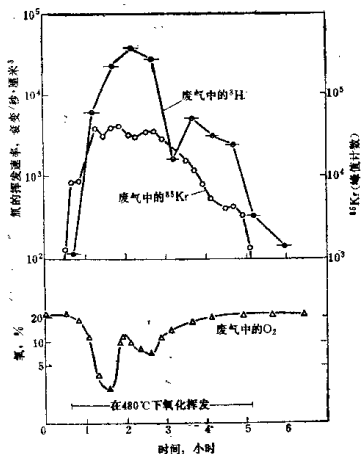
各根长燃料棒被剪成 1 英寸长的小段。取一部分剪过的燃料先进行氧化挥发, 然后在近沸的硝酸中溶解。另外一部分燃料不进行氧化挥发就去溶解, 以便与经氧化挥发处理的燃料作比较。从不锈钢氧化挥发器中出来的废气依次作处理, 除去 HTO 并作分析。同时, 连续地分析 ^{85}Kr 和 O_2 的含量。最后, 将废气收集起来, 测量累计释出的 ^{85}Kr 和 ^{14}C , 还分析从回转变热器下流段中可移出的内插件和逐级过滤器的颗粒含量和半挥发性组分的浓度。对积累在氧化挥发器内表面上的裂变产物也作了测量。

溶解过程中, 燃料和包壳按照模拟连续逆流浸取的方式与硝酸进行接触, 即它们依次与接近沸腾的 ($92-95^\circ\text{C}$) 7 摩尔/升 HNO_3 (新鲜溶剂), 3 摩尔/升 HNO_3 (用过的溶剂), 7 摩尔/升 HNO_3 (补加的新鲜溶剂) 接触。不溶性残渣和浸余包壳经干燥, 称重后, 分析其重金属和裂变产物含量。

在这些探索性的氧化挥发试验期间, 累计消耗的氧与理论值相比很接近。这表明氧化物完全 (或是接近完全) 转化了。细粉状的氧化物 (粒径小于 44 微米) 几乎全部从包壳中 ($>99\%$) 散落出来。每次实验的耗氧速率表明, 氧明显地减少 (约占氧的总量的 40—45%)。氧化速率明显的两步突变图形还表明了它对 ^{85}Kr 和 ^3H 释出速率的影响 (见附图)。

分析结果表明, 通过氧化挥发, 氟几乎定量地 ($\geq 99.9\%$) 被除去了。在用氧化挥发法处理时, Zr-4 合金包壳中所含的氟大部分不受影响。在 3—4 小时的焙烧期内, 至多有 6% 的 ^{85}Kr , 45% 的 ^{129}I 和 50% 左右的 ^{14}C 挥发出来。

不锈钢燃烧器壁上积存了少量 (各约占其总量的 0.01%) 的 ^{106}Ru , ^{125}Sb , $^{134-137}\text{Cs}$, ^{144}Ce , ^{154}Eu , 但燃料中的 ^{129}I 几乎有一半 (44%) 可从燃烧器壁上浸取出来得以回收。通过氧化挥发器气体出口处 35 微米孔径烧结金属过滤器的上述裂变产物就更少 (各占其总量的 0.001% 左右), 但 ^{129}I 却约有 1%。由快速冷却的气体沉积到管状内插件试样上的裂变产物浓度最大; 当废气从 400°C 以上很快冷却到近 100°C 时, ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce 相应的沉积量没有大的差别。各根管道部分的活化分析表明, 在此区域内几乎设有 ^{129}I 沉积出来。离开氧化挥发器的绝大部分碘被加热到 125°C 的活性炭床吸收。



铀合金包壳的 UO_2 在空气中于 480°C 下进行氧化挥发
处理时释出的氙、氪和消耗的氧(LWR-2试验)

用氧化挥发过的燃料或未经氧化挥发处理的燃料做的五次溶解实验表明(见附表),第一次的2小时浸取通常溶解了99.9%以上的铀和钚;裂变产物的溶解量却不定。对未经氧化挥发处理的燃料来说,随后的两次硝酸浸取除了钚留下0.004%以外,其余的都完全溶解了;但对氧化挥发过的燃料来说,经两次浸取后留下的钚约为0.02%。

