

# 一种特殊的铂族金属潜在资源—核废料中的“裂变假铂-FPs”

刘时杰

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 铂族金属除矿产资源和二次资源外, 还有一种特殊的潜在资源, 即核电站“乏燃料”中的“裂变假铂(FPs)”—Ru、Rh、Pd。简要介绍了核电发展及“乏燃料”的后处理现状。综合利用 FPs 的探索研究情况。探讨了综合利用研究中的相关技术问题。

**关键词:** 核能发电; 乏燃料; 铂族金属; 裂变假铂; 综合利用

**中图分类号:** TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0060-05

## An Unusual Potential Resource of Platinum Group Metals – “Fission Platinoids (FPs)” from Nuclear Waste Materials

LIU Shijie

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,  
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** “Fission platinoids (FPs)” in spent fuel from nuclear electric power generation is another important PGM resource, in addition to mineral resources and secondary resources. FPs contain Ru, Rh and Pd. The present situation of nuclear electric power generation and the treatment of spent fuel are introduced, and the comprehensive utilization of FPs resource is discussed.

**Key words:** nuclear electric power generation; spent fuel; platinum group metals; fission platinoids; comprehensive utilization

### 1 铂族金属资源形势

钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)、金(Au)8种元素, 是金属中的贵族, 在地壳中含量极微, 在地球化学中划属“超痕量元素”, 比已分类定名的“稀有金属”还少, 比某些“稀散金属”还分散。因其具有其它金属不可比拟的、优良的物理化学综合特性, 常年不变的光鲜亮丽色彩, 持久稳定的使用寿命和长期储存不贬的价值, 独特的生物活性和催化活性, 已成为一类不可替代的、广泛应用于人类生活各个领域的特殊金属。可以说: 还没有任何一类其它金属或材料能像贵金属一样, 在经济、金融和科技、工业两方面都具有如此优越

的双重功能。

铂族金属冶金界非常熟悉两种资源, 即矿产资源和二次资源。

铂族金属在地壳蕴藏的所有金属中, 属资源总量很少的品种。世界探明储量约 80000 t, 但分布很不均衡, 主要被南非、俄罗斯、津巴布韦等少数国家垄断, 三国合计储量占世界的 97.5%, 仅南非的储量即占世界的约 80%。中国的铂族金属资源贫乏, 探明储量 342 t, 仅占世界的 0.2%。铂族金属的产量也比金、银少得多, 至 2010 年, 人类共生产出铂族金属约 1 万吨, 目前的年产量约 450 t, 其中铂、钯与钌、铑、锇、铱的产量比例与资源中的比例相近, 前者占 90%, 后者仅占 10%。

今天, 作为全球仅次于美国的第二大经济体,

中国工业在线使用、再生替换、新增补充的量，加上国家储备及“藏铂于民”的金融、首饰财富储备，总量已超过千吨，中国已成为世界铂族金属消费大国。产生的大量二次资源，其再生回收利用在平衡中国供需中已具有战略地位。

## 2 核工业造就的“裂变假铂”资源

今天，铂族金属冶金界将面临一种特殊的潜在资源，即核电站核废料(乏燃料)中的“裂变假铂 FPs”——带放射性的 Ru、Rh、Pd 同位素。

掌握先进的核技术是一个国家核心竞争力的标志之一，除核武器外就是核电。核能发电与火电、水电一起构成了当今世界电力的三大支柱。至 2010 年底，世界上共有 441 座核电反应堆在运行，总装机容量达 4 亿千瓦，提供了世界 15% 以上的电力。2030 年全球核电装机容量将超过 4.73 亿千瓦。50 多年来全世界核电机组总计运行了九千多堆·年，即每个机组平均运行了二十多年<sup>[1]</sup>。1991 年中国第一座(大亚湾)核能发电厂并网发电，目前有 14 个核电机组运行，装机容量超过 7500 万千瓦，还有 27 个机组正在建设。

