

未辐照快堆(U,Pu)O₂ 燃料的溶解试验

张绍绮 隗秀芳 侯小琳

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

王守信 高耀斌 程沁澄

(兰州核燃料厂, 732850)

研究了未辐照 UO₂、(U,Pu)O₂ 燃料在硝酸中的溶解行为。详细描述了硝酸浓度、温度、芯块加工方法和 PuO₂ 含量等因素对溶解速度的影响, 测定了溶解过程中铀价态变化和难溶残渣含量。

关键词 快堆燃料溶解 UO₂ (U,Pu)O₂

众所周知, (U,Pu)O₂ 的完全溶解是保证燃料后处理过程中铀的回收和预防临界事故所必须的。因此, 快堆燃料溶解试验对改进和评价燃料芯块制造工艺和设计燃料后处理流程有较大意义。

关于快堆混合氧化物燃料元件在硝酸中的溶解, 国外已进行了大量研究^[1-5]。结果表明, 燃料芯块的溶解速度与许多因素有关。我国快堆研究工作还刚刚起步, 首批研制的 (U,Pu)O₂ 燃料芯块数量有限, 也没有入堆辐照。因此, 为了尽快获取国产快堆混合氧化物燃料的溶解数据, 我们仅对那些较重要的溶解变量, 例如硝酸浓度、温度、芯块加工方法和 PuO₂ 含量等进行了研究。

研究工作分两阶段, 首先在中国原子能科学研究院用 UO₂ 做模拟快堆燃料的溶解试验, 在取得一定经验后, 在兰州核燃料厂进行未辐照 (U,Pu)O₂ 芯块的溶解。实验结果表明, 我国首批研制的 (U,Pu)O₂ 燃料芯块的溶解性能良好, 溶解速度和难溶残渣量能满足后处理要求。

1 实验部分

1.1 燃料芯块

UO₂ 和 (U,Pu)O₂ 燃料芯块分别由核工业西南反应堆工程研究设计院四所和兰州核燃料厂四分厂制造。芯块的有关参数汇总于表 1。

收稿日期: 1993-08-20 收到修改稿日期: 1993-10-15

表 1 UO₂、(U,Pu)O₂ 燃料芯块制造参数

实验号	原料号	加工方法	PuO ₂ 含量/%	芯块密度/% ¹⁾	烧结温度/℃	质 量/g
1			0	87.0		11.9075
2			0	87.0		11.9216
3			0	87.0		11.9195
4			0	87.0		11.9248
5	91-3	共沉淀	27.0	95.8	1700±20	1.5986
6	91-3	共沉淀	27.0	96.0	1700±20	1.5866
7	91-3	共沉淀	27.0	95.8	1700±20	1.5684
8	91-3	共沉淀	27.0	95.8	1700±20	1.6816
9	91-3	共沉淀	27.0	95.7	1700±20	1.7178
10	91-3	共沉淀	27.0	95.8	1700±20	1.7160
11	90-11	共沉淀	22.8	94.2	1700±20	1.6710
12	90-11	共沉淀	22.8	96.3	1700±20	1.6423
13	90-12	共沉淀	34.6	95.0	1700±20	1.5039
14	90-12	共沉淀	34.6	95.0	1700±20	1.5145
15	90-11,12	共沉淀	28.3	88.7	1700±20	1.7081
16	90-11,12	共沉淀	28.3	89.9	1700±20	1.7092
17		机械混合	27.0	81.6	1650±20	1.9536
18		机械混合	27.0	79.8	1650±20	2.1512
19		机械混合	27.0	85.5	1650±20	1.9240
20		机械混合	27.0	80.1	1650±20	2.1990