附表 在浸取铀合金包壳的 UO_2 时回收的重金属和裂变产物

试验号	是否做氧化挥发处理	第一次浸取溶解的量, %				
		铀	钚	钐-106	铯-137	锶-144
A	否	99.99	99.99	73.0	98.17	98.55
B	否	99.76	99.97	64.0	99.69	99.97
		99.88	99.98	66.5	98.93	99.26
C	做	99.98	99.96	16.4	98.94	99.78
E	做	99.99	99.97	18.9	99.98	99.99
F	做	99.98	99.97	13.2	99.69	99.98
		99.98	99.97	16.2	99.87	99.92

氧化挥发处理对可溶性裂变产物(如 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce)没有什么影响;但它明显地使钌、锝、钼、钡和某些其它裂变产物不太好溶解。这样处理还使得不溶于硝酸中的残渣重量由 0.19% 增加到 0.59% (均以 UO_2 作基准)。因为在氧化挥发过的燃料和未经氧化挥发处理的燃料的不溶性残渣中,钌所占的比例大致相同,所以重量增加大概是由于 UO_2 生成 U_3O_8 。粉末时,裂变产物从晶间金属杂质中分离出来并得到了浓集。对上述两种燃料溶解时得到的残渣所作的火花源质谱(SSMS)分析表明,一般它们具有类似的组成,即约 30—40% Ru、10—15% Mo、2—3% Tc、6—10% Pd 和 1% Rh。

经三次浸取后,包壳中所含的铀、钚仅占原来燃料中含量的 0.001% 以下;但 α 沾污却显得太高(约 90 微居/公斤 Zr-4),不能认为是低 α 放射性(10 微居/公斤)废物了。为证实这些结果并确定是否能达到上述极限,有必要进一步作较大规模的实验。

今后打算进一步作实验,以试验剪断长度、时间、温度、氧含量、回转速度及其它参数对挥发性裂变产物的放出和对燃料在硝酸中溶解的影响。

[译自 CONF-780304, X-11—13]

氧化挥发过的燃料的溶解研究(摘要)

D. R. Johnson

(萨凡那河实验室)

萨凡那河实验室(SRL)用经氧化挥发处理的燃料做的溶解研究表明,燃料后处理的首端操作中包含氧化挥发处理,没有发生什么重大的化学问题。氧化挥发法是溶解前从燃料中除去氟的一种工艺过程。由此得到的 U_3O_8 细粉末具有很大的表面积,并且在酸类溶剂中可很快溶解。如果燃料的溶速高,则溶解器和(或)与之相联的废气系统有可能在溶解期间超过原定的生产能力。

为控制轻水堆 UO_2 或 U_3O_8 (由氧化挥发得到的燃料的溶速,已发展了一种批式溶解过程(图 1)。此溶速的控制因素有:①加到溶解器中的初始溶解剂的酸度(1—3 摩尔/升 HNO_3);②溶解剂的初始温度($< 50^\circ\text{C}$);③为加速溶解往溶解剂中计量加入的浓酸(10 摩尔/升 HNO_3)。为保证燃料完全溶解,溶解剂的温度要升高到 90°C ,但只是在大部分燃料被溶解以后(一般为 60—90 分钟)才能这样做。

热室中做的小规模(约 175 克铀)溶解试验采用了批式溶解过程,所用的辐照燃料经氧化挥发处理过。在这些试验中, U_3O_8 的溶速控制到可与 Zr-4 合金包壳的 UO_2 燃料的溶速相差不大(图 2)。这两类燃料(UO_2 和 U_3O_8) 在 2—4 小时左右均可完全溶解,得到的最终溶解液组成为 1.5 摩尔/升 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 2—4 摩尔/升 HNO_3 。溶解期间的酸度一般不超过 5 摩尔/升 HNO_3 。酸度分布曲线表明,燃料的溶速比加入 10 摩尔/升 HNO_3 时测得的溶速稍微慢些。

