

铀的提取与精制工艺学

天津大学放射化工教研室

王德义 谌竟清

赵淑良 姜志新

内 容 简 介

本书系统地介绍了铀的提取与精制工艺的各单元过程,有关的工艺原理、工艺方法及铀提取技术的发展动向。主要内容包括:铀化合物及铀的水溶液化学;铀矿石及其机械加工;铀矿石的浸取;浸取液与矿浆的离子交换;浸取液的溶剂萃取及铀化合物的萃取精制;铀化合物的沉淀;铀水冶厂的三废处理等。

本书可作为高等院校有关专业的数学参考书或教材,亦可供从事铀湿法冶金工作的研究、设计人员以及厂矿工程技术人员参考。

铀的提取与精制工艺学

天津大学放射化工教研室

王德义 谌竟清

赵淑良 姜志新

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092¹/₁₆ ·印张 19¹/₂ ·字数 462 千字

1982 年 5 月第一版·1982 年 5 月第一次印刷

印数 001—1700·统一书号: 15175·383

定价: 2.40 元

编 者 的 话

铀的提取与精制工艺过程是原子能工业的重要组成部分。在原子能工业近四十年的发展过程中，国内外许多科学技术工作者在这方面做了大量的工作，铀的提取与精制工艺的理论_·和实践都取得了重大的进展。

在过去多年的 教学工作中，我们虽 见到国外有类 似这方面的参 考书或教材，但今天看来，有的内容较陈旧，有的则针对性不强，深感应有一本切合我国目前铀工艺教学需要和反映这方面科学技术发展情况的参考书。为了加速培养原子能专业方面的人材和满足正在从事原子能事业的广大技术人员的需要，我们编写了这本书。

由于本书的编 写目的是着 意于教学，故在编 写时，我们注意加 强了有关基础理论的论述，并力图作到理论和实践相结合。在编写过程中，除尽量参阅理论上较成熟的资料外，又多方涉猎了一些较新的文献，以反映新的研究成果。

本书共分九章，第一、六、九章由王德义执笔；第二、八章由谌竟清执笔；第三、五章由赵淑良执笔；第四、七章由姜志新执笔。由于编者学识有限，又加时间较仓促，本书的缺点和错误在所难免，恳切希望广大读者批评指正。

全书承邓佐卿同志审阅，特此致谢。

王德义 谌竟清 赵淑良 姜志新

1980年8月于天津大学

目 录

第一章 绪 论

一、铀在核能应用中的地位	1
二、铀生产概况	2
三、铀水冶工艺技术的进展与动向	5

第二章 铀的化合物与水溶液化学

一、引言	7
二、铀在元素周期表中的位置	7
(一) 锕系理论及铀的电子结构	7
(二) 铀的核性质	9
三、铀的重要化合物	10
(一) 铀的氧化物	10
(二) 铀酸盐	15
(三) 铀的氟化物和氯化物	16
四、铀的水溶液化学	21
(一) 概述	21
(二) 铀在水溶液中的氧化-还原反应	21
(三) 铀离子的水解行为	25
五、铀离子络合物	28
(一) 络合物的稳定性	28
(二) 铀酰离子的络合行为	35
(三) 四价铀离子的络合行为	40
六、铀盐	41
(一) 硝酸铀酰	41
(二) 硫酸盐	44
(三) 碳酸铀酰	47
(四) 铀的有机酸盐	48

第三章 铀的矿物和矿石

一、几个术语	50
(一) 矿物	50
(二) 岩石、母岩、围岩	50
(三) 矿石	50
(四) 脉石	51
(五) 矿石的品位	51
二、铀在自然界的分布和富集特性	51
(一) 铀在自然界的分布	52
(二) 铀在地壳中的存在形式	53