注:1)表示相当于理论密度的百分之几。

1.2 溶解设备

溶解器是一个三颈烧瓶,装备有冷凝管和温度计,用调温锅式电炉控制溶解温度。

1.3 实验方法

在溶解器中加入 50ml(对 UO₂ 芯块加 360ml)一定浓度 HNO₃ 或 HNO₃-HF 溶液,预热至实验温度后从加料口放入 1 块(U,Pu)O₂ 芯块进行溶解,在不同时间取 0.1 ml 溶解液(对 UO₂ 芯块取 1ml),测定铀、钚浓度和钚的价态。通常芯块溶解 5h,然后将溶解液过滤。难溶残渣和滤纸用稀酸洗涤后,放入磁坩锅,并在马弗炉中(600℃)灰化 1h,然后在万分之一天平上称重难溶残渣量。该残渣用 50ml 12mol/l HNO₃-0.05 mol/l HF 沸腾溶解 1h,分析残渣溶液中的铀和钚,计算铀、钚比,并核对称重法测定的残渣量。

UO₂ 和(U,Pu)O₂ 芯块的溶解试验分别在普通放化实验室和后处理厂专用手套箱中进行,所有含钚样品的分析也均在手套箱中进行。

无特别说明,实验用共沉淀芯块,芯块中 PuO₂ 含量为 27%,溶解酸度是 12mol/l HNO₃,沸腾温度(B. P.)。

1.4 分析方法

(1)铀——直接用分光光度法(415nm)测定,当铀中含钚时,用 Br-PADAP 分光光度法^[6]测定。

(2)钚——用 17keV X 射线测量法^[7]测定。

(3)Pu(IV)和 Pu(VI)——用 TTA 或 PMBP 萃取法^[8]测定。

2 结果和讨论

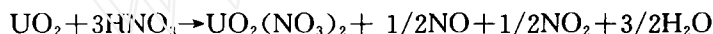
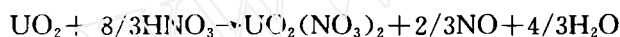
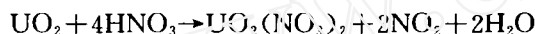
2.1 UO_2 燃料芯块的溶解

2.1.1 溶解曲线 图 1 是典型的 UO_2 芯块溶解曲线。曲线开始较为平缓,随后快速上升,最后又变得平缓并逐渐达到溶解终点。溶解曲线有这种形状可以用溶解过程中有效表面积的变化来解释。实验中硝酸是大量过剩的,溶解过程中酸度和其它条件基本不变,因此,可以认为溶解速度($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)是恒定的。由于单位时间芯块溶解率和有效溶解面积成正比,而溶解开始时芯块初始表面(加工表面)较光滑,有效面积较小,所以,溶解率也较小。随溶解继续进行,芯块表面变得越来越粗糙,有效面积也越来越大。据 Uriarte^[2]估计,铀芯块溶解 50% 时表面粗糙度增加 3—5 倍,因此,溶解率急剧增加。当剩余的芯块越来越小,表面积也逐渐变小,这样溶解率随之变小直至溶解终点。实际上测定溶解过程中的有效面积是很困难的,Uriarte 曾用粗糙常数(RC)的概念来定量描述溶解过程中芯块表面变化情况,并由下式计算:

$$\text{RC} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{(\text{RF})_k} (R_{k-1} - R_k) \cdot (R_0 - R_n)^{-1}$$

R_0 、 R_k 和 R_n 分别是溶解开始时刻、中间和最后时刻的芯块的半径,RF 是粗糙因素,它可由单位时间溶解的芯块量除以维持表面光滑和溶解速度恒定应当溶解的量求得。

2.1.2 硝酸浓度的影响 UO_2 在硝酸中溶解可能有以下几种反应^[4]:



如同金属铀的溶解一样,没有通用的化学反应能完全代表实际溶解过程。实验中比较了 UO_2 芯块在 12mol/l、8mol/l 和 4mol/l HNO_3 中的溶解,结果表明,酸度下降,溶解速度迅速下降(图 1),在 4mol/l HNO_3 下溶解 3h,溶解率仅约 15%。

