第一章 沙里淘金提铀

1. "分散元素" ——铀

世界上 30 多个有核电国家中,产铀的 有 19 个国家。不少国家有核电而无铀,或 有铀而无核电。中国是既有核电又有铀的国 家。

铀矿物具有放射性和荧光性两大特性。 此外四价铀矿物和六价铀矿物具有不同特征 色泽,四价铀多呈黑色、灰黑色、深褐色或 暗绿色;六价铀矿物颜色十分鲜艳。图 6-1 展示了几种铀矿石。



图 6-1 几种铀矿石

铀在地壳中平均含量为 2.5×10⁻⁶,总埋藏量虽然比金、银、汞、钨、钼、锑、铋等还要多, 但是, 铀在地下的埋藏十分分散, 被称做 "分散元素"。并且, 铀的化学性质很活泼, 喜欢和其他元素合道, 形成复合矿, 已发现的铀矿物约有近 200 种, 铀矿的特点是品位低、矿体分散、规模小, 找到高品位的铀矿相 当不容易, 品位高于万分之五就有开采价值。

寻找铀矿的办法很多,除了摸清地质规律以外,可利用铀及其衰变子体具有 放射性和释出氡气的特点,采用放射性 γ 测量、能谱测量、射气测量、水化学法 等找矿。通过预查、普查、探查和勘探,提交铀资源储量。

铀矿的开采,主要有地下开采或露天开采。铀矿石需要经过破碎、研磨和 选矿等处理,再用浸出剂(酸或碱)浸出铀,然后固液分离,对溶液进行离子 交换或溶剂萃取,最后得到铀化学浓缩物(见图 6-2)。采矿和选矿,会产生 很多的废矿石,浸出会产生许多尾矿砂。还有,铀衰变的子体镭和氡,必须做 好防护工作。我国对治理废渣石,总结了"拦、护、填、封、疏、盖、植"七 字治理方法,有效减少了空气中氡的析出率和水中铀和镭的浓度。

2. 地浸办法好

近年来开发的地浸法, 对砂岩型铀矿,不必将铀矿 石挖出来,省去运输、磨碎 矿石等许多工序,只要打几 口井,往地下注酸(或碱液 或 CO₂+O₂),在地下把铀溶 解出来。然后,将铀矿浆从 地下抽上来,直接输运到水 冶厂去加工(见图6-2)。这样,

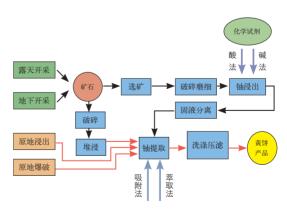


图 6-2 铀选冶工艺流程示意图

把采矿、选矿和水冶连成了一体,不会产生很多污染环境的废石和尾矿砂。地浸是个好办法,但由于地浸开采条件苛刻,找到适用于地浸的铀矿床难度较大。

除了地浸法外,还有堆浸法、原地爆破浸出法、细菌浸出法等。堆浸法就是把矿石破碎后在地面堆成堆,在上面喷洒稀硫酸,收集浸出液。原地爆破浸出采铀就是将采场内的矿石破碎到一定粒度,在原地用事先配制好的溶液对矿石进行喷淋,再将所形成的浸出液送地面水冶处理的方法。细菌浸出法是利用细菌的氧化作用,少用或不用硫酸,从矿石中浸出铀的一种方法。常用能氧化含铁硫化矿的菌种,如氧化硫杆菌和氧化铁硫杆菌。细菌浸出法还没有得到工业应用。

3. 从矿浆里制取精产品

预处理过的铀矿石经过酸(如硫酸)或碱(如碳酸钠)的浸渍,得到含铀

矿浆。矿浆经过化学萃取或离子交换和沉淀处理,获得称为"黄饼"的粗产品(见图 6-3)。黄饼中所含的氧化铀(U_3O_8)仅占 $40\% \sim 80\%$,它里面含有很多杂质,并且很多是会"吃掉"维持链式反应的中子的毒物。因此,需要进一步提纯并制备成铀氧化物,该工艺过程,叫作铀的精制。



精制方法有:溶剂萃取法、离子交换法、离 图 6-3 "黄饼"产品子交换与溶剂萃取复合法、沉淀法等。经过精制,获得铀的中间产品。

中间产品还要进行化学转化,制成二氧化铀或金属铀,才可供下一步制造 重水反应堆的燃料元件,经过铀-235 富集之后,才可制造成轻水反应堆和 研究堆的燃料元件或供做原子弹的装料。

