

铀氟化物的化学及工艺学

〔苏 联〕

总編輯 技术科学博士 Н.П. 加尔金教授

Н.П. 加 尔 金 А.А. 馬依奥洛夫 У.Д. 維里亚京

Б.Н. 苏达利柯夫 Н.С. 尼古拉也夫 Ю.Д. 舍什柯夫

А.Б. 克罗契柯夫 著

严 氢 江 南 苏 杭 合譯

本书主要叙述了四氟化铀、六氟化铀及其他铀的氟盐的物理化学性质及制备方法。阐明了制备四氟化铀和六氟化铀的生产流程。

书中列举了关于工艺过程设备的配置、生产的控制和自动化的资料。在某些章节中还研究了生产氟盐原料的制备方法。

本书可作为化工技术人员、科学工作者、工程师和高等院校师生的工作指南和教科书。

全书译文经有关专家审校。

Н.П.Галкин, А.А.Майоров, У.Д.Верятин,
Б.Н.Судариков, Н.С.Николаев, Ю.Д.Шишков,
А.Б.Крутиков

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Под общей редакцией

доктора технических наук, профессора Н.П.Галкина

ГОСАТОМИЗДАТ Москва 1961

• • •

铀氟化物的化学及工艺学

严 氢 江 南 苏 杭 合 译

中国科学院原子核科学委员会编委会编辑

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

•

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $17^{3/4}$ ·字数375,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—1,870·定价(科五)2.00元

•

统一书号: 15165·3789(核委-36)

目 录

前言

緒論	1
§ 1. 概述	1
§ 2. 鈾氟化物的生产工艺特性	6
§ 3. 氟化过程在天然鈾工艺和輻照过的材料加工中的地位及作用	7
参考文献	9
第一章 鈾氟化物的物理化学性质	10
§ 1. 鈾氟化物在其卤化物系中的位置	10
§ 2. 三氟化鈾	12
§ 3. 四氟化鈾	14
四氟化鈾的物理性质	15
四氟化鈾的化学性质	16
四氟化鈾的水合晶体	19
四氟化鈾的复盐	21
§ 4. 鈾的中間氟化物	26
§ 5. 六氟化鈾	28
六氟化鈾的物理性质	29
六氟化鈾的化学性质	31
以六氟化鈾为基体的体系	33
§ 6. 氟化鈾酰	35
参考文献	38
第二章 从水溶液制备四氟化鈾	42
§ 1. 在从水溶液沉淀四氟化鈾时杂质的行为	42
§ 2. 鈾在溶液中之价态及其稳定性	45
§ 3. 六价鈾还原为四价鈾	47
化学还原	47
电解还原	49
光化还原	50
六价鈾还原至四价鈾之完全程度的测定	50
§ 4. 自水溶液沉淀四氟化鈾	50
从水溶液中析出四氟化鈾的方法	51
四氟化鈾的沉淀机理	51
§ 5. 四氟化鈾水合晶体的干燥与煅烧	52
§ 6. 自水溶液中析出鈾的其他氟盐	53
§ 7. 在处理矿石的水法冶金工厂中直接制备純鈾化物	54
四氟化鈾在純化工厂中的制备	55
四氟化鈾在水法冶金工厂中的直接制备	55
参考文献	58
第三章 干法制备四氟化鈾	61
§ 1. 干法的优缺点	61

§ 2. 生产四氟化铀用的铀氧化物的制备	62
铀氧化物的某些物理化学性质	62
自铀酸盐制取氧化物	64
用还原铀的高价氧化物法制备二氧化铀	69
用气态还原剂还原高价铀氧化物至二氧化铀的动力学	71
盐的特性、粒度和还原温度对二氧化铀物理性质的影响	71
§ 3. 用二氧化铀与气态氟化氢相互作用的方法制备四氟化铀	72
氢氟化过程的热力学与动力学	72
各种材料在干法制备四氟化铀条件下的腐蚀	76
二氧化铀氢氟化过程的程序和设备装置	78
在螺旋搅拌反应炉中的氢氟化	80
在带振动盘或振动碟反应炉中的氢氟化	83
流态化床中的氢氟化	85
片状和粒状二氧化铀的氢氟化	90
氟化氢流量的测定法	95
§ 4. 用其他氟化剂自铀的氧化物制备四氟化铀	97
§ 5. 分解、还原和氟化诸过程的结合	99
参考文献	104
第四章 六氟化铀的生产	107
§ 1. 各种制备六氟化铀方法的简述	107
§ 2. 氟与四氟化铀相互作用的反应动力学	112
§ 3. 工业生产六氟化铀的方法	118
自纯化过的四氟化铀生产六氟化铀	118
自工业级四氟化铀生产六氟化铀	121
§ 4. 反应炉炉气中六氟化铀的冷凝、分馏及捕集	127
六氟化铀的冷凝	128
六氟化铀的纯化	132
自冷凝尾气捕集六氟化铀	134
§ 5. 含铀废物的氟化加工	136
参考文献	140
第五章 辐照过的核燃料的氟化蒸馏加工	141
§ 1. 辐照过的核燃料加工方法简述	141
§ 2. 辐照过的金属铀的氟化蒸馏加工	143
用氟化溴进行氟化蒸馏的流程	144
用三氟化氮进行氟化蒸馏的流程	149
§ 3. 辐照过的核燃料氟化蒸馏加工过程中铀的分离	155
六氟化铀的性质	155
六氟化铀的制备和处理方法	157
§ 4. 辐照过的铀锆合金和熔融氟盐的氟化蒸馏加工	159
铀锆释热元件在熔融氟盐中的溶解	160
含铀熔融氟盐的氟化处理	163
用氟化钨化学吸附法纯化六氟化铀	165
§ 5. 各种辐照过的核燃料的氟化蒸馏加工问题	167
参考文献	170

