

钅手冊

212 科技图书馆《钅手冊》翻译组

1972

铝(以硝酸铝形式加入)络合氟离子之后,可用溶剂萃取回收。

用于洗涤沉积在沉淀设备里的三氟化铀的冲洗溶液,可用同样方法处理。

由于上述方法使废液体积增大,因而不能作为常规的回收滤液的方法来用。如必须从氟化铀滤液里回收铀,有两个可能应用的方法:

①加入铋盐使之沉淀 BiF_3 (载带铀),并使浆液澄清 16 小时,而后倾析出上层清液(这种方法免去了沉淀的过滤——一个很困难的操作)。然后将沉淀溶解于 HNO_3 中,并与其它回收溶液一起处理;

②加入 NaOH 或 KOH 到 HF 终点,这样增加了游离的氟离子活度,从而可使残留铀以 PuF_3 形式沉淀下来。 PuF_3 沉淀经过滤取出,并溶解在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{HNO}_3$ 溶液中,制得适于溶剂萃取的原液。

(c) **草酸铀滤液** 草酸铀滤液含有 $1-4\text{ M HNO}_3$ 、 $0.05-0.2\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 0.6 M HI (草酸铀(Ⅲ)滤液)和各种金属杂质^[1]。当有碘存在时,首先加热溶液将碘蒸除,然后可用下列方法处理草酸铀滤液:

①用 12 M HNO_3 ^[4] 蒸发,或用 KMnO_4 (室温)^[1]、重铬酸盐($\leq 65^\circ\text{C}$)、臭氧(80°C)^[4] 氧化以破坏草酸根。经此处理后的滤液适于做溶剂萃取的原液;

②加入浓 HNO_3 ,使滤液酸度增至 9 M ,而后用阴离子交换法回收^[5]。如果加入铝盐络合氟离子,则滤液的氟离子浓度至少可容许为 0.2 M ;

③加入钙离子到已调好为 0.1 M HNO_3 和 $0.2\text{ M}-1.0\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的滤液里,生成能载带 Pu (Ⅲ)(来自草酸铀(Ⅲ)滤液)的 CaC_2O_4 沉淀^[1]。过滤后,将沉淀溶于 HNO_3 中,制得溶剂萃取的原液。

(d) **分析废液** 分析废液的处理方法取决于废液成份。而许多分析废液含有 HCl ,因此必须除去;除掉 HCl 的方法可使废液通过一个阴离子交换柱(硝酸根型),或与 HNO_3 煮沸直至全部氟离子氧化除掉。含有络合剂或螯合剂的有机溶液,用含有还原剂的稀 HNO_3 溶液接触,将铀反萃下来;而含铜铁灵的废液先灼烧成氧化物,然后与其它固体废物合并。分析废液经适当处理之后可与其它回收原液合并处理。

(e) **其它废液** 金属铀的浸泡溶液不用预处理便可与其它溶剂萃取原液合并一起。如冲洗设备的溶液含有固体,则除需过滤外,一般不需预处理。

16-1.2 固体废物处理

固体废物通常含有铀的氧化物、氟化物或氧化物和氟化物这样一些难溶的物料,因此固体废物的溶解条件十分苛刻。每种废物都需要一个单独的溶解方法。

(a) **熔渣和坩埚的回收** 钙热还原废物含有 MgO 、未反应的钙、 CaF_2 、 CaI_2 、少量二氧化硅(以 MgSiO_3 形式存在)、金属铀和 PuF_4 。将还原废物在 $\text{HNO}_3-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液里迴流溶解。加入铝盐,由于生成络合物(主要是 AlF_2^{2+} 和 AlF_2^+),使游离的氟离子浓度降低,从而将熔渣完全溶解。虽然锆或铁也可代替铝使用,但铝更好些,因其硝酸盐易溶于 HNO_3 且不被磷酸三丁酯萃取^[4]。

溶解操作包括五个反应^[1]:

- ① 溶解未反应的金属钙，释放出氢或氢和氮的氧化物；
- ② 溶解 CaI_2 并氧化碘离子为 I_2 （若溶液搅拌不均或酸度高于 8 M，也可生成碘酸盐）；
- ③ 用铝络合氟离子使 CaF_2 溶解；
- ④ 溶解 MgO 。当溶液开始加热到约 60°C 时，往往形成剧烈的放热反应；
- ⑤ 凝聚二氧化硅成一个稳定的形态。

溶解熔渣和坩埚可采用两个不同的流程，第一个流程是加入足够量的铝盐，将氟离子全部络合。第二个流程只要求络合一部份氟离子，使浸取液中保持有可控量的游离氟离子以助溶解。

在图 16.1 所示流程中，由于加入过量铝盐络合了全部的氟离子（ Al/F 克分子比为 2.5），溶解仅靠 8—9 M HNO_3 。回流 6 小时才溶解了坩埚材料和 40—80% 的钚；而后，含钚固体一主要是金属和氧化物，经过滤取出后再次溶解。此流程的优点是溶解器腐蚀小（因无游离的氟离子），但因钚的溶解效率较低而使流程应用受到限制。

