

第 1 章

概 述

核燃料的发现已经有一百多年的历史了。1789 年德国化学家克拉普洛特从德捷边境的伊特必村的阿姆斯特矿中发现了沥青铀矿,并分离出棕黑色的二氧化铀粉末。1841 年法国化学家佩里戈特用钾还原四氧化铀得到金属铀。为了纪念天文学家盖尔舍勒于 1781 年发现的天王星(Uranus),将这种新元素命名为“铀”(Uranium)。

1892 年法国科学家贝克勒尔首次发现放射现象,即铀能够使底片感光。1905 年,爱因斯坦提出质能方程,将质量和能量用光速联系在一起,解释了质能关系。1938 年,德国物理化学家奥托·哈恩与弗里·斯特拉斯曼用慢中子轰击铀原子核,发现了铀原子核分裂并释放出很高的能量,这就是核裂变反应,核裂变释放的能量即为核能(也称为原子能)。

1942 年,美国科学家费米在芝加哥大学建成第一座可控原子核裂变链式反应堆,使其达到临界状态。该反应堆具备两个基本特点:①自持性;②可控性。截至 2015 年,世界上共有 439 台运行的核电机组,装机容量 382.547TW;在建机组 66 台,装机容量为 70.335TW。目前核电在世界电力供应中约占 11.5%。

在当今世界的能源中,核能具有重要的地位,是我国未来能源发展的方向。核燃料是核能之源,是核武器制造、核能利用的基本原料,是核工业的基础和核心。建立完整的核燃料循环体系,是一个国家发展核能和核力量的基础。

完整的核燃料循环体系包括为反应堆供应燃料和其后的所有处理和处置过程,包括铀的采矿、加工提纯、化学转化、铀浓缩、燃料元件制造、元件在反应堆中使用、乏燃料后处理、废物处理和处置等,涉及铀矿冶、核化工、同位素分离、粉末冶金、机械加工、核反应、放射化学等诸多学科和领域。

本书主要针对铀裂变和相关的核燃料及其循环体系以及各个环节的原理和相关工艺技术进行介绍,力图使读者对核燃料循环有整体的认识,为将来从事核燃料相关工作打下基础。

1.1 核燃料分类

可以通过核反应(裂变或聚变)释放出巨大能量的核素主要有 ^{235}U 、 ^{239}Pu 、 ^{233}U 和 ^2H (氘,D)、 ^3H (氚,T)、 ^6Li 。这些核素是反应堆的能量来源,也是核武器的能量来源。在核能领域,这些核素或含有这些核素的材料通称为核燃料。按照释放能量方式的不同,可将核反应分为裂变核燃料和聚变核燃料。

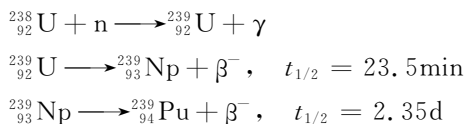
^{235}U 、 ^{239}Pu 、 ^{233}U 三种核素通过核裂变反应释放能量,所以这三种核素和含有这三种核素的材料称为裂变核燃料。这些核素的原子核受到中子的轰击时会分裂成两个或多个碎片核,放出 $200\text{MeV}^{\text{①}}$ 的能量的同时释放出 $2\sim 3$ 个中子。释放出的中子又去轰击其他原子核,引发更多的核裂变,并释放出更多的中子,这种自持进行的连续核裂变反应称为“链式核裂变反应”,简称“链式反应”。在一定的条件下,在堆积的或布置的核燃料中这一裂变过程会自持地连续进行下去。像 ^{235}U 、 ^{239}Pu 、 ^{233}U 这样能够俘获不同能量的中子发生裂变并能维持链式反应的核素,称为“易裂变核素”,迄今发现的可大规模工业利用的只有这 3 种核素。

在核武器中,不对易裂变核素的链式反应进行控制,链式反应一旦发生,便迅速蔓延,在千万分之一秒的瞬间释放出巨大能量,形成强烈爆炸。在反应堆中,链式反应受到控制,使链式反应平稳地进行,缓慢地释放能量,供人类使用。