正如所预料的那样,由氧化挥发过的燃料得到的溶液所含的氟浓度低。此外,溶液中可溶性钌的浓度也低于相应的 UO_2 燃料溶解液中钌的浓度(见附表)。

氧化挥发过的燃料经溶解以后,可得到不溶性裂变产物残渣。这些残渣的重量大约是相

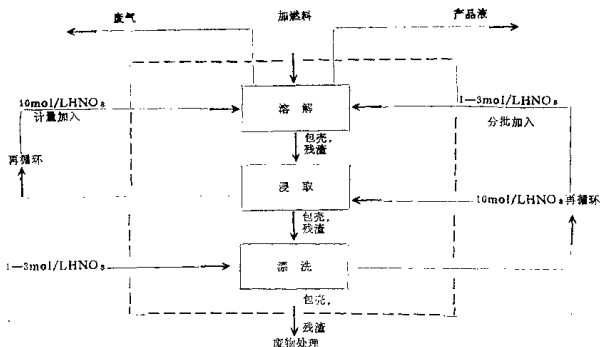


图 1 LWR 燃料的批式溶解流程

应的 UO_2 燃料溶解时所得残渣量的两倍。然而，主要的组成元素（钆、钼、钡、铯和锆）及其在不溶性残渣中的相对重量分数并不因氧化挥发处理而改变。因此，各种贵金属裂变产物（包括 ^{106}Ru ）明显地转化成了比较不易溶解的形式，结果残渣的重量增加，溶液中贵金属裂变产物的浓度降低。这一结论已由废气分析所证实。废气分析表明，钆几乎没有因氧化挥发处理而进入到废气流中。降低溶解液中 ^{106}Ru 的浓度对后面的工艺运行来说正是所希望的，因为本来就要求减少溶剂萃取中对钆的去污因子。

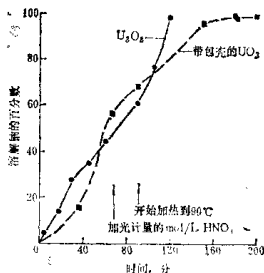


图 2 溶解曲线

从溶解氧化挥发过的燃料得到不溶性裂变产物残渣的同时而得到的钆约占总钆的 0.1—0.2%，这一百分数较燃料不经氧化挥发处理时所得到的类似残渣中的钆（<0.01%）要高得多。但是，用 10 摩尔/升 HNO_3 可以容易地从残渣中浸取出这部分钆来，从而钆损失可降到最低水平（<0.01%）。

在溶解 U_3O_8 和 UO_2 这两类燃料时，几乎所有（>99.9%）的 ^{129}I 均可被溶解液里的鼓泡空气带到废气中。

用来作研究用的 LWR 辐照燃料有：①罗宾逊 2 号堆的燃料，燃烧约 28000 兆瓦日/吨铀，冷却期 2—3 年， ^{235}U 初始加浓度为 2.55%；②奥康尼（Oconee）1 号堆的燃料，燃烧 10000—14000 兆瓦日/吨铀，冷却期 2—3 年， ^{235}U 初始加浓度为 2.0%。这些燃料一般在 500°C 的静态床或搅动床中于 20% 氧的气氛下氧化挥发处理 4 小时；溶解则在

附表 溶解液及残渣的特性

溶 液	U ₃ O ₈	UO ₂
裂变产物, 毫克/分·克铀		
81I	$<3 \times 10^4$	5×10^8
^{106}Ru	1.5×10^{10}	1.0×10^{11}
^{137}Cs	1.7×10^{11}	1.6×10^{11}
^{144}Ce	1.4×10^{11}	1.5×10^{11}
残 渣		
重量, 克/100克铀	0.42	0.25
U, 占总铀%	<0.005	<0.005
Pu, 占总铀%	0.2	<0.005

(用的是罗宾逊 (H.B. Robinson) 2号堆的燃料, 燃耗约为2800兆瓦日/吨铀左右, 全部数据已换算成冷却期为2.7年的。)

玻璃装置中进行, 在溶解装置的废气流中装有碱液洗涤器捕集并分析 ^{129}I 。

(译自 CONF-780304, III-7—10; 全文见 DP-MS-77-77)

回转式连续溶解器的研制 (摘要)

J.Q. Kirkman J.P. Drago

(橡树岭国家实验室)

引 言

关于专门用于难溶铀-钚氧化物的回转式连续溶解器的设想已进行过研究。最近, 我们正在运行一台非放射性的原型溶解器, 用它来溶解从剪断过的模拟燃料中得到的 U_3O_8 (铀是贫铀)。这种回转式溶解器的一些重大设计课题有: 燃料与溶解剂的逆流流动; 连续溶解产生的废气在流量和组成上较为恒定; 能从燃料包壳和碎屑中洗出所有未溶解的残余燃料; 整体来说可实行远距离操作和远距离维修。回转式溶解器的这几条设计特点使它有可能应用于多种类型的燃料。