假如在溶解液中容许有一定量的游离氟离子存在，那么含钚物料的溶解速度便会增

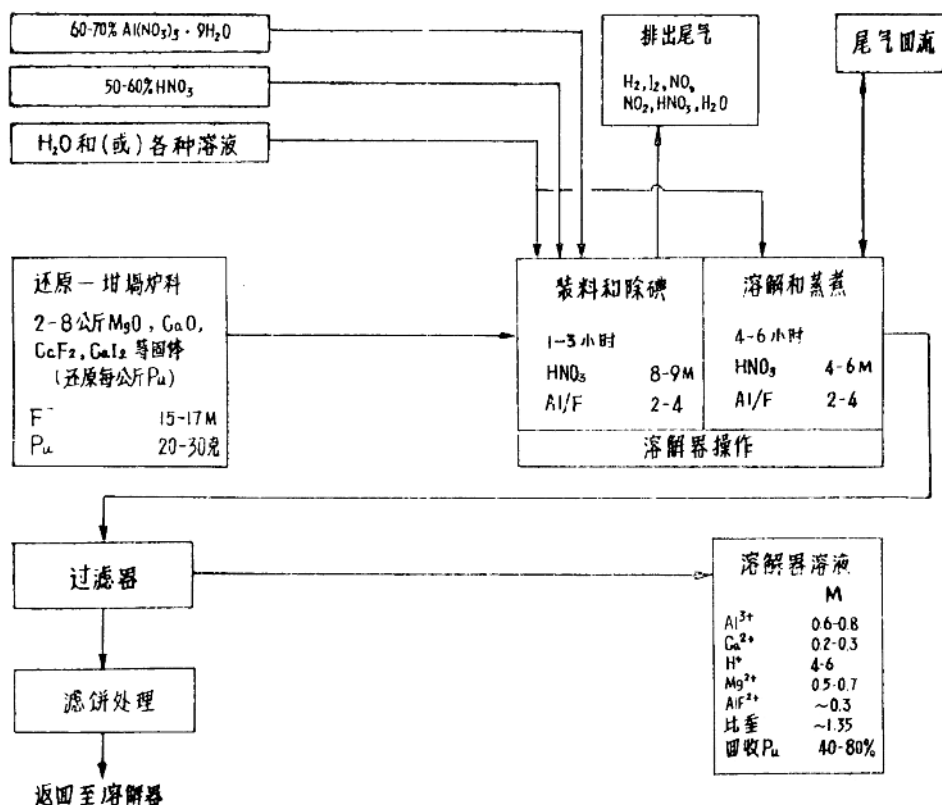


图 16.1 还原熔渣和坩埚的溶解，“ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — HNO_3 ”流程⁽¹⁾。

加,但与此同时,溶解器的腐蚀也增加了;实际上,必须权衡这两个因素。如图16.2所示的典型流程中,溶解是靠 $6-8\text{ M HNO}_3$ 和从渣里放出来的氟离子。钇的浸取率与游离氟离子浓度、迴流时间和渣的性质有关,可高达 99%。在一个含有 $0.2-0.3\text{ M}$ 游离氟离子和 Al/F 克分子比为 $0.1-0.2$ 的溶液中,或者在一个含有 0.6 M 氟离子和 Al/F 克分子比为 $0.2-0.3$ 的溶液中迴流 $2-3$ 小时,都能达到较高的回收率。钇的溶解速度对 Al/F 比很敏感,假如上述的后一种溶液的 Al/F 比增加到 0.5 ,则仅有 $60-75\%$ 的钇溶解。因此,使用低的 Al/F 比值能使钇完全溶解,未溶解的固体不需要再次浸取,不过在这种情况下设备的腐蚀较大。