核能发电是一种高风险的能源，核安全是发展核电最基本的要求。1979 年 3 月 28 日美国三哩岛核电站 2 号机组的事故，1986 年 4 月 26 日原苏联切尔诺贝利核电站 4 号机组石墨反应堆中 8 t 核燃料爆炸事故，特别是 2011 年 3 月 17 日日本福岛核电站核泄漏事故，使人们“谈核色变”。核电站事故可能造成的经济损失之大，社会危害范围之广、心理伤害之深、延续时间之长，不亚于地震、海啸、洪水、泥石流、疫病流行等重大自然灾害。这种看不见、摸不着的放射性辐射所产生的恐惧感、无助感、忧虑甚至绝望的阴云，笼罩在人们心中。一些国土面积狭小，人口密度大的国家，“替核、限核、停核、废核”的呼吁和抗议不断。

虽然发展核电存在着“利益”和“代价”之间的严重对立和矛盾，但已经形成的能源结构状况，使许多国家对核能发电“拿起了放不下”。在可预见的未来人类还离不开核能发电。中国要调整能源结构，发展核电也是大势所趋。

核电站反应堆中，含 3%  $U^{235}$  的燃料棒裂变产生能量后，还定期更换出大量核废料(称为“乏燃料”)，除含铀 0.85% 及钚(Pu)放射性元素外，还含许多裂变放射性元素，如镉(Cd)、铌(Nb)、钼(Mo)、碲(Te)、碘(I)、铯(Cs)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)

等。目前，世界上约有 12 万吨核废料(美国约 5 万吨，欧、亚各约 3.5 万吨)，而且每年还以 7200 t 的速度增长。中国的核电站每年产生 400 多吨乏燃料，预计到 2020 年可达上万吨，60 年后将达 8 万吨以上。乏燃料能否安全处理及防止放射性物质污染，是核电发展道路上遇到的挑战，是人类不分国界需共同面对的严肃问题。

乏燃料中的 Ru、Rh、Pd 被称为“裂变假铂 — FPs (fission platinoids)”。全世界每年排出的乏燃料中含 Ru 22.5 t、Rh 3.7 t、Pd 15 t<sup>[2]</sup>。预计到 2030 年，乏燃料中积存的 Ru、Rh、Pd 量可达 2000 t、340 t、1000 t，分别相当于已探明矿产资源储量的 62%、44%、11%，合计价值数百上千亿元人民币。成为特殊的铂族金属潜在资源<sup>[3]</sup>。能否研究安全高效的冶金新工艺和产业化装备将其转化为财富，开发能安全利用的特种功能材料，是铂族金属冶金工作者面临的新课题。

## 3 乏燃料处理现状

广义而言，乏燃料既是一种资源也是一个魔鬼。说它是资源，是因所含未裂变的  $U^{235}$  达 0.85%，比天然铀矿品位( $\approx 0.7\%$ )高。1 t 乏燃料中还含可裂变的  $Pu^{239}$  8~10 kg，FPs 4 kg。回收并循环利用铀、钚可节约天然铀 40%，提取出高浓缩铀和钚，几公斤就可制造一枚战术核弹。当然，超级大国掌握的大量核武器已足以毁灭地球人类 50 次，正在协商削减核武器规模和防止核武器扩散的时候，自然不存在利用乏燃料提取铀、钚制造更多核弹的必要性，因此主张永久封存乏燃料。相反，如果不能严格有效的监控，它就是一个“魔鬼”。乏燃料的扩散就是变相的核武器扩散，想拥有核武器的非核国家掌握了它，可以制造很多原子弹。几微克钚就能毒死一个人，如果流失造成的高放射性污染，后果更是不堪设想。

国际原子能机构要求各国安全、永久地处理核废料，有效掌控和封存这个魔鬼。已经形成规模的几种暂时性处理核废料的方法有<sup>[4]</sup>：① 利用水泥、沥青、塑料固化核废料并封存在钢筒内，投掷到深海或数千公尺深的海沟中永久性储存；② 核废料用玻璃固化后，永久地封闭在耐腐蚀和耐压的金属容器里，并深埋于地质环境特别稳定、无水、气侵蚀并能承受地震、火山、爆炸冲击的特殊地区的地下处理库中；③ 将核废料封入 4000 m 深的钻孔中，利用废料产生的热量融化周围的岩石，核废料随辐

