

〔苏〕Б. В. 格罗莫夫

铀化学工艺概论

YOUHUAXUE
GONGYIGAILUN

原子能出版社

723211
466

铀化学工艺概论

[苏] B. B. 格罗莫夫 著
张 镛 夏润身 蒋铮民 译

经苏联高等和中等专业教育部批准
为高等院校化工专业学生教科书

原 能 出 版 社

Введение в химическую технологию

урана

Б. В. Громов

Атомиздат М. 1978

铀化学工艺概论

[苏] Б. В. 格罗莫夫著

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

阜 阳 印 刷 厂 照 相 制 版

北京通县电子外文印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 1/32·印张 11.25·字数 252 千字

1989 年 10 月北京第一版·1989 年 10 月北京第一次印刷

印数 1— 620

统一书号: 15175·681 定价: 11.10 元

ISBN 7-5022-0065-7/TL·28

内 容 简 介

本书系由苏联社会主义劳动英雄、国家奖金获得者、俄罗斯苏维埃联邦社会主义共和国功勋科学技术活动家、技术科学博士Б. В. ГРОМОВ教授根据他十八年来所讲授的课程编写而成。

书中叙述了供制备核工业使用的金属铀及其最重要化合物的铀原料的化学工艺处理原理。对于吸附、离子交换和萃取工艺，以及铀的氟化物工艺的现代的先进方法都给予很大重视。工艺问题的研究，是根据所研究的各种过程的物理化学规律，现代热力学和动力学的观点，以及配位化合物的化学原理进行的。

本书研讨了与铀接触时的安全技术问题、劳动保护问题，以及铀生产的生态问题。

本教科书供化学工艺高等学校的学生、研究生使用。本书对于从事铀及其化合物工艺研究的科研人员和工程技术人员也有裨益。

前 言

本教科书的基础是作者在十八年间给莫斯科门捷列夫化工学院学生讲授的“铀化学工艺学”课程。

本教科书系根据现行教学大纲编纂，无论在篇幅还是在内容方面均与大纲相符。教科书中探讨了青年专家在由他自己所选定的科技领域内的初期活动中必须知道的铀的化学和工艺学方面的一些基本问题。教科书并未重复学生们学过的其它学科。这正说明为何本书对铀及其化合物的普通化学、设备的结构和计算、生产过程的物理和化学控制、铀企业的设计原理等问题所给予的章节较少，而所有这些问题在学习其它学科时会较详细地得到研究。

应该注意到，一系列过程的热力学和动力学将在给学生讲授的“工艺过程理论”和“萃取及吸附过程理论基础”课程中作更深入的探讨。

在编纂教科书时引用了1974—1977年刊登在苏联《国外原子能技术》杂志上由另外几位作者(Д. И. Скороваров, Ю. В. Смирнов, Г. Ф. Иванов等人)写的一系列优秀综述中所援引的国外工艺实践的一些例子，以及苏联《原子能》和《放射化学》杂志中的一些文章。

作者深切感谢苏联科学院通讯院士А. П. Зефирова教授和技术科学博士В. М. Сегова教授。他们在评论教科书的手稿时提出了许多宝贵的意见，在教科书定稿时我们已对大部分意见作了考虑。

Б. В. 格罗莫夫

41385

目 录

前言

第一章 铀及其化合物的化学性质	1
第1节 铀在元素周期表中的位置	1
第2节 铀的价态	2
第3节 最重要的铀化合物	3
第4节 络合作用水解	4
测验题	7
第二章 自然界的铀	9
第1节 铀在自然界的分布	9
第2节 铀的地球化学	11
第3节 铀矿物	17
第4节 铀矿床及其储量	21
第5节 工业铀矿石的分类原则	28
第6节 从矿石制取铀化学浓缩物的一般流程	31
测验题	32
第三章 铀矿石的机械加工	33
第1节 破碎、磨矿、分级	33
第2节 铀矿石选矿	39
测验题	48
第四章 铀矿石的浸出	50
第1节 铀矿石浸出的一般规律	50
第2节 酸法浸出铀矿石	57