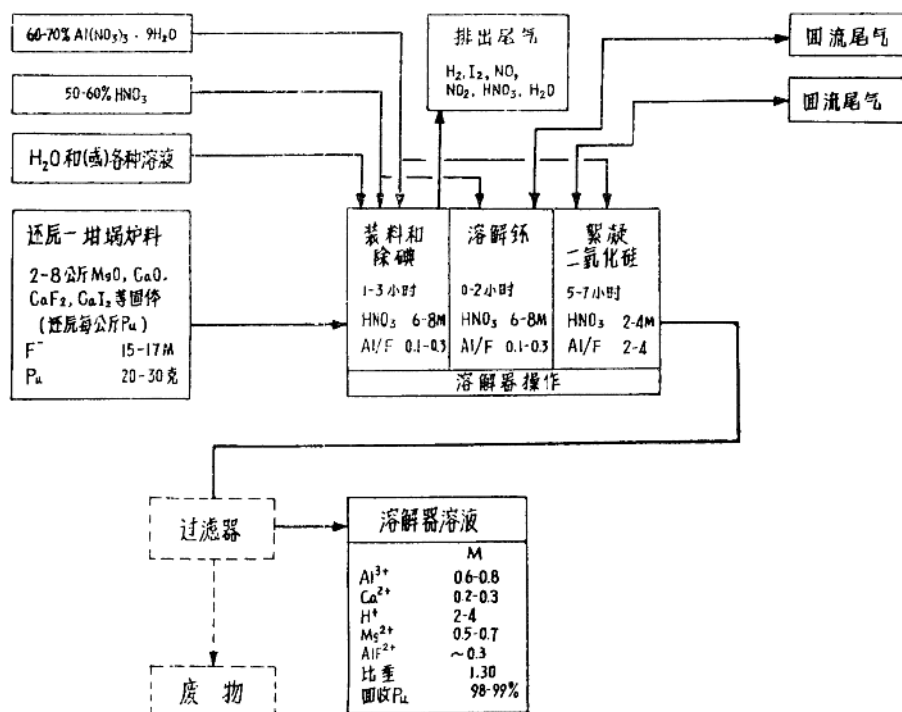


图16.2 还原熔渣和坩埚的溶液,“控制氟离子”流程⁽¹⁾。

存在于渣中的二氧化硅,溶解时首先转化成氟硅酸。在溶解完全之后,加入过量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,使 Al/F 比达到 $2-4$ 以降低设备的腐蚀,并使二氧化硅以硅酸形式凝聚; Al/F 比为 3.5 或更大时,一般可使流程图上所标明的二氧化硅凝聚时间减少到 1 个小时或更短。在溶剂萃取过程中,硅酸倾向于形成乳浊液,因此必须除掉。常用絮凝和倾析的方法除掉硅酸,但如果下步处理使用易堵塞的设备,或者未溶解的含钇固体处于悬浮状态,则溶液必须过滤。

Dukes 和 Prout⁽⁶⁾ 介绍了一个半连续溶解流程。在此流程中,还原残渣首先用热 HNO_3 ,而后用热的 $\text{HNO}_3-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液处理。使用液/固比约 15 毫升/克时,结果

能溶解99%的钚和总渣量的95%。

连续溶解还原残渣的流程和设备已被 Blaine^[7] 所阐述, 这种流程的处理能力比间歇式溶解大, 并减轻了临界控制问题。上述所有流程的浸取液经适当调制之后, 可用溶剂萃取或阴离子交换法回收处理。

(b) **金属和氧化物的回收** 钚的铸造操作产生的铸渣, 由于通常含有相当多的杂质和严重氧化, 因此它们不能直接熔铸, 而必须用化学方法重新处理。金属车屑经常压制成团熔铸; 如果杂质含量高需要重新处理时, 可用处理铸渣一样的方法进行处理。

主要由钚及其氧化物组成的铸渣, 常在控制条件下灼烧, 以消除因钚的自燃所带来的危险, 并避免在溶解时可能出现的不可控制的反应, 但这种方法得到的氧化物是难溶的。为了得到较易溶解的氧化物, 可将铸渣、车屑等在惰性气氛中, 于 200—500℃ 用水蒸汽氧化。所得到的氧化物活性很大, 在 15.7M HNO_3 —0.2M HF 中迴流 2 小时, 钚的氧化物的溶解率可达 99% 以上, 并得到一个含钚将近 150 克/升的溶液^[8]。对于铸渣和钚屑, 此方法已证实是十分有效的, 但不能推荐用于大块金属, 因为它的氧化速度慢。

铸渣的氧化处理并非必须, 没有氧化的铸渣也可用同样方法溶解(见下), 只是操作需要更加细心, 以免发生不可控制的反应。

(1) HNO_3 溶解 金属钚及其氧化物都可在浓 HNO_3 中迴流溶解。溶解速度与物料性质有关; 金属最快, 高温氧化的氧化物最慢。但加入少量的氢氟酸, 溶解速度便增加。例如, PuO_2 团粒(密度为 10.3 克/厘米³) 的溶解速度可表示为^[9]:

$$V = 1.1 \times 10^{-7} (\text{HNO}_3)^4$$

式中, V ——速度, 毫克/分·厘米²; (HNO_3) ——克分子/升。

然而当有氢氟酸时, 溶解速度要快得多:

$$V = 1.1 \times 10^{-7} (\text{HNO}_3)^4 + 9.2 \times 10^{-1} (\text{HNO}_3)^4 (\text{HF})^{1.4}$$