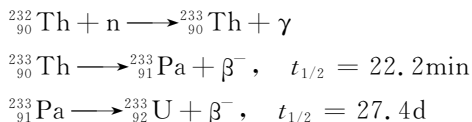
一个 ^{235}U 原子核裂变释放出的可利用能量约为 200MeV , 1kg 的 ^{235}U 全部发生核裂变,释放出的能量约为 $8.2\times 10^{10}\text{kJ}$,相当于 2000t 石油或 2500t 标准煤完全燃烧产生的能量,也就是说, 1kg 的 ^{235}U 放出能量分别是 1kg 石油或煤完全燃烧产生的能量的 200 万倍和 250 万倍。

^2H 、 ^3H 、 ^6Li 三种核素可以通过核聚变反应释放能量,所以这些核素被称为“聚变核燃料”。核聚变反应在几百万甚至上千万摄氏度高温下才能进行。在这种温度下,这些核素的原子核动能可达到几千电子伏到几万电子伏,足以克服原子核之间的库仑排斥力,相互碰撞而聚合为一个较重的核。所以核聚变反应又称为热核反应,这些核素又称作“热核燃料”或“热核材料”。由于聚变反应所需的温度条件极其苛刻,所以要实现可控的聚变反应并释放出可供利用的能量极为困难。目前聚变堆仍处于研究和实验阶段。

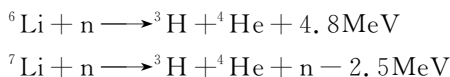
三种易裂变核素中,只有 ^{235}U 在自然界中天然存在, ^{239}Pu 和 ^{233}U 在自然界中不存在,需要用中子辐照 ^{238}U 和 ^{232}Th 进行核转变得到的。因此,可以把 ^{235}U 称为初级核燃料或一次核燃料,把 ^{239}Pu 和 ^{233}U 称为次级核燃料或二次核燃料。 ^{238}U 受到中子轰击后,先吸收一个中子转变为 ^{239}U ,再经过两次 β 衰变转变为 ^{239}Pu ,其核反应式为



^{232}Th 的核转变与 ^{238}U 相类似,也是先吸收一个中子转变为 ^{233}Th ,再经两次 β 衰变转化为 ^{233}U :



聚变核燃料中,核素 ^3H 在自然界不存在,需要用 ^6Li 和 ^7Li 在中子辐照下进行转换得到。其核反应式为



^① $1\text{eV}\approx 1.6\times 10^{-19}\text{J}$ 。

^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^6Li 、 ^7Li 这些能在中子辐照下转换为 ^{239}Pu 、 ^{233}U 和 ^3H 的核素称为可转换核素。这些核素和含有这些核素的材料称为“再生燃料”“再生材料”“转换材料”。

在核燃料生产中,将再生材料置于核反应堆(裂变反应堆或聚变反应堆)中,在核反应产生的中子辐照下转换成作为核燃料的核素。当转换比大于 1 时,新生的核燃料多于消耗的核燃料,这样的核转换称为燃料增殖,可转换核素和含有可转换核素的材料又称为增殖材料。 ^{238}U 、 ^{232}Th 为裂变增殖材料, ^6Li 、 ^7Li 为聚变增殖材料。

在本书中,对聚变核燃料和增殖材料不做阐述,只针对初级裂变核燃料循环进行介绍,因此,如果不做特殊说明,后面提到的“核燃料”均指含有易裂变核素 ^{235}U 的初级裂变核材料。

1.2 核燃料资源

自然界存在的易裂变核素只有 ^{235}U ,它与可转换核素 ^{238}U 以天然铀混合物的形式存在。天然铀含有三种同位素,除 ^{235}U 和 ^{238}U 外,还有 ^{238}U 的衰变产物 ^{234}U 。三种同位素在铀中的百分含量即相对丰度见表 1.2.1。从表中可以看出,天然铀中主要的同位素为 ^{238}U , ^{235}U 丰度很低。

