

铀矿石燃料的萃取加工

〔德意志民主共和国〕 S.尼塞 M.贝 尔 合著
D.诺曼 R.克珀塞耳

原子能出版社

书中简述了溶剂萃取的理论基础,并且谈到了用各种不同的萃取剂萃取裂变物质和裂变产物问题,最后还介绍了利用各种不同类型萃取器的方法及工业设备方面的安全措施,并对它们的应用进行了说明。

本书供有关人员及高等院校师生参考。

Dr. Siegfried Niese Dr. Manfred Beer
Dr. Dieter Naumann und Dipl.-Ing. Ralf Köpsel
EXTRAKTIVE AUFARBEITUNG
BESTRAHLTER KERNBRENNSTOFFE
AKADEMIE-VERLAG · BERLIN 1960

* * *

辐照核燃料的萃取加工

〔德意志民主共和国〕 S. 尼塞 M. 贝 尔 合著
D. 诺曼 R. 克珀塞耳

赵国方 译 许 倡 校

*

原子能出版社出版
张家口地区印刷厂印制
新华书店北京发行所发行·新华书店经售
(只限国内发行)

★

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $7 \frac{5}{16}$ · 字数 196 千字
1975 年 2 月北京第一版 · 1975 年 2 月北京第一次印刷
印数 0001—2500 · 定价: 1.05 元
统一书号: 15175·004

目 录

1. 绪论	1
1.1 已知的加工方法(概要)	1
1.2 萃取前燃料元件的准备	4
1.21 燃料元件的结构	4
1.22 燃料元件的类型	7
1.221 固体燃料	7
1.222 液体燃料	8
1.23 燃料元件的溶解和水相的制备	9
1.231 脱壳	9
1.232 芯的溶解	11
1.3 溶液的组成	14
2. 萃取剂的作用方式	21
2.1 引言	21
2.11 萃取机理	21
2.12 萃取变量	22
2.13 分配平衡的描述	24
2.14 萃取剂浓度对分配的影响	25
2.15 盐析效应和挤压效应	26
2.2 酮类、醚类、醇类和羧酸酯类萃取剂	28
2.21 作用方式	28
2.22 关于醚类、酮类、醇类和酯类萃取金属盐的文献资料	33
2.3 用中性有机磷化物萃取	34
2.31 化合物种类概述	34
2.32 结构对萃取能力的影响	34
2.33 溶于中性有机磷化物中的盐的状态	37
2.34 水和硝酸在 TBP-煤油混合物中的状态	46
2.35 有机磷化物及其稀释剂溶液对辐照和化学作用的稳 定性	47
2.351 化学反应	47

2.352 电离辐照对有机磷化物及其稀释剂的作用	49
2.36 文献概述	51
2.4 酸性有机磷化物	56
2.41 作用方式	56
2.42 分配比与各变量的关系	62
2.421 金属离子浓度	62
2.422 萃取剂浓度	63
2.423 pH 关系	64
2.424 水相中阴离子络合物形成的影响	65
2.425 有机磷酸的结构对分配比的影响	66
2.426 稀释剂的影响	66
2.43 协同萃取试剂	69
2.44 各元素的选择性萃取	70
2.441 铀和钚	70
2.442 碱金属和碱土金属	71
2.443 钇、镧、镧系元素和铈系元素	72
2.444 钛、锆和铪	73
2.5 胺和季铵盐	73
2.51 概述	73
2.52 胺类萃取的理论基础	74
2.53 胺类和稀释剂	78
2.54 辐照稳定性和化学稳定性	79
2.55 胺结构的影响	80
2.551 硫酸盐体系	80
2.552 选择性和结构	83
2.56 阴离子对萃取的影响	84
2.57 酸的萃取	86
2.58 胺类萃取的应用	87
2.6 螯合物	88
2.61 螯合物萃取的理论基础	88
2.62 溶剂的影响	90
2.63 阳离子价态的影响	90
2.64 1,3-双酮	90