(三) 铀的富集特性	53
(四) 类质同象	54
(五) 铀的地球化学	55
三、主要铀矿物	57
(一) 铀矿物共生组合的基本特点	57
(二) 主要铀矿物及其特征	58
四、铀矿石特性与提取方法的关系	63
(一) 矿石的成因类型	63
(二) 矿石中伴生矿物的性质	64
(三) 矿石中铀含量	65
五、关于铀品位的下限问题	65
第四章 铀矿石的机械处理	
一、破碎与磨矿	67
(一) 概述	67
(二) 铀矿石的破碎	68
(三) 铀矿石的磨矿	69
二、铀矿石的机械富集	73
(一) 概述	73
(二) 放射性选矿(简称“放选”)	74
(三) 重力法选矿	77
(四) 浮选	80
第五章 铀的浸取	
一、引言	84
二、铀矿石的焙烧预处理	85
(一) 氧化焙烧	85
(二) 加盐焙烧	86
三、浸取过程的物理化学	87
(一) 铀氧化物的浸取热力学	87
(二) 铀氧化物的浸取动力学	96
(三) 二氧化铀溶解的电化学模型	104
四、浸取方法	112
(一) 酸法	112
(二) 碱法(碳酸盐法)	119
五、低品位铀矿石的浸取方法	124
(一) 堆浸法	124
(二) 地下浸取	128
(三) 细菌浸取	131
六、浸取矿浆的固液分离和洗涤	132
(一) 概述	132

(二) 水、溶质与固体颗粒的结合方式·····	134
(三) 多级连续逆流洗涤·····	134
(四) 凝聚剂·····	143
第六章 离子交换法提取铀	
一、引言·····	146
二、离子交换树脂·····	147
(一) 离子交换树脂的性能和种类·····	147
(二) 离子交换树脂的结构·····	148
三、离子交换过程的物理化学·····	151
(一) 概述·····	151
(二) 离子交换过程的热力学·····	152
(三) 离子交换过程的动力学·····	159
(四) 离子交换树脂吸附铀·····	162
四、清液吸附·····	167
(一) 固定床吸附的过程与设备·····	167
(二) 移动床吸附的过程与设备·····	172
(三) 清液连续逆流吸附的过程和设备·····	174
五、矿浆吸附·····	176
(一) 概述·····	176
(二) 悬浮吸附的过程和设备·····	178
(三) 空气搅拌吸附的过程与设备·····	179
(四) 连续半逆流吸附的工艺与设备·····	180
(五) 矿浆连续逆流吸附的过程与设备·····	183
六、树脂的中毒及其处理·····	185
(一) 树脂的中毒·····	185
(二) 中毒树脂的处理·····	186
七、离子交换技术的某些发展趋势·····	188
(一) 吸附·····	188
(二) 淋洗·····	188
第七章 萃取法提取与精制铀	
一、引言·····	190
二、萃取过程的基本理论·····	192
(一) 基本概念·····	192
(二) 萃取过程的化学机理·····	204
(三) 萃取过程的基本规律·····	221
三、铀的萃取工艺·····	229
(一) 铀水冶过程中的萃取工艺·····	229
(二) 铀精制过程中的萃取工艺·····	246
(三) 直接生产高纯产品的萃取工艺·····	258

四、乳化现象与溶剂损失·····	261
(一) 溶剂损失·····	261
(二) 乳化现象·····	263
第八章 从含铀溶液中沉淀铀化合物	
一、引言·····	268
二、沉淀过程的理论·····	268
(一) 晶核的形成·····	268
(二) 晶体的成长·····	271
三、沉淀铀的化学浓缩物·····	273
(一) 从纯化的酸性溶液中沉淀化学浓缩物·····	273
(二) 从碱性溶液中沉淀铀·····	278
四、碳酸铵反萃取制取核纯三碳酸铀酰铵·····	284
(一) 基本原理·····	284
(二) 过程的影响因素·····	284
第九章 铀水冶厂的三废处理	
一、引言·····	287
二、废物来源·····	288
(一) 废矿浆·····	288
(二) 废水·····	289
(三) 废气与放射性气溶胶·····	289
三、放射性废物的处理·····	290
(一) 废液及废矿浆的处理·····	290
(二) 废液中放射性元素的去除·····	295
(三) 放射性废气及气溶胶的处理·····	297
(四) 放射性废液的电渗析法处理·····	298

