

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑

原子能译丛

YUANZINENG YICONG

1960



科学出版社

征 求 譯 者 簡 約

1. 本編委会征求俄、英、德、法、日等文种的譯者,譯文内容包括原子能科学技术有关的資料和新聞报导。
2. 凡愿参加翻譯者請来信联系,注明真名、专业、翻譯文种、工作机关及詳細通信地址。
3. 凡向“原子能譯丛”杂志推荐的譯文选题,在未与本編輯部联系前,請勿开譯,以免重譯或題材不合本刊要求。选题須注明来源和内容摘要。
4. 譯稿經采用后酌致稿酬。
5. 惠件請寄“北京市邮局 287 信箱”。

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会

原子能譯丛 1960 年

編輯者	中国科学院 原子核科学委员会編輯委员会
出版者	科学出版社
印刷者	中国科学院印刷厂
总发行处	新华书店
代訂处 零售处	全国各地新华书店 科学出版社各地門市部

(京) 0001—4,000

1960 年 12 月出版

定价: 0.68 元

改 刊 启 事

为了及时地介绍国外原子能科学技术资料及加强编辑力量，我们将原由本会编译的“核燃料译丛”与“原子能译丛”合并改为本月刊出版。

本刊将选登国外有参考价值的资料，主要是有关核燃料、原子核动力工程、原子能卫生防护以及同位素制备和应用等方面的材料。同时也适当地译登原子核物理学、原子核电子学及放射化学等较重要的文献。

我们殷切希望读者经常地推荐译文选题和参加翻译工作，并经常对本刊的编译出版工作提供改进意见。

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会

目 录

論 文

鈾、鈾、鈾和它們的化合物之生产.....	(1)
关于核燃料处理的研究与发展.....	(9)
用移动床法制取核品位的四氯化鈾.....	(34)
在流态化床反应器中制三氧化鈾.....	(40)
鈹.....	(43)
美国有机載热剂及慢化剂反应堆的現状和将来.....	(47)
SNAP-II 反应堆	(55)
薩凡那河重水制备工厂.....	(56)
慢化材料.....	(60)
設計精制裂变物质用的化学装置的临界性問題.....	(66)
原子核动力装置中的半导体器件.....	(69)
雾状悬浮快速反应.....	(73)
模拟反应堆氙中毒的仪器.....	(75)
科技新聞.....	(77)

鈾、鈷、鈾和它們的化合物之生产*

四 氟 化 鈾

流动床反应器 流动床反应器 [Moving Bed Reactor (MBR)] 过程(此为气-固(相)接触法的一种)被公认为能替代目前所用的螺旋推进反应器法来生产四氯化铀^[1]。MBR 法由下述各部分组成:①三氧化铀粉末和水制成小球,然后加热将小球硬化或烘干;②当小球以其正常固定的整体密度在重力作用下降入两个串连的反应器时,由于气体逆流接触而继续发生脱水,还原及氢氟化。

根据从工程观点所作的初步估计,MBR 过程似乎要比现行的方法更经济些。因此国营俄亥俄铅公司 (National Lead Company of Ohio) 在费纳德 (Fernald) 地方设计并建造了一个实验性工厂,以研究这一过程。实验工厂运转的经验表明,阻碍顺利运转方面的最大的障碍是不能连续地制造含水的三氧化铀小球。另外在还原与氢氟化的时候,用气体内部冷却的办法来控制反应温度也感困难。1956 年,在假设这些操作问题都能获得解决的基础上,从经济方面对此法已作一个初步估价,结论认为,MBR 法与生产能力相同的螺旋推进法比较起来,在经济上有利得多。

最近,根据 1956 年以来运转的发展情况,对 MBR 法重新作了估计^[2]。实验工厂在 1956—1957 年间的试运转表明:(1)三氧化铀小球可以用真正的连续操作来混和和挤压生产^[3];(2)氢还原工序的温度可通过稀释给料气体的办法来控制;(3)如果使氟化氢的进料量比化学计算量略大些,并采用一种不冷凝的气体来稀释氟化氢以及很好的导热,则氢氟化反应的温度也是易于控制的。

1956 年所设计的生产力为每月处理 1140 吨铀的 MBR 系统,已经作了修改。新系统见图 1。过程作了这些改变:混和及挤压这两步设计得更好了,反应器系统排出废气利用得更有效了,投资总值节约了 14 万美元。运转费用比预估的要稍微高些,因为氟化氢采用量较高。

计算出来的 MBR 工厂的基建投资与运转费用分别见表 1 及 2^[1]。总投资额 2,232,200 美元是以利用原有建筑(只稍加扩建)为基础的。新厂的运转费为每生产一磅铀耗 0.12 美元。化学药品的价格是运转总费用中最大的一项支出,占 72%。而无水氟化氢的费用又接近运转费用总值的三分之二。由此可见,MBR 工厂之运转费用在很大程度上取决于氟化氢之价格。

将这一设计之运转费用及基建投资与以前设计的工厂相比较,MBR 过程仍然更为经济。进一步的研究工作应解决:(1)得出制球操作以及挤压后的烘干操作之最好方法;(2)计算流经反应器内的气体或固体量。

光化学制备 印度曾经在实验室规模内,作了利用太阳能来光化学制备四氯化铀的实验^[4]。将蚁酸氧铀或硝酸氧铀在 38—40% 氟氢酸中的饱和溶液(其一半容积为乙醇)放在一铈器皿中曝晒于阳光之下,则 15 分钟以后便开始出现绿色的四氯化铀。继续曝晒,四氯化铀生成得更多,并沉淀下来。这一方法的优点在于:将六价铀还原到四价状态时,毋须外加物料。在这些实验中,有百分之多少的铀能沉淀,这一数据没有公布。

