

## 第十章 沉淀法和铀产品制备

铀矿加工的最终目的是为了得到符合核燃料要求的铀化合物。从铀矿石中提取铀（浸出）以后，除了浸出液铀浓度较高或溶液中杂质很少以外，一般都需要采用离子交换或溶剂萃取，或两者联合的方法对浸出液进行纯化。但是，无论是铀的浸出液，还是合格解吸液或反萃液，在制备铀产品之前都应当达到工艺的纯化要求，才能采用沉淀法从溶液中沉淀铀化合物，得到合格的铀产品。

用于制备铀产品的铀溶液，按体系分仍然是两种：酸性体系（硝酸盐、氯化物或硫酸盐）和碱性体系（碳酸盐），只是由于来源不同，溶液的铀浓度不同，因此沉淀铀产品的沉淀剂用量不同，而导致成本不同。用沉淀法从溶液中沉淀铀的化合物，接着进行固-液分离和干燥，这是紧密联系的三步操作，构成铀工艺的产品制备部分。因此，制备的铀产品必须具有符合要求的纯度、从溶液中能沉淀完全、有较好的过滤或沉降性能和容易干燥的特点，这是选择沉淀剂和沉淀工艺时必须考虑的。

### 10.1 铀产品的标准

作为核燃料原料的铀产品的规格和标准是十分严格的，不仅要求产品沉淀操作工艺容易实现，对后续的铀产品精制和转化工艺不造成麻烦，而且要符合核燃料的特殊要求，不能有中子吸收截面大的元素存在。

#### 10.1.1 铀化学浓缩物的标准

铀的化学浓缩物中不应当含有矿石加工过程中不会引入的杂质，铀的同位素组成必须符合天然铀的要求，是没有受过辐照，也没有浓缩过的天然铀。

由于铀的化学浓缩物杂质较高，不符合核纯要求，一般需要采用 TBP 萃取方法进行精制。因此，在铀的化学浓缩物中，对五类杂质需要加以限制：

- （1）在不同程度上会影响 TBP 萃取过程，降低生产能力的杂质。例如：有机物、碳酸盐、氟化物、磷酸盐、二氧化硅、硫酸盐、锆等。
- （2）会增加硝酸消耗量的杂质。例如：钙、镁、铁等。
- （3）TBP 萃取过程中难以去除的杂质。例如：有机物、氟化物、氯化物、钼等。
- （4）容易腐蚀设备的杂质。例如：氟化物、氯化物等。
- （5）会产生废物的杂质。例如：砷、钠、不溶于硝酸的铀等。

按照上述要求，各个国家或从事铀化合物转化或精制的公司都制定了各自的铀化学浓缩物的产品标准，我国制定的产品标准（见表 10-1<sup>[10.1]</sup>）比国际原子能机构（IAEA）推荐的标准（见表 10-2<sup>[10.2]</sup>）严格。

表 10-1 我国制定的铀化学浓缩物标准

铀化学浓缩物中铀含量（干基）：八氧化三铀应大于 75 %，黄饼应大于 65 %。

铀化学浓缩物中水含量（自然基）：八氧化三铀应小于 2 %，黄饼应小于 10 %。

铀化学浓缩物的粒度小于 6 mm，铀化学浓缩物中化学杂质含量（铀基）：

元素	标准值 /%	最大值 /%	备注	元素	标准值 /%	最大值 /%	备注
S	1.0	3.0	硫酸盐形式测定	C	0.10	0.30	碳酸盐形式测定
Fe	0.50	1.0		Mo	0.10		
Ca	0.50	1.0		Cl + Br + I	0.05	0.10	以 Cl 为代表测定
Na	0.50	1.0		F	0.05	0.10	
Th	0.50	1.0		B	0.05	0.10	
Mg	0.30			As	0.05	0.10	
P	0.20		磷酸盐形式测定	Zr	0.05		
K	0.20			V	0.05	0.20	
Si	0.20	1.0	硅酸盐形式测定	Ti	0.02		

表 10-2 IAEA 推荐的铀化学浓缩物标准

项目	以 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 计的含量 / %	项目	以 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 计的含量 / %
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	65	卤素(Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup> )	0.25
Na	7.50	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23
H <sub>2</sub> O	5.00	稀土	0.20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.50	F <sup>-</sup>	0.15
K	3.00	Mo	0.15
Th	2.00	As	0.10
Fe	1.00	B	0.10
Ca	1.00	可萃取的有机物	0.10
Si	1.00	不溶于硝酸的铀	0.10
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.50	Ti	0.05
Mg	0.50	<sup>226</sup> Ra	7.4 kBq/g
Zr	0.50	最大粒径	6.35 mm
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.35		

### 10.1.2 核纯铀产品的标准

由于核燃料，无论是用于反应堆的低浓铀，还是用于核武器的高浓铀，都需要经过一系列铀化合物的转化，并且通过 UF<sub>6</sub> 气体扩散浓集 <sup>235</sup>U 以后，才能得到。因此，所谓“核纯”，不仅要求对产品中存在的热中子吸收截面高的金属杂质进行严格的限制，也需要对影响铀化合物的转化和 UF<sub>6</sub> 气体扩散过程的金属杂质进行严格的限制。

当核燃料中含有热中子吸收截面高的金属杂质时，会降低反应堆中热中子通量，从而降低反应堆的功率。南非的核纯铀化合物中热中子吸收截面高的金属杂质的典型含量，以及作为核纯标准，在 UF<sub>6</sub> 中热中子吸收截面高的金属杂质不允许超过的硼当量值（以铀为基准），见表 10-3<sup>[10.3]</sup>。

表 10-3 热中子吸收截面高的杂质含量

元 素	以铀为基准的含量 / (mg • kg <sup>-1</sup> )			UF <sub>6</sub> 中以铀为基准的 硼当量值 (EBC) * / (mg • kg <sup>-1</sup> )
	ADU	UF <sub>4</sub>	UF <sub>6</sub>	
Al	50	24	13	0.0016
B	1	-	0.2	0.20
Ca	100	67	13.1	0.002
Cd	<1	-	0.2	0.0624
Co	20	118	17.4	0.0853
Cr	10	27	12.2	0.0104
Cu	10	28	3.0	0.0026
Dy	<0.03	-	-	-
Fe	500	230	61	0.0409
Gd	<0.1	-	-	-
Li	-	-	6.7	0.9782
Mg	12	8	19	0.0008
Mn	3	3	1.7	0.0059
Na	100	40	-	-
Ni	3	95	5	0.0055
Si	150	60	15.4	0.0013
Sm	<0.1	-	-	-
V	-	0.4	0.5	0.0055

铀产品的质量标准：在 UF<sub>6</sub> 中全部杂质，以铀为基准的硼当量值 (EBC) 的总量，不能超过 8 mg/kg

影响 UF<sub>6</sub> 气体扩散过程的杂质可以分为两类：

(1) 可以形成挥发性氟化物或氟氧化物的金属，例如：钼、钨、钒、铬。

它们会夹杂在挥发性的 UF<sub>6</sub> 中，影响铀同位素的分离效率。南非的核纯铀化合物中可以形成挥发性氟化物或氟氧化物的金属杂质的典型含量，见表 10-4<sup>[10.3]</sup>。

(2) 可以形成不挥发性氟化物的金属。

它们会在 UF<sub>6</sub> 扩散分离铀同位素的过程中沉积在设备和管道内，造成气体流动不均匀和设备系统的阻塞。南非的核纯铀化合物中可以形成不挥发性氟化物的金属杂质的典型含量，见表 10-5<sup>[10.3]</sup>。

我国制定的核电用天然二氧化铀中杂质的含量指标，见表 10-6<sup>[10.4]</sup>。各国制定的核纯铀化合物的标准在细节上会有一些差别，但是总体上是基本一致的。

表 10-4 可以形成挥发性氟化物或氟氧化物的金属杂质含量

元 素	以铀为基准的典型含量 / (mg • kg <sup>-1</sup> )			以铀为基准的质量标准 / (mg • kg <sup>-1</sup> )
	ADU	UF <sub>4</sub>	UF <sub>6</sub>	
Mo	75	8	8.6	<1.4
W	-	0.6	-	<1.4
V	-	0.4	0.5	<1.4
Cr	10	27	12	<10.5
Sb	-	-	1	<1
Br	-	-	-	<5
Cl	-	-	-	<100
Nb	10	1.3	-	<1
P	-	-	-	<50
Ru	-	-	-	<1
Si	150	60	15.4	<100
Ta	-	<0.5	-	<1
Ti	-	1	1	<1

表 10-5 可以形成不挥发性氟化物的金属杂质含量

元 素	以铀为基准的典型含量 / (mg • kg <sup>-1</sup> )		
	ADU	UF <sub>4</sub>	UF <sub>6</sub>
Al	50	24	13
Ba	<1	-	-
Bi	<1	-	1.2
Cd	<0.3	-	0.2
Ca	100	67	13.1
Cr	10	27	12.2
Cu	10	28	3.0
Fe	500	230	61
Pb	<10	-	2
Li	-	-	6.7
Mg	12	8	19
Mn	3	3	1.7
Ni	3	95	5
K	80	-	-
Na	100	40	-

续表 10-5

元 素	以铀为基准的典型含量 / (mg · kg <sup>-1</sup> )		
	ADU	UF <sub>4</sub>	UF <sub>6</sub>
Sn	<3	-	2
Zn	<10	-	12
Zr	500	460	-
总 计	1393	982	152

铀产品的质量标准的：在 UF<sub>6</sub> 中，以铀为基准的全部杂质总量，不能超过 300 mg/kg

表 10-6 核电用天然二氧化铀中杂质的含量指标

杂质元素	指标 / (mg · kg <sup>-1</sup> )	杂质元素	指标 / (mg · kg <sup>-1</sup> )
Ti	<2.0	B	不定
Mo	<2.5	Si、P、C、Cl、Br 等 5 项总和	<590
W	<3.5		
V	<2.5		
Cr	<15	Al、Ba、Be、Bi、Cd、Ca、Cu、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Ni、K、Na、Ag、Sr、Th、Sn、Zn、Zr 等 21 项总和	<500
Sb	<1.0		
Nb	<1.0		
Ru	<1.0		
Ta	<1.0		
S	<400		

制备核纯铀化合物的转化和精制工艺，可以分为湿法和干法。两者的区别在于湿法是在铀化合物转化过程的初期，即：采用 TBP 溶剂萃取法去除铀浓缩物中的杂质，达到核纯要求；干法是在铀化合物转化过程的最后阶段，即：得到 UF<sub>6</sub> 以后，采用蒸馏 UF<sub>6</sub> 的方法去除杂质，达到核纯。

湿法得到的核纯硝酸铀酰，可以沉淀成重铀酸铵（ADU），制备核纯 UO<sub>2</sub> 和 UF<sub>4</sub>，进而制备金属铀，供采用天然 UO<sub>2</sub> 和天然金属铀的反应堆使用。采用湿法可以制备 UF<sub>4</sub>，但是从 UF<sub>4</sub> 制备 UF<sub>6</sub>，只能采用干法。