2.1.3 温度的影响 在不同温度下进行了溶解试验,结果表明,100℃ 时的溶解速度略低于沸腾温度下的溶解速度(图 2)。尽管如此,由于在 100℃ 时溶解平稳,在工业生产中仍有一定的吸引力。

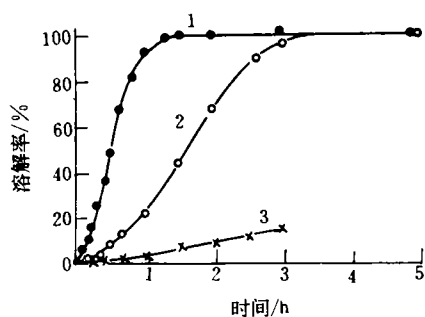


图 1 HNO_3 浓度对 UO_2 芯块溶解速度的影响
 c_{HNO_3} : 1——12 mol/l; 2——8 mol/l; 3——4 mol/l。

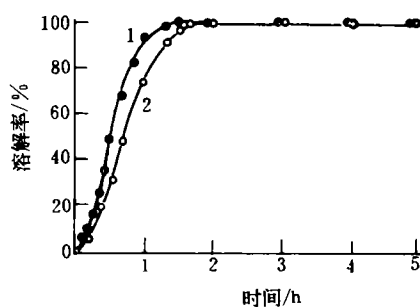


图 2 温度对 UO_2 芯块溶解速度的影响
 温度: 1——B. P.; 2——100℃。

2.2 (U,Pu)O₂ 燃料芯块的溶解

2.2.1 溶解曲线 图3是典型的(U,Pu)O₂芯块溶解曲线。和UO₂芯块类似,溶解开始的一小段时间曲线平缓,然后明显变陡,最后又重新平缓达到溶解终点。

2.2.2 硝酸浓度的影响 (U,Pu)O₂芯块的溶解速度明显地依赖于溶解酸度(图3)。例如在12mol/l HNO₃中溶解3h,芯块溶解率在95%以上,而在4mol/l HNO₃中仅为30%。

2.2.3 温度的影响 和UO₂芯块的溶解情况类似,溶解温度从沸点降至100℃,(U,Pu)O₂芯块溶解速度也相应有所下降(图4),该结果和文献[4]的结果相一致。

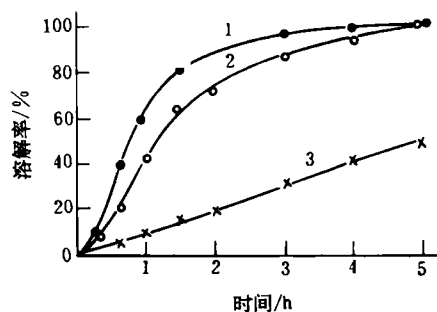


图3 HNO₃浓度对(U,Pu)O₂芯块溶解速度的影响

c_{HNO₃}: 1——12 mol/l; 2——8 mol/l; 3——4 mol/l。

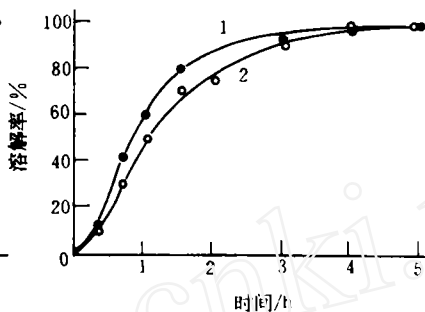


图4 温度对(U,Pu)O₂芯块溶解速度的影响

温度: 1——B. P.; 2——100℃。

2.2.4 氢氟酸的影响 正如许多文献中指出的那样,在硝酸中加入0.05mol/l HF可明显提高(U,Pu)O₂芯块的溶解速度,我们的实验结果(图5)表明,在溶解初始阶段,HF的加入明显加速芯块的溶解。

2.2.5 芯块加工方法的影响 芯块加工方法对(U,Pu)O₂芯块溶解速度的影响示于图6。由图6可见,机械混合芯块的溶解速度比共沉淀芯块的快。这一实验结果和文献[2]一致,但与文献[1]的数据矛盾。出现这种情况可能与芯块的来源和加工参数不同有关。在我们的实验中