* 美国“原子能委员会”总结材料。

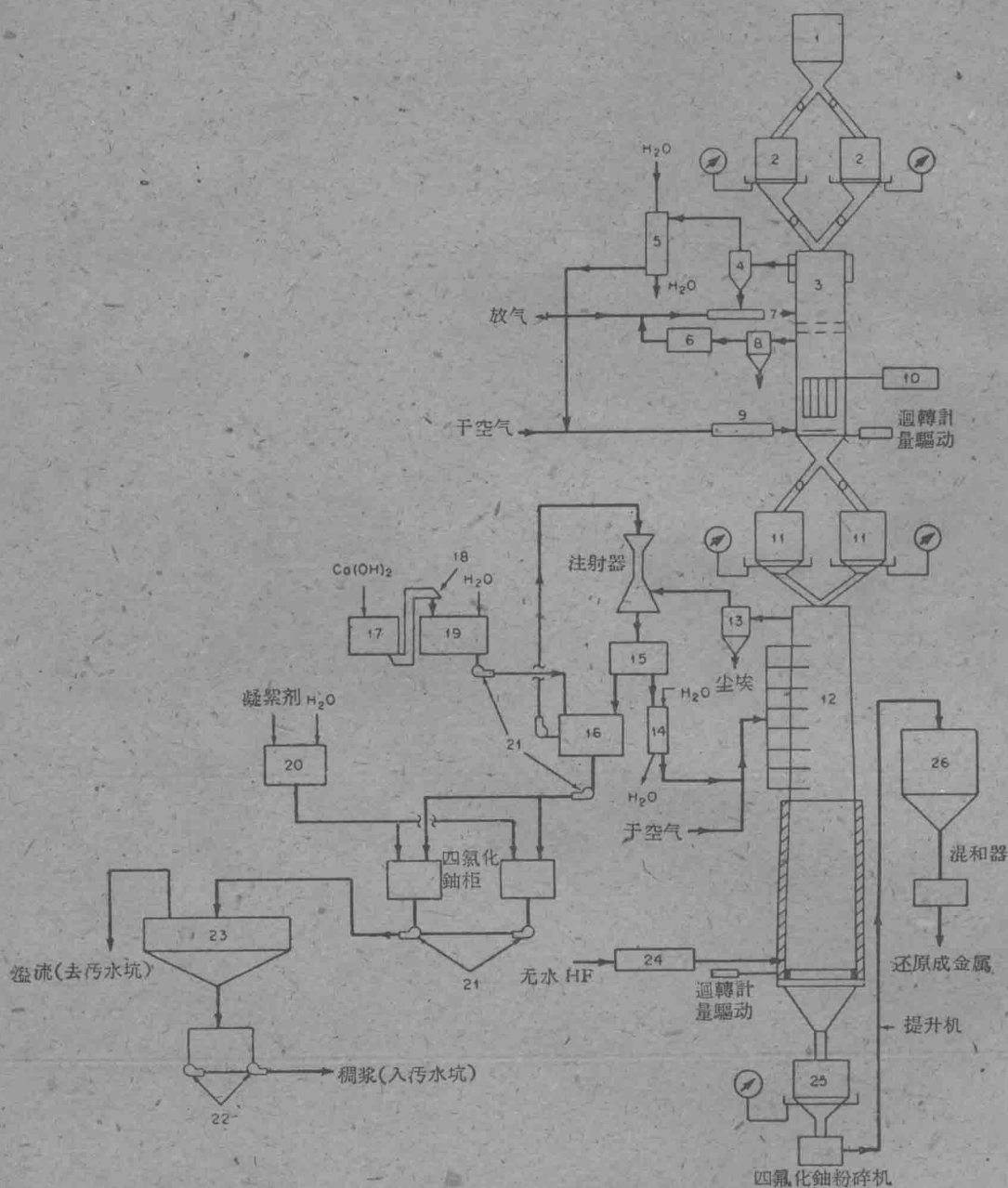


图1. 所推荐的反应器系统, 流动床反应器工厂^[1]

反应器系统装备图说明:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. 三氧化铀小球给料斗 | 2. 还原反应器给料斗 |
| 3. 还原反应器 | 4. 旋风分离器 |
| 5. 冷却器-冷凝器 | 6. 氧气吸收器 |
| 7. 脱水气体加热器 | 8. 还原旋风分离器 |
| 9. 还原气体加热器 | 10. 盐冷却系统(熔盐热交换器) |
| 11. 氢氟化给料斗(称量给料斗) | 12. 氢氟化反应器 |
| 13. 旋风分离器 | 14. 冷却器-冷凝器 |
| 15. 气液分离器 | 16. 渣浆回流柜 |
| 17. 石灰料斗 | 18. 石灰提升桶 |
| 19. 石灰浆制造柜 | 20. 凝聚剂加料柜 |
| 21. 石灰浆泵 | 22. 液缩灰浆泵 |
| 23. 浆液增稠器 | 24. 无水氟化氢加热器 |
| 25. UF ₆ 小球产物受料斗 | 26. UF ₆ 粉末给料斗 |

表 1. 生产率为每月 1140 吨鈾的流动床反应器的工厂之基建投资总值 (1958 年价格)^[1]

设备投资:	
制球设备	161,400 美元
反应器设备	362,600
总计	524,000 美元
管道投资 (设备投资之 36%)	189,000
仪表投资 (设备投资之 20%)	105,000
材料投资总计	818,000 美元
安装价格 (材料总值之 43%)	351,700
构件供应、设备、监督 (材料总值之 20%)	163,600
过程之工程试验及设计 (材料总值之 15%)	122,700
以上总计	1,456,000 美元
经常费用及工资 (总值是 15%)	213,400
装备总值	1,674,400 美元
建筑投资:	
四氟化鈾工厂房加高了 60 呎 (至 150 呎)	133,000 美元
为石灰浆系统加建面积为 24×36×34 呎	
房屋	44,000
总计	1,851,400 美元
临时费用 (总值之 10%)	185,000
投资总值	2,036,400 美元
在四氟化鈾工厂新安装的可用于 MBR 过程的辅助设备投资	195,800
投资总值 (为估计年维持费)	2,232,200 美元

表 2. MBR 运转费用总值 (1958 年价格)^[1]
(基础: 每月 1140 吨鈾)

		占总值之百分数
化学药品	2,355,300 美元	72
红利	120,200	4
劳工工资	302,300	9
生产及过程控制	112,200	3
维修费用	106,600	3
一般费用	287,100	9
	3,283,700 美元	100

$$\text{价格} = \frac{3,283,700 \text{ 美元/每年}}{27,390,000 \text{ 磅鈾/每年}} = 0.12 \text{ 美元/每磅鈾}$$

六 氟 化 鈾

四氟化鈾之氧化 在弗洛克斯(Fluorox)法中¹⁾, 六氟化鈾根据 $2\text{UF}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{UF}_6 + \text{UO}_2\text{F}_2$ 反应, 用干燥的氧气或空气在 700 到 800°C 下氧化四氟化鈾而制得。副产品氟化氧鈾在经过还原及氟化后, 重新回流到给料物流中去。橡树岭正在进行研究, 想设计出并试验成功一种可用于氧化反应的连续流动床反应器^[5]。

一套全部用英科镍 (Inconel) 合金制成的反应器 (图 2), 包括一个 4 吋的流动床部分, 四个用来去除带来的固体并将它们回流到床上去的多孔金属过滤器, 以及一个计量四氟化鈾 (加

1) 或称氟氧法——译者注。

入到反应器底部)的給料器。排气系統包括几个收集六氟化鈾产品的8吋冷凝捕集器以及一个測量反应器出口气体中六氟化鈾浓度用的冷凝压力分析器。流动床中四氟化鈾的浓度保持在10%以下(其余是氟化氧鈾),以減少在800°C左右四氟化鈾的燒結及結块,并阻止生成鈾的中间氟化物,例如 U_2F_{10} 等。

