

鈾精矿处理

工艺学

Н.П.卡尔金 А.А.馬伊奧罗夫 У.Д.維里亚京 ●●●●

科学出版社

铀精矿处理工艺学

Н. П. 卡尔金

А. А. 马伊奥罗夫 著

У. Д. 维里亚京

赵捷等译 木卯校

科学出版社

1963

Н. П. ГАЛКИН, А. А. МАЙОРОВ, У. Д. ВЕРЯТИН

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
КОНЦЕНТРАТОВ УРАНА

АТОМИЗДАТ · 1960

內 容 簡 介

本书系统地阐述了制取金属铀的工艺学，其中包括选矿、水冶和精制以及金属铀的制取等过程，并且叙述了过程的理论基础。

本书可供原子能专业的工程技术人员、科学研究人员以及高等院校师生阅读。

参加本书翻译工作的尚有：常小平、张正南、士 满、金凤浩和新育等同志。

铀精矿处理工艺学

Н. П. 卡尔金, А. А. 馬伊奥罗夫, У. Д. 維里亚京 著

赵 捷 等译

木 卯 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 号

北京市印刷一厂印刷 新华书店总經售

*

1963 年 8 月 第 一 版

书号: 2795 字数: 126,000

1963 年 8 月 第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 0001—1,900

印张: 5

定价: 0.85 元

前 言

放射性元素,其中包括鈾,在現代科学技术中的作用正在不断地增加。最近十年来,鈾及其裂变产品在工业上获得了广泛的应用,因此它們的生产規模扩大了,而且产品的品种也增加了。

苏联共产党第二十一次代表大会拟訂了和平利用原子能的宏伟計劃。七年内,将有一系列应用各种类型反应堆的原子能发电站先后发电,并将建成原子破冰船。所有这一切都需要进一步发展鈾工业和培訓各种有关专业的工程技术人员及科学研究工作者。

然而,有关鈾工艺問題的全部資料均分散在为数众多的期刊,快报,以及为工业与科学研究机关的广大工作人员有时难以购获的专利文献內。迄今为止,还没有必要的教科书,因此在学校培养专业人員的工作中也产生了很大困难。

1954年出版的卡茨和拉宾諾維奇所著的“鈾化学”一书是有关鈾化学的第一本文集,但对全部工艺問題闡述得显然是不够的。

甚至在1955年由西博格和卡茨主編出版的“鈾系元素”一书,以及不同时期出版的勃列斯列尔所著的“放射性金属”,松吉娜所著的“稀有金属”和基斯利亚科夫所著的“稀有金属”等书中亦未能弥补这一空白点。因此,急需編写一本关于鈾矿石和鈾精矿处理工艺的参考书。

本书着重于鈾精矿制成純鈾盐和金属鈾的处理过程的叙述和理論上的論証。在編著过程中参考了1958年9月以前国内外文献上所发表过的資料。

在內容叙述方面,作者尽力考虑到現代科学技术的成就。作者将以感激的心情接受对本书內容所提出的一切意見和希望。

作 者

引 言

原子能的利用为技术和经济开辟了崭新的道路^[1-9]。地壳内铀和钍所蕴藏的能量要超过全部石油和煤层所含能量的许多倍。因此,地质人员和采矿人员的作用正在不断增加,他们面临着寻找和开采含铀和含钍矿石的任务。摆在化学和冶金学家面前极其重要的问题是:从各种矿石中提取并生产所需纯度的天然放射性元素。在分离出纯的铀盐以前,必须通过各种铀矿石的处理过程,以便从铀矿石中制取化学浓缩物。

铀的制造工艺包括以下几个阶段:

1. 以矿物的比重、颜色或放化特性不同为基础的机械选矿。借机械选矿或放射分选法使铀矿物与一部分脉石分开。
2. 使用酸或碱从矿石中提取铀;用树脂吸附法或有机溶剂萃取法将铀浓缩;利用特种试剂制成铀的化学浓缩物。
3. 在综合应用各种分离铀与杂质的方法和化学反应的基础上,制取纯的铀化合物;这个阶段通常称为化学纯化过程。
4. 制取金属铀,在大多数情况下是采用金属钙或金属镁还原四氟化铀的方法。