射强度降低逐步冷却, 最终和岩石一起固化成“坚固的花岗石石棺”。

美国已花费数百亿美元在内华达州尤卡山建设了核废料地下存储场, 但规模已满足不了需求, 存储场面临关闭。美国政府决定, 在研发出处理核废料的新办法前, 不许新建核电站, 已有的许可不再更新<sup>[5]</sup>。法国截至 2010 年末, 现有各种液、固态核废料的体积达 132 万立方米, 预计到 2030 年将增加一倍, 计划耗资 350 亿欧元, 从 2017 年启动建设布雷核废料储存场。芬兰计划花 33 亿欧元在翁卡洛建设保存时间至少为 10 万年、能够容纳 100 年核废料的处理场, 将从 2020 年起开始储存来自芬兰核电厂的核废料。目前日本共有 51 座核电站, 已在青森县建成了一座年处理 800 t 核废料的工厂<sup>[6]</sup>。韩国建于东南部庆尚北道庆州市的首座核废料处理厂可储放 80 万桶核废料, 每年接收国内 4 座核电站产生的 9000 桶核废料。尽管很多国家都在积极筹建核废料处理场, 但至目前全世界已处理的乏燃料量还不到总量的 10%。

中国从 1986 年开始研究探索地质处置方案。2006 年科技部、国防科工委和环保部共同制定了《高放废物地质处置研究开发规划指南》, 并将建立乏燃料后处理基金, 在管理和处理核废料方面将制定法规和高水平的技术标准。计划在 2030~2040 年建设五大核废料处置场。首选场址倾向在甘肃北山, 那里气候干旱, 人烟稀少, 地质稳定, 地震很少, 花岗岩非常完整。中核清原环境技术工程公司、中核运行公司化工所、厦门大学能源研究所都在积极研究国内中低放核废料处置方法。2013 年北京博思远略咨询有限公司按发改委要求, 编制了“核废料处理项目立项可行性研究报告审查要求和编制方案”。

#### 4 乏燃料中铀、钚的再生利用

乏燃料的后处理属国际核敏感技术。永久性深埋实际上是一个消极的方法。如何回收利用在核能领域和很多国家是一个绕不开的课题。事实上他们一直在秘密地进行这方面的研究探索, 且严格管控, 技术不交流、不转让。

核科学家侧重于分离提取铀、钚, 剩下的高放废物(包括 FPs)不再利用, 固化后深埋于地下。是否单独提取出钚是饱受争议的敏感问题, 但事实上很多国家早已将分离提取铀、钚产业化, 全世界贮存的钚已近 400 t。连日本这种高调宣称坚持“无核三

原则”的国家, 也秘密存贮有数吨钚。

#### 4.1 溶剂萃取法

早在 20 世纪 50 年代<sup>[7]</sup>即开发了分离提取 U、Pu 的普雷克斯(PUREX)流程(见图 1 阴影部分)。但未考虑 FPs 的回收利用。

乏燃料首先用浓度为 7 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶解, 用  $\text{NaNO}_2$  将  $\text{Pu}^{3+}$  氧化为  $\text{Pu}^{4+}$ , 用磷酸三丁酯(TBP)萃取  $\text{Pu}^{4+}$  和  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , 与其它裂变元素分离。然后用含有氨基磺酸亚铁的稀硝酸溶液使有机相中的  $\text{Pu}^{4+}$  还原为  $\text{Pu}^{3+}$  进入水相, 再用水从有机相中反萃铀。多次循环实现铀、钚与其它裂变元素的分离和铀、钚的相互分离。含钚溶液用阴离子交换树脂提纯, 含铀反萃液用硅胶吸附提纯。