很多次的实验是用純粹的四氟化鈾及氧气或空气做的。从反应器出口气体中回收到的

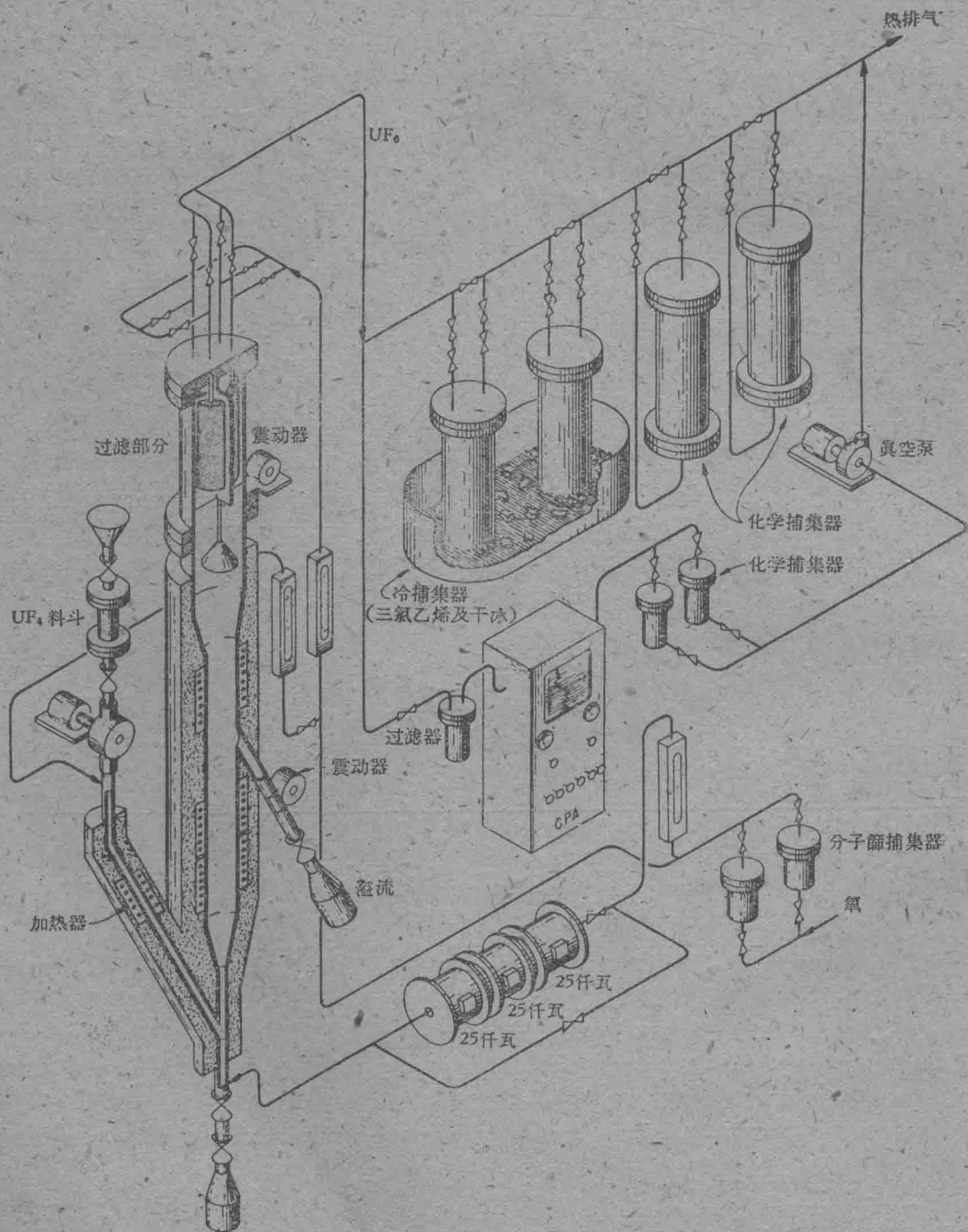


图2. 氟洛克斯法流动床反应器装备^[5]

(或測量得到的)六氟化鈾占理論产率 90% 以上, 其余部分的六氟化鈾与其他物質起了各种反应, 如与由原料带入的水和鈾的各种氧化物起反应, 以及与反应器的金属壁起作用等。在这些实验中, 四氟化鈾之給料速度为每小时 1 至 1.6 公斤, 总的流动床重約 6 公斤。六氟化鈾产品中的唯一杂质是氟化氢, 它很易用蒸发法除去。

实验在 800 到 850°C 温度下进行, 有几次实验温度超过 800—850°C, 此时反应器流动床部分的腐蚀速率为每年 0.1 到 0.7 吋。如果温度能保持在 850°C 以下, 则腐蚀可显著地降低。反应器气相中的腐蚀是不显著的。

有两次实验用粗四氟化鈾(未經提純过的浓缩物)做原料, 英科镍反应器之腐蚀在 700 到 725°C 时非常严重(每年約 5 吋)。只要能找到一种合适的结构材料, 用这种原料(以后再純化六氟化鈾)也是可以的。

因为在四氟化鈾氧化的过程中, 至少有 50% 的鈾生成了氟化氧鈾, 所以一个完备的工艺过程, 应当能解决氟化氧鈾循环使用的问题。在一可行的两步回流法中, 包括将氟化氧鈾、用氢气还原成二氧化鈾, 然后再将它氢氟化成四氟化鈾。在 700 到 850°C 下, 用氢气还原氟化氧鈾的反应, 曾在实验室中研究过^[6]。产品为二氧化鈾, 此外还有少量的四氟化鈾。化学反应速率是相当高的, 可望用于实际。

从六氟化鈾废料中回收氟

儲藏气体扩散工厂的六氟化鈾废料(經提取过的), 每年要花费几百万美元。这笔經費中的很大一部分用在儲藏費用上, 其中主要是儲藏罐的費用。这些废料中所含的鈾, 在目前其价值还是很小的, 但是其中的氟离子, 如果能把它轉变成无水氟化氢或元素氟, 则其价值就很大。因为原料制造业每年需要大量上述两种原料, 如果有一种能从六氟化鈾废料中生产这两种原料的方法, 且其价格低于市价, 则能节约大量的資金。此外, 如果鈾能轉变为一种更便于經濟地保管的形式, 则在儲藏費方面还可节约出一笔錢来。

关于用水蒸汽与氢气的混合物将六氟化鈾直接还原为二氧化鈾一法的早期工作, 已在以前的評論中叙述过了^[7]。这些工作表明, 用这一方法可以生产出高品位的氟氢酸, 还做了另外一项工作, 企图探明能否用电解的方法自六氟化鈾生产氟气^[8]。在这方面, 主要的工作在于努力寻求一种含六氟化鈾或某些易于派生的类似化合物的适当电解质。对氟化物系統作了大量的研究, 但是未能发现究竟哪一种系統适合作电解质, 来从四氟化鈾、五氟化鈾或六氟化鈾生产氟气。对氟化鉀与六氟化鈾或五氟化鈾的混合物也作了相当多的研究, 发现, 当氟化鉀与五氟化鈾混合物的克分子比在 0.1 到 0.5 范围之内时, 固熔点为 500°F。在含有五氟化鈾以及鉀、鋰和鈉的氟化盐的多元混合物系統中, 发现最低固熔点为 740°F。

对这些系統所作的电解实验表明, 五氟化鈾会与唯一已知的阳极材料——碳或石墨起反应。而且只要五氟化鈾在阴极上还原, 便会生成一种不溶的鈾化物。这样, 对于这件工作, 电解质除了要具备已知的三个条件(即: 熔盐必須仅含氟阳离子, 它必須不含电动次序在鈾以下的阴离子以及其熔点必須不大于 600°F)外, 又多加了第四个条件, 即鈾必須处于(或至少是)四价状态, 因为四价的鈾能显著地溶解于熔盐之中。在本工作里, 这样一种材料沒有能够找到。