可以采用干法由铀浓缩物制备 UF<sub>6</sub>：首先把不纯的铀浓缩物煅烧为 UO<sub>3</sub>，然后把 UO<sub>3</sub> 还原为 UO<sub>2</sub> 和把 UO<sub>2</sub> 氢氟化为 UF<sub>4</sub>，最后把 UF<sub>4</sub> 氟化为 UF<sub>6</sub>。由于干法工艺采用高温，在铀化合物的转化过程中可以使铀得到部分纯化。最后采用蒸馏 UF<sub>6</sub> 的方法，可以有效去除形成不挥发性氟化物的金属，也可以有效去除形成挥发性氟化物或氟氧化物的金属，达到核纯。

如果从铀的化学浓缩物（黄饼）出发，以核纯 UF<sub>6</sub> 作为铀化合物转化和精制的最终目标，采用干法从铀的化学浓缩物（黄饼）直接制备核纯 UF<sub>6</sub>，可能成为今后铀化合物转化和精制的方向。

## 10.2 制备铀的化学浓缩物

在铀矿加工工业的发展历史上，曾经研究了各种制备铀化学浓缩物的方法<sup>[10.5]</sup>，目前应用最多的还是沉淀法。

可以采用各种沉淀剂，例如：氨或氨水（ $\text{NH}_4\text{OH}$ ）、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{MgO}$  等，在不同条件下，从水溶液中沉淀铀的化学浓缩物。按照溶液中铀和杂质的浓度、铀的化学浓缩物的产品标准、沉淀剂的价格和可能带来的环境影响，确定采用何种沉淀剂。

采用不同的沉淀剂，应控制不同的沉淀条件。最佳的沉淀条件是：溶液中的铀几乎被完全沉淀（即：达到工艺要求的沉淀率，母液中的铀浓度达到排放要求），沉淀的铀化合物容易洗涤和过滤，产品容易脱水（干燥）。

### 10.2.1 沉淀法的基本原理

沉淀法是最早采用的从铀矿浸出液中制备铀化合物的方法，由于在沉淀过程中，铀矿浸出液中的大量杂质不可避免地进入铀的沉淀物中，不能制备合格的铀产品。因此，除了碱法浸出液以外，从铀矿浸出液直接沉淀的方法已经不再使用，沉淀法现在只用于已经纯化的铀溶液，从溶液中制备合格的铀化合物。

应当指出，要得到固体状态的铀产品，必须把铀从溶液状态通过沉淀转化为固体，因此沉淀法是从含铀溶液中制备合格铀化合物的主要方法，研究从溶液中沉淀铀的方法和相应的条件，是十分重要的。

#### 10.2.1.1 化合物的溶度积

任何化合物在水溶剂中都有一定的溶解度，尤其是以离子键形成的化合物  $\text{MA}_x$ ，在水中受水分子的极性作用而离解（溶解）为阳离子和阴离子。在溶液中的金属离子  $\text{M}$  不被水解的前提下，化合物  $\text{MA}_x$  达到离解平衡时，组成化合物的阴离子  $\text{A}$  和阳离子  $\text{M}$  在水溶液中浓度的乘积为一个不变的常数，就是化合物  $\text{MA}_x$  的溶度积  $\text{sp}$ ：

$$\text{sp} = [\text{M}][\text{A}]^x \quad (10-1)$$

如果化合物的溶解度  $[\text{M}] = s_0$ ，则：

$$\text{sp} = s_0(x s_0)^x \quad (10-2)$$

因此，既可以从化合物的溶度积计算化合物的溶解度，也可以从化合物的溶解度计算化合物的溶度积。

从热力学考虑，应当用活度代替浓度，或采用活度系数校正浓度造成的偏差，因此溶度积  $\text{sp}$  只是一个近似的概念。但是，可以采用化合物的溶度积概念，判断从水溶液中沉淀金属离子的可能性，以及沉淀的完全程度。一些典型的化合物在水中的溶度积  $\text{sp}$ ，见表 10-7<sup>[10.6]</sup>。

当溶液中金属离子与阴离子浓度的乘积超过形成相应化合物的溶度积时，该化合物就会从溶液中析出，形成沉淀。化合物的溶度积越小，则沉淀后溶液中的金属离子越少，沉淀就越完全。

当溶液中金属离子与阴离子浓度的乘积小于形成相应化合物的溶度积时，该化合物就可能在溶液中溶解，直至溶液中金属离子与阴离子浓度的乘积等于溶度积为止，达到溶解和沉淀的可逆平衡。

表 10-7 化合物在水中的溶度积

化合物	溶度积 sp	化合物	溶度积 sp	化合物	溶度积 sp
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-3}$	$\text{CaCO}_3$	$4.9 \times 10^{-9}$	$\text{Pb(OH)}_2$	$2.8 \times 10^{-16}$
$\text{AgCl}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$\text{CaSO}_4$	$6.1 \times 10^{-5}$	$\text{PbCrO}_4$	$1.5 \times 10^{-14}$
$\text{AgBr}$	$3.3 \times 10^{-13}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$2.3 \times 10^{-9}$	$\text{PbSO}_4$	$1.8 \times 10^{-8}$
$\text{AgI}$	$8.5 \times 10^{-17}$	$\text{CaF}_2$	$3.9 \times 10^{-11}$	$\text{PbS}$	$1.0 \times 10^{-29}$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1.1 \times 10^{-12}$	$\text{Cu(OH)}_2$	$5.6 \times 10^{-20}$	$\text{PbCl}_2$	$1.4 \times 10^{-5}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$1.0 \times 10^{-51}$	$\text{CuS}$	$4.0 \times 10^{-38}$	$\text{PbBr}_2$	$6.3 \times 10^{-6}$
$\text{BaCO}_3$	$4.9 \times 10^{-9}$	$\text{CuI}$	$1.1 \times 10^{-12}$	$\text{PbI}_2$	$8.7 \times 10^{-9}$
$\text{BaSO}_4$	$1.08 \times 10^{-10}$	$\text{CuBr}$	$5.3 \times 10^{-9}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1.1 \times 10^{-18}$
$\text{BaCrO}_4$	$2.0 \times 10^{-10}$	$\text{Fe(OH)}_2$	$1.7 \times 10^{-15}$	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$5.2 \times 10^{-23}$
$\text{Mg(OH)}_2$	$3.4 \times 10^{-11}$	$\text{Zn(OH)}_2$	$4.5 \times 10^{-17}$	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$4.5 \times 10^{-29}$

应该指出，由于任何化合物在水中都存在一定的溶度积，在溶液中存在一定的溶解平衡，因此溶液中的金属离子浓度不可能等于零，100 % 沉淀是不可能的。

#### 10.2.1.2 金属离子的水解

一般来说，采用  $\text{NH}_4\text{OH}$  或  $\text{NaOH}$  从酸性溶液中沉淀铀的过程，是铀酰离子水解的过程。铀的水解反应十分复杂，详见第七章。因此，得到的铀化合物的组成是难以按确定的分子式描述的，一般称为：铀的化学浓缩物（或“黄饼”），其意义表示在固体中的铀含量（品位）高于矿石，有时也称为：铀精矿。

由于采用的沉淀剂和沉淀条件的不同，铀化学浓缩物中的铀含量可以相差悬殊（20 % ~ 80 %）。原则上，为了降低后续纯化工工艺的成本，作为产品的铀化学浓缩物中的铀含量不能低于 60 %，越高越好。

随溶液 pH 值的变化，不仅铀会发生水解形成沉淀，溶液中其它金属离子（杂质）也会水解形成氢氧化物沉淀，见表 10-8<sup>[10.7]</sup>。

因此，如果采用从铀矿酸性浸出液中直接沉淀铀化学浓缩物的方法，得到的铀产品中杂质含量较高。

利用溶液中不同金属离子水解形成氢氧化物沉淀的 pH 值不同，可以采用两步沉淀法分离溶液中的金属离子：

第一步用石灰调整溶液  $\text{pH} = 3.5 \sim 4.2$ ，使铁、铝、钛和钽沉淀为碱式硫酸盐和氢氧化物，溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  以硫酸钙的形式与胶体二氧化硅一起沉淀。

如果溶液中有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在，需要添加  $\text{Fe}^{3+}$  以保证形成磷酸铁沉淀。该段沉淀过程要尽可能减少铀的共沉淀，避免铀的损失。过滤后的滤饼，为了回收其中的铀，一般可以返回浸出处理。

第一步沉淀后的滤液进行第二步沉淀，用氨水、苛性钠或氧化镁调整溶液的  $\text{pH} = 6.5 \sim 8.0$ ，完成铀的沉淀过程<sup>[10.5]</sup>。

通过两步沉淀的处理，可以得到铀含量较高的合格铀浓缩物产品<sup>[10.8]</sup>。

表 10-8 常见的金属氢氧化物沉淀的 pH 值

氢氧化物	溶 液 的 pH 值		
	开始沉淀	沉淀完全	沉淀重新溶解
Fe(OH) <sub>3</sub>	1.63	3.63	-
U(OH) <sub>4</sub>	1.70	3.20	-
Th(OH) <sub>4</sub>	2.50	4.00	-
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	2.28	5.28	-
Al(OH) <sub>3</sub>	3.58	5.56	>11
Cr(OH) <sub>3</sub>	3.80	5.80	-
Cu(OH) <sub>2</sub>	4.21	7.21	-
Zn(OH) <sub>2</sub>	5.80	8.80	>10
Fe(OH) <sub>2</sub>	6.62	9.62	-
Mg(OH) <sub>2</sub>	8.70	11.70	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	11.63	14.65	-

溶液中金属离子初始浓度为 1 mol/L，沉淀完全时溶液中金属离子残留浓度小于  $10^{-6}$  mol/L

两步沉淀法得到的铁-石膏沉淀物过滤性能差，如果用铁矾法代替石灰法，即采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 为 Fe<sup>3+</sup>，然后用硫酸钠作为沉淀剂，形成黄钠铁矾沉淀<sup>[10.9]</sup>：



黄钠铁矾沉淀的溶液 pH 值范围为 0.7 ~ 2.4，最佳范围为 1.0 ~ 1.9。生成的黄钠铁矾去除了溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，沉淀物过滤性能良好，夹带铀量比石灰法低<sup>[10.9]</sup>。但是滤液的酸度增加，会增加沉淀铀时的碱耗。

### 10.2.1.3 结晶和老化

溶液中产生沉淀是一个液-固相转变的过程，析出沉淀的过程可以分三个阶段：（1）形成热力学上不稳定的过饱和溶液，（2）生成具有隐晶结构的晶核或结晶中心，（3）晶体成长。

当向溶液中加入沉淀剂后，溶液中沉淀化合物相应离子浓度的乘积迅速超过化合物的溶度积 sp，此时由于没有立即沉淀，该化合物在溶液中的浓度达到过饱和，处于介稳的热力学状态，并迅速产生晶核。由于在单位体积内晶核生成的数量 N 与溶液的过饱和度成正比。溶液的过饱和度越大，产生晶核越多，所得沉淀的结晶颗粒越小，因此降低过饱和度是沉淀工艺中需要考虑的。

由于化合物的溶解度随温度的升高而增加，在沉淀时提高温度有助于降低介稳态时的过饱和度。

溶液中晶核的生成，意味着体系由一相（液相）变成为两相（液相和固相）。新相（固相）的生成可能性由两方面的能量变化所决定：一方面生成晶核的原子从旧相（液相）的高自由能状态转变为新相（固相）的低自由能状态，这个过程由于能量降低是可以自动进行的；另一方面生成新相时需要能量产生新的相界面，界面能的增加可以由前述的相变能