VI

第六章 六氟化鈾的加工	171
§ 1. 六氟化鈾各种加工方法的概述	171
§ 2. 六氟化鈾轉入水溶液中的过程	173
§ 3. 用氫还原六氟化鈾	177
§ 4. 用四氯化碳还原六氟化鈾	180
§ 5. 用其他試剂还原六氟化鈾	185
参考文献	189
第七章 氟化氫的化学及工艺学	190
§ 1. 氟化氫及氫氟酸的某些物理化学性质	190
氫氟酸	194
氟化氫—四氯化硅—水系統	199
§ 2. 氟化氫及氫氟酸的制备	200
§ 3. 无水氟化氫的分析方法	203
参考文献	206
第八章 氟的化学及工艺学	208
§ 1. 氟的性质簡述	208
氟的物理性质	208
氟的化学性质	211
§ 2. 氟的生产	215
基本原理	215
电解质成分	216
阳极材料	219
电解槽結構	220
氟的純化	228
压缩氟的制取	229
废气中氟的捕集	231
§ 3. 氟的分析方法	232
参考文献	234
第九章 氟卤化物的評述	237
§ 1. 三氟化氯	237
三氟化氯的制备	237
三氟化氯的物理性质	239
三氟化氯的化学性质	246
§ 2. 三氟化溴	257
三氟化溴的制备	257
三氟化溴的物理性质	258
三氟化溴的化学性质	262
§ 3. 五氟化溴	270
五氟化溴的制备	270
五氟化溴的物理性质	270
五氟化溴的化学性质	272
参考文献	273
結束語	277

緒 論

§ 1. 概 述

虽然在半个多世紀以前就开始在工业上加工鈾矿石（用以提取鐳），但是鈾的生产工艺却是在最近15~20年內才建立起来的。哈恩(Ган)和施特拉斯曼(Штрассман)于1939年用慢中子轰击鈾核，发现了鈾裂变反应，因而大大地促进了这一工业部門的发展。在以后的几年中，又原則上弄清楚了下面两种生产裂变物质的方法：分离鈾的同位素和利用天然鈾反应堆制备钚。

看来，获得裂变物质的最简单方法是从辐照过的鈾中分离钚⁽¹⁾。为此，必須建造核反应堆，这种反应堆于1942年在芝加哥（美国）建成了。但是钚的工业生产，却是在汉福特（美国）钚反应堆运转了一个时期以后才开始的（8个鈾-石墨反应堆中的第一个堆于1944年9月开始运转）。

根据当时科学家拥有的資料得知，建造核反应堆需要大量高純度的金属鈾，这就給化学家和冶金学家提出了生产大量純金属鈾的任务。

在当时已知的实验室制备密实金属鈾的方法中，最合适的方法是电解各种熔融卤化物和用金属热还原鈾的卤化物⁽²⁾。应该强调指出，在采用这两种方法时，用鈾的氟化物要比用氯化物好，而比用溴化物和碘化物更好。这首先是因为鈾氟化物的生产工艺非常简单。

因此，鈾氟化物第一次在工业上的利用，象征了原子能工业的兴起，而且关系到利用四氟化鈾及其某些衍生物（例如五氟化鈾鉀）制备金属鈾的問題（电解熔融卤化物法和金属热还原法）。

当时有关四氟化鈾生产量的資料还是很保密的。根据杜邦公司（美国）所公布的材料，可以了解到一些有关四氟化鈾生产水平及其发展速度的概况⁽³⁾（表1）。

1942~1943年杜邦公司生产的四氟鈾的数量（公斤）

表 1

1 9 4 2 年				1 9 4 3 年		
9 月	10 月	11 月	12 月	1 月	2 月	3 月
1112	3021	2663	2902	7954	10165	10548

从这些資料中可以看出，四氟化鈾的生产規模一开始就是很庞大的（仅美国一家公司在1942年生产的四氟化鈾即为几十吨，而在1943年产量已达数百吨以上）。

因为当时拥有的资料十分残缺不全，所以在生产四氟化铀的同时，对这一化合物的性质及各种制取方法大力地进行了研究。研究了四氟化铀被水及水蒸汽水解及四氟化铀在干燥空气中加热的性状问题⁽³⁾；同时也研究了利用氟化氢及氟利昂干法氟化铀的氧化物问题^(2,4)。

大约与第一个核反应堆投入运转的同时，在橡树岭（美国）就开始建造分离铀同位素的气体扩散工厂。在用气体扩散法分离同位素时，只能采用六氟化铀（铀的唯一稳定气态化合物）。为了制取一定量的 U^{235} ，需要处理大量的六氟化铀，而且六氟化铀的纯度应与金属铀一样达到核纯。这种情况就给化学家和工艺学家提出了制备大量的能满足这一要求的核纯六氟化铀的任务。

由于下述情况，这一任务变得更复杂了：第一，如果在制取四氟化铀时，采用氢氟酸和氟化氢，由于这些产品的工业生产是为了供应其他经济部门的需要，所以，为了制取六氟化铀，就必须调整氟的生产，即要完成一个本身有一定困难的任务；第二，如果将四氟化铀加工成金属铀时，不会出现什么其他的化学加工方面的问题，则对于来自气体扩散工厂的六氟化铀必须制定一个化学加工方法。最后，必须解决与六氟化铀本身特性有关的许多问题。所有这些情况，都使建立这种产品的生产工艺的工作更为复杂化了。由于上述原因，在制得铀稍后一些时候，才制取了一定量的裂变物质——同位素 U^{235} 。

看来，橡树岭工厂是采用氟气氟化四氟化铀的方法来生产六氟化铀的。从气体扩散工厂开工以后，即用四氟化铀来制备金属铀，又用它来制取六氟化铀。目前还没有六氟化铀的生产数据，但是可以设想，其生产规模是非常巨大的，例如，要获得一个临界质量的同位素 U^{235} （4~5公斤左右），就必须加工半吨以上的六氟化铀⁽⁵⁾。

当时，四氟化铀与六氟化铀的生产方法还很不完善，因为没有连续生产的设备，试剂消耗量也很大。所有这些造成了化学加工的成本十分昂贵，因而使得最终产品金属铀及六氟化铀的成本也很高。