2.65	8-羟基喹啉·····	93
2.66	草酚酮·····	94
2.67	铜铁试剂·····	94
2.68	其他络合剂·····	94
2.69	辐照稳定性·····	96
3.	裂变物质、裂变产物和腐蚀产物的萃取行为·····	97
3.1	引言·····	97
3.2	钍·····	98
3.21	可萃取的化合物·····	98
3.22	络合物的形成·····	99
3.23	水解·····	100
3.3	镤·····	101
3.31	可萃取的化合物·····	101
3.32	络合物的形成·····	102
3.33	镤的价态·····	103
3.4	铀·····	103
3.41	可萃取的形式·····	103
3.42	铀的价态·····	104
3.43	络合物的形成·····	105
3.44	水解·····	107
3.5	镎·····	107
3.51	可萃取的化合物·····	107
3.52	镎的价态·····	108
3.53	歧化作用·····	109
3.54	水解·····	110
3.55	络合物的形成·····	110
3.6	钚·····	110
3.61	可萃取的化合物·····	110
3.62	钚的价态·····	111
3.621	各种价态钚的还原和氧化·····	112
3.622	四价钚的歧化作用·····	112
3.623	五价钚的歧化作用·····	115

VI

3.624 用 α 射线还原六价铀	115
3.63 水解	116
3.631 三价铀	116
3.632 四价铀	116
3.633 四价铀的聚合物	117
3.634 五价铀	118
3.635 六价铀	118
3.64 络合物的形成	119
3.641 三价铀	119
3.642 四价铀	119
3.643 五价铀	119
3.644 六价铀	119
3.7 镉	121
3.71 可萃取的化合物	121
3.72 镉的价态	122
3.8 锡和超锡元素	124
3.9 钇	125
3.91 可萃取的化合物	125
3.92 氧化还原行为	126
3.93 络合物的形成及水解	127
3.10 铟	128
3.11 碘	129
3.12 锆/铌	129
3.121 可萃取的络合物	129
3.122 络合物的形成及水解	131
3.13 铈	132
3.14 稀土元素	134
3.15 碱土金属	136
3.16 碱金属	137
3.17 腐蚀产物	137
4. 萃取加工工艺学	139
4.1 级数的计算基础	139

4.11	能斯脱分配定律	139
4.12	连续逆流萃取器的萃取变量的确定	140
4.121	引言	140
4.122	锡耳-麦克凯勃相图	141
4.123	理论级数的算法	141
4.124	吉布斯三角形相图	142
4.125	由理论级数求柱的高度	145
4.126	分离铀和裂变产物时萃取变量的确定	145
4.127	逆流萃取时的传质单元	148
4.2	核燃料加工用的萃取器	150
4.21	概述	150
4.22	填料柱	153
4.23	脉冲柱	155
4.24	混合澄清器	164
4.25	其他萃取器	171
4.26	萃取柱的控制	174
4.27	各种萃取器的比较	175
4.3	核安全	178
4.31	核裂变反应的中子平衡	178
4.32	中子减速	179
4.33	中子吸收	180
4.34	中子反射	181
4.35	设备结构上的核安全	181
5.	辐照核燃料的萃取加工方法	185
5.1	概述	185
5.11	萃取在核燃料循环中的地位	185
5.12	萃取循环的一般流程	186
5.13	萃取剂和萃取方法的选择	190
5.14	萃取循环的改进	194
5.141	废液的循环	194
5.142	升高温度时去污的改善	195
5.143	铀的最终纯制和浓缩用的溶剂回流萃取循环	196
5.144	分离裂变产物的辅助方法	197

5.15 从辐照过的天然铀中制取镓的方法·····	199
5.2 各种方法的描述·····	200
5.21 雷多克斯法·····	200
5.22 甲基异丁基酮(MIBK)法-25·····	200
5.23 甲基异丁基酮(MIBK)法-23·····	201
5.24 布特克斯法·····	201
5.25 普雷克斯法·····	201
5.26 磷酸三丁酯法-25·····	203
5.27 内普特克斯法·····	204
5.28 镓萃取法·····	204
5.29 苏联第一个原子能电站辐照核燃料的萃取法·····	204
5.210 过渡法-23·····	206
5.211 托雷克斯法·····	206
5.212 胺类萃取法·····	206
5.213 螯合物萃取法·····	208
5.3 从矿浆中制取铀和其他稀有金属的萃取方法·····	208
5.31 概述·····	208
5.32 达派克斯法·····	209
5.33 一烷基磷酸法·····	210
5.34 阿梅克斯法·····	210
参考文献·····	212