PuO_2 团粒在 14M HNO_3 中的溶解速度为 4.38×10^{-3} 毫克/分·厘米², 而加入 0.1 M HF 便增加到 1.49 毫克/分·厘米²。加入络合氟离子的铝, 则溶解速度降低; 在 14M HNO_3 —0.1M HF —0.3M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 中, 溶解速度为 1.67×10^{-2} 毫克/分·厘米²。在 14 M HNO_3 中, 加入 $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 O_3 、 H_2O_2 或 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 都不能影响溶解速度。应当注意, 这些数据指的是有同样制备过程的 PuO_2 团粒(因而有相同的性质, 如表面积等), 对不同类型的 PuO_2 团粒, 上述数值会改变。虽然如此, 上述公式和数据还是有一定的参考价值。而且, 溶解速度与 HNO_3 和 HF 浓度的关系对所有 PuO_2 ——无论是粒状还是粉末状的一都应是正确的。

(虽然 UO_2 — PuO_2 团粒的溶解与燃料元件后处理的关系比钚的回收更为密切, 但对于溶解 PuO_2 的问题还是有参考价值的。

UO_2 — PuO_2 固溶体的溶解速度可用下述关系式表示:

$$V_{(\text{UO}_2-\text{PuO}_2)} = (V_{\text{PuO}_2})^n (V_{\text{UO}_2})^{1-n}$$

式中, n ——固溶体中 PuO_2 的克分子分数。 V_{PuO_2} 方程前已给出, 而 UO_2 的溶解速度

与硝酸浓度的平方成正比。合并这些方程, 可得到下列用 PuO_2 克分子分数和 HNO_3 浓度表示的溶解速度:

$$V(\text{UO}_2-\text{PuO}_2) = K(\text{HNO}_3)^{2+2n}$$

由于 UO_2 的溶解比 PuO_2 迅速, 所以混合的 UO_2-PuO_2 颗粒比单独的 PuO_2 溶解快, 是毫不奇怪的。同时也发现: 辐照过的 80% $\text{UO}_2-20\%$ PuO_2 团粒 (燃烧高达 100000 兆瓦日/吨) 比同样成份未辐照过的团粒的溶解速度约快 4 倍)。

铸渣的溶解, 通常是在含有 0.05—0.25M 氟离子的 16M HNO_3 中持续回流完成的, 然后将溶液过滤, 未溶解的固体再返回溶解器, 进一步回流溶解。

(2) 氨基磺酸溶解 铀在 HNO_3-HF 中的溶解速度缓慢, 导致发展用氨基磺酸溶解金属铀的方法^[10]。正如表 16.1 的数据所表明的, 铀在氨基磺酸中的溶解比在 HNO_3 或 $\text{HNO}_3-\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 混合酸中的溶解快得多, 但溶解温度必须保持低于 40℃ (外部冷却), 以免氨基磺酸分解而使反应速度下降。在溶解过程中, 特别是有 HNO_3 存在并提高溶解温度时, 会出现可自燃的淤渣, 其组成可能是 PuO_2 和硫酸铀的混合物 (显然也有氢化铀); 当金属溶解很迅速而又不完全时, 形成的淤渣尤其更易自燃。虽然在温度低于 40℃、金属完全溶解时, 生成的淤渣量极少, 但从它潜在的危险性方面考虑, 仍是氨基磺酸溶解法的主要缺点。生成的氨基磺酸铀溶液可直接用于下步处理。如要求铀的 HNO_3 溶液, 则可将溶解液进行氢氧化物沉淀, 再将氢氧化铀沉淀溶于 HNO_3 中。

表 16.1 金属铀在 HNO_3 和 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 中的溶解^[10]

酸 浓 度, M		温 度 ℃	时 间 分	溶解液中铀 的最大浓度 克/升	消耗总的 H^+ 百分数 ‡ %
HNO_3	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$				
5.7	0	25—30	60	0.7	0.2
5.7	0.3	40—102*	14†	68	14
3.0	1.0	25—59	10†	46	14.5
0	1.7	25—40	60†	134	~100

* 溶液开始加热至 40℃, 而后使溶解反应自行持续时达到的最高温度。

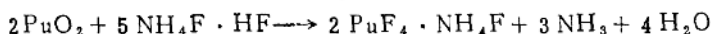
† 到溶解反应停止的时间。

‡ 除假定 5.7 M HNO_3 中生成 $\text{Pu}(\text{IV})$ 外, 其余以溶解铀为 $\text{Pu}(\text{III})$ 计算。

(3) HBr 溶解 高温氧化制得的铀的氧化物, 其溶解速度往往很慢, 以致必须用更特殊的方法处理。Cleveland^[11]描述了一个用浓 HBr 溶解这种难熔氧化物的方法, 即将铀的氧化物在 HBr 酸中回流溶解 6—8 小时, 然后过滤溶液, 固体残渣返回溶解器再溶解。过滤后, 将滤液用 NaOH 碱化, 沉淀出 $\text{Pu}(\text{OH})_3$, 用倾析和过滤取出 $\text{Pu}(\text{OH})_3$ 沉淀并溶于沸腾 HNO_3 中, 残留的溴离子同时被氧化成单质溴而挥发除掉。重复上述操作步骤, 可从在 HNO_3-HF 中不溶的氧化物里回收 99.9% 的铀。全部尾气必须用苛性碱洗涤, 以除掉腐蚀性很强的 HBr 。