纯铀化合物的制取,在铀工艺中是决定成品质量的重要阶段之一。

实验室研究是制订工艺过程的第一个(起始)阶段。通过实验室研究可以研究原料的物质组成,查明杂质在纯化过程中的行踪,初步拟订工艺流程和计算出其技术经济指标,选择设备材料以及提出关于工艺过程自动化和机械化的意见。

半工业性试验和工业性试验是验证实验室研究结果的准则,因为它们能肯定或否定实验室研究的数据,并对初步选定的流程进行修正。

因此,工艺过程的拟订和应用是由三个阶段组成的;实验室的

实验研究,半工业性扩大试验,工厂条件下的生产试验和应用。鑑定工艺过程的基本指标是:

- 1) 单位成品所消耗的化学浓缩物(原料)、化学药剂和动力;
- 2) 从铀中除去杂质的纯化效率及产品出产率;
- 3) 所用设备的生产能力;
- 4) 产品成本。

通过比较不同工艺流程的上述指标的方法,来选择出最有效,而又经济的工艺过程。

統一書號：

定 價：

本社書號： 2795 • 15

目 录

前言	v
引言	vii
第一章 鈾工业发展史	1
第二章 鈾的应用范围	5
第三章 鈾及溶液中鈾离子性质的简述	7
第四章 鈾矿石及精矿	14
第五章 鈾化学浓缩物的制取	25
第六章 鈾的精制方法概述	38
第七章 鈾化学浓缩物的精制方法	42
第八章 氧化鈾的制取	87
第九章 四氟化鈾的制取方法	92
第十章 制取四氟化鈾的气体法	101
第十一章 金属鈾的制取	112
第十二章 鈾浓缩物精制的综合流程	124
第十三章 鈾化学浓缩物精制过程中的安全技术	135
参考文献	140

第一章 鈾工业发展史

鈾工业发展史同在矿石中一貫与鈾伴生的鐳的生产史有着密切联系。

鐳是最初从鈾鐳矿石中提出的主要工业元素，所以在制訂和改进工艺过程时，全部注意力曾集中在提高鐳的回收率上。

捷克斯洛伐克的約阿希姆斯塔利鈾矿矿床是鈾的最早资源之一。早在十六—十七世紀在薩克逊尼矿山发现了为矿工們极端敵視的一种莫明奇妙的矿物，因为随着这种矿物的出現，含銀矿就逐漸消失了，但它却深受病人們欢迎，因为它可用作止痛剂。对这种被称为瀝青鈾矿(Pitchblende)的矿物組成当时是不了解的。

1789年克拉普洛特确认，这种矿物是一种新元素的基体，他为了紀念天文学家盖尔舍勒于1781年发现的天王星，把这种新元素定名为鈾^[10,11]。克拉普洛特用硝酸将矿石分解，然后以碳酸鉀将过量的硝酸中和。将所制得的鈾酸鉀还原以后，获得了具有金属光泽的粉末状物质，并认定是所发现的新金属。

此后(1841年)法国科学家波利果証明，用这种还原法所得到的并非金属鈾，而是鈾的氧化物^[12]。

鈾及鈾盐长时期沒有得到工业上的应用。1853年，瀝青鈾矿在制造极为美观的黃綠色玻璃的技术方面得到了应用，这是应用鈾盐的开端^[13]。在这以前不久就确认了鈾盐是玻璃、陶磁和搪瓷的良好顏料。在奥地利建立的一个工厂即是將瀝青鈾矿加工成“鈾黃”，直至二十世紀初(1906年前)处理瀝青鈾矿以及其他鈾矿石的最主要目的是为陶瓷工业生产顏料。然而，这方面的需要并没有促进采鈾工业的发展。

1896年貝克列尔发现放射性現象后，人們对天然鈾化合物的兴趣大大地增加了。在1898年居里夫妇发现鐳以后，鈾开始作为副产品被提取，并于1908年，在約阿希姆斯塔利建成了一个精炼