第一章 绪 论

铀是克拉普洛特 (M. H. Klaproth) 在 1789 年发现的。当时, 它只是作为一个化学元素被人们加以研究, 其应用范围很窄, 主要应用于玻璃着色或作陶瓷的釉料, 故其用量和经济价值均很小。1896 年贝克勒尔 (H. Becquerel) 发现放射性后, 铀矿的开采虽有了一些发展, 但其目的主要还是从铀矿石中提取镭。

1938 年铀核裂变的发现, 为铀生产的发展开拓了广阔的前景。

一、铀在核能应用中的地位

简单地说, 当一个铀原子核吸收一个中子后, 即裂变成两块质量相近的“碎片”, 同时释放出巨大的能量和两、三个中子; 这两、三个新生成的中子, 在一定的条件下又可引起新的铀核裂变, 如此连续下去, 裂变的链式反应就可以自持进行下去。这种核裂变反应的发现, 使人为地促进原子核内部结构发生变化成为可能, 人们从此得以利用一种新的巨大能源——原子核能。理论上, 一公斤铀-235 全部裂变反应后所释放出的能量和 2500 吨无烟煤完全燃烧所释放的能量相当。因此, 铀和钚作为核燃料, 在核能应用中具有显要的地位。

铀在核能事业中的应用是从研制核武器开始的。原子弹正是由于铀 (^{235}U)、钚 (^{239}Pu) 等重核裂变能瞬时释放出巨大的能量而具有强大的杀伤力。原子弹爆炸时, 在小于百万分之一秒的时间内, 释放出的巨大能量, 使爆炸中心温度立即上升到上千万度, 压力达几十亿大气压, 把其周围一切物质化为气体, 并形成火球, 产生冲击波、光热辐射、贯穿辐射和放射性污染等杀伤因素。一般原子弹的爆炸威力相当于两万吨梯恩梯 (TNT) 炸药的爆炸力; 加强的原子弹的威力最大可达 50 万吨梯恩梯当量。铀作为原子弹的装料, 其铀-235 的含量要求达 93.5% 以上。

核爆炸除了在军事方面的应用外, 作为工程应用的“核炸药”也是相当有意义的。据报道, 铀作为“核炸药”将比化学炸药便宜, 且其爆炸威力越大越便宜。核爆炸已经或可能应用在如下一些工程项目: 开凿运河、山口等巨大的土石方工程; 破碎地下含油、气岩层以提高油、气产量; 开发地热; 建设地下高压贮气库、水库或废物库等。

从造福人类的长远目标看, 核能应用的方向之一, 应该是从核反应堆可控的裂变链式反应中持久地获得能量。五十年代, 核电站的研究、建造成功, 为核能的和平利用展示了广阔的前景。

由于煤、石油等天然燃料的储量有限, 而且这些燃料往往又是宝贵的化工原料, 故核电站的建立核能开发上具有深远的意义。从五十年代建立核电站开始, 到目前为止, 核电力的应用有了很大的发展。铀作为核燃料在核电反应堆中可获得的能量也是惊人的。如在轻水反应堆中, 一吨天然铀相当于 15000—17000 吨煤, 可生产 $(45-50) \times 10^8$ 度电; 而在快中子增殖堆中, 一吨天然铀约等于 100 万吨煤, 可生产 30 亿度电。

除了用于发电外, 核能还广泛应用于交通运输工具的推进动力方面。装备了核动力的潜

艇、远洋货轮，无论是燃料负荷量，还是续航能力，都是无与伦比的。例如，一艘远洋货轮横渡太平洋，须携带约 6000 吨化学燃料，若采用核动力，则只需 2.5 公斤浓缩铀即可；又如，目前核潜艇的续航能力已超过 40 万海里，续航时间可达三个月以上，且其潜航距离可占总航程的 95%。