当出现了和平利用原子能的可能性以后，降低工艺过程成本的问题就被提到日程上来了。但是这个问题只有通过详细的研究，才能解决。最近几年来，四氟化铀的生产过程有了很大的改进。根据对氢氟化反应的动力学以及用氢氟化过程中生成的水蒸汽水解四氟化铀的动力学的研究，已拟制出按温度分段反应的工艺过程，这样就可以大大减少价格昂贵的氟化氢的消耗量^(6,7)。目前，固态氟化物料（在小舟及盘形器皿中）的固定床法已被固体料与气体逆流反应法（在回转炉及螺旋推进炉中进行）所取代。此外，还设计了在气固组分逆流和不同温度段的沸腾床中进行氢氟化的设备^(8,9)。所有这些工艺措施，都能减少氟化氢的消耗量、缩短反应过程的时间及减小设备的体积，并可获得适合于下一步冶炼用的高纯度的和堆装密度大的四氟化铀。

对四氟化铀的湿法生产也进行过很详细的研究。由于生成的沉淀具有良好的工艺性质，因而也研究了用氟化铵沉淀四价铀的过程⁽¹⁰⁾。在此过程中，生成的五氟化铀铵易于倾析和过滤；因为五氟化铀铵与四氟化铀不同，它不含结晶水，并在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 时分解，放出氟化铵，所以五氟化铀铵的干燥与煅烧也十分简便。根据这一过程，已制定出四氟化铀的生产工艺⁽¹¹⁾。

在这期间，四氟化铀生产工艺的改进方向是，用干法来代替湿法氟化，因为在采用干法生产四氟化铀时，就不存在母液的回收问题，并且也不会产生四氟化铀过滤和脱水的困难。但是后来，由于新设计了特殊的铀生产工艺流程，湿法氟化又有价值了，然而其形式与过去已略有不同。

问题在于，在矿山企业中所得到的仅是工业级的铀氧化物，然后在纯化厂将这些氧化物溶于酸中，除去杂质，将铀转变成氧化物，并进行氟化。如果在矿山企业中进行氟化加工，就不再需要进行化学浓缩物的沉淀、过滤以及将其煅烧成氧化物了，也不用将浓缩物溶于酸中^[12]，只要进行一二次纯化工序（这些工序在纯化厂中是必不可少的）即可。如果用吸附法或萃取法浓缩铀，那么也可用萃取作补充的纯化工序。这时，由于在有机萃取液中铀是呈四价状态存在的，因而用氢氟酸从有机萃取液中以四氟化铀形式反萃取铀最为简便。这样便可以大大地简化铀的还原过程，因为萃取时铀能与铁分离开，所以可以采用象铁一类的廉价还原剂。此外，由于反萃取剂能进行再循环，母液的回收操作便可以大大简化。

因此，制备核纯四氟化铀的二次萃取及吸附萃取流程都具有一定的工艺价值。在这些流程中没有铀浓缩物的中间沉淀，全部过程易于机械化和自动化。的确，这里还存在着一些困难，这是因为在过程后几个阶段中，产量急剧降低（在沉淀铀的化学浓缩物时，纯化厂要加工来自许多矿山企业的原料），同时必须很好地除净四氟化铀中的有机物质，以免还原熔炉发生爆炸和还原熔炼时生成碳化铀。

目前正大力研究和改进六氟化铀的生产方法。在四氟化铀与氟相互作用时，首先生成铀的中间氟化物，而后中间氟化物被氟化成六氟化铀^[13]。为此，对中间氟化物 UF_6 ， U_2F_{10} ， U_4F_{17} 的化学性质和物理化学性质进行了详细的研究；还研究了四氟化铀用氟气氟化成六氟化铀的反应动力学与热力学特性^[13]。

为了进行氟化反应，设计了一种特殊的设备——火焰炉。由于气固相接触面很大，以及氟化反应热的利用，氟化过程在火焰炉中进行得非常剧烈^[14]。

对六氟化铀的化学加工法也进行了详细的研究。如果从前湿法加工用得最广（此种方法必须包括六氟化铀的水解阶段），则目前六氟化铀的干法还原却得到了极大的重视。现在，已拟制出用氢还原六氟化铀的工艺^[15]，设计了两不同的设备流程：一种是通过器壁导入热量以激发反应；另一种是依靠氟与氢相互作用的副反应来供热。还研究和制定了用四氯化碳还原六氟化铀的方法^[16]，因为此过程进行的结果，可获得昂贵的副产品——氟利昂。所以此方法在工艺方面是最有前途的一种方法。此过程的设备流程有两个方案：在较低温度下在高压釜中进行还原和在较高温度与连续供给试剂的情况下进行气相还原。

铀氟化物生产工艺下一步的改进工作是与化学浓缩物的氟化加工有关。如果以前四氟化铀与六氟化铀是从纯化的铀氧化物制得的，那么目前就产生了在氟化加工过程中纯化铀的问题。因此不论在生产工业级四氟化铀时，或是在将其氟化成六氟化铀的过程中，都应研究天然铀所夹带的杂质的性状。研究工作分两个方面：1) 研究在制取四氟化铀和六氟化铀的条件下，氧化物及其他杂质化合物与氟化氢、氟的比例；2) 为了测定生产四氟化

鈾与六氟化鈾时鈾的淨化度，需要确定氟化物杂质的物理化学性质。为了最終除去六氟化鈾中的揮发性氟化物杂质，需要进行分餾过程。

把化学濃縮物加工成核純六氟化鈾的过程完全是在沸騰床設備中分阶段进行的，即用氢或氨将濃縮物还原成工业級二氧化鈾，用氟化氢将所得的二氧化鈾氟化成工业級四氟化鈾，然后将四氟化鈾氟化成六氟化鈾，最后进行六氟化鈾的分餾^[17]。采用这种設備操作程序时，需要解决原料及中間产物的燒結問題，克服由于生成四氟化鈾与杂质氟化物的低熔混合物而产生易熔氟化物的困难。对这一过程进行了半工业規模的試驗后証明，利用这个过程将化学濃縮物加工成核純六氟化鈾是完全可行的。