表 1.2.1 铀的天然同位素及其丰度

同位素	丰度/%
^{234}U	0.0054
^{235}U	0.7204
^{238}U	99.2742

1.3 裂变材料的丰度与铀浓缩

1.3.1 裂变材料的丰度与临界质量和临界体积

易裂变核素的链式裂变反应并非在任何情况下都能发生。欲使链式反应发生并自持地进行下去,必须使每一次核裂变释放出的中子中,平均至少有一个能够再引起一次核裂变,也就是要使燃料中的中子增殖系数 $K \geq 1$ 。当核燃料的数量很少时,燃料的体积太小,即使发生了核裂变,释放出的绝大多数中子也都飞出燃料的体积之外,不能击中其他原子核引发新的裂变,链式反应也就不会发生。当在一定体积内堆积或布置的燃料增加到足够数量时,链式反应才能发生并自持地进行下去。

在一定条件下(例如在反应堆中燃料与慢化剂按一定方式布置),能够发生并维持链式反应的燃料的最低数量,称为燃料的“临界质量”,包容燃料的相应体积称为“临界体积”。

影响临界质量和临界体积的因素有多种。

首先是中子泄漏。燃料的体积总是有限的,总要有一部分中子从体积表面上泄漏飞逸,而不参加核裂变反应。中子泄漏损失的比例取决于燃料表面面积与体积之比,增加燃料的体积(或质量),可以减小表面积与体积之比,使中子泄漏率减小,当中子的泄漏率小到恰使中子增殖系数 $K=1$ 时的体积便是临界体积。临界体积的大小还和体积的形状有关,体积一定时,球形的表面积最小,亦即表面积与体积之比最小,中子泄漏率最小。如果再用中子

反射层把燃料系统包围起来,把泄漏的中子再反射回燃料体积之内,临界质量和临界体积会更小。核武器中和反应堆的堆芯外围都设有中子反射层。

其次是铀燃料中 ^{238}U 对中子的吸收。天然铀中, ^{238}U 占99.3%,而 ^{235}U 仅占0.72%, ^{235}U 放出的裂变中子遇到的主要是 ^{238}U 。裂变中子是快中子,对 ^{238}U 的裂变截面极小,与 ^{238}U 的作用主要是非弹性散射,在散射过程中能量逐渐降低,当能量降低到小于1.1MeV, ^{238}U 开始对中子发生俘获反应,当能量再降低到几十个电子伏时, ^{238}U 对中子出现俘获共振,大量中子被 ^{238}U 俘获吸收,而不能与 ^{235}U 发生反应。对此,可采取两项措施:一是减少 ^{238}U 的含量,也就是提高 ^{235}U 的富集度;二是预先将快中子慢化为热中子($E=0.025\text{eV}$),避开 ^{238}U 的俘获共振峰。而且热中子对 ^{235}U 的裂变截面特别大, $\sigma_f=582\text{b}$,而俘获截面 σ_c 却很小。这样就可以减小临界质量和临界体积。快中子反应堆采用第一项措施,使用高浓铀或高浓钚燃料,核武器也采用第一项措施,使用纯的 ^{235}U 或 ^{239}Pu 。热中子反应堆则两项措施都采用,既使用浓缩铀,又使用慢化剂。

再次是燃料中的杂质元素和反应堆内各种材料对中子的吸收。特别是一些中子俘获截面大的杂质元素,如B、Cd、Li、Hf以及稀土元素,能大量吸收中子。在核燃料加工和燃料元件材料、堆芯材料的加工中,要尽量把这类元素清除掉,使燃料和元件材料、堆芯材料达到“核纯”,使中子的寄生俘获减到最小。

另外,易裂变核素在燃料材料中的含量、慢化剂的性质和数量、燃料与慢化剂的布置方式、反射层的效率等,都对临界质量和临界体积的大小有影响。三种核燃料 ^{235}U 、 ^{239}Pu 、 ^{233}U 在同样条件下的临界质量也不相同, ^{235}U 的快中子裂变截面比其他两种核素都小,所以纯的 ^{235}U 的临界质量最大。不同条件下不同含量的燃料的临界质量,可以小到1kg、几百克,也可以大到几百千克,甚至几十吨。例如用天然铀燃料,石墨作为慢化剂,临界质量可多达200kg(^{235}U),燃料总质量超过30t。表1.3.1和表1.3.2列举了几种条件下的临界质量。