工厂，每年生产鐳約2克左右，同时順便也生产鈾化合物^[14]。在1854—1914年間在約阿希姆斯塔利总共开采了約500吨鈾矿石。

由于奥地利政府将鐳的价格抬得很高，因而促使一些国家也去勘探自己的鈾矿矿床。美国、英国和法国主要在葡萄牙和美国当时知名的矿床开始組織鈾矿石的开采。甚至在1908年葡萄牙就已向法国輸出自己的矿石了^[15]。

1914年以前，葡萄牙的矿石以及在美国开采的鉀鈾鈾矿石(鈾矿石)都运往法国的工厂，在那里提取鐳、鈾和鈾。生产貴重的鐳以及鈾价格的上涨，使得当时开采美国科罗拉多和犹他州的砂质鉀鈾鈾矿是十分有利可图的。

第一次世界大战促使了具有战略意义的一些元素生产量的增加及其价格的上涨。由于这个緣故，鈾和鐳的价格急剧地跌落了；在鈾工业中出現了暂时性的停滯現象。同时，鈾矿石开采量的縮减也是由于地质勘探和矿山掘进工作成本昂貴所造成的。鑑于鐳价格的跌落，矿山开采企业不得不只开采富矿，而忽略了貧鈾矿床的开采工作。

1921年开始开采刚果上卡坦加矿床的矿石。这些矿石比較富，且易于处理，因此处理这些矿石可得到成本很低的鐳。

鐳跌价后，开采当时已知的一些矿床就无利可图了，于是美国的鐳业公司迫不得已与比利时公司簽訂了一項協議，因为当时非洲的矿石为比利时政府所壟断。根据这项協議，美国取得了使用比利时在奥列尼工厂利用刚果的矿石所生产的鈾化合物的可能。这个工厂的生产一直进行到1929年，仅在1929到1932年間資本主义世界經濟危机开始后，由于断絕銷路，这个工厂才暂时停止了鈾盐和鐳盐的生产。

1930年在加拿大的西北部，大熊湖东岸，发现了一个极富的鈾鐳銀矿床，被称为“埃尔多拉多”。在1934年之前在該矿床就已有—一个选矿厂进行生产，不久以后在霍甫港又建成—一个冶金厂。七年内埃尔多拉多矿山生产了大量的銀、鐳、鈾、銅和鈷。該矿山所开采的鐳大大地动摇了比利时对鐳的壟断地位。这个矿山的生

产曾停顿过一个时期,但从1942年开始,受第二次世界大战中核能应用潜力的刺激,这个矿山又作为铀矿资源恢复了生产。稍后,在埃尔多拉多矿区及加拿大的其他地区又发现了一些新的铀矿床。这些矿床之中大部分是铀矿床,而有些含有大量的钍^[16]。最近在加拿大有900多个矿山正在进行开采。

此后不久,美国开始特别重视开采含钒的钾钒铀矿。当时,美国需要大量的钒,因为它是一种具有战略意义的金属。在分离出钒以后所有铀钍原料均送往科罗拉多州的一个专门工厂进行加工处理。

1939年解决了铀原子核分裂问题后,铀钍工业获得了最大的发展。

在发现铀原子核分裂现象后,对铀的大量需要迫使各国重新考虑开采许多矿石贫的和储量小的矿床的赢利性问题,并开始紧张地普查新矿床,在大部分岩石中、地下水、燃料矿物等内寻找铀的资源。

美国也开始对国内许多地区的贫铀沉积岩的研究予以注意。其中最有意义的是田纳西和肯塔基州的恰塔努加的渥青页岩和佛罗里达州及其他各州境内最著名的磷酸盐矿床^[17]。

1941年间,美国、英国、法国和比利时掌握了世界储量三分之二的钍和世界储量四分之三的铀。而且,有95%当时全部已知的铀矿储藏地也都在这些国家里。

第二次世界大战期间,美国取得了输入刚果所开采的全部铀矿石的协议。在1949—1950年间美国输入了12,000—14,000吨矿石,在1940年实际上只输入1000吨略多一些^[18]。