在橡树岭拟訂了一个研究使用貧化六氟化鈾的规划^[9]。目前, 鈾的非反应堆用途并不重要, 而在未来 40 年中将生产出来的貧化鈾, 能用于快中子反应堆的也只是其中一小部分而已。

吸收-蒸餾回收法

从气流中定量地回收六氟化鈾的工作已經做了很多(主要在橡树岭气体扩散工厂)。这

一工作的总结已在不久之前公布^[9]。另一最近的报告^[10]详细地描述了关于吸收-蒸馏法的工作(完成于1952—1953年)。这一方法是在液态的过氟二甲基环己烷 C_6F_{16} 中,利用連續的逆流吸收方法,把六氟化铀从氮-六氟化铀气体混合物中分离出来。含六氟化铀的 C_6F_{16} 溶液再进行分馏,顶部得到的是純的六氟化铀,底部是純的 C_6F_{16} 。

已經設計了并建造了一个生产能力为每天气体进料量 15,000 标准立方呎的中間工厂,以研究上述过程到底能否付諸实践。这一过程沒有以工厂規模来运轉。

进行研究时,六氟化铀給料速率采用 600—1900 磅/小时·平方呎,浓度采用 29—56% (克分子)(在氮气中)。互相連接的吸收-精馏系統采用填料塔,能够很好地进行連續操作,并表明,六氟化铀可以全部回收。气体及液体的速率极限与从标准的相互关系中所預測的数据非常符合。对于吸收,传递单元的高度介于 1.5 到 2.0 呎之間(用 3/8 吋的鋁勒奇格环“Aluminum Raschig ring”);对于蒸馏,在 50% 液泛时,每块理論塔板的高度为 1.2 呎(用 1/2 吋蒙乃尔勒奇格环“Monel Raschig ring”)。

金属铀与金属钚

还原六氟化铀为金属 正在研究在气相中用金属鈉来还原六氟化铀制取铀的方法^[5]。此法可能具有的优点为:可在低压反应器內用原生的铀原料来进行連續生产;用化学试剂进行还原的价格比用鈣或鎂还原的价格便宜;运轉与基本建設投資都比現行的那些方法低。

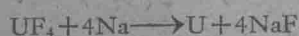
六氟化铀在一直径为六吋的反应器中用鈉还原,这一反应器的尺寸对于生产高度浓集的铀來說已經达到极限值了。設備包括一套蒸发及計量六氟化铀的系統,一套熔化与計量鈉的系統以及一个內衬石墨或陶瓷的英科鎳合金制的反应器。鈉在感应加热的反应区挥发为蒸汽,反应便在气相中进行。还原产物收集于反应室的底部。

两个最麻煩的問題是:(1)設計一种适合于六氟化铀用的进料噴嘴;(2)研究出一种在高达 1200°C 的温度下能很好地抵抗反应产品(铀与鈉的熔融氟盐)之腐蝕的衬料。在最近所做的几次实验中,采用了一种用氮气从里面冷却的銅噴嘴,結果尚称成功,但操作尚不能首尾一致地都很满意。其他几种进料噴嘴的設計,由于发生堵塞或腐蝕,均告失敗。

二氧化鎂及石墨曾用来作为反应器衬料,但它們在这样的操作条件下都被腐蝕、浸蝕或破裂。多次試驗結果表明:衬料之所以破裂是由于存在液态鈉的关系。液态鈉滲入陶瓷的孔中,而当它在孔中蒸发为气体时,便把陶瓷涨破裂了。在将近一年的实验以后,但至今未能找到一种令人满意的衬料。

在一次实验中,以六氟化铀做为原料,金属铀块回收率达 88.3%,純度为 99.6%。在渣和衬料壁中仍然还有金属铀顆粒。

为了測定以下两个反应:



在 25 到 700°C 范围内的生产率及反应速率,曾經在密封的英科鎳合金反应器內加热六氟化铀以及鈉(过量 100%),作了一系列的实验。对第一个反应說来,在 100°C 时即可得到令人满意的反应速率。而第二个反应当温度加热到 500°C 以上时其速率尚不能令人满意。因此,第二个反应可看作为反应速率較慢的关键性的步骤。如果在 800°C 将四氟化铀和氟化鈉的混合物与鈉作用,則有 80% 的铀还原为金属,但是这种金属铀是自燃的細粉状产物无法从渣中分离出来。在另一次相似的实验中,我們利用添加氟化鋰来降低氟化鈉熔渣的熔点,这样还原反应达到完全,铀的晶体也大,而且能沉积在反应器的底部,这就表明:为了使金属铀与熔渣分

离,必需在比氟化鈉熔渣和金属鈾的熔点(分别为 990°C 及 1130°C) 更高的温度下进行操作。

实验还表明,当金属鈾与氟化鈉在真空中加热到 1200°C 时,则会发生可逆反应,生成四氟化鈾及鈉,然后蒸发并在反应区外凝結。由此可见,为了保证还原为金属的反应能进行到底,鈉需过量50%以上。

高純度鈾与鈣的制取 由于純度极高的密致金属鈾之制备具有重要的研究意义,所以在洛斯阿拉莫斯科学实验室 (Los Alamos Scientific Laboratory) 正在有计划地进行一系列的工作,以求探明能否用鋼彈还原法来生产含輕元素十分少的金属鈾^[11]。过去,洛斯阿拉莫斯科学实验室所采用的传统方法是在一密封于鋼彈之中的二氧化鎂坩堝里,用金属鈣作还原剂,以碘作触媒来还原四氟化鈾的。上述各种組份都可能是輕元素沾污物的源泉。

作为原始原料的高純度 U_3O_8 可用沉淀法成功地制得,此时鈾首先以过氧化鈾的形态,而后再以草酸氧鈾的形态从硝酸氧鈾溶液中沉淀出来。对设备与結構材料所作的多次研究証明,在沉淀操作中使用非玻璃仪器没有什么优点。沉淀时,所用的化学試剂含有大量的杂质,但是在純化过程中它們并没有轉入八氧化三鈾。所得的草酸氧鈾沉淀先进行煅烧用电解氢还原,然后再与无水氟化氢在鉑舟中反应。

鋼彈还原法所需的金属鈣須在氬气氛下于不銹鋼设备中蒸馏純化,可以得到含鎂小于 5ppm,含碳小于 25 ppm 的金属鈣,回收率在 35 到 40% 之間。

选择氧化鈣作为坩堝材料。高純度的氧化鈣可以通过先将分析純的氯化鈣沉淀(草酸鈣),然后再将后者煅烧为氧化物的方法而制得。干压过和燒結过的坩堝制就后再放在真空中加热到 900°C ,以降低其含碳量(降至 200ppm 以下)。

采用这些高度提純过的材料,在氬气氛下,用鋼彈还原法一次可生产 250 克。如此还原而得的金属鈾所含的輕元素杂质的量(ppm)平均少于下值: Li, 0.1; Be, 0.1; B, 0.1; C, 25; O, 70; Na, 1; Mg, 3; Al, 2; 及 Si, 7。鈾中所含的其他杂质經檢驗平均为(ppm): Ca, <10; V, <10; Cr, 2; Mn, 6; Fe, 50; Co, <5; Ni, 8; 及 Cu, 1。

