

环手册

212科技图书馆《环手册》翻译组

1972

第15章 钚的转化过程

前章描述了从辐照过的堆燃料中分离钚和裂变产物的过程。钚的产品一般为硝酸钚溶液，因此需要进一步加工，使之转化成金属。本章将介绍这些转化流程（因为钚的氧化物是大多数制备金属钚流程的一个中间产物，并可与碳反应而生成碳化钚，故关于制备钚的氧化物和碳化物问题本章不予讨论）。作为这些流程基础的化学问题参看第11、12和13章。

钚的转化过程一般由两个工序组成：

- ① 将硝酸钚转化成钚的卤化物；
- ② 还原钚的卤化物为金属钚。

为制备钚的卤化物，使用过好几种流程；但对于工业规模的生产来说，钚的卤化物转化成金属，却仅仅只采用活性金属热还原的方法。但是，正如本章将介绍的，电解还原制取金属钚的方法现正在发展之中，并已在相当大的规模上用来制取高纯的金属钚。此外，直接还原 PuO_2 为金属钚的方法也已受到一定的重视，并在本章加以讨论。

15—1 硝酸钚溶液转化成钚的卤化物

由于 PuF_4 不吸湿和具有良好的热力学性质（见15—2节），因此一般都使用 PuF_4 来还原成金属钚。从硝酸钚溶液制备 PuF_4 可用以下几种方法：

- ① 沉淀过氧化钚，继而氟化*；
- ② 沉淀 PuF_3 ，然后将其氧化到 PuF_4 ；
- ③ 沉淀草酸钚(Ⅳ)，然后氟化；
- ④ 沉淀和氟化草酸钚(Ⅲ)；
- ⑤ 沉淀 CaPuF_6 ，它与四氟化钚一样，可直接还原成金属钚；
- ⑥ 直接煅烧硝酸钚为 PuO_2 ，继而氟化。

关于这些方法，大多数已为Harmon和Reas⁽¹⁾所阐述，只有前三种方法比较常用，第四种方法过去曾经用于工厂规模，但现已被放弃，而 CaPuF_6 方法从未得到过重要的应用。直接煅烧硝酸钚的方法迄今还在发展中，看来有希望应用。制取 PuCl_3 （而不是 PuF_4 ）的方法也在发展中，它包括煅烧草酸钚(Ⅳ)，继而用光气氯化成三氯化钚。

因为这些流程的操作条件，经常可以变动而没有很大限制，所以本章所叙述的操作

* 本章内所用的“氟化”术语，代表氟单独加到一个化合物里的任何反应，而不管用的是何种氟化剂。这种用法在化学上虽然是正确的，但当氟化剂为 HF 时，与广泛使用的“氢氟化”术语不相一致。

条件, 应看成是一般常用的操作条件, 而不是最佳的或者是极限的条件。

15—1.1 过氧化钚沉淀流程

正如12-4.1节所讨论过的, 过氧化钚是一个非化学计量的化合物, 其组成和晶体类型取决于沉淀条件。如欲沉淀出六方形晶体沉淀, 沉淀酸度必须至少为 2 M。比较早期的沉淀流程, 即使使用高于 2 M 的酸度, 还需加入硫酸根离子来凝聚沉淀过程中出现的胶体, 以改善过氧化钚沉淀的性质。Mainland 等人⁽²⁾介绍了他们改进的流程, 即沉淀酸度较高 (4.7M) 而不必加入硫酸根离子。这样得到的过氧化钚沉淀, 比在低酸、有硫酸根时得到的沉淀密实得多, 且易过滤; 硫酸根含量低的沉淀还有利于缩短氟化周期和生成比较密实的四氟化钚。

(a) **沉淀** 过氧化钚沉淀流程如图 15.1 所示。虽然这个流程图描述的是使用 Pu(III) 原液, 但对 Pu(IV) 原液同样也可适用; 如原液含有 Pu(V), 则必须在加热 (50℃) 时用 H_2O_2 进行预处理, 使 Pu(V) 还原为 Pu(IV)。沉淀时, 将原液冷却到 15℃ (以防止过氧化氢分解), 在搅拌下, 缓慢地加入 50% H_2O_2 , 直至溶液中 H_2O_2 的浓度为 2 M 为止, 然后再迅速地补加沉淀剂, 直到溶液中 H_2O_2 总浓度为 6 M。需要指出的是: 以慢速所加之 H_2O_2 体积是很关键的, 如溶液中过氧化氢浓度在 2 M 之前就迅速加入, 则产生的沉淀密度较低, 且需较长的过滤时间。沉淀时的搅拌速度也很重要, 搅拌速度太快, 会使生成的沉淀颗粒太细, 难以过滤和干燥。一般来说, 用叶轮和平板桨叶式搅拌器, 其叶片顶端速度不应高于 5 呎/秒, 螺旋桨式不应高于 8 呎/秒。沉淀效率约 99.7%。

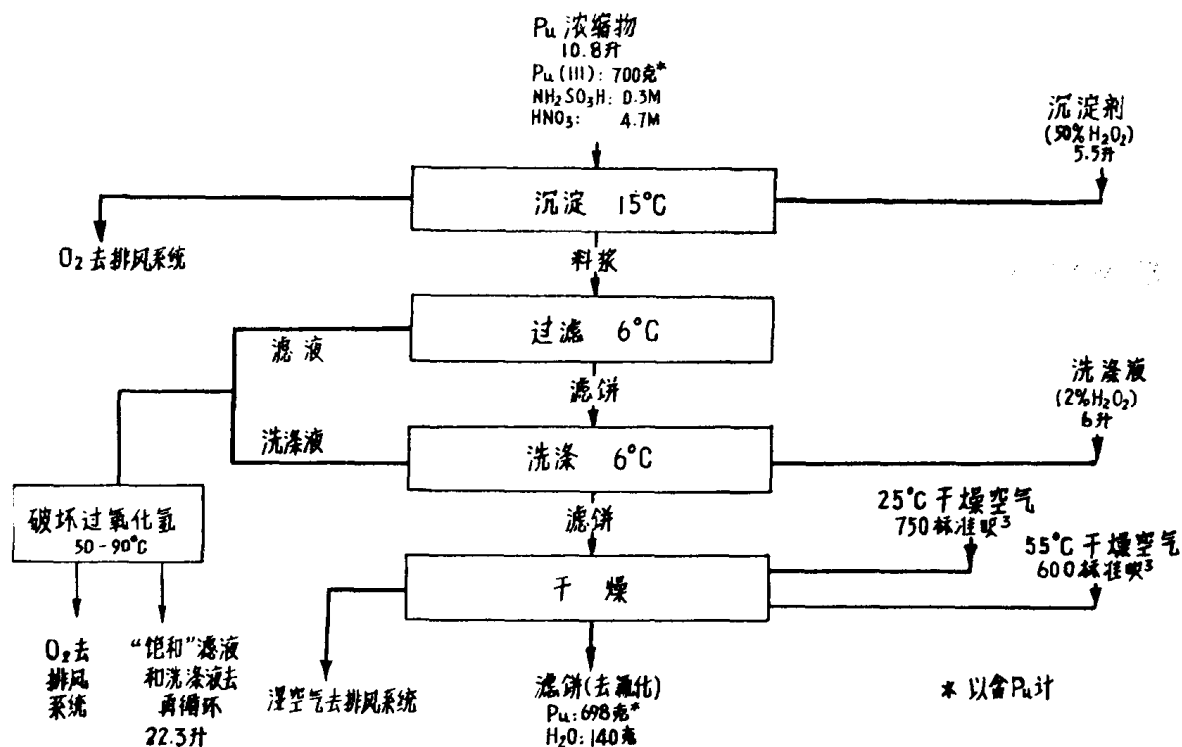


图15.1 过氧化钚沉淀流程(*)

