



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473467 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201080030036. 4

米歇尔·马松

(22) 申请日 2010. 06. 29

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

(30) 优先权数据

代理人 李丙林 张英

0954532 2009. 07. 02 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2011. 12. 31

G21C 19/46(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C01G 43/025(2006. 01)

PCT/EP2010/059232 2010. 06. 29

C01G 56/00(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02011/000844 FR 2011. 01. 06

CN 101088129 A, 2007. 12. 12, 全文.

(73) 专利权人 阿海珐核循环公司

CN 101449338 A, 2009. 06. 03, 全文.

地址 法国巴黎

WO 2007/118904 A1, 2007. 10. 25, 全文.

专利权人 法国原子能及替代能源委员会

CN 1961380 A, 2007. 05. 09, 全文.

(72) 发明人 让-卢卡·埃米 弗兰乔斯·德拉因

审查员 黄伟

弗兰乔斯·蓬斯莱特 宾赫·迪恩

菲利普·普拉德尔 帕斯卡莱·巴伦

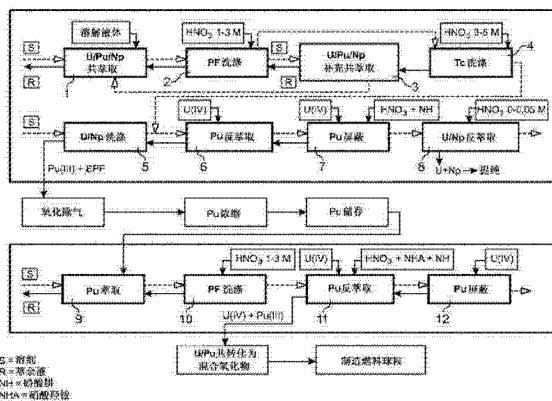
权利要求书5页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

用于处理废弃核燃料的改进方法

(57) 摘要

本发明涉及处理废弃核燃料的方法, 该方法包括:(a) 相对于也存在于由在 HNO₃ 中溶解核燃料得到的硝酸水相的锕系元素(III) 和主要部分的裂变产物, 净化存在于该相中的铀、钚和镅; 所述净化至少包括共萃取溶剂相中的铀、钚和镅;(b) 将溶剂相中的铀、钚和镅分离为第一水相和第二水相, 所述第一水相含有钚但不含 U 或 Np, 或者含有 Pu 和 U 的混合物但不含 Np, 或者含有 Pu、U 和 Np 的混合物, 而第二水相含有 U 和 Np 的混合物但不含 Pu, 或者含有铀但不含 Pu 或 Np;(c) 存储该第一水相;(d) 相对于也存在于第一水相中的裂变产物, 提纯第一水相中的钚或 Pu 或 U 的混合物或 Pu、U 和 Np 的混合物, 该提纯包括至少一次加入铀, 从而在所述提纯结束时获得含有 Pu 和 U 的混合物, 或 Pu、U 和 Np 的混合物的水溶液; 以及(e) 将这样获得的 Pu 和 U 的混合物, 或 Pu、U 和 Np 混合物共转化为混合的氧化物。



CN 102473467 B

1. 一种用于处理使用过的核燃料的方法,包括:

a) 从锕系元素(III)和主要部分的裂变产物中净化由将所述核燃料溶解在硝酸中得到的硝酸水相中存在的铀、钚和镅,锕系元素(III)和主要部分的裂变产物也存在于所述硝酸水相中,所述净化包括至少一次在溶剂相中共萃取 VI 价氧化态的铀、IV 价氧化态的钚、和 VI 价氧化态的镅,所述溶剂相与水不互溶并包含至少一种在有机稀释剂中的萃取剂,以及至少一次用硝酸水相洗涤在所述共萃取操作结束时获得的溶剂相;

b) 将在 a) 结束时获得的溶剂相中存在的铀、钚和镅分离为第一水相和第二水相,所述第一水相包含钚而不含铀或镅,或者包含钚和铀的混合物而不含任何镅,又或者包含钚、铀和镅的混合物,且所述第二水相包含铀和镅混合物而不含任何钚,或者含有铀而不含任何钚或镅;

c) 储存在 b) 结束时获得的所述第一水相;

d) 从仍存在于所述第一水相中的所述裂变产物中提纯在 c) 结束时获得的所述第一水相中存在的钚或钚和铀的混合物,又或者提纯钚、铀和镅的混合物,所述提纯包括至少一次加入铀,从而在 d) 结束时获得包含钚和铀的混合物或者含有钚、铀和镅的混合物的水溶液;以及

e) 将在 d) 结束时获得的所述水相中存在的钚和铀混合物,或钚、铀和镅的混合物共转化为混合氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在 b) 结束时获得的所述第一水相含有钚但不含任何铀或镅,而在 b) 结束时获得的所述第二水相含有铀和镅但不含任何钚。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中, b) 包括:

b₁) 反萃取存在于在 a) 结束时获得的溶剂相中的钚,所述钚是利用含有还原剂的硝酸水相以 III 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,钚(IV) 被还原为钚(III) 而镅(VI) 被还原为镅(IV),但铀不被还原;

b₂) 利用水相反萃取 b₁) 结束时获得的溶剂相中存在的铀和镅;以及

b₃) 洗涤在 b₁) 结束时获得的所述水相,以便从所述水相中除去伴随 b₁) 过程中的钚的铀和镅部分,利用与 a) 中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相洗涤所述水相。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述 c) 包括:

c₁) 将在 b₃) 结束时获得的所述水相中存在的钚(III) 氧化为钚(IV);

c₂) 浓缩在 c₁) 结束时获得的所述水相;以及

c₃) 储存在 c₂) 结束时获得的浓缩的水相。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中, d) 包括:

d₁) 萃取在 c) 结束时获得的所述水相中存在的钚(IV),所述钚(IV) 是利用与 a) 中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相萃取的;

d₂) 洗涤在 d₁) 结束时获得的所述溶剂相,以便从所述溶剂相除去在 d₁) 过程中伴随钚的所述裂变产物,利用硝酸水相洗涤所述溶剂相;

d₃) 反萃取在 d₂) 结束时获得的洗涤的溶剂相中存在的钚,所述钚是利用含还原剂的硝酸水相以 III 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,钚(IV) 被还原为钚(III);

以及向所述钚中加入铀(IV)。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在 b) 结束时获得的所述第一水相含有钚和铀但

不含任何铈,而在 b) 结束时获得的所述第二水相含有铀和镎但不含任何铈。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中, b) 包括:

b₁) 反萃取在 a) 结束时获得的所述溶剂相中存在的所述铈和所述铀部分的操作,所述铈和铀是利用含有还原剂的硝酸水相分别以 III 价和 VI 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,铈(IV) 被还原为铈(III) 而镎(VI) 被还原为镎(IV),但铀不被还原;

b₂) 用水相反萃取在 b₁) 结束时获得的溶剂相中存在的铀和镎;以及

b₃) 洗涤在 b₁) 结束时获得的水相,以便从所述水相中除去在 b₁) 过程中伴随铈和铀的镎,利用与 a) 中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相洗涤所述水相。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中, c) 包括:

c₁) 将在 b₃) 结束时获得的水相中存在的铈(III) 氧化为铈(IV),如果铀(IV) 存在于所述水相中,则将铀(IV) 氧化为铀(VI);

c₂) 浓缩在 c₁) 结束时获得的所述水相;以及

c₃) 储存在 c₂) 结束时获得的浓缩的水相。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中, d) 包括:

d₁) 共萃取在 c) 结束时获得的水相中存在的铈(IV) 和铀(VI),利用与在 a) 中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铈(IV) 和铀(VI);

d₂) 洗涤在 d₁) 结束时获得的溶剂相,以便从所述溶剂相中除去在 d₁) 过程中伴随铈和铀的裂变产物,利用硝酸水相洗涤所述溶剂相;

d₃) 反萃取在 d₂) 结束时获得的洗涤的溶剂相中存在的铈,所述铈是利用含还原剂的硝酸水相以 III 价氧化态被反萃取的,借助于该还原剂,铈(IV) 被还原为铈(III);以及

d₄) 洗涤在 d₃) 结束时获得的水相,以便从所述水相中除去在 d₃) 过程中伴随铈(III) 的铀(VI),利用与在 a) 中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相洗涤所述水相,并且所述洗涤包括向所述水相中至少一次加入铀(IV)。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在 b) 结束时获得的所述第一水相含有铈、铀和镎,而在 b) 结束时获得的所述第二水相含有铀但不含任何铈或镎。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中, b) 包括:

b₁) 反萃取在 a) 结束时获得的溶剂相中存在的铈、镎和铀部分,该铈、镎和铀是利用含有还原剂的硝酸水相分别以 III 价、V 价和 VI 价氧化态被反萃取的,借助于该还原剂,铈(IV) 被还原为铈(III) 而镎(VI) 被还原为镎(V),但铀不被还原;以及

b₂) 反萃取在 b₁) 结束时获得的溶剂相中存在的铀,利用水相反萃取所述铀。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中, c) 包括:

c₁) 将在 b₂) 结束时获得的水相中存在的铈(III) 和镎(V) 分别氧化为铈(IV) 和镎(VI);

c₂) 浓缩在 c₁) 结束时获得的所述水相;以及

c₃) 储存在 c₂) 结束时获得的所述浓缩的水相。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中, d) 包括:

d₁) 共萃取在 c) 结束时获得的水相中存在的铈(IV)、铀(VI) 和镎(VI),利用与在 a) 中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铈(IV)、铀(VI) 和镎(VI);

d₂) 洗涤在 d₁) 结束时获得的溶剂相,以便从所述溶剂相中除去在 d₁) 过程中伴随铈、铀

和铊的裂变产物,利用硝酸水相洗涤所述溶剂相;

d₃)反萃取在 d₂)结束时获得的洗涤的溶剂相中存在的铀和铊,所述铀和铊是利用含还原剂的硝酸水相分别以 III 价和 V 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,铀(IV)被还原为铀(III)而铊(VI)被还原为铊(V);以及

d₄)洗涤在 d₃)结束时获得的水相,以便从所述水相中除去在 d₃)过程中伴随铀(III)和铊(V)的铀(VI),利用与在 a)中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相洗涤所述水相,并且所述洗涤包括向所述水相至少一次加入铀(IV)。

14. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述铀(IV)被加入到所述铀中,其加入量使得在 d)结束时获得的水相中铀和铀的质量比与在 e)中获得的混合氧化物的铀和铀的质量比相一致。

15. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,其中,加入到所述铀中的所述铀(IV)的量使得在 d)结束时获得的所述水相的铀和铀的质量比与在 e)中获得的混合氧化物的铀和铀的质量比相一致。

16. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,加入到所述铀中的所述铀(IV)的量使得在 d)结束时获得的所述水相的铀和铀的质量比与在 e)中获得的混合氧化物的铀和铀的质量比相一致。

17. 根据权利要求 1 所述方法,其中,c)的持续时间为至少 15 天。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,c)的持续时间为一个月至十二个月。

19. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,在 c₃)中储存的水相具有 200g/L 至 250g/L 的铀含量。

20. 根据权利要求 8 所述的方法,在 c₃)中储存的水相具有 200g/L 至 250g/L 的铀和铀混合物含量。

21. 根据权利要求 12 所述的方法,在 c₃)中储存的水相具有 200g/L 至 250g/L 的铀、铀和铊混合物含量。

22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,a)中使用的所述溶剂相含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯,磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70。

23. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,a)包括:

- 由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、铀和铊的第一共萃取,所述铀、铀和铊是利用含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯的溶剂相共萃取的,磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70;

- 在所述第一共萃取结束时获得的溶剂相的第一洗涤,以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、铀和铊的钨和钼,利用含有 1mol/L 至 3mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;

- 在所述共萃取结束时获得的溶剂相的第二洗涤,以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、铀和铊的钨,利用含 3mol/L 至 5mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;以及

- 在所述第二洗涤结束时获得的水相中存在的铀、铀和铊的第二共萃取,利用与在第一共萃取中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铀、铀和铊。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中在 b₁)过程中使用的所述硝酸水相含有 0.05mol/L 至 1mol/L 的硝酸,而在 b₂)过程中使用的所述硝酸水相含有 0 至 0.05mol/L 的

硝酸。

25. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, a) 包括:

- 由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、钚和镎的第一共萃取, 所述铀、钚和镎是利用含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯的溶剂相共萃取的, 磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70;

- 在所述第一共萃取结束时获得的溶剂相的第一洗涤, 以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨和锆, 利用含有 1mol/L 至 3mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;

- 在所述共萃取结束时获得的溶剂相的第二洗涤, 以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨, 利用含 3mol/L 至 5mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相; 以及

- 在所述第二洗涤结束时获得的水相中存在铀、钚和镎的第二共萃取, 利用与在第一共萃取中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铀、钚和镎。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, d_2) 过程中使用的所述硝酸水相含有 1mol/L 至 3mol/L 的硝酸, 而在 d_3) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0.05mol/L 至 2mol/L 的硝酸。

27. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, a) 包括:

- 由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、钚和镎的第一共萃取, 所述铀、钚和镎是利用含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯的溶剂相共萃取的, 磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70;

- 在所述第一共萃取结束时获得的溶剂相的第一洗涤, 以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨和锆, 利用含有 1mol/L 至 3mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;

- 在所述共萃取结束时获得的溶剂相的第二洗涤, 以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨, 利用含 3mol/L 至 5mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相; 以及

- 在所述第二洗涤结束时获得的水相中存在铀、钚和镎的第二共萃取, 利用与在第一共萃取中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铀、钚和镎。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中在 b_1) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0.05mol/L 至 1mol/L 的硝酸, 而在 b_2) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0 至 0.05mol/L 的硝酸。

29. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, a) 包括:

- 由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、钚和镎的第一共萃取, 所述铀、钚和镎是利用含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯的溶剂相共萃取的, 磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70;

- 在所述第一共萃取结束时获得的溶剂相的第一洗涤, 以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨和锆, 利用含有 1mol/L 至 3mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;

- 在所述共萃取结束时获得的溶剂相的第二洗涤, 以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨, 利用含 3mol/L 至 5mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相; 以及

- 在所述第二洗涤结束时获得的水相中存在铀、钚和镎的第二共萃取, 利用与在第一共萃取中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铀、钚和镎。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中, d_2) 过程中使用的所述硝酸水相含有 1mol/L 至 3mol/L 的硝酸,而在 d_3) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0.05mol/L 至 2mol/L 的硝酸。

31. 根据权利要求 11 所述的方法,其中, a) 包括:

- 由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、钚和镎的第一共萃取,所述铀、钚和镎是利用含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯的溶剂相共萃取的,磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70;

- 在所述第一共萃取结束时获得的溶剂相的第一洗涤,以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨和锆,利用含有 1mol/L 至 3mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;

- 在所述共萃取结束时获得的溶剂相的第二洗涤,以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨,利用含 3mol/L 至 5mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;以及

- 在所述第二洗涤结束时获得的水相中存在铀、钚和镎的第二共萃取,利用与在第一共萃取中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铀、钚和镎。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中在 b_1) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0.05mol/L 至 1mol/L 的硝酸,而在 b_2) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0 至 0.05mol/L 的硝酸。

33. 根据权利要求 13 所述的方法,其中, a) 包括:

- 由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、钚和镎的第一共萃取,所述铀、钚和镎是利用含有在十二烷中的磷酸三正丁基酯的溶剂相共萃取的,磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于 30/70;

- 在所述第一共萃取结束时获得的溶剂相的第一洗涤,以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨和锆,利用含有 1mol/L 至 3mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;

- 在所述共萃取结束时获得的溶剂相的第二洗涤,以便从所述溶剂相除去伴随溶剂相中的铀、钚和镎的钨,利用含 3mol/L 至 5mol/L 硝酸的硝酸水相洗涤所述溶剂相;以及

- 在所述第二洗涤结束时获得的水相中存在铀、钚和镎的第二共萃取,利用与在第一共萃取中使用的溶剂相具有相同组成的溶剂相共萃取所述铀、钚和镎。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中, d_2) 过程中使用的所述硝酸水相含有 1mol/L 至 3mol/L 的硝酸,而在 d_3) 过程中使用的所述硝酸水相含有 0.05mol/L 至 2mol/L 的硝酸。

35. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括提纯在 b) 结束时获得的所述第二水相中存在的铀。

36. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述使用过的核燃料为铀氧化物燃料或混合的铀和钚氧化物燃料。

用于处理废弃核燃料的改进方法

技术领域

[0001] 本发明涉及处理使用过的核燃料的方法,除了其他优点,其还具有避免在处理这些燃料的现场储存纯化的钚(即从裂变产物完全消除放射性污染)、甚至避免与铀或铀和镎混合的优点。

[0002] 发现这种方法特别适用于钚氧化物燃料的处理和混合的铀和钚燃料的处理。

背景技术

[0003] 今天,处理使用过的核燃料的工厂使用 PUREX(萃取精制钚铀(Plutonium Uranium Refining by EXtraction))方法回收这些燃料中存在的铀和钚。