1. 绪 论

1.1 已知的加工方法(概要)

核燃料在辐照之后的加工是核能利用领域内的一个重要的化学工艺方法。研究这种方法，目的是为了从生成的裂变产物中分离出新产生的或尚未耗尽的裂变物质(钚²³⁹、铀²³⁵、铀²³³)，这些裂变产物由于具有较大的中子俘获截面而妨碍了裂变反应的继续进行。

在某些国家中，一些工业生产工厂和实验工厂已运转了许多年，这些工厂都采用昂贵的防护设备以各种不同的方法来解决这项任务。但是不能忽视的是，至今所有这些以巨大工业规模实现的方法的目的均在于获得军用钚，因此成本这个因素就不可能占主要地位。同时，在所有有关评述工艺学现状及其发展动向的报道中都着重指出，要使加工费用能达到为民用所能承受的程度则尚须作进一步的研究和改进工作。另一方面，军用裂变物质所要求的高达 $10^7 \sim 10^8$ 的提纯系数对生产核能目的来说是完全不必要的，这只要求有 10^2 的提纯系数就够了。由此看来，只要同时发展经济上合算的方法，把还有放射性的核燃料在遥控下加工成新的燃料元件，那末在核能利用方面就可以使辐照过的核燃料的化学加工走上一条崭新的道路。

本书首先概括地介绍一下迄今为止已发表过的各种方法，然后再详细地描述工业上已经实现的最重要的加工方法，即溶剂萃取法，并着重讨论了溶剂萃取的化学问题。为了使读者对工业上已经实现的辐照过的核燃料的加工方法的种类和范围有所了解，接下来，我们便编写了另外两章，一章是萃取工艺学，一章是萃取加工方法。

沉淀循环法是从辐照后的核燃料中分离铀的最古老的方法之一。这种方法就是使铀经过事先还原后与磷酸铋一起沉淀，经溶解和氧化后，再用磷酸铋作载体进行沉淀，此时铀留在溶液中，而其他副产品则沉淀下来。经多次重复后，用氟化镧共沉淀法最后分出铀，经溶解后用 H_2O_2 沉淀法分离铀和氟化镧^[L23]。铀夹杂有各种裂变产物。因此，应用沉淀法就需要昂贵的体积庞大的贮藏设备，并要处理掉高放射性的废液。其次，沉淀法不宜连续操作和遥控，所以只有对处理量不大的小工厂才是适宜的。

曾经做过各种基于离子交换法的全部核燃料的加工试验。离子交换法的优点是能连续进料及易于遥控，但因有机交换剂的辐照稳定性相当低，以及因辐照分解而产生的大量气体所造成分离上的困难，致使这方面的努力至今未有成效。然而对部分过程来说，例如经萃取法分离了主要裂变产物后的铀和铀的纯化，却能顺利地应用离子交换法。

在我们讨论占主要地位的溶剂萃取法之前，应先提一下目前在试验性规模下用于特殊燃料元件方面的一些方法。

曾经对先氟化后蒸馏易挥发的六氟化铀的方法来提纯辐照过的铀进行了研试，这是因为，一则在气体扩散工厂中要用六氟化铀重新增浓，再则，重新制造燃料元件所用的金属铀也要通过氟化铀制得。最初人们直接用元素氟进行氟化，但是很快就采用了液态氟化剂，如 BrF_3 、 BrF_5 和 ClF_3 ，因为这些氟化剂能更好地控制传热^[S57]。但是，应用这种方法时，由于铀在这种条件下不能成为六价的形式，因此它不能挥发出来而留在裂变产物中，所以氟化加工法只适用于高浓铀核燃料，对于这种核燃料，铀的分离是不重要的。现有实验工厂可以加工高浓铀燃料元件，这种元件含有某种合金组分，它在常温下很难溶于卤素化合物，如 BrF_3 。因此，首先要在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 下置于熔盐混合物中用氟化氢处理，使铀转化成四氟化铀。得到的 UF_4 随即用 BrF_5 氟化成易挥发的 UF_6 ，然后再将 UF_6 进行分馏纯化。

