



# 铀及其化合物 的 化学与工艺学

主 编 沈朝纯  
副主编 沈天荣

原子能出版社

YOUJIQIHUAHEWUDEHUAXUEYUJIGONGYIXUE

# 铀及其化合物的化学与工艺学

顾 问 曹本熹 杨凤亭  
主 编 沈朝纯  
副 主 编 沈天荣

36552/04



原子能出版社

## 内 容 简 介

本书主要叙述二氧化铀、三氧化铀、八氧化三铀、四氟化铀、六氟化铀、金属铀等重要铀氧化物和铀氟化物及金属铀的物理性质、化学性质、生产工艺流程和设备。对六氟化铀的转化加工、金属铀制备和氟气生产也作了较详细的介绍。本书既可作为从事核能开发与应用、核技术应用、核燃料生产与研究的工人和非核专业技术人员的自学读物和培训教材，也可作为有关中等专业学校的教材，对有关工程技术人员、研究人员和高等院校师生也有一定参考价值。

### 铀及其化合物的化学与工艺学

顾 问 曹本燕 杨凤亭

主 编 沈朝纯

副 主 编 沈天荣

责任编辑 汪忠明

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

重庆印制一厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本850×1168 1/32 · 印张13.125 · 字数 352 千字  
1991年 6 月北京第一版·1991年 6 月北京第一次印刷

印数1—1300

ISBN 7-5022-0342-7

TQ·4 定价：13.00元

## 编 者 的 话

为了适应从事核燃料生产与研究的广大工人、非核专业技术人员学习专业知识的需要，我们编写了这本《铀及其化合物的化学与工艺学》。

本书主要叙述一些重要的铀氧化物和铀氟化物的物理与化学性质、生产工艺过程和设备，对六氟化铀的转化加工、金属铀制备和氟气生产也作了较详细的介绍。本书既可作为从事核燃料生产、研究的工人与非核专业技术人员的自学读物和培训教材，也可作为有关中等专业学校的教材，对有关工程技术人员和高等院校师生也有一定参考价值。

本书是在有关单位领导的关怀和支持下集体写成的。参加本书编写工作的人员还有：宛绵崑、龚智儒、邹贻铎、赵文轩、周才星、姚德明、段德智、蔡文仕、舒保华、卓德祥、陈德、周积玉、张志华、贺勋、宋集运。

编写过程中，我们力求做到理论联系实际，深入浅出，通俗易懂，并尽力反映出生产工艺的最新水平。但由于我们学识和实践经验有限，书中难免存在缺点和错误，恳请读者批评指正。

对曾在本书编写过程中给予协助和支持的有关单位和个人，谨在此表示感谢。

编 者

1985年7月

# 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	1
第一节 铀及其化合物加工工艺在核燃料生产中的地位.....	1
第二节 铀及其化合物转化加工过程发展概况.....	4
一、脱硝还原技术的进展.....	5
二、生产四氟化铀工艺过程的改进和发展.....	3
三、六氟化铀的生产及其转化加工发展近况.....	3
参考文献.....	10
<b>第二章 铀氧化物</b> .....	11
第一节 铀氧化物的物理化学性质.....	12
一、二氧化铀.....	12
二、三氧化铀.....	14
三、八氧化三铀.....	16
第二节 三氧化铀生产.....	18
一、硝酸铀酰的热分解过程.....	18
二、工艺流程与设备.....	21
第三节 二氧化铀生产.....	28
一、三氧化铀还原.....	28
二、一步法脱硝还原.....	36
三、三碳酸铀酰铵热解还原.....	42
第四节 六氟化铀转化为二氧化铀.....	50
一、概述.....	50
二、工艺流程和设备.....	55
(一) ADU法.....	55
(二) AUC法.....	77
(三) 干法.....	92
参考文献.....	110