的减少（释放能量）得到补偿。总之，只有相变能的减少和界面能的增加抵消后，体系总能量降低的过程才能自发进行。

晶体成长是沉淀结晶过程的最后阶段。晶体成长的机理文献上有各种解释，根据扩散理论，晶体界面的线性生长速度可以表示为<sup>[10.7]</sup>：

$$\frac{dL}{dt} = K e^{-A/\ln \frac{C_1}{C_2}} \quad (10-4)$$

式中：L 为晶体大小的线性尺寸，

t 为时间，

K 和 A 为常数，与温度、被沉淀物质和溶液特性有关。

C<sub>1</sub> 为主体溶液中被沉淀物质的浓度，

C<sub>2</sub> 为晶体界面处溶液中被沉淀物质的浓度。

由式（10-4）可见，C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> 的比值越大，则晶体界面的线性生长速度越快，增加 C<sub>1</sub> 和降低 C<sub>2</sub> 都对晶体成长有利。当 C<sub>2</sub> 接近或等于晶体的溶解度时，在晶体界面达到结晶-溶解的平衡，晶体的生长停止。为了避免出现这个现象，需要采用搅拌或适当加温的方法加强被沉淀物质的扩散。

被沉淀物质颗粒之间的附着力越大，越有利于在晶体表面的吸附，从而有利于晶体的生长。但是，晶体表面吸附的杂质既不利于晶体的生长，也影响产品的质量。

为了得到较大的晶体，有利于固-液分离和洗涤，沉淀工艺操作中必须有沉淀老化的程序。所谓“老化”，是指在一定条件下，例如：在一定温度下进行搅拌，使沉淀的晶体颗粒长大。

由于在沉淀过程的最后阶段，母液与晶体之间已达到结晶-溶解的平衡，按理晶体的生长应当停止。由于在沉淀物中晶体颗粒大小不等，一般来说，微细晶体（细晶）比大颗粒晶体的溶解度大。虽然此时母液中被沉淀物质的浓度对大颗粒晶体属于饱和状态，但是对于细晶就属于不饱和状态。因此，细晶将被溶解，结果提高了母液浓度，使母液对于大颗粒晶体呈过饱和状态，在扩散作用下被沉淀物质继续在大颗粒晶体上析出，使晶体继续生长。由此可见，在老化过程中，细晶不断溶解，同时大晶体不断长大，直至达到最终的结晶-溶解平衡。

采用氢氧化钠从碳酸钠溶液中直接沉淀铀时，往溶液中加入足够量的晶种充当结晶中心，可以有效抑制细晶生成，促使晶体成长，改善沉淀的物理性能<sup>[10.10]</sup>。

沉淀过程的操作方法对晶体的长大也有影响。例如：沉淀剂的加入方式、时间、速度和地点，沉淀剂和被沉淀物质的溶液进入沉淀槽的顺序，沉淀剂的状态（固体、液体或气体）等。所谓“均相沉淀法”就是在铀溶液中加入尿素，在不加热时，尿素只是溶解在溶液中，不起沉淀剂的作用；一旦加热，尿素分解产生氨，对溶液中的铀就会产生均匀的沉淀反应，避免沉淀剂局部过浓造成的过饱和现象，有利于结晶<sup>[10.11]</sup>。

## 10.2.2 从酸性溶液中沉淀铀

### 10.2.2.1 用氨制备重铀酸铵产品

重铀酸铵（Ammonium Diuranate，缩写为 ADU），分子式为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，它的分子量 = 624，铀含量 76.28%，是铀矿加工工艺中最重要的产品。

从酸性溶液中制备重铀酸铵产品，可以采用氨水（NH<sub>4</sub>OH）或氨/空气 = 1/3 的气体混

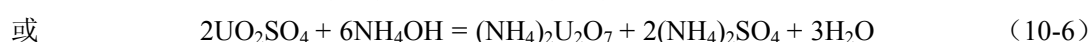
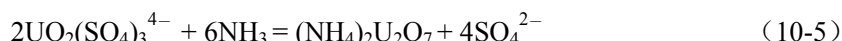
合物作为沉淀剂，得到的工业重铀酸铵（ADU）是一种由不同性质的化合物所组成的混合物，包括：重铀酸铵、碱式硫酸铀酰和氢氧化铀等，各种成分的具体比例取决于沉淀的条件（温度和 pH 值等）。

工业上沉淀重铀酸铵，可以采用批量（间断）沉淀的方法，也可以采用连续沉淀的方法；可以采用一步沉淀得到铀浓缩物，也可以采用杂质和铀分别沉淀的两步沉淀方法，先去除杂质，再得到铀浓缩物。氨的用量取决于溶液中的游离酸浓度，大多数情况下沉淀 1 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  消耗氨（ $\text{NH}_3$ ）0.22 kg<sup>[10.12]</sup>。

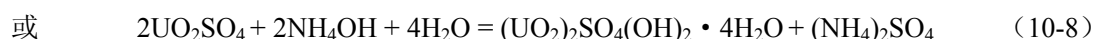
用氢氧化钠可以从酸性溶液中沉淀重铀酸钠，但是因为重铀酸钠沉淀物的物理性能不如重铀酸铵，所以从酸性溶液中制备铀的浓缩物一般都是制备重铀酸铵。

#### 10.2.2.1.1 沉淀重铀酸铵的机理

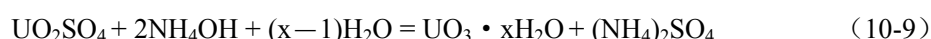
用氨或氨水从硫酸溶液中沉淀重铀酸铵的反应为<sup>[10.13][10.5]</sup>：



在沉淀过程中很容易生成碱式硫酸铀酰：

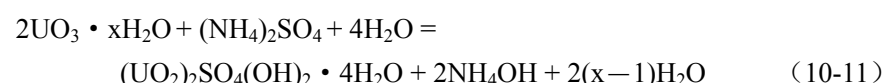
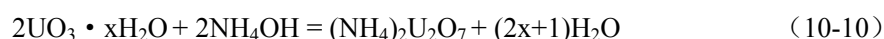


也可能生成水合氧化物（或氢氧化物）：



当溶液的 pH 值接近于 5，温度低于 60℃ 时，x 约为 2；温度超过 110℃，或在室温的条件下，x 接近 1；在 60℃ ~ 110℃ 范围内，则生成  $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[10.5]</sup>。

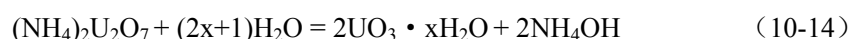
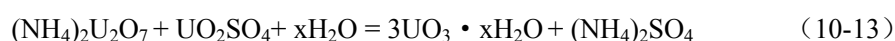
应当指出，沉淀过程同时生成的上述化合物，在一定条件下可能相互转化。例如：在溶液中碱过量或存在硫酸盐时，水合氧化物（或氢氧化物）可以转化为重铀酸铵或碱式硫酸铀酰<sup>[10.5]</sup>：



溶液中存在过量碱时，碱式硫酸铀酰可以与碱作用转化为重铀酸铵<sup>[10.5]</sup>：



重铀酸铵也可以与溶液中的铀酰离子反应，或在洗涤时与水反应生成水合氧化物（或氢氧化物）<sup>[10.5]</sup>：



#### 10.2.2.1.2 工业重铀酸铵的基本性质和沉淀条件

工业重铀酸铵（ADU）产品中存在的三种化合物的物理特性不同。

产品中的碱式硫酸铀酰通常是很好的晶体，容易沉淀和过滤。沉淀过程中，当溶液的 pH 值超过 3.5，首先生成碱式硫酸铀酰。采用缓慢沉淀的方法，有利于碱式硫酸铀酰的生成。采用含铀的硫酸溶液浸泡沉淀物的方法，可以使沉淀中难过滤的其它组分转化为碱式硫酸铀酰，但是不可避免地增加了产品中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量<sup>[10.14]</sup>。

产品中的重铀酸铵往往是无定形的细粒, E. H. P. Cordfunke<sup>[10.15]</sup>认为得到的重铀酸铵是四种化合物:  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的混合物。组成的变化会造成物理性质的不同, 因此重铀酸铵的物理性质不仅与采用的沉淀剂有关, 而且与溶液的性质和沉淀条件有密切关系。一般认为, 采用氨气比采用氨水得到的重铀酸铵过滤性能好。采用两步沉淀方法, 减少沉淀铀产品的杂质含量; 或采用尿素作为沉淀剂, 进行均相沉淀, 也可以改善重铀酸铵的过滤性能。

产品中的水合氧化物呈胶凝状, 是产品中最难过滤的化合物, 但是杂质很少。

在沉淀重铀酸铵的过程中, 影响沉淀的主要因素是温度和沉淀最终的 pH 值<sup>[10.11]</sup>:

沉淀温度对产品的物理性能有一定程度的影响。在室温下沉淀, 由于溶液的过饱和度较大造成产品颗粒很细, 难以沉降和过滤。提高温度可以降低溶液的过饱和度, 改善产品的物理性能, 但是由于溶解度增加会增加铀的损失。从硫酸溶液中沉淀铀时, 增加温度还会导致产品中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量增加, 也会增加氨的挥发损失。因此, 在生产上一般控制沉淀温度为  $60^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ <sup>[10.7]</sup>。

沉淀最终的 pH 值小于 6.5 时, 铀不能完全被沉淀。沉淀最终的 pH 值大于 8 时, 除了增加氨的消耗以外, 得到产品的沉降或过滤性能差。因此, 在生产上一般控制沉淀最终的 pH 值为 7 左右<sup>[10.11]</sup>。

在酸性溶液中, 在  $90^\circ\text{C}$  条件下, 利用尿素在  $\text{H}^+$  离子的催化作用下缓慢分解出氨, 溶液的 pH 值逐渐上升, 氨与溶液中的铀形成氨铀化合物。控制沉淀最终的 pH 值为 7 左右可以得到结晶性能好, 呈片状, 容易过滤的产品。但是, 必须采用两步沉淀的方法先去除溶液中存在的铁、钼、硅等杂质, 才能保证得到过滤性能好的铀产品<sup>[10.11]</sup>。

在采用尿素沉淀时, 尿素的用量一般以溶液中的铀/尿素(质量比) = 1/2.5 为好, 尿素用量过低, 则反应时间太长; 尿素用量过高, 虽然缩短了反应时间, 但是尿素分解出的氨过多, 得到的产品细晶多而且含水量高, 过滤性能也变差<sup>[10.11]</sup>。

由于铀的浓缩物产品中存在的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 会形成不溶于硝酸的铀化合物, 在硝酸溶解时造成铀的损失; 溶于硝酸溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  会影响 TBP 纯化工工艺的萃取效率。因此, 铀的浓缩物产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量需要限制。

虽然从硫酸铵反萃取液(溶液 pH = 3.5 ~ 4.0) 中用氨制备铀的浓缩物产品的成本比较低<sup>[10.12]</sup>, 产品过滤性能良好, 但是由于在沉淀过程生成碱式硫酸铀酰, 在产品中存在大量  $\text{SO}_4^{2-}$ , 即使采用再制浆洗涤和在  $100^\circ\text{C}$  干燥的措施, 产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量按铀计仍有 5.4 % 左右, 产品必须在  $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  煅烧才能完全去除  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[10.15]</sup>。