为了避免水法加工，发展了一系列高温冶金法^[S58]来加工特

殊的燃料元件。高温冶金法除了可以省去缓慢的化学过程外还具有另一个优点，即其冷却时间最短。鉴于化学试剂及溶剂的辐照分解，在水法加工时要保持 30~100 天的冷却时间，而用高温冶金法就可以省去这么长的冷却时间了。其次，这种方法还可以省去最后再还原成金属的工序，而且分离得到的裂变产物具有十分密实的形式，故其贮藏费用较为便宜。但是，由于剩余放射性很高，所以后续的燃料元件生产就必须在防护墙的后面进行遥控操作。

发展高温冶金法的目的有二：一是要从增殖堆的包壳材料中分离钷；二是要从这种反应堆的高浓的核材料中回收裂变物质和分离裂变产物。

分离钷时有下述三种方法：

蒸馏；

熔盐萃取；

熔融金属萃取。

例如，在 1500~1800°C 的温度下，用真空蒸馏可以从熔融的铀中分离钷，其收率可达 99%。用熔融的氯化锰萃取液态金属的包壳材料，便可分离在盐相中形成的钷，其收率可达 90%。对于采用液态金属的均匀反应堆，这种方法亦可予以考虑。

同样，把熔融的核燃料与液态银或锰一起振摇萃取，大部分钷便溶解在上述金属中。不过，锰在铀的熔点温度下的蒸气压已经很高，而银的缺点是不容易分离钷。

处理反应堆活性区的高浓核燃料时只是分离裂变产物。为此也试验过三种方法：

熔融和浇铸；

氧化成渣；

电解精炼。

第一种方法是把熔融的金属铀进行一次简单的浇铸，这时就有易挥发的气态裂变产物逸出。遥控的浇铸设备应在惰性气氛中进行操作。这种方法的提纯系数可达 10^2 。

其次，如果把少量氧(以可分解的氧化物形式)加入熔融的核燃料中，首先生成的是最稳定的氧化物，即稀土元素的氧化物。生成的熔渣浮在金属表面，可设法去掉。

我们也可以把整个燃料元件置于熔融电解质中作阳极来通电，于是裂变产物中的贵重金属就沉积在阳极泥中，而其他裂变产物则留在盐浴内。通常应用与铀能生成低熔点合金的金属作阴极，这样就可以用电解法连续不断地分离铀。在所有的高温冶金方法中，只有利用电解精炼法才能从铀中分离出大量贵重的裂变产物。这种方法的提纯系数可达 100 至 300。

所有上述方法都要求解决严重的腐蚀问题，因为不仅要在高温下，而且多半是应用腐蚀性强的熔盐或气体进行操作。

上面所谈的各种加工方法仅仅是一种可能性。这些方法只在少数情况下达到了半工业规模水平，而所有大型工厂目前仍然沿用溶剂萃取法。

在萃取纯化前，先要进行溶解，溶解方法与燃料元件的类型关系很大，接着按一定浓度和酸度的硝酸盐体系调整水溶液。在萃取(多半是在各种分离级中进行)之后，钚和铀还要进行纯化，纯化仍然用萃取法或离子交换法进行。采用上述方法时所产生的放射性废液的处理是一个十分复杂的问题。这个问题涉及面很广，本书不作讨论。

1.2 萃取前燃料元件的准备

1.21 燃料元件的结构

在考虑燃料元件类型与其化学加工方法之间的关系的问题时，有人提出：“反应堆设计者们常常不了解他们的工作对有关下一步工序所起的影响，这就造成了加工中的一部分困难。耐腐蚀的燃料元件固然很好，可是有时候它们对加工也同样具有一种阻抗作用。人们对整个核燃料循环的考虑没有像考虑燃料元件本身那样，给予相应的重视”。也有人表示了同样的意见，即：要支持核