<b>第三章 四氟化铀生产</b> .....	112
第一节 四氟化铀的物理、化学性质.....	112
一、物理性质.....	112
二、化学性质.....	113
第二节 四氟化铀的湿法生产.....	119
一、络合物法.....	120
二、动燃法.....	150
三、西蒙法.....	159
四、六氟化铀水解法.....	167
第三节 四氟化铀的干法生产.....	176
一、反应过程的热力学与动力学分析.....	176
二、工艺流程和设备.....	182
(一) 卧式搅拌床氢氟化.....	182
(二) 移动床氢氟化.....	191
(三) 流化床氢氟化.....	199
三、尾气处理和氟化氢回收.....	223
四、二氧化铀的氢氟化活性.....	226
参考文献.....	236
<b>第四章 六氟化铀生产</b> .....	239
第一节 概述.....	239
第二节 六氟化铀及铀中间氟化物的性质.....	240
一、六氟化铀的物理性质.....	240
二、六氟化铀的化学性质.....	244
三、铀的中间氟化物性质.....	248
第三节 生产六氟化铀的过程和设备.....	251
一、氟化反应机理.....	251
二、工艺流程与设备.....	257
(一) 四氟化铀氟化法.....	257
(二) 铀浓缩物氟化法.....	272
三、六氟化铀的冷凝收集.....	275

四、六氟化铀的纯化.....	286
五、排放气体的净化处理.....	292
第四节 铀氧化物的氟化.....	301
一、直接氟化的过程及设备.....	301
二、氟化产品的收集.....	303
三、工艺尾气的净化.....	304
参考文献.....	304
<b>第五章 六氟化铀还原制备四氟化铀.....</b>	<b>306</b>
第一节 概述.....	306
第二节 氢还原法.....	308
一、基本原理.....	308
二、热壁反应器中的还原.....	309
三、冷壁反应器中的还原.....	315
第三节 四氯化碳还原法.....	320
一、基本原理.....	320
二、高压釜中的还原.....	323
三、迴转炉中的还原.....	326
第四节 其它还原法.....	330
一、氢或裂解氨添加三氟化氟法.....	330
二、单原子氢法.....	331
三、三氯乙烯法.....	332
四、氯化氢法.....	335
五、氨还原法.....	335
六、三氟化磷或三氟化磷与氟化氢的混合物法.....	336
参考文献.....	337
<b>第六章 金属铀的制备.....</b>	<b>339</b>
第一节 基本原理.....	339
一、金属钙还原四氟化铀的热力学.....	339
二、金属镁还原四氟化铀的热力学.....	341
第二节 工艺流程和设备.....	343

一、钙还原法	343
二、镁还原法	355
第三节 其他还原方法	362
一、四碘化铀的热分解	362
二、金属或非金属热还原铀氧化物	362
三、铀卤化物或铀氧化物的熔盐电解	363
<b>第七章 氟气的生产</b>	<b>366</b>
第一节 概述	366
一、氟的存在和用途	366
二、制氟方法发展简况	367
第二节 氟化氢和氟的物理、化学性质	370
一、无水氟化氢 (AHF)	370
二、氟	375
第三节 电解制氟基本原理	378
一、电化学基础知识	378
二、制氟中的电极过程	382
第四节 电解制氟工艺和设备	383
一、原材料的选用	383
二、中温法	388
三、高温法	398
四、阴、阳极气体的净化	406
五、废电解质的再生	409
参考文献	411
<b>附录 单位换算表</b>	<b>412</b>



# 第一章 绪 论

## 第一节 铀及其化合物加工工艺在核燃料生产中的地位\*

核燃料生产是发展核能工业的基础，通常情况下，核燃料始于天然铀。天然铀矿石的水冶加工和纯化，是工业上获取核纯铀化合物的一般方法，但如此制得的铀化合物的物理性质，化学形态和核性能尚不适于核裂变的要求，经化学转化加工后，它才能为生产金属铀和铀同位素分离提供合适的铀化合物。因此，在核燃料生产中，铀及其化合物转化加工占有很大的比重。为了说明铀及其化合物转化加工在整个核燃料生产中所占有的地位和作用，并进而了解核燃料循环过程的轮廓，我们给出如图1-1所示的铀-钚核燃料循环流程示意图。

