



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810487.3

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130733C

[22] 申请日 1998. 10. 28 [21] 申请号 98810487.3

[30] 优先权

[32] 1997. 10. 31 [33] GB [31] 9722930.6

[86] 国际申请 PCT/GB98/03199 1998. 10. 28

[87] 国际公布 WO99/23667 英 1999. 5. 14

[85] 进入国家阶段日期 2000. 4. 24

[71] 专利权人 英国核燃料公共有限公司

地址 英国柴郡

[72] 发明人 E·T·高伯特 G·P·托勒

A·L·沃尔沃克

审查员 杜江峰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

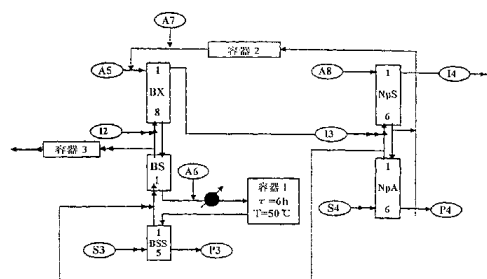
代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 核燃料的后处理方法

[57] 摘要

描述了一种核燃料的后处理方法，该方法具体涉及铀、钚和镅的分离。该后处理方法适合于将 Pu 还原成 Pu(III)，并将 Np 还原成 Np(IV)，它包括：先用羟胺处理一种含钚和镅以及或会含铀的混合物，再用 U(IV) 处理经羟胺还原的混合物。还描述了一种适用该新方法的 Purex 后处理工厂。



1. 一种 耗尽的核燃料后处理方法，它包括铀/钚分离操作和镎去除操作，在铀/钚分离操作中用羟胺处理含钚和镎的溶剂料流，将四价钚还原成三价钚，
5 将镎还原成五价镎，使之通过一个萃取器，用 四价铀处理来自该萃取器的水性料流，将镎还原成四价镎。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述溶剂料流还包含铀。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于将含 四价铀的水性料流保持在 30-90℃，使全部或大部分镎被还原成 四价镎。

10 4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于将所述来自萃取器的水性料流通入一个容器中与 四价铀接触，并保持在 30-90℃以使至少大部分镎被还原成四价镎，形成的液体则通过一个或多个萃取器，以回收 铀和 镎。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该方法还包括从镎去除操作段将溶剂循环至 铀/钚分离段的步骤。

15 6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于 铀/钚分离操作是在多级萃取器中进行的，并且循环的溶剂被加至溶剂流过的最后一个萃取器前的溶剂料流中。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该方法还包括将部分镎去除段的水性料流循环至 铀/钚分离段。

20 8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述部分水性料流含有甲酰异羟肟酸，并且该部分水性料流保持在一个容器中，使其在循环至 铀/钚分离段之前其中的甲酰异羟肟酸完全水解。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，它还包括在铀/钚分离段之前的裂变产物去除操作段和钼去除操作段，其特征在于该方法还包括将部分 铀/钚分离段的溶剂循环至 钼去除段或裂变产物去除段。

25 10. 如权利要求 9 所述的方法，在该方法中在将所述部分溶剂加至 钼去除或裂变产物去除段以前，对其进行处理，以氧化四价铀 和三价钚。

30 11. 一种 耗尽的核燃料后处理厂，它包括铀/钚分离设备和镎去除设备，其中 铀/钚分离设备包括一个使羟胺和溶剂料流接触的容器，一个多级萃取器和一个用于临时储存水性料流的临界安全容器，所述安全容器位于水性料流流动的两组萃取器之间的水性料流流动路径中。

12. 如权利要求 11 所述的后处理厂，其中所述容器备有包括加热水性料流的装置。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的后处理工厂，其特征在于在镓去除设备的溶剂出口和 铀/钚分离设备之间放置一根导管，使循环的溶剂被加至 铀/钚分离操作段。

14. 如权利要求 13 所述的后处理工厂，其特征在于所述导管接在溶剂流动的最后一个萃取器前面的分离设备的溶剂流动路径中。

15. 如权利要求 11 或 12 所述的后处理厂，其特征在于在其镓去除设备的水性产物出口和 铀/钚分离设备之间装有一根导管。

16. 如权利要求 11 或 12 所述的后处理厂，它还包括在铀/钚分离设备之前的裂变产物去除设备和镓去除设备，其特征在于在 铀/钚分离设备的溶剂料流和镓去除设备或裂变产物去除设备之间装有一根导管。