还可设想，在技术条件成熟的时候，喷气飞机或火箭的推进动力也可采用核燃料。

此外，铀核裂变时将产生 200 多种放射性核素。这些核素及其射线在各方面的应用，为和平利用核能开辟了另一个新的领域。例如，在工业上，射线可用于生产的自动控制及产品的无损探伤；在农业上，则射线可用于培育良种、防治病虫害；在科研和医学上，放射性示踪技术、癌症的治疗等亦有相当重要的意义。

总之，核能在上述各方面的应用，在人类生活中正在发挥愈来愈重要的作用，而当前，铀的生产在核能的进一步开发中则具有领先的和决定性的意义。

二、铀生产概况

从本世纪四十年代初开始，就世界范围看，作为核能开发计划一部分的铀生产工业、经历了建立、大发展、停顿和新发展四个历史阶段。

四十年代初到 1949 年是铀生产工业的建立阶段。在这段期间，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，故所需铀矿石，主要来自已知的铀矿床和以前提镭、钋的含铀尾矿，到 1946 年，有关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。将这些方案和一些经典的工艺方法在生产上配套后，美国和加拿大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。1945 年美国首先研制成原子弹，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 90.7 万吨，激增到 1959 年的 8000 万吨左右；同时，美国、加拿大及南非等共建成、投产了七十余座铀水冶厂，这些厂的矿石总处理能力已达 15 万吨/日。到 1959 年，资本主义国家铀的年产量，按 U_3O_8 计，达到 39319 吨，创造铀生产的最高水平。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，无论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，这是由于铀生产的定货已超过了当时的实际需要量；又由于当时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，而核电力无论在经济效益或其它方面又一时未显示出明显的优越性，因此，这一阶段，尤其是这个阶段的初期，对核燃料的需求锐减，铀生产出现停顿和下降的情况。许多五十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，其时，国外运转的铀水冶厂仅四十座左右，而这一年美、英、法等资本主义国家， U_3O_8 的年产量还不到最高年份 1959 年的一半。即使是其后稍有提高的 1970 年， U_3O_8 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，而改进常规的提取工艺技术，则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取、地下浸取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和新发展阶段。七十年代初期，资本主义各国普遍出现了能源短缺的情况；另外，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年美国核电成本为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达61美厘/度电；上述两个方面的原因都有力地促进了核电事业的发展。据统计，到1979年，全世界核电站反应堆数为224个，总电功率达12459万千瓦，预计到1985年将达25000万千瓦。核电事业的发展，无疑将导致铀生产的回升和新发展，1978年西方各国铀需要量已增至34100吨 U_3O_8 ，这个数字已经接近1959年的最高年产量，预计到1985年，上述需要量将增加到76500—104000吨（按 U_3O_8 计）。

总之，四十多年来，世界性的铀生产工业已发展到相当大的规模，据不完全统计，到1977年底，除已拆除的外，国外铀水冶厂共有100余座，按 U_3O_8 计的总生产能力在3300⁰吨/年以上。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，我国成功地爆炸了第一颗原子弹，仅隔两年八个月，于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，但其发展速度还是较快的。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，使其更好地为四个现代化服务。