制备高純度金属鈣的过程与此十分类似,只是在最初利用两次沉淀法成功地純化出过氧化鈣。这样生产出来的 α 相金属鈣中可檢驗出的杂质总量介于 94 到 276 ppm 之間^[12]。

从熔渣中回收鈾

目前处理鎂还原四氟化鈾而生成的熔渣的方法是用酸来浸取,以从氟化鎂中分离出鈾来。鈾的提純可采用两种方法。俄亥俄的費納德工厂在酸浸取之后即进行沉淀,再煅烧而制得磷酸鈾化合物。这种磷酸盐然后再处理成为三氧化鈾;作为綠盐工厂的原料来轉化生产四氟化鈾。在 Y-12 工厂(橡树岭)里,硫酸浸取后,調整 pH 值,过滤后在亥琴斯(Higgins)离子交换柱中純化。

在橡树岭^[13]及費納德都正在研究溶剂萃取法,这也是一种可行的純化法。所研究的溶剂也便是某些鈾厂中用来从矿石浸出液中工业回收鈾的那几种。有一个过程采用某些长鏈胺,諸如洛姆(Rohm)及海斯(Haas) LA-1 等(溶于煤油中);这种溶剂与树脂类似,是通过阴离子交换而萃取鈾的。溶剂中的鈾可用稀盐酸淋洗出来。另一个过程采用二-2-乙基庚基磷酸(D2EHPA)的煤油溶液,通常还添加磷酸三丁酯。鈾可用碳酸銨溶液反萃取出来。

在实践中到底选择这两种溶剂中的那一种来处理熔渣浸出液或浸出浆更好的問題,是尚未搞清楚的。在間歇式(bench)的混和澄清槽中做了一些实验,費納德用胺作萃取剂,橡树岭用 D2EHPA 作萃取剂,結果都令人满意。胺类萃取鈾比較快,对鈾的选择性較高,而 D2EHPA 則具有較高的萃取系数,而且能把鈾从硫酸盐中很好的分离出来。

在費納德完成了另一个实验工作,旨在表明,用温洛(Winlo)法从溶剂萃取的反萃取液中,以水法沉淀出金属级的四氟化铀来。这一过程的独特之处是,氟化物溶液中的铀之还原与沉淀,是在存在有三氯化铜络合离子作为触媒的情况下,用二氧化硫气体来完成的^[1]。一种以胺萃取,然后沉淀为四氟化铀的从熔渣中回收铀的流程得到了发展,而且在小规模试验中制得了金属级的四氟化铀。

在考虑了費納德金属回收工厂(Metals Recovery Plant)目前所用的转化方法以后,使人想到,将现行的磷酸铀沉淀法,与温洛法配合起来生产四氟化铀,则将最早地获得可能转化的数据。因此,在试验室里做了若干次实验,探明了用这种方法可以获得的纯化值以及确定了获得高纯度四氟化铀与最短沉淀时间的最佳沉淀条件。在金属回收工厂里,从生产的磷酸铀的盐酸溶液中沉淀制得了金属级的四氟化铀。此外,经燃烧切屑、铀屑或渣而得的高品位 U_3O_8 ,其纯度很高,以致可以通过盐酸溶解和温洛溶液沉淀过程而制得金属级的四氟化铀。在中間工厂对沉淀工序的研究工作中没有遇到什么问题。但是,在未来大规模的生产中也可能遭到困难。用衬 Kel-F 的钢来作结构材料是不能令人满意的,但是卡倍脱(Karbate)及胶衬的钢是可应用的。

金属回收工厂正在研究改善酸浸取工序取得良好经济效果的办法^[10]。浸取操作中所用的盐酸必须部分地中和以回收铀,并且必须在废置前完全中和。由于中和这部分过量的酸在经济上是亏本的,所以已开始有计划地来研究改进过程,使在用酸方面经济上能更合理。根据实验室对改良这一方法所作的实验数据以及工厂进一步所作的证明,用酸回流以及高密度浆液浸取技术的办法可以影响酸以及氟氧化物的转化。也研究过用硫酸来替代盐酸的问题,发现这里有潜力可以多节约一笔钱,不过改用硫酸一事还未作工厂规模的实验,因为在这方面要增加一些主要设备。

参 考 文 献

- [1] D. J. Loudin, Evaluation of the Moving Bed Reactor Process for the Production of Uranium Tetrafluoride: Termination Report, NLCO-722, Feb. 12, 1958. (Unclassified AEC report.)
- [2] H. F. Muhlhauser and D. J. Loudin, Interim Economic Evaluation of the Moving Bed Reactor Process for Production of Uranium Tetrafluoride, NLCO-646, Aug. 2, 1956. (Confidential AEC report.)
- [3] P. W. Healine, E. W. Mautz, and E. J. Walter, Production of Porous Pellets of Hydrated Orange Oxide, NLCO-718, July 1, 1957. (Unclassified AEC report.)
- [4] D. Patnaik and B. Sahoo, The Photolytic Preparation of Uranium Tetrafluoride, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*, 49(A): 200—202 (April 1959).
- [5] Oak Ridge National Laboratory, September 1959. (Unpublished.)
- [6] L. M. Ferris and R. P. Gardner, Recycle of UO_2F_2 in the Fluorox Process: Reaction of UO_2F_2 with Hydrogen, ORNL-2690, July 9, 1959. (Unclassified AEC report.)
- [7] *Reactor Fuel Processing*, 2(4): (October 1959).
- [8] W. R. Rossmassler, R. L. Harris, and T. J. Mayo, On the Electrolytic Generation of Fluorine from Uranium Hexafluoride, KY-287, May 1, 1959. (Confidential AEC report.)
- [9] S. H. Smiley et al., Quantitative Recovery of Uranium Hexafluoride from a Process Gas Stream: Evaluation of Methods, *Industrial and Engineering Chemistry*, 51: 191—196 (1959).
- [10] R. A. Ebel et al., Recovery of Uranium Hexafluoride from a Process Gas Stream by Absorption-Distillation Techniques Employing a Liquid Fluorocarbon Medium, K-1366, Oct. 15, 1959. (Unclassified AEC report.)
- [11] R. W. Kewish et al., The Preparation of Highpurity Uranium Metal by the Bomb Reduction of Uranium Tetrafluoride with Calcium, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 215: 425—529 (June 1959).
- [12] K. W. R. Johnson, The Preparation of High-purity Plutonium Metal, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 9: 200—203 (March 1959).
- [13] A. D. Ryon and F. L. Daley, Solvent Extraction of Uranium from Reduction Slag Slurry, ORNL-2744, July 28, 1959. (Unclassified AEC report.)
- [14] E. O. Rutenkroger and J. H. Cavendish, The Preparation of Metal Grade UF_4 from Scarp by the Winlo Process, N.L.C.O.-788, June 8, 1959. (Unclassified AEC report.)