最近时期,世界上许多国家都在加紧进行铀矿普查工作。美国、加拿大、捷克斯洛伐克、苏联、英国、法国、比利时、瑞典、葡萄牙、德国、澳大利亚、非洲、马达加斯加、保加利亚、罗马尼亚、中国及许多其他国家都在开采铀矿,其数量不等。

目前,为了生产铀每昼夜要开采和处理数万吨铀矿石。处理铀矿石的生产规模已经显著地扩大了。许多企业都是在综合利用

鈾矿組成中各个元素的基础上建立起来的。例如，已知美国有一些工厂通过处理含有少量鈾的纖維磷灰石以生产肥料，同时制取鈾化合物作为副产品。南非及其他一些国家也正在綜合处理某些瀝青矿、鉄矿、钒矿、銀矿以及含金矿石。

鈾的生产量目前难以确定，但毫无疑问，金属鈾的年产量已达数万吨^[8]。

如果說，1956年美国、加拿大、南非生产的八氧化三鈾为15,000吨多一些，那末最近几年在資本主义国家每年生产八氧化三鈾的总产量估計为40,000吨^[19]。

至1957年，加拿大鈾濃縮物的生产量达到了3,300吨，但国内仅留下几百吨，其余的都运到了美国。預計，1958年上半年末加拿大生产的鈾濃縮物可达14,000—15,000吨^[20]。

在1956—1957年間，澳大利亚生产了247吨八氧化三鈾。当另一个工厂投入生产后，八氧化三鈾的年产量應該达到1000吨^[21]。

1948年美国开采了70,000吨鈾矿石。1956年美国鈾矿石开采量将近300万吨。預計美国的鈾矿石开采量将增加到5—6百万吨^[22]。

在1957年上半年美国八氧化三鈾的总产量已增加到4200吨^[23]。当时美国国内有12个鈾工厂已經投入生产。目前，还有10个鈾工厂正处在施工阶段。建成后22个工厂每昼夜的总生产能力将达到18,300吨矿石。

第二章 鈾的应用范围

与許多其他有色金屬和稀有金屬不同，鈾的应用范围是由它的特性——放射性衰变和在中子作用下能分裂并释出大量能——所决定了的。

鈾最初应用于玻璃和陶瓷工业中。玻璃內加入少量鈾($\sim 0.006\%$)，即能使玻璃显出黃色。随着玻璃中鈾含量的增加，玻璃的顏色最后会变成深綠色和黑色。为此目的应用鈾酸鈉、三氧化鈾和八氧化三鈾^[10,11]。

随着鈾产量的增加，曾尝试过往鋼內添加鈾，因而研究过一些制备鈾鉄合金的方法。鈾鉄合金是采用电炉熔炼法或鋁热还原法制造的^[24]。在后一情况下发现合金中有鋁、氧化鋁和氧化鈾存在。

用电弧炉熔炼，在整个过程中温度保持在 1700°C 时，会导致生成鈾的碳化物和硅化物。

在鎂砂炉底的电炉內，用焦炭还原二氧化鈾(UO_2)时，获得了較好的結果；这时用螢石(CaF_2)作熔剂。在这种情况下所制成的合金含鈾 40—70%，碳 2% 以下和硅 0.75%。

在鋼中加入少量鈾($\sim 1\%$)对鋼的性质可产生良好的影响，并能降低加入快速切削鋼內的鎢量。鈾对鎳鋼具有特別好的作用^[10]。含鈾 3% 以上的鋼性脆，鍛造时产生裂縫^[24]。

鈾亦应用在以有色金屬为基体的合金中。文献中有关于制备鈾鎳合金(25% U)的介紹。鈾鎳合金的特点是耐酸性很强；在一般条件下甚至在王水中它也不溶解。

还已知有一种銅基减摩合金，其含鉛量近 35% 和鈾鈷系金屬近 10%^[11]。

三氧化鈾在有机化学中对氧化还原反应起催化作用。鈾盐在分析化学(微量分析，砷酸盐、磷酸盐以及其他盐类的容量法测

定), 照相术(如厚影像淡薄之底片, 增大反差)和医学中获得了应用。綠色氧化鈾(八氧化三鈾)在无綫电技术中应用于制造漏电流在 5×10^{-10} 安培以下的空气电容器。往生橡胶内加入硼酸鈾可以显著地提高其机械性能以及对氧化的稳定性。