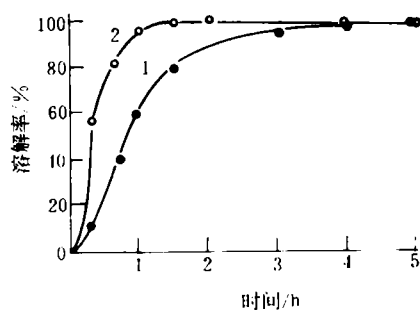


图5 氢氟酸对(U,Pu)O₂芯块溶解速度的影响

c_{HF}: 1——0 mol/l; 2——0.05 mol/l。

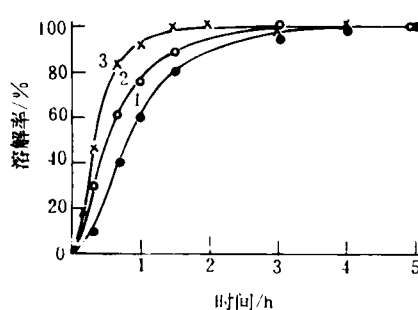


图6 芯块加工方法对(U,Pu)O₂芯块溶解速度的影响

加工方法: 1——共沉淀; 2,3——机械混合(分别是两块芯块的实验值)。

加工方法: 1——共沉淀; 2,3——机械混合(分别是两块芯块的实验值)。

发现,机械混合芯块的烧结密度较低,结构松散,在沸腾的 12 mol/l HNO_3 中很快碎裂成一堆粉末,这显然对加速溶解有利。而共沉淀芯块只有在大部分芯块溶解后才出现这种情况。

2.2.6 PuO_2 含量的影响 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 芯块中 PuO_2 含量对溶解速度的影响示于图 7。由图 7 可知, PuO_2 含量越高,溶解速度越慢。Koch^[9]认为,在实际应用时为了保持溶解速度合理, PuO_2 含量应小于 40%。

2.2.7 难溶残渣 芯块溶解 5h 后,溶解液中仍保留少量难溶残渣,其含量因芯块加工方法、批号和溶解条件而异。对共沉淀和机械混合芯块而言,分别为 0.03%—0.5% 和 0.3%—1.6% (表 2),该数据和文献[1]报道基本相同。

表 2 难溶残渣含量

实 验 号	5	7	10	11	15	17	18	20
加 工 方 法	CP	CP	CP	CP	CP	MB	MB	MB
溶解 HNO_3 浓度/mol·l ⁻¹	12	8	12	12	12	12	12	12
溶 解 温 度	B. P.	B. P.	100 °C	B. P.	B. P.	B. P.	B. P.	B. P.
难溶残渣含量/%	0.1	0.03	0.5	0.5	0.5	0.4	1.6	0.3

注:CP——共沉淀;MB——机械混合。

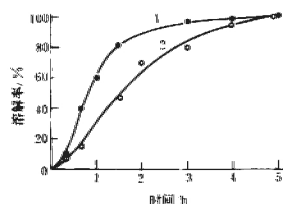


图 7 PuO_2 含量对 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 芯块溶解速度的影响
 PuO_2 含量: 1 27.0%; 2 34.6%。

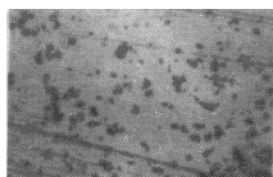


图 8 难溶残渣显微照像
 放大 200 倍。

从显微镜下观察,难溶残渣的颗粒很细,一般小于 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,图 8 是难溶残渣的颗粒照像。

化学分析表明,难溶残渣中钚含量明显超过芯块中初始钚含量。例如,27% PuO_2 - UO_2 芯块初始 $m_{\text{U}}/m_{\text{Pu}}$ 为 2.7,在沸腾的 12 mol/l HNO_3 中溶解 5h 后,残渣中 $m_{\text{U}}/m_{\text{Pu}}$ 减少到 0.5 左右。难溶残渣在 12 mol/l HNO_3 -0.05 mol/l HF 中很容易溶解。

