



国防特色教材·职业教育

铀提取工艺学

• 王清良 主编

72
HEU 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社



国防特色教材·职业教育

铀提取工艺学

王清良 主 编

胡鄂明 副主编



哈尔滨工程大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

内容简介

本书较系统地介绍了铀矿山铀提取工艺的各单元过程、有关的工艺原理、方法等。主要内容
包括:铀及其化合物的性质、铀矿石的加工与铀的浸出、溶浸采铀技术、矿浆的固液分离和洗涤、离
子交换法提取铀工艺、萃取法提取铀工艺和铀的沉淀等。

本书可作为高等院校有关专业的教材或教学参考书,亦可供从事铀湿法冶金工作的科研、设
计人员以及厂矿工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

铀提取工艺学/王清良主编. —哈尔滨:哈尔滨工程大
学出版社,2009. 10

ISBN 978 - 7 - 81133 - 513 - 2

I. 铀… II. 王… III. 铀 - 金属提取 IV. TL212

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 184291 号

铀提取工艺学

王清良 主编

张盈盈 责任编辑

*

哈尔滨工程大学出版社出版发行

哈尔滨市南岗区东大直街 124 号(150001) 发行部电话:0451 - 82519328 传真:0451 - 82519699

<http://hrbeu.edu.cn> E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

黑龙江省教育厅印刷厂印装 各地书店经销

*

开本:787×960 1/16 印张:18 字数:295 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷 印数:1 000 册

ISBN 978 - 7 - 81133 - 513 - 2 定价:36.00 元

前 言

中国核工业经历了从无到有和不断完善的过程,积累了大量科研和生产实践经验。1980年以后,由于国际市场铀产品价格的不断下滑,国内铀产品供过于求,中国的核工业生产规模过大,采冶失调,铀产品成本过高,按照“调整、改革、整顿、提高”的方针对铀矿冶工业进行调整,大部分用常规方法生产的铀水冶厂改建、停产或退役。后来,尽管加强了堆浸和原地浸出工艺的开发研究工作,新建了一批原地浸出、就地破碎浸出和地表堆浸工艺提取铀的厂矿,核工业还是经历了20世纪90年代末到21世纪初发展的最低谷。随着我国由“适度发展核电”转为“积极发展核电”战略方针的实施,对核工业提出了更高的要求,也对铀提取工艺提出了更高的要求,从核燃料立足本国的要求出发,为了向核电站稳定供应高质量、低成本的核燃料,必然要求我国铀提取工艺的研究和生产不断发展。

在原子能工业近70年的发展过程中,国内外许多科学技术工作者在这方面做了大量的工作,铀的提取工艺理论和实践均取得了重大进展。在过去的教学和科研实践中,虽然见到许多国内外类似这方面的参考书或教材,但有的内容陈旧,有的则针对性不强,深感应有一本切合我国目前铀提取工艺教学需要和反应这方面科学技术最新发展状况的教材和参考书。为了适应新形势的要求,加速培养铀矿冶方面专业人才并满足正在从事铀矿冶事业的广大技术人员的需要,以编写图书《铀提取工艺学》的形式,把我国铀矿冶研究院所和生产厂矿多年积累的科研成果和生产经验,系统、完整、准确地记录下来,具有总结经验和培养年轻人才的双重作用。

铀提取工艺采用湿法冶金方法从矿石中提取铀,经过纯化,制备符合应用要求的铀产品。因此,铀提取工艺是一门综合性技术,它涉及地质、采矿、选矿、化工工艺、化学分析、安全、环保等领域,需要各方面专业人才的密切配合。

本书编者长期从事溶浸采铀、铀化学与工艺、废水治理等方面的科研工作,《铀提取工艺学》在选材方面力求理论与实际相结合,尤其结合中国铀矿资源的实际情况和现行铀提取新技术,阐述铀提取工艺的主要工艺过程。

本书共分7章,第1,2,7章由王清良编写;第3章由胡鄂明、史文革编写;第4章由王清良、陈祥标编写;第5章由毛拥军、王清良编写;第6章由胡鄂明编写。

由于编者水平有限,加之时间仓促,本书缺点和错误之处在所难免,恳请同行和广大读者批评指正。

在本书编写过程中,参考了国内外一些学者的著作和科研成果;同时,高席丰研究员和陈祥标研究员对本书进行了审阅,并提出了宝贵建议,张国奇参与了最终稿的校对和修改工作,在此一并表示感谢!