第3节	加压酸浸	68
第4节	采用酸法浸出的工厂工艺流程	70
第5节	拌酸浸出的应用	75
第6节	碳酸盐浸出	76
第7节	铀矿石浸出技术的现代趋势	85
第8节	地下浸出	88
第9节	堆置浸出	96
第10节	细菌浸出	97
测验题		98
第五章	沉淀法加工铀溶液	100
第1节	铀矿石硫酸浸出液的加工	100
第2节	从净化过的铀溶液中沉淀多铀酸盐	101
第3节	铀矿石碳酸盐浸出溶液的沉淀工艺	104
测验题		105
第六章	吸附法加工铀溶液	107
第1节	离子交换吸附的物理、化学原理	107
第2节	对铀工艺中离子交换树脂的要求	108
第3节	离子交换剂的科学分类	111
第4节	从溶液中吸附铀的基本规律	114
第5节	应用阴离子交换剂和阳离子交换剂 从硫酸溶液中吸附铀	115
第6节	应用清液吸附铀的工艺流程	125
第7节	吸附法从矿浆中提取铀	131
第8节	应用离子交换树脂从碳酸盐 溶液和矿浆中提取铀	141
第9节	离子交换吸附过程的设备	142
测验题		144

第七章 萃取法加工铀溶液	145
第1节 萃取铀的物理、化学原理	145
第2节 对铀工艺中萃取剂的要求	153
第3节 铀化合物萃取机理和萃取剂的分类	154
第4节 稀释剂	163
第5节 关于萃取铀的分配系数	163
第6节 从有机溶液中反萃取铀	168
第7节 萃取过程的设备形式	170
第8节 使用萃取法的铀工厂生产流程图	175
第9节 萃取法精制吸附淋洗液	185
第10节 萃取法加工铀溶液的发展前景	188
第11节 苏联铀工业中的萃取法	192
测验题	194
第八章 含铀矿石的综合加工和从贫矿石 及天然水中回收铀	195
第1节 从钒钾铀矿中综合回收铀和钒	196
第2节 铀和钼的综合回收	197
第3节 从含铀原料中回收钍和稀土元素	198
第4节 生产磷肥时回收铀	199
第5节 苏联铀矿石的综合利用	201
第6节 含铀页岩的综合加工	205
第7节 从海水和天然水中回收铀	207
测验题	208
第九章 铀工艺中的精制	210
第1节 关于铀化合物的核纯概念	210
第2节 核纯铀化合物的标准	212
第3节 铀工艺中的精制方法	212

第4节	美国的铀精制	226
第5节	英国的铀精制	229
第6节	法国的铀精制	229
第7节	采用其它萃取剂精制铀的可能性	230
测验题		231
第十章	铀氧化物的生产	232
第1节	铀氧化物在铀工艺中的意义	232
第2节	铀-氧体系	233
第3节	关于铀氧化物的同系	238
第4节	制备铀氧化物的方法	239
第5节	铀的高价氧化物还原至二氧化物	243
第6节	铀氧化物还原过程的设备形式	245
第7节	对二氧化铀质量的要求	246
测验题		246
第十一章	铀的氟化物工艺	248
第1节	铀的氟化物	248
第2节	四氟化铀	250
第3节	四氟化铀的工业生产	254
第4节	在水溶液中还原铀	256
第5节	从水溶液中沉淀四氟化物的方法	259
第6节	用“干”法从二氧化铀制取四氟化铀	263
第7节	“干”法和“湿”法制备四氟化铀 的优缺点比较	271
第8节	中间氟化物和五氟化铀	272
第9节	六氟化铀	275
第10节	六氟化铀的制取及用元素氟来 氟化铀化合物	283

第 11 节	用氟化法制取六氟化铀的工艺	284
第 12 节	工业上制取六氟化铀的设备形式及工艺流程	289
第 13 节	从氟化后气相中分离六氟化铀	295
第 14 节	对六氟化铀的要求	298
第 15 节	六氟化铀的加工	300
测验题		308
第十二章	铀的冶金学	310
第 1 节	金属铀及其性质	310
第 2 节	制取金属铀的方法	311
第 3 节	铀金属热还原法的热力学基础	313
第 4 节	从铀氧化物中生产金属铀	315
第 5 节	由四氟化铀生产金属铀	318
第 6 节	精炼	322
第 7 节	释热元件的制备	326
第 8 节	冶金生产的废料处理	327
测验题		328
第十三章	铀生产中的安全技术和劳动保护	329
第 1 节	铀生产中有害源和工伤事故的特点	329
第 2 节	保护工作人员不受有害影响的措施	333
测验题		338
第十四章	生态状况和铀工业废物的除害处置	339
第 1 节	热电站和核电站的运行对生物圈的污染	339
第 2 节	铀生产中的废物	342
第 3 节	苏联的环境保护	345
测验题		345
参考文献		347