核燃料的后处理方法

5 技术领域

本发明涉及核燃料的后处理方法，具体涉及铀、钚和镎的分离。

背景技术

10 大多数工业上的后处理工厂使用 Purex 流程，在此流程中耗尽的核燃料被溶解在硝酸中，随后将溶解的铀和钚从硝酸溶液萃取至磷酸三丁酯(TBP) 溶解在惰性烃溶剂(如无臭煤油)中的有机相中。接着对该有机相使用溶剂萃取技术，将铀与钚分离。

更具体地说，在所谓的 U/Pu 分离以前，有机相先通过溶剂萃取分离裂变产物，然后通常再从中除去钼。在 U/Pu 分离段中，Pu(IV)被还原成 Pu(III)，Pu(III)不会被萃取至有机相中，因此随水性料流流动，而 U 保留在有机料流中。在 U/Pu 15 分离中通常使用的还原剂是 U(IV)。一般使用硝酸胍来稳定 U(IV)和 Pu(III)，防止其具体是 HNO₂产生的氧化。在实践中进行 U 和 Pu 分离的单元包括一个具有多级的萃取器，例如可采用具有 6 级的现代离心萃取器。

在 Purex 后处理流程中，如何控制镎的价数是一个很大的问题。在 Purex 流 20 程中镎以三种不同价数(Np(IV)、Np(V)和 Np(VI))的混合物形式存在。Np(IV)和 Np(VI)都可萃取至溶剂相中，而 Np(V)不能萃取至该相中。为了使 Np 进入萃余液流中，通常将 Np 稳定在五价氧化状态。这是一个复杂的问题，因为五价的镎不仅是三种状态的中间氧化态，而且还会发生竞争反应，例如歧化成 Np(IV)和 Np(VI)，并且会被硝酸氧化成 Np(VI)。因此控制镎非常困难，有效地控制镎 25 是好的后处理方法的主要目标。

在核燃料溶解后，Np 很可能以三种氧化态的混合物的形式存在。在一个先前的步骤中 Np(V)将随水相分离出来。Np(IV)和 Np(VI)会随溶剂(含铀和钚)进入 U/Pu 分离段。在 U/Pu 分离段，Np 被还原成 Np(IV)并随铀料流进入溶剂产物。随后在铀的纯化循环中 Np 与铀分离。

30 工业上的后处理工厂使用多循环流程，其中每个分离或纯化步骤进行多次。需要开发一种能更有效地对核燃料进行后处理的单循环流程。

发明内容

本发明提供一种耗尽的核燃料后处理方法，适合于将 Pu 还原成 Pu(III)，并将 Np 还原成 Np(IV)，它包括：

- (i) 第一步，用羟胺处理一种含钚和镅以及任选地含铀的混合物；
- 5 (ii) 第二步，用 U(IV) 处理第一步形成的混合物。

所述方法通常作为 U/Pu 分离操作的一部分。本发明能在相同的萃取器中有效地还原 Pu 和 Np，避免了采用将部分还原剂通向后面的萃取器（在该萃取器中 Np 从溶剂相中分离出来）的步骤。另外，所述方法为减少 U/Pu 分离的级数提供了可能，因为与全部使用 U(IV) 还原 Pu 和 Np 的传统方法相比，本方法要回收的铀含
10 量较少。

在较好的方法中，先用羟胺处理混合物，随后再用 U(IV) 处理。较好的是，此时将含 U(IV) 的水相保持在较高的温度，使全部或大部分镅被还原成 Np(IV)。

一类较好的方法是将其作为 U/PU 分离操作的一部分，此方法是使含铀、钚和镅的溶剂料流与羟胺接触，然后使之通过一个萃取器，由该萃取器流出的水性料流随后与浓 U(IV) 接触，然后送入一个容器中，在该容器中高温下保持一段充分时间，足以使至少大部分镅被还原成 Np(IV)。形成的液体再通过一个或多个萃
15 取器，以便将 U 和 Np(IV) 再次萃取(reextraction)至溶剂相中。

在另一方面，本发明涉及一种耗尽的核燃料的后处理方法，它包括通过溶剂萃取分离 U 和 Pu(III)，随后溶剂中除去镅。所述方法包括从镅去除/铀回收(NpA 溶剂产物)的操作段将溶剂循环至 U/Pu 分离段。本方法能减少流入的和流出的溶
20 剂的体积。

在这方面的较好方法中，U/Pu 分离操作是在多级萃取器中进行的，并且 NpA 溶剂产物加入到最后一个萃取器(溶剂流过其中)之前的溶剂料流中。

本发明的再一方面是一种 Purex 后处理工厂，其中的 U/Pu 分离设备包括一个用于临时储存水性料流的临界安全容器。该容器较好备有加热该水性料流的装置和/或一个将 U(IV) 引入该容器的入口。所述分离设备可包括一个多级萃取器，所述安全容器位于两个萃取器之间水性料流的流动路径中。
25

