



Wet
Process

Scrubbing

Final
dryer

Hot
Fluoric
Acid

Calc
Cooling
Covers

黄 饼 和铀氟化物 的生产

PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES

铀矿选冶科技情报网
北京铀矿选冶研究所

湿法冶金编辑部

81.243
677

黄饼和铀氟化物的 生产

铀矿选冶科技情报网
北京铀矿选冶研究所

《湿法冶金》编辑部

一九八四年 北京

37790

内 容 简 介

本书是国际原子能机构(IAEA)于1980年出版的“PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES”一书的译文集,它系统地阐述了由黄饼(铀浓缩物)生产核纯六氟化铀的工艺流程、生产技术和实践经验,基本上反映了世界各主要核生产国家的工艺水平。本书可供从事原子能事业,有色金属湿法冶金等科研、设计、生产人员以及大专院校有关专业师生参阅。

黄饼和铀氟化物的生产

〈湿法冶金〉编辑部出版

(北京 234 信箱)

北京通县印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张11³/₈ 字数300千字

1984年5月北京第一次印刷 印数 1—2000册

定价 2.00元

编 者 的 话

国际原子能机构于1979年6月5日—6月8日在巴黎召开了一次专家组会议。来自18个国家的46位代表和一个国际组织的代表出席了这次会议。会上宣读了20篇论文和一些补充文章，经国际原子能机构收集整理，于1980年出版了《黄饼和铀氟化物的生产》一书。该书共355页，其中包括印度、土耳其、智利、美国、法国、南非、澳大利亚、捷克斯洛伐克、西班牙、加拿大、英国、日本、巴基斯坦和瑞典等国家和地区的22篇文章（其中英文15篇、西班牙文4篇、法文2篇、俄文1篇）。

《黄饼和铀氟化物的生产》一书系统地阐述了由黄饼（铀浓缩物）生产核纯六氟化铀的工艺流程、生产技术和实践经验，详细地介绍了溶解、萃取纯化、脱硝、还原、氢氟化、氟化等主要工艺过程及有关设备。此外，书中还叙述了解析制取氟以及废物处理方法和环境保护措施等问题。本书内容丰富，基本上反映了世界各主要核生产国家在这方面的工艺水平，读者可从中窥视其发展动向。

为了及时交流情报信息，《湿法冶金》编辑部组织有关专业科技人员翻译了《黄饼和铀氟化物的生产》一书，并在书后附录中列出了有关的专业英汉对照词汇，供读者参阅。

《黄饼和铀氟化物的生产》一书可供从事原子能事业，有色金属湿法冶金等科研、设计、生产人员以及大专院校有关专业师生阅读。

聂国林同志翻译了“序言”和“会议总结”部分并审阅了全部英文译稿。

参加本书编辑工作的有：赵捷、李春成、綦文正、曹淑清、

II

乔繁盛、郭亚新同志,由于水平有限,加之时间仓促,书中欠妥和错误之处在所难免,望广大读者批评指正

《湿法冶金》编辑部

1983年5月

序 言

目前，50多家铀水冶厂每年所生产的黄饼按铀计可达数万吨。有许多原来生产铀的工厂，由于种种原因在过去20年中已经停产，还有一些工厂打算在不久的将来投入生产。从事这一工业及有关研究工作的科学家和工程师们编写了许多著作，详细地阐述了与整个湿法冶金有关的工艺技术以及许多铀水冶厂的工艺流程。遗憾的是，在上述文献中，没有专门详细讨论与最终产品——“黄饼”有关的各种流程的具体情况。

因此，原子能委员会认为有必要召开一次会议，旨在交流有关黄饼以及铀氟化物生产的情况和经验，并对某些问题进行讨论。

各种生产黄饼工艺流程的基本目的均在于生产铀浓缩物。但是，铀浓缩物的特性(它对决定流程的工艺条件起重要作用)主要取决于纯化厂和转化厂。因此，显然不宜单独详细报道黄饼生产这一专题。此外，尽管在一些文献中对纯化和转化过程已有所介绍，然而，原子能委员会从未召开过专家会议来研究这些问题。

鉴于上述情况，原子能委员会认为有必要召开一次咨询会议，旨在研究与黄饼生产、纯化并转化为铀氟化物等过程有关的燃料循环方面的全部工艺技术问题。承蒙法国原子能委员会邀请，于1979年6月5日—6月8日在巴黎召开了这次会议。

来自18个国家的46位成员和一个国际组织的代表出席了这次会议并宣读了20篇论文和几篇补充文章。尽管许多论文所涉及的专题范围很广，但会议还是竭力将这些论文按操作流程(从矿石提铀到浓缩、纯化、精制直到最后转化为铀氟化物)汇集成册。这次工艺技术会议经分组讨论和总结后结束，讨论中的