编 者

2009 年 5 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 铀生产简史	1
1.2 铀提取工艺技术的现状与发展趋势	4
习题	5
第2章 铀及其化合物的性质	6
2.1 自然界中的铀	6
2.2 铀在元素周期表中的位置	6
2.3 铀的重要化合物	10
2.4 铀的水溶液化学	21
2.5 铀离子络合物	28
2.6 铀盐	38
习题	46
第3章 铀的浸出	47
3.1 基本概念	47
3.2 铀在自然界的分布和富集特性	49
3.3 铀矿石的取样与破碎	59
3.4 铀矿石的机械富集	73
3.5 铀浸出过程的物理化学问题	82
3.6 浸出方法	106
3.7 铀矿石的浸出性能与矿物组成的关系	119
3.8 溶浸采铀技术	121
习题	128
第4章 矿浆的固液分离和洗涤	130
4.1 概述	130
4.2 浓密	130
4.3 浓密机	136

4.4	连续逆流倾析 (CCD)	138
4.5	流态化洗涤	140
4.6	絮凝剂	142
4.7	沉淀物的过滤和过滤设备	147
	习题	151
第 5 章	离子交换法提铀工艺	152
5.1	概述	152
5.2	离子交换树脂及离子交换反应	153
5.3	离子交换过程的物理化学问题	167
5.4	离子交换树脂吸附铀	176
5.5	树脂上铀的解吸	200
5.6	离子交换树脂中毒	205
5.7	离子交换技术的发展趋势	214
	习题	215
第 6 章	萃取法提铀工艺	217
6.1	概述	217
6.2	萃取过程的化学机理及基本规律	226
6.3	常用的铀萃取工艺	244
6.4	有机相的配制和再生	257
6.5	乳化现象和防乳化措施	259
6.6	萃取工艺流程与设备	261
6.7	降低萃取剂损耗的措施	264
	习题	265
第 7 章	铀的沉淀	266
7.1	概述	266
7.2	沉淀法的基本原理	266
7.3	酸性溶液中沉淀铀	271
7.4	碱性溶液中沉淀铀	274
	习题	276
	参考文献	277

第1章 绪 论

1.1 铀生产简史

从20世纪40年代初开始,作为核武器制造、核能利用计划一部分的铀工业,经历了建立、大发展、停顿和新发展四个历史阶段。

20世纪40年代初到1949年是铀生产工业的建立阶段。在此期间,铀的生产只是为了制造原子弹。当时,由于时间紧迫,来不及普遍找矿,所需铀矿石主要来自已知的铀矿床和以前提镭、钋的含铀尾矿。直到1946年,很多国家的铀矿地质勘探及开采工作才普遍开展起来。在这期间,对铀矿石的提取工艺作了许多奠基性的研究。例如,不少国家的科学家成功地研究和确定了铀矿石的硫酸浸取和碳酸盐浸取工艺流程,并开始采用了离子交换树脂提取铀的工艺方案。美国和加拿大将这些方案和一些经典的工艺方法在生产上配套使用后,首先建立了铀水冶厂,从此一个独立的铀生产工业出现了。

1950年至1959年是铀生产的大发展阶段,此阶段由于核电站的建设促进了铀工业的大发展。另外,1945年美国首先研制成功原子弹,其后又进一步加紧了核武器的研制,并于1952年进行了氢弹爆炸试验。随后,苏、英、法等国也相继赶上,大量生产核燃料,发展核武器。这一切都给铀生产的发展以巨大的刺激。在此阶段,美国集中力量普查了西部铀矿资源,其矿石可采储量由1946年的 9.07×10^5 t,激增到1959年的 8×10^8 t左右。同时,美国、加拿大及南非等共建成、投产了70余座铀水冶厂,这些厂的矿石总处理能力已达 1.5×10^5 t·d⁻¹。1959年,资本主义国家铀的年产量,按U₃O₈计,已达到39 319 t。铀生产的发展,有力地促进了铀提取工艺的革新,在这一时期,铀矿石的硫酸浸取和碳酸盐浸取流程,从工艺或设备方面均更趋完善。同时,矿浆离子交换、萃取法提取铀以及无介质磨矿等新工艺也相继出现。

1960年至1970年间,铀生产处于一个下降阶段,这是由于铀生产的订货已超过了当时的实际需求量。由于美国及欧洲各资本主义国家大量从中东等产油国获得石油,能源充裕,而核电无论在经济效益或其他方面一时未显现出明显的优越性,因此,这一阶段对核燃料的需求锐减,铀生产出现停顿和下降的状况。许多20世纪50年代建立起来的铀水冶厂停止了生产。1966年是铀水冶厂开工率的最低点,这一年美、英、法等资本主义国家U₃O₈的年产量还不到1959年的一半,1970年U₃O₈的年产量也仅为1959年的56%。这一阶段,各国都已注意到,要提高铀作为能源的竞争能力,必须降低其生产成本,改进常规铀提取工艺技术是实现这一目标的主要措施。因此,这一阶段在改造旧工艺方面作了许多研究工作。与此同时,有关国家还发展了细菌浸出、地下浸出等从低品位铀矿资源中提取铀的新技术。