这种回转式溶解器基本上是由一个水平的或略带倾斜的转鼓组成, 转鼓沿轴方向被隔板隔成一串舱室 (图1)⁽¹⁾。运行时, 剪断过的燃料通过加料溜槽进到溶解器的第一个舱室, 然后很快被送到第二个舱室去浸取。当转鼓连续转动时, 每个舱室中的挡板就拨动剪断过的燃料。这套原型装置的转鼓及其里面的各个舱室的设计准则是, 必须能很好地容纳从燃料元件剪下的各种部件且又不会堵塞。为了便于设计, 假定燃料管或包壳长度约为2.5厘米 (以加快浸取); 如果有分隔条的话, 其长度差不多与燃料管相同; 还假定结构材料 (如格栅、燃料束包层或护罩等) 的尺寸不超过20.3厘米。

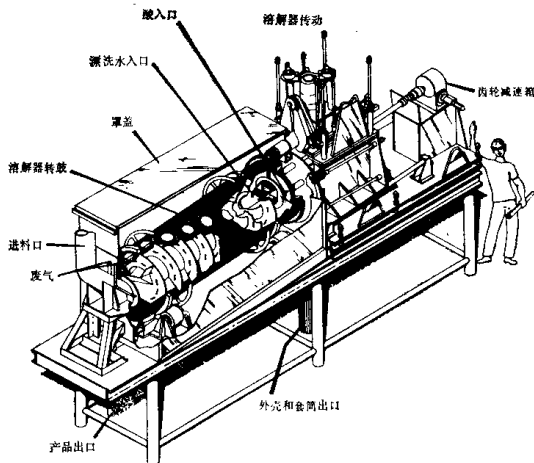


图 1 原型回转溶解器

利用一些斜的轴向传送管使剪过的燃料从一个浸取舱到下一个舱的过程得到改进，但只有当转鼓反向旋转时，此传送管才起传送装置的作用。因此，只要转鼓按原来的方向旋转，剪过的燃料总是留在那一个舱室中。然而，对一种旋转来说，若转动方向相反，就会使舱室里的挡板抄起固体，再把它们倒到传送管中，最后被送到下一个舱室中。控制转鼓在单位时间内改成反转的次数，即可固定固体在溶解器中的停留时间。

溶解剂在另一端（与剪断燃料的入口相对）进入，按照与固体流动相反的方向沿转鼓连续逆流流动。转鼓中液体的体积保持在转鼓总容积的 10% 左右。

橡树岭国家实验室对三台回转式连续溶解器进行了研制。这三台溶解器在实际尺寸和内部构形上均不相同。下面介绍它们的结构特点和实验结果。

实验室规模溶解器

实验室规模溶解器的直径为 0.3 米，沿轴分为五个 0.13 米宽的舱室。这些舱室按功能可分为：一个入口段，三个溶解-漂洗段，一个出口段。

为了测定从燃料包壳和碎屑中漂洗或分离不溶性细末的效率，特地用这台实验室规模装置作了试运行⁽²⁾。实验中，用金属和陶瓷粉末模拟不溶性的细末，用水模拟溶解液。用这台装置还做了附加试验，即用硝酸从金属包壳中溶出 UO_2 。

试验结果表明，这套实验室规模装置总的性能是令人满意的，特别是它对小粒子（ <44

微米)的总漂洗效率大于 99.5%。200—500 微米的金属细粒一开始积累在装置中,最后达到一稳定值,但对溶解器的性能没有严重的影响。用热硝酸做的 UO_2 溶解试验进行得很平稳,也很有效。加入的 UO_2 大约经过 30 分钟就溶解了 90%,剩余部分再过 30 分钟也就溶解了。

大 溶 解 器

大溶解器直径为 1.2 米,分成三个宽为 0.5 米的舱室。这三个舱室分别称为入口段、溶解段和出口段。打算用这台装置来模拟每天大约能处理 5 吨重金属的溶解器。大溶解器的主要研究内容有:考验液体和固体输送系统;测定各种运行条件下的漂洗效率;评价溶解器内部部件的侵蚀和腐蚀情况。