在取得和利用原子能的問題上, 鈾具有极其重大的意义。科学家們已經确証, 1 公斤 U^{235} 的原子核分裂时所释出的能量相当于 2 万吨梯恩梯炸药(трилли тротолуол)的爆炸能, 这一事实促使在制造新式武器(原子弹)和利用鈾作为工业能源的科学工程方面掀起了大規模的研究工作。

实际上利用鈾取得原子能是借助 U^{235} 或 Pu^{239} 实现的。后者

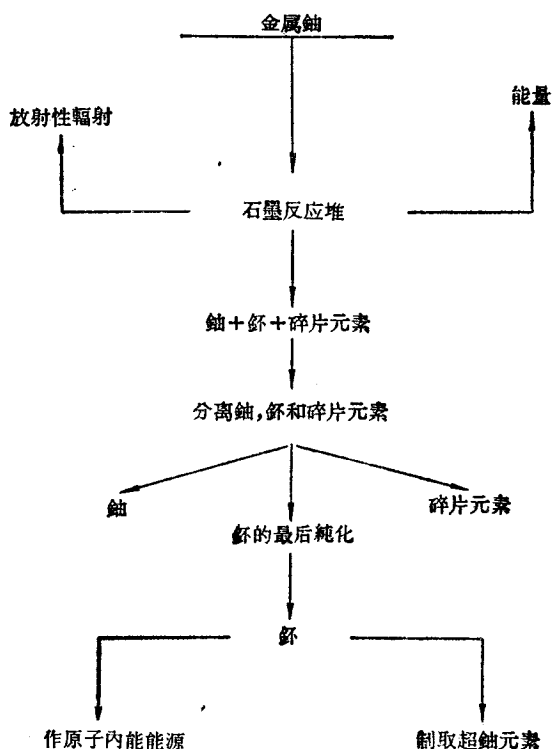


图 1 鈾反应堆的工作示意图

是在鈾反应堆中制取，而前者則是用六氟化鈾热扩散的方法制取的。在鈾反应堆中所进行的基本过程示于图 1 [25]。

由图可知，在鈾分裂时，除产生放射性輻射外，还生成钚及碎片，这些碎片是周期表中部元素的放射性同位素。由于被称为示踪原子法的新研究方法的出現，这些元素的同位素已在化学、生物学、医学和技术中得到应用。

U^{235} 和钚的裂变能力正应用在原子弹的制造方面。

鈾及其同位素被用于制造毁灭性的核武器方面，同时也用作原子能发电站、海輪发动机、航空发动机等方面的燃料。

除苏联、美国和英国外，法国、西班牙、比利时及其他一些国家也已着手建設原子能发电站 [26]。此外，瑞典、加拿大和印度正計劃建設原子能发电站 [26, 27]。

美国已建成了装有蒸汽透平发动机的核潛艇，并正在研究制造这种带气体透平发动机的核潛艇。

除苏联外，美国和英国已开始建造原子輪船。推測日本也正在建造原子油船 [26, 28]。

第三章 鈾及溶液中鈾离子性质的簡述

1. 鈾在門捷列夫周期表中的位置

鈾属于門捷列夫周期表第七周期，原子序数为 92。过去人們把鈾列入周期表第六族，认为它是鉻、錳和鉬的同族元素。但在目前，当发现了超鈾元素并研究了它們的性质后，关于鈾的第六族的属性問題还有所爭論。对鈾的某些物理化学性质进行研究及与其他元素的性质进行比较后，人們得出結論：鈾与第三族元素，特别是与錒系元素有許多共同点 [29]。

