

铀钚混合氧化物的制造工艺

白云田

(核工业第五研究设计院, 郑州, 450052)

叙述了铀钚混合氧化物的制造工艺和生产设施的安全措施, 较详细地介绍了 AU PuC 工艺。

关键词 铀钚混合氧化物 制造工艺 安全措施

中图法分类号 TL 213.1

核电是世界能源的重要组成部分。1995 年, 分布在 30 多个国家和地区的核电机组为世界提供了 17 % 的电力。在核发电机组中, 大多数反应堆为热中子堆, 铀资源利用率比较低。如何提高铀资源利用率成为人们关心的问题。将核电反应堆的核燃料由单纯用铀改用铀钚混合燃料, 可将核电站乏燃料后处理得到的工业钚循环使用, 提高铀资源利用率; 将占铀资源 99.3 % 的²³⁸U 充分利用(通过快中子反应堆), 可使核燃料铀利用率由热中子堆的小于 1 % 提高到 60 %—70 %。

1 铀钚混合氧化物(MOX)燃料生产简况^[1-3]

比利时 Belgonucleaire 厂目前混合氧化物的生产能力为 30 t/a。该厂有将此产量提高 1 倍的计划。

法国一家工厂混合氧化物生产能力为 15 t/a。另一建设中的工厂将具有 120 t/a 混合氧化物的生产能力, 计划 1997 年达到满负荷生产。

英国自 70 年代开始试制 MOX 燃料, 为快中子堆生产了含钚量高达 33 % 的多种试验燃料。正在建设中的 Sellafield 燃料厂生产能力为 120 t/a(以重金属 HM 计), 预计 1997 年投入运行。

德国哈瑙(Hanau)混合氧化物生产厂 1972 年开始运转, 生产混合氧化物能力为 25 t/a, 后对该厂进行改扩建, 生产能力将提高到 120 t/a。由于议会的反对, 基建被迫下马。

2 铀钚混合氧化物燃料的制造工艺

铀钚混合氧化物制造工艺大致可分为干法和湿法 2 种。干法亦称之为机械混合法。湿法即共转换法, 有共沉淀法(草酸沉淀、过氧化氢沉淀、氨沉淀、碳酸铀酰钚酰铵(AU PuC)法)、溶

白云田: 男, 58 岁, 核化工工艺设计专业, 研究员级高级工程师

收稿日期: 1997-01-22 收到修改稿日期: 1997-03-14

胶凝胶法和直接脱硝法(微波加热法, Nitrox 法)。

目前, 最早发展起来的机械混合工艺比较成熟, 已达工业规模生产; 新发展起来的 AU PuC 工艺已进入小规模工业试验阶段; 溶胶凝胶法尚处于工程试验阶段; 直接脱硝法处于可行性研究阶段。

2.1 机械混合工艺

机械混合工艺流程^[2]为:

进料粉末——接收、称重、配料——研磨和球化——芯块压制——芯块烧结——芯块磨削——成品芯块检查——装管

其特点为: (1) 工艺成熟, 有比较丰富的工业化经验; (2) 生产过程中产生的废液少; (3) PuO₂ 和 UO₂ 粉末混合均匀; (4) 球磨、制粒过程中产生的粉尘较多, 操作人员接受的剂量大; (5) 辐照后的乏燃料在硝酸中溶解时, PuO₂ 溶解度较低(95 %); (6) 工序较多, 干法操作, 不易实现自动化。

2.2 AUPuC 工艺

AU PuC 共转换工艺流程^[4]示意图示于图 1。



图 1 碳酸铀酰铀酰铵共转换工艺流程示意图

Fig 1 Flow diagram of ammonium uranyl plutonyl carbonate co-conversion process

料液是反应堆乏燃料后处理厂产生的硝酸铀和硝酸铀酰溶液。2 种溶液以需要的比例混合, 进行共转换, 制得含铀 40 % 的可溶性混合氧化物粉末。

(1) 四价铀氧化到六价铀^[5] 在硝酸盐溶液中, 铀以四价存在。为使其能与硝酸铀酰共转换, 需在加热过程中以浓硝酸为氧化剂将铀氧化到六价。氧化反应方程式为:

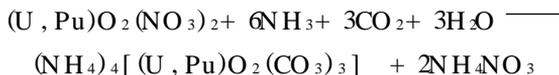


此反应可在 Pu(NO₃)₄ 溶液与 UO₂(NO₃)₂ 溶液混合之前进行, 也可在二者混合之后氧化。为了易于调整共沉淀前的酸度和金属浓度, 混合后再氧化为宜。在氧化前须将溶液浓缩至棕红色的粘稠熔盐状态。

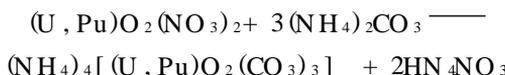
随氧化时间的延长, Pu(IV) 向 Pu(VI) 的转化速度加快。60 min 后, 氧化完全。

氧化后熔盐冷却至室温可成固体。此熔盐用稀硝酸稀释, 铀铀沉淀原液酸度 c(HNO₃) = 1.0—1.5 mol/L, 重金属浓度为 200—250 g/L。

(2) 铀铀共沉淀 铀铀硝酸盐混合溶液与氨气和二氧化碳一起由喷嘴系统引入水中, 发生如下反应:

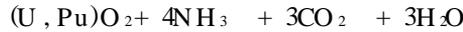
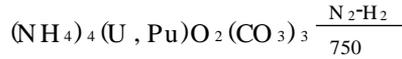