1971 年到现在是铀生产的回升阶段。20 世纪 70 年代初,资本主义各国普遍出现了能源短缺的情况,核电技术的新发展,使核燃料在经济上具有了和煤、石油等化学燃料相竞争的能力。1978 年英国核电成本为 38.5 美厘/度电,而同年烧煤的火力电成本却为 48 美厘/度电,烧油的火力电成本则高达 61 美厘/度电。这些原因都有力地促进了核电事业的发展,推动了铀生产的回升和新发展。

经过几十年的发展,世界铀生产工业已发展到相当大的规模,据不完全统计,1977 年底,国外铀水冶厂共有 100 余座,按 U_3O_8 计的总生产能力在 $33\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 以上。与此同时,随着铀生产的发展,铀生产的工艺技术也在不断更新、改进。

随着国民经济建设的发展,我国也建立了一套完整的原子能工业体系。1964 年 10 月 16 日,我国成功爆炸了第一颗原子弹,仅隔两年 8 个月,1967 年 6 月 17 日又成功地进行了第一次氢弹试验。我国核能工业尽管起步较晚,但发展速度还是很快的。当前,在巩固原有发展成果的同时,正在采取积极措施,以便更有效地发展我国的核能事业。

1986 年 4 月乌克兰切尔诺贝利核电站发生事故,使许多国家的公众担心核反应堆对环境的影响而反对发展核电。尽管切尔诺贝利核电站事故的影响在世界各地不尽相同,但它是使欧洲核电应用增长几乎停止的原因之一。20 世纪 80 年代以来,尽管核电容量不断增长,但增长率却在下降,1985~1990 年核发电量虽然增至 $1\,913\text{ Twh}$,年增长率只达到 6.4%,1990~1994 年间下降为 2.8%,只有亚洲一些地区(包括中国)仍然把核电作为解决能源问题的选择。核电的收缩直接影响了铀的生产,由于市场饱和,铀产品过剩,造成铀产品价格下滑,在 1990 年 U_3O_8 的价格甚至降到 $22\text{ 美元}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,许多采用常规方法生产的铀水冶厂因生产成本较高而停产,仅美国的常规方法铀水冶厂就从 22 家减少到 8 家。1990 年以后,由于武器级高浓铀对市场的冲击和前苏联等各产铀国的倾销, U_3O_8 的价格一直在低价位波动。虽然目前世界天然铀的产量只能满足核电需求量的 50%~60%,但是不足部分可以由库存的武器级高浓铀和回收乏燃料得到的 MOX 燃料补足。因此,世界市场天然铀的价格难以回升。我国为了降低铀的生产成本,一种把地下采矿和浸出结合起来的称为“原地浸出”的新工艺应运而生,成为从矿石中提取铀的重要方法。此外,就地破碎浸出和地表堆浸技术也得到很大的发展,并应用于从高品位矿石中提取铀。

进入 20 世纪 90 年代以后,世界天然铀的生产比较平稳,1996 年产量为 $36\,195\text{ t}$,1997 年产量为 $38\,000\text{ t}$,2000 年世界生产天然铀 $37\,400\sim 43\,000\text{ t}$,其中,原地浸出的产量占 13%~14%。美国 2000 年计划生产的天然铀中,原地浸出的产量占 57%。

我国核工业的创建和发展是新中国成立以来最大和最有影响的成就之一。新中国成立以后,面对美国的核威胁和核讹诈,毛泽东、周恩来等国家领导人高瞻远瞩、审时度势,毅然作出发展我国原子能事业的战略决策。从 1955 年起我国开始铀矿普查勘探工作,并在 1958 年向国家提交了第一批铀矿工业储量。1956 年 8 月至 1957 年初先后确定了第一批建设的铀矿冶企业,即三矿(郴州铀矿、衡山大浦铀矿和上饶铀矿)一厂(衡阳铀厂)。1958 年建立了主管铀

矿冶工作的二机部十二局,同时成立了新疆矿冶公司和中南矿冶公司,组建了北京铀矿选冶研究所、铀矿冶设计研究院和铀矿开采研究所。三矿一厂于1962年9月至1963年10月陆续建成并顺利投产,实现了从矿石到 UO_2 的工业生产,成功地解决了原子能工业的原料问题,经过厂矿院所的共同努力,用最快的速度生产出了第一颗原子弹需要的 UO_2 和 UF_4 ,为1964年10月我国第一颗原子弹爆炸成功作出了贡献。