生产天然铀的核燃料循环总的可分为如下几个部分：核燃料的生产；反应堆工程；以及辐照核燃料的后处理等，其原则流程图如图1-1与图1-2所示。

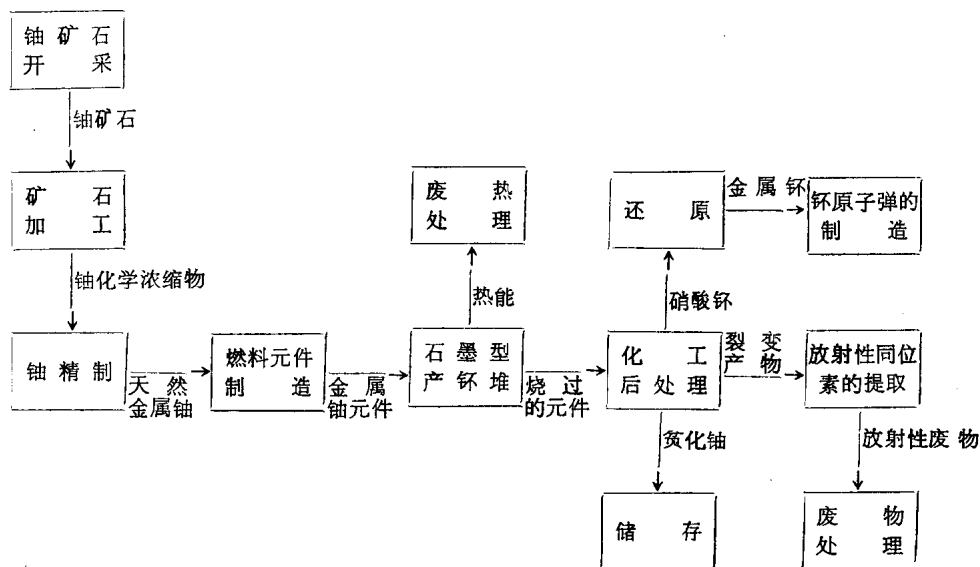


图1-1 天然铀反应堆与钚原子弹的核燃料生产流程图

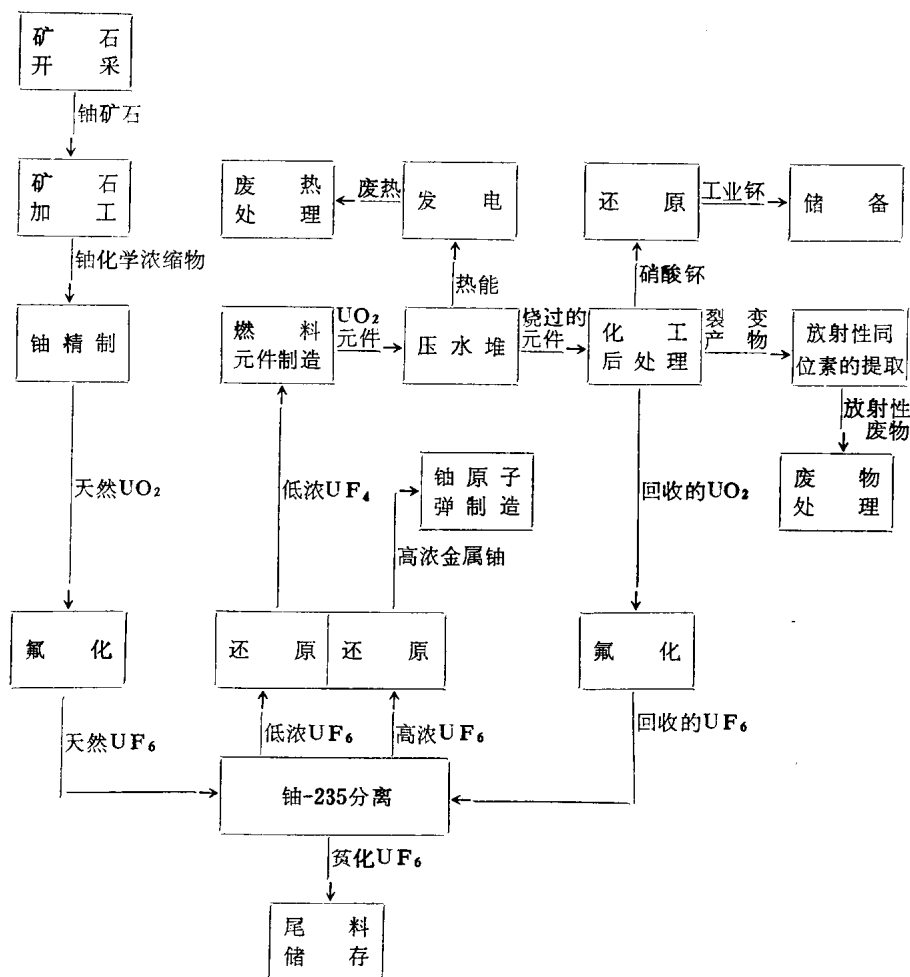


图1-2 浓缩铀反应堆与铀原子弹的核燃料生产流程图

本书仅涉及天然铀核燃料生产中铀的提取与精制工艺。该工艺的单元操作大致有如下几步：①铀矿石的破碎与磨细；②铀矿石的浸取及矿浆的固液分离；③离子交换与萃取法浓缩、纯化铀化合物；④沉淀法制备铀化学浓缩物；⑤萃取法精制铀化学浓缩物。由这些单元操作所构成的不同提取工艺流程的选择，须视矿石种类、产品要求、生产成本等情况的不同而定。

前两步操作的作用是将铀矿物从矿石中剥露出来，并经酸或碱浸取，使之以合适的化学形态进入溶液。之后，经固液分离，得到满足后续工序要求的清浸取液或一定浓度的矿浆，同时，排弃尾矿。在其后各步操作中，浸取液里的铀化合物几经改变化学形态，总的目的无非是进一步使铀和杂质分离，也就是进行铀化合物的浓缩和纯化，从而最终获得一定质量要求的固体铀化学浓缩物或铀的其它精制产品。

经过铀的提取精制处理，水冶厂出来的产品一般是称为黄饼的粗制或精制的重铀酸铵（ADU），也有不少流程是生产三碳酸铀酰铵的结晶产品（AUT），还有的生产流程可直接获得四氟化铀。精制的产品往往干燥煅烧加工成 UO_2 或 U_3O_8 形式的氧化物，供制作反应堆元件或用作进一步化工转化加工的原料。

精制后的铀化合物必须达到“核纯”的要求，即其中中子俘获截面大的杂质的含量必须小到允许标准以下。

三、铀水冶工艺技术的进展与动向

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取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，如美国的希利（Shirly）铀厂所用的湿式自磨机的直径已达 5.5 米，长 1.83 米，矿石处理能力为 181.4 吨/小时；而加拿大某些铀厂的自磨机的直径已达 6 米。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、细菌浸取、地下浸取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，将离子交换废液和萃余水相注入地下作为化学采矿的浸取剂，这样既节省了浸取剂，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，这种方法能强化浸取过程，提高难浸矿石的铀浸取率。