在第四个方面，本发明提供一种 Purex 后处理工厂，其在镅去除/铀回收的操作段的溶剂出口和 U/Pu 分离设备之间装有一根导管，使去除了镅的溶剂循环至分离操作段。所述分离设备较好包括一个多级萃取器，并且所述导管接在溶剂流动的最后一个萃取器前面的分离设备的溶剂流动路径中。
30

在第五方面，本发明提供一种 Purex 后处理工厂，在镅去除段的水性产物出

口和 U/Pu 分离设备之间装有一根导管，使部分除去镭的水性料流循环至所述分离段。在这个导管中通常装有一个容器，使甲酰异羟肟酸完全水解，产生羟胺用于 U/Pu 分离。上述循环可减少流出物的流量，通常可减少新鲜羟胺的加入量。因此本发明包括一种耗尽的核燃料的后处理方法，它包括将部分镭去除段的水性

5 料流循环至 U/Pu 分离段。

在第六方面，本发明提供一种 Purex 后处理工厂，在 U/Pu 分离段的溶剂料流和 Tc 去除或裂变产物去除段之间装有一根导管，使部分 U/Pu 分离的溶剂料流循环至前面的一些操作段。在这个导管中通常装有一个容器，使 U(IV)氧化以及 Pu(III)再氧化进行完全。上述循环可减少流入的溶剂流量并减少流出的溶剂流量。因此本发明包括一种耗尽的核燃料的再处理方法，它包括将部分 U/Pu 分离

10 段的溶剂循环至 Tc 去除或裂变产物去除段。

下面将参照附图通过实施例进一步描述本发明。

附图说明

15 图 1 是单循环后处理流程的总图；

图 2 是含有本发明方法的 Purex 后处理流程的部分流程图。

具体实施方式

因此，图 1 是示意性的单循环 Purex 后处理厂的流程图，它不包括什么新颖

20 的特征。该流程包括的单元列于表 1 并使用下列符号。

Ai=水性进料

Si=溶剂进料

Ii=中间溶剂料流

Pi=产物料流

25 双箭头=溶剂料流

单箭头=水性料流

虚线箭头=循环料流

表 1

单元名称	流程图部分	作用
HS	裂变产物分离	分离后得到水相裂变产物和锆
HA	裂变产物分离	通过再次萃取至有机相而回收 U 和 Pu, 除去裂变产物
TcSS	除去锝	对有机相进行酸洗
TcS	除去锝	将锝高酸性洗涤至水相
TcA	除去锝	再次萃取至有机相进行回收, 除去锝
BX	U/Pu 分离	降低酸性, 使铈还原
BS	U/Pu 分离	除去带有铈的钚(铈回收)
BSS	U/Pu 分离	除去带有铈的钚(铈回收)
容器 1	U/Pu 分离	用 U(IV) 还原铈
容器 2	在铈除去和 U/Pu 分离之间	FHA 水解
容器 3	在 U/pu 分离和除去 Tc 或裂变产物分离之间	氧化 U(IV) 和 Pu(III)
NpS	Np 除去	洗涤除去 Np
NpA	Np 除去	再次萃取至有机相中, 回收铈, 除去 Np

溶解耗尽的核燃料所形成的硝酸溶液, 对其进行裂变产物和锝的去除, 例如以常规的方法使用单元 HS、HA、TcSS、TcS 和 TcA(图 1)进行。将形成的含有 U、Pu 和 Np 的有机料流送至 U/Pu 分离段, 该分离过程在单元 BX、BS 和 BSS(图 2)中进行。图 2 所示的水性进料、中间溶剂料流和产物料流如下:

A5: 羟胺	I2: Tc 去除的溶剂产物
A6: U(IV)	I3: U/Pu 分离的溶剂产物
A7: 水	P4: Np 产物
A8: 甲酰异羟肟酸	P3: Pu 产物

在 U/Pu 分离段, 有机料流与羟胺接触, 这是在单元 BX 中进行接触的。羟胺用作还原剂, 它将 Np(VI)还原成 Np(V), 还将 Pu(IV)还原成 Pu(III)。水性母液由 BX 流至 BS, 部分地进行 U 的再次萃取。在本实施例中, 单元 BS 是一个单级