[0004] 这是通过液-液萃取应用几个纯化周期(循环)来实现的。使用的萃取剂是对铀和钚具有独特亲合力的磷酸三正丁基酯。

[0005] 法国 La Hague 的工厂 UP2-800 中使用的 PUREX 方法概括起来包括三个周期(循环),即:

[0006] - 第一周期(循环),其目的是从两种锕系元素(III)镅和镅,以及从主要部分的裂变产物消除铀和钚的污染,以及实现将铀和钚分离到两股流动体(flow)中;以及

[0007] - 两个补充周期(循环),分别被称为“第二铀周期(第二铀循环)”和“第二钚周期(第二钚循环)”,并且其目的是在分离后单独纯化铀和钚。

[0008] 近来, PUREX 方法的重要发展,即, COEX™(共萃取(COEXtraction))方法,在国际公开号为 W02007 / 135178[1] 的 PCT 国际申请中提出。

[0009] 实际上,该发展在确保铀和钚回收以及纯化与 PUREX 方法所实现的结果可比拟的同时,提供了显著减少钚被不当用于军事目的风险的可能性。

[0010] 其还使得能够生产含从裂变产物中完全去除的钚、铀和可能的镎的混合物的流动体,和使用该流动体用于供应车间,所谓的“共转化(co-conversion)”车间的应用,该共转化车间的功能是通过草酸沉淀来制备混合的氧化物 $(U, Pu)O_2$ 或 $(U, Pu, Np)O_2$, 其可直接用于制造 MOX(混合氧化物燃料)型核燃料。

[0011] 为此,在类似于应用于 PUREX 方法的第一周期(循环)的消除铀和钚污染的操作之后, COEX™ 方法倾向于实现铀和钚的分离,以便获得含有钚、铀、以及可能的镎的第一流动体,和含铀和可能的镎但不含任何钚的第二流动体。

[0012] 该方法还倾向于在该分离的下游的所有操作中保持铀的存在和可能的镎的存在,直到获得混合氧化物 $(U, Pu)O_2$ 或 $(U, Pu, Np)O_2$ 。

[0013] 因此,在 COEX™ 方法中, PUREX 方法的“第二钚周期(第二钚循环)”被目的为提纯钚和铀的周期(循环)取代,且如果需要,源自分离和裂变产物的第一流动体中存在的镎仍可存在于该流动体中。

[0014] 为了确保消除负责处理使用过的核燃料的车间的操作和负责制造 MOX 核燃料的操作之间的相互关系,从而避免 MOX 核燃料的生产经受使用过的核燃料的处理, COEX™ 方法包括储存步骤。

[0015] 该存储步骤位于目的在于提纯铀和钍的周期（循环）之间，且如果需要，铀出现在来自分离和共转化的第一流动体中，即恰在共转化之后。

[0016] 在第一种情形中，其是以储存的水溶液的提纯的铀、钍和可能的铀的混合物，而在第二种情形中，其是以储存的固体形式的提纯的铀、钍和可能的铀的混合物。

[0017] 考虑到在处理使用过的核燃料过程中将铀用作不当用于军事目的更加困难，本发明人设定了提供方法的目的，其具有与 COEX™ 方法相同的优点，即：

[0018] - 不单独遗留铀，

[0019] - 产生无裂变产物的含铀、钍和可能的铀的混合物的流动体，能够通过草酸共沉淀转化为混合氧化物 (U, Pu)O₂ 或 (U, Pu, Np)O₂，以及

[0020] - 确保消除使用过的核燃料的处理和制造新的核燃料之间功能性相互关系，

[0021] 进一步具有这样的优点，即避免提纯的铀，甚至与钍混合或与钍和铀混合，被储存在处理核燃料的地点。

[0022] 本发明人还设定了这样的目的，即这些优点的累积产生了一种方法，该方法的工业利用并不比 COEX™ 方法复杂，并且如果可能，甚至产生比 COEX™ 方法在工业上应用更简单的方法。

发明内容

[0023] 这些目的以及其他目的是通过本发明实现的，本发明提出了处理使用过的核燃料的方法，包括：

[0024] a) 从锕系元素 (III) 和主要部分的裂变产物净化由将核燃料溶解在硝酸中得到的硝酸水相 (nitric aqueous phase) 中存在的铀、钍和铀，锕系元素 (III) 和主要部分的裂变产物也存在于该相中，这种净化包括至少一次在溶剂相中共萃取 VI 价氧化态的铀、IV 价氧化态的钍、和 VI 价氧化态的铀的操作，该溶剂相与水不互溶并含至少一种在有机稀释剂中的萃取剂，以及至少一次用含氨水相洗涤在该共萃取操作结束时获得的溶剂相的操作；

[0025] b) 将在步骤 a) 结束时获得的溶剂相中存在的铀、钍和铀分离为第一水相和第二水相，该第一水相含有钍而不含任何铀或铀，或者含有钍和铀的混合物而不含铀，又或者含有钍、铀和铀的混合物，且第二水相含有铀和铀混合物而不含任何钍，或者含有铀而不含钍或铀；

[0026] c) 储存在步骤 b) 结束时获得的第一水相；

[0027] d) 从仍存在于此相中的裂变产物中提纯在步骤 c) 结束时获得的第一水相中存在的钍或钍和铀的混合物，又或者提纯钍、铀和铀的混合物，该提纯包括至少一次加入铀，从而在该提纯结束时获得含有钍和铀的混合物，或者含有钍、铀和铀的混合物的水溶液；以及

[0028] e) 将在步骤 d) 结束时获得的水相中存在的钍和铀混合物，或钍、铀和铀的混合物共转化为混合的氧化物。

[0029] 因此，在本发明的方法中：

[0030] - 钍不再单独存在，因为直到提纯步骤 d)，其都与裂变产物关联，或与铀或与铀和铀的混合物关联，这取决于分离步骤 b) 如何实现，同时从目的在于从裂变产物完全去除钍的提纯步骤 d) 中，钍至少与铀关联，或甚至与铀和铀的混合物关联；

[0031] - 提纯步骤 d) 提供产生含钍、铀和可能的铀的混合物而不含裂变产物的水溶液的

可能性,该水溶液能够被转化为混合的氧化物;

[0032] - 消除处理使用过的核燃料和制造新核燃料之间的功能性相互关系是通过储存步骤来保证的,但该储存步骤处于分离步骤 b) 和提纯步骤 d) 之间,以便储存的水相含有相对于裂变产物还未被提纯的铀。

[0033] 这样,本发明的方法给出了避免在处理使用过的核燃料的地点存在提纯的铀,甚至与铀混合或与铀和镓混合的铀的可能性。

[0034] 在本发明方法的第一优选实施例中,实现步骤 b) 以使得第一水相含铀但不含任何铀或镓,第二水相含铀和镓但不含任何铀。

[0035] 因此,在第一实施例中,步骤 b) 优选包括:

[0036] b₁) 反萃取存在于在步骤 a) 结束时获得的溶剂相中的铀的操作,该铀是利用含有还原剂的硝酸水相以 III 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,铀 (IV) 可被还原为铀 (III),镓 (VI) 可被还原为镓 (IV),但铀不被还原,例如硝酸亚铀 (uranous nitrate)- 或铀 (IV)- 被抗亚硝酸试剂 (例如硝酸胍) 稳定化;

[0037] b₂) 反萃取存在于操作 b₁) 结束时获得的溶剂相中的铀和镓的操作,该反萃取操作是利用水相实现的;以及

[0038] b₃) 洗涤在操作 b₁) 结束时获得的水相的操作,以便从该相中除去伴随所述操作 b₁) 过程中的该水相中的铀的铀和镓部分,该洗涤是利用与步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相进行的。

[0039] 在该情形中,处于氧化态的铀比处于还原态的铀在水溶液中更稳定,步骤 c) 优选包括:

[0040] c₁) 氧化操作,用于将在操作 b₃) 结束时获得的水相中存在的铀 (III) 转化为 IV 价氧化态;

[0041] c₂) 浓缩在氧化操作结束时获得的水相以便减小该相的体积的操作;以及

[0042] c₃) 储存由此浓缩的水相的操作。

[0043] 而且在该情形中,步骤 d) 优选包括:

[0044] d₁) 萃取在步骤 c) 结束时获得的水相中存在的铀 (IV) 的操作,该萃取是利用与步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相实现的;

[0045] d₂) 洗涤在操作 d₁) 结束时获得的溶剂相的操作,以便从该相除去伴随所述操作 d₁) 过程中的溶剂相中的铀的裂变产物,该洗涤是利用硝酸水相实现的;