第一章*

铀及其化合物的化学性质

第1节 铀在元素周期表中的位置

直到最近，铀在化学元素周期表中的位置仍是学术上争论的问题。众所周知，门捷列夫根据铬、钼、钨、铀的化学性质把铀置于元素周期表的最末，放在铬、钼和钨一族。在整个高价化合物系列中铀显示出与铬、特别是与钼和钨相似的特性。但是对铀蒸气所进行的原子光谱研究表明，在基本状态下它具有 $5f^36d7s^2$ 电子壳层结构，这就证明铀不属于第六族，而属于类似于镧系的重锕系元素。但是，关于锕系元素的构造和化学性质，及其本性和价态的问题远比从G. 西博格单纯锕系理论的立场提出的更为复杂。铀化学性质的复杂性是由 $5f$ 和 $6d$ 电子壳层电子能级分组的相近性决定的，而能级分组的相互位置与化合物的组成有关。由此可见，所观察到的铀性质的两重性也是由 $5f$ 和 $6d$ 的电子能量相近性所决定的，而这种相近性使得在元素相互化学作用过程中 $5f$ -电子有可能向 $6d$ 能级转移。

化学行为的复杂性不仅是对铀，而且对其它 $5f$ 族元素，都是如此。目前，由于苏联学者发现了七价状态的镥、铪、钼

* 中译本删去了绪论和结束语。书中图、表号仍按原文编排，不作改动。

——译者注

及二价和一价状态的铀与钍, 所以这些问题研究得特别详细。

第2节 铀的价态

在熟知的铀的固态化合物中, 铀的氧化价态为+2, +3, +4, +5和+6。铀的离子半径随其价态的降低而增加: $U(VI)$ 为 $0.79 \text{ \AA}$, $U(IV)$ 为 $1.05 \text{ \AA}$, $U(III)$ 为 $1.2 \text{ \AA}$ 。金属铀的原子半径为 $1.485 \text{ \AA}$ (外推到常温时的 γ 相金属铀)。

由于铀(IV)和铀(VI)的氧化电位低, 可以轻易地得到不同价态的铀化合物。铀的多价性在铀工艺的一些流程(除掉某些杂质而净化铀并使铀呈纯态而分离)中得到广泛应用。

普通的铀酰盐及其溶液为黄色。一些六价铀的化合物呈白色或近乎白色(六氟化铀和氟化铀酰)。四价铀盐及其溶液为色调不同的绿色——由淡绿色到暗绿色。固态三价铀盐根据结晶大小为橄榄绿色, 红棕色或黑色, 而溶液为绛红色。

铀的氧化物一般为黑色, 带橄榄绿或褐色。三氧化铀的变体和过氧化物为金黄色和橙红色。

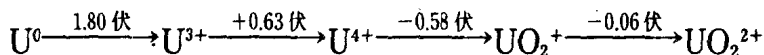
目前各国科学家, 其中包括苏联科学家, 详细地研究了铀化合物的化学, 它极为复杂, 尤其是其水溶液化学。水溶液中铀的性质是该元素化学中最有意义的部分之一。

铀水溶液的四种可能氧化-还原态中, 有特征性的只是两种: 四价, 六价, 其相应离子为 U^{4+} 和 UO_2^{2+} 。仅在特定条件下可以得到含 U^{3+} 离子的溶液。五价铀是很不稳定的, 在铀

(IV)和铀(VI)参与的许多氧化-还原反应中它往往仅是中间状态。五价铀离子 UO_2^+ 在pH接近2的很窄的酸度范围内比较稳定, 在该酸度范围内它缓慢地、不均衡地变为 U^{4+} 和 UO_2^{2+} 。在酸度较大的溶液中不均衡反应进行得很快。在酸性介质中, 尤其在介质的pH值低的条件下, 铀(IV)溶液在空

气中相当稳定。但是有许多普通氧化剂可以容易地将铀(IV)氧化为铀(VI)。

下面列出铀的各个氧化阶段的电位值(酸性介质中):



水溶液中铀最稳定的状态是六价, 这时由于生成铀酰离子 UO_2^{2+} , 所以铀的高正电荷趋向稳定。大家知道, 有不多的还原剂能还原铀酰离子, 但也只是在特定条件下。这些问题将在讨论具体工艺流程时再作详细的研究。