从硫酸溶液中制备铀的浓缩物时, 必须控制产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。从硫酸溶液中沉淀铀时, 产品中碱式硫酸铀酰含量与溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度有关, 见表 10-9<sup>[10.5]</sup>。

表 10-9 溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对产品的影响

溶液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度 / ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	产品中碱式硫酸盐的含量 / %
0.1	9
0.25	28

为了减少产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量, 可以采用快速沉淀的间歇沉淀方法(快速加入沉淀剂

使溶液的  $\text{pH} = 7 \sim 7.5$ ), 也可以采用控制  $\text{pH}$  值的连续沉淀方法, 以减少产品中的碱式硫酸铀酰。

连续沉淀方法在三个沉淀槽中连续进行: 第一槽控制  $\text{pH} = 5$ , 直至出现絮状物; 第二槽控制  $\text{pH} = 6 \sim 6.5$ , 使沉淀基本完成; 第三槽控制  $\text{pH} = 7 \sim 7.5$ , 使沉淀物被老化, 达到沉淀完全<sup>[10.16]</sup>。采用连续沉淀方法得到的产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量, 明显比采用间歇沉淀方法得到的产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量少<sup>[10.17]</sup>。

沉淀时的搅拌强度要适当, 搅拌可以有助于扩散, 但是强度过大, 不仅消耗能量而且容易打碎已长大的晶体。

由于沉淀剂加入时间都比较短, 因此沉淀时间主要由老化时间决定, 一般来说, 生产上控制的沉淀时间为  $2 \text{ h}$ <sup>[10.7]</sup>。

### 10.2.2.1.3 用流化床设备制备粗粒重铀酸铵

一般情况下, 用氨水制备的重铀酸铵是一种粒度很细, 乃至絮状的沉淀物, 要使其颗粒长大, 必须创造合适的沉淀条件, 最重要的是避免沉淀过程中溶液的酸碱度发生急剧的变化, 防止大量细晶的产生。

流化床沉淀设备是法国首先提出的, 并进行了多次改进<sup>[10.18]</sup>。流化床沉淀设备以自身的细粒重铀酸铵作为均相中和的沉淀剂, 同时又是沉淀物的结晶核心, 可以避免沉淀过程中溶液酸碱度发生急剧变化。

流化床沉淀设备的结构, 见图 10-1<sup>[10.19]</sup>。

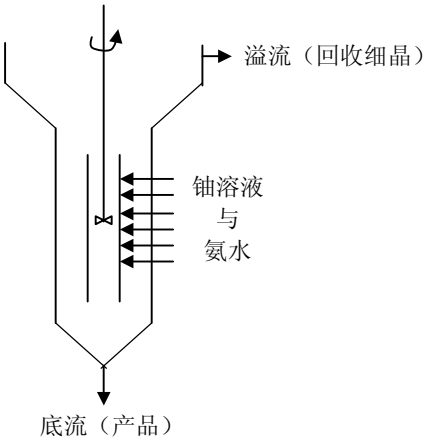


图 10-1 流化床沉淀设备结构示意图

在流化床沉淀设备的中心循环筒中, 含铀的酸性溶液 ( $\text{pH} = 1.0 \sim 1.5$ ) 首先与循环回来的含有大量细颗粒沉淀物的弱碱性 ( $\text{pH} = 7.0 \sim 7.5$ ) 物料相遇, 物料中和了溶液中的部分酸, 使溶液的酸度略有下降 ( $\text{pH}$  值升高); 同时, 物料中的比表面积大、活性高的细颗粒沉淀物被酸性溶液部分溶解, 提高了溶液的铀浓度。当溶液与未被溶解的细颗粒沉淀物组成体系的  $\text{pH}$  值大于  $3.0$  以后, 溶液中的铀会以未溶解的细颗粒沉淀物为结晶中心进行沉淀, 使沉淀物的颗粒长大。在一定的水力学条件下, 细颗粒沉淀物在塔内周而复始地循环

运动，在运动中不断发生再溶解-再沉淀的颗粒长大过程，达到一定粒度的沉淀物在塔内自然沉降，从塔底排出。

在流化床沉淀设备中，细颗粒沉淀物的物料与酸性含铀溶液之间的中和过程，只使溶液的酸度略有下降。当物料流中的氨耗尽以后，细颗粒的沉淀物成为中和剂。因此，这是一个缓慢而且均匀的中和过程。在流化床沉淀设备中实现了慢速中和、细晶返回和沉淀物水力分级的连续过程，可以得到粗粒重铀酸铵产品。

流化床沉淀设备在伊宁铀矿、本溪铀矿（下马塘）、仁化铀矿、赣州铀矿和抚州铀矿得到工业应用，见表 10-10<sup>[10.19]</sup>。结果表明流化床沉淀设备既可以用于含铀的酸性氯化钠解吸液，或含铀的酸性硫酸铵反萃取液，也可以用于含铀的碳酸盐反萃取液。得到的重铀酸铵浆体，经过板框压滤机压滤后，得到的产品质量分析结果见表 10-11<sup>[10.19]</sup>。

表 10-10 流化床沉淀设备的应用

生产厂矿	沉淀塔直径 / mm	铀 溶 液			沉淀剂	处理能力 / (m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )
		溶液体系	铀浓度 / (g · L <sup>-1</sup> )	pH		
伊宁铀矿	1600	NaCl-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 ~ 10	~ 1	NaOH	3.0
本溪铀矿 (下马塘)	1400	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH	21 ~ 27	4.4	NaOH	0.65
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub>	25 ~ 30	~ 10	NaOH	0.60
仁化铀矿	1200	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH	25 ~ 30	4	NH <sub>4</sub> OH	0.60
赣州铀矿	1400	NaCl-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 ~ 10	~ 1	NH <sub>4</sub> OH	2.0

表 10-11 重铀酸铵产品质量

生产厂矿	溶液体系	流化床沉淀设备制备的重铀酸铵产品质量* / %							
		U	H <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	Fe
伊宁铀矿	NaCl-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62.16	37.57	4.51	3.5	0.25	0.55	0.08	2.30
本溪铀矿 (下马塘)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH	66.59	38.70	4.54	<0.2	<0.1	0.20	<0.2	0.175
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub>	64.74	34.92	1.44	-	<0.1	-	0.02	0.12
仁化铀矿	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH	69.53	31.69	9.90	0.076	0.011	0.22	0.069	0.131
赣州铀矿	NaCl-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62.0	33.06	5.0	3.5	0.13	0.25	0.03	0.50

\* 产品中铀和水的分析，以及杂质的分析是分别进行的，存在一定程度的分析误差。

在流化床设备沉淀过程中，沉淀剂中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的含量对母液的铀浓度有一定程度的影响，见表 10-12<sup>[10.19]</sup>。因此，应当尽可能减少沉淀剂中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的含量。

流化床沉淀设备的塔径与溶液中的铀浓度有关。处理铀浓度为 5 g/L ~ 10 g/L 的溶液时，达到年产量 100 t，需要采用 Φ1600mm×5800mm 的流化床沉淀设备；处理铀浓度为 20 g/L ~ 30 g/L 的溶液时，同样达到年产量 100 t，采用的流化床沉淀设备为 Φ1200mm×5300mm 或 Φ1400mm×5500mm<sup>[10.19]</sup>。以年产量 100 t 的规模，处理相同的铀溶液，对流化床沉淀与常规沉淀方法进行经济比较，比较的结果见表 10-13<sup>[10.19]</sup>。

表 10-12 沉淀剂中  $\text{CO}_3^{2-}$  的含量对母液铀浓度的影响

生产厂矿	溶液体系	沉淀剂	最终沉淀 pH	沉淀剂中 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	母液中铀浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
伊宁铀矿	$\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$	$\text{NaOH}$	7 ~ 8	1.6	<5
本溪铀矿 (下马塘)	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$	$\text{NaOH}$	10.5	10	6.9
	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$	$\text{NaOH}$	13		24.7
仁化铀矿	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	7 ~ 8	17	15
赣州铀矿	$\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{OH}$	8	4.7	<5

表 10-13 流化床沉淀与常规沉淀方法的经济比较

沉淀方法	基建投资 / 万元	生产费用 / 万元					
		试剂	工资	电耗	运输	间接费用	小计
流化床	36.32	5.72	4.84	1.30	10.52	4.86	27.24
常规	75.60	16.0	9.68	7.40	21.09	11.89	66.06

#### 10.2.2.2 用氧化镁制备铀的水合氧化物

对于氨的供应比较困难, 或对水中  $\text{NH}_4^+$  的环境要求比较严格的地区, 可以采用氧化镁代替氨, 从酸性溶液中沉淀铀, 得到铀的浓缩物。

用氧化镁从硫酸溶液中沉淀铀的反应方程式为<sup>[10.13]</sup>:



得到水合氧化铀产品,  $x = 1 \sim 2$ 。氧化镁以浆体状态加入铀溶液中, 加料时间和沉淀的最终 pH 值对沉淀铀的影响见表 10-14 和表 10-15<sup>[10.20]</sup>。

表 10-14 加料时间对沉淀铀的影响

氧化镁浆体加入时间 / h	沉淀母液组分含量 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	
	U	Mg
2	9.0	400
4	7.6	440
6	4.4	420

表 10-15 沉淀最终 pH 值对铀沉淀的影响

沉淀最终 pH 值	沉淀母液组分含量 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	
	U	Mg
5.4	24.4	420
7.9	13.0	410
8.5	9.0	400

一般控制氧化镁沉淀的最终 pH = 7.0 ~ 7.5, 沉淀用真空过滤机脱水后, 在 300℃ 以下干燥。对于离子交换工厂, 产品中  $\text{U}_3\text{O}_8$  的含量低于 80 %; 对于溶剂萃取工厂, 产品中  $\text{U}_3\text{O}_8$  的含量高于 85 %<sup>[10.21]</sup>。

从硫酸铵溶液得到的产品中会含有较多的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 把沉淀温度从室温提高到 85℃ 并用热水洗涤, 可以降低产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[10.21]</sup>。溶液中的其它杂质, 可以采用氧化钙和氧化镁两步沉淀的方法去除<sup>[10.20]</sup>。

氧化镁沉淀与其它沉淀方法的经济比较见表 10-16<sup>[10.20]</sup>。

表 10-16 氧化镁沉淀与其它沉淀方法的经济比较

沉 淀 剂	铀的沉淀率 / %	沉淀母液中铀浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	生产 1 kg 铀所用的沉淀剂	
			耗量 / kg	费用 / 元
氨水	99.8	12.8	0.353	0.11
氢氧化钠	99.6	24.2	0.282	0.14
化学纯氧化镁	99.9	7.6	0.255	7.09
工业氧化镁	99.9	7.6	0.272	0.03

氧化镁沉淀的产品, 结晶性能比重铀酸盐好。澳大利亚的铀工厂, 包括 Rum Jungle 工厂和 Mary Kathleen 工厂, 都采用氧化镁制备铀的浓缩物<sup>[10.21]</sup>。但是, 这种固态试剂需要 2 h 才能充分反应, 各批试剂的沉淀性能变化较大, 试剂中常含有二氧化硅和碳酸盐等有害杂质。因此, 氧化镁沉淀法的应用受到限制。