由图1-1可见，铀-钚核燃料循环过程大致可分为以下几个组成部分：

**铀矿开采和水冶加工** 目前铀资源多来自天然矿藏。因而，铀矿石开采和水冶加工是核燃料循环过程的起点。

**铀化学浓缩物的精制与氧化物的制备** 水冶厂制得的铀化学浓缩物含有大量杂质，不能直接用作核燃料。为了去除铀中的有害杂质，得到适于后续转化加工过程的化合物，水冶厂的铀化学浓缩物需进行纯化，以获得核纯的硝酸铀酰、三碳酸铀酰铵或重铀酸铵等。这些化合物经煅烧热解制成核纯的三氧化铀、二氧化铀或八氧化三铀，或者，根据需要高价铀氧化物可还原成二氧化铀。

**四氟化铀和金属铀的生产** 核纯二氧化铀，除了可直接用于制造天然二氧化铀陶瓷燃料元件外，还可氢氟化成四氟化铀。四

\*本书所用单位的换算，请见附录单位换算表，不一一加注了。——编者注

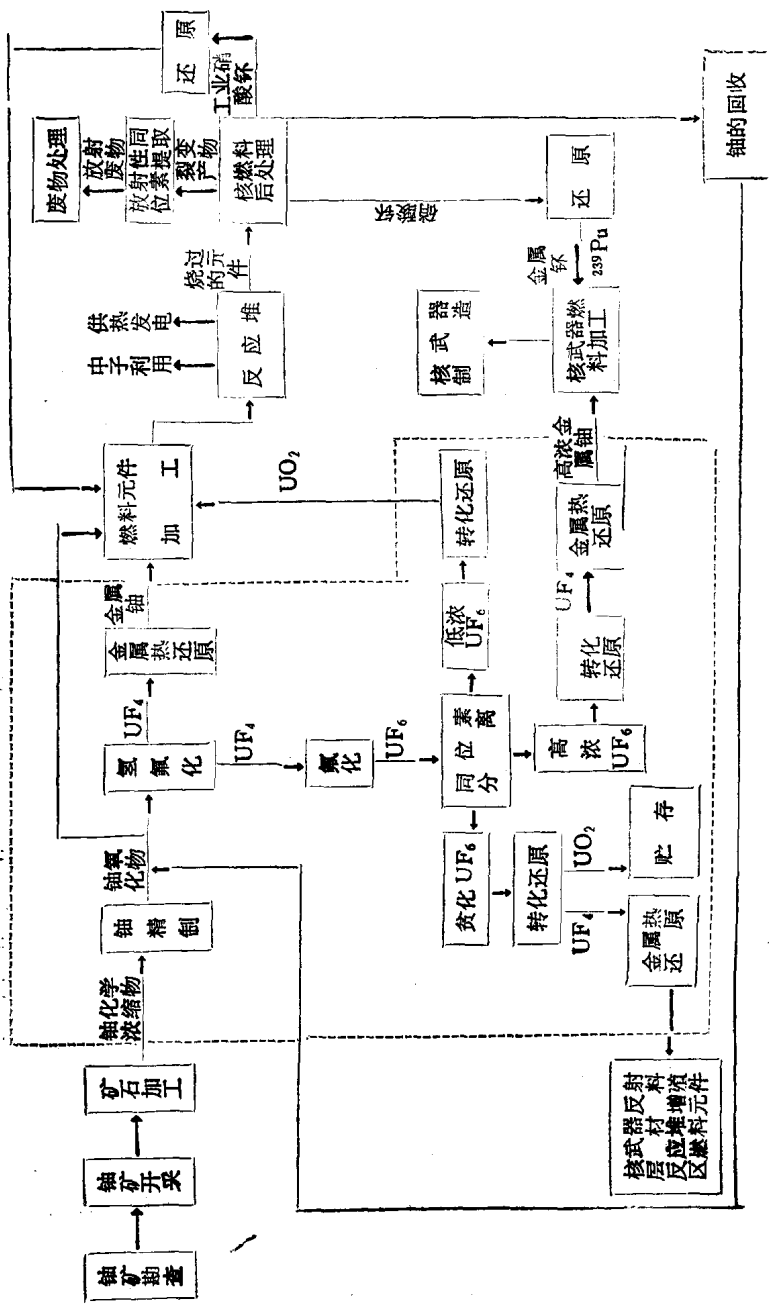