加完 H_2O_2 后, 将温度降到 6°C , 让沉淀陈化30分钟, 然后用不锈钢丝网过滤器过滤。为加快过滤速度, 可采用真空过滤。真空度为15吋汞柱时, 可达到每批过滤时间约为15分钟这样一个满意的速度。若过滤时间较长, 则沉淀变热, 较多的过氧化氢分解。过滤后, 用冷的 2% H_2O_2 分四次洗涤沉淀。若用较浓的 H_2O_2 洗涤, 则发现沉淀物的稳定性会显著下降; 若用更稀的 H_2O_2 洗涤, 则滤饼水解, 使干燥更困难。为了加快干燥速度, 不宜用乙醇洗涤, 这是因为除掉它太困难, 而且降低了滤饼的稳定性。

过氧化钪沉淀的干燥通过两段完成, 即先用干燥的室温空气, 以 5 呎³/分 (标准状况) 的流量通过沉淀约2.5小时, 而后用干燥的热空气 (55°C) 以大致相同的流量干燥 2 小时。干燥后的滤饼含湿量为每克钪含 0.2 克水, 可满足氟化的要求。如果不先用室温空气而仅用热空气干燥, 则生成的滤饼是一堆硬块, 难以氟化。

对过氧化钪沉淀含湿量的要求是很严格的, 必须控制在每克钪含水为 0.20—0.35 克的范围内。如滤饼太干, 常常使氟化反应激烈; 而滤饼太湿, 在氟化时往往分解出泡沫状物。由于含湿量对 PuF_4 的活性有直接影响, 所以生产线的气氛湿度也是有所限制的, 当操作时的空气露点超过 -20°C , 则氟化产率较低。

(b) **干法化学** 比较早期的过氧化钪沉淀流程, 使用含有 0.075—0.15M 硫酸根的原液, 得到的过氧化钪沉淀与含有少量氧的 HF 在 150°C 反应 1.5 小时, 而后在 600°C 反应 3 小时, 以制取四氟化钪。氟化时间总计为 8—12 小时。然而, 用上述不加硫酸根的方法所制备的过氧化钪沉淀, 其活性较大, 所需氟化时间短得多⁽²⁾。 150°C 的反应可以取消, 600°C 的反应时间也可显著缩短。但欲使氟化周期的缩短为之有效, 过氧化钪必须在 $(\text{SO}_4^{2-}) < 0.02\text{M}$ 的原液中进行沉淀。假如原液中含有氨基磺酸根离子, 那么约一天时间, 就将分解出足以超过上述限量的 SO_4^{2-} 。因此, 含有氨基磺酸根的原液, 贮存时间超过一天时, 所制备的过氧化钪就需要较长的氟化周期。

不含硫酸根的、干燥的过氧化钪沉淀, 可在含有少量氧的 HF 气流里, 直接加热到 600°C 进行氟化, 氟化后立即冷却。总的氟化周期仅需 3.5 小时; 得到的 PuF_4 松密度高, 容易还原成金属。

(c) **流程评述** 过氧化钪沉淀流程有两个主要优点:

- 唯一引入的外加物料 (H_2O_2) 易用加热的方法破坏掉, 从而简化了回收问题;
- 如表 15.1 所见, 此流程对阳离子杂质能达到极好的净化效果。由于只有很少几个金属离子才能生成不溶性的过氧化物沉淀, 因此, 所讨论的其它转化流程达不到这种分离效果。

流程也有两个显著缺点:

- 要求制备和处理固态的和可溶性的过氧化物, 过氧化物在一定的条件下能爆炸式地分解, 特别是当某些杂质 (如铁) 存在能催化过氧化氢分解时。无论是在过氧化钪沉淀阶段, 还是在过氧化钪的转化阶段, 都会因过氧化物的剧烈分解而造成严重事故。但若较细心地控制沉淀条件, 尤其是严格控制沉淀温度和溶液纯度, 则在很大程度上可减少这种危害;

- 与某些其它转化流程 (如三氟化钪沉淀流程) 相比, 滤液中钪的损失高 (一般为 0.1—0.5%, 与铁的含量和酸度有关⁽³⁾), 因而需要回收处理的废液量较多。

一般说来, 此流程的优点足以补偿其缺点, 因而被广泛采用, 特别是希望得到高纯钪的产品时, 更是如此。此流程近年来已改进为连续操作。

表15.1 过氧化钪沉淀流程所得到的典型净化情况^(*)

元 素	元 素 含 量, 微克/克钪	
	硝 酸 钪 原 液	过 氧 化 钪 沉 淀
Na	>100	15
Cu	90	3
Ag	4	<0.5
Be	75	3
Mg	1000	<5*
	30	<5
Ca	75	25
Zn	10	<10
B	75	3
Al	>500	<5
In	110	<5
Si	1200	10
Ti	425	<200
Zr	3400	1000
Sn	15	2
Pb	7	<1
	100	2*
Cr	14000	<20
	500	<10
Mo	2800	<20
Mn	15	<1
Fe	620	<10
	20800	370
Co	30700	1000
Ni	65000	<20
	1380	<20
Ru	16200	1000
La	50	<10
Ce	10000	170
Tb	34000	32000

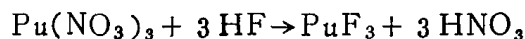
* 连续两次过氧化钪沉淀。

15-1.2 三氟化钚沉淀流程

钚的大多数转化流程都要求将钚沉淀成一个含氧的化合物,此含氧化合物经干燥之后,转化成卤化物(通常为四氟化钚)以还原成金属。若从硝酸钚溶液直接沉淀出卤化物,从而去掉氟化段,则将使流程得到显著的简化。因为水合的 PuF_4 沉淀象油灰一样粘稠,过滤和脱水成无水化合物都很困难,所以直接沉淀四氟化钚是一个难以实现的工艺路线(见12-4.2节)。然而,有两个钚的卤化物—— CaPuF_6 和 PuF_3 ——却可用沉淀法直接制备、脱水和还原成金属,尽管只有三氟化钚沉淀流程在工厂规模使用。 CaPuF_6 沉淀流程将在15-1.5节讨论。

(a) **沉淀** PuF_3 的化学在12-4.1节已讨论过,它可沉淀成一个晶形化合物。只要很仔细地控制沉淀条件, PuF_3 沉淀就容易过滤和脱水,得到适于工厂规模加工的 PuF_3 产品〔4、5〕。