1963年国家决定建立第二批铀矿冶企业。到1967年先后建成了广东和抚州两个铀矿冶联合企业,开发建立了新的铀矿、放射分选厂和铀水冶厂,包括衢州铀矿、本溪铀矿、修水铀矿、兴城铀矿和伊宁铀矿及水冶厂等。第二批铀矿冶企业的铀矿开采和提取的工艺流程都是我国自行研究设计的,采矿工艺方面,试验采用了水泥隔离墙代替人工矿柱,水泥垫板代替木垫板,研究解决了含铀煤矿的开采技术,改进了缓倾斜薄矿层的采矿工艺。水冶工艺方面,研究成功了处理各种不同类型矿石的多种工艺流程,包括处理花岗岩型矿的固液分离、清液萃取流程,处理含铀煤矿的低温燃烧发电和从煤灰中浸出并用萃取法提取铀的流程,处理泥质矿的流态化分级洗涤技术,处理火山岩矿的半连续逆流离子交换和用磷类萃取剂萃取离子交换树脂合格解吸液的淋萃流程,处理花岗岩铀矿和含碳酸盐较多的碳硅泥岩铀矿的加压碱浸流程。

1970年,我国铀矿冶工业受到十年动乱期间“左”的指导思想的严重干扰,提出新建近30个铀矿山(点)和十几个铀水冶厂的高指标、大计划,给铀矿冶工业造成很大的浪费和极为严重的后果。在建立第三批铀矿冶企业的过程中,铀矿冶的科研工作仍然取得一定程度的进展。推广了喷锚支护等高效率的施工技术,开展了原地浸出试验,研究成功了从矿石浸出液直接制备三碳酸铀酰铵或四氟化铀的新工艺,突破了从含磷、钼等复合矿石中提取铀的技术和从含铀富矿中提取铀的工艺流程。1980年以后,由于国际市场铀产品价格的不断下滑,国内铀产品供过于求。中国的铀工业生产规模过大,采冶失调,铀产品成本过高,必须按照“调整、改革、整顿、提高”的方针对铀矿冶工业进行调整。大部分用常规方法生产的铀水冶厂由于各种原因改建、停产或退役。同时,加强对矿石堆浸和原地浸出工艺的开发研究工作,新建了一些用原地浸出、就地破碎浸出和地表堆浸工艺提取铀的厂矿。目前,我国采用原地浸出、就地破碎浸出和地表堆浸工艺生产的铀产量已占总产量的70%,其中原地浸出占20%~25%,就地破碎浸出占10%~15%,地表堆浸占35%~40%。

根据我国核电发展规划,到2020年核电发电量占总电量的4%,需要建立40座百万千瓦的核电站,这将对核燃料铀产生巨大的需求。据2008年度中国国家原子能机构出版的红皮书《铀资源、生产与需求四十年回顾》报道,到2020年我国铀资源储量至少要保有 4×10^5 t。此外,还要保障核军工发展的需要,需求量更大。2020年以后,核军工和核电对天然铀的需求量将进一步增加,天然铀的供需矛盾将更加突出。

1.2 铀提取工艺技术的现状与发展趋势

核能工业的发展要求铀的提取与精制工艺技术不断地改进和革新。目前,铀提取与精制工艺技术的革新主要着眼于简化操作、缩短流程、节省消耗、降低成本,其进展情况概括起来有如下几个方面。

自磨半自磨技术在铀矿破磨操作中的采用,对缩短破磨流程、减少磨矿的基建投资与浸出的酸耗都具有重要意义。目前,这类不用钢球的自磨机有大型化的发展趋势,如美国的希尔利(shirly)铀厂所用的湿式自磨机的直径已达5.5 m,长1.83 m,矿石处理能力为 $181.4 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$,而加拿大某些铀厂的自磨机的直径已达6 m。今后,磨矿技术进一步的发展将是着重于磨机的自控或遥控技术、设备磨损和厂房消除噪声等方面的研究。

改善浸取过程的经济技术指标是减少铀生产成本的关键一环,在这方面已取得了不少可喜的进展,这些进展主要表现在边界品位或更低品位矿石的处理上。在这方面,堆浸、细菌浸出、地下浸出等技术的研究和应用,为简便、廉价地从这类矿石中回收铀提供了具有现实意义的方法,从而也扩大了铀矿资源。尤其是有些铀水冶厂,将离子交换吸附尾液或萃余水相注入地下作为化学采矿的溶浸剂,这样既节省了溶浸剂,又处理了废液。

浓酸熟化法,在处理某些难浸的含铀、钒矿石时,具有独到的优点,这种方法能强化浸出过程,提高难浸矿石的铀浸出率。

流态化技术在提取过程的应用,使浸出和固液分离两步操作有可能在一个流化床设备中实现,这种设备也可单独用于浸出矿浆的洗涤和分级。若在此设备中加入适量的絮凝剂,即可能得到澄清的浸取液作为固定床离子交换的料液或清液萃取的萃原液。这种设备的优点是占地面积小、结构简单且无传动部件。