表 1.3.1 三种纯核燃料的临界质量

燃料种类	^{235}U	^{239}Pu	^{233}U
水溶液态临界质量/kg	0.820	0.510	0.59
金属体临界质量/kg	22.8	5.6	7.5

表 1.3.2 不同富集度铀燃料临界质量(球形体积,设天然铀反射层)

反射层厚度/cm	15					
富集度/%	100	80	60	40	20	10
临界质量/kg	15	21	37	75	250	1300

考虑到在反应堆运行过程中,核燃料不断消耗减少,以及其他问题,核燃料的初始装载量要大于临界质量。对于过量核燃料引起的过剩反应性,通常采用控制棒来补偿(抵消)。随着燃料的消耗,逐步将控制棒取出。还可在堆芯中加入“可燃毒物”,在反应堆运行初期对过剩反应性进行抑制,借助于中子俘获,随着燃料的加深,“可燃毒物”的“毒性”以所需的平衡速度逐步消耗。

对临界质量需要指出的另一个问题是,当核燃料的数量达到或超过临界质量时,链式反应会自发地发生,并自持地进行下去,不需要人为地引入中子引发第一代核裂变。引发初始

核裂变的中子,一是来自于易裂变核素的自发核裂变,二是宇宙射线中的高能带电粒子和中子。

1.3.2 铀浓缩

在反应堆中,裂变核燃料可以直接使用天然铀。使用浓缩铀作为燃料的优势在于,可以提高燃料中易裂变核素的含量,增加燃耗深度,降低核燃料的临界体积和临界质量,从而减小堆芯活性区体积,使堆芯紧凑;同时,可减少燃料元件制造、储运量,减少乏燃料的后处理量。因此,大多数采用 ^{235}U 含量高于天然丰度的低浓缩铀。

世界上早期建立的反应堆都用天然铀作为燃料。钚生产堆一般用天然铀(或稍加浓缩)作为燃料,动力堆中少数石墨气冷堆及少数重水堆(如加拿大的 CANDU 堆)用天然铀燃料,个别研究堆也有用天然铀的,例如加拿大的 NRX 堆。使用天然铀燃料,除对没有同位素分离厂的国家比较方便外,主要是可以独立于庞大的同位素分离生产系统获取核燃料 ^{239}Pu 。

动力堆一般使用富集度为 1%~5%的低浓缩铀作为燃料。研究堆、试验堆都采用浓缩铀作为燃料,但 ^{235}U 丰度的差别很大,从 2%、3%到 10%、20%再到 90%不等,高通量堆过去都采用 ^{235}U 丰度为 90%的高浓缩铀燃料,20 世纪 90 年代后采用丰度为 20%中浓缩铀燃料。快中子堆采用高浓缩铀或高浓缩钚作为燃料,因为快中子对易裂变核素的裂变截面小,为达临界需使用高浓缩燃料。 ^{235}U 丰度在 90%以上的高浓缩铀和高浓缩钚也是核武器的装料。

天然铀中 ^{235}U 的含量只有 0.72%。在核工业核燃料生产中,需采用同位素分离的方法提高 ^{235}U 的丰度。根据不同的需要, ^{235}U 的最高含量可达到 93.5%。这一分离过程称为铀浓缩,浓缩后的铀称为浓缩铀。一般来说, ^{235}U 丰度小于 5%的称为低浓缩铀, ^{235}U 丰度高于 80%的称为高浓缩铀。经同位素分离后,贫料中的 ^{235}U 丰度降低到 0.3%或 0.25%,称为贫铀。