沉淀三氟化钚的方程式可写成:



由于需要三价钚的溶液,因此流程最适合用于处理阳离子交换的淋洗液(见14-2.1节),但假如将钚预先还原到三价,也可用于处理其它的含钚溶液。

因为四氟化钚溶解度大于600毫克钚/升,而三氟化钚溶解度才约10毫克钚/升,因此降低 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的含量以减少滤液中钚的损失是很重要的〔4〕。此外, $\text{Pu}(\text{IV})$ 含量高还将延长过滤时间。即使在含有氨基磺酸的 HNO_3 溶液中, $\text{Pu}(\text{III})$ 也以每天约6%的速度氧化到 $\text{Pu}(\text{IV})$ (直至 $\text{Pu}(\text{IV})$ 约42%为止)〔6〕,因而在沉淀前,必须还原陈置后的溶液。为此在沉淀前约30分钟,每升钚溶液加入0.05克分子抗坏血酸,使钚还原到三价,并保持在这种价态〔4〕。

沉淀条件宜用 HNO_3/HF 之比表示〔5〕。中等溶解度的操作条件或 HNO_3/HF 比例高,利于晶体生长;而为减少滤液损失又必须使 HNO_3/HF 比例低。这种矛盾可以通过两段沉淀加以解决。沉淀时,将含有50-70克/升 $\text{Pu}(\text{III})$ 和4-5 M HNO_3 的原液与 HF 同时以仔细控制的速度加到第一段沉淀容器里。虽然通常使用的 HF 浓度是2.7或4 M,但若控制加入速度, HF 的浓度并非紧要。沉淀器里的搅拌速度很重要,搅拌速度必须足够快以减少局部过浓现象;但又不能太快,使沉淀的颗粒太细。最佳的搅拌速度与沉淀容器的结构有关,搅拌浆叶片的顶端速度一般在2-5呎/秒的范围。

通过控制加入到第一段沉淀器里的溶液量,使 HNO_3/HF 之比为6或更高些。 HNO_3/HF 比例低时,产生较细的沉淀,致使过滤较困难。 HNO_3/HF 比例的上限取决于搅拌速度,如果 HNO_3/HF 比例太高,则生成的晶体太大,使沉淀的悬浮和转运很困难。

原液和 HF 的加入速度必须加以控制,使得在第一段沉淀器里,料浆有充分的停留时间以便晶体适当长大。对于含钚量为50-60克/升的原液,第一段停留时间必须至少5分钟。然后将料浆溢流入第二段沉淀器,在该沉淀器中,加入过量 HF ,使 HNO_3/HF 比降至3或更小,以利沉淀完全。

无论在第一段还是在第二段沉淀器里,重要的是不使沉淀的沉积厚度超过1厘米,

因沉淀层太厚会妨碍支持还原剂的渗透,而使 PuF_3 沉淀被 HNO_3 氧化到 PuF_4 。

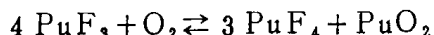
从第二段沉淀器取出料浆并过滤,而后立刻用稀 HF 彻底洗涤,除去能使三氟化铈缓慢氧化的全部 HNO_3 。湿滤饼在 $70-100^\circ\text{C}$ 的空气流(每 100 克铈为 $0.5\text{ 呎}^3/\text{分}$ (标准状况))中干燥 3 小时,滤饼含湿量便降到 2% 左右。

(b) **干法化学** 进一步处理干燥过的 PuF_3 滤饼,有下列三个方法:

①在氩气或氢气中,于 600°C 焙烧 1.5 小时,制取无水三氟化铈(实际上,如气流由下而上通过滤饼,焙烧时间可能更短些)。然后,脱水的滤饼可用钙直接还原成金属,但只有使用碘扩爆剂才能获得较高的产率(大于 99%),这是此法的缺点(见 15-2 节);

②在 $400-600^\circ\text{C}$, 用含有少量氧的 HF 处理 1—2 小时,可很容易地将三氟化铈氟化成四氟化铈。正如 15-2.1 节所说明的,四氟化铈有较高的还原热,不用碘扩爆剂就可直接还原成金属。这个方法具有因需高温氟化而带来腐蚀问题的缺陷。但由于三氟化铈的氟化是干法操作,而过氧化铈氟化时挥发出水份,所以对设备的腐蚀没有过氧化铈氟化那么严重;

③将干燥的 PuF_3 在氧中焙烧,可按下列反应得到 PuF_4 和 PuO_2 的混合物:



空气干燥过的滤饼首先在惰性气氛中,于 $150-200^\circ\text{C}$ 焙烧 1.5—3 小时,然后在氧气中于 400°C 焙烧 2—3 小时。所得到的 PuF_4 和 PuO_2 的混合物(PuO_2 的份额比上述方程式标出的要大)可不用碘扩爆剂而还原成金属,但在此时还原产率多少有些降低(95—97%)。

上述三种干法化学处理方法的选择,主要取决于各个工厂的设计和操作上的考虑。第一个方法因引入碘,所以在回收操作中会产生腐蚀问题。第二个方法,虽然可以采用合适的耐腐蚀的设备,但用 HF 也会增加腐蚀问题。第三个方法——用氧焙烧方法,其优点是无腐蚀性物料,缺点是还原产率低。因为反正必须从渣中回收铈,所以还原产率较低不一定妨碍采用此方法。

(c) **流程评述** 三氟化铈沉淀流程对多数杂质(包括铁)可达到很好的净化。但是,并非所有的能形成氟离子络合物的阳离子均留在滤液中,尤其是铝、锆、铀将同铈共沉淀而始终沾污产品。因此,此流程只限于杂质比较少的原液,但与过氧化铈沉淀流程不同,它可适于铁含量较高的溶液。

三氟化铈沉淀流程有以下优点:

①在正常操作情况下,滤液中铈的含量低(0.05—0.1%),滤液不必回收便可丢弃;

②此流程所涉及的固体和溶液都比较稳定,不象过氧化铈沉淀流程有自发分解的问题;

③如果希望的话,三氟化铈可不必氟化就可直接还原成金属。

此流程的缺点是:

①需使用腐蚀性液体—— HF 酸。全部设备都必须用特殊的耐腐蚀(一般是昂贵的)材料制造;

②即使滤液中的铈不必回收,但一些其它溶液仍需回收处理,如沉淀设备因三氟化铈

的沉积而结块, 必须用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$ 溶液经常洗涤加以除掉。这种洗涤液的用量相当大, 必须全部处理以回收铀; 而且在下次沉淀操作前, 为避免铝对铀产品的沾污, 必须从设备中涂去所有的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$ 洗涤液;

③三氟化铀沉淀流程达不到过氧化铀沉淀和草酸盐沉淀流程对阳离子杂质那样的净化程度。

此流程要求用 $\text{Pu}(\text{III})$ 原液, 这种要求是利还是弊, 取决于后处理过程浓集反萃液的方法。如用阳离子交换法浓集, 则淋洗液已是三价铀的溶液, 故很适合于三氟化铀沉淀流程。相反, 用阴离子交换或蒸发法浓集, 溶液中主要含有四价铀, 必须还原成三价, 此时就不太适宜采用三氟化铀沉淀流程。