(4) 氟化物熔融 Crocker^[12]发展了一个氟化物熔融方法: 将灼烧过的铸

渣或其它高温氧化钷，用氟化氢铵熔融使之溶解。



PuO_2 与 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 以 1 : 8 克分子比例混合。将此混合物加热到 200 °C，并通氟气保温 2 小时，此时钷的复盐 ($\text{PuF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$) 分解成 PuF_4 。然后将熔融过的物料趁热在敞口容器里与热的 (100 °C) 2 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合〔每 100 克 PuO_2 需要 3 升左右的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液〕。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解 PuF_4 的效率大约为 95%，所得到的溶液适于溶剂萃取处理。如熔融阶段生成很纯的 PuF_4 ，则可直接还原成金属（见 15-2.1）而不必溶解和接着沉淀。

(5) 沉淀三氟化钷 倘若钷的铸渣和车屑的氧化物含量较低 (25% 或更小)，则可用一步过程将钷回收——溶解并同时沉淀成三氟化钷^{〔13〕}。将金属放入 3.5 M HCl —12 M HF 混合酸中缓慢地进行溶解；因钷具有自燃性，所以将很小块的金属慢慢加到混合酸中比加到金属上更好些。随着钷被 HCl 溶解，它就被 HF 立刻沉淀成三氟化钷。由于沉淀是在均相条件下生成的，故结晶粒度较大，且易于澄清。经短时间澄清后，溶液易于过滤。通常滤液中钷的浓度很低，不需进一步回收便可丢弃。 PuF_3 沉淀在洗涤和干燥后，可直接还原成金属，或预先转化成四氟化钷而后还原（见 15-2.1）。

此方法有简单、迅速、处理溶液体积小、钷在废液中的损失非常低的优点，而且曾在工厂应用过。它的不足之处是使用腐蚀性溶液、对铝净化差以及在三氟化钷沉淀中完全保留了不溶性杂质。因此，这个方法仅适用于含铝低的相当纯的金属废物。

(c) 氯化渣的回收 由于 HCl 的腐蚀性，一般从回收氯化渣得到的最终溶液必须除掉氯离子。除氯的方法可将渣溶解在浓 HNO_3 中，同时在空气搅拌下蒸浓煮沸赶除氯气^{〔14〕}。但如果要求处理量大，蒸浓煮沸时间需要很长，这种方法便不适用。另一个比较好的方法^{〔15〕}，是用 1.0 M HCl 在 25 °C 时分两次浸取渣（每次 30 分钟），然后用含有 0.1 M HF 的浓 HCl 加热溶解 1 小时，接着用水洗涤未溶解的残渣。将两次室温浸取的滤液合并，用 1.0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理，使钷沉淀成 $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ，沉淀在 25 °C 消化 30 分钟后过滤取出；将加热溶解和洗涤操作的滤液合并，用羟胺将全部钷还原成三价，然后加入 1.0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行沉淀。在 50 °C 消化 30 分钟后，将溶液冷却到 25 °C，过滤取出 $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 沉淀。干燥后，将所得的草酸钷(Ⅲ)沉淀合并并在 400 °C 煅烧 2 小时，这样得到的已除氯的 PuO_2 溶于 HNO_3 中再去纯化。用此法钷的回收率约为 96%，钷在废液中的损失仅为 0.2%。其余的钷留在不溶性的残渣里，这些残渣因已除氯而适于其它方法（如 HNO_3 溶解）处理。

(d) 各种杂类固体废物的回收 尽管各种杂类固体废物的化学性质可能不同，但通常可把它们分成两类：可燃性废物和手套箱废物。可燃性废物如废布、纸、纸板和橡胶等，在仔细焚烧之后，将所得到的含 PuO_2 的灰渣混合物，用 16-1.2(b) 所讨论的溶解氧化物的任一种方法浸取之。如在 10 M HNO_3 —0.2 M HF 中回流 1 小时，则灰渣中的钷的回收率可达 95%。溶解速度与灰渣性质有关，对于一定种类的灰渣和恒定的 HNO_3 浓度来说，灰渣的溶解速度与氟离子浓度成正比，至少氟离子浓度在 0.4 M 以下时是如此^{〔16〕}。这表明使用比正常情况所用的更高的氟离子浓度能显著地减少溶解时间。但与此同时，必须与因较高氟离子浓度而产生的设备腐蚀的增加相权衡。虽然用 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 熔融法获得的回收率仅约 84%，但这种方法被证明能有效地处理 PuO_2 含量

高的灰渣^[17]。若有必要,可同时采用 HNO_3-HF 溶解和 $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ 熔融两个方法。手套箱废物的化学成份一般是清楚的,因而它们可用相应的废物回收方法处理。若废物中含有有机物质,则可焚烧并与其它氧化物废物合并。