第二章 铀 -235 的富集

从铀矿中获得的精铀产品是天然铀产品。在纯天然铀中能够被热中子轰击 发生裂变反应的铀-235 仅占 0.71%, 99.27% 的铀-238 在热中子轰击下不会 发生裂变反应。也就是说,每 1 000 个铀原子中,只有 7 个可被热中子轰击发 生裂变,要作为核电厂轻水堆(压水堆和沸水堆)的燃料,需要把铀-235 的 铀-235和铀-238是同一元素的同位素,它们在化学性质上没有什么差别, 只是在质量上有微小差别,相差约1%。因此,要实现铀-235和铀-238分离, 把铀-235富集起来,技术上的难度是很大的。提高铀-235浓度(称为富集) 的方法,现在主要有气体扩散法、气体离心法和激光法。

1. 利用分子扩散的气体扩散法

气体扩散法就是把铀转化成六氟化铀气体,做成高压供料流。当它们通过特制的多孔膜时,质量较轻的铀-235分子运动速度大,容易透过膜。质量较重的铀-238分子运动速度小,不易透过膜。气体扩散法分离铀-235的原理见图 6-4。所用的多孔膜 1 平方厘米上有几亿个微孔,要求耐腐蚀和能承受很大的压差。气体扩散法使铀-235 和铀-238 分离开来,实际上,一次扩

散分离的效果是很低的。要将铀-235的浓度从 0.71%提高到 3%,需要 1 000 多个分离单元串联起来,所以铀扩散工厂是一个庞大的工厂,并且是一个耗电大户。

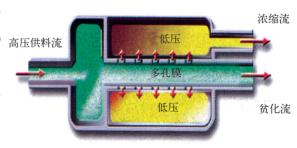


图 6-4 气体扩散法分离铀 -235 原理图

2. 利用质量差别的气体离心法

离心法是将铀转化成六氟化铀气体后做供料,注入高速离心机。离心机的转速很高,每分钟的转速高达上万转。在高速旋转离心力的作用下,质量较重的铀-238 甩向离心机转筒的壁面附近,质量较轻的铀-235 聚集在转筒中心轴线附近。这样,铀-235 和铀-238 得到了分离。离心法分离铀-235 的原理见图6-5。因为单台离心机的生产量是很小的,需要许多台离心机串联起来使用,才能获得满足需要的分离产品。

120

离心法比扩散法耗电少,经济性高,设备使用寿命长,已在逐渐替代扩散法富集铀-235,气体离心技术将取代气体扩散技术。气体离心技术已获重大发展,美国开发的第五代离心机转子高达 15 米多,直径达 76.2厘米,转速达到 1 万转/分,单机生产能力已达 1 000千克分离功/年。

3. 利用光谱差别的激光法

激光法是根据铀-235和铀-238原子(或分子) 吸收光谱的微小差别来实现分离。激光法分为原子激光 法和分子激光法。前者直接浓缩金属铀蒸气,而后者则 是对六氟化铀气体进行分离。原子激光法的研发比较多。

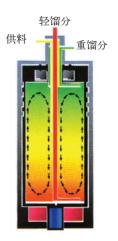


图 6-5 离心法分离铀 -235 原理图

原子激光法是将金属铀熔化,蒸发形成原子蒸气束。用特定的激光与铀原子蒸气束相作用,有选择性地激发铀原子。铀-235原子被激发电离,形成等离子体,铀-238原子不被激发。受激发的铀-235在电场作用下发生偏转,将其引出来,收集在精料板上。铀-238原子不被激发,仍为中性,收集在贫料板上,这样实现铀-235和铀-238的分离(见图 6-6)。

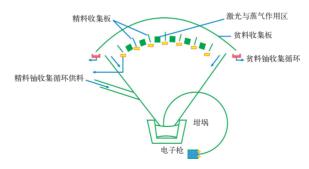


图 6-6 原子激光法富集铀 - 235

激光法分离铀同位素是新开发的技术,具有分离系数高,耗电少,生产灵活,分离级数少,工厂规模小等优点。原子激光法富集成本较高,有转向研发分子激光法富集的趋向。

1. 核燃料元件种类繁多

世界上已建有各种各样的反应堆,采用着各种形式的燃料元件。按反应 堆类型分,有生产堆元件、动力堆元件和研究堆元件等,按元件几何形状分,

有柱状、棒状、板状、条状、环状、球状和棱柱状等;按元件组分特征分,有金属型、陶瓷型和弥散体型等; 按物理形态分,有固态核燃料、液态 核燃料(溶液堆、熔盐堆)等。一些 燃料元件和组件示于图 6-7。