第 3 节 最重要的铀化合物

铀的强化学活性、价态的多样性和络合作用的倾向性决定了多种多样铀化合物的存在。实际上铀既与所有非金属化合, 又与许多金属(金属互化物)化合。铀与含氧酸基团的化合物有很多。在铀工艺中起重大作用的、最重要的铀二元化合物是氧化物, 氮化物, 碳化物, 氢化物和卤化物, 尤其是氟化物。最常用的铀酰盐及铀(IV)盐有硫酸盐, 硝酸盐, 氯化物, 氟化物, 碳酸盐, 磷酸盐, 醋酸盐和过氯酸盐。通常, 铀酰盐的特点是在水(及许多有机溶剂)中溶解度高。大多数铀酰盐和铀(IV)盐在水溶液中可水解。

$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解度为 20.5 克/100 克水 (15°C 时); $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 170 克/100 克水 (0°C 时); $\text{UO}_2 \cdot (\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 9.2 克/100 克水 (17°C 时); $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 65 克/100 克水 (25°C 时)。重铀酸铵、碱金属和碱土金属的铀酸盐, MeUO_2PO_4 型的磷酸铀酰, 四氯化铀 UF_4 , 磷酸铀(IV), 铀钼酸盐等, 都是最重要的难溶

铀盐。

在叙述工艺流程时将对上述列举的许多化合物作较详细的研究。

第4节 络合作用水解

一切带正电荷的离子在水溶液中或多或少都具有与水分子缔合的能力(水合和水解)，大部分这种离子也可以与其它配位基缔合(络合作用)。缔合的程度主要取决于阳离子的电子壳层结构。由于铀的电子壳层构形复杂，它属于最易引起络合作用之列的元素。大家知道，四价和六价铀都有很多的络合物。特别是铀酰离子可与无机和有机配位基生成许多络合物。

应该指出，对于尺寸不大、电荷高的离子(如 U^{4+} 离子)来讲，它的特征是络合作用、水合作用和水解作用的程度最大。按络合或水解程度可将铀的不同离子排成如下顺序： $UO_2^+ < U^{3+} < UO_2^{2+} < U^{4+}$ 。虽然 UO_2^{2+} 离子的电荷仅仅等于2，但它的络合和水解倾向较强，显然，这是由于金属原子的正电荷密度高的缘故。

按与铀酰离子络合能力的大小可将各种阴离子排成如下顺序，单电荷的：氟根>硝酸根>氯根>过氯酸根；双电荷的：碳酸根>草酸根>硫酸根>等等。

对于铀，它的含氧离子和分子的配位特别富有特征。四价铀以及三价铀(可靠性稍差)的配位数一般等于8。在络合物中六价铀几乎仅仅以 UO_2^{2+} 离子的形式出现。在多数化合物中六价铀的配位数也等于8，而且其中铀配位界内的两个位置为铀酰的两个氧原子牢牢地占据(图8)。在铀酰离子中铀和氧原子间的键主要是共价键。铀和配位体间的键，看

来也是共价键，这是由于配位体的自由电子对与铀络合的结果。

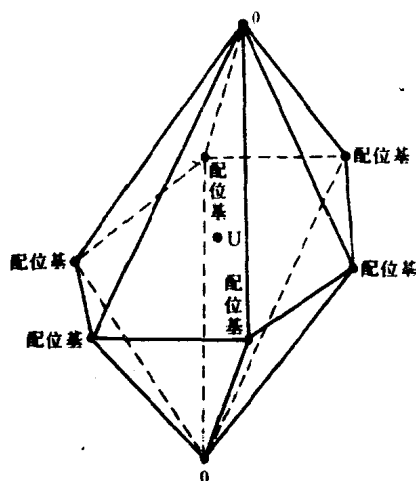


图8 铀酰络合物的空间模型

阳离子和阴离子键的强度可用络合常数来表示，它与一些因素有关，其中起主要作用的是决定其酸性的阳离子的大小和电荷数，以及阴离子供体的性质。根据质子受体的性质，可以比较阴离子的碱性。因此，属于较不易解离的酸类中的草酸根、醋酸根、碳酸根、磷酸根阴离子是较强的碱，它们与铀酰离子生成的络合物比氯根、硝酸根、特别是过氯酸根离子的络合物要牢固得多。