15—1.3 草酸铀(IV)沉淀流程

草酸铀(IV)沉淀流程已由 Harmon 等人阐述^[1,7]。 $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 化合物可从酸度范围相当宽、含铀 1—300 克/升的 HNO_3 溶液中满意地沉淀出来。

(a) 沉淀 草酸铀(IV)沉淀流程如图 15.2 所示。原液必须含有足量的 HNO_3 , 使最终料浆酸度为 1.5—4.5M。酸度较低会使杂质共沉淀, 且生成的沉淀颗粒太细而不利于快速澄清和过滤。酸度过高时, 又会生成摇溶的胶粘沉淀, 并因沉淀的溶解度增大而使滤液中铀的损失增加。

沉淀前, 将原液加热至 50°C , 并用 H_2O_2 处理, 将所有铀调到四价, H_2O_2 的加入速度仅受因 H_2O_2 分解而形成泡沫多少的限制。在室温调价, 反应速度很慢, 尤其是稀铀溶液更慢, 但此反应在 50°C 就快了。

沉淀时, 在 10—60 分钟时间内加完 1M 草酸溶液, 使最终料浆的游离草酸浓度为 0.05—0.15M。沉淀的温度是很关键的, 必须控制在 $50-60^\circ\text{C}$; 温度太低或沉淀剂加得太快, 都会生成颗粒太细的沉淀而不利于快速过滤; 沉淀温度高过 60°C , 常常生成摇溶沉淀。鉴于在此温度范围内调价反应进行得十分快, 所以 H_2O_2 和草酸溶液可以一起加入, 如流程图所示那样。

加完沉淀剂之后, 沉淀物在 $50-60^\circ\text{C}$ 蒸煮 1 小时, 然后过滤, 并用稀 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 洗涤。得到的滤饼含有原液中 99% 的铀, 滤液和洗涤液中含有其余的 1% 的铀送去回收(见第 16 章)。

(b) 干法化学 草酸铀(IV)(或草酸铀(III), 其制备方法于 15-1.4 节叙述)转化成四氟化铀的流程示于图 15.3。湿滤饼首先在 $100-120^\circ\text{C}$ 空气中干燥, 然后可循不同的工艺路线将草酸铀转化成四氟化铀。工艺路线的选择, 取决于通过滤饼的气流是空气还是氢气*。如在干燥之后, 立即通入 HF, 并将温度升至 $400-600^\circ\text{C}$, 则水合草酸铀可直接转变成无水四氟化铀。另一方面, 草酸铀沉淀也可在 120°C 的空气中脱水, 或者在 300°C 左右的空气中煅烧成二氧化铀, 然后通入 HF 氟化。假如采用后一种工艺路线, 重要的是氢氟化温度应等于或高于煅烧温度, 而煅烧温度又必须保持低于 480°C ,