关于核燃料处理的研究与发展*

溶 剂 萃 取

雷道克斯 (Redox) 与普雷克斯 (Purex) 法的改

目前正在设备及工艺方面对已经肯定的溶剂萃取法,即雷道克斯(或称还原氧化法)与普雷克斯(或称钚还原法)进行大量的研究,改革这些方法的目的是企图使它们适用于处理多种多样的非生产反应堆燃料。这些改革企图使耐酸能力弱的雷道克斯萃取剂(甲基异丁酮)能适应酸度高的条件,而使萃取效率低的普雷克斯萃取剂(磷酸三丁酯 TBP 的煤油稀释液)能适应于除硝酸盐以外的介质。

本刊上一期^[1]中提到了,在传统的普雷克斯法处理辐照过的天然铀过程中,采用连续有机相反萃取柱操作的优点。这些优点是:柱的容量以及铀与钚物流的纯化率都有显著的改进。目前取得的数据表明,有机连续操作的这些优点是在无损于产品回收率的条件下取得的。国立橡树岭实验室的实验工厂用有机相连续法通过共去沾污(co-decontamination)及最终萃取铀的操作处理了 12.5 吨辐照过的铀。铀与钚的提取率分别为 99.3% 和 99.7%^[2]。

目前,还在继续研究联合爱迪生(Consolidated Edison)公司的陶瓷($\text{UO}_2\text{-ThO}_2$)燃料流程。现今的流程仅采用 2.5% 的 TBP 来萃取铀,其去沾污效率是令人满意的;对铀、钼、锆及稀土可达 10^5 以上。铀的损失率小于 0.01%。对于采用 30% TBP 煤油(或 Amsco)溶液的酸性若勒克斯“Thorex”(或称钚还原法)流程所作的一些试验表明,钚的最大损失率是 0.2%^[3]。

若勒克斯流程通常利用酸度不足的条件来避免第三相的生成。引人注意的是关于十氯化萘的研究。以十氯化萘作为普雷克斯法的稀释剂,钚-TBP 络合物的溶解度可高出 50%。十氯化萘的另一优点是毋须再用硝酸铝作为盐析剂。用 42.5% TBP 的十氯化萘作萃取剂的若勒克斯流程试验得到了非常突出的去沾污结果,但是这些数据表明,纯化系数可以与传统的若勒克斯法所可能达到的值相比拟。

在若勒克斯过程中,曾用标记有放射性磷的 TBP 来研究溶于水相的 TBP 的量。TBP 在水相中的溶解度为 1.08×10^{-3} 克分子/升。TBP 衍生物的溶解度为 7×10^{-5} 克分子/升。用十分之二体积的煤油洗涤液能将水相中的 TBP 去除 93%,蒸汽蒸馏可去除 88%^[5]。

对其他可取的萃取剂之研究 由于普雷克斯、雷道克斯过程的局限性,需要有另外一些可取的萃取剂来满足各种非生产反应堆燃料的分离需要。为了满足这些需要,正在广泛地研究各种有机氮和有机磷的化合物。这些化合物在化学条件相差范围很大的情况下,拥有惊人的选择性和萃取容,并且在大多数的情况下,它们抵抗辐照的能力等于或者高于磷酸三丁酯。这些有机氮与有机磷的化合物的第一次在生产方面的应用是从矿石中提取有用的金属,业经肯定了的溶剂萃取矿石的过程称为阿麦克斯(Amex)和特派克斯(Dapex)法。此过程尚在继续研究。这一工作的大部分是与处理非生产性反应堆燃料的问题有关的。

在采用连续水相的阿麦克斯及特派克斯的过程时,关于相分离的困难,是因有硅存在的缘故。在洛姆(Rohm)及海斯(Haas)的混合试验中,9D-178 胺或十二脂三胺(trilauryl amine)与含硅酸的水相接触,发现乳化的稳定程度是取决于所含硫酸根、氯根及氯酸根的浓度的。根

* 美国“原子能委员会”总结材料。

据实验可以推测到:由于通过夹带水相而在油滴間生成了鏈,因而硅酸稳定了油在水中的乳化作用。同时可以假定这些鏈是由硅酸的氢原子和胺离子的氧原子的电子给出基团起鏈合作用而生成的。关于含活性氢原子有机添加剂效用的試驗証实了这一理論。这些化合物能使相分离所需的时间显著地减少。这些相分离的困难对于各种水在油中的系統而言是不存在的。因而有机相連續操作在实际应用上是可取的^[7]。

許多种季胺化合物能够将鈾从碳酸盐溶液中提取出来。然而这些系統的相分离性能是不好的。一种新型的氮化合物的工业混合物爱里可脫 336 (Aliquot 336) 得到了有希望的结果。这种系統的相分离性质要好得多了。不过萃取效率比較低些,当鈾浓度較高时則更严重。碳酸盐进料中的硫酸盐会降低萃取系数,而氟化物或硝酸盐的存在会使萃取效率大大恶化。氯化物与硝酸盐的稀溶液是有效的反萃取剂^[8]。

现在正在研究一种从独居石硫酸浸出液中来回收及分离鈾与鈷的方法。在二循环 (two-cycle) 法中,利用了胺类萃取剂独特的萃取性能,得到了有希望的结果。伯胺对鈷有巨大的亲和力,季胺是十分坏的鈷萃取剂,而仲胺却介于两者之間。用 0.1M 伯胺所作的多次研究表明,萃取系数高达 1000。季胺对于鈷的萃取系数可以略而不計,但是鈾的萃取系数,在用 *n*-苄基-1-(3-乙基戊基)-4 乙基辛胺时,高达 50。許多种試剂都可以将鈷令人滿意地反萃取出来,其中最有效的是 3M 的硝酸^[9]。二循环流程的第一个循环是用 0.05M 的三异辛基胺 (用 97% 煤油, 3% 三癸醇稀释) 来萃取鈾的。鈷則用 0.10M 的普里明 JM (Primene JM) (用 97% 煤油, 3% 三癸醇稀释) 从已經去除鈾的水溶液中萃取之。在四步萃取里可提取出 99.9% 以上的鈷,鈾的沾污小于 10ppm。多次試驗表明,無論是鈾或鈷都能在第一次循环中提取出来,只含少量的稀土或磷酸盐杂质。

早期研究有机磷及有机氮萃取剂的工作已經指出,金属-萃取剂絡合物在煤油稀释剂中的溶解度經常是很低的。超过这一溶解度便会生成第二有机相。添加长鏈醇可以增加溶剂与稀释剂的混和能力。醇也可改善系統的相分离性质。在这方面常用的醇是三癸醇。

往煤油稀释剂中添加长鏈醇可以大大改善 0.08M 普里明 JM (一种胺) 对鈷与稀土及鉄杂质的选择性。一个研究工作的报告表明:添加 15% 的三癸醇 Ce(III) 和 Fe(III) 的萃取系数可分別地降低 6 倍及 10 倍。而对鈷的萃取系数实质上不受影响^[3]。

关于用三烷基磷酸酯及二烷基磷酸酯,从 1.5M 到 9.0M 的硝酸中回收并分离鈾与鈷的許多研究工作表明,采用带有二次烷支鏈的磷酸酯及麟酸酯能得到最佳的结果。分离系数要比 TBP 大 5 到 40 倍。带直烷鏈的麟酸酯的效力要比 TBP 弱^[10,11]。若干經选择的数据列在表 1。