提取工艺技术的发展导致许多新型的固液分离设备的出现,带式过滤机就是其中的一种,其优点是过滤效率高,且可在同一台设备上完成过滤和多段逆流洗涤的操作。而且,其生产能力也是相当可观的,如用一台 120 m^2 的带式过滤机,即可代替20台 65 m^2 鼓式真空过滤机的工作。

一种由下部沉淀层进料,并用活性悬浮泥层絮凝和阻挡过滤的新型浓密机——恩维罗(ENVIROCLEAR)型澄清器已被研制出来,其直径为9.15 m,固体处理能力为 $60 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$,相当于一台直径为30.5 m的常规浓密机。在这种设备内,矿浆经浓密后铀的回收率可达97.6%。

在离子交换树脂提取铀的工艺与设备方面,研究的重点是发展连续逆流半清液吸附。这类工艺和设备,在有的国家已用于生产。如西南非的罗森公司铀厂就已使用波特(PORTER)连续逆流吸附塔,该设备可处理含固量为 $500 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸浸取液,加拿大用希姆斯利连续逆流吸附塔从含悬浮物为 $1.5 \sim 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混浊液中回收铀,该类型吸附塔直径已达到 $2.0 \sim 3.65 \text{ m}$,塔高30 m。为了使吸附设备适应含固量较高的矿浆,改进矿浆与树脂的连续逆

流接触的流体力学状况,当前的研究工作是,一方面着力于研究新型设备,如多隔室吸附塔等,另一方面合成新型加重树脂。

“淋萃流程”的应用及不断改进是铀提取工艺的重大发展。淋萃流程与一般萃取流程的不同点主要在于:用稀硫酸溶液淋洗被硫酸铀酰所饱和了的阴离子交换树脂之后,将所得到的淋洗液用三脂肪胺或二(2-乙基己基)磷酸萃取,随后,饱和有机相以碳酸铵反萃,最终可得到三碳酸铀酰铵的结晶产品。这种工艺流程的优点是:避免了硝酸根和氯离子的引入,结晶母液可以返回前面的工序利用,同时,若条件适当,可得到核纯产品。

矿浆萃取的应用也是铀的萃取过程的一种进展,它在简化流程、省去繁琐固液分离操作上具有相当大的意义。遗憾的是,该法所带来的有机溶剂的损失及操作上的困难,有待进一步研究改进。

从矿石直接制备四氟化铀是铀水冶的另一项新工艺。人们对此设计了多种方案,有代表意义的方案是矿石的硫酸浸取液经胺萃取后,饱和有机相用盐酸“转型”,继之用水反萃取,得到含有 UO_2Cl_2 的溶液,再进行电解还原并以氢氟酸沉淀生成四氟化铀。这种流程的应用最早见于日本的动燃(PNC)法,其特点是流程简短、铀的总回收率高。如果控制得当,就有可能满足金属铀生产的纯度要求。

以上改进的淋萃流程及直接生产四氟化铀的工艺都是将铀的提取和精制过程合二为一的大胆实践。

在某些铀矿床中含有一些与铀共生,并已经达到国家要求的开采品位的其他元素,例如钒、钼、铼、铜、金和稀土等,需要考虑综合回收利用。综合回收增加了流程的复杂性,应当从经济角度分析确定最有利的方案。

此外,海水提铀与从其他资源中回收铀也是开发铀资源的研究方向。目前,许多国家都在大力进行这方面的工作。

铀提取工艺是一门综合性的技术,其基本原则是经济,也就是盈利的原则,即用最低的支出获得最高的收益,同时应当考虑较高资源利用率的原则。因此,铀提取工艺要求被提取的铀矿石必须有尽可能高的铀品位,工艺流程应当尽可能短,消耗的试剂和选用的设备应当尽可能少,操作应当简单,方便,易行,有经济合理的尾矿和废水处理方案,并且尽可能考虑综合回收。总而言之,采用新技术、新设备、新材料,达到降低成本的目的,这是开发和研究铀提取工艺的基本方向。

习 题

- 1-1 简述铀生产史。
- 1-2 核能在哪些方面得到了应用,应用前景如何?
- 1-3 试述铀提取工艺的发展趋势。

第2章 铀及其化合物的性质

2.1 自然界中的铀

铀是一个在自然界存在的天然放射性元素,1789 年被克拉普洛特(M H Klaproth)发现,当时恰好发现了天王星(Uranus),因此就以“天王星”命名为 Uranium。中国按英文名的第一个字母“U”的音,称它为“铀”。经过大量调查研究,人们发现铀在自然界的分布是相当广泛的,地壳和海水中大量的铀,甚至宇宙空间也有少量铀存在。