2.2.8 钚优溶现象 Lerch^[1]用沸腾的 12mol/l HNO_3 溶解机械混合 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$

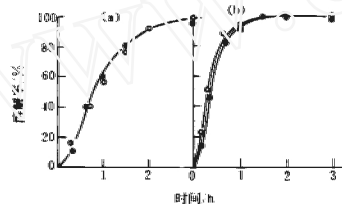


图 9 钚优溶现象

(a) (共沉淀芯块): ● — PuO_2 , ○ — UO_2
 (b) (机械混合芯块): ● — PuO_2 , ○ — UO_2 。

芯块时,发现 UO₂ 的溶解速度明显快于 PuO₂ 的溶解速度。在我们的机械混合芯块溶解试验中也发现了这种“铀优溶”现象,但共沉淀芯块却没有出现这种现象(图 9)。可能的解释是机械混合的芯块质地疏松,在溶解初期就解体为粉末状。众所周知,UO₂ 在浓硝酸中的溶解速度快于 PuO₂,因此 UO₂ 的溶解曲线出现在 PuO₂ 的上方。对于共沉淀芯块,溶解基本上是在芯块表面进行,而芯块表面即使有铀优溶发生,对 UO₂ 溶解曲线也不会产生太大影响,不至于 UO₂ 和 PuO₂ 溶解曲线出现“分离”现象。

2.2.9 酸耗 实验是在硝酸大量过剩的情况下进行的。溶解终点的酸度分析表明,对 12 mol/l HNO₃ 沸腾溶解共沉淀芯块实验,1mol (U,Pu)O₂ 消耗 6 mol 的硝酸。由于冷凝管冷凝效率差和频繁取样造成硝酸蒸气部分从取样口逃逸,实际用于溶解芯块的酸耗要低于此值。

2.2.10 钚价态 燃料芯块溶解液中钚的价态构成对后续调价步骤有重要参考价值。在浓硝酸沸腾溶解情况下,Pu(III)是不能存在的,因此仅跟踪分析 Pu(IV)和 Pu(VI)。结果表明,溶解液中钚主要以 Pu(IV)存在,Pu(VI)含量依芯块加工方法和溶解条件而异(表 3)。大致有如下规律:(1)随溶解时间增长,Pu(VI)含量有增加趋势;(2)溶解温度低,Pu(VI)的含量也低;(3)机械混合芯块中 Pu(VI)含量比共沉淀芯块的高。

表 3 溶解液中 Pu(VI)含量(%)

实验号	加工方法	溶 解 条 件		溶 解 时 间/h				
		HNO ₃ /mol · l ⁻¹	温 度	1	2	3	4	5
5	CP	12	B. P.		7.0	7.8	9.7	10.8
6	CP	12	B. P.	3.9	4.4		10.9	15.2
7	CP	8	B. P.	2.6	4.5		7.5	8.9
10	CP	12	100℃	3.8	2.7		3.6	2.2
18	MB	12	B. P.				20.7	28.5
20	MB	12	B. P.				18.4	25.9