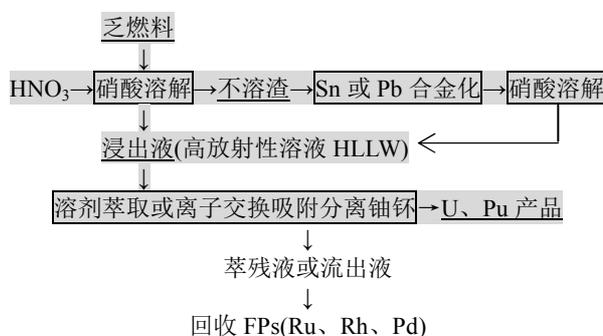


图 1 处理乏燃料的原则工艺

Fig.1 The general process for treatment of the spent fuel

#### 4.2 电压熔盐法

全球最大的核反应堆供应商之一, 通用日立核能公司(通用和日立的合资公司)研究了电压熔盐法处理核废料<sup>[8]</sup>, 将其分离成三部分: 第一部分是在分离过程中由裂变产生、不能用作燃料的废料, 它们将被保存起来。第二部分是进行足够裂变的铀, 尽管这部分铀不能用于美国需浓缩铀作为燃料的轻水反应堆核电站, 但却能用于加拿大等国的一些重水铀反应堆。最后一部分则是一些超铀元素, 包括钚、镅等的混合物, 可在用液态钠作冷却剂的核反应堆中作为燃料。该工艺不单独分离和提取出铀、钚, 但实现了核燃料的循环利用。

#### 5 回收及利用“假铂”

“裂变假铂(FPs)”中, Ru 有  $\text{Ru}^{99-106}$  多种同位素, 除具有放射性的  $\text{Ru}^{103}$  和  $\text{Ru}^{106}$ (半衰期分别为 39 天和 368 天)外, 其它是稳定同位素。Rh 有稳定

同位素  $Rh^{103}$  和具微量放射性的  $Rh^{102}$  (半衰期 2.9 年)。Pd 有  $Pd^{104-110}$  多种同位素, 除  $Pd^{107}$  的半衰期较长 ( $6.5 \times 10^6$  年) 外, 其它同位素是稳定的。3 个元素中最活跃的衰变过程是  $Ru^{106}$  辐射  $\beta$  射线变为  $Rh^{106}$ , 最后衰变为稳定的  $Pd^{106}$ 。因此 Ru 的辐射毒性最强, Rh 次之, Pd 最弱<sup>[9]</sup>。

乏燃料中含有的 FPs 总价值数百上千亿元人民币, 将它们永久固化深埋有点可惜, 20 世纪 70 年代开始, 铂族金属冶金界就开始关注从乏燃料中回收 FPs 的问题, 几十年来进行过一些探索研究<sup>[10-12]</sup>。硝酸溶解乏燃料时, 绝大部分 (>70%) 的 FPs 与 U、Pu 一起溶解。不溶渣中的少量 FPs 用 Sn 或 Pb 合金化熔炼后再硝酸溶解。浸出液中 FPs 应以  $[RuNO(OH)(NO_2)_4]^{2-}$ 、 $[Rh(NO_2)_6]^{3-}$ 、 $Pd(NO_3)_2$  等状态存在。曾研究过电积、离子交换、溶剂萃取、还原沉淀、氧化挥发  $RuO_4$  等回收 FPs 的方法。

### 5.1 溶剂萃取法

研究较多的方法是硝酸介质中用氯仿有机相萃取钯, 脂肪胺萃取铑, 硫醚、中性磷类萃取剂萃取钼<sup>[13]</sup>。乏燃料的硝酸溶解液中, Pd 以  $Pd(NO_3)_2$  状态存在。用 6,9,12-三硫十七烷氯仿溶液或 11,14,17-三硫十七烷氯仿溶液, 从含 0.4 g/L Pd 及 250 g/L 硝酸双氧铀 ( $UO_2^{2+}$ ) 的溶液中萃取, 混相 5 min,  $D_{Pd}$  可达 21~32。溶液中的 Fe、Cu、Ni、Ru 和 U 等其它金属不被萃取。负载有机相用 1.5 mol/L 的  $HNO_3$  洗涤后用水反萃出  $Pd(NO_3)_2$ , 萃取-反萃率可达 99.5%。也可将上述化合物制成离子交换树脂, 从溶液中吸附 Pd, 再用水淋洗解吸, 有相同的结果。

### 5.2 离子交换吸附技术

日本财团法人创造产业研究所开发了离子交换吸附技术<sup>[6]</sup>。将离子交换剂和螯合剂分别涂在粒径为 50  $\mu m$  的二氧化硅微粒表面。然后将二氧化硅微粒分别填装在两个不同的圆桶形容器里。核废料经硝酸溶液溶解后, 从装有离子交换剂容器的顶端流向底部, 其中的铀被离子交换剂吸附; 所剩溶液再流入装有螯合剂的容器, 衰变期长的放射性物质被螯合剂吸附。附着在吸附剂上的铀可回收再利用。与萃取技术相比, 离子交换吸附方法可降低处理成本, 也不会产生有害的有机废弃物。