地球由地壳、地幔和地核三部分构成。地壳的厚度极不均匀,最薄的海洋地壳厚度仅 5 km,最厚的大陆地壳(我国的青藏高原)厚度超过 65 km,地壳主要由硅和铝组成。地幔在地壳以下直到 2 900 km 的深度,成分以硅、镁、铁为主。地核位于地幔下面,其半径约为 3 500 km,主要成分是铁和镍。

自然界的铀集中分布于地壳中,向下显著减少。据计算,地壳中平均 1 g 岩石的铀含量约为 $3 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ g,在地壳的第一层(距地表 20 km)内含铀近 1.3×10^{14} t。但是,铀在地壳内的分布极为分散,富矿很少。海水中铀的含量约为 $3.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,因此海水中含铀总量可达 4.5×10^9 t。此外,大部分温泉、湖水、河水和某些有机体中也都有少量铀存在。

据分析,宇宙空间落到地球上的陨石中含有少量铀,这表明宇宙空间也有铀存在。

铀自 1789 年发现到 19 世纪末,它只是作为一个化学元素被人们研究,很少应用。1896 年贝克勒尔(H Becquerel)发现放射性和 1898 年居里夫妇从铀矿中发现镭以后,作为获得镭的原料,铀矿开采才有一些发展。1938 年,发现并确定了铀核裂变现象,使人们认识到可以通过人为的方法,促使铀核发生裂变,释放出巨大的能量。理论上,1 kg ^{235}U 全部裂变反应后所释放出的能量相当于 2 500 t 无烟煤完全燃烧所释放出的能量。从此,人们可以开发和利用一种新的能源——原子核能,人类社会进入了原子能时代。

2.2 铀在元素周期表中的位置

2.2.1 锕系理论及铀的电子结构

早在 1926 年,就有人预计到,在元素周期表的第七周期存在着一个类似稀土元素的族。1945 年,西博格(G T Seaborg)明确提出了他的假定:锕和超锕元素组成一个族,在这个族里,5f 电子层逐渐被填满,就像镧系元素的 4f 电子层一样,这就是著名的锕系理论。这一理论的

提出,彻底打破了把锕、钍、镤、铀放在周期表 III、IV、V、VI 副族的传统概念。当时的直接证明是铀以后的镎、钷,如按传统概念,应分别排在周期表 VII 副族镱及 VIII 族过渡元素钨的下方。但是,镎和镱、钷和钨之间显然缺少化学相似性,随着锕系元素研究的深入发展,这一理论被越来越多的事实所证明。

首先,锕系元素磁化率的测定结果支持了锕系理论。锕系离子在溶液中的磁化率数值的变化情况和相应的镧系离子一样。另外,溶液中 Pu(III) 和 Pu(IV) 离子的摩尔磁化率在 20°C 时,分别为 3.7×10^{-6} 和 1.61×10^{-5} 。这些数值只有在这些离子的电子构型为 $5f^6$ 和 $5f^4$ 的基础上才可得到解释。

同样,光谱学的研究表明,在 $290 \sim 649 \text{ nm}$ 的波长范围内,对钷进行观察和以原子共振法研究 ^{230}Pu 超精细结构时都发现, ^{230}Pu 的核自旋为 $1/2$,这证明钷的基态电子构型为 $5f^6 7s^2$ 。

镧系和锕系在许多物理、化学性质上很相似,但其氧化-还原作用却大不相同。大家知道,所有镧系元素的三价氧化态是最稳定的,而锕系元素头几个元素钍、镤、铀、镎和钷的最稳定氧化态分别是 $+4$, $+5$, $+6$, $+5$ 和 $+4$ 。该两系元素的这种差异可由它们的电子构型的差异得到解释。与镧系的 $4f$ 和 $5d$ 相比,锕系的 $5f$ 及 $6d$ 轨道之间能级差别非常小,化学结合能是同一数量级,容易发生跃迁,故锕系头几个元素的 $5f, 6d$ 电子均容易参与氧化-还原反应,从而出现上述各元素不同的稳定氧化态。随着 $5f$ 轨道的继续填满, $5f$ 电子趋向稳定,如半充满的镅($5f^7$)是最稳定的,故它的三价氧化态特别稳定,可以说,镅以后的锕系其他元素主要是三价氧化态,和镧系元素极为相似。