[0046] d₃) 反萃取该洗涤的溶剂相中存在的铀的操作,该铀是利用含还原剂的硝酸水相以 III 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,铀 (IV) 可被还原为铀 (III),例如用硝酸胍稳定化的硝酸羟铵;以及向铀中至少一次加入铀 (IV),这种加入优选在操作 b₃) 结束时执行。

[0047] 这样获得的水相含有铀 (III) 和铀 (IV),但其不再含有任何裂变产物,并且其可经共转化步骤 e) 以获得混合的氧化物 (U, Pu)O₂。

[0048] 在本发明方法的第二优选实施例中,实现步骤 b) 以使第一水相含铀和铀但不含镓,并且因此使第二水相含铀和镓但不含铀。

[0049] 因此,在第二实施例中,步骤 b) 优选包括:

[0050] b₁) 反萃取在步骤 a) 结束时获得的溶剂相中存在的铀和铀部分的操作,该铀和铀是利用含有还原剂的硝酸水相分别以 III 价和 VI 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,铀

(IV) 可被还原为铀 (III) 且镎 (VI) 可被还原为镎 (IV), 但铀不被还原, 例如铀 (IV) 可用硝酸胍稳定化;

[0051] b_2) 反萃取在操作 b_1) 结束时获得的溶剂相中存在的铀和镎的操作, 该反萃取操作是利用水相实现的; 以及

[0052] b_3) 洗涤在操作 b_1) 结束时获得的水相的操作, 以便从该相中除去伴随所述操作 b_1) 过程中的该相中的铀和铀的镎, 该洗涤操作是利用与步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相进行的, 并且可以通过向所述水相加入铀 (IV) 或铀 (VI) 来完成, 以便补偿可能伴随溶剂相中的镎的铀部分。

[0053] 在该情形中, 步骤 c) 优选包括:

[0054] c_1) 氧化操作, 用于使在操作 b_3) 结束时获得的水相中存在的铀 (III) 转化为 IV 价氧化态, 且如果铀 (IV) 存在于该相中, 则为了使铀 (IV) 转化为 VI 价氧化态, 铀实际上像铀一样在水溶液中以氧化态比还原态更稳定;

[0055] c_2) 浓缩在氧化操作结束时获得的水相的操作, 以便减小该相的体积; 以及

[0056] c_3) 储存由此浓缩的水相的操作。

[0057] 而且, 在该情形中, 步骤 d) 优选包括:

[0058] d_1) 共萃取在步骤 c) 结束时获得的水相中存在的铀 (IV) 和铀 (VI) 的操作, 该共萃取是利用与在步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相实现的;

[0059] d_2) 洗涤在操作 d_1) 结束时获得的溶剂相的操作, 以便从该相去除伴随所述操作 d_1) 过程中的溶剂相中的铀和铀的裂变产物, 该洗涤是利用硝酸水相实现的;

[0060] d_3) 反萃取该洗涤的溶剂相中存在的铀的操作, 该铀是利用含还原剂的硝酸水相以 III 价氧化态被反萃取的, 借助于该还原剂, 铀 (IV) 可被还原为铀 (III), 例如用硝酸胍稳定化的硝酸羟铵; 以及

[0061] d_4) 洗涤在操作 d_3) 结束时获得的水相的操作, 以便从该相除去伴随所述操作 d_3) 过程中的水相中的铀 (III) 的铀 (VI), 该洗涤操作是利用与在步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相实现的, 并且优选在操作 d_4) 结束时包括向所述水相中至少一次加入铀 (IV)。

[0062] 而且, 以该方式获得水相含有铀 (III) 和铀 (IV) 但不再含有任何裂变产物, 并且其可经共转化步骤 e) 而获得混合的氧化物 $(U, Pu)O_2$ 。

[0063] 在本发明方法的第三实施例中, 执行步骤 b) 以使得第一水相含由铀、铀和镎, 第二水相含有铀但不含任何铀或镎。

[0064] 因此, 在该第三实施例中, 步骤 b) 优选包括:

[0065] b_1) 反萃取在步骤 a) 结束时获得的溶剂相中存在的铀、镎和铀部分的操作, 该铀、镎和铀是利用含有还原剂的硝酸水相分别以 III 价、V 价和 VI 氧化态被反萃取的, 借助于该还原剂, 铀 (IV) 可被还原为铀 (III), 镎 (VI) 可被还原为镎 (V), 但铀不被还原, 例如用硝酸胍稳定化的硝酸羟铵; 以及

[0066] b_2) 反萃取在操作 b_1) 结束时获得的溶剂相中存在的铀的操作, 该反萃取操作是利用水相实现的。

[0067] 在该情形中, 步骤 c) 优选包括:

[0068] c_1) 氧化操作, 用于使在操作 b_2) 结束时获得的水相中存在的铀 (III) 和镎 (V) 分别转化为 IV 价和 VI 价氧化态;

[0069] c₂) 浓缩在该氧化操作结束时获得的相的操作,以便减小该相的体积;以及

[0070] c₃) 储存由此浓缩的水相的操作。

[0071] 而且,在该情形中,步骤 d) 优选包括:

[0072] d₁) 共萃取在步骤 c) 结束时获得的水相中存在的铀(IV)、铀(VI)和镎(VI)的操作,该共萃取是利用与在步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相实现的;

[0073] d₂) 洗涤在所述操作 d₁) 结束时获得的溶剂相的操作,以便从该相中除去伴随所述操作 d₁) 过程中的溶剂相中的铀、铀和镎的裂变产物,该洗涤操作是利用硝酸水相实现的;

[0074] d₃) 反萃取该洗涤的溶剂相中存在的铀和镎的操作,该铀和镎是利用含还原剂的硝酸水相分别以 III 价和 (V) 价氧化态被反萃取的,借助该还原剂,铀(IV) 可被还原为铀(III),镎(VI) 可被还原为镎(V),例如用硝酸胍稳定化的硝酸羟铵;以及

[0075] d₄) 洗涤在操作 d₃) 结束时获得的水相的操作,以便从该相中除去伴随所述操作 d₃) 过程中的水相中的铀(III) 和镎(V) 的铀(VI),该洗涤操作是利用与在步骤 a) 中使用的溶剂相组成相同的溶剂相实现的,并且优选在操作 d₄) 结束时包括向所述水相至少一次加入铀(IV)。

[0076] 由于铀(IV) 的加入是通过将镎(V) 还原为镎(IV) 来表示的,因此这样获得的水相含有铀(III)、铀(IV) 和镎(IV) 而不再含有任何裂变产物,并且其可因此经历共转化步骤 e) 以获得混合的氧化物 (U, Pu, Np) O₂。

[0077] 无论是否采用用本发明的方法,步骤 e) 优选以 PCT 国际申请公开第 W02005 / 119699 号【2】中公开的方式执行,即:

[0078] * 利用仅由选自氧、碳、氮和氢原子的原子组成的一价阳离子(如胍阳离子)将铀稳定化为 III 价氧化态,将铀稳定化为 IV 价氧化态,以及如果需要的话,将镎稳定化为 IV 价氧化态;

[0079] * 利用草酸或其盐或其衍生物共沉淀上述稳定化的铀、铀和如果需要的镎;以及

[0080] * 通过煅烧得到的共沉淀物,优选在惰性气体或具有非常弱氧化性的气体下,例如主要包含氩气的气体,以除去碳并避免形成 U₃O₈。

[0081] 这样获得的混合氧化物的外观为粉末,然后其可直接用于制造核 MOX 燃料的球粒,例如用 MIMAS(微粉化主混合(MIcronized MASTer Blend))方法。

[0082] 考虑到其用于制造 MOX 核燃料,当其不含任何镎时,该混合的氧化物的 U / Pu 的质量比优选等于或基本上等于 50 / 50,而当其含有镎时,U / Pu / Np 的质量比等于或基本上等于 49 / 49 / 2。

[0083] 根据本发明,可以在步骤 d) 和步骤 e) 之间,或在步骤 e) 开始时恰在稳定化铀、铀和可能的镎之前,将在步骤 d) 结束时获得的水相的 U / Pu 或 U / Pu / Np 质量比调整为期望获得的混合氧化物中的一种。

[0084] 然而,优选在步骤 d) 结束时获得的水相的 U / Pu 或 U / Pu / Np 质量比与该混合氧化物中的一种相适应或仅需后续稍加调整。

[0085] 这样做的结果是在上述三个优选实施例,在步骤 d) 中加入到铀中的铀(IV) 优选以这样的量加入,即使得在该步骤结束时获得的水相的 U / Pu 或 U / Pu / Np 质量比与在步骤 e) 中获得的混合氧化物中的一种相适应。