图 6-7 核燃料元件和组件

2. 核燃料元件标准高

核燃料元件一般由包壳和芯体组成。包壳材料有铝合金、镁合金、锆合金、不锈钢和石墨等。芯体有铀 - 铝合金、二氧化铀、铀碳化物、铀钚氧化物、铀硅铝弥散体等。芯体一般经过烧结加工制成,为防止芯体膨胀变形后损害包壳,芯体和包壳间留有微小空隙(约 0.1 毫米),中间充以氦气(20 ~ 30 大气压),然后严格焊封。因为核燃料元件在反应堆中所处的条件十分恶劣,长期受到强辐照、高温、高流速,甚至高压的作用,所以要求核燃料元件具有耐温、耐压、耐辐照、耐冲击和耐腐蚀等高指标品质,以保证使用期间其性能、形状和尺寸保持稳定不改变。

由核燃料元件按一定排列方式组成的组合构件称核燃料组件。核燃料组件 件插入反应堆中(见图 6-8),在反应堆中"燃烧"之后产生很强的放射性。

122

元件如果发生破损就会造成放射性泄漏释出。 所以核燃料元件不仅在反应堆"燃烧"过程中, 而且从反应堆中卸出之后,保存在贮存水池中 和直到后处理之前,都不希望出现破损和泄漏。

3. 核燃料元件反复受考验

堆型不同,核燃料组件也有别。核燃料 组件要模拟反应堆的安装和使用条件,做各



图 6-8 核燃料组件插入反应堆中

种堆外试验和堆内考验,包括:结构强度和刚度试验,水力阻力和流速分布试



图 6-9 堆外检查压水堆新燃料组件

验;临界热流密度试验;格架流场和水流交混试验;水力冲刷试验;吊装运输试验;装换料试验等,考验核燃料组件的力学性能、热工水力学性能和辐照性能。图6-9展示在堆外检查压水堆新燃料组件。

由于反应堆专家和工程师们不断改进材料的品质和制造工艺,使核燃料元件的性能不断提高,目前核燃料元件的破损率已从万分之一降低到百万分之一。

第四章 从乏燃料中提取铀和钚

1. 什么是乏燃料

从反应堆中卸出的受过中子辐照且不回到该反应堆中再使用的燃料,称为"乏燃料"。压水堆乏燃料中,含有未"烧完"的易裂变物质铀-235(它比天然铀中的铀-235浓度还高),新生的易裂变物质钚-239,还有大量的铀-238(约占95%)、少量裂变产物(如锶-90、铯-137、锝-99、钷-147,贵金属

钉、铑、钯等)和次锕系元素(也称超铀元素,如镎-237、镅-241、锔-242)(见表 6-1),许多是宝贵的同位素。所以,有人称它为"核废料"是不合适的。现在全世界 400 多座运行发电的反应堆,每年卸出的乏燃料约 1 万吨。

铀			次锕系元素 (MA)	裂变产物 (FP)
铀 -235	铀 -238	钚 约1%	镎,镅,锔	锶-90, 铯-137, 锝-99, 钷-147, 贵金属等
约 0.9%	约 95%		约 0.1%	约3%

表 6-1 压水堆乏燃料中所含核素

乏燃料中含有大量放射性物质,放射性很强,释热率很高,需要冷却贮存一段时间,才能作运输等处理。乏燃料通常贮存在反应堆附近的水池中(见图6-10),称为湿法贮存。压水堆乏燃料冷却贮存时间一般不少于3~5年(生产堆乏燃料冷却贮存时间较短)。当水池贮存容量不足而需要继续贮存的时候,可转入于法贮存(图6-11)。

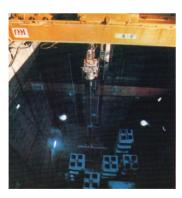


图 6-10 乏燃料冷却贮存



图 6-11 乏燃料干法贮存

乏燃料要由国家许可的专门容器、专用车辆、专营公司来装卸和运输,以确保公众、工作人员和环境的安全。图 6-12 示出了我国中核清原环境技术工程有限责任公司运输乏燃料。