贫铀可用做快中子增殖堆的增殖材料或中子反射层,也是核武器中子反射层材料,还可用作放射性物料的屏蔽容器。

1.4 核燃料循环

核燃料循环是指核燃料进入反应堆前的制备和在反应堆中燃烧后处理的整个过程,包括铀矿冶、铀转化、铀浓缩、燃料元件制造、燃料元件的堆内燃烧释放能量、乏燃料的贮存和后处理等过程(图 1.4.1)。

核燃料循环模式分为两种:一次通过的开路循环模式和闭式循环模式。一次通过模式不对乏燃料进行后处理,而是在暂存后直接进行永久处置。闭式循环模式则对乏燃料进行回收处理,再对剩余的强放射性废物进行最后处置,完成整个循环过程。

(1) 铀矿的采冶

传统方法开采的铀矿石经过破碎或进行初选后,用酸或碱浸取,然后用离子交换或溶剂萃取获得铀的化学浓缩物。中间产品的主要成分是重铀酸铵,含 40%~70%的铀。现在采

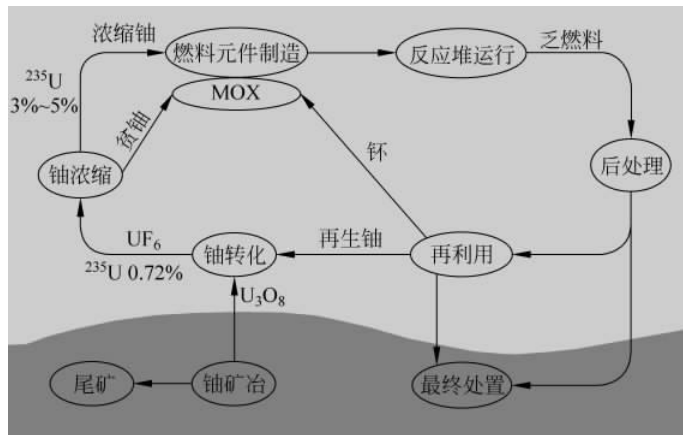


图 1.4.1 核燃料循环示意图

矿普遍采用地浸、堆浸技术。

(2) 铀化学浓缩物的精制

化学浓缩物经过硝酸溶解和萃取纯化处理,得到核纯的硝酸铀酰、重铀酸铵(ADU)或三碳酸铀酰铵(AUC)。再将这些化合物煅烧热解成铀的氧化物,再进一步制成铀的氟化物 UF_4 、 UF_6 。

(3) 使用同位素分离方法进行铀的浓缩

以 UF_6 为分离介质,使用气体扩散分离、离心分离或激光分离法,将天然铀中 ^{235}U 的含量提高,得到浓缩铀。

(4) 燃料材料的制备和燃料元件制造

将 UF_6 形式的浓缩铀进行化学转化,得到金属铀或铀的化合物,并进一步将浓缩铀或天然铀制备成不同形态的燃料材料——金属、陶瓷、弥散体,再加工为燃料元件。

(5) 燃料入堆燃烧和燃料转换增殖

将可转换核素制成转换材料或进一步加工为增殖元件,与燃料元件一起放入反应堆中运行,燃料在燃烧消耗过程中将可转换核素转变为易裂变核素 ^{239}Pu 或 ^{233}U 。

(6) 燃料后处理

乏燃料元件从堆内卸出后,从烧过的乏燃料和辐照过的转换材料中提取未耗尽的和新生的易裂变核素,并从裂变产物中提取有用的同位素。

(7) 燃料的再利用

调整提取出的易裂变核素的富集度,加工成燃料材料制成燃料元件,入堆复用。如在乏燃料处理过程中包含此步骤,则为闭式核燃料循环,否则为开路循环模式或一次通过模式。

(8) 乏燃料废物最终处置

将提取了易裂变核素和有用同位素以后的强放射性废物进行处理和最终处置。这是核燃料循环的最后过程。

本书将按照核燃料循环的流程,对各个环节的原理、工艺及相关技术进行介绍。第2章介绍铀资源及铀矿冶相关技术,第3章介绍铀纯化及转化相关工艺,第4章介绍铀浓缩的主要原理、理论和同位素分离技术,第5章介绍不同核燃料元件的特点及制造技术,第6章简

要介绍核燃料元件在反应堆中的运行,第 7 章为乏燃料后处理工艺及相关技术的介绍,核燃料安全是当前核工业发展的前提和重要保证,相关知识在第 8 章中进行系统介绍。

参考文献

- [1] World Nuclear Power Reactors & Uranium Requirements[EB/OL]. <http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/world-nuclear-power-reactors-archive/reactor-archive-january-2016.aspx>.