### 5.3 超临界流体萃取技术

磷酸三丁酯和氟化的  $\beta$ -二酮类混合溶于超临界二氧化碳中, 连续超临界流体萃取 (SFE)<sup>[14]</sup>, 可以从固体混合废料中除去有机污染物、有毒金属和放射性元素, 而不需使用任何酸或有机试剂。与常规的

酸溶和萃取过程相比, SFE 技术极大地减少了二次废料的产生。

### 5.4 氧化挥发法

用氧化挥发法<sup>[16]</sup>首先分离放射性最强的  $Ru^{106}$ 。即向酸浸液中加入高碘酸钾或  $NaClO$ , 加热使钌氧化为  $RuO_4$  挥发, 气体用聚乙烯吡啶颗粒吸收, 钌的吸收率可达 99.8%。吸收钌的聚乙烯吡啶加入硫酸溶液中加热溶解, 从硫酸溶液中回收钌。

### 5.5 还原沉淀法

用甲酸或用蔗糖在脱硝过程中还原出 Ru、Rh、Pd 金属混合物, 再分离<sup>[16]</sup>。方胜强认为, “还原沉淀法是最有发展潜势的方法”<sup>[17]</sup>。方法是: ① 将惰性溶剂 (石油醚、苯等) 和碘化钾-冠醚合成物, 同时加入废液中形成二碘化钯沉淀 (反应为  $Pd(II) + 2KI = 2K^+ + PdI_2 \downarrow$ ),  $PdI_2$  被惰性溶剂和冠醚萃取, 使钯从废液中分离出来; ② 用氨水从混合有机相中反萃钯; ③ 含钯溶液电解获得金属钯和碘。

## 6 回收利用 FPs 的难度

从乏燃料中回收 FPs 目前似乎还是一个“水中月”、“镜中花”的问题。已发表的少量研究报道仅处于探索阶段, 真正实现产业化所面临的问题还很多<sup>[3, 18]</sup>: ① 提取冶金过程需在高放射性的危险环境中进行, 只能高度自动化操作; ② 混合溶液是硝酸介质, 且还含有铀 (U)、钚 (Pu)、镉 (Cd)、铌 (Nb)、钼 (Mo)、碲 (Te)、碘 (I)、铯 (Cs) 等放射性元素, 回收 FPs 及分离这些放射性元素, 涉及多学科的交叉融合, 是一个全新的科技领域; ③ 回收的 Ru、Rh、Pd 金属或化合物带放射性, 需找到合适的应用场合安全复用, 否则即使回收了也没有经济价值。显然, 这些都是铂族金属冶金从未遇到过的难题。

铂族金属矿产资源丰富, 各种二次资源再生回收产业也将越来越大, 目前的供需矛盾不大, 从这方面看, 不存在回收利用 FPs 的紧迫性和经济性。但是, 核电规模大, 铀矿资源越来越少, 乏燃料却越来越多, 核科学家解决乏燃料中再生回收 U、Pu 返回复用的问题时, 必然要引伸出 FPs 的回收利用问题需铂族金属冶金工作者协同解决。

## 7 回收利用 FPs 的技术探讨

笔者认为, FPs 的回收利用涉及铂族金属冶金和放射性金属冶金的学科交叉, 铂族金属冶金工作

者应首先增补放射性金属冶金和放射化学方面的知识,才能统筹兼顾地思考和设计整体工艺技术,确保劳动安全和环境保护。其技术思路可能需注意几个问题:①应充分利用和衔接硝酸浸出乏燃料中U、Pu时FPs已转入溶液这一现有技术,简化回收过程;②在分离技术不成熟之前,利用Ru、Rh、Pd的共性可用置换、还原或硫化沉淀为FPs混合物,从高放废液中分离出来单独存放,避免固化深埋的永久损失;③Rh、Pd的同位素较稳定,放射性较弱,应优先考虑提取这两个金属,若能首先转换为氯配合物体系,则可应用作者最近的专著<sup>[19]</sup>中介绍的,十分成熟的选择性沉淀或液-液萃取、固-液萃取或离子交换技术进行分离-精炼;④Ru<sup>106</sup>的辐射毒性最强,最方便的方法是氧化蒸馏为RuO<sub>4</sub>挥发,盐酸溶液或其它材料(如聚乙烯吡啶)吸收后转化为固态单独处理或存放;⑤注意开发能安全利用的特殊产品和特殊用途。