16—1.3 溶剂萃取

含铀的 HNO_3 废液在用作制取金属的原液之前,必须进行纯化。纯化方法一般采用磷酸三丁酯(TBP)溶剂萃取法,它与在14—1.1讨论过的Purex流程相似,但由于没有裂变产物和只有很低浓度的铀而大大简化。虽然溶液中铀的 α 高放射性要求全部操作必须在于手套箱内进行,但因无很强的 γ 放射性,所以远距离操作没有必要。

虽然烃化物(如煤油)是合适的稀释剂,但为了减少着火的危险性,也可用 CCl_4 做稀释剂。由于 CCl_4 比水相密度大,萃取操作时 CCl_4 在溶液下层,因此使用它的萃取设备,要求设计得与使用烃化物稀释剂的萃取设备不同。萃取剂浓度的选择,取决于特定的工艺条件和临界上的考虑。

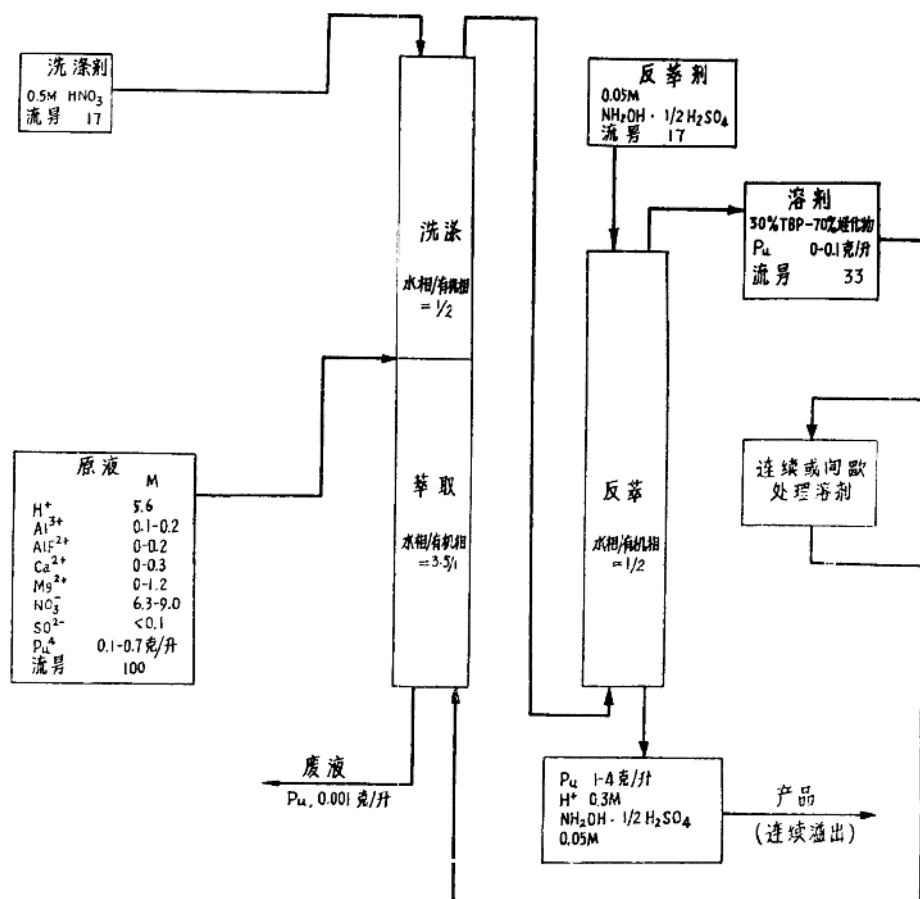
硝酸萃取原液已经含有相当浓的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 盐析剂,但一般还需要加入更多的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及 HNO_3 。溶液也必须调价。这种原液经常含有高达20%的 $\text{Pu}(\text{IV})$,故必须还原到较易萃取的四价状态(有关萃取系数见13—5.1(e))。在无大量铁时,可用 H_2O_2 还原;如有铁存在时,则先用氨基磺酸亚铁还原,而后用 NaNO_2 氧化,以使全部铀变为四价。

可采用两个萃取回收的基本流程:一个是简单的、一个循环的萃取—洗涤—反萃,而另一个流程的特点是回流产品液流。

(a) **简单的溶剂萃取流程** 使用TBP—烃化物萃取剂的一个循环的溶剂萃取典型流程示于图16.3。 $\text{Pu}(\text{IV})$ 被萃取到30%TBP—烃化物溶液里,经洗涤后用羟胺水溶液(将铀还原到不可萃取的三价)反萃^[1]。每升含有近1毫克铀的水相残液丢弃(见16—2),而有机相循环使用。一般使用每升含有0.5—1.0克铀的原液,最终反萃液中每升只含有1—4克的铀。因此,必须用蒸发或离子交换法进一步浓缩(见14—2)。回流萃取流程能得到较浓的产品液,可以克服这个缺陷。