[0086] 而且,与本发明方法的实施例无关,优选步骤 c) 持续至少十五天且优选包括一个

月至十二个月,应该注意在该步骤中,操作 c_1) 和 c_2) 相对于储存操作 c_3) 的持续时间是可忽略的。

[0087] 进一步优选在操作 c_3) 中储存的水相的铀含量或铀和钍混合物的含量或铀、钍和镎混合物的含量为 200g / L 至 250g / L。

[0088] 本领域技术人员阅读上述内容后应理解,在步骤 a) 以及由此在步骤 b) 和 d) 中使用的溶剂相的萃取剂优选选自与 IV 和 / 或 VI 价氧化态的锕系元素的络合比与 III 和 / 或 V 价氧化态的锕系元素的络合更强的萃取剂。

[0089] 该萃取剂可以是磷酸三烷基酯,如磷酸三正丁基酯(或 TBP)、磷酸三异丁基酯(或 TiBP) 或磷酸三异戊基酯。

[0090] 溶解该萃取剂的有机稀释剂尤其可以选自用于液-液萃取的不同碳氢化合物,例如甲苯、二甲苯、叔丁基苯、三-异丙基苯、煤油和十二烷、煤油和直链或支链十二烷(如正十二烷)和氢化的四丙烯(hydrogenated tetrapropylene)(或 HTP)。

[0091] 然而,如同在 PUREX 方法中那样,优选使用在十二烷中含有磷酸三正丁基酯且磷酸三正丁基酯与十二烷的体积比等于或基本上等于 30 / 70 的溶剂相。

[0092] 在该情形中,步骤 a) 优选包括:

[0093] - 第一共萃取操作,共萃取由溶解使用过的核燃料得到的硝酸水相中存在的铀、钍和镎,该共萃取操作是利用如上文所述的溶剂相进行的;

[0094] - 第一洗涤操作,洗涤在共萃取操作结束时获得的溶剂相,以便从该相除去伴随溶剂相中的铀、钍和镎的一部分裂变产物,尤其是钆和锆,该洗涤是利用优选含有 1mol / L 到 3mol / L 硝酸的硝酸水相进行的;

[0095] - 第二洗涤操作,洗涤在共萃取操作结束时获得的溶剂相,以便从该相除去伴随溶剂相中的铀、钍和镎的钨,该洗涤是利用优选含 3mol / L 至 5mol / L 硝酸的硝酸水相进行的;以及

[0096] - 共萃取操作,共萃取在第二洗涤操作结束时获得的水相中存在铀、钍和镎,该共萃取是利用与在第一共萃取操作中使用的溶剂相组成相同的溶剂相进行的。

[0097] 在该情形中:

[0098] - 用于操作 b_1) 的硝酸水相优选含有 0.05mol / L 至 1mol / L 的硝酸,而在操作 b_2) 中使用的硝酸水相优选含有 0 至 0.05mol / L 的硝酸;

[0099] - 用于操作 d_2) 的硝酸水相优选含有 1mol / L 至 3mol / L 的硝酸,而用于操作 d_3) 的硝酸水相优选含有 0.05mol / L 至 2mol / L 的硝酸。

[0100] 如果执行所述步骤 b) 以使得第二水相含由铀和镎,本发明的方法进一步包括提纯在步骤 b) 结束时获得第二水相中存在的铀,以便增强其从裂变产物的净化并将其与镎分离。这些操作可以像常规 PUREX 方法那样执行(参见,例如“Techniques de l'Ingénieur”的论述“Génie Nucléaire”(核工程)中的文章 BN3650,【3】)。

[0101] 本发明方法的其他优点和特征可通过阅读下面的说明书明显看出,下文中的说明参考本方法的工业规模的示例性实施例进行描述。

[0102] 当然,这些实施例仅仅是作为本发明的图解说明给出的,而不是对本发明进行限制。

附图说明

[0103] 图 1 示出了本发明方法的第一实施例的框图,该方法设计用于获得混合氧化物(U / Pu)O₂。

[0104] 图 2 示出了本发明方法的第二实施例的框图,该方法也设计用于获得混合氧化物(U / Pu)O₂。

[0105] 图 3 示出了本发明方法的第三实施例的框图,该方法设计用于获得混合氧化物(U / Pu / Np)O₂。

[0106] 这些附图中,标号为 1 到 13 的矩形表示多级萃取器,如常规用于处理辐射核燃料的萃取器(混合器-油水分离器、脉冲柱、离心萃取器)。

[0107] 进入和离开这些萃取器的溶剂相以虚线表示,而进入和离开这些萃取器的水相以实线表示。

具体实施方式

[0108] 首先参见图 1,其示出了本发明方法的第一实施例的框图,该方法设计用于获得铀和钚的混合氧化物,其可直接用于从事先通过使用过的核燃料(例如,UO₂)溶解在硝酸中并通过澄清得到的混合物而获得的溶解液体来制造 MOX 核燃料。

[0109] 对于 2g / L 至 3g / L 的钚,这样的溶解液体通常含有 200g / L 至 300g / L 的铀。其还含有镎、镅、锔和裂变产物。其酸性通常为 3M 量级。

[0110] 如前文中所述,根据本发明的方法的第一步旨在从锕系元素(III),即镅和锔,以及从主要部分的裂变产物净化铀、钚和镎。

[0111] 如图 1 所示,该净化步骤包括:

[0112] * 称为“U / Pu / Np 共萃取”的操作,其目的在于通过使该液体与其中含有 30% (v / v) TBP 的十二烷,如 HTP 的溶剂相接触,从溶解液体中萃取分别处于 VI 价氧化态、IV 价氧化态和 VI 价氧化态的铀、钚和镎;

[0113] * 称为“PF 洗涤”的操作,其目的在于通过使来自该共萃取的溶剂相与具有适度酸性的硝酸水相,例如 1 到 3M 的硝酸溶液接触,从溶剂相除去已经在“U / Pu / Np 共萃取”过程中被萃取的裂变产物,尤其是钷和锆;

[0114] * 称为“Tc 洗涤”的操作,其目的在于通过使来自“PF 洗涤”的溶剂相与具有适度酸性但酸性高于用于“PF 洗涤”的硝酸水相的硝酸水相,例如 3M 到 5M 的硝酸溶液接触,从溶剂相除去已经在“U / Pu / Np 共萃取”过程中被萃取的锝;以及

[0115] * 称为“U / PU / NP 补充共萃取”的操作,其目的在于通过使水相与溶剂相接触回收伴随“Tc 洗涤”中的水相中的锝的铀、钚和镎的部分,该溶剂相由 HTP 中的 30% (v / v) TBP 组成。

[0116] 因此获得了四个相:

[0117] • 来自“U / Pu / Np 共萃取”和“U / Pu / Np 补充共萃取”的两种水相(或萃余液),其中存在有裂变产物,且其中第一水相有锕系元素(III),且这两种水相从循环中去除;

[0118] • 来自“U / Pu / Np 补充共萃取”的溶剂相,其被输送到发生“U / Pu / Np 共萃取”的萃取器,以便加到在该萃取器中循环的溶剂相;以及

[0119] • 来自“Tc 洗涤”的溶剂相,其中存在有 U(VI)、Pu(IV) 和 Np(VI)。

[0120] 该最后的溶剂相被输送到一系列萃取器(5-8 个),在这些萃取器中执行该方法的第二步,即,将铀、钷和镎分离到两个水相中。

[0121] 在本实施例中,分离是以在 La Hague 的工厂 UP2-800 的 PUREX 方法中使用的方式相同的方式实现的。

[0122] 因此其包括:

[0123] • 称为“Pu 反萃取”的操作,其目的在于通过使来自“Tc 洗涤”的溶剂相与低酸性的硝酸水溶液,例如 0.05M 至 2M 硝酸溶液接触以反萃取来自该相的钷,该硝酸溶液含有还原剂,其将 Pu(IV) 还原为 Pu(III) 并将 Np(VI) 还原为 Np(IV) (后者可用 TBP 萃取) 而铀不被还原,该硝酸溶液还含有抗亚硝酸试剂,其作用是通过破坏有趋势形成 Pu(III) 和 Np(IV) 的亚硝酸而稳定化还原剂;该还原剂例如是铀(IV),而抗亚硝酸试剂例如是硝酸胍;

[0124] • 称为“Pu 屏蔽(barrier)”的操作,其目的在于通过使来自“Pu 反萃取”的溶剂相与低酸性硝酸水相,例如 0.05M 至 1M 的硝酸溶液接触来增强钷的反萃取,该硝酸溶液含有与在“Pu 反萃取”中使用的相同的还原剂和抗亚硝酸试剂;

[0125] • 称为“U / Np 反萃取”的操作,其目的在于通过使溶剂相与水相,例如摩尔浓度不超过 0.05M 的硝酸溶液接触,从源自“Pu 反萃取”的溶剂相反萃取铀和镎;以及