图1-1 铀-钚核燃料循环示意图

氟化铀经金属钙或镁热还原制成金属铀，进而再加工制成天然金

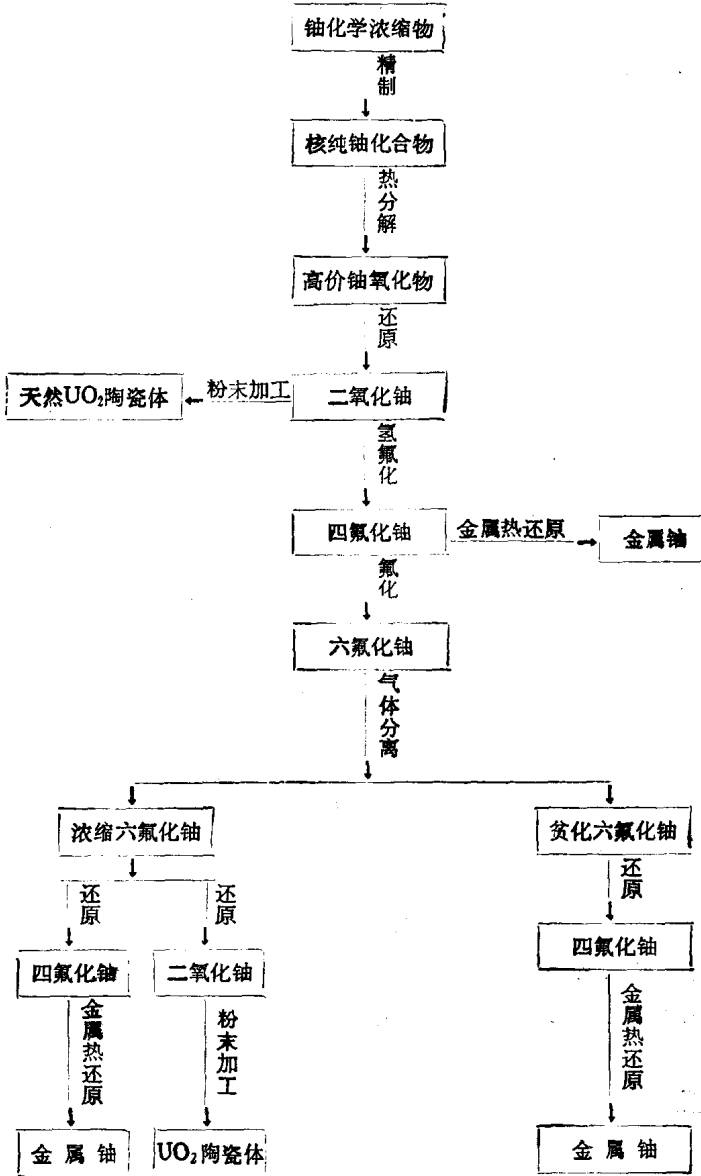


图1-2 铀及其化合物转化加工工艺过程示意图

属铀燃料元件，供反应堆使用。四氟化铀也可经氟化制成六氟化铀，供扩散厂进行同位素分离。

**六氟化铀的生产及其转化加工** 如上所述，四氟化铀经氟化可制成六氟化铀，以作气体分离厂进行铀同位素分离的原料。分离后的浓缩六氟化铀（指 $^{235}\text{U}$ 含量高于天然铀）和贫化六氟化铀（指 $^{235}\text{U}$ 含量低于天然铀），根据需要分别经还原转化加工成四氟化铀、二氧化铀或金属铀，这些产物有的可以作为制造核武器的原料，有的则作为反应堆的燃料，或贮存起来。在此转化加工过程中，氟化氢可以回收。另外，在生产六氟化铀时，所需之氟气是通过电解法制得的。