3 结 论

- (1)除个别例外,所研究的芯块易溶解在沸腾的 12mol/l HNO₃ 中。
- (2)溶解酸度 12mol/l 下降至 4mol/l 时,UO₂ 和 (U,Pu)O₂ 芯块的溶解速度明显下降。
- (3)沸腾温度下,UO₂ 和 (U,Pu)O₂ 芯块在 12mol/l HNO₃ 中溶解速度要比 100℃时快。
- (4)27% PuO₂-UO₂芯块在沸腾的 12mol/l HNO₃ 中的溶解速度要比 35% PuO₂-UO₂ 芯块的快。
- (5)在实验条件下机械混合的芯块的溶解速度略快于共沉淀芯块的溶解速度。
- (6)在机械混合的芯块的溶解试验中,观察到铀的优溶现象。
- (7)27% PuO₂-UO₂芯块在沸腾的 12 mol/l HNO₃ 中溶解 5h,溶解液中仍保留少量难溶残渣,对共沉淀和机械混合芯块,其含量分别为 0.1%—0.5%和 0.3%—1.6%。
- (8)实验中所有的 (U,Pu)O₂ 芯块和难溶残渣都易溶于沸腾的 12mol/l HNO₃-0.05mol/l HF 中。
- (9)溶解液中钚主要以 Pu(IV)存在,Pu(VI)含量依芯块加工方法和溶解条件而异,并且随溶解时间增长而增加。在沸腾的 12mol/l HNO₃ 中溶解 5h,Pu(VI)的含量可高达 30%。

核工业总公司兰州核燃料厂四分厂给予本工作全力支持,该厂印玲芳、聂士兵、徐陆泉和冯宝霞等同志承担本工作的样品分析,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Lerch RE. Dissolution of Unirradiated Mechanically Blended, Sol Gel and Coprecipitated Mixed Oxide Fuel. HEDL-TME-72-67, 1972. Richland, Washington; HEDL, 1972.
- 2 Uriarte AL, Rainey RH. Dissolution of High-Density UO_2 , PuO_2 and UO_2 - PuO_2 Pellets in Inorganic Acid. ORNL-3695, 1965. Oak Ridge, Tennessee; ORNL, 1965.
- 3 Ferguson DE, Brown KB. Chemical Technology Division Annual Progress Report. ORNL-4272, 1968. Oak Ridge, Tennessee; ORNL, 1968, 42-48.
- 4 Ohuchi J, Horie M, Kashihara H, et al. Reprocessing Experiments on FBR Spent Fuel in CPF. In: Anon, ed. Proceedings of American Nuclear Society International Topical Meeting of Fuel Reprocessing and Waste Management (Vol. 2). Jackson, Wyoming, 1984. American Nuclear Society, 1984. 243-256.
- 5 Unger WE. Dissolution. In: Chioffi P, ed. Nuclear Metallurgy, Vol. 15. Symposium on Reprocessing of Nuclear Fuel. Ames, Iowa, 1969. Oak Ridge, Tennessee; AIMMPE Metallurgical Society and U. S. Atomic Energy Commission, 1969. 3-23.
- 6 续双城,刘秀红,陈仲安. 铀中微量铈的 Br-PADAP 分光光度法测定. 见:《超铀元素分析》编辑组编. 超铀元素分析. 北京:原子能出版社,1977. 170-174.
- 7 赵潭光,于长贤,董俊明,等. X 射线计数法测定铈. 见:《超铀元素分析》编辑组编. 超铀元素分析. 北京:原子能出版社,1977. 4-13.
- 8 魏秀芳,张清轩. PMBP 萃取分析硝酸介质中铈的价态. 原子能科学技术,1991,25(3):62.
- 9 Koch G. New Concepts of Fast Breeder Reprocessing. Radiochim Acta, 1984, 37(4): 205-212.

DISSOLUTION OF UNIRRADIATED LMFBR (U,Pu) O_2 FUEL

ZHANG SHAOQI WEI XIUFANG HOU XIAOLIN

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

WANG SHOUXIN GAO YAOBIN CHENG QINCHENG

(Lan Zhou Nuclear Fuel Complex, P. O. Box 508, 732850)

ABSTRACT

Dissolution behaviour of unirradiated LMFBR (U,Pu) O_2 fuel in HNO_3 is studied. The effects of HNO_3 concentration, dissolution temperature, (U,Pu) O_2 pellet fabrication method (mechanical blending and AUPUC coprecipitating) and PuO_2 content on dissolution rate are described in detail. The content of undissolved residues and the percentage of Pu(VI) in dissolution solution are determined.

Key words Fuel dissolution UO_2 (U,Pu) O_2