流态化技术在提取过程的应用，使浸取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取矿浆的洗涤和分级。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以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 平方米的带式过滤机，即可代替 20 台 65 平方米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 米，处理能力为每小时 60 吨固体，相当于一台直径为 30.5 米的常规浓密机。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，目前已用于生产。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—1000ppm 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—2.0 克/升的混浊液中回收铀，该类型吸附塔直径已达到 2.0—3.65 米，塔高 30 米。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，另一方面是合成新型加重树脂。

“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表现在：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，继之，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：使浸取液纯化的流程大为缩短；避免了硝酸根和氯离子的引入；结晶母液得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、省去繁琐的固液分离操作上具有相当大的意义。但遗憾的是，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，再进行电解还原并进而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，则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而为一的大胆实践。

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些方面的工作。

第二章 铀的化合物与水溶液化学

一、引言

铀的提取和精制是铀生产工艺中十分重要的过程。该过程的特点是：所处理的原料（矿石、化学浓缩物）量大；消耗的化学试剂、材料、燃料和动力多；处理方式又多在溶液里进行；铀的浓度往往很低，因此要求建造大型的工艺装备。这种特点造成了提高铀的回收率与减少消耗的尖锐矛盾。要妥善解决这一矛盾，除了研究该过程的工艺、设备、管理等诸方面的问题外，研究工艺过程的化学及有关化合物的性质具有特殊的意义。