U^{4+} 和 UO_2^{2+} 与不同配位基的络合常数(其倒数为不稳定常数)可为络合能力和所生成络合物的强度提供概念(表5和表6)。从表5可见，氯离子，溴离子，碘离子，特别是过氯酸根离子，都与铀络合很弱，而硫酸根和氟离子与铀强烈络合。

表5 U^{4+} 离子的络合常数 (25°C)

反 应 式	K	反 应 式	K
$U^{4+} + ClO_4^- \rightleftharpoons UClO_4^{3+}$	0.12	$U^{4+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons USO_4^{2+}$	3.3×10^2
$U^{4+} + Cl^- \rightleftharpoons UCl^{3+}$	1.2	$U^{4+} + 2HSO_4^- \rightleftharpoons USO_4^{2+} + 2H^+$	7.4×10^3
$U^{4+} + 2Cl^- \rightleftharpoons UCl_2^{2+}$	1.14		10^6
$U^{4+} + Br^- \rightleftharpoons UBr^{3+}$	1.5	$U^{4+} + F^- \rightleftharpoons UF^{3+}$	10^8
$U^{4+} + I^- \rightleftharpoons UI^{3+}$	1.5	$U^{4+} + 2F^- \rightleftharpoons UF_2^{2+}$	5×10^{17}
		$U^{4+} + 3F^- \rightleftharpoons UF_3^-$	

从表 6 可见, 铀酰离子的络合能力可在非常宽的范围内变化——从与过氯酸盐离子完全不络合到生成非常稳定的三碳酸铀酰络合物, 其络合常数为 2×10^{18} , 该常数证明这一反应实际上是不可逆的。

表6 铀酰离子的络合常数 (25°C)

反 应 式	K
$UO_2^{2+} + ClO_4^-$	不络合
$UO_2^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons UO_2NO_3^+$	0.24
$UO_2^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons UO_2Cl^+$	0.88
$UO_2^{2+} + HSO_4^- \rightleftharpoons UO_2SO_4 + H^+$	6.4
$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2SO_4$	76
$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2(SO_4)_2^{2-}$	7.1×10^2
$UO_2^{2+} + 3CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)_3^-$	2.2×10^8
$UO_2^{2+} + F^- \rightleftharpoons UO_2F^+$	3.5×10^4
$UO_2^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons UO_2F_3^-$	2.9×10^{10}
$UO_2^{2+} + 4F^- \rightleftharpoons UO_2F_4^{2-}$	6.5×10^{11}
$UO_2^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$	8.3×10^{-2}
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_3^{4-}$	2×10^{18}

* 原文误为 UO_3^{2+} 。——译者注

铀酰与酸的阴离子的络合物看起来比较简单, 例如与氢氟酸的络合物 UO_2F_3^- , $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$, $\text{UO}_2\text{F}_6^{4-}$ 。硝酸根离子可生成 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 型阴离子络合物。硫酸根离子可形成铀酰离子与两个或三个 SO_4^{2-} 离子结合的络合物。

铀的碳酸盐、氰化物、磷酸盐和其它络合物比较复杂, 通常可生成铀酰和配位基比值逐级变化的配位化合物系列。

除此之外, 在铀的化学和工艺中铀与有机试剂的络合物也具有重要意义。柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙醇酸、抗坏血酸等离子与铀酰离子可生成稳定的络合物。更有意义的是许多络合物, 其中如所谓的螯合物, 是铀与有机溶剂(各类萃取剂)的化合物。

苏联科学家И. И. Черняев院士与其同事从现代配位化合物理论的观点对铀酰的碳酸盐、硫酸盐和草酸盐络合物进行了详细研究, 从而可以得出关于这些化合物中存在着同一形成过程的一些系列的结论。

铀在水和有机介质中的络合作用(尤其是负电荷络合物的生成, 这将在本书相应章节中介绍)在铀化学工艺的许多流程中起着特别重要的作用。对离子交换法和有机溶剂萃取法尤为重要。这些方法十分广泛而有效地用于现代铀的生产工艺流程中。

测 验 题

1. 从铀在元素周期表中的位置, 说明铀性质的两重性。
2. 试指出在水溶液中可将四价铀充分完全地转化为六价的三种氧化剂。
3. 试指出在水溶液中可将六价铀充分完全地转化为四