* 应为氟化氢——译者注

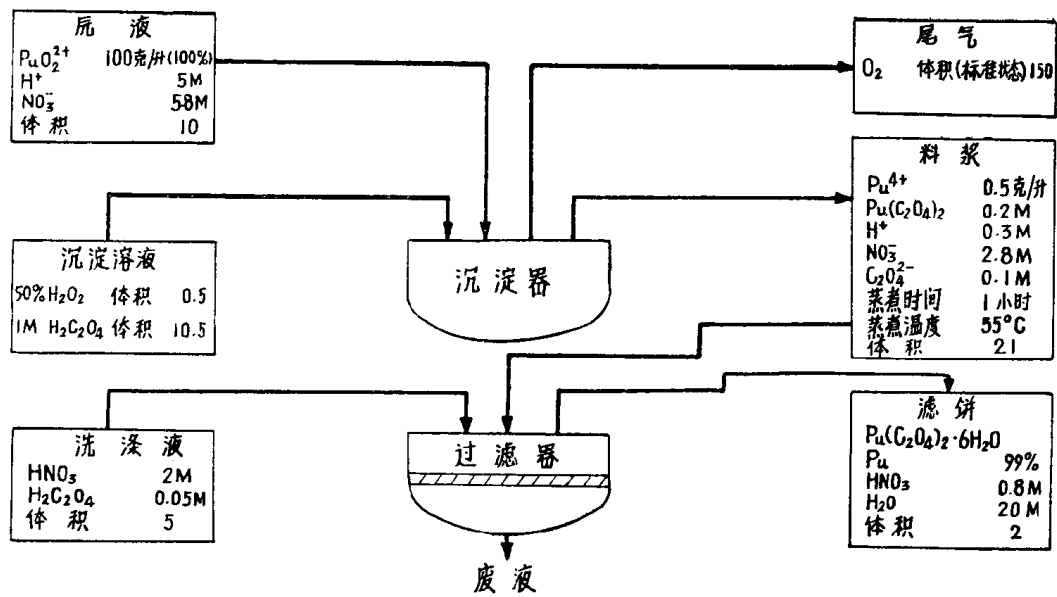


图15.2 典型的草酸铈(Ⅳ)沉淀流程⁽¹⁾

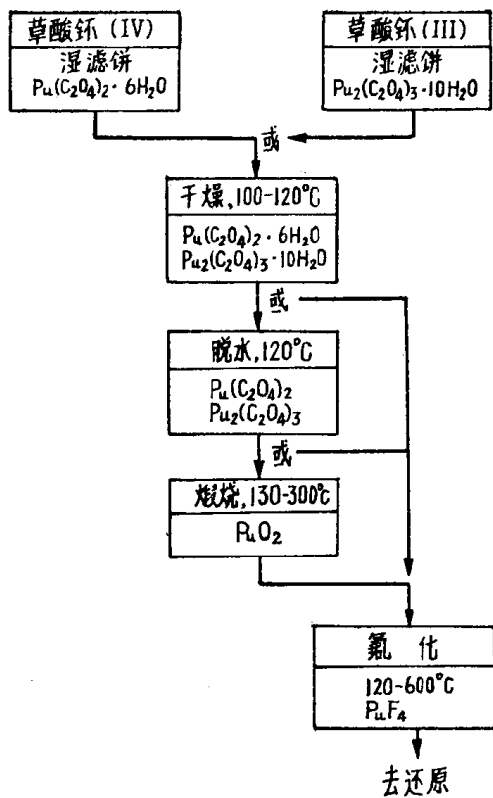


表15.2 草酸铈(Ⅳ)沉淀所得到的
净化系数⁽¹⁾

元 素	净 化 系 数
Zr — Nb	3 — 6
Ru	12
Am	1
Th	1
Al	100
Cr	100
Ni	100
U	60

图15.3 草酸铈(Ⅳ)或草酸铈(Ⅲ)
的氟化流程⁽¹⁾

以免生成烧结的二氧化钚。

(c) **流程評述** 草酸钚(IV)沉淀流程所得到的净化系数列于表 15.2。

草酸钚(IV)沉淀流程和其它流程比较有下列优点：

- ①它所涉及的固体和溶液比过氧化钚沉淀流程的稳定，因此生产比较安全；
- ②特别是比较适合于处理含有高浓、能催化过氧化氢分解的元素（如铁）的溶液。

此流程也有缺点：

- ①达不到过氧化钚沉淀流程那样高的净化水平；
- ②煅烧（或氟化）不完全时，最终产品的碳含量较高。

如同过氧化钚沉淀流程一样，草酸钚(IV)沉淀法已被广泛采用，并且已改为连续操作⁽⁸⁾。在连续流程中，含有0.1—1 M钚的原液（预先用 H_2O_2 将钚调至四价）与1 M草酸溶液在室温时同时加到搅拌着的草酸钚(IV)料浆里。在转鼓式过滤机上过滤之后， $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 湿滤饼于300—400℃在螺旋煅烧器内煅烧成 PuO_2 ；煅烧必须在空气下进行，以利除碳，并保证完全转变成 PuO_2 。含有小于原始钚量3%的滤液，在破坏过剩草酸（先用 $KMnO_4$ 然后用 H_2O_2 处理，或加热浓缩）之后去回收钚。

15—1.4 草酸钚(III)沉淀流程

(a) **沉澱** 草酸钚(III)沉淀能在含有1克/升这样小量的钚和不大于4 M HNO_3 的溶液中进行⁽¹⁾。首先用HI或用羟胺（不常用）将钚转变成三价。沉淀条件不是很严格的，草酸沉淀剂或以固体或以溶液形式，以随意快的速度加入；经30分钟陈化之后，过滤沉淀，并用水洗涤和干燥。滤液中钚的损失低。

(b) **干法化学** 此沉淀的干法化学处理与15—1.3(b)节已讨论过的草酸钚(IV)一样。

(c) **流程評述** 草酸钚(III)沉淀流程与其它流程相比，其优点是沉淀条件很易控制，生成的沉淀能迅速地澄清和过滤，对杂质净化一般是好的，滤液中钚的损失低。但是，这个流程几年前已被放弃，其原因在于此流程需要三价钚的原液。通常使用的HI还原剂带来严重的腐蚀问题，而能满意地代替HI的还原剂又没有找到。不过，目前已有了在 HNO_3 溶液中有效地制备和稳定三价钚的改进方法（如用抗坏血酸和氨基磺酸）；事实上，阳离子交换浓集过程的出现，因得到的是三价钚的产品液，所以对三价钚的沉淀流程又重新发生了兴趣，并导致发展了三氟化钚沉淀流程（见15—1.2节）。但如果溶液中的杂质含量太高，不适于三氟化钚沉淀时，那么草酸钚(III)沉淀流程此时就尤其值得考虑应用。

沉淀草酸钚(III)—煅烧— HNO_3 —HF溶解，已作为浓集和纯化溶剂萃取产品液*所用的一个方法⁽⁹⁾。这个方法虽然也可用，但手续繁琐，不如用离子交换法。

* 指废液回收过程中的溶剂萃取，见第16章——译者注

15—1.5 CaPuF_6 沉淀流程

取消氟化段及减轻腐蚀问题的另一个方法是直接沉淀 CaPuF_6 , 即 $\text{CaF}_2 \cdot \text{PuF}_4$ 复盐。与沉淀 PuF_4 不同, 此化合物容易干燥, 并可直接以高产率还原成金属⁽¹⁰⁾。

(a) **沉淀** 沉淀 CaPuF_6 流程示于图 15.4。含有近 50 克/升 Pu(IV) 和等克分子 Ca^{2+} 的 4—5M HNO_3 原液, 缓慢地加到 $\text{HF} \leq 6\text{M}$ 的溶液里⁽¹⁾。生成的沉淀经过滤、稀 HNO_3 — HF 洗涤, 而后在氩或氮气中于 300°C 干燥成无水 CaPuF_6 。干燥的滤饼是硬块, 必须粉碎才能还原成金属⁽¹⁰⁾。滤液损失比较低——这可以从 12—4.2 节所介绍的 CaPuF_6 溶解度数据看出来。

(b) **流程评述** CaPuF_6 沉淀流程具有不需氟化段的独特优越性, 但它也有某些缺陷。其一, CaPuF_6 中的钚含量比在 PuF_4 中的钚含量少, 单位体积炉料的还原热低, 所以必须使用碘扩爆剂。其二, CaPuF_6 复盐中含有 CaF_2 , 使产生的还原熔渣数量增大, 因而增加了需要回收的废物量。其三, 此过程最严重的缺点是对杂质净化效率低; 虽然对锆—铌的分离因素可达 80—200, 但对铝、铁、铬、镍和镧的净化, 即使有也很小⁽¹⁾。由于这些原因, 特别是后一个原因, 这个流程从未在工厂规模使用过。

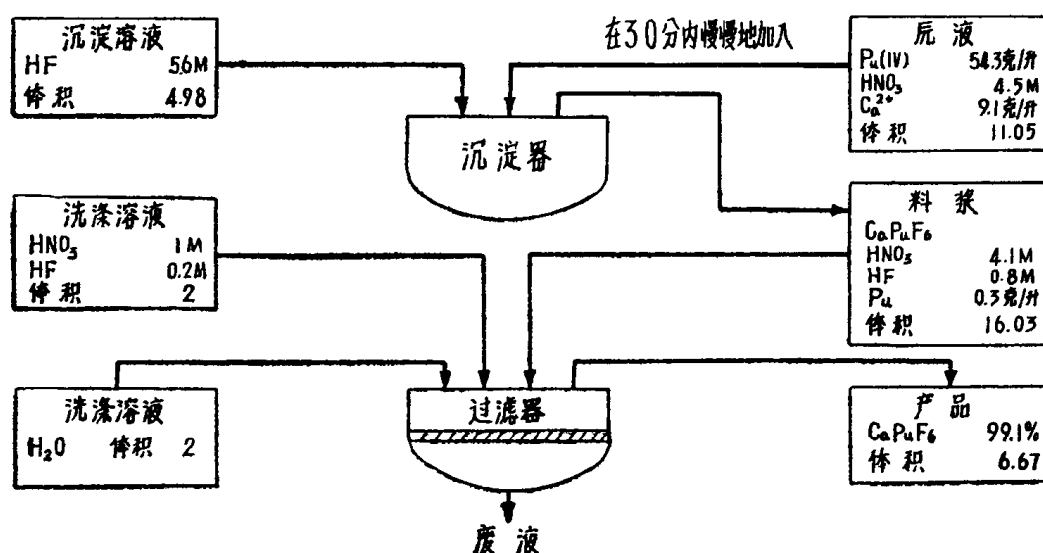
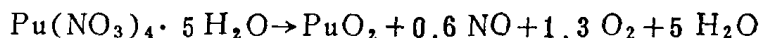