第 2 章

铀资源与铀矿冶

作为唯一的天然裂变元素,铀元素在自然界分布广泛,但易于开采的铀矿石品位一般较低。核燃料对铀纯度的要求很高(金属铀的纯度要求大于 99.9%),与普通金属相比,铀的提取过程比较复杂,要先把矿石加工成含铀 60%~70%的化学浓缩物(重铀酸铵,呈黄色,俗称黄饼),再进一步加工精制。

本章主要介绍铀矿资源和铀的化学浓缩物的制备过程,包括铀矿开采、铀的酸法和碱法浸出、提取和沉淀过程,如图 2.0.1 所示。

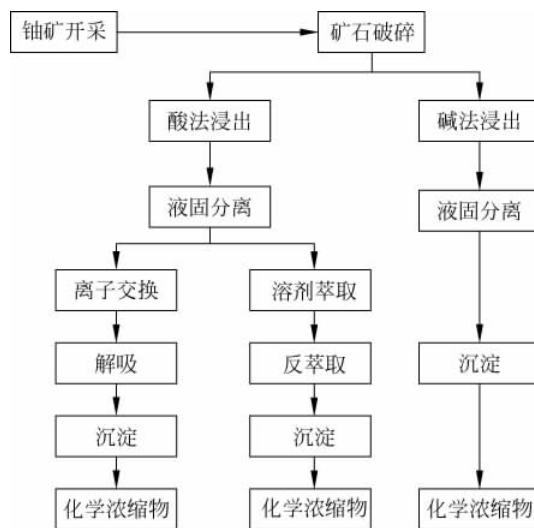


图 2.0.1 铀的化学浓缩物的制备过程

2.1 铀矿资源

2.1.1 铀矿分布特点

铀元素在自然界分布相当广泛,在地壳内和海水中均有存在,但储量并不丰富。地壳中铀的平均含量约为 2.5×10^{-6} ,即平均每吨地壳物质中约含 2.5g 铀,高于金、银、钨、汞等元素。在海水中,平均每吨海水含铀 3.3mg。

核燃料资源是指能从矿石中提取核燃料的矿物,主要是铀资源。铀矿石可以在多种地质条件下形成,分布较为广泛。可用的铀矿石主要来自陆地,一般以铀的氧化物形式存在,含量为0.1%~0.3%。富矿很少,大量的矿床含铀量低于可开采品位。目前已发现的铀的原生、次生及变质矿物有170多种,具有工业开采价值的铀矿有20多种。

2.1.2 铀矿石分类

铀矿石可以分为原生铀矿和次生铀矿。已发现的铀矿物主要有:沥青铀矿、晶质铀矿、钛铀矿、钍铀矿、磷铀矿;次生矿物主要有铀黑、铜铀云母、钾钒铀矿、铀钙铀矿、硅钙铀矿等。

按照铀元素的含量即品位,铀矿可以分为富矿($>0.3\%$)、普通矿(中矿)($0.1\% \sim 0.3\%$)和贫矿($0.05\% \sim 0.1\%$)。

按照氧化程度可以将铀矿石分为原生矿石、氧化矿石和混合矿石。

(1) 原生矿石,以原生沥青为主(非晶质铀矿),呈致密块状、肾状、葡萄状等,沥青黑色,主要产于中低温热液矿床,是铀矿中最有工业价值的矿物;晶质铀矿呈黑色或黑褐色,主要产于伟晶岩与气化铀矿床中,也产于热液矿中。