由于在实验室规模的溶解器中见到有相当多的液体反混,因此这台大溶解器的液体输送机构就设计得与众不同。大溶解器的每个舱室里都用水轮泵式装置代替实验室溶解器中同样的多孔隔板。

用大溶解器做的试验表明,水轮式结构实际上消除了各舱室液体的自由交流,也就消除了与之有关的反混现象。这种反混在实验室规模的溶解器中却是存在的。用这台大溶解器做的漂洗研究表明,从燃料元件结构材料中洗出的不溶性细末与实验室规模溶解器的大致相同。由计算知,对于大小为 44 微米范围的细颗粒,单级漂洗效率大约是 65%。在一个由三级组成的溶解器中,总漂洗效率约为 96%。用这台直径为 1.2 米的溶解器来做侵蚀和腐蚀试验,最早将于 1978 年才开始。据认为,水轮式装置的潜在缺点是制造较复杂,并且有可能造成堵塞。

中间工厂规模溶解器

中间工厂规模的回转溶解器是一台每天能处理约 0.5 吨重金属的原型装置。图 2 是这台溶解器的轴测简图。在此图上画出了能远距离维修和远距离更换的主要设备的外形。这台装置长约 6 米,宽 1.2 米,高(从床身底板到罩盖顶部)约 1.5 米。圆筒形转鼓长约 2.4 米,由 9 个舱室组成。这些舱室是:一个进料舱;7 个溶解舱;一个出口舱。溶解器转鼓安装时在轴向上有一小倾角(约 5°),以便使溶解剂能更快地连续流过几个溶解舱。液体在两舱间通过在每块隔板上开的一圈沟槽(如图 1 中剖开的转鼓所示)而流动。沟槽的位置应使每个舱室里的溶液保持 10 厘米厚。

这台中间规模溶解器已用必要的辅助系统组装成整体,成了一套可操作的有代表性的溶解系统。辅助系统包括:一套产品收集系统;一套产品澄清系统;一套 NO 、洗涤-酸回收系统。这套验证系统的安装已于 1978 年 1 月完成。该装置将被用来研究下列内容: U_3O_8 的连续溶解;不溶性细末的分配;在无堵塞下,处理不规则的大块燃料元件结构物的能力。还将在这台溶解器上进行远距离维修的验证。这些验证主要包括远距离移走和更换关键部件(例如罩盖,溶解器转鼓,驱动电机,齿轮减速箱等)。远距离操作将利用一台吊车,远距离套筒扳手和提升装置来实现。

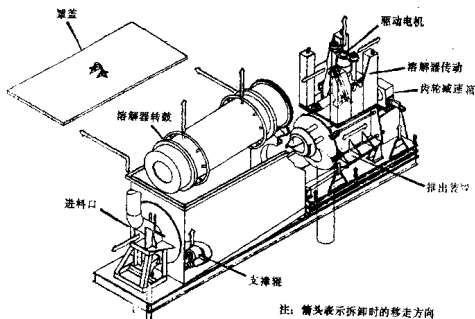


图 2 原型回转溶解器的组装图

• 图中箭头表示拆卸时的移动方向。

参 考 文 献

- (1) C.H.Odom. "Continuous or Semi-continuous Leacher for Leaching Soluble Core Material from Sheared, Spent Nuclear Fuel Tubes." *Proc. 20th Conf. Remote Systems Technology*, v, 1972.
- (2) W.D.Holland et al. *Nuclear Fuel Dissolution and Rinsing Studies Using a Continuous Rotary Dissolver*, ORNL/TM-5566, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (March 1977).

[译自 CONF-780304, Ⅱ-11-15]

来自燃料溶解、工艺溶液 和废液蒸发的固体 (摘要)

D. O. Campbell

(橡树岭国家实验室化学工艺部)

辐照过的轻水堆 (LWR) 燃料含有不溶于硝酸的物质。就硝酸中有不溶性化合物沉淀而言, 某些工艺溶液是不稳定的。因此, 在燃料进行后处理时会遇到固体。必须采取措施, 尽量减少额外固体的生成, 并防止它们妨碍后处理的正常运行。

辐照过的 LWR 燃料溶解在硝酸中, 得到的是一种含有少量微细颗粒的暗黑色溶液。这些不溶物中含有 0.2—0.3% UO_2 (UO_2 总重量的); 如果溶解条件较缓和, 则还可包括少