[0126] * 称为“U / Np 洗涤”的操作,其目的在于通过使水相与由 HTP 中含 30% (v / v) TBP 的溶剂相接触,从源自“Pu 反萃取”的水相除去铀和镎部分而留下钷。

[0127] 因此获得三个相:

[0128] • 源自“U / Np 反萃取”的溶剂相,其不再含任何铀或钷或镎,并且其被引导至一系列萃取器(图 1 中未示出),并这些萃取器中在循环中经历提纯处理(除去杂质和 TBP 的降解产物);

[0129] • 源自“U / Np 反萃取”的水相,在溶解液体中其最初含有超过 99.9% 的铀和 70% 至 80% 的镎,并且其被引导至一系列萃取器中(图 1 中未示出),其中铀和镎将被彼此分离,并且铀将相对于裂变产物被提纯;以及

[0130] • 源自“U / Np 洗涤”的水相,在溶解液体中其最初含有超过 99% 的钷和痕量的裂变产物,然而这些痕量物质的存在对于钷在军事目的中非常复杂的应用已经足够了。

[0131] 然后,后一水相被输送到其连续经历氧化操作的单元,该氧化操作使得钷(III) 能够回到 IV 价氧化态,并经历浓缩操作从而减小其体积,然后经历存储操作。

[0132] 氧化操作是通过例如在氮氧化物 NO_x 气流下循环该相从而破坏其含有的抗亚硝酸试剂—该抗亚硝酸试剂使得能够再形成亚硝酸并将钷(III) 再氧化为钷(IV) —并且然后通过将该酸分解为 NO 和 NO_2 并除去这样形成的氮氧化物气体而去除过量亚硝酸来进行的。

[0133] 浓缩操作例如是通过蒸发进行的,优选直到获得含有 200g / L 至 250g / L 钷的水相。

[0134] 至于存储操作,例如在带有管网的储罐中进行至少十五天的时间,且该时间可长达十二个月,由此可以确保负责处理使用过的核燃料的车间和负责位于上游的操作的车间(燃料棒的切断、燃料溶解、溶液澄清、净化和分离)以及负责位于的下游操作的车间(提纯、共转化、MOX 燃料制造)之间功能上去除相互关系。

[0135] 存储结束时,水相被引导至一系列萃取器(9-12 个),在其中执行本方法的第四

步,即相对于仍存在于该相中的痕量裂变产物提纯铯。

[0136] 该提纯包括:

[0137] *称为“Pu 萃取”的操作,其目的在于通过使水相与由 HTP 中的 30% (v / v) TBP 组成的溶剂相接触,从源自储存的水相萃取 IV 价氧化态的铯;

[0138] *称为“PF 洗涤”的操作,其目的在于通过使溶剂相与具有适度酸性的硝酸水相,例如 1M 到 3M 的硝酸溶液接触,从来自“Pu 萃取”的溶剂相除去已经在萃取过程中萃取的裂变产物;以及

[0139] *称为“Pu 反萃取”的操作,其目的在于通过使来自“PF 洗涤”的溶剂相与低酸性的硝酸水相,如 0.05M 至 2M 硝酸溶液接触,从来自“PF 洗涤”的溶剂相反萃取铯,该硝酸溶液含还原剂,借助该还原剂可将 Pu (IV) 还原为 Pu (III),例如硝酸羟铵 (或 NHA),其由硝酸胍型抗亚硝酸试剂稳定化,并且该操作包括将铯 (IV) 加入所述水相,优选恰在其离开萃取器 11 之前,加入量为在萃取器出口处, U (IV) / Pu (III) 质量比与混合的氧化物 (U, Pu) O₂ 相适应,例如为 50 / 50 或基本上等于 50 / 50。

[0140] 因此获得三个相:

[0141] •源自“Pu 屏蔽”的溶剂相,其不再含任何铯并且其被输送到专用于提纯溶剂相的一系列萃取器;

[0142] •源自“Pu 萃取”的水相,其含裂变产物并且被从循环中除去;以及

[0143] •源自“Pu 反萃取”的水相,其含有铯 (IV) 和铯 (III) 的混合物,并且其被输送至执行本方法第五步的车间,即将该混合物共转化为混合氧化物。

[0144] 如前文所述,该共转化优选以前文中的参考文献【2】中描述的方法执行,即利用草酸或其盐或其衍生物通过共沉淀铯 (IV) 和铯 (III) 来进行,铯 (IV) 和铯 (III) 事先由仅由选自氧、碳、氮和氢原子的原子组成的一价阳离子,如胍阳离子稳定化,或通过化合物,如能够形成这样的阳离子的盐稳定化,然后通过煅烧得到的共沉淀物,优选在惰性气体中或具有弱氧化性的气体中煅烧,如主要包含氩气的气体。

[0145] 这样得到的混合氧化物 (U / Pu) O₂ 呈现为粉末,可然后被直接用于制造 MOX 核燃料的球粒,例如利用 MIMAS 型方法,在该粉末被筛分、与铯氧化物混合以及可选地与制造粘土熟料形式球粒的碎屑混合的情形中,然后得到的混合物经造粒和烧结。

[0146] 现在参见图 2,其示出了本发明方法的第二实施例的框图,该第二实施例的构思类似于用于获得铯和铯混合氧化物的前一实施例,并且可直接用于由使用过的核燃料 (例如 UO₂) 的溶解液体制造 MOX 核燃料。

[0147] 在第二实施例中,从锕系元素 (III) 和主要部分的裂变产物净化铯、铯和镆是类似于前述第一实施例进行的。

[0148] 另一方面,分离是类似于参考文献【1】的图 1 中示出的 COEX™ 方法的实施例进行的。

[0149] 因此其包括:

[0150] •称为“Pu / U 反萃取”的操作,其目的在于通过使源自“Tc 洗涤”的溶剂相与低酸性硝酸水相,例如 0.05M 至 2M 硝酸溶液接触,从该溶剂相反萃取铯和铯的部分,该硝酸溶液含还原剂,其将 Pu (IV) 还原为 Pu (III),将 Np (VI) 还原为 Np (IV),但不还原铯 (VI),例如铯 (IV) 被抗亚硝酸试剂稳定化,例如硝酸胍;

[0151] • 称为“Pu 屏蔽”的操作,其目的在于通过使源自“Pu / U 反萃取”的溶剂相与具有低酸性的硝酸水相,例如 0.05M 至 1M 的硝酸溶液接触来增强铀的反萃取,该硝酸溶液含有与在“Pu / U 反萃取”中使用的相同的还原剂和抗亚硝酸试剂;

[0152] • 称为“U / Np 反萃取”的操作,其目的在于通过使溶剂相与水相,例如摩尔浓度不超过 0.05M 的硝酸溶液接触,从源自“Pu 屏蔽”的溶剂相反萃取该相中存在的铀和镎;以及

[0153] • 称为“Np 洗涤”的操作,其目的在于通过使水相与由 HTP 中含 30% (v / v) TBP 的溶剂相接触,从源自“Pu / U 反萃取”的水相除去部分镎的部分而留下该反萃取过程中的铀和铀,并且其包括向所述水相加入铀 (IV) 或铀 (VI),优选恰在其离开萃取器 11 之前,以便在洗涤过程中补偿可能伴随溶剂相中的镎的铀的部分。

[0154] 因此获得三个相:

[0155] • 源自“U / Np 反萃取”的溶剂相,其不再含有铀或铀或镎,并且其被引入到一系列萃取器中(图 1 中未示出),并在此在循环中经历提纯处理(除去杂质和 TBP 的降解产物);

[0156] • 源自“U / Np 反萃取”的水相,在溶解液体中其最初含有 99% 至 99.9% 的铀和 70% 至 80% 的镎,并被引入到一系列萃取器中(图 1 中未示出),其中铀和镎将被彼此分离,并且铀将相对于裂变产物被提纯;以及

[0157] • 源自“Np 洗涤”的水相,在溶解液体中其最初含有超过 99% 的铀、铀 (VI) 和 (IV)、以及痕量的裂变产物。

[0158] 然后,后一水相被输送到其连续受到氧化操作的单元,从而使得铀 (III) 和铀 (IV) 分别回到 IV 价和 VI 价氧化态,并经历浓缩操作和储存操作,这些操作如前述那样进行。

[0159] 来自储存的水相被输送往一系列萃取器 (9-13 个),在其中进行从仍存在于该相的痕量裂变产物提纯铀和铀的步骤。

[0160] 如图 2 所示,该提纯包括:

[0161] * 称为“Pu / U 共萃取”的操作,其目的在于从溶解液体中萃取分别为 VI 价氧化态的铀和 VI 价氧化态的铀,通过使该液体与 HTP 中含 30% (v / v) 的 TBP 的溶剂相接触;