随着六氟化鈾生产的发展和改进，氟的生产也得到了很大的发展和改进。已經建造了各种工业用电解槽，如：工作溫度为220~240°C，电解质为 KHF_2 的高溫电解槽；工作溫度約为100°C，电解质为 KH_2F_3 的低溫电解槽^① [18]。电解槽用的結構材料已經解决：槽体可用鎳基合金及鎂基合金，石墨可作阳极，后来也用碳作阳极。淨化氟以除去氟化氢杂质的方法也得到了改进 [19]。

随着反应堆建造技术的发展，核燃料的种类也日益增多。在原子能工业兴起时期，仅采用天然金屬鈾作为核燃料；以后开始采用鈾的化合物及具有較高机械强度与抗腐蝕性能良好的鈾与Al, Mo, Zr等的合金。用二氧化鈾制的释热元件無論在非均匀堆或者均匀悬浮水堆和重水堆內都可采用。由于二氧化鈾的耐热性良好，氧的中子有效俘获截面較小，所以采用这种材料是合适的。

最后，已开始采用鈾氟化物作为核燃料。对于液相动力堆，可采用四氟化鈾与氟化鈉和氟化鋯的熔融盐作核燃料^[20]。这样，除能保持均匀堆的所有优点外，还能在高溫及接近大气压下进行工作，而且效率很高。这种燃料的优点是：第一，当堆可能发生事故时，所有物料都可凝固，并将放射性碎片包住；第二，氟、鋯和鈉的中子有效俘获截面很小；最后，氟离子对中子亦能起局部的慢化作用。

如果利用熔融氟盐作为堆燃料，則需要解决如下一系列特殊問題：研究相图及这些系統的揮发度及其凝固条件；測定在核反应堆运行条件下，四氟化鈾及其他熔融氟盐燃料組分的輻照稳定性与热稳定性，研究燃料在輻照时所生成的鈾和碎片元素的性状。同时必須解决有关选择結構材料、使用熔融氟盐的方法以及回收輻照过的燃料等許多其他問題^[21]。

目前，已有可能采用气态六氟化鈾作为气相反应堆的核燃料^[22]。这种反应堆的特点是，燃料的装卸既輕便又簡單。輻照过的六氟化鈾可采用如下物理方法回收：除去六氟化鈾中非揮发性固态氟化鈾及碎片元素氟化物粉尘，将六氟化鈾精餾，以除去揮发性碎片元素氟化物杂质。必要时，可以在气体扩散装置上用純化了的六氟化鈾濃集 U^{235} 。所有这些純化及濃集工序都与核燃料的預先或以后的化工加工无关。在如此利用六氟化鈾的情况下，也需要解决一系列問題：弄清在核反应堆运行条件下六氟化鈾的輻照稳定性及热稳定性，研究鈾及放射性碎片在气态六氟化鈾介质中的性状。

① 习惯称这种电解槽为中溫电解槽——譯者注。

和平利用原子能的最重要問題之一是，其生产的电能价格不应高于普通热电站或水电站的电能价格。但目前原子能电站的电能价格还高于热电站或水电站的电能价格。这种情况主要是由于辐照过的堆燃料的复杂化工过程所造成的（辐照过的堆燃料主要是采用水法冶金来回收的）。目前，已研究出两种有关简化这种加工过程和降低成本的方法：高温冶金法及氟化法。在进行堆燃料的高温冶金处理时，采用了从熔融铀中直接蒸馏铯和放射性碎片、利用与铀不相混溶的金属和熔融卤盐从熔融铀中萃取铯和放射性碎片、电净化熔融盐系等方法〔23〕。

这些回收方法的最大缺点是，进行这一过程的温度很高，因而对选择结构材料造成很大困难，同时，由于除去铀中放射性碎片的效率比较低，致使在化工回收辐照过的铀之后，须远距离控制释热元件的生产过程。

采用氟化法回收辐照过的燃料时就不会有这么多的缺点。此种加工流程原则上包括下列几道工序：将核燃料氟化成六氟化铀（一段或二段氟化），蒸出六氟化铀（这时除去六氟化铀中非挥发性氟化物的杂质）；分馏（其目的是除去六氟化铀中碎片元素的挥发性氟化物及氟化反应产物）或用氟化钠进行化学吸附（其目的是除去六氟化铀中的放射性碎片）。必要时，可将纯化了的六氟化铀在气体扩散工厂中进行浓集，然后重新加工成释热元件〔24,25〕。

为了回收辐照过的核燃料，首先必须选择合适的氟化剂。但在加工金属铀及金属铀基的合金时，不能采用氟气，因为在此种情况下，在反应时会产生爆炸。因而只能用氧气先使金属铀氧化，然后才能用氟气与所得的氧化物进行反应。解决这一问题的另一途径是，在保证足够的氟化速率的较低温度下，采用液态氟卤化物（ BrF_3 、 BrF_5 、 ClF_3 等）进行氟化。为此，必须研究氟卤化物的化学性质及物理化学性质，利用这些氟化剂氟化铀的反应的动力学及热力学。又必须弄清在铀的氟化过程中铯和放射性碎片的性状，探讨制备氟卤化物的工业方法，确定从氟化反应产物的混合物中回收氟卤化物的方法。

研究铯和碎片元素氟化物的化学性质及物理化学性质的问题也很重要。为了回收铯，可采用水法冶金处理非挥发性氟化物的残余物，但用六氟化铯升华的方法更为有利，因为六氟化铯的性质接近于六氟化铀。为此，需要研究将铯的各种化合物氟化成六氟化铯的化学、动力学及热力学〔26〕。

为了除去六氟化铀中反应产物及碎片元素的挥发性氟化物，需要对蒸馏法及化学吸附法进行研究。在后一种情况下，研究六氟化铀与氟化钠的络合物 $\text{UF}_6 \cdot 3\text{NaF}$ 及测定此过程中铀中放射性碎片的纯化系数是很重要的。此外，还必须选择除去六氟化铀中氟化钠的条件和氟化钠吸附能力再生的条件〔27〕。