(2) 氧化矿石,以次生铀矿为主,矿石大部分被氧化。主要矿物为硅质铀矿,呈针状、柱状、纤维状、星点状,多为柠檬黄色、褐黄色;其次为钙铀云母与铜铀云母。

(3) 混合矿石,原生矿物与次生铀矿物共存,氧化程度中等。

在垂直方向上,铀矿的分布呈现如下特点:地表为氧化带,地下为还原带,依次为硅质铀矿、钙铀云母、铜铀云母及铀的硫酸盐及铀的硫酸盐类矿物,最下为原生矿物。

按照铀矿石中的非金属成分划分,可以分为硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硫化物,可燃性有机岩等。

铀矿石的性质和种类直接影响采矿方法的选择,开采富矿宜采用矿石贫化损失小的方案,开采贫矿则可采用效率高、费用低的方案。

铀矿石的氧化程度与其非金属组分则直接影响矿石的加工方法。

常见铀矿物见图2.1.1。

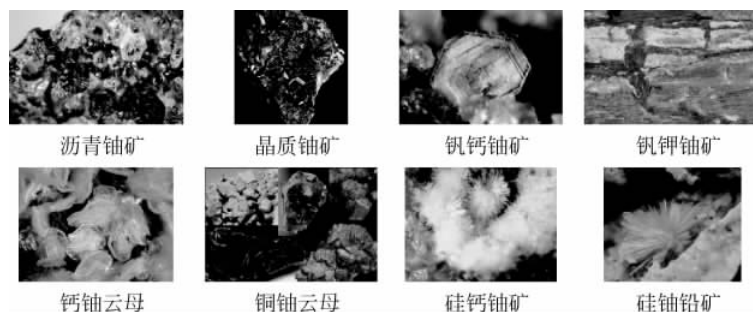


图 2.1.1 常见铀矿物

2.1.3 世界铀矿资源分布

世界铀矿资源的分布很不均匀,有 80 多个国家和地区发现铀矿床,主要产铀区分布在澳大利亚、哈萨克斯坦、俄罗斯、加拿大、尼日尔、纳米比亚、南非、巴西、美国、中国、蒙古、乌克兰、乌兹别克斯坦等。到目前为止,世界已探明铀可开采储量约为 590 万 t,详见表 2.1.1。

表 2.1.1 世界已探明铀资源(2015 年)

排位	国 家	铀储量/t	比例/%
1	澳大利亚	1 706 100	28.9
2	哈萨克斯坦	679 300	11.5
3	俄罗斯	505 900	8.6
4	加拿大	493 900	8.4
5	尼日尔	404 900	6.9
6	纳米比亚	382 800	6.5
7	南非	338 100	5.7
8	巴西	276 100	4.7
9	美国	207 400	3.5
10	中国	199 100	3.4
11	蒙古	141 500	2.4
12	乌克兰	117 700	2.0
13	乌兹别克斯坦	91 300	1.5
14	博茨瓦纳	68 800	1.2
15	坦桑尼亚	58 500	1.0
16	约旦	33 800	0.6
	其他	191 500	3.2
全世界合计		5 896 700	

2.1.4 中国的铀资源

我国铀矿探明储量居世界第 10 位。矿石品位偏低,通常有磷、硫以及有色金属、稀有金属矿产共生或伴生。矿床类型主要有花岗岩型、火山岩型、砂岩型、碳硅泥岩型铀矿床 4 种。

我国铀矿资源有如下特点:

(1) 矿床类型多,以花岗岩型、火山岩型、碳硅泥岩型和砂岩型为主,占比分别为 34%、22%、20%和 15%。

(2) 成矿年代跨度大,从古生代、中生代到新生代均有。

(3) 矿床规模小,埋藏不深。在已探明的 200 多个铀矿床中,中小型矿床占总储量的 60%以上。

(4) 分布不均。我国已有 23 个省(区)发现铀矿床,分布不均匀,以江西、湖南、广东、广西四省(区)为主,占探明储量的 74%。

我国铀矿资源有很大的潜力,“十一五”以来,大型铀矿资源基地、老的铀矿田和重点远