离心式萃取器。由单元 BS 流出的水性产物与浓 U(IV) 进料混合, 然后进入一个临界安全容器 1 中, 在该容器中储存于高温下(如 30-90℃, 较好约 50℃), 让不可萃取的 Np(V) 还原成可萃取的 Np(IV)。在容器中的停留时间可例如约为 6 小时。

由容器 1 流出的产物溶液进入单元 BSS, 在该单元中剩余的 U 与 Np 一起被再次萃取。

与单独用 U(IV) 还原 Np 和 Pu 的常规方法相比, 上述方法的一个较好的实例中使用很少量的贫化 U(IV)。结果, 在铈产品中几乎没有 U(IV)。另外, 几乎没有 U(IV) 与 Pu 产物一起被反洗, 所以铈产物更纯。这种方法为减少 U/Pu 分离段中的级数提供了可能。溶剂中的铀含量低, 又使溶剂更容易循环(见下面描述)。最后, 是少量的贫化 U(IV) 加入到要回收的 ^{235}U 中, 因此最后的 U 料流更适宜于铀浓缩流程。

含铀和铈的溶剂料流从单元 BX 流至单元 NpS, 在 NpS 中进行 Np 的去除。如 WO 97/30456 所述, 可使用甲酰羟肟酸(formohydroxamic acid, FHA) 还原铈并与其配合。具体地说, 使用 FHA 作为 Np(IV) 的配合剂并作为 Np(VI) 的还原剂, 在一个“铈去除”的萃取器中从铀产物溶剂料流中除去铈。从而形成较纯的 ^{237}Np 料流, 如有必要, 对该料流可单独处置。在该萃取器中残余的 Pu(IV) 也可通过与 FHA 的配合而除去。一般来说, 该萃取器在室温运行, 以减少 FHA 的水解, 但这不是必需的要求。

从单元 NpS 流出的水性料流进入单元 NpA, 在该单元例如用常规的方法回收 U。经处理的溶剂可由单元 NpA 循环至 U/Pu 分离段。循环的溶剂最好加入至与分离段的 U 回收单元 BS/BSS 的硝酸浓度和 U 含量相称的位置。因此, 在此说明性的实例中, 该溶剂被加入单元 BS 前面铀回收段的溶剂料流中。

还可将部分铈水性产物循环至 U/Pu 分离段, 以减少新鲜羟胺的用量。在较好的实例中, 将部分 NpA 水性产物加入容器 2 中, 使甲酰羟肟酸进一步(最好完全)水解成羟胺和甲酸。然后在实践中将其进行稀释降低酸性, 再与 BS 萃取器的羟胺进行混合。

还可将部分 BS 溶剂产物循环至铈去除或裂变产物去除的萃取器中, 以减少溶剂的总用量。通常将其先加入容器 3, 使 U(IV) 和 Pu(III) 完全氧化。

用流出的摩尔流量除以流入的摩尔流量算得运行的去污因子(DF)。对采用 NpA 至 BS 循环的后处理厂的模拟运行过程测定了 DF 值和 U 浓度。得到满意的结果, 但是观察到铈产物中的铀的 DF 值下降。因此这种循环操作尤其适合使用铈料流制造 MOX(MOX=混合氧化物(U+Pu))燃料的用途。

可以理解，上述方法是 Purex 后处理方法的一个说明性例子，其中 U/Pu 分离段包括用羟胺来处理溶剂料流，将 Pu(IV) 还原成 Pu(III)，并将 Np 还原成 Np(V)，随后用 U(IV) 处理水性料流，将 Np 还原成 Np(IV)，并且来自镓除去/铀回收操作段的去除了镓的溶剂被循环至 U/Pu 分离段。该方法还可以包括循环部分镓产物，以减少新鲜羟胺的用量。当然，后处理方法可包括本发明的一种或两种方法。

用本发明方法回收的铀和/或镓可成形为裂变材料，例如核燃料小球。说明性的裂变材料是 MOX 燃料。因此本发明包括对核燃料进行后处理，形成任选地为核燃料小球、核燃料棒或核燃料组件等形式裂变材料的方法，该方法是使用本发明方法的。