图 6-12 中核清原环境技术工程有限责任公司运输乏燃料

2. 何谓"后处理"

"后处理"是指从乏燃料中除去裂变产物,回收、纯化核燃料物质(铀、钚)的工艺过程。

后处理工艺分为水法和干法两大类。现在世界上在用的工艺都为水法后处理普雷克斯(Purex)流程。该工艺包括:燃料棒切割,燃料芯体溶解,有机溶剂萃取分离出强放射性裂变产物,对分离出来的铀和钚分别纯化等步骤。后处理操作有很强的放射性,需要远距离遥控操作和维修,需要确保核临界安全;对铀和钚的分离与纯化技术指标很高,这确实是高难度的高科技工程项目。我国已经自主建设了动力堆乏燃料后处理中试厂。大型动力堆乏燃料后处理厂的建设正在筹划中。

为适应高燃耗乏燃料(如快堆乏燃料)后处理的需要,人们正在研究先进的一体化流程和干法后处理技术。

3. 从乏燃料中取得珍贵的钚

自然界中无天然存在的钚,核燃料钚-239 是通过反应堆(如生产堆)人工制造的易裂变物质(见图 6-13)。

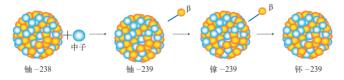


图 6-13 人工核反应制备钚 -239

一座 100 万千瓦电功率轻水堆核电厂,每年产生大约 25 吨乏燃料,其中含有反应堆级钚约 250 千克(其成分:钚-239 约占 55%,钚-240 约占 23%,此外还有钚-241、钚-238 和钚-242 等)。乏燃料后处理提取的钚是宝贵的财富,可供制造铀、钚混合陶瓷燃料 [铀、钚氧化物燃料(U,Pu)O₂(MOX燃料),铀、钚碳化物燃料(U,Pu)C,铀、钚氮化物燃料(U,Pu)N等],可用做轻水堆和快堆的燃料。铀、钚混合燃料的使用, 对提高铀资源的利用率、减少铀的转换和铀的浓缩要求、减少放射性废物的产生量有重要意义,有良好的发展前景。目前世界上工业化生产 MOX 燃料的已有法、比、英等国家,我国也正在研发 MOX 燃料。铀、钚碳化物燃料(U,Pu)C 目前只有印度生产和在其快中子增殖实验堆上使用。

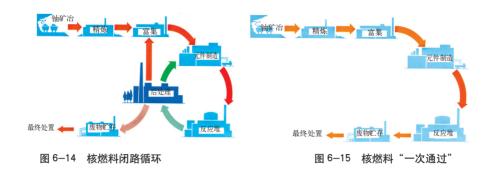
制造核武器的钚要求钚-239 丰度不低于93%,而反应堆级的钚中,钚-239 丰度不足60%。反应堆级钚中含有较大比例的钚-240 钚-238 和钚-242 等, 带来了很多问题,如自发裂变率高,使核链式反应过早开始(俗称提前点火), 威力不确定,比活度高,辐射强,释热高,导致安全问题多,技术难度大, 有许多需要攻克的难关。

4. 闭路循环和"一次通过式"

后处理回收的铀和钚,返回反应堆中去再利用,这就是闭路循环(见图 6-14)。做成混合氧化物燃料用到快堆中去"燃烧",可使铀资源利用率提高 50~60倍。闭路循环除充分利用铀资源外,还减少深地质处置高放废物的负担。

但是,对于不值得做后处理的乏燃料,如重水堆用天然铀做燃料,它的乏燃料中铀-235的含量已很低,不值得进行后处理;对于难以进行后处理的乏燃料,如高温气冷堆的乏燃料,按现有的技术条件不适宜作后处理。对于这些乏燃料,只能等待充分冷却之后,经过适当包装,进行直接深地质处置,这就是所谓"开路"路线,也称为"一次通过"式(见图6-15)。