在早期的研究中,对锕系元素的存在,尤其涉及头几个元素的性质曾有所争论,但随着实验研究的深入,锕系理论已得到普遍承认。

根据锕系理论及大量实验研究,确定了锕系元素的电子结构,见表 2-1。

表 2-1 锕系元素的电子结构

原子序数	元素	氦壳心*外的电子结构	原子序数	元素	氦壳心*外的电子结构
89	锕(Ac)	$6d^1 7s^2$	97	锫(Bk)	$5f^6 6d^1 7s^2$ 或 $5f^9 7s^2$
90	钍(Th)	$6d^2 7s^2$	98	镅(Cf)	$5f^{10} 7s^2$
91	镤(Pa)	$5f^2 6d^1 7s^2$	99	镱(Es)	$5f^{11} 7s^2$
92	铀(U)	$5f^3 6d^1 7s^2$	100	镱(Fm)	$5f^{12} 7s^2$
93	镎(NP)	$5f^4 6d^1 7s^2$	101	钆(Md)	$5f^{13} 7s^2$
94	钷(Pu)	$5f^6 7s^2$	102	锆(No)	$5f^{14} 7s^2$
95	镅(Am)	$5f^7 7s^2$	103	镱(Lr)	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
96	镅(Cm)	$5f^7 6d^1 7s^2$			

* 氦壳心电子结构为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

对于铀的各种氧化态,人们也进行了很多研究以确定它们的电子构型。光谱化学研究结果表明,一次电离的 U^+ 具有 $5f^3 6d^1 7s^2$ 的外层电子结构,即 $6d$ 层电子先离解。磁化学及自旋共振法的研究确定, U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} 的 $5f$ 层电子构型分别为 $5f^3$, $5f^2$, $5f^1$ 。这里也间接说明, $6d$ 电子离解后,接着是 $7s$ 电子离解,最后才是 $5f$ 电子的离解。以上氧化态电子构型的确定又都说明,元素铀原子在基态时, $5f^3 6d^1 7s^2$ 电子构型是正确的。

通过以上讨论可以看出,铀在元素周期表中的位置是十分明确的,即它处在元素周期表中锕系元素的第四个位置上。铀原子的电子结构和它的化学性质有着十分密切的关系。

(1) 多价性 $5f, 6d, 7s$ 的能级差别虽小,但仍有差别,故这些轨道上电子的丢失有先后之分,电离能小的先离解,反之亦然。上面已证明,就电离能来说, $5f > 7s > 6d$ 。这些电子逐一解离就形成了铀的多种氧化态: U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} , U^{6+} 等。

(2) 电子结构和离子半径 铀的中性原子和离子的电子结构与其半径大小的关系见表 2-2。

表 2-2 铀的各种氧化态的价电子结构与离子半径

氧化态	价电子结构	离子半径/nm
U^0	$5f^3 6d^1 7s^2$	0.142
U^{3+}	$5f^3$	0.121
U^{4+}	$5f^2$	0.105
U^{5+}	$5f^1$	0.091
U^{6+}	$5f^0$	0.079

从上述数据可以看出,随着价电子的丢失,离子半径减少,且所形成化合物的酸性增加。但是,六价铀在水溶液中形成稳定的大铀酰离子 UO_2^{2+} ,而其酸性却表现得非常弱。由于铀离子半径相对较大,故除六氟化铀外,铀的多数化合物是不挥发的。

失去全部价电子的 U^{6+} ,具有氦壳心的电子结构。这种惰性气体构型的离子所形成的氧化物在热力学上是最稳定的。按地球化学的概念,岩石圈集中了氧化物为热力学最稳定的元素,铀亦在其中。

2.2.2 铀的同位素

铀的天然同位素 ^{238}U , ^{235}U 和 ^{234}U 以混合物的形式构成天然铀,其中最有意义的是 ^{238}U 和 ^{235}U 。这三种同位素在铀里面的相对丰度见表 2-3。由质谱及放射性衰变的数据计算了天然铀的原子量,几经修订,目前国际公认值为 238.03。

表 2-3 天然铀同位素的相对丰度

质量数	丰度/%
234	0.0057 ± 0.0002
235	0.7204 ± 0.0007
238	99.2739 ± 0.0007
	$^{238}\text{U}/^{234}\text{U} = 17\,325 \pm 555$
	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.80 \pm 0.14$

^{238}U 是天然铀 $4n+2$ 放射系的母体,是天然铀中丰度最大的同位素。在慢中子作用下,不发生裂变,但可发生如下核反应



所产生的 $^{239}_{92}\text{U}$ 很不稳定,经两次 β^- 衰变而生成 $^{239}_{94}\text{Pu}$ 。



$^{239}_{94}\text{Pu}$ 能为慢中子所裂变,因此,它也是一种核燃料。 $^{238}_{92}\text{U}$ 能自发裂变,其自发裂变的半衰期达 $(9.86 \pm 0.3) \times 10^{15}$ 年。

^{235}U 即铀钍 (AcU),是天然铀 $4n+3$ 放射系的母体。它存在于天然铀内的原因尚不清楚。 ^{235}U 量虽少,但意义却很大。它吸收慢中子后即发生裂变,裂变截面为 582 靶,并伴随放出大量的能量。 ^{235}U 完全裂变的“热能当量”大约为 $22\,022\,000 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在放出能量的同时,还产生许多裂变产物,即其他放射性核素。每个发生裂变的铀核平均放出 (2.5 ± 0.1) 个中子(${}^1_0\text{n}$)。其过程如下式