表 1. 中性有机磷化合物从硝酸盐溶液中回收及分离鈾、鈷的效率^[11]

化合物①	鈾萃取系数②	鈾-鈷分离系数
TBP③	17	11
DOPP③	14	700
D(2EH)EHP③	420	20
DBBP③	460	12

注 ① 萃取剂是 1M 的煤油稀释溶液。

② 水相 2M HNO₃ 及 0.002M 金属离子

③ TBP = 磷酸三丁酯

DOPP = 辛烷-2-苯基二磷酸盐 [di(octyl-2" phenyl phosphonate)]。

D(2EH)EHP = (2-乙基乙烷基)2-乙基乙烷基磷酸盐 [di(2-ethylhexyl)2-ethylhexyl phosphonate]。

DBBP = 磷酸二丁基丁酯 (dibutylbutyl phosphonate)。

用硫酸溶解除去不銹鋼包皮的燃料元件引起燃料的大量損失。因此現在正在試驗多种溶剂萃取法,以求从硫酸溶液中回收鈾、鈾与鈾。利用伯胺及有机磷酸已經得到了良好的結果。伯胺是四价的鈾与鈾的強有力的萃取剂。因为 $U(IV)$ 和 $Pu(IV)$ 通常不能同时存在于溶液中,所以正在研究一种两次循环的流程。先萃取 $U(IV)$, 然后加入足量的三价鉄离子以稳定 $Pu(IV)$, 再在第二循环中萃取^[10]。

用 0.1M 普里明 JM 可以从 3M 硫酸溶液中很好地把 $U(IV)$ 提取出来。当鈾浓度不高时,萃取系数約为 10,000。当水相中的浓度为 10-20 毫克/升时, $Pu(IV)$ 的萃取系数对于 0.1M 普里明 JM 为 1000, 对于 0.4M 普里明 JM 則为 4000^[11,12]。用 0.3M 的普里明(稀剂含 85% 的煤油, 15% 的三癸醇)可以从溶液中回收 99.5% 的鈾与鈾。用 5M 的硝酸可从胺萃取剂中洗下 97% 的鈾和 99.9% 的鈾。获得这些数据的实验条件是:水相进料含 2M 的硫酸溶液, 每升 3 克鈾, 以及每升 0.5 毫克鈾^[8]。

二烷基磷酸能从硫酸溶液中萃取出鈾来。对二-2-乙基己基磷酸 (D2EHPA) 和 TBP 的混合物(Synergistic mixture)所作的多次試驗表明,鈾的回收率可大于 95%。大約 2% 的鈾也被萃取出來。当氧化剂存在时, D2EHPA 能从 2M 到 3M 的硫酸溶液中萃取出 $Pu(IV)$ 来, 不过 $Fe(IV)$ 也同时被萃出^[8]。

季胺脂能很好地从多种金属离子中提取鈾及鈾。对于三异壬基胺 (TNA) 在二甲基苯-硝酸中的系統的分配数据已經获得了。为了防止生成第二有机相, 需要加入少量的长鏈醇。0.262M 的 TNA 易于萃取硝酸。当水相中的硝酸浓度为 10M 到 2M 时, 有机相中的硝酸浓度为 0.678M 至 0.355M。TNA 与有机相中的鈾浓度之間存在着綫型的关系。有人認為同时生成了 $TNA-HUO_2(NO_3)_2$ 化合物。对于鈾的精密的結果尚未获得。硝酸浓度增加时, 鈾的分配系数也增加。当鈾与 TNA 之比大于 0.5 时, 生成第三相。发现, 这两个有机相中的一个实际上是純粹的二甲苯。資料表明, 鈾萃出物或許是 $TNA-HPu(NO_3)_3$ 。在 6M 硝酸中分离鈾与鈾的数据已經获得。这两种元素的分配系数都会因存在其他元素而受到影响。用 TNA 萃取剂, 十分有利于鈾的浓集。从有机相中反萃取鈾是很困难的^[13]。

有人对用胺类及有机磷化合物来萃取鈾及鐳作了一些研究。这一工作可以应用于被輻照过的鐳的处理以及从废液中回收痕量的有价值元素。用二-*n*-丁基磷酸丁酯 (DBBP) 从合成的普雷克斯废液中萃取鐳的多次試驗表明, 其在水相及有机相中的損失分別为 0.1 及 0.4。去除鈾的純化系数为 2, 鈾为 12, 鐳为 95 及鈾为 100^[14]。

曾經研究过, 用有机磷化合物从含氟化物的溶液中萃取鐳。对于試驗过的各种试剂來說, 在有机相中都会生成沉淀。用 0.43M 磷酸三苯酯氧化物 (TOPO) 的四氯化碳溶液所作的实验, 結果令人滿意。萃取的实验条件是硝酸溶液的浓度为 7M, 鐳的初浓度为 0.25M 到 0.5M, 氟根与鐳的分子比值为 2 到 1。經過六效接触, 94% 的鐳被萃出^[15]。

溶剂的分解 萃取剂与稀释剂的分解会生成一些有害的物质, 它們会妨碍萃取器的工作并降低萃取效率。

TBP 的主要分解产物是磷酸二丁酸。現在已获得了鈾、鐳及鉛和磷酸二丁酯的絡合物在各种溶剂中的溶解度的数据。如表 2 所示, 所有的絡合物在 TBP-煤油 (Amsco) 萃取剂中都有显著的溶解度。当 DBP 的浓度为 $10^{-3}M$ 时, 在普雷克斯酸性条件下, 用 3.25M TBP-煤油 (Amsco) 溶液測得了鐳的萃取系数为 0.018, 鈾为 2.4。在酸度不足的情况下, 当 DBP 在有机相中的浓度^[15]为 $10^{-2}M$ 时, 鐳的分配系数增至 1.0。

另外一些研究工作导出了計算脉冲柱中溶剂所受到的总輻射剂量的通用方程式, 此时假設有机相与水相能理想地混和。还介紹了利用計算所得的輻射剂量来估計在一个普雷克斯

第一循环萃取柱中所分解的 TBP 量的方法^[16]表 2. DBP 絡合物的溶解度^[15]

絡合物的溶解度, 克/升				
溶 剂	U-DBP	Zr-DBP	Al-DBP	
H ₂ O	0.2	0.0	0.2	
1.5M HNO ₃	1.32		1.0	
3.25M TBP Amsco 溶液	0.9	3.6	0.3	

基础的溶剂萃取研究 現在已拥有关于测定同位素交换速率的完整数据, 可以研究鈾在水及 TBP 之传递的机制。实验是在一个具有稳定的固定面积界面的水漏形容器中进行的, 其結果可概括如下:

1. 不論是硝酸氧鈾还是硝酸, 就对溶质的传递而言, 它們两者从水相到有机相的传递速率处于第二位。

2. 溶质从有机相到水相的传递与溶质的浓度相比处于第一位, 而与 TBP 的浓度无关。

3. 向每一方向传递的活化能都是 3 千卡, 根据这一点, 可以設想, 速率的限制因素与其說是化学性质, 倒不如說是物理性质更为合适些^[17]。

有机相-水相界面的分子扩散阻力可以采用照相法测量。用照相的办法记录单色光 (它通过与所假設的浓度梯度方向相垂直的角度透入), 用这种方法测定了氧鈾离子的浓度梯度。鈾在扩散单位体积中任何一点上的浓度, 都取作是曝光了的照相底板上銀密度的对数的直綫函数^[18]。