有关内容也列入文集。

委员会对参加会议的所有科学家和工程师表示谢意；特别要感谢会议主席佩奇 (H. Page) 博士和各小组讨论会主席：阿什沃思 (A. W. Ashworth) 博士、克雷格 (J. Craig) 先生，莱奥德特 (G. Lyaudet) 先生和扬 (S. A. Young) 博士。这次会议取得成功应归功于莱奥德特先生，他在巴黎为会议做了周密的安排；委员会还要对这次会议的东道国——法国有关当局以及核材料总公司 (COGEMA) 和六氟化铀与金属铀转化公司 (COMURHEX) 所给予会议的支持以及对与会代表的殷切款待表示由衷的谢意。

目 录

编者的话

序言

印度的鈾矿石加工和纯化..... (1)

土耳其马尼萨-科普鲁巴西鈾矿石的

工艺研究..... (9)

从智利南丘基卡马塔矿铜浸出液中回

收鈾..... (18)

鈾工艺溶液中的杂质..... (27)

用硫酸淋洗法生产高纯黄饼..... (49)

重鈾酸铵悬浮液的性质..... (60)

自“帕莱克斯”流程反萃取液制备硫酸根含量低的

鈾浓缩物..... (77)

美国沉淀法生产黄饼的述评..... (91)

法国西部矿业公司工厂含鈾溶液的纯化和浓缩..... (107)

南非核燃料有限公司氧化鈾浓缩物的生产..... (117)

黄饼的生产实践..... (129)

澳大利亚黄饼和鈾的氟化物生产经验..... (136)

西班牙鈾矿石加工工业的发展与前景..... (170)

鈾水冶厂产品的质量状况与转化厂的

工艺技术..... (181)

从鈾的浓缩物到六氟化鈾..... (194)

南非的鈾纯化技术——三氧化鈾的生产、原料性质及

核纯要求..... (219)

加拿大精制厂最新资料述评..... (243)

英国生产鈾氟化物的经验..... (268)

IV

日本用 $UF_4 \cdot nH_2O$ 制备 UF_6 的研究	(289)
用溶剂萃取法从黄饼精制铀的研究	
——巴基斯坦精制铀的现状报告	(306)
从瑞典的铀矿石生产黄饼(简讯)	(317)
美国铀浓缩物的生产(简讯)	(321)
会议总结	(323)
英汉词汇表	(336)

印度的铀矿石加工和纯化

森(S.SEN) 默赛(T.K.S.MURTHY)

(印度孟买特朗贝巴巴原子能研究中心化学工程部)

印度有工业价值的铀矿是小于0.1%的低品位矿石。十多年来,一家铀矿加工厂一直在印度进行生产。1959年建设了一座加工黄饼并生产核纯铀金属的工厂;此外,一座较大规模的生产堆用氧化铀工厂也在运转。本文阐明了一些矿石加工中的显著特点。虽然所采用的流程只是一般的硫酸-离子交换流程,可是,由于使浸出过程达到了最佳化,从而可实现低酸、选择性浸出铀,最后用氧化镁沉淀法将其回收。采用磷酸三丁酯萃取工艺纯化铀,可获得核纯硝酸铀酰溶液。纯化厂除加工由矿石生产的黄饼外,也加工少量低品位的处理独居石得到的副产铀浓缩物(基本上是四氟化铀)。在将黄饼加入溶剂萃取系统之前需进行化学预处理。本文还讨论了生产金属铀和二氧化铀的工艺流程。

目前,印度本土生产的堆用氧化铀和金属铀(均为天然铀),可以满足其国内的核电站和试验性反应堆的需要。为满足将来的需要,可能还要开采一些其它的铀矿床,若在加工铀矿石过程中出现任何问题时,将对加工方法作适当的改进。

引 言

变质岩中浸染状矿石是印度铀矿床的最主要代表,铀品位于低0.1%。一般而言,用物理选矿法选这类矿石时,即使回收率高,也无选出高品位矿石的希望。因此,如何经济地回收铀,

即对研究高效率的浸出、纯化和浓缩铀等化学加工方法提出了要求。在贾杜古达(Jaduguda)(比哈(Bihar)), 每天处理1000吨矿石的一座铀厂已生产十多年。

为满足以天然铀为原料的试验性反应堆的需要, 一座生产核纯金属铀的工厂已于1959年在孟买建成。为满足动力堆使用天然氧化铀燃料的需要, 另一座生产致密和烧结至高密度的氧化铀(UO_2)工厂也已建成。