**辐照核燃料的后处理** 燃料元件经反应堆运行“燃烧”之后，产生大量的裂变产物，包括用于制造核武器的钚-239及用于工业、农业和医学等方面的许多放射性同位素，还包括能强烈吸收中子的“中子毒物”。因此，为了维持反应堆的正常运行和回收有用的物质，辐照过的核燃料（也叫乏燃料）需送到后处理厂进行分离纯化，回收的铀可投入燃料再循环。人们习惯把这部分的化工过程称为辐照核燃料的后处理，或称为核燃料的再处理。

上述五个部分中，铀化学浓缩物的精制和氧化物的制备、四氟化铀和金属铀的生产、六氟化铀的生产及其转化加工三个部分一般统称为铀及其化合物转化加工，其具体工艺过程及其相互关系如图1-2所示。

从以上的扼要叙述中可以看出，铀及其化合物转化加工是核燃料生产必不可少的中间环节，它既是原料生产的主要工艺过程，其基本工艺方法又在核燃料循环的许多环节得到应用。因此，铀及其化合物转化加工在核工业中占有相当重要的地位。

## 第二节 铀及其化合物转化加工过程发展概况

自1942年美国建造第一个铀精制转化厂以来，主要资本主义国家先后共建造了14座工业规模的铀精制转化工厂。由于技术上

和经济上的原因，先后关闭了7座。目前正在运转的只有7座，其中美国3座，英国1座，法国2座，加拿大1座。苏联可能建立了5座铀精制转化厂，但情况不详。此外，日本、印度、联邦德国等一些国家还建立了一些铀精制转化中间工厂。国外目前正在运转的主要铀精制转化工厂概况见表1-1。

目前世界各国在铀及其化合物转化加工方面的总发展趋势是：增加产量，降低成本，发展新的工艺流程，设计、采用效率高、结构简单、制造容易、操作方便的设备。在干法工艺中，人们普遍采用了流态化技术和移动床技术生产三氧化铀、二氧化铀、四氟化铀和六氟化铀。

## 一、脱硝还原技术的进展<sup>[2,3,4,6]</sup>

国外多使用水法精制过的核纯硝酸铀酰为原料，经脱硝后生产铀氧化物。脱硝操作最初是在脱硝釜或搅拌槽中间歇进行，其缺点是产品物理化学性质不稳定，易产生粉尘，有碍操作人员身体健康。

1953年，美国在麦林克劳德中间实验工厂首先采用流化床技术进行脱硝，自此以后，美国、英国、加拿大都先后设计了工业规模脱硝流化床，并用于生产。随之，三氧化铀的还原也由间歇操作的箱式反应器发展成采用流化床进行连续生产。但是，由于硝酸铀酰脱硝是一个高度吸热反应。为了供热，人们需在脱硝流化床内设置熔盐或电加热器进行加热，这使流化床结构变得复杂。此法所得的产品，反应性能差，需要在脱硝时添加硫酸盐或进行磨细、筛分处理后，才能满足后续工序的要求，为解决这些问题，上述各国曾进行了长期的实验研究。

针对国外硝酸铀酰流化床脱硝还原工艺存在流程长、供热困难等问题，我国工程技术人员创造性地研究成功了流化床“一步法”脱硝还原新工艺，它以氢或裂解氨为流化介质，在一个流化床内，脱硝还原同时进行，硫酸铀酰直接生成二氧化铀。该过程