以上就是有关氟化过程及铀的氟化物逐渐运用到天然铀生产工艺和核燃料加工工艺方面的概况。

根据上述材料，自然可以得出这样的结论：由于氟化过程具有上述许多优点，所以得到了日益广泛的应用；很有可能，在不久的将来，随着氟化剂生产工艺的改进及有效的氟化设备的创制，这些过程不论在天然铀生产方面，或在辐照过的材料的加工方面，都将占主导地位。

§ 2. 鈾氟化物的生产工艺特性

如上所述，鈾氟化物的生产工艺是随着天然鈾生产工艺、反应堆建造技术以及辐照过的核燃料的加工方法的发展和改进而发展起来的。应该强调指出，鈾氟化物的加工与核材料的水法冶金和冶金生产等方法比较，具有其某种独特性，而其生产工艺的改进和发展与这种特性有密切关系，在很大程度上，这种情况是由鈾氟化物的生产工艺特性所决定的。

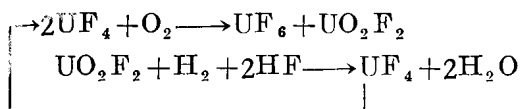
原始氟化剂（ HF 、 F_2 、 BrF_3 、 BrF_5 、 ClF_3 等等）或某些氟化反应产物（ $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UF}_6 + \text{F}_2$ 、 $\text{UF}_6 + \text{ClF}_3$ 等等）的强腐蚀性都是决定氟化物生产特性的重要因素之一。

在生产氟化物的企业中对进排风系统的要求是很高的，即需要有高的换气次数，在气体排入大气前，必须捕集所有的固体和气体反应产物。

在大多数情况下，设备和管道在低于大气压下工作，这样就能避免腐蚀性气体逸入生产厂房。在某些特别危险的情况下，单个设备或连接有管道的各系统应安在隔离室或套间内，而在这些房间内只允许操作人员在起动和检修时暂时停留⁽¹⁹⁾。因此，在建立生产车间和工段时，必须将这些车间和工段与进行远距离观测及检查生产过程的操作间完全隔离开来。在这方面必须指出，首先从保证操作人员最大安全的观点出发，建立有自动控制和调节的连续生产设备系统是氟化物生产中最重要任务之一。

氟化剂和反应产物的强腐蚀性也决定了在选择适用结构材料方面的特殊要求。在相当高的生产温度下，只有极少数的材料可以用来制造反应炉设备。这些材料中最常用的是镍和镍基合金。但在某些情况下，也可以使用铝、铜、镁及以它们作基体的合金⁽²⁴⁾。然而，必须注意，采用上述这些结构材料时，它们在氟化物介质中都往往会产生局部的腐蚀，因而使设备的使用期缩短，同时腐蚀产物又会污染所加工的物料。为此，在设计管路、阀门、气阀以及设备的其他零件时，腐蚀问题是一个有决定意义的问题。

解决一系列氟化过程的设备问题是比较复杂的，这就使得在某些情况下，由于缺少合适的结构材料，某些在原则上有效的工艺流程仍不能采用。例如用氧来把四氟化铀氧化成六氟化铀的反应仅在 800°C 左右时才能进行。由于缺少稳定的结构材料，至今尚不能实现按下列反应式进行六氟化铀生产的工艺过程。



氟化物的生产还具有一系列的特点，这些特点主要是涉及到整个氟化过程的原始设备流程。大部分氟化过程是按气固相反应进行的；对于这些过程说来，采用了使两相之间能达到最大的接触表面的设备（如回转炉、沸腾层炉、火焰炉等等）^(8,9)。

六氟化铀的特性在很大程度上也决定着氟化生产过程设备流程的特点。由于水及水蒸汽易将六氟化铀水解，所以生产、运输、处理等全部过程都应在密闭设备中进行。从遵守技术安全条件出发，这样做也是必要的。

六氟化鈾可由气态直接冷凝成固态，而不需經過液态。由于在气固系統中热导系数值很小^[28]，因此，就需要制造換热面积大的冷凝器。

由此可見，鈾氟化物的生产工艺特点主要是由下面两种情况决定的：1) 氟化剂和氟化反应产物的强腐蝕性，后者决定了特殊的技术安全条件，生产过程全盘自动化方式以及稳定結構材料的选择；2) 气固反应的特点和六氟化鈾的特性，这些特点决定了整个氟化过程的原始設備流程（沸騰层炉，火焰炉，冷凝器等）。

§ 3. 氟化过程在天然鈾工艺和輻照过的材料加工中的地位及作用

目前可以认为，具有自己的方法和特点的天然鈾生产工艺和輻照过的材料加工工艺已經建立。鈾（核燃料的主要組成部分）是这两种工艺部分的基础。氟化过程在天然鈾生产工艺和輻照过的材料加工工艺中具有重要的意义。

現在我們来研究一下氟化过程在天然鈾生产和輻照过的材料加工中的地位和作用^[23]。

鈾矿石經過破碎和粉碎工序后，被送去进行化工加工，化工加工主要是用沉淀、吸附和萃取等方法从所得到的母液和矿浆中浸取和富集鈾；在矿山企业中，鈾經過富集后可得到化学濃縮物，即含百分之几杂质的工业級氧化鈾。大量貧鈾矿和稀释的矿石浆液及矿浆先經浸取鈾的工序，然后进行沉淀、萃取和吸附富集，因此，在鈾的初步富集时，不采用氟化过程，看来也用不着氟化过程，因为利用水法冶金从貧矿中提取鈾往往較为有效和經濟。

化学濃縮物送入純化工厂后，最后除去鈾中的杂质，然后加工成型，以便于在核反应堆中使用。氟化过程在这里得到最广泛的运用。

鈾經過吸附和萃取純化工序后，轉移到硫酸或盐酸溶液中，然后被还原成四价鈾并用氢氟酸沉淀成四氟化鈾。在某些情况下，四价鈾經過萃取后，可用氢氟酸进行反萃取，結果得到四氟化鈾。用湿法氟化所得到的沉淀物需进行干燥和煅烧，然后可用来生产金屬鈾或六氟化鈾。