本文描述了铀矿石的化学处理和铀的纯化工艺流程的发展情况。

表1 贾杜古达矿石分析

矿物组成		化学成分	
成分	%(按重量计)	成分	%(按重量计)
石英	60.0	U_3O_8	0.07
绿泥石	20.0	SiO_2	67.20
磁铁矿	9.0	FeO	6.37
电气石	3.5	Fe_2O_3	7.87
磷灰石	3.0	Al_2O_3	5.50
硫化物	2.0	TiO_2	0.66
钛铁矿	1.0	MnO	0.13
其它	1.5	CaO	5.40
		MgO	2.20
		P_2O_5	1.04
		S	0.75
		其余未测定	

表2 浸出液组成

成分	浓度, 克/升
U_3O_8	0.6
Fe^{3+}	2.5
SiO_2	1.0
SO_4^{2-}	25.0
P_2O_5	0.3—0.5
Mn^{2+}	2.0—3.0
总稀土	0.2

用贾杜古达矿石 生产铀

浸染状的晶质铀矿为矿石中的主要铀矿物，一部分铀在矿石中以难溶氧化物形式被包裹。矿床中各种伴生的脉石矿物在不同部位是变化的。典型的矿物和化学分析数据列于表1。

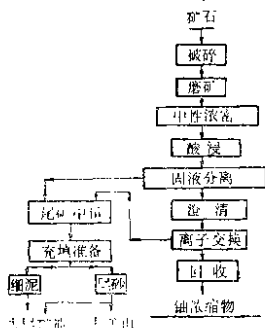


图1 贾杜古达铀厂基本工艺流程图

除在高剩余酸度下磷

酸盐有溶解的趋势外，矿石在浸出过程中未出现其他特殊问题。为防止铀和铁形成磷酸盐沉淀，必须保持矿浆的pH值小于1，而这将给后续的离子交换过程带来问题。经过对磷灰石——含磷矿物浸出行为的详细研究获得一种浸出方法，它的酸耗以及浸出液中磷酸盐浓度均大为减少。试验观察出在浓度适中的硫酸中，磷灰石的溶解率不仅取决于酸的浓度而且还取决于三价铁的浓度和浸出温度。当三价铁含量为2—3克/升时，如提高浸出温度，保持矿浆pH为1.5—2.0，则磷酸盐溶解率显著降低。因此，最终采用了以下浸出参数：矿石磨矿粒度—200目（英国标准规范）占55%，固体含量60%，pH1.5—1.6，温度45—50℃；浸出1小时加入软锰矿粉4—5公斤/吨）并继续浸出4小时，然后停止加酸，经过8小时让pH回升至1.8。在此阶段一些三价铁的磷酸盐沉淀。按照上述操作条件得到的实际结果是硫酸平均耗量下降到小于20公斤/吨矿石，而铀浸出率为94%。这样得到的典型浸出液组成列于表2。

浸出液进一步用离子交换法处理，并用氟化物淋洗。从高浓度的淋洗液中回收铀采用石灰和氧化镁两段中和法。最终沉

的，把取得的一个个样品加以混合，即得到一份有代表性的样品，制成的样品重约250克，便于携带。然后加工成干样或液体样以供分析和计算用。铀的分析方法是基于Davis和Gray的分析规程，见澳大利亚原子能委员会技术手册(AAEC/TM/552，澳大利亚Sydney作)。

从独居石中提取铀

印度已经建立了一些从独居石矿砂中回收铀的工厂。副产品铀是从钍加工厂获得的，其产品形式为粗制四氟化铀，含 U_3O_8 40—50%。重要的问题是要把全部与铀伴生的氟化物除掉，还要除去大部分稀土元素、铁及其它少量杂质，使铀品位提高到约70% U_3O_8 ，使其能适合作为铀纯化厂的原料。为达到上述要求，采用碳酸盐溶液并加入氧化剂浸出粗制四氟化铀，铀即以三碳酸盐络合物的形式溶解。然后，将铀沉淀为重铀酸钠。由于这种原料的来源取决于对钍的需求量，因而利用它来生产铀的工厂规模并不很大。

金属铀的生产

为了获得核纯产品，铀浓缩物的纯化步骤包括用硝酸溶解黄饼、磷酸三丁酯选择萃取、洗涤饱和有机相和反萃取，使纯硝酸铀酰转入水相。由于采用镁盐沉淀黄饼，而且所得是湿滤饼，这就使溶解步骤产生一些问题。因为可溶性硅将逐渐从溶液中析出来，所以需要增加存放步骤，以便尽可能地分离硅。

纯的硝酸铀酰转化为 UO_3 ，进而还原为 UO_2 。要求最终产品为金属铀的工厂，先将 UO_2 通过氢氟化转化为 UF_4 ，然后进行钙热还原，获得金属铀锭。另外，还有一种用镁还原 UF_4 的方法，也已经达到了标准化。