另外一套經驗方程式可用来計算硝酸氧鈾-硝酸-水-TBP 在煤油溶液系統中的平衡。这些由国立橡树岭实验室研究发展的方程式是基于目前公认的萃取机制之上的, 即硝酸氧鈾被萃取时帶有 2 克分子的 TBP, 而硝酸在萃取时与等克分子的 TBP 生成絡合物。这些方程式已用手搖計算机解出。当 TBP 的浓度很低以及鈾的浓度很高时, 計算結果与实验数据很符合^[19]。

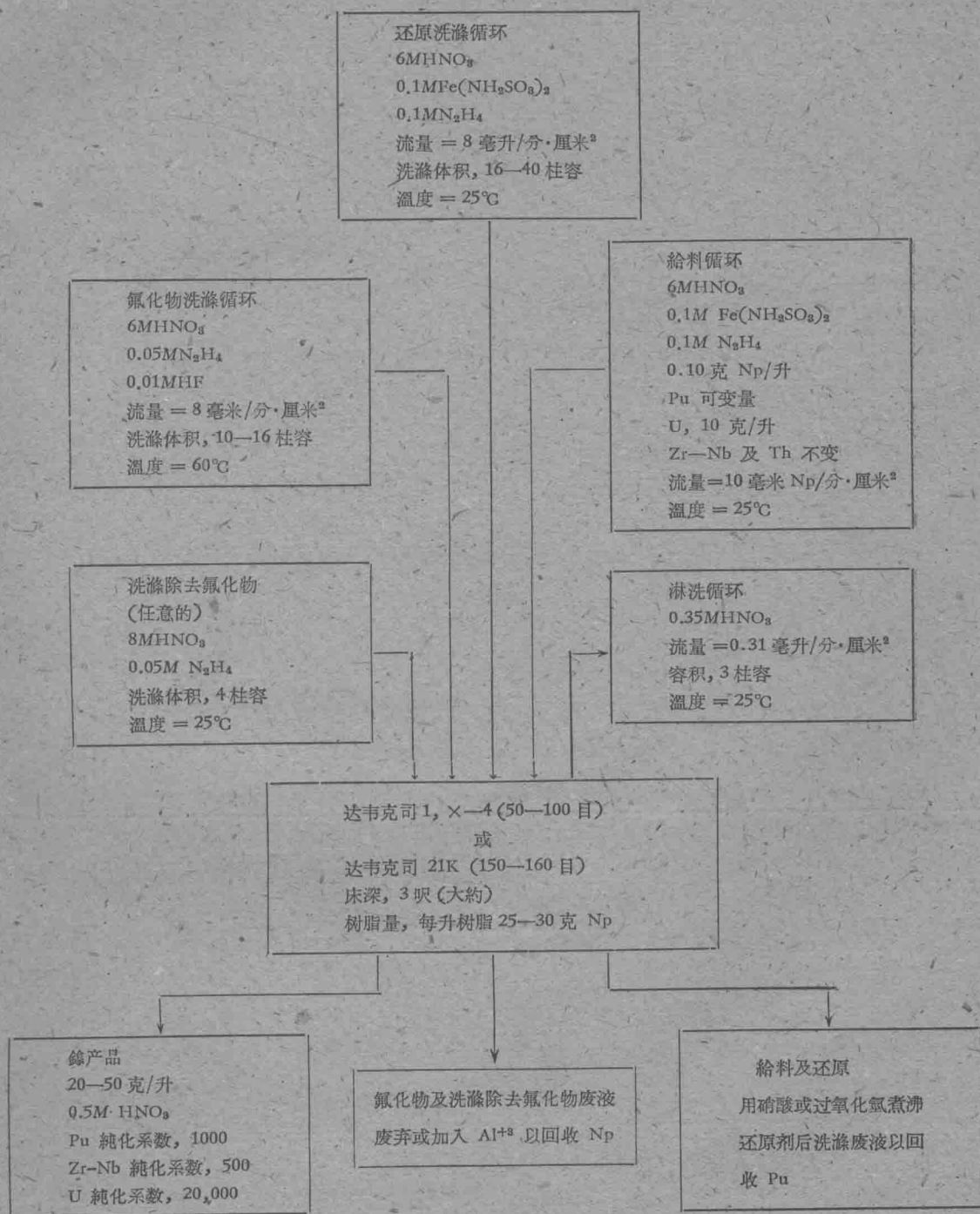
离子交换法

离子交换法已应用于鈾、鈾和鈾的回收以及鑑定处理溶液中的鈾。

用离子交换法回收及純化鈾 在本刊前几期^[1,20,21] 內已討論过了用离子交换法回收和純化鈾的問題。在国立橡树岭实验室的近期工作^[22] 中, 曾以一系列的实验, 研究了改变硫酸盐总浓度对达韦克司 21K (Dowex 21K) 树脂吸附硫酸氧鈾的动力学的影响, 这些实验是在攪拌間歇作业槽內进行的, 鈾(浓集鈾)的浓度为 0.0058M。从一简单的模拟扩散实例中計算出来的視扩散系数居于 1.25 至 1.3×10^{-7} 厘米²/秒的范围内, 此时, 硫酸盐总浓度范围为 0.026M 至 0.20M。这些数值表明: 因为接触時間少的关系, 这个简单的模拟扩散实例可能是不恰当的。改变攪拌速度的实验表明: 在这一系列的实验中可以安全地忽略不計液膜对扩散的抵抗力。尤里 (Jury) 与阿丹斯 (Adams)^[23] 研究了达韦克司 21K 树脂和硫酸氧鈾水溶液系, 其溶液的成份为: 氧鈾—0 至 0.005M, 硫酸盐的总浓度—0.15M, 硫酸—0.02M (pH²)。实验表明 UO_2SO_4 或 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{-2}$ 被吸附在树脂上, 形成了 $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ 。估計在更高的氧鈾浓度及 pH = 2 时, 产生与上述相同的吸附形式。但当 pH > 2 时, 則 $\text{U}_2\text{O}_5\text{SO}_4$ 或 $\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2^{-2}$ 被树脂吸附而形成 $\text{R}_2\text{U}_2\text{O}_5\text{SO}_4$ 。

在阴离子交换树脂达韦克司 21K 之粒度为 1200 μ 时, 对 0.0029M 鈾溶液之視扩散系

数近于 1.3×10^{-7} 厘米²/秒,也即与铀的浓度等于 0.0058 时一样^[4]。然而,后一种溶液和 960 μ 粒度时的视系数却为 0.76×10^{-7} 厘米²/秒。这个差异可部分地归究于不同粒度大小的树脂所引起的在物理和化学性能上的差异或者归究于实验的错误。硫酸盐离子在 1200 μ 粒度的达韦克司 21K 树脂上的自扩散系数为 1.2×10^{-6} 厘米²/秒。

图 1. 铈纯化流程^[24]