表 1-1 国外主要铀精制化工厂概况

厂名	原料	产品	年生产能力 (吨铀)	投产年份	工 艺 过 程					备 注
					精 制	三氟化铀或 八氧化三铀	二氧化铀	四氟化铀	六氟化铀	
韦耳顿 斯普林 (美国)	铀化学浓缩物	金属铀 六氟化铀 三氧化铀 二氧化铀	20,000	1958	磷酸三 丁酯-正己 烷萃取, 系倾析器	六水合 硝酸铀酰 脱硝成三 氧化铀, 流 态化技术	用裂解 氢还原三 氧化铀, 流 态化技术	用无水氟 化氢、氢氟 化铀技术 (原用搅拌 床)	六氟化铀	金属铀 镁还原四 氟化铀
哥 尔 (美国)	铀化学浓缩物	六氟化铀	5000~ 10000	1970	同 上	同 上	同 上	用无水氟 化氢、氢氟 化二氧化铀, 搅拌流化床	氟气氟化 四氟化铀, 垂直塔式火 焰氟化炉	
麦楚波 利 斯 (美国)	铀化学浓缩物 八氧化三铀	六氟化铀	14000	1959	同 上		用裂解氢 还原铀浓缩 物或工业纯 三氧化铀, 流 态化技术	用无水氟 化氢、氢氟 化二氧化铀, 流态化技术	用氟气氟 化四氟化铀, 流态化技术, 蒸馏精制六 氟化铀	
斯普林 菲尔德 (英国)	铀化学浓缩物 三氧化铀(采 自后处理厂)	四氟化铀 六氟化铀 金属铀 陶瓷 二氧化铀	5000 2200~4500 2500 300	1958	磷酸三 丁酯-煤油 萃取, 混 合澄清器	六水合 硝酸铀酰 脱硝成三 氧化铀流 态化技术	用氢还 原三氧化 铀, 流态 化技术	用无水氟 化氢、氢氟 化二氧化铀, 流态化技术	用氟气氟 化四氟化铀, 流态化技术	金属铀 镁还原四 氟化铀 化铀

马尔蒙齐 (法国)	铈化学浓缩物, 后处理厂的1% $^{235}\text{U}$ 的硝酸铈酰, 扩散厂的贫化四氟化铈	四氟化铈 金属铈 陶瓷 二氧化铈	2500~6000 1800 360	1959	磷酸三丁酯-煤油萃取, 脉冲式填料塔或筛板塔	重烧铈成铈酸铈成三氧化铈, 连续带式炉	用氮还原三氧化铈, LC型立式炉(氮从上部通入)	用无水氟化氢, 氢氟化二氧化铈, LC型立式炉(氟化氢从下部通入)	镁还原四氟化铈	
皮埃尔 特拉 (法国)	四氟化铈 硝酸铈酰 浓缩的四氟化铈 贫化的六氟化铈 浓缩的六氟化铈	六氟化铈 四氟化铈 陶瓷 二氧化铈	3000~6000 700 90	1961 ~ 1962				用氟气氟化四氟化铈, 火焰反应器		
霍普港 (加拿大)	铈化学浓缩物, 1~3% $^{235}\text{U}$ 的六氟化铈, 贫化的六氟化铈	三氧化铈 金属铈 六氟化铈 陶瓷 二氧化铈	4160~5000 300 2500~5000 176	1943	磷酸三丁酯-煤油萃取, 脉冲式筛板塔	六水合磷酸三铈 硝酸铈 氧化铈 搅拌槽脱硝	用裂解氮还原三氧化铈, 立式移动床反应器	用无水氟化氢氢氟化二氧化铈, 立式移动床反应器	镁还原四氟化铈 1933~1943年主要生产	
东海村 (日本)	铈化学浓缩物, 浓缩的六氟化铈	四氟化铈 陶瓷 二氧化铈	100 210	1959 1972	用硫酸浸取铈, 硫酸液, 萃取, 然后反	用硫酸浸取铈, 硫酸液, 萃取, 然后反	电解还原氧化铈酰为四氟化铈, 再加氢氟酸生成 $\text{UF}_6 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ , 经干燥煅烧			