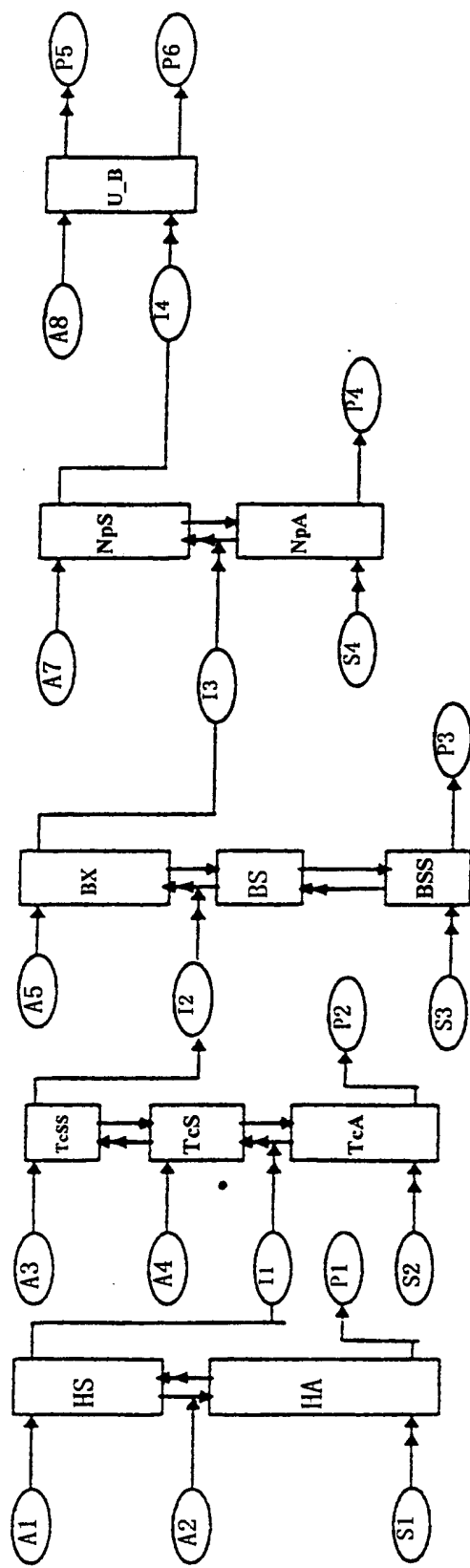
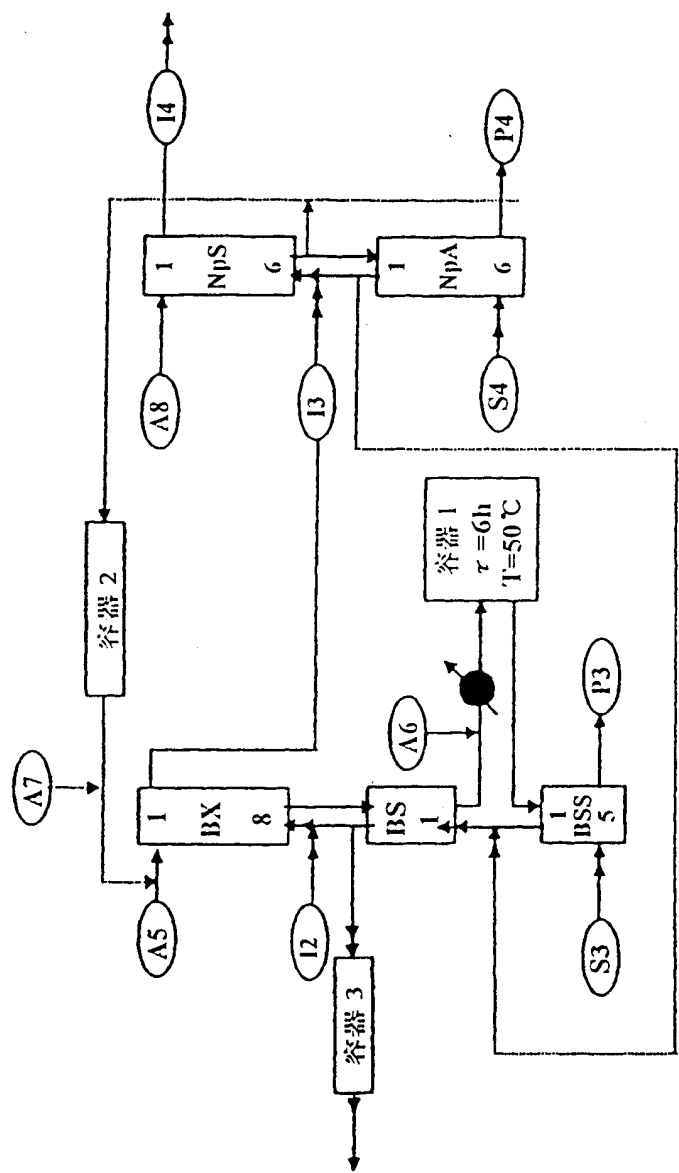


图 1



2

图