图 15.4 典型的 CaPuF_6 沉淀流程⁽¹⁾

15—1.6 直接煅烧硝酸钚流程

上述所有流程都是基于先沉淀出一个钚的化合物, 并随即将其氟化成(或沉淀成氟化物而后脱水)可还原为金属的氟化物。简化钚的转化过程的努力, 主要集中于如何取消氟化段。但最近, 另一种途径——即取消沉淀段, 直接煅烧硝酸钚溶液为 PuO_2 正作为一个流程在研究中。虽然它的大部份操作参数还不是最佳的, 但一个试验性流程已在实验室规模上很好地实现, 其方法是在一个连续液相的螺旋煅烧器内煅烧硝酸钚溶液⁽¹¹⁾。煅

烧反应方程近似为⁽¹²⁾：



直接煅烧硝酸钚常常碰到的一个问题是：与煅烧草酸钚生成的氧化物比较，所得到的 PuO_2 化学惰性较大^(11、12)。这种活性不足，看来主要是由于煅烧硝酸钚生成的 PuO_2 粒子有密实的膜，它严重地妨碍氧化物转变成可供还原使用的卤化物⁽¹²⁾。现已找着几种方法可用来增加这种 PuO_2 的活性：

①采用比较短的煅烧时间和较低的煅烧温度(350℃)，使 PuO_2 的烧结和晶体的完整减低到最小程度；

②在煅烧前，往原液里加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (每克分子钚加0.5克分子的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)；

③缩短物料在反应器内的停留时间(30分钟或更短)。

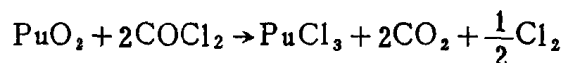
加入硫酸铵有利于增加 PuO_2 的活性，其道理尚不清楚，但这是毫无疑义的。例如，按上述全部要求，在直径2吋、长36吋的煅烧器内，就可能以700克/小时（以钚计）的速度生产出活性的 PuO_2 ；与此相反，在同样条件下不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，且氧化物的生产速度仅300克/小时，但产品的活性仍较小。此流程的缺点是需要高纯原液，因为煅烧时没有化学分离作用，不能除掉钚中杂质。

此流程产生的氧化物，为使其还原成金属，必须接着转化成卤化物。可将其氟化成四氟化钚，也可考虑与氯化过程相衔接。氯化过程也在研究中，于下节讨论。

15—1.7 三氯化钚流程

由于钚的氟化物具有良好的热力学性质和非吸湿性，长期以来它们被当作还原成金属的化合物。但由于此化合物中钚同氟原子的 (α, n) 反应，结果产生相当高的中子密度，这种危害以及与之相应的防护要求和操作上的限制，导致近几年来考虑另外一些化合物，尤其是 PuCl_3 来代替 PuF_4 。正如在15-2节可看到的， PuCl_3 的还原热比 PuF_4 低，但它生成渣的熔点低得多，这就弥补了还原热不足的缺点。

基于用光气做氯化剂的三氯化钚流程正在发展中^(12、13)。主要的氯化反应可表示为：



光气是经过对比实验后选定的，实验表明光气比其它氯化剂，如 $\text{HCl}-\text{H}_2$ 、气态 CCl_4 、 Cl_2-CO 与 PuO_2 的反应进行得更快⁽¹³⁾。已证实， PuCl_3 产品的中子发射数低于四氟化钚64倍。而且，由于相当多的元素能生成挥发性氯化物，使氯化过程对钚可达到显著的纯化，尤其是铝和铁均能有效地除掉。这个特点使氯化过程用于处理煅烧硝酸钚所制备的氧化物，尤其具有吸引力——因为煅烧硝酸钚制备的氧化物达不到沉淀法那样高的纯度。虽然氯化过程也同样可应用于从草酸钚制得的氧化物，但现在确实被当作为一个完善直接煅烧硝酸钚流程的方法了（见15-1.6节）。两种来源不同的氧化物要求不同的氯化条件，下面分别予以讨论。

煅烧硝酸钚制备的 PuO_2 ，在一个流化床反应器内于500℃氯化⁽¹²⁾。更高的温度并

不能改善氯化速度,而只是产生更严重的腐蚀问题(见下)。通常物料在反应器内停留时间为4小时。虽然在一个顶端加料反应器的半连续操作中,在 $435-450^{\circ}\text{C}$,以每小时加入150克钚的速度进行氯化,已证实转化率可达92%〔^{13a}〕,但由于这种氧化物有相当大的化学惰性,为获得95%的氯化产率,看来必须两段氯化,方能使 PuO_2 的活性通过加热——冷却——加热循环得到改善:在两个氯化段之间,将温度冷却到低于 100°C ,使 PuO_2 颗粒断裂,从而使其内部更易与光气接触〔¹²〕。

硝酸钚煅烧的氧化物的氯化还只是处于开始发展的阶段,其实现的可能性尚待证明。然而,用光气氯化草酸钚煅烧的氧化物以生产 PuCl_3 ,多少更有些希望。如在 $250-350^{\circ}\text{C}$ 的连续螺旋煅烧器内煅烧草酸钚制取的氧化物,在搅动管式反应器内氯化, PuO_2 在反应器内停留时间为30—40分钟,此时与6克分子/克分子钚的光气流(预热至 200°C)进行反应;氯化温度最高为 500°C 。氯化温度必须仔细控制,以免粉末烧结。三氯化钚产率大于90%〔¹³〕,接着还原成金属。

三氯化钚流程相对于氟化钚流程的优点,即上面已指出过的,是减少了中子辐射和有良好的纯化作用。此流程也有两个缺点,就是 PuCl_3 的吸湿性和光气的腐蚀性。还原时,三氯化钚的含湿量可允许到0.5%而不会产生危险的反应弹压力。如从图15.5可看出:三氯化钚吸湿速度随气氛的露点而有很大变化。在露点为 -15°C (相对湿度2.8%)的空气中,存放至500小时的三氯化钚对使用仍不算太湿,但如果在露点为 15°C (相对湿度74%)的空气中,则存放时间只允许2小时左右。因此,处理 PuCl_3 最关键的是只能在非常干燥的气氛中进行。

因为在室温时光气的腐蚀性是由于它水解生成 HCl 而产生的,所以光气的腐蚀性也与湿度有关。在干燥的气氛中,除高温外,腐蚀可忽略。已找到某些材料,包括镍和Hastelloy B、C,适于制造在 500°C 操作的氯化反应器,但它们在 600°C 就开始严重腐蚀。