式中 FP 表示铀核的裂变产物, E 为裂变所释放出的能量。 ^{235}U 也能自发裂变,其自发裂变的半衰期为 $(1.8 \pm 1.0) \times 10^{17}$ 年。 ^{235}U 也能为快中子所裂变,但裂变远远小于为慢中子所裂变的截面。

^{234}U 是 ^{238}U (UI) 的衰变子体,故又叫 U II。它的量极小,不具实际意义。

从质量数 227 到 240,除上述 3 个天然同位素外,铀尚有 11 个人工同位素(见表 2-4)。

表 2-4 铀同位素

同位素	半衰期	衰变方式	来源
^{227}U	1.1 分	$\alpha(6.8 \text{ MeV})$	$^{232}\text{Th}(\alpha, 9\text{n})$
^{228}U	9.1 分	$\alpha(\geq 95\%)(6.69 \text{ MeV}) \text{ E. C. }^*(\leq 5\%)$	$^{232}\text{Th}(\alpha, 8\text{n})$
^{229}U	58 分	$\text{E. C.}(80\%) \alpha(20\%)(6.42 \text{ MeV})$	$^{232}\text{Th}(\alpha, 7\text{n})$

表 2-4 (续)

同位素	半衰期	衰变方式	来源
^{230}U	20.8 天	$\alpha(5.884, 5.813, 5.658\text{MeV})$	$^{231}\text{Pa}(\text{d}, 3\text{n})$
^{231}U	4.2 天	E. C. ($>99\%$) $\alpha(6 \times 10^{-3}\%)$ (5.45MeV)	$^{231}\text{Pa}(\text{d}, 2\text{n})$
^{232}U	72 年	$\alpha(5.318, 5.261, 5.134\text{MeV})$	$^{232}\text{Th}(\text{a}, 4\text{n})$
^{233}U	1.58×10^5 年	$\alpha(4.816, 4.773, 4.717, 4.655, 4.582, 4.489\text{MeV})$	^{233}Pa 衰变
$^{234}\text{U}(\text{UII})$	2.44×10^5 年	$\alpha(4.77, 4.72\text{MeV})$	天然
$^{235}\text{U}(\text{AcU})$	7.13×10^8 年	$\alpha(4.58, 4.47, 4.40, 4.20\text{MeV})$	天然
^{236}U	2.39×10^7 年	$\alpha(4.5\text{MeV})$	$^{235}\text{U}(\text{n}, \gamma)$
^{237}U	6.75 天	$\beta^-(0.249, 0.084\text{MeV})$	$^{238}\text{U}(\text{d}, \text{p}, 2\text{n})$
$^{238}\text{U}(\text{UI})$	4.50×10^9 年	$\alpha(4.19\text{MeV})$	天然
^{239}U	23.5 分	$\beta^-(1.21\text{MeV})$	$^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)$
^{240}U	14.1 小时	$\beta^-(0.366\text{MeV})$	$^{239}\text{U}(\text{n}, \gamma)$

* E. C. 表示电子俘获

其中值得指出的是 ^{233}U ,它是由次级核燃料 ^{232}Th 和中子进行反应后经 β^- 衰变所得。这种同位素所具有的潜在意义是人所共知的。 ^{233}U 是 $4\text{n}+1$ 放射系的成员之一,其慢中子裂变的有效截面为525靶。

铀矿石的放射性大部分来自 ^{222}Rn (氡-222)及其短寿命衰变产物。 ^{222}Rn 的半衰期为3.82天,去除氡也就是去掉了铀矿石的大部分 α 和 γ 放射性。但这种放射性的去除只能维持一个短时间,只需经约10个 ^{222}Rn 的半衰期就恢复到原来的平衡值,它的许多子体也将相继出现。去掉铀矿石中 α 、 γ 放射性较根本的办法是分离掉铀衰变系中的 ^{226}Ra 。 ^{226}Ra 是 ^{222}Rn 的母体,半衰期为1602年,除镭就能除去大部分 α 和 γ 放射性。通常,镭在矿石浸取阶段与铀分离。铀矿石 β 放射性主要来自半衰期为1.14 min的 ^{234}Pa ,在铀的纯化过程中,它和母体 ^{234}Th (半衰期24.1 d)一起除掉。但它生长很快,纯化过的铀 β 放射性在一年内就恢复到原来的水平。纯化过的铀 α 放射性是由它的天然同位素产生的。

2.3 铀的重要化合物

这里将着重讨论与提取及精制有关的一些铀化合物,特别是铀的氧化物和卤化物。

2.3.1 铀的氧化物

铀的氧化物,从铀矿物学和其直接应用来看,都具有特别重要的意义。因为,几乎在所有