量未溶解的燃料。残渣的组成可随样品稍有变化。在溶解掉铀以后,一般说来,残剩的固体含有 30—50% (重量) Ru 和 10—20% (重量) Mo。钌的分析采用发射光谱(ES)法,火花源质谱(SSMS)法和放射测定法,这三种方法的结果很符合。钼的分析则用 ES 法和 SSMS 法,这两种方法的结果符合尚好。残剩固体还含有 2—20% (重量) Tc、Pd 和 Rh,用不同的方法测定时相差较大。由于 ^{100}Ru — ^{100}Rh 是一对平衡母子体,所以这种固体的放射性极强。

采用离心法或过滤法(要困难一些)可以除去溶解液中的固体残渣。用扫描式电子显微镜(SEM)拍的照片表明,离心得到的固体是一些圆颗粒,没有尖锐的棱角,其粒度范围很广,可从不到 0.1 微米一直到较大的团粒。

用微孔过滤器过滤,当滤饼厚度达到几微米时,滤速就很快下降。这种现象与过滤器的孔径(在 0.1—3 微米范围内)是无关的。放大到 3000 倍的 SEM 照相表明,既看不见单个粒子,也看不见各粒子间的空隙,尽管过滤器的 0.1 微米微孔在照片上是清晰可见的。根据滤饼的重量和 SEM 照相测得的厚度,可估计出其堆密度约为 7 克/厘米³,此值与贵金属填充床的密度相符。

据观察,不管是离心澄清的还是过滤澄清的溶解液,放置几天后都会出现少量固体。当同一种溶液隔一天或几天后重复过滤时,随着过滤器的微孔被堵塞,滤速迅速下降,并可在过滤器上收集到黑色沉积物。如果立刻再过滤此溶液,则看不到这一现象。实际上,在燃料溶解后的前三个星期左右,可以无困难地过滤此溶液,所得到的固体量极少。在各种情况下,由于难以从过滤器上洗下所有的溶解液,洗下的量多少不等,所以重量增加甚少。一般说来,这些固体的组成与溶解器里的残渣的金属组成是相同的,但是前者的 Ru 含量大大减少,而 Pd 和 Tc 含量大概要多一些。

根据燃料在辐照时发生的相互作用,这些现象是可以解释的。已有充分的材料证明,“贵”金属,包括 Ru、Rh、Pd、Tc 和部分 Mo(取决于 UO_2 中氧的活性)不溶于 UO_2 中。在辐照燃料中就可见到这类金属夹渣⁽¹⁾。在靠近燃料棒中心的高温区,这些裂变产物就扩散在一起,生成离散的颗粒;在靠近包壳的那部分温度较低的燃料中,就不能发生这种扩散,各个原子仍是分离的;在温度适中的区域,各原子可以集聚在一起,成为大小不等(取决于原子的迁移性)的聚团,其大小范围可从仅有几个原子到单个颗粒。

在燃料溶解时,比较大的颗粒并未溶解,因而就得到残渣。燃料外层中的贵金属大概溶解了。以后又出现沉淀固体,其来源还不太清楚。这可能是由于辐射对已溶解的贵金属的影响;另一种可能是,燃料中很少的夹渣可能以胶体颗粒的形式出现在溶液中,这些胶体颗粒慢慢地聚集在一起,产生出沉淀。

在工艺运行时,也可能产生出固体。最经常遇到的固体是一种晶体化合物,其组成大概是 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾。由深燃耗的 LWR 燃料得到的工艺溶液中存在一定浓度的 Zr 和 Mo,当硝酸浓度不超过 4 摩尔/升时,加热此溶液足够长的时间,就会沉淀出这种化合物。此过程有一个诱导期。在约 90°C 下溶解时,几个小时内不生成这种固体。相反,如果将溶解液放置几天后再加热到沸腾,则很快就会生成固体。如果蒸发萃残液(HAW),那么也会生成固体。但是,我们发现,如果酸度保持得足够高(8 摩尔/升左右),那么这种废液就可大大地浓缩而不会沉淀出这种化合物。幸好,当温度保持在约 60°C 以下时,在几天内都不生成这种化合物。在此限制范围内,就可以进行正常的后处理。利用此化合物的 X 射线衍射图,可容易地鉴别出它来,尽管这种衍射图尚未有文献报道。