### 10.2.2.3 用过氧化氢制备过氧化铀产品

把过氧化氢加入含铀的酸性溶液中, 可以沉淀出水合的过氧化铀产品。这个方法对铀具有较高的选择性, 尤其溶液中的钼、钒、镍和砷不被沉淀, 使铀得到纯化, 控制沉淀条件可以制备结晶较好的产品。用过氧化氢沉淀铀的反应为<sup>[10.5]</sup>:



这个反应只有在过氧化氢过量的条件下才能进行完全, 最初沉淀出来的水合物含结晶水较多, 经 100℃ 干燥后, 最稳定的水合物是  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 铀含量 70.41 %<sup>[10.22]</sup>。

从铀溶液中沉淀过氧化物, 需要控制溶液的 pH 值和温度<sup>[10.23]</sup>。一般来说, 在 25℃ 调整溶液的 pH = 3.5 (在 2.5 ~ 4.0 范围内) 后, 加入过量的过氧化氢 (超过化学计量的 35 % ~ 100 %), 同时加入适量的碱 (例如: 氢氧化铵) 以中和沉淀反应过程生成的酸, 保持溶液 pH 值在规定的范围内。

为了生成较好的晶状产品, 温度应控制在 30℃ ~ 65℃; 沉淀的最佳 pH 值为 2.8, 比初始的 pH 值稍低一些, 此时铀的回收率最高<sup>[10.24]</sup>。

加拿大曾对过氧化氢沉淀过程的最佳工艺参数进行了详细的研究, 用氧化镁浆体控制沉淀过程的 pH 值, 铀的回收率达到 98.87 %<sup>[10.13]</sup>。过氧化铀的沉淀过程, 可以使溶液中的钼、钒、磷等杂质与铀很好地分离, 因此产品的纯度较高。

在室温条件下, 由于溶液中杂质含量的不同, 沉淀 1 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  消耗  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.18 kg ~ 0.25 kg<sup>[10.12]</sup>。为了中和沉淀过程产生的酸, 沉淀 1 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  消耗  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.25 kg<sup>[10.5]</sup>。

溶液中能与铀配位的阴离子（例如： $\text{SO}_4^{2-}$ ）浓度超过 0.5 mol/L，就会抑制沉淀。溶液中铀浓度太低时，沉淀不完全，而且需要很长时间才会出现沉淀。溶液中存在  $\text{Fe}^{3+}$  会使过氧化氢催化分解，应当通过预处理方法（例如：在  $\text{pH} = 2.4 \sim 3.7$  范围内预先用石灰中和除铁），把溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度降到 0.5 g/L 以下<sup>[10.5][10.25]</sup>。

#### 10.2.2.4 固-液分离和洗涤、干燥

从溶液中得到的铀浓缩物，一般采用浓密或过滤的方法脱水进行固-液分离，通过洗涤以后送去干燥，成为合格的铀产品。

脱水操作有两种基本形式：间歇法和连续法。间歇法使用装料、洗涤和卸料周期性循环操作的各种类型板框压滤机，连续系统使用浓密机和真空鼓式过滤机或离心机。

对于颗粒很细，或形成泥状沉淀物的产品，只能采用沉降浓密处理。对于过滤和浓密都无法处理的沉淀物，必须改变沉淀方法或沉淀条件。

为了除去滤饼中存在的可溶性杂质，可以采用盘上洗涤或再制浆洗涤，洗涤过程可以采用单段或逆流方式完成。洗涤剂应当不溶解铀，为了最大限度地除去杂质并减少铀的损失，需要控制洗涤剂的  $\text{pH}$  值。进行洗涤的过程中，要防止过度稀释和洗涤造成的胶溶作用，影响后续操作。

干燥的目的是降低产品的含水量，选择干燥温度需要考虑铀浓缩物产品的热分解，一般来说，采用的干燥温度应当低于铀浓缩物产品的分解温度。

对重铀酸铵、重铀酸钠和过氧化铀三种铀浓缩物产品，用浓密或过滤方法进行脱水的操作比较，由表 10-17 可见，过氧化铀产品在浓密沉降时，液流上升速度最高，底流密度最大<sup>[10.12]</sup>。

表 10-17 铀浓缩物产品的浓密操作

铀的浓缩物	重铀酸铵	过氧化铀	重铀酸钠
上升速度 / ( $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	0.1 ~ 0.5	0.2 ~ 2.0	0.6 ~ 1.1
底流中固体密度 / %	15 ~ 30	30 ~ 50	35 ~ 40

采用真空过滤或离心过滤时，过氧化铀产品的脱水速率最高，因此滤饼的固体百分比最高，见表 10-18<sup>[10.12]</sup>。

表 10-18 铀浓缩物产品的过滤操作

铀的浓缩物		重铀酸铵	过氧化铀	重铀酸钠
真空过滤	速率 / ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	25 ~ 125	45 ~ 1000	15 ~ 40
	滤饼中固体密度 / %	30 ~ 50	40 ~ 70	30 ~ 50
压滤	速率 / ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	0.4 ~ 10	-	0.4 ~ 15
	滤饼中固体密度 / %	30 ~ 60	-	40 ~ 60
离心过滤	速率 / ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	55 ~ 180	-	95 ~ 120
	滤饼中固体密度 / %	55 ~ 75	65 ~ 75	60 ~ 70



由于过氧化铀不存在煅烧重铀酸铵时所产生的高温吸热分解反应，因此过氧化铀的煅烧速率很快，见表 10-19<sup>[10.12]</sup>。

表 10-19 干燥和煅烧操作条件

铀 的 浓 缩 物		重铀酸铵	过氧化铀
干燥	温度 / °C	120 ~ 400	150 ~ 200
	速率 / (kg • m <sup>-2</sup> • h <sup>-1</sup> )	17 ~ 25	20 ~ 30
煅烧	温度 / °C	400 ~ 800	700 ~ 800
	速率 / (kg • m <sup>-2</sup> • h <sup>-1</sup> )	6 ~ 15	12 ~ 15
	停留时间 / h	1.5 ~ 2.0	1.0 ~ 1.5

### 10.2.3 从碱性溶液中沉淀铀

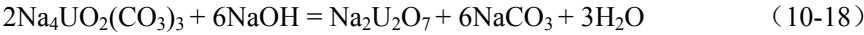
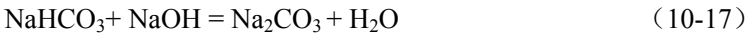
从铀的碳酸钠溶液中直接沉淀铀，一般采用氢氧化钠作为沉淀剂。

#### 10.2.3.1 制备铀的浓缩物

用氢氧化钠作为沉淀剂，可以得到重铀酸钠（Sodium Diuranate，缩写为 SDU），分子式为 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，分子量 = 634，铀含量 73.50 %。

制备重铀酸钠的方法有两种：（1）从碳酸钠溶液中直接沉淀铀，（2）把碳酸钠溶液酸化，加热驱除 CO<sub>2</sub> 以后，用适当的沉淀剂沉淀铀（与从酸性溶液中制备铀浓缩物相同）。

当氢氧化钠加入含铀的碳酸钠-碳酸氢钠溶液中时，它首先与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 作用，当溶液的 pH 值超过 12，过量的氢氧化钠会使溶液中的铀水解并生成 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 沉淀<sup>[10.5]</sup>：



因此，用氢氧化钠从铀的碳酸钠浸出液中沉淀铀，可以达到沉淀铀和补充浸出剂的双重目的。过量的 NaOH 有利于 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 的分解，由于 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 离子极其稳定，因此溶液中的铀难以完全沉淀。但是，由于沉淀母液返回浸出，节省了碳酸钠浸出剂，在经济上是合适的。

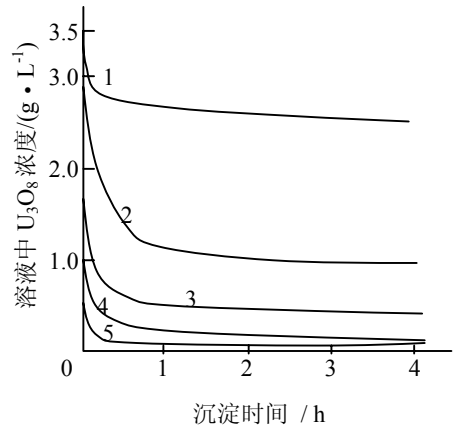
用氢氧化钠从铀的碳酸钠浸出液中沉淀铀时，母液中 NaOH 的过剩量对铀沉淀的影响见图 10-2<sup>[10.5]</sup>。

分析溶液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和铀的浓度，按照式（10-17）和式（10-18）可以计算沉淀铀所需的 NaOH。实践表明，当 NaOH 的实际加入量超过中和溶液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的需要量时，溶液中的铀就能完全沉淀（母液中铀浓度小于 20 mg/L）。因此，NaOH 的实际加入量可以小于按照式（10-17）和式（10-18）计算的理论量之和<sup>[10.26]</sup>。一般来说，从 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 浓度超过 3 g/L 的溶液中沉淀铀时，NaOH 的实际过剩量为 5 g/L ~ 6 g/L 较合适<sup>[10.5]</sup>。

沉淀重铀酸钠与沉淀重铀酸铵一样，也可以采用间歇沉淀或连续沉淀的方法。温度是沉淀过程的重要因素，提高温度会使铀的沉淀率下降，但是必须在 50°C ~ 80°C 范围内沉淀，否则重铀酸钠产品过细而难以过滤。通常把沉淀的一部分返回到下次沉淀过程，以便使沉淀长大。

溶液中的铀浓度较高，或碳酸钠浓度较低时，有利于铀的沉淀，沉淀的条件和氢氧化

钠的消耗量与溶液的铀浓度有关。从碳酸钠浸出液中沉淀铀时，沉淀的条件为：温度 50℃ ~ 80℃，沉淀时间 6 h ~ 12 h；从碳酸钠反萃取液中沉淀铀时，由于铀浓度较高，沉淀的条件为：温度 20℃ ~ 30℃，沉淀时间 2 h ~ 4 h。在 NaOH 的过剩量相同条件下，从碳酸钠浸出液中沉淀 1 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  需要氢氧化钠 5 kg ~ 6 kg，从碳酸钠反萃取液中沉淀 1 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$  只需要氢氧化钠 3 kg ~ 4 kg<sup>[10.12]</sup>。



NaOH 过剩量：1=0.4 g/L，2=1.3 g/L，3=2.3 g/L，4=3.3 g/L，5=8.3 g/L  
原液组成： $\text{U}_3\text{O}_8 = 3.3 \text{ g/L}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 50 \text{ g/L}$

图 10-2 NaOH 的过剩量对铀沉淀的影响

采用氢氧化钠沉淀法得到的黄饼产品中，主要杂质是钠和碳酸盐，有少量硅存在。由于钼酸铵在碱性溶液中溶解度较高，只要控制沉淀的最终  $\text{pH} = 9.5 \sim 10.5$ ，钼酸铵就完全被溶解<sup>[10.5]</sup>。

溶液中的钒可能进入黄饼，采用在黄饼中加碳酸钠后加热焙烧的方法，生成水溶性的钒酸钠，通过水洗的方法就可以去除钒。

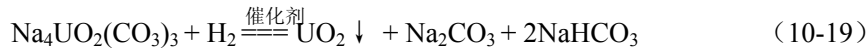
黄饼产品中的钠，可以用硫酸铵洗涤的方法利用复分解作用去除；如果产品中钠含量过高，只能把黄饼用酸溶解后再用氨水沉淀，才能去除<sup>[10.5]</sup>。