表4 氧化铀的典型分析

项 目	UO ₂ 分析		
物理方面		Cu	<6
堆比重	2.5—3.0克/厘米 ³	Cr	<10
筛析	100%—100目	Dy	<0.1
粒度	0.7—0.8微米	Fe	<30
比表面积	2—3米 ² /克	F	<5
化学方面		Gd	<0.04
O/U (原子比)	2.08—2.12	Mg	<3
杂质含量, ppm (以U为基准)		Mn	<2
Al	<10	Mo	<5
B	0.1—0.3	Ni	<2
Ca	<25	Si	25
Cd	<0.1	Th	150

氧化铀生产

印度氧化铀的发展方向主要是生产高烧结密度颗粒的UO₂粉末。为此,选择由重铀酸铵生产UO₂的技术路线。主要过程包括:用氨水从纯硝酸铀酰溶液中连续沉淀重铀酸铵,然后进行煅烧、还原,最终得到UO₂。制定了生产UO₂粉末的最佳工艺条件,所得UO₂的烧结密度超过10.4克/厘米³。试验指出,针对所生产的每一种重铀酸铵,进行特殊的煅烧条件试验,从而可以将UO₂粉末烧结到高密度。试验还发现,在不密闭的场合处置UO₂粉末时,进行稳定化处理是必要的。可以确信在稳定化之后,使UO₂微粉化并加以混合,将有助于获得均匀的微细结构而不含未烧结的颗粒,核燃料联合工厂的工艺流程示于图2。典型的UO₂样品分析数据列于表4。

结 论

采用上述流程在印度国内生产堆用金属铀和氧化铀(均指

天然铀)完全可以满足目前的试验研究以及核电站反应堆的要求。为了满足将来的需要,必须开采其他铀矿床。在初期的研究工作中,有时会发现浸出液中的稀土含量比目前处理贾杜古达矿石时的含量高。由于注意到这一点及其它类似的问题,因而对淋萃(Eluex)流程进行了研究。该流程采用1摩尔的硫酸淋洗树脂上吸附的铀,然后用类似阿拉明-336的叔胺进行液-液萃取使其进一步纯化。此流程可使黄饼中稀土含量由2000ppm(离子交换法只能达此数值)降到小于1ppm。

到目前为止,印度铀矿石加工和纯化工艺流程的研究已经与世界上的基本进展情况一致。可以认为,在今后,一种较有特色的、适于处理印度低品位铀矿的工艺流程,必将使铀的生产大规模地发展。

讨 论

阿什布鲁克(A. W. ASHBROOK):溶剂萃取流程采用什么型式的萃取柱?其尺寸是多少?

森(S. SEN):采用的萃取设备是有五条萃取管的间断式逆流液-液萃取器,用来作为淋萃流程的溶剂萃取研究。

阿布饶(A. ABRAO):我想了解一下是否有某些络合剂用于萃取过程中,以防止钍的共萃取?

森:在溶剂萃取(淋萃流程)时,我们没有用任何络合剂来防止钍的共萃取。

希姆斯利(A. HIMSELY):(1)石灰和氧化镁是如何加入的?是将其溶于水还是先用部分淋洗制浆然后输送到淋洗液中去进行沉淀?(2)表3所列淋洗液中的钍为0.03%(以 U_3O_8 重量为基准),但表2未列出浸出液中钍浓度,希望作者能给出此数据?

森:(1)石灰和氧化镁用水溶解后以浆体形式加入。(2)浸出液中钍浓度的数据不容易测出。

詹姆斯(H. E. JAMES):可否请森先生详细讲一下工业上

处理贾杜古达矿的最佳浸出方案？硫酸加入哪个帕丘卡浸出槽并用什么仪表控制最佳pH值？二氧化锰加在何处？

森：该矿石磨碎到55% - 200目，加入第一个帕丘卡槽的矿浆密度保持在63%。98%的硫酸加入到前三个或四个帕丘卡槽。使含铁矿物和金属铁(来自磨矿工序)一开始就被酸溶解，然后再加入氧化剂氧化二价铁，这样操作比较便宜，因此，二氧化锰浆体用泵输送到第二个帕丘卡槽。前四个槽的pH为1.5—1.6，在最后一槽的pH值升到约1.8。使用有特殊保护装置的玻璃电极的pH计，以防止被激烈搅拌的矿浆损坏。此外还定期进行人工检测。

扬斯(M. YUNUS)：(1)你能详细地讲讲你所谈到的二氧化铈粉末是怎样稳定的吗？稳定的条件如何？(2)每批堆浸矿石的数量是多少？

森：(1)于室温下，用空气或空气与二氧化碳的混合气体通入转动的装置中以稳定 UO_2 粉末。(2)仅就喜马拉雅邦的 Chhinjra 现场堆浸试验来说，每批堆浸矿石为6—10吨。

(李春成 译 聂国林 校)