鈾常与稀土元素一起共生于矿石中，与其生成同形晶体。鉻、錳和錳的碳化物很稳定。鈾和稀土元素的碳化物則不稳定，易于

水解而生成碳氢化合物。

鉍和鎢不生成氢化物；而鈾則与鐳一样，可生成类似的氢化物。

二氧化鈾，象某些鐳系元素一样，具有螢石型晶格；鉍和鎢的氧化物則形成与金紅石相似的晶格。与鉍和鎢相反，鈾不能生成羰基化合物。一般來說，三价和四价鈾的化学性质在很多方面都与第三族元素的化学性质相似。

目前，把鈾列入第三族，位于錒系元素中，其一边是錒、釷和鏷，而另一边是超鈾元素。

2. 鈾的电子构型，原子和离子半径

根据原子序数，鈾原子具有 92 个电子。它們是按下列方式排列的： K 层——2 个电子， L ——8， M ——18， N ——32， O ——21， P ——9 和 Q 层——2 个电子。鈾原子 92 个电子中有六个为价电子；如果将价电子激发，即可获得光学光谱。迄今为止，已知有 2 万条左右鈾的谱綫。其余 86 个电子为内电子，内电子激发即产生伦琴光谱，它們應該是由 K ， L ， M ， N ， O 和 P 系谱綫所組成；但最后两个超显微綫系的谱綫至今尚未发现^[10]。气态鈾原子光谱分析表明，在鈾原子中存在有 f 电子。

根据西博格^[10]的数据，鈾具有 $5f^3 6d 7s^2$ 电子层。金属状态鈾的原子半径等于 $1.421\text{\AA}$ ，离子半径 U^{3+} —— $1.04\text{\AA}$ ， U^{4+} —— $0.8\text{\AA}$ ^[30]。

3. 同位素組成

天然鈾由 U^{238} ， U^{235} 和 U^{234} 三种同位素混合組成。同位素 U^{238} 和 U^{234} 是同一放射系($4n+2$)的成員，而同位素 U^{235} 則是($4n+3$)系的代表， U^{235} 存在于天然鈾中的原因尚未确切查明。用人工法还获得了 11 种鈾的同位素。

所有鈾的同位素皆具有放射性，通过 α 或 β 衰变或者电子俘获，可轉变为其他元素的同位素(表 1)^[81]。

表 1 鈾 的 同 位 素

同 位 素	变 化 类 型	半 衰 期
U ²²⁷	α	1.3 分钟
U ²²⁸	电子俘获, α	9.3 分钟
U ²²⁹	电子俘获, α	58 分钟
U ²³⁰	α	20.8 天
U ²³¹	电子俘获, α	4.2 天
U ²³²	α	73.6 年
U ²³³	α	1.63×10^5 年
U ²³⁴	α	2.522×10^5 年
U ²³⁵	α	7.108×10^8 年
U ²³⁶	α	2.39×10^7 年
U ²³⁷	β_-	6.75 天
U ²³⁸	α	4.498×10^9 年
U ²³⁹	β^-, α	23.5 分钟
U ²⁴⁰	β_-	14.1 小时

天然鈾同位素衰变的最終产物为 鉛的 稳 定 同 位 素 Pb^{206} 和 Pb^{207} 和氦。根据天然矿物中衰变产物的含量, 可以确定被研究矿样的地质年代。为此必需知道氦和鉛对鈾之 比 值 以 及 Pb^{206} 对 Pb^{207} 之比值。

4. 天然鈾的原子量

根据波里果^[32], 艾别利曼^[33] 和維尔特海姆^[34]的著作, 鈾的高价氧化物的分子式为 U_2O_8 , 鈾的原子量为 120. 門捷列夫^[35, 36]于 1860—1871 年发现元素周期律后, 得出結論, 认为高价鈾的氧化物分子式为 UO_8 , 而原子量則等于 240. 以此为据, 門捷列夫^[35]引导出了一些鈾化物的新分子式:

原子量为 120	原子量为 240
低价化合物..... UCl_2 , UO	UCl_4 , UO_2
綠色氧化物..... U_3O_4	U_8O_8
高价化合物..... U_2O_8 , UOCl	UO_8 , UO_2Cl_2