#### 10.2.3.2 氢还原法从碱性浸出液制备 $\text{UO}_2$

用氢还原法可以从碳酸钠溶液中沉淀铀，其优点是：可以定量地回收铀，由于沉淀过程没有引入杂质，因此沉淀后溶液（母液）可以完全返回浸出。缺点是：需要在较高的温度和压力下操作，需要手工操作才能取出产品，溶液中的钒和钠会与铀共沉淀，除了溶液中铀已达到核纯以外，从浸出液直接制备核纯的  $\text{UO}_2$  有一定程度的困难。

在五十年代初期，加拿大首先研究了这个方法，用于处理低浓度的铀溶液<sup>[10.27]</sup>。南斯拉夫建成采用氢还原法沉淀的 Kalna 工厂，处理  $\text{U}_3\text{O}_8$  浓度为 0.6 g/L ~ 0.8 g/L 的碳酸钠溶液，所需费用比采用离子交换法浓集后再用常规法沉淀要低<sup>[10.28]</sup>。

碳酸钠溶液中铀的还原和沉淀是在加压和高温条件下，有合适催化剂存在时，用氢气处理铀溶液而完成的。沉淀过程的总反应方程式为<sup>[10.5]</sup>：



为了获得合理的处理时间，温度应当超过 100℃。在 100℃ ~ 200℃ 的范围内，温度每提高 25℃，沉淀速率就提高一倍<sup>[10.27]</sup>。反应速度与氢气分压和催化剂的表面积成正比，除了反应快结束时以外，反应速度基本上与溶液的铀浓度无关，因此溶液的铀浓度越低，所需要的沉淀时间越短。

南斯拉夫的 Kalna 工厂采用的沉淀条件为：温度 150℃，工作压力 2.03 MPa（20 个大气压），含铀溶液连续通过三个串联的加压器，总的停留时间为 90 min。设备配置见图 10-3<sup>[10.28]</sup>。

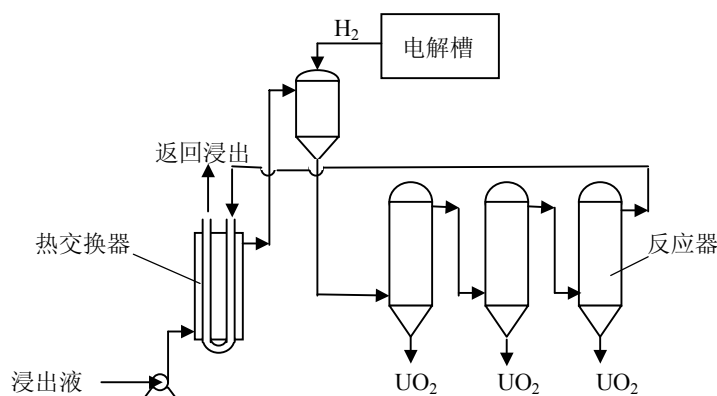


图 10-3 Kalna 工厂用氢还原法从碳酸钠溶液中生产工业  $\text{UO}_2$  的流程

在早期的研究工作中曾采用钴、铂或镍，尤其是镍作为催化剂。镍在浸出液中第一次使用时，需要一个诱导期，只有当镍吸附了一定量的氢气以后才开始被活化。在碳酸钠浸出液中，镍容易被溶液中的有机物污染，影响氢在镍丝表面的吸附量<sup>[10.29]</sup>。

南斯拉夫的研究人员发现反应器中沉淀出来的  $\text{UO}_2$  本身就是一种具有高度活性的催化剂<sup>[10.28]</sup>。在 Kalna 工厂的反应器中放置粗的铁筛网，提供大的表面以便使  $\text{UO}_2$  在铁筛网表面沉淀，避免了固-液分离。用电解法制备氢气，处理 4.5461 L（1 加仑）铀溶液消耗氢气 1.416 L（0.05 立方呎）。每个加压的反应器都连续操作，直到积累近 10 t  $\text{UO}_2$ ，然后成批取出，产品中  $\text{U}_3\text{O}_8$  的含量为 85 % ~ 88 %<sup>[10.28]</sup>。

用  $\text{UO}_2$  作为催化剂时，溶液中  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{NaHCO}_3$  的含量，对铀的沉淀率没有影响。但是，用镍作为催化剂时，溶液中  $\text{NaHCO}_3$  的含量超过 20 g/L，会明显降低铀的沉淀率<sup>[10.5][10.29]</sup>。

溶液中钒的浓度超过 300 mg/L，会降低铀的沉淀率，同时钒也被沉淀<sup>[10.29]</sup>。溶液中的钠可能以重铀酸钠的形式进入产品；但是溶液中的钼，即使浓度达到 3 g/L，既不会影响铀的沉淀，也不进入  $\text{UO}_2$  产品<sup>[10.5]</sup>。

由于碳酸钠溶液中的有机物（腐植酸）会影响催化剂的催化性能，在含较多腐植酸而铀浓度很低的碳酸钠溶液中可以用加氢氧化钠的锌粉还原法直接回收铀，沉淀物的颗粒很细，部分呈胶态，不易沉降，需要加热才能改善固-液分离<sup>[10.30]</sup>。电解还原法和钠汞齐还原法，也是从碳酸钠溶液中还原铀，生成  $\text{U(IV)}$  的氢氧化物沉淀的有效方法<sup>[10.5]</sup>。

### 10.3 制备核纯三碳酸铀酰铵

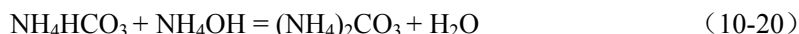
三碳酸铀酰铵 (Ammonium uranyl tricarbonate, 缩写为 AUC) 是属于单斜晶系的黄色晶体, 分子式为:  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ , 它的分子量 = 522, 铀含量 45.59 %, 晶体密度为 2.77 g/cm<sup>3</sup>, 晶体的大小和颜色深浅随结晶方法和条件的不同而不同。

一般来说, 三碳酸铀酰铵是从含铀的铵盐溶液 (包括碳酸铵、硫酸铵和硝酸铵) 中制备的, 并且只是作为铀化合物转化过程中的一个中间产品。

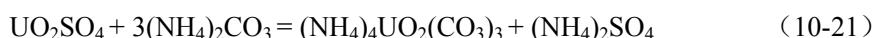
#### 10.3.1 盐析结晶

可以用碳酸铵从含铀的酸性溶液中制备三碳酸铀酰铵。

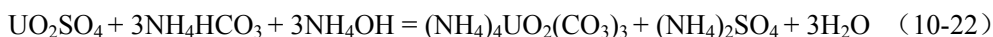
一般来说, 工业使用的碳酸铵是用碳酸氢铵与氨水反应生成的:



用碳酸铵从含铀的硫酸溶液中制备三碳酸铀酰铵的反应为:



因此, 用碳酸铵从含铀的硫酸溶液中制备三碳酸铀酰铵的总反应为:



三碳酸铀酰铵的溶度积  $\text{sp} = [\text{UO}_2^{2+}][\text{NH}_4^+]^4[\text{CO}_3^{2-}]^3 = 490^{[10.13]}$ , 因此三碳酸铀酰铵是易溶于水的化合物, 即使在碳酸铵反萃取条件下, 也可以得到三碳酸铀酰铵溶液。当溶液中相应离子浓度的乘积超过溶度积时, 就会出现三碳酸铀酰铵的结晶。

为了促使溶液中的铀以三碳酸铀酰铵形式结晶析出, 除了保证溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$  (摩尔比) = 3/1 以外, 需要提高溶液中  $\text{NH}_4^+$  的浓度, 利用“同离子效应”达到三碳酸铀酰铵的溶度积, 促使 AUC 结晶, 这就是所谓“盐析结晶”。

翁源铀矿采用硫酸铵反萃取, 用碳酸铵从铀的反萃取液 ( $\text{U} = 20 \text{ g/L} \sim 50 \text{ g/L}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = 1.8 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 3.5 \sim 4.0$ ) 中盐析结晶三碳酸铀酰铵。为了保证铀的沉淀率, 碳酸铵的加入量应当超过理论量的 10 % (一般来说, 沉淀剂为:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 300 \text{ g/L}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} = 3 \text{ g/L} \sim 5 \text{ g/L}$ )。在温度 = 40℃ 条件下, 搅拌 1.5 h, 可以得到合格的 AUC 结晶。结晶母液中残留的铀浓度为 1.5 g/L ~ 3 g/L, 由于铀浓度较高, 结晶母液必须返回用于配制碳酸铵反萃取液, 循环使用; 但是为了防止杂质积累, 需要排放部分结晶母液 (约 20 %), 排放的结晶母液也可以返回萃取以回收其中的铀。沉淀 1 kg 铀消耗  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  约 1.2 kg, 消耗  $\text{NH}_4\text{OH}$  约 1.3 kg。

用高浓度的碳酸铵或碳酸氢铵溶液洗涤的方法, 可以把重铀酸铵产品 (ADU) 转化为三碳酸铀酰铵 (AUC):



由于三碳酸铀酰铵是铀特有的一种化合物, 在 AUC 沉淀 (或结晶) 的过程中其它杂质元素难以共沉淀, 因此制备三碳酸铀酰铵是一种有效的纯化方法。

衡阳铀厂从 TBP 萃取纯化得到的硝酸铀酰溶液中沉淀 ADU, 然后采用碳酸铵溶液处理, 转化为核纯 AUC, 采用 AUC 热分解的方法, 制备核纯  $\text{UO}_2$  产品<sup>[10.4]</sup>。

用碳酸铵对铀产品重结晶制备 AUC 的方法, 可以纯化铀的浓缩物<sup>[10.31]</sup>。重结晶的方法

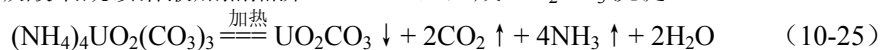
分三步进行：

(1) 转化和溶解。

需要纯化的铀浓缩物产品用软化水制浆后，加入浓度为 4.6 mol/L ~ 5.2 mol/L 的碳酸铵溶液，加温搅拌，使铀的浓缩物按式 (10-23) 转化为 AUC。在加热条件下，加水降低碳酸铵的浓度，使铀溶解转入溶液。 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$  等金属离子生成不溶性化合物，可以用过滤的方法去除。只有  $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_4^{3-}$  才能进入溶液。

(2) 热煮解。

过滤后的三碳酸铀酰铵溶液加热煮沸 (100℃)，生成  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  沉淀：



从溶液煮沸开始，约 1 h 左右铀可以沉淀完全，最终溶液 pH 值应控制在 7 左右，铀的回收率可达 99 % 以上<sup>[10.32]</sup>。

在热煮解的过程中， $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_4^{3-}$  与铀共沉淀， $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  留在溶液中，用过滤的方法与铀分离。热煮解过程释放出的  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$ ，采用冷凝和吸收的方法回收，生成的碳酸铵溶液可以返回使用。

(3) 重结晶。

得到的  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  沉淀物，用 4.6 mol/L ~ 5.2 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液进行转化溶解和重结晶，生成 AUC 晶体：