燃料加工、反应堆运转和燃料元件制造的工作者关于燃料元件的组成对加工厂的影响的讨论^[Q1]。根据经验证明，这些部门间的紧密配合是有价值的。

- 制造燃料元件时要注意三个方面：
- 要能承受高温，以便使蒸汽轮机的效率能达到最大值；
- 要能延长元件在反应堆中的寿命，不致因稳定性原因而要经常加工；
- 节约材料和降低造价。

图 1 所示为燃料元件的结构^[H50]。
燃料元件系由一个含有裂变物质的芯和一个包壳组成。包壳

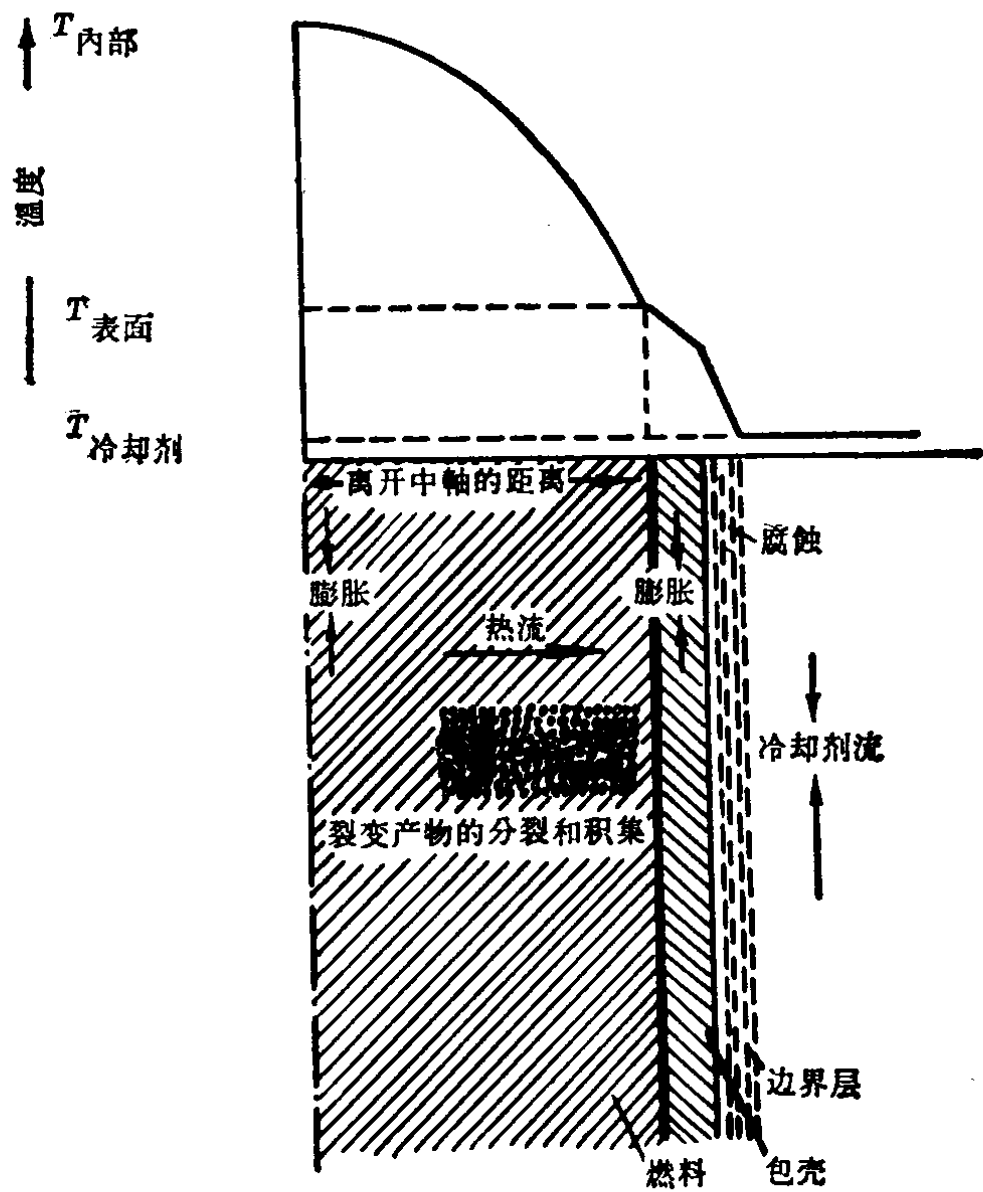


图 1 燃料元件中的热流图^[H50]