废液蒸发时还遇到另外一些固体。它们可以以复杂的混合物形式出现。在控制合适的条件下,有可能将废液量蒸发到每吨铀约得 350 加仑而不出任何固体。如果酸度保持得不高,钼酸锆将沉淀出来。当连续蒸发时,酸度一直可以较高,足以防止沉淀生成。然而,在这样高的酸度下,硝酸钽-硝酸铌混合物反而会在废液蒸发时光沉淀出来。很简单,这是由于碱土金属的硝酸盐在浓硝酸中比较难溶,溶解度小的缘故。当连续浓缩至每吨铀约得 100 加仑废液时,其它裂变产物也可以固体形式出现,其中包括绝大部分的铯(可能以复盐形式)和相当多的碲。为了鉴定出废液蒸发时生成的化合物的实际组成,还需要作更多的工作。

参 考 文 献

- (1) J. Bazin, J. Jouan, and N. Vignesoult, "Behavior and Physico-chemical State of Fission Products in Fuel Elements for Pressurized Water Reactors," *Bull. Inform. Sci. Tech.*, No. 106, 65-71(1974).
- (2) M. H. Lloyd, "Instabilities and Solids Formation in LWR Reprocessing Solutions," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 24, 233(1976).

[译自 CONF-780304, I-23-25]

轻水堆燃料溶解液的澄清

M. J. Plodinec

(萨凡那河实验室)

当深燃耗的 LWR 燃料用溶剂萃取法进行后处理时,裂变产物就产生固体。本文评述了几种澄清 LWR 燃料溶解液的方法。为给溶剂萃取提供澄清过的料液,必须进行化学处理或离心处理,最好的方法就是加入有机絮凝剂。Primaflow C-3* 是所试过的最好的絮凝剂,甚至在其浓度仅为 0.2ppm 时,对溶解液的澄清作用也很显著。它与某些其它絮凝剂的行为不同,即使在最大试验浓度(8300ppm)下,也未见固体重新分散开或是漂浮起来。Purex 过程中用的标准 MnO_2 处理法对所试溶液的澄清作用是足够的,但是大大增加了水相废液中的固体含量。进行 MnO_2 沉淀时,对裂变产物没有净化作用,裂变产物 Ru^{4+} 反而有溶解的迹象。

一、基 础 知 识

据报道,当对深燃耗的 LWR 燃料进行溶剂萃取处理时,裂变产物就产生了固体^[1,2]。通常,这些固体加剧了溶剂的辐解,并且降低了对裂变产物的净化。因此,对燃料溶解液作任何处理,其主要目标必定是为溶剂萃取提供已澄清的料液。然而,这种澄清作用不应增加产生的固体量。

正如以前所报道的,在实验室里溶解辐照过的罗宾逊-2 堆 UO_2 燃料棒试样时得到的是一种暗黑色的溶液。用能够除去 5 微米小颗粒的微孔烧结玻璃过滤,仍不能将溶液澄清。即使离心以后,溶液还是灰色的。用火花源质谱法对放射性极强的不溶性的黑色残渣作分

* 美国 Rohm-Hass 公司生产的一种聚胺型絮凝剂的商品牌号。

• 原文误为 PuO_2 , 据正文订正。——译者注

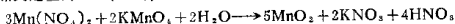
析,发现其主要组成是质量数为 95—110 的裂变产物(表 1)。 ^{106}Ru 的浓度太低,火花源质谱法测不出来,但是用 8 摩尔/升 HNO_3 浸取此黑色残渣,发现 ^{106}Ru 对其强放射性的贡献是相当大的。

表 1 不溶性固体的组成

核素	质量百分数, % (重量)
^{238}U	2
总铀	<0.01
$^{113}, ^{114}\text{Cd}$	<0.5
^{109}Ag	2
$^{105}, ^{106}, ^{107}, ^{108}, ^{110}\text{Pd}$	7
^{103}Rh	7
$^{101}, ^{102}, ^{104}\text{Ru}$	42
^{99}Tc	3
$^{95}, ^{97}, ^{98}, ^{100}\text{Mo}$	16
$^{90}, ^{91}, ^{92}, ^{94}, ^{96}\text{Zr}$	1
^{106}Ru	8