另一种通过中間产物——氧化鈾——加工化学濃縮物的方法应用得更广泛。濃縮物經沉淀、萃取或吸附純化几道工序后，除去其中的杂质，将所得到的固体产物煅烧成高价氧化鈾，然后用氢或氨还原成二氧化鈾。在这种情况下，氟化过程只从純化过的二氧化鈾开始，而二氧化鈾在高温下用气态氟化氢处理；經過干法氟化后所得到的四氟化鈾可用来生产金屬鈾或六氟化鈾。

由于用于反应堆的鈾是金屬鈾，所以在一切情况下，原始四氟化鈾都应是核純的，因为还原熔炼不仅不能除去四氟化鈾中的杂质，而且甚至会有一定程度的污染。如果将四氟化鈾用作生产六氟化鈾的中間物，那么化学濃縮物的加工工艺流程就可以簡化。首先将原料轉变成工业級二氧化鈾，然后再轉变成工业級四氟化鈾（在这些工序中仅仅除去其特点是能形成揮发性氢化物和氟化物的杂质）。然后，再用氟将工业級四氟化鈾氟化成六氟化鈾。最后，經過分餾以除去六氟化鈾中的揮发性氟化物杂质。

在气体扩散工厂中可得到两种六氟化鈾餾份： U^{235} 同位素的富餾份及貧餾份。这两

种馏份间的比例根据浓缩比而改变，但一般说来，富馏份的量比较少。处理 U^{235} 同位素贫化的六氟化铀馏份的目的，是使铀变成非挥发状态；处理富馏份的目的是为了制备核燃料。如果利用氧化铀来制备释热元件，则需用水将六氟化铀水解，并从所得到的氢氟酸溶液中将铀沉淀出来，然后再将所得的沉淀物煅烧成氧化铀。如果所采用的铀呈四氟化铀或金属铀形式，在此情况下，应将六氟化铀用氢或四氯化碳还原成四氟化铀，再将四氟化铀进行还原熔炼。

目前，氟化过程在辐照过的材料的加工工艺中得到大力推广。但必须指出最重要的两个方面：一方面，可采用氟化过程作为回收辐照过的铀的最终工序；另一方面，用高温氟化过程完全可代替辐照过的材料的水法冶金加工^[23]。

在大多数情况下，辐照过的铀（呈金属铀、合金及其他化合物形式）能溶于酸中；裂变反应后的 U^{235} 同位素，贫化的铀和钚经沉淀、萃取或吸附纯化等工序后，可除去其中的放射性碎片。纯化的最后一个阶段是铀和钚的分离。除去了放射性碎片和钚的铀，还含有相当多的裂变同位素 U^{235} （在任何情况下，其量要比所积累的六氟化铀贫馏份中为多）；因此，提取铀及其重新使用于过程中是必要的，同时，这样做也是正确的。在此情况下，把纯化了铀加工成六氟化铀的过程与天然铀的生产过程是相同的：即首先用湿法或干法制备四氟化铀，然后用氟将四氟化铀氟化成六氟化铀。

在气体扩散工厂中，六氟化铀不是送到天然铀的分离器中，而是送到扩散级联浓缩部分或者尾部的一个分离器中（在加工辐照过的铀时，将六氟化铀送入尾部级联，而在加工浓缩铀时，则将所得的六氟化铀送入浓缩级联，因为尽管由于损耗，而使铀中 U^{235} 同位素含量降低，但仍然比天然铀中的含量要多）。

用天然金属铀或低浓缩金属铀制成的释热元件，可以直接在液相中用氟卤化物或者在金属铀转变成氧化物后用氟来氟化。除去了放射性碎片和钚的六氟化铀，可以送入气体扩散装置，以得到所要求的 U^{235} 同位素含量，然后还原成四氟化铀，再还原为金属铀，在此以后重新用于反应堆中。正是采用这种方法可以加工各种各样的核燃料：氧化铀的悬浮体、铀酰盐溶液等等；它们都需经过煅烧预先转变成氧化物。

由高浓缩 U^{235} 的铀和锆、钼等作填料的合金制成的释热元件极难溶于酸中。在第一阶段中，最好将元件于高温下用氟化氢在熔融氟盐中进行处理；处理结果得到四氟化铀。四氟化铀熔盐再与氟或氟卤化物作用，制得六氟化铀，然后除去其中的挥发性的碎片元素氟化物。在这种情况下，不需将六氟化铀送入气体扩散装置，因为在一个辐照循环中， U^{235} 同位素含量的改变是极微小的；为此，可直接将六氟化铀加工成金属铀，再将金属铀送去制造合金和新的释热元件。

核燃料（熔融氟盐）的回收，实质上就是上述的高浓缩铀与某些填料合金的两个加工阶段中的第二个阶段。当采用六氟化铀作核燃料时，一般说来，不需要任何化学冶金加工。辐照过的六氟化铀在集尘器中与钚和碎片元素的不挥发性固体氟化物分离，再用分馏法除去碎片元素的挥发性氟化物，然后经过气体扩散级联后送回反应堆中使用。