(b) **回流溶剂萃取流程(Recuplex流程)** 回流溶剂萃取流程示于图16.4。萃取剂为15%TBP— CCl_4 ,原液不需调价处理^[18]。铀被萃取到有机相并用产品液(反萃液)洗涤,而后铀被反萃到稀 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中。每升约含2毫克铀的水相残液,在丢弃前可用阴离子交换处理进一步回收铀^[19],或者不必回收铀将水相残液直接丢弃。有机相循环使用,只周期性地用 Na_2CO_3 水溶液处理(若溶剂中有碘,则用 NaOH 处理^[1])。此流程使用每升含0.01—10克铀的原液,得到铀浓度高达110克/升的高纯产品液^[18]。此外,回流流程尚有适应性大的优点:无论原液中铀的浓度变化多大,产品液中铀的浓度可保持恒定不变。

此流程也有一些缺点,其中多数是由于使用较浓的铀溶液而造成的,如操作要求较高,临界控制问题较大。由于萃取柱中的铀溶液比原液浓得多,所以必须有更高的萃取效率或用较长的萃取柱。在铀浓度较高时,铀的歧化也比较严重,结果生成了不可萃取

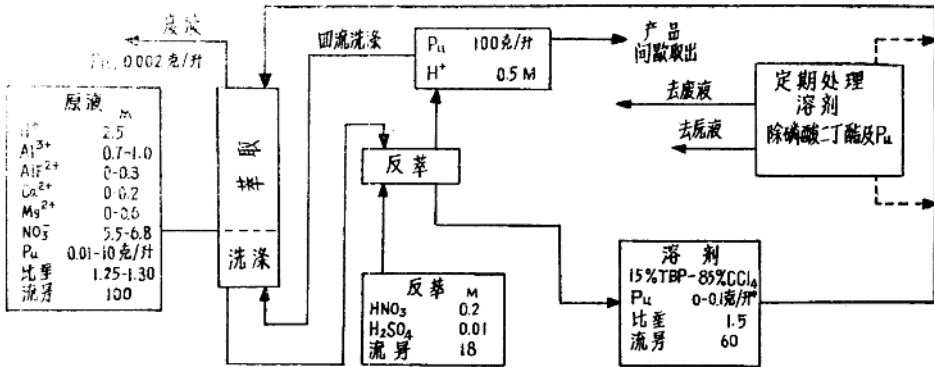
图16.3 回收铀的简单萃取流程^[1]

的 Pu(III); 同时溶剂的降解增加, 使有机相残液中铀的浓度较高。这些铀在溶剂用碱液洗涤之前, 必须用含络合剂(H₂C₂O₄)或还原剂(氨基磺酸亚铁)的水溶液与有机相接触来除掉。尽管回流流程有这些缺点, 它仍然有重要的应用价值。

(c) **除铀** 在沉淀过氧化铀或草酸铀时, 由于残留的铀一般集中在澄清液里, 铀被送回回收系统, 并反复循环^[1], 所以在回收溶液中的铀会逐渐增多, 最后超过最大允许水平。此时, 必须使水相澄清液返回能有效地除掉铀的 Purex 或 Redox 分离工厂。但如在回收系统中有阴离子交换过程, 则亦可用于除铀。通过将铀还原到三价而将铀萃取到有机相的方法, 也可从水相澄清液中除掉铀。

16—1.4 阴离子交换

Russell^[20] 已描述了用于从还原残渣里回收铀的阴离子交换过程。每升含有 1 克



* 定期处理溶剂前,“不可反萃”铀的适宜积累范围

图16.4 用于纯化铀的典型逆流萃取流程^[18]

左右的铀、5.5—5.6M氢离子、8.5—9.5M硝酸根离子和Al/F = 2—3 的浸取液, 加热到45℃, 并流过一个装有能吸附铀的 Dowex 21 K (50—100目) 阴离子交换树脂柱, 然后用含有0.002M氨基磺酸的8 M HNO₃洗涤, 再在45℃用0.3M HNO₃淋洗得到45克铀/升的溶液。整个过程历时约7小时, 金属杂质含量降至小于400ppm, 废液中铀的损失约0.4%。

Dukes 和 Prout^[6] 描述了一个利用搅动树脂床的阴离子交换过程, 它特别适用于从固体含量高的溶液中回收铀。

16—2 铀废液的处理

低水平的铀废液——如从溶剂萃取来的水相残液(见16-1.3)、尾气洗涤液(来自氟化操作), 以及有时感应圈和冷凝器套管的冷却水——它们含有足以构成对健康危害的铀。因此, 这些废液必须进行处理, 以防止铀进入饮用或灌溉用的水源。