二、 MnO_2 和明胶处理

萨凡那河厂(SRP) Purex 过程溶解液通常用的澄清方法是 MnO_2 沉淀法,而 MnO_2 则是把 KMnO_4 加到过量的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中生成的,其反应式为:



在有明胶存在下(为除去铝包壳受辐照时产生的硅), MnO_2 可被沉淀出来^[3]。用罗宾逊-2 堆的燃料溶解液试验了 MnO_2 沉淀的澄清作用。因为 LWR 型燃料用锆合金作包壳,明胶就没有必要了。但是由于明胶具有一定的离子交换能力,所以对它也作了试验,以测定其对 LWR 燃料溶解液的澄清和净化是否有效。

为确定大规模试验的最佳步骤,先做了每份 10 毫升溶解液试样的筛选试验。筛选试验表明,明胶对溶解液既无澄清作用,又无净化作用。溶液中有 0.10 摩尔/升 MnO_2 沉淀(相当于没有 MnO_2 时固体废物的 40% (重量))并不降低溶液中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 或 ^{154}Eu 的浓度;溶液中的 ^{106}Ru 浓度反而增加 25%。然而,溶液明显地变清了。对 MnO_2 处理而言,用或不用明胶,结果是一样的。

因此, MnO_2 /明胶筛选试验的结果是:①明胶没有影响;②就地生成沉淀比加入预先制备的 MnO_2 效果稍好些;③ MnO_2 对 Zr 稍有净化 ($\text{DF} \leq 2$),而溶液中的 $[\text{Ru}]$ 反而增大了。

根据这些筛选试验,用离心过的溶解液(含铀 300 克/升、钚 2.4 克/升、 HNO_3 2.8 摩尔/升、裂变产物 7 克/升)进行较大规模(400 毫升)的试验。结果(表 2)表明, MnO_2 对 LWR 燃料溶解液的澄清是有效的。

基于上述试验,我们得出结论, MnO_2 对 LWR 燃料溶解液会有澄清作用,但对工厂的常规运行来说,它有很大的不足。第一,会使固体废物有相当大的增加;第二,为了在此

表 2 MnO_2 和明胶对溶剂萃取时存在的固体的影响

澄清处理方法	澄清后时间	现 象
离心 (2)	立 即	萃取段有大量黑色固体
MnO_2 -明胶, 离心	立 即	加料段有黑色胶状固体
MnO_2 , 离心	16 天	未见固体
MnO_2 , 离心	立 即	未见固体

酸度下有显著的净化效果, 需要加入的 MnO_2 量相当于 40% (重量) 不溶性固体的量; 第三, 溶液中的钎浓度会稍许 (但确实是明显的) 增加。

用 MnO_2 澄清的结果是: ①小规模 (10 毫升) 试验表明, 明胶没有影响; ②用相当于 10% (重量) 固体废物量的 MnO_2 就有澄清作用, 但无净化; ③用 40% (重量) 量时, $DF_{Zr} \sim 2$; ④溶液中的钎浓度增加 20—25%。

三、用有机絮凝剂澄清

澄清水相体系最广泛采用的方法大概是用有机絮凝剂来凝聚固体。对 40 种絮凝剂按照它们澄清模拟溶解液的能力作了筛选 (表 3, 4), 对其中 17 种进一步用罗宾逊-2 堆燃料

表 3 阴离子型和非离子型絮凝剂

絮凝剂*	制造厂商	试 验 结 果**		浓度极限 ppm
		模拟溶液	实际溶液	
1100	Betz 公司	P	P	U
1146(N)		F		
WT2690(N)	Calgon 公司	F		
WT2700			P	U
WT3900		F		
Primaflow A-10	Rohm-Hass 公司	P	P	2—100
TFL352	Petrolite 公司	P	P	U
Hercofloc 818.2	Hercules 公司	P	P	U
Hercofloc 847		P	P	U
Hercofloc 853		P	F	
Percol E-24	联合胶体公司	P	P	600
Percol 155			P	U
Percol 156		P		
Percol 351(N)		P	U	U
XF 4111	Dow 公司	F		
N 200(N)		F		

* 注有(N)的是非离子型的; 其它的是阴离子型的。

** P表示合格; F表示无效; U表示不清楚。