以上就是氟化过程在天然铀生产和辐照过的材料加工中的地位和作用的简短介绍。

从上面概述可以得出结论：氟化过程主要是在加工铀的纯粹化合物时才有意义；而在

幅照过的材料加工工艺中更有特别远大的发展前途。

参 考 文 献

1. Хогертон Д., Рэймонд Э. Когда Россия будет иметь атомную бомбу? М., Изд-во иностр. лит., 1948.
2. Кау Д., Рабинович Е. Химия урана. М. Изд-во иностр. лит., 1954.
3. Spiegler U. et al. N—34, April 1943, Decl. Januar 1956.
4. Kraus C. A—2309, March 1945, Decl. Januar 1956.
5. News Week, 53, 19, 11 May, 49 (1959).
6. Lister B., Gillies G. Progress in Nucl. Energy, ser. 3, 1, Process Chemistry, 19—35, Lond.—N. Y., 1956.
7. Domange L., Wohlhuter M. Comp. rend. Acad. sci., 228, 1591—1592 (1949).
8. Smiley S., Brater D. Progress in Nucl. Energy, ser. 3, 2, Process Chemistry, 107—121. London—N. Y., 1958.
9. Jonke A., Levitz N. Progress in Nucl. Energy, ser. 3, Process Chemistry, 122—135. London.—N. Y., 1958.
10. Batuecas T., Acena M. L. et. al. Reduccion electrolitica del ion UO_2^{++} con catodo de mercurio y su application a la obtencion de fluoruros de uranio, p. 1414, España, Geneva, 1958.
11. Schulz W. et al. Industr. and Engng Chem., 50, 12, 1768—1770 (1958).
12. Long R., Ellis D., Magner I. Canad. Mining J., 44, 74—77 (1958).
13. Labaton V., Johnson K. J. Inogr. and Nucl. Chem., 10, 74—85 (1959).
14. Powell C. Current Manufacturing Processes used in the United States for Mass Production of UF_6 from Purified UO_3 , p. 1840, USA, Geneva, 1958.
15. Smiley S., Brater D. Continuous processes for the Direct Reduction of Uranium Hexafluoride to Uranium Tetrafluoride of High Purity and Density, p. 523, USA, Geneva 1958.
16. Collins D., Nairn I., Taylor I. The Reduction of Uranium Hexafluoride by Carbon Tetrachloride, p. 360, England, Geneva, 1958.
17. Lawroski S. et al. Production of Refined UF_6 from Ore Concentrates by Fluidization and Fractional Distillation Technique, p. 1552, USA, Geneva, 1958.
18. Vavalides S. et al. Industr. and Engng Chem., 50, 178—180 (1950).
19. Dykstra I. et al. Industr. and Engng Chem., 50, 181—186 (1950).
20. Briant R., Weinlery A. Nucl. Sci. Engng, 2, 797—800 (1957).
21. Grimes W. et al. Chemical aspects of molton fluoride reactors, p. 448, USA, Geneva, 1958.
22. «Атомная Энергия», № 11 (1958).
23. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов, М., Атомиздат, 1960.
24. Steinenberg R. et al. Recent Developments in Fluoride Volatility Processing of Reactor Fuels, p. 539, USA, Geneva, 1958.
25. Stein L., Vogel R. Industr. and Engng Chem., 48, 418—422 (1956).
26. Florin A., Tannenbaum I., Lemons I. J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 368—379 (1956).
27. Cathers G., Benett M., Iolley R. Industr. and Engng Chem., 50, 1709—1710 (1958).
28. Smiley S. et al. Industr. and Engng Chem., 51, 191—196 (1959).

第一章 鈾氟化物的物理化学性质^①

§ 1. 鈾氟化物在其卤化物系中的位置

象任何其他元素一样，鈾的物理化学性质由其原子的电子层壳结构特性所决定。研究结果表明，鈾原子的电子壳层结构为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ 。

按照光谱数据，在气态鈾原子中 $5f^3 6d^1 7s^2$ 是价电子。

气态鈾的第一个电子的电离电位约为 4 伏。由于鈾原子中有三个 $5f$ 电子，所以决定了鈾在放射性元素系中的位置，这些放射性元素从釷开始到新发现的元素（釷和鐳）^② 为止，在它们的原子中存在 $6d$ 和 $7s$ 电子时，则充填 $5f$ 副族。在 $5f$ 、 $6d$ 和 $7s$ 能级中电子的键能彼此间无本质差别，因此，电子在 $5f$ 、 $6d$ 和 $7s$ 能级间的跃迁能与化学键能相近，这种情况决定了这三种电子能同时全部参加化学键的生成。

因此，由于存在 $5f$ 、 $6d$ 和 $7s$ 电子，使鈾有大量的各种稳定价态： 3^+ ， 4^+ ， 5^+ ， 6^+ 和氟化物 U_2F_9 和 U_4F_{17} 中的分数价态。

最高价鈾化物的性质不仅与类似的錒系元素化合物相近（ $5f$ 电子组），而且与铬副族元素（ $6d$ 电子组）钼和钨的化合物相近。如：钼、钨、鈾、铈、钐的六氟化物全是易挥发的化合物，它们全能水解，而生成性质相似的氟氧化物。

四价的钐、铈以及釷、镤、钆、铈（IV）的化合物是四价鈾化物的类似物。上述元素的氟化物的结构相同，并与 ZrF_4 型的单斜晶系的晶格常数和 β 角值很相近。它们都能以水合晶体的形式从水溶液中析出。把它们与碱金属氟化物一起熔融时，则生成彼此结构相同的复盐。

按 LaF_3 型结晶的鈾、錒系元素和錒系元素的三价氟化物也有完全相同的结构和相似的性质（难溶性、在水和稀酸中的溶解度很小）。

当卤素（氟、氯、溴、碘）与鈾相互作用时，生成很多种化合物。例如：氟在室温下与鈾剧烈作用，而生成六氟化鈾；氯和其他卤素在高温时与鈾作用（氯为 $500 \sim 600^\circ C$ ，溴为 $650^\circ C$ ，碘为 $600 \sim 700^\circ C$ ）。由于氯化作用，生成了含四、五和六氯化鈾的混合物；溴化作用时，得到四溴化鈾；碘化作用时，根据实验条件不同，可得三碘化鈾和四碘化鈾。在氧存在下进行反应时，生成鈾的各种卤氧化物，各种价态的鈾的卤化物和卤氧化物列于表 2。

已经知道鈾的各种价态的氟化物和氯化物，但尚未发现 5 价和 6 价鈾的溴化物和碘化

① 卢克亚内契夫 (Ю. А. Лукьянычев) 曾参加本章编写工作。

② 目前在鐳以后已发现了釷 No 和鐳 Lw 两个新元素——译者注。

物，也就是說，随着与鈾相结合的卤素的原子序增大，鈾的最高价态的稳定性亦减小，这是由于在 F, Cl, Br, I 的系列中，卤素对电子的亲合力依次减小，同时离子半径增加和变形性增大所决定的（表 3）。