[0162] * 称为“PF 洗涤”的操作,其目的在于从来自“Pu / U 共萃取”的溶剂相中去除裂变产物,该溶剂相已经在该萃取过程中被萃取,并且萃取如同前述第一实施例那样进行;

[0163] * 称为“Pu 反萃取”的操作,其目的在于通过使源自“PF 洗涤”的溶剂相与具有低酸性的硝酸水溶液,例如 0.05M 至 2M 的硝酸溶液相接触,从源自“PF 洗涤”的溶剂相反萃取铀,该硝酸溶液含还原剂,例如 NHA,其将 Pu (IV) 还原为 Pu (III),但不还原铀,其以硝酸胍型抗亚硝酸试剂稳定化;以及

[0164] * 称为“U 洗涤”的操作,其目的在于通过使来自“Pu 反萃取”的水相与由 30% (v / v) 的 TBP 和 TPH 组成的溶剂相接触,在反萃取过程中从来自“Pu 反萃取”的水相除去铀 (VI) 而留下铀 (III),且其包括向所述水相加入铀 (IV),优选恰在其离开萃取器 13 之前,加入量可使 U (IV) / Pu (III) 质量比与期望形成的混合氧化物 (U / Pu)O₂ 相适应,例如为 50 / 50 或基本上等于 50 / 50。

[0165] 由此获得三个相:

[0166] •源自“Pu 屏蔽”的溶剂相,其不再含任何钚,且其被送往专用于提纯溶剂相的系列萃取器;

[0167] •源自“Pu / U 共萃取”的水相,其含有裂变产物且被从循环中除去;以及

[0168] •源自“Pu 反萃取”的水相,其含有铀(IV)和钚(III)的混合物,并且其直接被送往负责所获得混合氧化物(U / Pu) O_2 的共转化步骤的车间。

[0169] 而且,该共转化优选是如参考文献【2】中所述的那样执行的。

[0170] 图3示意性示出了本发明方法的第三实施例,其与前面的两个实施例不同,是为获得铀、钚和镎的混合氧化物设计的。

[0171] 该实施例与前述第二实施例不同,因为分离是像参考文献【1】中图5所示的COEX™方法中实施例那样进行的,并且由于经历储存、提纯和共转化的随后步骤的水相不仅含有钚和铀,而且还含有镎。

[0172] 因此,如图3所示,在分离中:

[0173] •前述第二实施例的“Pu / U 反萃取”的操作被称为“Pu / U / Np 反萃取”的操作代替,其目的在于通过使该相与具有低酸性的硝酸水相,例如0.05M至2M硝酸溶液接触,反萃取自“TC 洗涤”的溶剂相中的钚、镎和铀的部分,该硝酸溶液含还原剂,其将Pu(IV)还原为Pu(III)并将Np(IV)还原为Np(V)(后者不太能够被TBP萃取),但不还原铀(VI),例如以抗亚硝酸试剂稳定化的NHA,例如硝酸胍;

[0174] •前述第二实施例的“Np 洗涤”操作被抑制;同时

[0175] •前述第二实施例的“U / Np 反萃取”操作被称名为“U 反萃取”的操作代替,其目的在于从溶剂相反萃取自“U 屏蔽”的溶剂相中存在的铀,在“Pu / U / Np 反萃取”和“Pu 屏蔽”过程中已被完全反萃取的镎,且其是以与所述“U / Np 反萃取”相同的方式进行的。

[0176] 因此,来自“PuU / Np 反萃取”的水相含有钚(III)、铀(VI)、镎(V)和痕量的裂变产物。

[0177] 该相然后经历前述氧化、浓缩和储存操作,然后被直接输送到一系列萃取器(9-13个),在其中实现提纯步骤。

[0178] 该步骤是以与前述第二实施例中提纯步骤相同方式实现的,不同之处在于考虑了源自储存的水相含有镎:

[0179] - 前述第二实施例的“Pu / U 共萃取”操作被称名为“Pu / U / Np 共萃取”的操作代替,其目的在于萃取所述水相中存在的钚、铀和镎,但其是以与所述“Pu / U 共萃取”操作相同的方式进行的;

[0180] - “Pu 反萃取”操作被称名为“Pu / Np 反萃取”的操作代替,其目的在于通过使该相与具有低酸性的硝酸水相,例如0.05M至2M硝酸溶液接触,反萃取自“PF 洗涤”的溶剂相中的IV价氧化态的钚和III价氧化态的镎,还原剂使得能够将Pu(IV)还原为Pu(III)并将Np(VI)还原为Np(V),但不还原铀,例如NHA,其以硝酸胍型抗亚硝酸试剂稳定化;同时

[0181] - 调节在“U 洗涤”过程中加入的铀(IV)的量(且其具有将Np(V)还原为Np(IV)的效果)以便获得的U(IV) / Pu(III) / Np(IV)质量比与期望获得的混合氧化物(Pu, U, Np) O_2 相适应,例如为49 / 49 / 2或基本上等于49 / 49 / 2。

[0182] 本发明方法不限于刚刚明确描述的实施例。

[0183] 因此,例如可以抑制前述三个实施例的提纯步骤中提供的“Pu 屏蔽”操作,并将由“Pu 反萃取”(在第一和第二实施例的情形中)或源自“Pu / Np 反萃取”(在第三实施例的情形中)的溶剂相返回到萃取器 6。然后将该溶剂相加入到进入该萃取器的溶剂相中,这可以使得其耗尽钷。