基于上述考虑，本章将讨论铀的化合物及水溶液化学的一般问题，即：铀化合物的性质、结构及生成条件；铀提取与精制过程有关的化学问题，主要是铀水溶液化学的某些基本理论。针对某一单元工艺操作的一些特殊的化学问题，将在后续各章分别讨论。

二、铀在元素周期表中的位置

（一）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。这一理论预见在发现超铀元素之前没有被人们接受。1940年以后，镎、钚等超铀元素相继发现。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、钚，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、钚和钨之间显然缺少化学相似性。以后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)离子的克分子磁化率在20℃时，分别为 370×10^{-6} 和 1610×10^{-6} 。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2900—6490 Å的波长范围内，对钚进行观察和以原子共振法研究 ^{239}Pu 超精细结构时都发现， ^{239}Pu 的核自旋为1/2。这都证明钚的基态电子构型为 $5f^6 7s^2$ 。

三价锕系元素的离子交换行为和镧系元素极为相近。

电子自旋共振法的研究也对锕系元素属于5f系列的假说提供了有力的证据。

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、镎和钚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,和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,如半充满的钷(5f⁷)是最稳定的,故它的三价氧化态特别稳定。可以说,从镅以后的锕系其它元素,三价氧化态是主要的,并且和镧系元素极为相似。

虽然,在早期的研究中,对锕系元素的存在,尤以涉及其中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的承认。

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 ⁸ 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	锿(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	钔(Md)	5f ¹³ 7s ²
94	钚(Pu)	5f ⁶ 7s ²	102	锘(No)	5f ¹⁴ 7s ²
95	镅(Am)	5f ⁷ 7s ²	103	铹(Lr)	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
96	锔(Cm)	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²			

* 氦壳心电子结构为: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴5s²5p⁶5d¹⁰6s²6p⁶

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5f³7s²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,U³⁺、U⁴⁺、U⁶⁺的5f层电子构型分别为5f³、5f²、5f¹。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,5f³6d¹7s²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。

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⁺、U³⁺、U⁴⁺、U⁶⁺等等。

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列于表2-2。

从上述数据可以看出,随着价电子的丢

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 (Å)
U ⁰	5f ³ 6d ¹ 7s ²	1.42
U ³⁺	5f ³	1.21
U ⁴⁺	5f ²	1.05
U ⁵⁺	5f ¹	0.91
U ⁶⁺		0.79

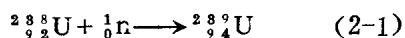
失，铀离子半径减小，且所形成化合物的酸性增加。但是，六价铀在水溶液中形成稳定的大铀酰离子 UO_2^{2+} ，而其酸性却表现得非常弱。由于铀离子半径相对都较大，故除六氟化铀外，铀的多数化合物是不挥发的。

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。当然，铀亦在其中。

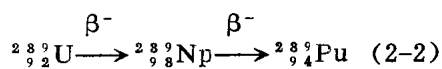
(二) 铀的核性质

铀是当代主要的核燃料之一，因而对其核性质的研究是十分必要的。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如表2-3所示。由质谱及放射性衰变的数据计算了天然铀的原子量，曾几经修订，目前国际公认值为238.03。

^{238}U （即UI）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：

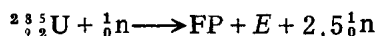


所产生的 $^{239}_{92}\text{U}$ 很不稳定，经两次 β^- 衰变而生成 $^{239}_{94}\text{Pu}$ ：



$^{239}_{94}\text{Pu}$ 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 $(9.86 \pm 0.3) \times 10^{16}$ 年。

^{235}U 即铀（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22,022,000千瓦小时/公斤铀-235。在放出能量的同时，还产生许多裂变产物，即其它放射性核素。每个发生裂变的铀核平均放出 (2.5 ± 0.1) 个中子（ ${}^1_0\text{n}$ ）。其过程如下式所示：