纵观人类社会的发展历史,在勇敢面对和战胜无数挑战和危机的历练中,人类创造了伟大的文明,促进了科技的进步和社会的发展。人类依靠智慧和勇气,坚持理性思维,将能战胜核电站长期安全运行及核废料安全处理这一严峻挑战。今后,从乏燃料中回收利用FPs的问题将考验铂族金属冶金专家的智慧。

### 参考文献:

- [1] 丁健行. 切尔诺贝利: 被夸大的历史悲剧[N/OL]. 光明日报, [2011-03-02]. <http://www.gmw.com.cn/01gmr/b/2001-03/02/GB/03%5E18708%5E0%5EGMC1-015.htm>.
- [2] 田广荣. 核废料中铂族金属回收[M]//中国冶金百科全书: 有色金属冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 301.
- [3] 陈松, 管伟明, 张昆华. 核废料中裂变产生的铂族金属(FPs)的开发、应用和发展[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 372-376.  
Chen Song, Guan Weiming, Zhang Kunhua, et al. Exploitation, application and development of fission-generated platinum precious metals(FPs) in nuclear waste[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(2): 372-376.
- [4] 佚名. 核废料处理浅析[R/OL]. <http://www.zlunwen.com/industry/materialengineering/58429.htm>.
- [5] 冯永锋. 核废料:向安全处理迈进[N/OL]. 光明日报, [2012-08-06]. [http://tech.gmw.cn/2012-08/06/content\\_4719851\\_3.htm](http://tech.gmw.cn/2012-08/06/content_4719851_3.htm).
- [6] 张可喜. 日本开发新的核废料处理技术[N/OL]. 新华社, [2012-12-26]. <http://www.china.com.cn/chinese/TEC-c/90762.htm>.
- [7] 张文青. 核燃料后处理[M]//中国冶金百科全书: 有色金属冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 45-49, 301-303.
- [8] 王晓苏. 通用日立研发核废料处理新技术[N]. 中国能源报, 2010-03-08, 第11版.
- [9] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 530-533.
- [10] Newman R J, Smith F J. Platinum metals from nuclear fission[J]. Platinum Metals Review, 1970, 14(3): 88-92.
- [11] Kolarik Z. Recovery of value fission platinoids from spent nuclear fuel(part I)[J]. Platinum Metals Review, 2003, 47(2): 74-87.
- [12] Kolarik Z, Renard E V. Recovery of value fission platinoids from spent nuclear fuel(part II)[J]. Platinum Metals Review, 2003, 47(3): 123-131.
- [13] 阿伦·居伊, 马克·勒迈尔, 杰克·富斯, 等. 用硫醚配位体从硝酸水溶液中分离钯的方法: 中国, CN1056714A [P]. 1991-12-04.
- [14] 王少芬, 魏建谟. 超临界流体萃取技术在核废料处理方面的应用评论[J]. 应用化学, 2003, 20(5): 1-6.  
Wang Shaofen, Wei Jianmo. Application of supercritical fluid extraction technology in the nuclear waste management[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(5): 1-6.
- [15] J·富斯, M·勒迈尔, A·盖, 等. 在聚乙烯吡啶上捕集气态钯的方法, 特别用于从废核燃料中回收放射性钯: 中国, CN1076543A [P]. 1993-09-20.
- [16] Chin Z. Reduction-precipitation of value fission platinoids from spent nuclear fuel[J]. Sci Eng, 1986, 6(3): 233.
- [17] 方胜强, 傅立安. 一种提取金属钯的方法: 中国, CN1053017C [P]. 2000-05-30.
- [18] Renard E V. Potential application of platinoids in industry[J]. Platinum Metals Review, 2005, 49(2): 79-90.
- [19] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.