鈾的卤化物和卤氧化物

表 2

鈾的价态	化合物类型	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
I	UX ₃	UF ₃	UCl ₃	UBr ₃	UI ₃
IV	UX ₄	UF ₄	UCl ₄	UBr ₄	UI ₄
IV	UOX ₂	UOF ₂	UOCl ₂	UOBr ₂	—
V	UX ₅	UF ₅	UCl ₅	(UBr ₅)	(UI ₅)
V	UOX ₃	(UOF ₃) ^①	UOCl ₃	UOBr ₃	(UOI ₃)
VI	UX ₆	UF ₆	UCl ₆	(UBr ₆)	(UI ₆)
VI	UOX ₄	UOF ₄	(UOCl ₄)	(UOBr ₄)	(UOI ₄)
VI	UO ₂ X ₂	UO ₂ F ₂	UO ₂ Cl ₂	UO ₂ Br ₂	UO ₂ I ₂

① 括弧中是指未曾制得的化合物。

卤素离子的某些性质

表 3

性 质	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
对电子的亲合力(千卡)	92	85	77	72
离子半径(Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
极化系数 $\alpha \times 10^{24}$ (厘米 ³)	0.96	3.57	4.99	7.57

鈾的卤化物和卤氧化物的某些热力学特性列于表 4。氧化程度低的鈾的卤化物的熔点和沸点都高，并且不挥发。高价氟化物和氯化物（UF₅，UF₆及UCl₅，UCl₆）的熔点较低，挥发性大。鈾的氟化物（除六氟化鈾外）较相应的氯化物挥发性小，鈾的卤化物的挥发性随着鈾原子价增加而增大，鈾的卤化物挥发性的这些差别是由它们晶体结构上的差别所决定的。对于共价键的鈾化物来说，高挥发性是其特征，而离子键的鈾化物则不挥发。

鈾的低价氟化物与氯化物在水中的溶解度差别很大；前者不溶或难溶于水，后者易溶。与鈾的氟化物的稳定性一样，它的低溶解度是与它很大的生成热有关的。与氯化物不同，鈾的氟化物与碱金属和碱土金属的氟化物能生成稳定的复合物。

鈾的氧基化合物之间的差别很小。氟化鈾酰与氯化鈾酰的性质很相近。例如：氟化鈾酰以能溶于水的水合晶体 UO₂F₂·2H₂O 的形式从氢氟酸的溶液中结晶出来，而氯化鈾酰以 UO₂Cl₂·nH₂O 形式结晶，这里 n=0、1 和 3。氟化鈾酰、氯化鈾酰、溴化鈾酰和碘化鈾酰都有鈾酰离子的特征反应。这些化合物之间的差别在于：氟化鈾酰和鈾的氟化物一样，也能生成稳定的复合物；属于这种复合物的有 K(UO₂)F₃、K₂(UO₂)F₄、K₃(UO₂)F₅、K₄(UO₂)F₆ 等。

因此，鈾的氟化物与鈾的其他卤化物的区别是：稳定性大、挥发性小、溶解度小并且能生成复合物。

鈾的晶体卤化物和卤氧化物的热力学常数

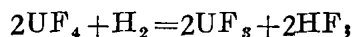
表 4

物 质	熔 点 (°C)	生 成 热 ΔH (千卡/克分子)	溶 解 热 ΔH (千卡/克分子)	ΔF° (千卡/克分子)	S (千卡/度)
UF ₃	1495	-357 [7]		-339 [7]	26 [7]
UF ₄	969	-443 [7]		-421 [7]	36.1 [7]
UF ₅		-488 [7]		-461 [7]	43 [7]
UF ₆	64	-505 [7]		-485 [7]	90.76 [7]
UO ₂ F ₂	分解	-300.0 [3]	-25.44 ^① [2] ±0.07		
UO ₂ Cl ₂		-301.9 [2]	-23.86 [1]		
UO ₂ Cl ₂ ·H ₂ O ^②		-325.7 [1]			
UO ₂ Cl ₂ ·H ₂ O		-380.8 [1]	-13.32 [1]		
UO ₂ Cl ₂ ·3H ₂ O		-520.7 [1]	-10.00 [1]		
UOCl ₃		-283.4 [2]	-28.55± ^①		
UOCl ₂		[10]	0.13 [2]		
UCl ₃	842±5	-213.0 [7]		-196.9 [7]	37.99 [7]
UCl ₄	598 [5]	-251.2 [5]	-45.5± ^① 0.10 [2]	-230.0 [7]	47.4 [7]
UCl ₅	300(计算值)	-262.1 [7]		-237.4 [7]	62 [7]
UCl ₆	177.5(计算值)	-272.4 [7]		-241.5 [7]	68.3 [7]
UBr ₃	730	-170.1		164.7 [7]	49 [7]
UBr ₄	519 [8]	214.9 [10]		-188.5 [7]	58 [7]
UOBr ₂	—	-254.2 [6]			
UOBr ₃	—	-233.8 [4]	-45.42± ^① 0.21 [4]		
UO ₂ Br ₂	分解	-281.62	-31.23± ^① 0.20 [4] -33.28 [1]		
UO ₂ Br ₂ ·H ₂ O	»	-308.2 [5] -314.9 [1]			
UO ₂ Br ₂ ·H ₂ O	»	-358.8 [1]	-24.42 [1]		
UO ₂ Br ₂ ·3H ₂ O	—	-498.3 [1]	-21.52 [1]		
UI ₃	680°	-114.7 [7]		-115.3 [7]	56 [7]
UI ₄	520° [9]	-127.0		-126.1 [7]	65 [7]
UCl ₃ I	—	-219.9 [7]		-204.4 [7]	54 [7]
UBr ₃ I	—	-177.1 [7]		—	—

① 在含0.5%FeCl₃和2%HCl溶液中测得的溶解热。② UO₂Cl₂呈水合状态时的特性。

§2. 三 氟 化 鈾

三氟化鈾可用氢还原无水四氟化鈾制得。在进行反应时，不能有痕量的水汽和氧存在，因为它们能使产物被鈾的氧化物所污染；正因为如此，用氢还原四氟化鈾的第一批试验没有获得预期的结果，当温度高于1000°C时，还原反应按下列方程式进行得很快



在900°C时，实际上不起反应。