[0184] 引用的参考文献

[0185] 【1】国际 PCT 申请 W02007 / 135178

[0186] 【2】国际 PCT 申请 W02005 / 119699

[0187] 【3】“Techniques de l'Ingénieur”的“Génie Nucléaire(核工程)”中的文章 BN3650。

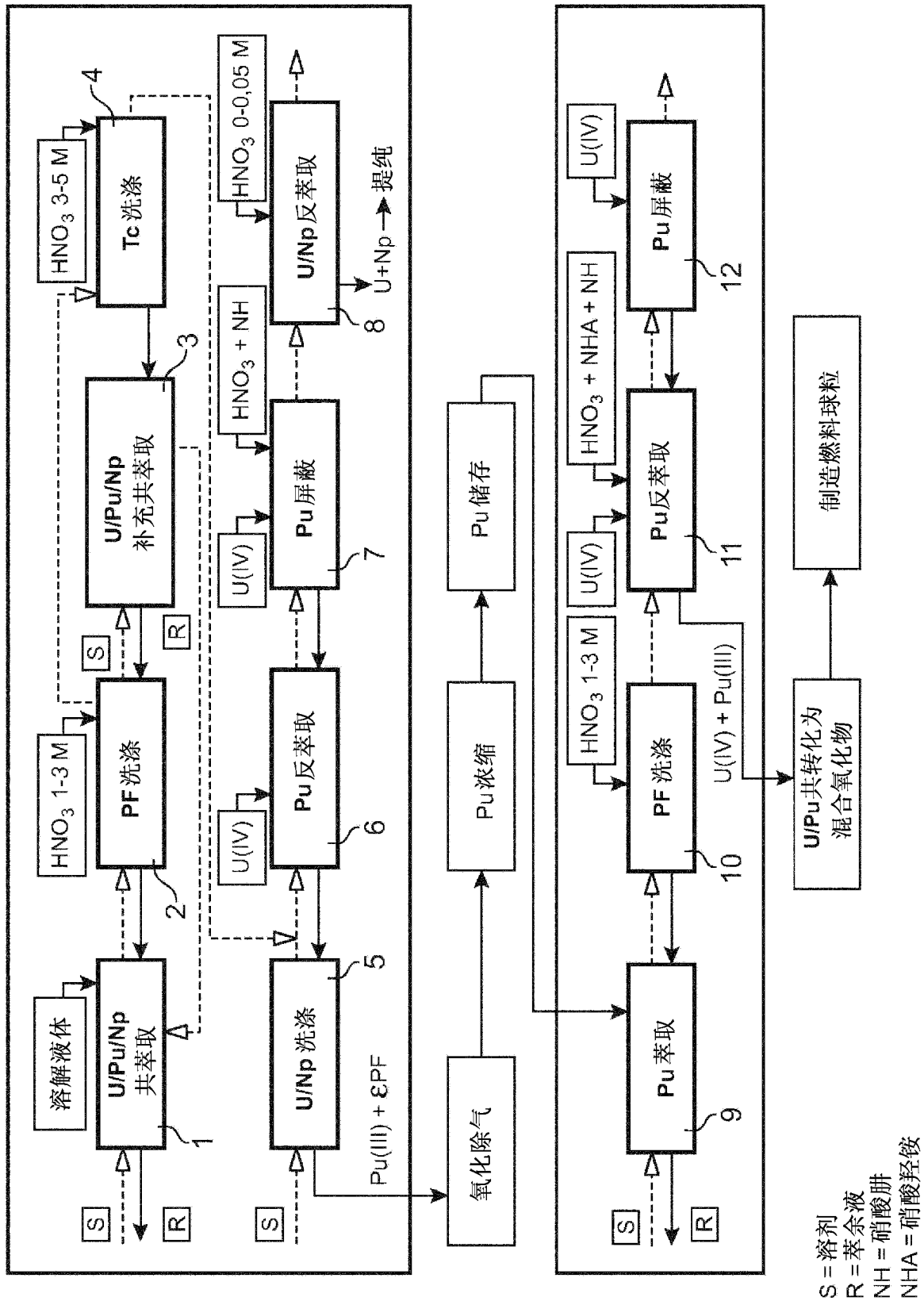


图 1

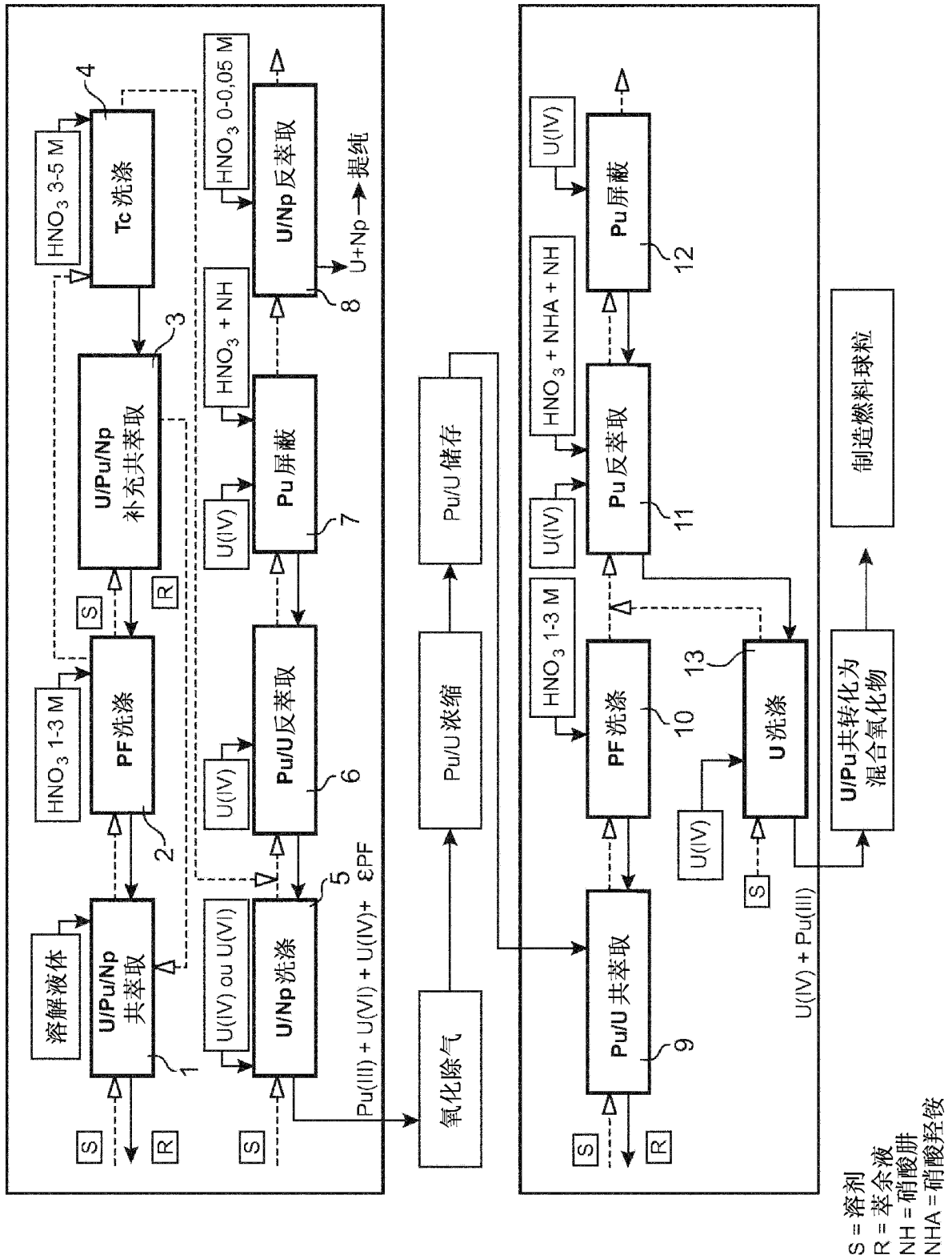


图 2

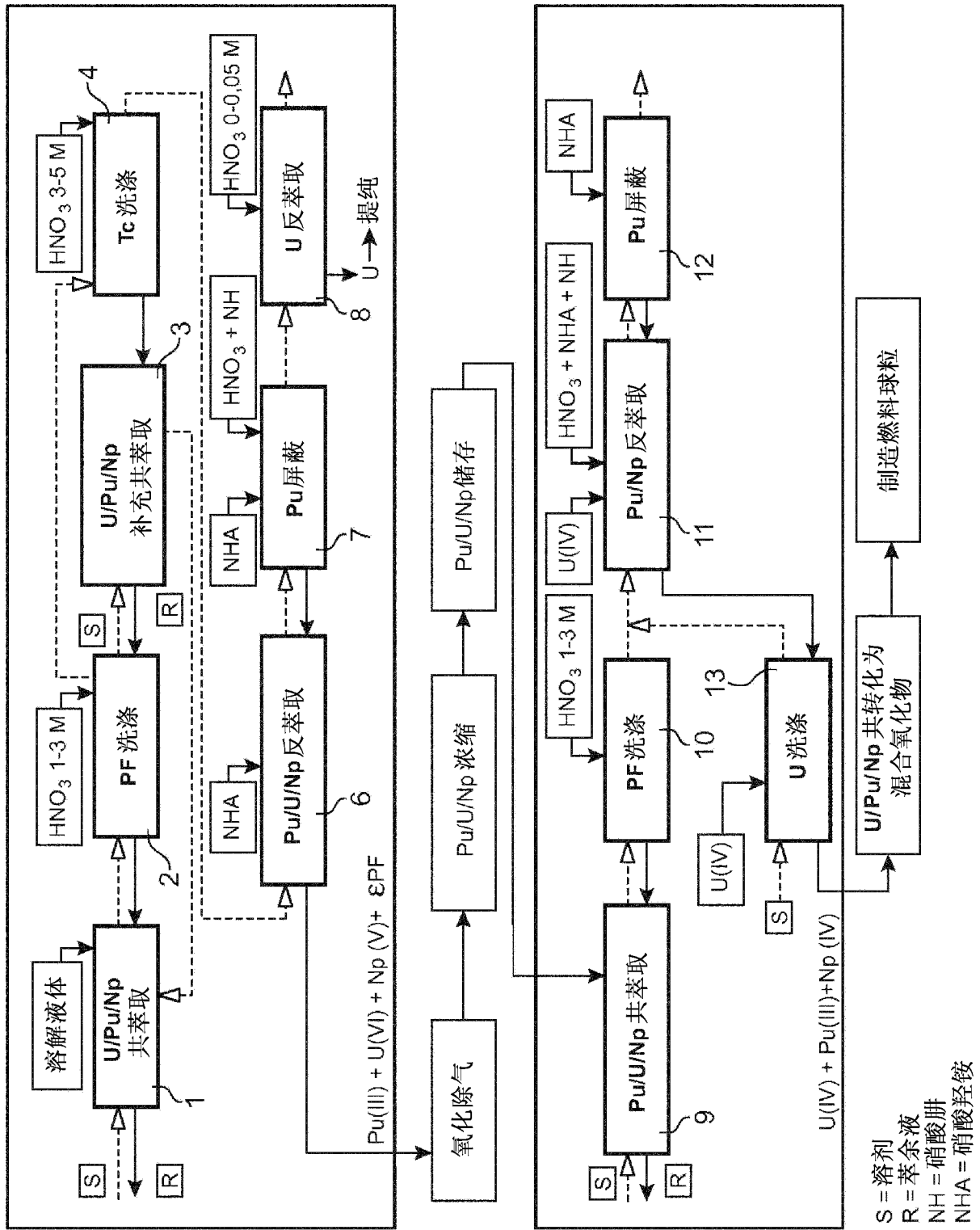


图 3