三氯化钚流程应用于工厂规模的可能性还有待证实。当然,在某种程度上也取决于一些辅助过程(如煅烧和还原)的发展。

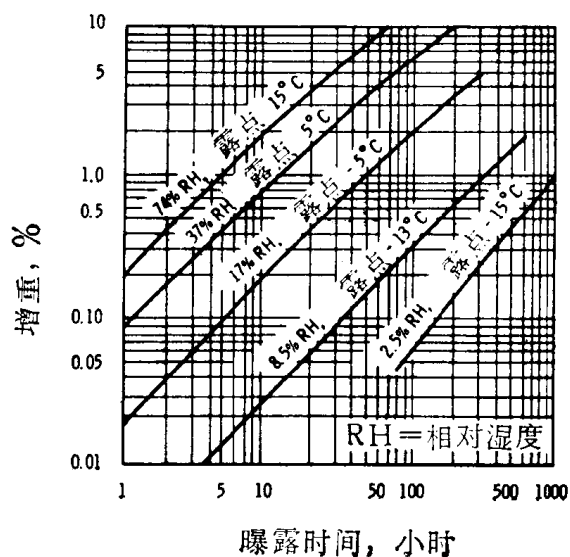


图15.5 在控制湿度的空气中曝露的 PuCl_3 粉末样品〔¹³〕

15—2 还原成金属钚

15—2.1 反应弹还原法

(a) **化学原理** 用碱金属或碱土金属在密封的压力弹内, 还原卤化物制备金属钚, 是钚的化学加工过程中多年来一直没有变化的唯一部份。用这种方法第一次制取了金属钚^[14], 实际上, 现在也是用此方法生产全部的金属钚。还原反应的选择, 决定于必须能以高产率生产出致密的、聚集成锭的纯钚。只要反应能放出足够的热量, 足以熔化生成的熔渣, 并在相当长时间内保持其熔融和不粘滞使钚得以聚集, 这些要求便能达到。一些可能进行的还原反应列于表15.3。

用钙还原 PuO_2 , 靠反应热不能熔化生成的熔渣; 因而得到的是细分散的金属^[17]。添加 CaCl_2 做助熔剂没有改善这种结果。同理, PuO_2-Mg 反应也不是适于制备金属钚的工艺路线。

也研究过一些没有列在表15.3中的反应。如 PuO_2 与锂反应, 结果得到的是细分散金属; 而用钙还原 Cs_2PuCl_6 和热分解钚的氢化物, 生成的是金属钚粉末^[17]。特别是最后一个反应, 是制备细分散金属钚的一个好方法^[18]。铝还原法可用于制取钚—铝合金〔见15—2.1(c)节〕。

正如表15.3的数据所指明的, 用钙还原卤化物是制备金属钚的最好方法; 锂亦可用, 但不安全。用于还原的卤化物的选择已在15—1节讨论过; 虽然 PuF_3 、 PuCl_3 、 CaPuF_6 都可应用, 但最常用的是四氯化钚。由于三溴化钚和三碘化钚的吸湿性和腐蚀性, 它们很少被考虑使用。

从表15.3可看出, 在钙还原钚的氟化物时, 用碘做扩爆剂有增加反应热和降低渣熔点的双重好处, 因而有助于金属聚集。小规模还原四氯化钚时, 由于热损失速度大, 使用碘扩爆剂是个关键。但对大规模还原, 热损失速度较小, 用碘扩爆剂只稍许提高了金属产率。既然渣中钚反正都必须回收, 因此大多数生产部门情愿产率稍许降低, 也不愿因用碘而带来腐蚀问题。

PuCl_3 能生成一个熔点很低的渣, 甚至在小规模时不用碘即可进行还原, 但大规模(700克)还原时, 不用碘有时会产率低。产率低显然是由于不适宜的加热速度和过早的开始反应而造成的^[19]。只要采用适宜的加热制度, 可以确信, 不用碘就能获得满意的产率。然而, 还原 PuF_3 和 CaPuF_6 , 无论规模大小皆需碘扩爆剂。

卤化物的干燥和无水是非常重要的, 以免还原时在反应弹内造成危险的高压和因生成 PuO_2 而降低产率。半水三氯化钚($\text{PuCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)仅在小规模时成功地还原出金属^[14]。

(b) **还原方法** 还原炉料由钚的卤化物、按化学计量过量25%的细粒钙以及必要时加入的碘扩爆剂所组成。碘的用量取决于还原规模, 如表15.4所示。还原 PuF_3 ,

表15.3 可能用于制取金属钚的还原反应⁽¹⁶⁾

反 应	$\Delta H_{291^\circ K}$ 仟卡/克分子钚	渣的熔点, $^\circ C$
$PuO_2 + 2Ca \rightarrow Pu + 2CaO$	- 52.4	2572
$PuO_2 + 2Mg \rightarrow Pu + 2MgO$	- 40.5	2500—2800
$PuO_2 + \frac{4}{3}Al \rightarrow Pu + \frac{2}{3}Al_2O_3$	- 9	2050
$PuF_4 + 4Li \rightarrow Pu + 4LiF$	-159.2	870
$PuF_4 + 2Sr \rightarrow Pu + 2SrF_2$	-154.8	1190
$PuF_4 + 2Ba \rightarrow Pu + 2BaF_2$	-152.4	1280
$PuF_4 + 2Ca \rightarrow Pu + 2CaF_2$	-149.5	1414 ⁽¹⁶⁾
$PuF_4 + 0.3I_2 + 2.3Ca \rightarrow$ $Pu + 0.3CaI_2 + 2CaF_2$	-196	~1320 ⁽¹⁶⁾
$PuF_4 + 4Na \rightarrow Pu + 4NaF$	-122.2	980—997
$PuF_4 + 4K \rightarrow Pu + 4KF$	-113.4	880
$PuF_4 + 2Mg \rightarrow Pu + 2MgF_2$	-104.6	1225
$PuF_4 + \frac{4}{3}Al \rightarrow Pu + \frac{4}{3}AlF_3$	+ 15	1040
$PuF_3 + \frac{3}{2}Ca \rightarrow Pu + \frac{3}{2}CaF_2$	- 54.8	1414 ⁽¹⁶⁾
$PuF_3 + \frac{3}{2}Mg \rightarrow Pu + \frac{3}{2}MgF_2$	- 21.1	1225
$PuCl_3 + 3K \rightarrow Pu + 3KCl$	- 82.9	776
$PuCl_3 + 3Li \rightarrow Pu + 3LiCl$	- 62.2	613
$PuCl_3 + \frac{3}{2}Ca \rightarrow Pu + \frac{3}{2}CaCl_2$	- 56.0	772
$PuCl_3 + \frac{3}{2}Mg \rightarrow Pu + \frac{3}{2}MgCl_2$	+ 0.2	708
$PuBr_3 + 3K \rightarrow Pu + 3KBr$	- 94.2	730
$PuBr_3 + 3Li \rightarrow Pu + 3LiBr$	- 63.4	547
$PuBr_3 + \frac{3}{2}Ca \rightarrow Pu + \frac{3}{2}CaBr_2$	- 55.5	765
$PuBr_3 + \frac{3}{2}Mg \rightarrow Pu + \frac{3}{2}MgBr_2$	+ 1.8	695
$PuI_3 + 3K \rightarrow Pu + 3KI$	-103.8	723
$PuI_3 + 3Li \rightarrow Pu + 3LiI$	- 62.0	446
$PuI_3 + \frac{3}{2}Ca \rightarrow Pu + \frac{3}{2}CaI_2$	- 59.9	575
$PuI_3 + \frac{3}{2}Mg \rightarrow Pu + \frac{3}{2}MgI_2$	+ 2.9	>700 分解

每克分子铈需要0.6—0.8克分子碘^[5]。

表15.4 PuF₄还原成金属使用碘扩爆剂的最佳比例^[1]