铀废液的处理方法, 随当地的地质和气象条件不同而变化很大。在汉福特工厂, 低水平铀废液的处理因具有象远离居民区、年降雨量小、地下水位低和对铀有很好离子交换性能的土壤这些有利条件而得到简化。这些有利因素允许将低水平的铀废液直接放入地下。用泵将回收过的废液和尾气洗涤液送至分开的、有坡度的泥底、瓦壁、混凝土顶盖的长方形大坑(“水框”)里, 使废液渗入地下。感应圈和冷却夹套的冷却水首先用泵送至一个大槽里并取样, 它的处理方法取决于铀的含量; 很低水平的溶液只需要排到明沟里, 而含铀稍高的溶液则送至水框。

在地理条件较不利的另一些工厂, 必须采用更严格的处理方案。例如, 在地下混凝土槽或钢槽里贮存中和过的废液。这个方法是很昂贵的, 因此只要有可能, 就应避免。

界于这两种极端情况之间的工厂, 铀废液的处理方法是用载带沉淀法以进一步从低水平废液中除去铀。矾或铁(铁更好些)的絮凝沉淀可有效地除去铀^[11, 22]。首先向废

液加入铁盐, 然后加入NaOH、 NH_4OH 或者石灰(石灰更好), 直至pH接近10时, 便形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝物。废液中含有络合剂时, 必须使pH值更高些; 如有柠檬酸干扰, 沉淀时将pH值提高到12便可消除。在洛凯平原工厂(Rocky Flats Plant)就是使用这类方法处理铀的废液的, 该地条件(即位于耕作区和居民中心区附近)不允许将废液直接排放, 但也不是限制非得在地下槽里贮存不可。往每升含有1毫克铀的废液中加入NaOH, 以沉淀金属的氢氧化物, 用转鼓式过滤机过滤除掉沉淀⁽²³⁾。然后在滤液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和NaOH, 使生成一个能载带大部份铀的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝沉淀。经一段澄清时间之后, 将含铀约为 10^{-6} 克/升的上层清液倾析出来, 并送到第二段絮凝器, 而淤渣在转鼓式过滤机滤除水后, 装进防漏桶里送去处理。第二段絮凝时加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和石灰, 如加入絮凝剂(如“Separan”)则可改善絮凝状况。沉淀澄清之后, 淤渣在转鼓式过滤机沥除水后, 装入防漏桶里埋藏。将上层清液倾析出, 并流经砂滤器, 然后取样; 如含铀量小于 1.5×10^{-8} 克/升, 则直接放入下水道, 此下水道有4个串联的蓄池作为附加的安全措施。这些废液从工厂区排放之前, 用工厂的生活下水稀释之。含铀量高于 1.5×10^{-8} 克/升的废液, 返回去补充絮凝沉淀处理。如这些废液中还含有非放射性毒物, 则应保存在衬混凝土的池子里。含铀量超过饮水容许标准的洗衣废液, 也用这类方法处理。低于容许标准10%的洗衣水可直接排入下水道。

参 考 资 料

1. S. M. Stoller et al. (Eds.), Reactor Handbook, 2nd ed., Vol. I, pp. 455-462, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.
2. E. W. Mainland et al., Ind. Eng. Chem., 53: 685 (1961).
3. D. A. Orth, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 2: 121 (1963).
4. W. D. Wilkinson (Ed.), Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys, pp. 25-42, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
5. E. J. Wheelwright, HW-75309, 1962.
6. E. K. Dukes et al., DP-580, 1961.
7. H. T. Blaine, HW-68630, 1961.
8. R. C. Smith, HW-66431, 1960.
9. A. L. Uriarte et al., ORNL-3695, 1965.
10. W. J. Jenkins, J. Inorg. Nucl. Chem., 25: 463 (1963).
11. J. M. Cleveland, J. Inorg. Nucl. Chem., 26: 1470 (1964).
12. H. W. Crocker, HW-68655, 1961.
13. J. M. Cleveland, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 4: 230 (1965).
14. R. C. Smith, HW-61577, 1959.

15. M. H. Curtis, Hanford Atomic Products Operation, General Electric Co., Unpublished Data, 1963.
16. F. E. Butler et al., RFP-396, 1964.
17. M. J. Rasmussen et al., HW-72285, 1962.
18. B. F. Judson, TID-7534 (Bk.1), pp.296-302. The identical paper also appears in F. R. Bruce et al. (Eds.), Process Chemistry, Progress in Nuclear Energy, Series II, Vol. 2, pp.302-306, Pergamon Press, New York, 1958.
19. A. E. Reisenauer et al., HW-59983, 1959.
20. E. R. Russell, DP-447, 1960.
21. C. W. Christenson et al., Ind. Eng. Chem., 43: 1509 (1951).
22. E. Glueckauf, Atomic Energy Waste, Its Nature, Use, and Disposal, p.208, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.
23. G. E. White, Rocky Flats Plant, Dow Chemical Co., Personal Communication, 1963.