也可用固体 (NH₄)₂CO₃^[5], 反应方程式如下:



工艺参数控制范围如下: 原液重金属浓度 200—250 g/L; 沉淀剂与重金属摩尔比为 8.5 ± 0.5 ; 沉淀剂浓度 200—250 g/L; 沉淀温度 60—65 。

(3) AUPuC 的分解还原 反应产物碳酸铀酰钚酰铵是粗大的绿色结晶。经过滤后, 在还原性气氛 N_2-H_2 气体、温度约 750 条件下煅烧为氧化物粉末:



煅烧过程中, 晶体缩小了约 2/3, 释放出的 NH_3 和 CO_2 使得煅烧产物多孔。这种高比表面、流动性非常好的混合氧化物粉末具有良好的压制、烧结性能。

改变工艺参数能使混合氧化物粉末的烧结性能及其它性质在较大范围内变化。

混合氧化物粉末的典型数据列于表 1。

表 1 AUPuC 工艺制备的 $(U, Pu)O_2$ 粉末的典型数据

Table 1 Typical data of $(U, Pu)O_2$ from AUPuC process

比表面/ $m^2 \cdot g^{-1}$	化学计量量 (氧与金属原子比)	水份含量/ %	在硝酸中的 溶解率/%	松装密度/ $g \cdot cm^{-3}$	振实密度/ $g \cdot cm^{-3}$	流动性(标准 孔漏斗)/s	烧结密度/ $g \cdot cm^{-3}$
5—7	2.07—2.12	0.12—0.28	> 99.5	2	3	1—2	10.5—10.8

3 生产设施的部分安全措施^[1,3]

3.1 生产装置

强制要求物料操作在手套箱中进行。手套箱带有加强壳, 壁厚为 60—100 mm。箱壁材料从内至外依次是不锈钢、吸收中子的凝胶、不锈钢、铅和不锈钢外套。

手套箱的窗玻璃、手套和过滤器等零部件的更换均需在专用装置的帮助下无泄漏地进行。

3.2 生产厂房

混合氧化物生产厂房设计基准事故是飞机坠毁、化学反应冲击波和安全停车地震, 即这些事故后果造成的放射性释放量不超过国家规定的剂量限值。

安装生产装置的内层厂房是保持负压、壁厚为 100—200 mm 的“沉箱”(Caisson)式建筑物。

3.3 外部设施

混合氧化物生产厂四周安装坚固的、高安全性的钢栅栏, 再加双道铁丝栅栏强化保护, 并设有防撞击装置、光电系统和摄像机, 用于防卫、检测入侵行为。闭路的中央安全控制站位于大门值班室, 用来接收、处理和传送来自生产厂各个地方的信号。

4 结束语

铀钚混合氧化物是在核电发展中崭露头角的核燃料, 它将广泛用于快中子增殖堆和轻水堆核电站堆芯里, 在核燃料循环、提高铀资源利用率方面将发挥巨大作用。在我国, 铀钚混合氧化物燃料的制造目前尚未达到工业规模, 许多技术、工程、材料方面的问题还有待解决。

参 考 文 献

- 1 Jend R. Nuclear Fuel Report Siemens AG, 1992
- 2 白云田 赴英核燃料公司BNFL 技术考察总结报告 中国核工业总公司核燃料局资料 1995
- 3 Krelmann J. Plutonium Processing at the Siemens Hanau Fuel Fabrication Plant Nucl Technol, 1993, 102: 18
- 4 Roepenack H, Schnelder VW, Druckenbrodt WG Experience With the Ammonium U ranyl Plutonyl Carbonate Co-conversion Process for Mixed-oxide Fuel Fabrication Am Ceram Socbull, 1984, 63(8): 1051
- 5 雷茂春 A (U, Pu)C 法制备堆用 (U, Pu)O₂ 粉末工艺技术研究 中国核工业总公司四零四厂第四分厂资料 1995

PROCESS FOR U-Pu MIXED OXIDE FABRICATION

Bai Yuntian

(The Fifth Research and Design Institute of Nuclear Industry, Zhengzhou, 450052)

ABSTRACT

The process for U-Pu mixed oxide fabrication and safety measurements on production facilities are described, with special emphasis on AU PuC process

Key words U-Pu mixed oxide Fabrication process Safety measurement

铀系及裂变产物分离、嬗变的安全和环境状况

Safety and Environmental Aspects of Partitioning and Transmutation of Actinides and Fission Products

本书 1995 年由 IAEA 出版。

1993 年 11 月 29 日—12 月 2 日在维也纳举行了由 IAEA 组织的铀系及裂变产物分离、嬗变(P&T)的安全和环境状况的技术委员会会议。有来自 11 个国家及 4 个国际组织的 28 位代表出席了此次会议,使之有机会评论国家的和国际的 P&T 计划的目前状况和进展,论证国家及国际合作最重要的方向并提供有关 IAEA 的 P&T 计划的信息。

本书是这次会议的论文集, 收载论文 21 篇。主要有: 1. 在快堆和热堆中铀系元素再循环; 2. 法国长寿命裂变产物用小铀系的化学分离和嬗变计划综述; 3. 日本原子能研究所关于嬗变过程的研究与开发; 4. 燃料再循环及放射性废物嬗变; 5. 有关核废物的分离及嬗变的策略研究等。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》