的作用是防止芯受腐蚀，阻止裂变产物进入冷却剂中以及参与热交换。

燃料棒的芯必须满足哪些要求呢？

在放射性作用下，芯不能有或只允许有微小的机械强度变化；

芯应具有良好的导热性；

当包壳出现裂缝时，芯还应具有最大的耐腐蚀性能；

在反应堆启动和停堆时，芯不应由于屡次加热和冷却而引起机械变形。

对包壳材料性能的要求同芯一样。此外，芯和包壳的热膨胀必须相似。

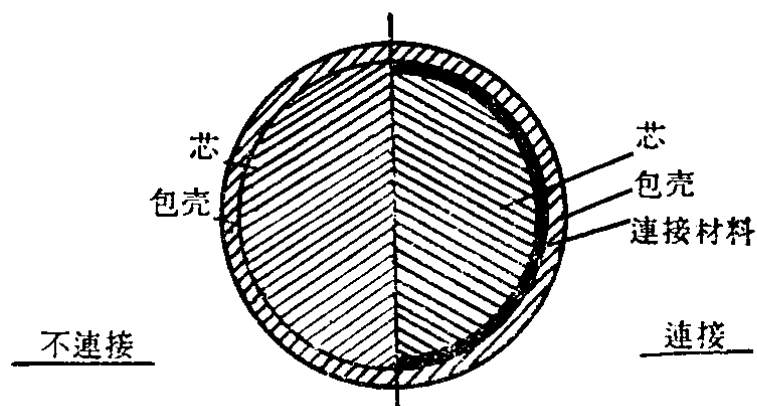


图2 连接的和非连接的圆柱形燃料元件的剖面图

要特别注意从芯经过包壳到冷却剂之间的传热。因此，在芯和包壳之间应有一种良好的金属连接，或嵌入一种起接触作用的中间合金。

如果是“非连接”的元件，即没有中间合金的元件，其传热方式以辐射为主，传导为次。这样会在芯中蓄有大量的热，致使应用金属元件时使金属熔化。因此，必须采用镍或一种低共熔的铝-硅合金作为传热中间层，并用硬焊料焊接包壳和芯。

连接的和非连接的圆柱形燃料元件的剖面图如图2所示。

如果是陶瓷燃料元件(如 UO_2)，核燃料的热稳定性可以让大部分热量通过辐射来实现。这时，芯中心的温度上升到 2000°C 。通常，压在包壳中的陶瓷物质用氦气压封，因氦是一种很好的传热介质，并且可以通过对氦气压力的监测确定操作过程中出现裂缝的位置。

如温度较低，则包壳材料可以用铝，因为铝既便宜又容易加

工, 它的中子俘获截面亦很小。在反应堆条件下, 铝对空气的耐蚀温度可达 300°C , 而在正常条件下, 铝对水的耐蚀温度达 100°C 。最近铝壳有所改进, 在 300°C 时它在水中仍然是稳定的。如温度较高, 则可以采用不锈钢、锆或锆-铝合金。

1.22 燃料元件的类型

先粗略地介绍一下固体燃料和液体燃料。

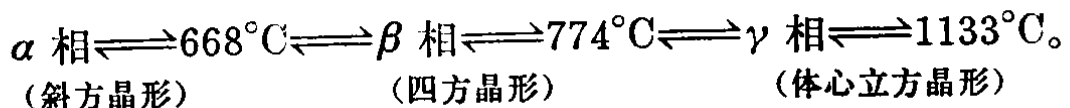
1.221 固体燃料

属于固体燃料的有金属和合金、陶瓷物质和金属陶瓷。

金属和合金:

在这类固体核燃料中有以天然铀或低浓铀制成的元件, 有以铀-钚合金制成的元件, 以及以中浓至高浓铀与“稀释剂”(如铝或锆、钼、铌和铬等等)制成合金的元件。也可以应用核燃料(成 UAl_4 形式)弥散在铝中的元件, 以及含有 2% 裂变产物元素添加物的燃料合金元件。

对于以金属铀为主体的燃料元件来说, 在反应堆条件下其金属铀的特殊行为具有决定性作用。影响金属铀燃料元件稳定性的因素有温度效应和辐照效应。在加热到熔点前时, 铀会出现三个同素异形体:



在浇铸物质中, 如同在反应堆条件下一样, 重复性的加热和冷却会导致表面粗糙化。在 660°C 以下时, 被加工的铀(α 相)主要向加工方向膨胀。膨胀的程度与加热循环的次数有关。以 β 相加工或用粉末冶金加工可以克服这种困难。

在中子作用下, 铀也会发生表面粗糙化, 并会向加工方向膨胀。除了这种辐照效应外, 在反应堆条件下燃料元件的机械稳定性有着十分重要的意义, 因为生成的裂变产物的体积比裂变铀的体积大得多, 以致随着裂变产物的积累而发生肿胀。所产生的情

性气体裂变产物会形成一个个的气腔。此外，高能量的反冲原子会造成晶格的损坏。

陶瓷物质：

UO_2 ， UC_2 或 UO_2 与 BeO 及碳的混合物可以用作陶瓷燃料元件。还有在碳中的碳化铀形式的陶瓷元件和 UO_2/ThO_2 混合物形式的陶瓷元件。陶瓷元件对高温操作的动力反应堆特别合适。

金属陶瓷：

在铝或奥氏体钢中用 UO_2 作弥散体。金属陶瓷同样也适用于高温反应堆。

1.222 液体燃料

与非均匀反应堆不同，在均匀反应堆中可以采用液体燃料或裂变物质的悬浮液燃料。液体燃料可以分为水溶液或悬浮液、低熔点的熔盐和低熔点的金属合金三类。液体燃料的优点是加工简单，能连续操作。除腐蚀外其困难主要是液体的循环输送。到目