充分利用了还原和燃烧等产生的热量，实现了流化床本身自热平衡，从而使床型结构简单，运行稳定；缩短了工艺流程。其缺点是，耗氢量较大。

## 二、生产四氟化铀工艺流程的改进和发展<sup>[6,7,8]</sup>

生产四氟化铀的方法有两种：湿法和干法。40年代，湿法曾一度占主导地位，但它存在工艺流程长、试剂耗量多、产品成本高、产生废液多等缺点，因而后来，干法逐渐取代了湿法，特别是随着流态化技术的应用与发展，干法得到了更广泛的应用。然而，由于湿法具有纯化能力高的优点，因而目前它仍然是生产四氟化铀的重要方法之一。另外，湿法流程也在不断改进和发展，法国研究成功了从硝酸铀酰直接生产四氟化铀的西蒙法(SIMO)。该法的主要过程是，硝酸铀酰料液先转化为硫酸铀酰，再经电解还原为硫酸铀，然后用氢氟酸沉淀为四氟化铀。该法省去了生产三氧化铀和二氧化铀的工序。70年代，日本成功地研究了从铀矿石直接制取核纯四氟化铀的新流程——“动燃法”，该法得到了世界各国的重视，大大简化了湿法生产四氟化铀的工艺流程，降低了生产成本。

干法生产四氟化铀，目前除了在工业上广泛使用卧式搅拌床、流化床和移动床外，法国还研究并采用了“LC”炉，该装置能还原三氧化铀并能连续地氢氟化生产四氟化铀，从而简化了设备，实现了氟化氢自身循环利用，较好地解决了过量氟化氢的回收问题。

## 三、六氟化铀的生产及其转化加工发展近况<sup>[9,10,11,12]</sup>

精制氟化法和干法氟化物挥发法是生产六氟化铀的两种方法。精制氟化法应用较广泛，美国的哥尔厂、英国的斯普林菲尔德



厂、加拿大的霍普港等都采用这种方法。干法氟化物挥发法是一种由铀浓缩物生产六氟化铀的新方法,其工艺过程(还原、氢氟化和氟化)是在流化床内进行的,六氟化铀经蒸馏纯化后可得核纯六氟化铀。精制氟化法的设备主要是采用卧式搅拌炉、火焰炉或流化床。本世纪70年代,我国又研制成功一种新型氟化反应器——立式氟化炉,它有工作温度低、成渣率低、操作方便、生产强度大等优点。

浓缩过的六氟化铀用于生产陶瓷二氧化铀的方法有湿法和干法两种。目前应用较多的是湿法。根据六氟化铀转化加工技术路线的不同,湿法分为AUC(三碳酸铀酰铵)法和ADU(重铀酸铵)法。干法是美国阿贡国立研究所和英国斯普林菲尔德工厂研究成功的一种新工艺流程,六氟化铀在转化装置中连续与水蒸气反应生成氟化铀酰,然后用氢把氟化铀酰还原成二氧化铀,此方法的优点是流程短,经济性好。现在,英国斯普林菲尔德工厂已进行工业规模生产。

六氟化铀转化加工成四氟化铀的主要目的是把经扩散或离心分离后的六氟化铀转化成金属铀。早期,在六氟化铀转化为四氟化铀的生产中,美、英等国均采用六氟化铀液相水解并经多次转化过程的湿法。后来,随着核动力的发展,用于动力堆的低浓铀的需要量有了很大增长,因而浓缩六氟化铀的转化加工方法也相应得到发展。与此同时,世界各国又普遍进行了六氟化铀的干法转化加工过程的研究,并取得了相当的进展。

干法还原六氟化铀为四氟化铀的方法有四氯化碳还原、氢还原、氨还原以及催化还原等方法,其中氢还原法和四氯化碳还原法,国外已用于工业生产,而其它方法也正在转向工业生产。

总之,铀及其化合物转化加工过程正在不断发展中。我国核能工业是在50年代后期发展起来的,在短短的二十几年中,我国的铀及其化合物转化加工工艺在某些领域内已达到了世界先进水平。我们相信,在党的“独立自主、自力更生”、“走自己工业发展道路”的方针指引下,经过我国广大工人、干部和工程技术