还 原 规 模, 克 铈	最 佳 比 例, 克分子I ₂ /克分子铈
5	0.50
50	0.35
500	0.30
1000	0.15 *
1500	0.10 *

* 在此规模还原, 一般不用扩爆剂

炉料充分混合, 并用捣固方式装入一个衬有烧结MgO或CaF₂内衬的冷轧钢制的还原反应弹里。反应弹必须能耐50—400磅/吋²(表压)的压力和1600℃的温度。用惰性气体(常用氩)充分换气并密封。空气必须从反应弹内排净, 因有空气存在时, 得到的将是成形不好、产率低的锭^[14]; 有空气或湿气存在时所制出的锭也趋于自燃。

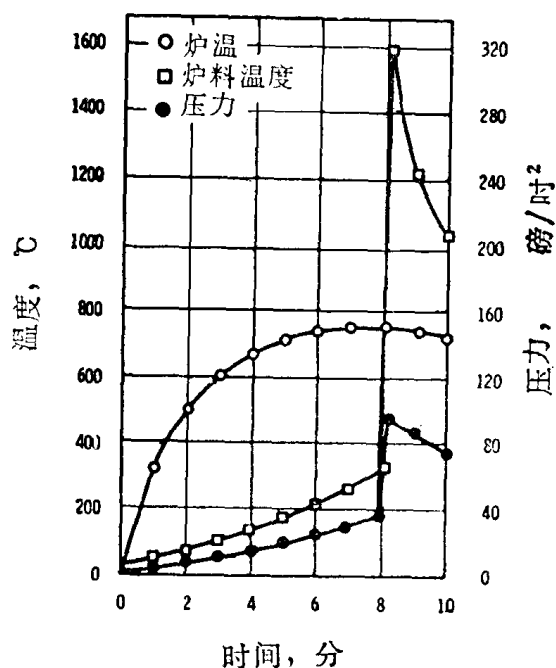
将反应弹放在感应炉或电阻炉内加热, 加热速度很重要并决定于炉料的多少。对于小规模还原, 加热可快速进行, 且还原后仍要继续加热, 以确保渣在足够长时间内能保持熔融, 使金属得以聚集^[14]。虽然扩爆剂在约325℃就开始反应, 但实际的还原反应是在温度高达600℃才开始的。对1克的还原规模, 在2分钟内加热到975℃可得到良好的还原产率。大规模还原时, 要求在达到开始反应的温度之前有一段预热时间, 使炉料内部达到和外表面同样的温度。如果加热速度太快, 则反应仅在外表面进行, 反应热浪费在加热炉料上, 使渣的凝固过于迅速。相反, 若预热的时间太长, 则钙屑(粒)被CaI₂包住, 就会减低还原速度而使金属收集量少。对于大规模还原, 只须将炉料加热到开始反应, 反应后不必继续加热。

有两种方法可用于测知还原反应的发生: 将一热电偶附在反应弹外壁上, 在还原反应发生的一瞬间, 温度将经历一个200—300℃的突升, 即使小规模还原也如此。典型的还原温度曲线示于图15.6。另一个方法是多少有些想象的方法, 它的原理是测量氟化铈中铈与氟的(α , n)反应放出的中子流: 当还原反应发生时, 铈与氟离子分开, 用一个含硼计数器监测, 将发现中子流很快下降。

还原后, 冷却反应弹, 取出并破碎内衬, 倒出里面的物料, 金属锭便从破碎的渣里脱出, 放在浓硝酸中清洗(“酸浸”), 除去附着的金属钙和熔渣。金属铈产率一般为97—99%。

用弹还原法所制备的铈的纯度, 正常情况时超过99.8%^[14]。Johnson^[20]用两次过氧化铈沉淀、氟化成四氟化铈、钙热还原(加碘扩爆剂)的方法, 制取了总杂质含量范围为94—276 ppm的高纯铈。另一个生产高纯铈的方法是15-2.2(b)节讨论的电解精制法。

Anseline^[21]描述了一个新改进的弹还原法: 将铈的氟化物和钙(过量50%)——

图15.6 用钙和碘还原 PuF_4 [15]

破碎坩埚和熔渣,得到金属锭。据报导20克还原规模时, PuF_4 的还原产率为95—97%;50克规模时,超过98%。由于 PuF_3 可能含有微量湿气,还原时炉料喷溅,使还原产率较不稳定,但有时也高到98%;金属纯度也很好,高达99.96%。

(c) 还原 PuO_2 如前所述,使用 PuF_3 或 PuF_4 制取金属钚的严重缺点是由于钚同氟原子的(α, n)反应产生的强中子流。三氯化钚虽然消除了这个缺点,但也因 PuCl_3 的吸湿性而受到影响。直接还原 PuO_2 为金属钚,除能克服这些缺点外还附有其它的优点,如免去了用腐蚀性物质(如 HF 、光气)的卤化过程。但是,尽管有这些优点,致力于发展这个过程的研究工作却很少。不过,从有限的数据可以看出来,此方法是有希望的。

探索性的研究是在碱金属或碱土金属氯化物或氟化物组成的助熔剂存在时,用熔融锌—镁合金还原 PuO_2 [21a]。一个典型的实验包括:540克锌、300克助熔剂和约7克的 PuO_2 ,在钼坩埚里于氩气中加热到800℃,然后加入60克镁。同时进行适当搅拌(用800转/分自动搅拌机),30分钟后还原完毕, PuO_2 的还原率大于99%。接着用真空蒸发法将锌、镁从金属相里除掉,剩下的便是金属钚产品。除了此种规模的一些实验外,这种方法在30克规模也证实是成功的。

与 ThO_2 和 UO_2 的还原大不相同,还原 PuO_2 的速度和程度与助熔剂成份完全无关,而显然仅依赖于钚在助熔剂和金属两相之间的分配系数。发现 MgCl_2 能降低这种分配而对还原稍有不利的影。适用的助熔剂由下列组份制成(%克分子):47.5 LiCl —45.5 CaCl_2 —5.0 MgF_2 、47.5 KCl —47.5 CaCl_2 —5.0 MgF_2 、47.5 KCl —47.5 LiCl —5.0 MgF_2 。在金属相中镁的浓度为5—10%是最佳的;镁的浓度再高会降低还原产率。虽然对温度影响没有研究过,但已察觉到温度降至650℃或700℃,对还原没有明显影

两者都是细粒状——充分混匀,用1.5—2吨/厘米²的压力压成密实的团块。通常一个压团含有20克钚,但再多些也可。 PuF_4 或 PuF_3 均可用于还原,两者都不需要碘扩爆剂。

这种方法不用还原反应弹;而是将压团装入一个烧结的 CaF_2 坩埚里,然后将坩埚放入套有石英管的一个感应圈里。由于坩埚在还原时被浸蚀,为预防炉料可能漏出,而将此坩埚套在第二个坩埚里。在惰性气氛中感应加热钙,使炉料获得热量直到还原反应发生为止——通过明亮的闪光即可证实。为确保熔融混合物中钚的聚集和渣的分层,应继续加热一个短时间,时间长短取决于坩埚的浸蚀速度。冷却后,