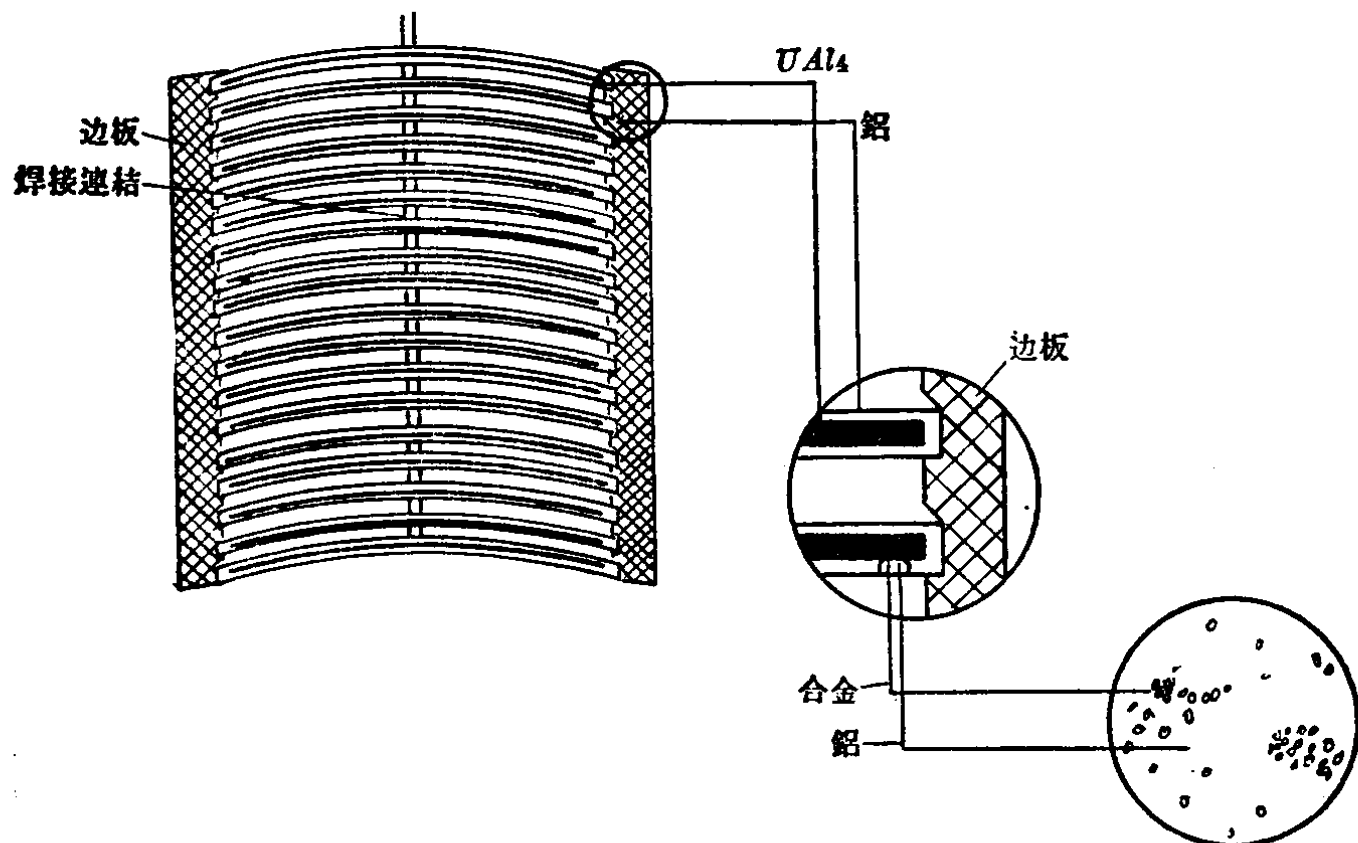


图3 板型燃料元件的剖面图^[H50]

前为止,已经对溶解在 H_2O 或 D_2O 中的硫酸铀酰、硝酸铀酰和磷酸铀酰,以及 UO_2 或 ThO_2 的悬浮液作了试验,此外也试用了熔盐作堆的液体燃料。 UF_4 和 LiF/BeF_2 (熔点为 510°C)、 NaF/BeF_2 (熔点 360°C)或 NaF/ZrF_4 (熔点 510°C)的混合物也得到了应用。曾经有人应用铋-铀合金作过液体金属燃料。在动力反应堆、研究性反应堆和钚生产反应堆三种最重要的堆型中,动力反应堆大部分是采用棒型、管型或平板型燃料元件,其中填有用陶瓷裂变物质制成的薄片或球形压制品。研究性反应堆主要是用浓缩铀、金属铀或铀铝合金作燃料进行运转的,但有时也应用弥散在铝中的 UO_2 。其燃料元件常常制成平板或拱形板的形状(图3)。

在钚生产反应堆中采用的是天然铀。因为热的利用在这里并不重要,所以没有必要应用具有特大表面的燃料元件,完全可以采用一般的棒型或管型元件。

1.23 燃料元件的溶解和水相的制备

燃料元件的贮藏、拆卸、脱壳和溶解应根据元件的类型而应用不同的方法^[C51]。

辐照过的铀棒的贮藏时间不仅要根据全部裂变产物的蜕变曲线,而且还要根据其半衰期来确定,铀²³⁷的半衰期为 6.75 天,镎²³⁹为 2.33 天,而钚²³³为 27.4 天^[C8]。

如在不防护的条件下操作除去裂变产物后的铀(即每公斤铀中的铀²³⁷不超过 0.5 毫居里),则在能耗为 10,000 兆瓦·天/吨时,其贮藏时间约需 180 天。若要制取无载体的铀²³³,则需要分离钚²³³,因此,其冷却时间可以不超过一个月。

1.231 脱壳

组装的燃料元件的拆卸工作多半是在反应堆上直接进行,而脱壳(即除去辐照燃料外面的包壳材料)是在加工厂中进行。脱壳方法有机械法和化学法两种。机械脱壳法的优点是废液的体积小。其次,溶解燃料元件芯本身所需的腐蚀试剂用量亦较少,但