后处理闭路循环路线被法国、英国、俄罗斯、日本、印度等国家所采纳,我



国也采取这种后处理路线。美国、加拿大、瑞典、芬兰、西班牙等国,现在宣布走"一次通过式"路线。世界上多数有核电的国家,还是采取"等着瞧"的态度。

除了铀燃料外, 钍矿中提取的钍-232, 经过中子辐照可以转化成铀-233。铀-233 也是易裂变核素,可以用作核燃料。目前,世界上只有印度开发利用 钍燃料。

第五章 轻核材料的制备

原子弹和裂变反应堆,使用重核材料的裂变反应所释放的能量。氢弹和聚变反应堆,使用轻核材料的聚变反应所释放的能量。

前面介绍了重核材料的生产和制备,这一章要谈谈轻核材料的生产和制备。轻核材料这里主要介绍氚、氘化锂-6和氦-3。

1. 氢家三兄弟 品性有差异

氢有三兄弟,人们称之谓氕(即氢)、氘和氚(见图 6-16)。氢在自然界中很丰富,氘的量不多,氚的量非常少。氢与氧化合生成普通水,而氘和氧化合生成重水,氘化水,氚与氧化合生成氚水、氚化水、氘氚水。

图 6-16 氢家三兄弟

2. 反应堆产氚和重水提氚

氚在自然界中储量很少,实用的氚靠人工制造,目前主要采用反应堆产氚和重水提氚。反应堆生产氚是通过锂-6或氘的中子核反应。

锂的中子核反应,是用高富集度锂 -6 的合金或陶瓷体做成的靶件,放到反应堆中去辐照。两靶件相比,以陶瓷靶生产氚效果更好。陶瓷靶是用含锂的陶瓷做芯体,不锈钢或铝合金做包壳,制成靶件。靶件受中子辐照之后,除产生氚之外,还会产生许多其他同位素,所以必须进行纯化。常用的纯化方法,有热扩散法和靶热置换法。

重水在反应堆中受中子照射,通过 D(n,γ)T反应而生成氚。从重水反 应堆的重水中提氚的方法有多种,例如: 利用化学性质差异的化学交换法(如催 化交换法);利用迁移率不同的电解法; 利用挥发度不同的蒸馏法;此外,还有 色谱法、热扩散法和激光法等。现在, 用得比较多的是催化交换法和联合电解 的催化交换法。在法国、加拿大、印度、 韩国等国家中,有的已进入工业应用, 有的尚在开发研究。图 6-17 展示了提氚装置。



图 6-17 提氚装置

128

利用加速器生产氚是通过核反应获得,如:

氘 + 氘 → 氚 + 质子

中子 + 锂 -6 → 氚 + 氦 -4

这些方法生产氚,还没有形成规模生产,或者使用者尚不多。

3. 怎样制备氘化锂-6

重水和天然水的密度、冰点、沸点、蒸汽压等性质有差异。工业规模生产 重水有蒸馏法、电解法和化学交换法。我国秦山三期核电站用重水做慢化剂, 不用低浓铀,而以天然铀作燃料。

氘和重水的制备相对于氚来说容易得多,但重水的价格相当于黄金的价格。再谈一谈锂 −6,锂在自然界中分布很广。在天然锂中,有锂 −6 和锂 −7两种同位素,锂 −6 占 7.5%,锂 −7 占 92.5%。

锂 -6 和锂 -7 的分离方法很多,有物理法和化学法。物理法如电磁法、电解法、电迁移法、蒸馏法和激光法等。化学法如萃取法、沉淀法、离子交换法和锂汞齐法等。图 6-18 展示分离锂同位素的装置。目前工业上用得最多的分离法是锂汞齐 - 锂溶液化学交换法。锂汞齐法有汞污染的缺点。冠醚化学分离法等新分离技术正在开发研究中。得到锂 -6 之后,将氘气和金属锂 -6 在坩埚中加热达到 700 ~ 750 ℃,就可合成氘化锂 -6,用作氢弹的装料。

4. 向月球索取核材料氦 -3

氦-3有多种多样的用途,它是核聚变的重要核材料。

氦 -3 是氦气的一种稳定同位素,没有放射性。在大气和矿物质中,氦 -3 的含量很少。但是,人们探月发现,月球上蕴藏着丰富的氦 -3。它储藏在钛矿层里,分布在月球表面的浅土层中。据估算,月球上的氦 -3 的贮量为 100 万~ 500 万吨,可供全球数十万年之用。将这种富钛土加热到 700 ℃,氦 -3 就会释放出来。

用氦 -3 进行核聚变,以氦 -3 和氘为原料,核反应的产物是氦 -4 和质子(见下面反应式),不使用氚,不产生中子,无放射性核素和感生放射性核素,是完全清洁的能源。

所以,向月球索取核材料氦 -3,已成为核科学家和工程技术人员奋斗的 重要目标之一。

130)