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，但裂变截面大大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UII。它的量极小，不具实际意义。

从质量数227到240，除上述三个天然同位素外，铀尚有11个人工同位素（见表2-4）。其中值得提出的是 ^{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 $4n+1$ 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

表2-3 天然铀里同位素的相对丰度

质量数	丰度（原子百分数）
234	0.0057 ± 0.0002
235	0.7204 ± 0.0007
238	99.2739 ± 0.0007
	$^{238}\text{U}/^{234}\text{U} = 17325 \pm 555$
	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.80 \pm 0.14$

一个短时间, 只需经约十个 ^{222}Rn 的半衰期, 它又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。

表2-4 铀同位素

同 位 素	半 衰 期	衰 变 方 式	来 源
^{227}U	1.1分	α (6.8MeV)	^{232}Th (α , 9n)
^{228}U	9.1分	α ($\geq 95\%$) (6.69MeV) E.C.* ($\leq 5\%$)	^{232}Th (α , 8n)
^{229}U	58分	E.C. (80%) α (20%) (6.42MeV)	^{232}Th (α , 7n)
^{230}U	20.8天	α (5.884, 5.813, 5.658MeV)	^{231}Pa (d, 3n)
^{231}U	4.2天	E.C. ($>99\%$) α ($6\times 10^{-3}\%$) (5.45MeV)	^{231}Pa (d, 2n)
^{232}U	72年	α (5.318, 5.261, 5.134MeV)	^{232}Th (α , 4n)
^{233}U	1.58×10^5 年	α (4.816, 4.773, 4.717, 4.655, 4.582, 4.489MeV)	^{233}Pa 衰变
^{234}U (UII)	2.44×10^5 年	α (4.77, 4.72MeV)	天然
^{235}U (AcU)	7.13×10^8 年	α (4.58, 4.47, 4.40, 4.20MeV)	天然
^{236}U	2.39×10^7 年	α (4.5MeV)	^{235}U (n, γ)
^{237}U	6.75天	β^- (0.249, 0.084MeV)	^{238}U (d, p2n)
^{238}U (UI)	4.50×10^9 年	α (4.19MeV)	天然
^{239}U	23.5分	β^- (1.21MeV)	^{238}U (n, γ)
^{240}U	14.1小时	β^- (0.36MeV)	^{239}U (n, γ)

* E.C.表示电子俘获

铀矿石 β 放射性主要来自半衰期为1.14分钟的 ^{234}Pa , 在铀的纯化过程中, 它和母体 ^{234}Th (半衰期=24.1天)一起除掉。但它生长很快。纯化过的铀, 其 β 放射性在一年内就恢复到原来的水平。

纯化过的铀其 α 放射性是由它的天然同位素产生的。

三、铀的重要化合物

这里我们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。

(一) 铀的氧化物

铀的氧化物, 无论从铀矿物学或从其在核动力工艺的直接应用来看, 都具有特别重要的意义。因为, 几乎在所有铀矿物中, 铀均以氧化物的形式存在, 从某种意义上讲, 铀的浸取, 毋宁说是研究各种化学试剂对铀氧化物的作用。而作为工艺产品的二氧化铀又是目前最广泛用于动力反应堆的核燃料。铀-氧体系是最复杂的二元体系之一。目前已知有工艺意义的铀氧化物有二氧化铀 UO_2 、八氧化三铀 U_3O_8 、三氧化铀 UO_3 和过氧化铀 $\text{UO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1. 二氧化铀 UO_2

从铀生产工艺上来讲, 二氧化铀是最重要的化合物之一。原生铀矿物中, 铀的存在形式就是 UO_2 , 而由原生铀矿物经各种地质作用和自然力作用形成的次生铀矿, 其中部分铀也是以 UO_2 形式存在。因此, 要制定合理的提取工艺流程, 人们必须了解二氧化铀的各种性质及