在重结晶过程中，杂质  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_4^{3-}$  被溶解，留在结晶母液中，经过滤和洗涤可以得到核纯的 AUC。

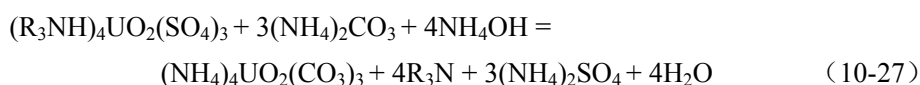
用碳酸铵对铀产品重结晶制备 AUC 的方法，也可以用于纯度较差（例如：含钼较高）的 AUC 产品的纯化处理。

用碳酸铵对铀的粗浓缩物产品重结晶制备核纯 AUC 的方法与用 TBP 萃取法纯化得到的硝酸铀酰沉淀 ADU，再转化为 AUC 的方法比较，具有明显的经济效益<sup>[10.31]</sup>。

### 10.3.2 碳酸铵反萃取(三相结晶)

无论是胺类萃取剂，还是酸性磷类萃取剂或中性磷类萃取剂，都可以用碳酸铵反萃取的方法把铀从有机相转入水相。

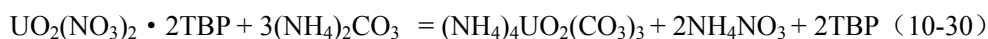
用碳酸铵从胺类萃取剂中反萃取铀的反应为<sup>[10.7]</sup>：



用碳酸铵从酸性磷类萃取剂 (HA) 中反萃取铀的反应为<sup>[10.7]</sup>：



用碳酸铵从中性磷类萃取剂 (TBP) 中反萃取铀的反应为<sup>[10.33]</sup>：

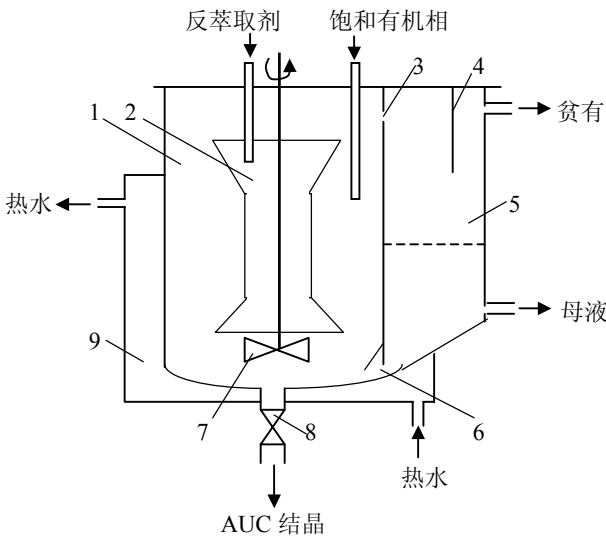


当反萃取液中碳酸铵浓度较低时，得到的是含铀的反萃取溶液。当反萃取液中碳酸铵浓度足够高时，可以在反萃取的同时得到三碳酸铀酰铵结晶，此时，反萃取体系中存在有机相、水相和 AUC 固相，称为：三相结晶反萃取。

由于胺类萃取剂反萃取时，可以生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，它对三碳酸铀酰铵结晶有“同离子效应”，因此胺类萃取剂三相结晶反萃取的试剂消耗比酸性磷类萃取剂低。

三相结晶反萃取同时完成反萃取和盐析结晶两个过程，采用合适的萃取体系，控制适当的操作条件，就可以得到核纯的 AUC 产品。例如：采用 D2EHPA-TBP 协萃体系，提高铀在有机相的饱和度，避免铁的萃取；尽可能采用胺类萃取剂，避免阳离子被萃取；对于含钼高的 AUC 产品可以用重结晶方法去除。

三相分离式连续结晶反萃取器的设备结构，见图 10-4<sup>[10.34]</sup>。



1 结晶室，2 导流筒，3 溢流口，4 挡板，5 自分离室（澄清室），  
6 回流口，7 搅拌桨，8 排料阀，9 加热夹套

图 10-4 三相分离式连续结晶反萃取器的设备结构

设备由结晶室和自分离室（澄清室）组成，反萃取剂和铀的饱和有机相按一定的流比加入结晶室进行反萃取，由于在结晶室形成水相连续的过饱和体系，因此在反萃取的同时析出晶核，并使晶核得到充分的发育。反萃取后的贫有机相、水相和部分晶体从溢流口溢入自分离室，由于三相之间密度的差异，三相自行分离。澄清的贫有机相自溢流，水相（母液）定期排放。晶体由自分离室的锥形底部滑至回流口，与母液一起返回结晶室，确保结晶室内水相连续，同时延长晶体的停留时间，使晶体继续生长。达到一定粒度的晶体在结晶室底部沉积，定期排放至储晶室，经过洗涤和过滤，成为合格的 AUC 产品。

三相结晶反萃取的反萃取剂是： $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，其中 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的用量按理论量的 105 % ~ 110 %（即过量 5 % ~ 10 %）控制，氨水用量按过量 25 % ~ 40 % 控制，反萃取剂中总铵浓度必须超过 2 mol/L，以 2.3 mol/L ~ 2.5 mol/L 为好。一般来说，循环使用的反萃取剂组成为 0.3 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2.0 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，与母液的组成一致，因此母液返回配制反萃取剂的比例越大，需要补充的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 越少。但是，为了避免流程中杂质积累，必须排放部分母液。

温度升高,三碳酸铀酰铵的浓度增加,有利于细晶溶解和粗晶长大,可以提高粗晶产率。但是,温度太高,母液中铀浓度增加,而且碳酸铵会迅速分解。一般来说,三相结晶反萃取的温度应当控制在 40℃ 左右。

三相分离式连续结晶反萃取器可以通过改变搅拌强度,达到改变对晶体的提升力的目的,从而控制产品的粒度,提高粗晶产率。

为了消除聚晶,需要控制反萃取体系的总铀浓度,(总铀浓度为饱和有机相铀浓度与流比(有/水)的乘积)。当反萃取体系的总铀浓度小于 30 g/L 时,无论水相连续还是有机相连续都可以得到单晶。当反萃取体系的总铀浓度大于 30 g/L 时,只有水相连续才能保证形成单晶。

得到的 AUC 晶体用 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗涤,去除  $\text{SO}_4^{2-}$ 。为了避免贫有机相夹带细晶造成铀的损失,结晶室的高度与直径之比值应当大于 2,有机相接触时间需要 60 min,并控制搅拌强度。

三相分离式连续结晶反萃取器在抚州铀矿、息峰铀厂等一批厂、矿得到生产应用。

## 10.4 制备核纯 $\text{UO}_2$

一般来说, $\text{UO}_2$  产品除了可以采用加压氢还原的方法,从碳酸盐溶液制备以外,多数情况下  $\text{UO}_2$  是用铀的化合物(主要是 ADU 和 AUC)采用干法(煅烧)得到的。

由于天然  $\text{UO}_2$  可以作为 Candu 型反应堆的核燃料,低浓  $\text{UO}_2$  ( $^{235}\text{U} = 3\%$ ) 可以作为轻水型反应堆的核燃料,这就要求  $\text{UO}_2$  产品达到核纯(或核电纯)。因此,用于制备  $\text{UO}_2$  的原料必须达到核纯。

$\text{UO}_2$  是制备  $\text{UF}_4$  或  $\text{UF}_6$  的中间产品,但是从铀矿石加工工艺基本流程的角度(见图 10-5)出发,应当认为  $\text{UO}_2$  是铀矿石加工工艺的最终产品。

应当指出,目前的铀矿加工工艺,完全可以制备核纯的  $\text{UO}_2$  产品。由于化学法分离铀同位素一般采用离子交换色谱法或溶剂萃取法,也应当属于采用湿法冶金方法的铀矿加工工艺的研究范围。因此,在取得核纯氯化铀酰的基础上,采用化学法分离铀同位素,就可以制备低浓  $\text{UO}_2$  产品<sup>[10.35]</sup>。

### 10.4.1 从硝酸铀酰 (UNH) 制备 $\text{UO}_2$

用铀的矿石浸出液经过多次纯化处理,可以得到符合核纯要求的硝酸铀酰 (UNH) 溶液。

从硝酸铀酰溶液制备  $\text{UO}_2$  产品,可以用蒸浓的硝酸铀酰(铀浓度达到 1000 g/L 左右)首先在 300℃ 左右脱硝得到  $\text{UO}_3$ ,然后在 500℃ ~ 650℃ 用氢(或裂解氨)还原  $\text{UO}_3$ ,得到  $\text{UO}_2$  产品。也可以用一步法脱硝还原,得到  $\text{UO}_2$  产品。

在  $\text{UO}_3$  还原过程中,为了保证还原率,整个体系应当处于还原性气氛中。采用氢气还原时,应当通入惰性气体,例如:氮气,形成保护气氛。当采用氨气时,由于高温时氨裂解产生氢气可以用于还原  $\text{UO}_3$ ,同时产生的氮气则成为保护气氛。

一步法脱硝还原,是指在一个反应器内硝酸铀酰与氢(或裂解氨)反应直接生成  $\text{UO}_2$  的工艺过程。体系的总反应方程式为<sup>[10.36]</sup>:



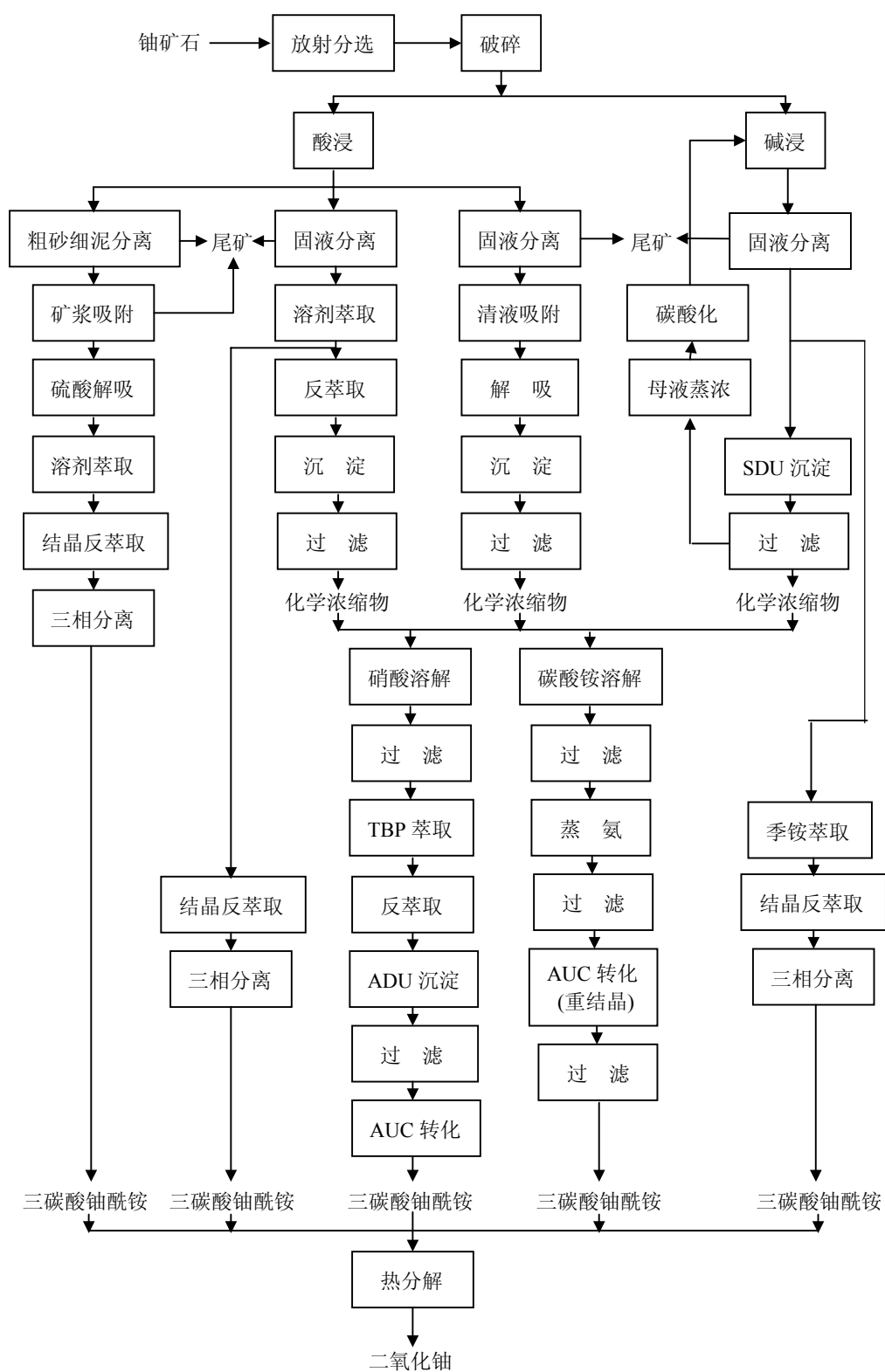


图 10-5 铀矿石加工工艺的基本流程



反应在大于 620℃ 的温度下进行。从反应体系的尾气分析, 不仅存在 NO 和 H<sub>2</sub>O, 而且还有 NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> 和少量 NO<sub>2</sub>, 这表明实际进行的反应过程比式 (10-31) 所表达的过程要复杂得多。生产实践表明, 提高氢气的过剩量和提高反应温度, 尾气中可以消除 NO<sub>2</sub>, NO 的含量也明显减少。

一步法脱硝还原工艺与先脱硝后还原的工艺比较, 优点是流程短、设备少、能量消耗低、尾气处理简单。但是, 一步法脱硝还原过程中, 进入反应体系的氢气大量被脱硝产生的 NO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 消耗, 因此氢气用量比较高, H<sub>2</sub>/U (摩尔比) = 10/1 左右<sup>[10.36]</sup>。

但是, 无论是一步法还是两步法, 由硝酸铀酰 (UNH) 制备的 UO<sub>2</sub>, 氢氟化的活性都比较差。

#### 10.4.2 从重铀酸铵 (ADU) 制备 UO<sub>2</sub>

核纯的重铀酸铵 (ADU) 可以用三种方法制备 UO<sub>2</sub>: (1) 直接用氢还原; (2) 预先热解 (在空气或水蒸汽中) 为 UO<sub>3</sub>, 再用氢还原; (3) 预先热解为 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 再用氢还原。

在惰性气氛中, ADU 的热解可以分为三个阶段:

在较低的温度 (小于 200℃) 下, ADU 失去吸附水和结晶水。这个阶段的基本特征是没有氨释放出来。

在 200℃ ~ 350℃ 时, 基本处于第二阶段。在这个阶段, ADU 发生分解, 释放出 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 一部分氨以配位体形式与产生的 UO<sub>3</sub> 形成配合物, 保留在 UO<sub>3</sub> 晶格中。ADU 的分解反应为<sup>[10.36]</sup>:



由于氨部分被固相保留, 释放的氨量比 ADU 组分中的氨含量少。

在 350℃ ~ 450℃ 时, UO<sub>3</sub> 被本身保留的 NH<sub>3</sub> 还原为 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 这种自还原反应放出大量的热, 在 400℃ 时, 形成放热高峰, 这就是第三阶段。

如果在氢气中加热, 在 500℃ 左右又出现一个放热高峰, 此时 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 被进一步还原为 UO<sub>2</sub>。一般认为, 超过 450℃, 是 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的氢还原阶段。

在空气中热解 ADU 时, 在 350℃ 左右得到的产物是无定形的 UO<sub>3</sub>, 超过 600℃ 将按下式分解得到 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[10.36]</sup>:



ADU 的热解还原是一个比较复杂的过程, 热解还原得到的 UO<sub>2</sub> 产品的性能受许多因素的影响, 包括: ADU 的性能、设备类型、还原温度和时间、料层厚度、气氛组成、气流速度等。只有使用性能良好的 ADU, 选用合适的生产设备, 控制工艺条件, 才能获得满意的 UO<sub>2</sub> 产品。

工业可以应用的 ADU 热解还原设备有: 回转炉和流化床 (包括: 搅拌流化床和脉冲流化床)。

由重铀酸铵 (ADU) 热解制备的 UO<sub>2</sub> 产品, 氢氟化的活性比由硝酸铀酰 (UNH) 制备的 UO<sub>2</sub> 好。

#### 10.4.3 从三碳酸铀酰铵 (AUC) 制备 UO<sub>2</sub>

用三碳酸铀酰铵 (AUC) 可以制备具有良好的氢氟化活性的 UO<sub>2</sub> 产品, 因此在大多数情况下, 都采用 AUC 热解制备 UO<sub>2</sub> 产品。

在隔绝空气条件下, AUC 在 170℃左右开始分解; 在 240℃ ~ 385℃时, 全部分解为  $\text{UO}_3$ ; 在 385℃ ~ 460℃时,  $\text{UO}_3$  重结晶, 并生成组分接近  $\text{U}_3\text{O}_8$  的氧化物; 继续加热, 当温度超过 620℃, 全部转化为  $\text{UO}_2$  产品。

在隔绝空气条件下, AUC 热解还原的总反应方程式为<sup>[10.36]</sup>:



由 AUC 热解还原生产陶瓷级  $\text{UO}_2$  是在氢气气氛中进行的, 热解的过程与隔绝空气条件下的热解略有不同。

在氢气气氛中, 在大约 100℃时, AUC 开始显著分解; 在 180℃ ~ 190℃时, 分解急剧进行; 到 250℃时, 失重达 43.9 %, 分解基本完成, 产物为无定形的  $\text{UO}_3$ ; 继续提高温度到 400℃, 出现再结晶放热; 当温度达到 485℃左右,  $\text{UO}_3$  已被氢还原为  $\text{UO}_2$ , 并再次放热。由此可见, 在氢气气氛中 AUC 的热解温度比在隔绝空气条件下低。

在生产上, AUC 的热解还原采用流化床设备, 一般在 500℃ ~ 600℃条件下进行。得到的陶瓷级活性  $\text{UO}_2$  粉末, 氧铀比为 2.06 ~ 2.13, 具有良好的流动性和可烧结性, 烧结后的  $\text{UO}_2$  芯块中具有“抗肿胀孔”, 可以储藏中子辐照中产生的气体裂变产物<sup>[10.36]</sup>。

## 10.5 制备核纯 $\text{UF}_4$

制备核纯  $\text{UF}_4$  的目的是为了制备  $\text{UF}_6$  或金属铀, 以核纯的铀氧化物(包括:  $\text{UO}_2$ 、 $\text{UO}_3$  和  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 为原料, 可以采用干法制备  $\text{UF}_4$ , 也可以采用湿法制备  $\text{UF}_4$ 。

干法, 即: 通过气、固相反应, 进行还原和氢氟化, 得到  $\text{UF}_4$ 。

湿法, 即: 在水溶液体系, 通过还原和氢氟酸沉淀, 得到  $\text{UF}_4$ 。

以  $\text{UO}_2$  为原料的湿法生产工艺曾经在  $\text{UF}_4$  生产中占主导地位。由于湿法工艺存在工艺流程长、试剂消耗大、产品成本高和产生废液多等缺点, 逐渐被干法取代。但是, 湿法工艺纯化能力高, 尤其可以用铀的矿石浸出液通过纯化工艺制备  $\text{UF}_4$  产品, 大大降低了生产  $\text{UF}_4$  的成本。因此, 湿法工艺至今仍然具有一定的吸引力。

从铀的湿法冶金的角度,  $\text{UF}_4$  是铀工业产品系列中, 可以采用湿法生产的最后一个产品。从矿石浸出液直接制备  $\text{UF}_4$ , 仍然属于铀矿加工工艺的研究范围。

### 10.5.1 从铀矿浸出液制备 $\text{UF}_4$

从铀的矿石浸出液制备  $\text{UF}_4$  工艺研究的高潮出现在五十和六十年代, 工艺研究的目的是从处理铀的矿石浸出液出发, 不经过制备铀的浓缩物和二氧化铀的阶段, 直接生产核纯的四氟化铀。

自 1956 年美国提出了从铀矿石直接制备核纯  $\text{UF}_4$  的方法(Winlo 法)后, 相继出现了 Excer 法、SIMO 法、动燃法和六氟化铀水解法等。从 1962 年 ~ 1971 年, 我国也开展了从铀矿浸出液直接制备核纯  $\text{UF}_4$  工艺流程的研究工作(称为: 141 流程), 在本溪铀矿(草河口)和赣州铀矿进行试验, 并得到生产应用。

Winlo 法是美国原子能委员会提出的湿法制备  $\text{UF}_4$  的流程<sup>[10.37][10.38]</sup>。它是以铀矿石的浸出液为原料, 通过溶剂萃取法使铀得到纯化, 然后在纯化后的含铀氯化物溶液中, 在  $\text{Cu}^{2+}$  存在的条件下, 用  $\text{SO}_2$  还原  $\text{UO}_2^{2+}$  到  $\text{U}^{4+}$ , 用氢氟酸沉淀, 得到四氟化铀。

Excer 法是由美国 Oak Ridge National Laboratory 提出的从铀矿石的浸出液制备  $\text{UF}_4$  的

流程<sup>[10.39][10.40]</sup>。它采用离子交换树脂从铀矿石的硫酸浸出液中吸附铀，然后用 6 mol/L ~ 8 mol/L 的 HCl 溶液解吸，含  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  的解吸液用金属铁还原（或汞阴极电解还原），把  $\text{UO}_2^{2+}$  还原到  $\text{U}^{4+}$ ，最后用氢氟酸沉淀，得到四氟化铀。

SIMO 法是法国西部矿业公司和佩希内·于纪恩·库尔曼公司研究成功的湿法制备  $\text{UF}_4$  的流程<sup>[10.41]</sup>。它以  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  溶液为原料，由于硝酸介质的氧化性，在工业上不宜采用在硝酸介质中进行六价铀的还原，因此首先需要转换体系，往 400 g/L 的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入浓硫酸，在 120℃ 脱硝后生成  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液，然后用电解还原的方法把  $\text{UO}_2^{2+}$  还原到  $\text{U}^{4+}$ ，用氢氟酸沉淀，得到四氟化铀。

动燃法（PNC 法）是六十年代日本动力堆和核燃料开发公司研制成功的由铀矿石浸出液直接制备  $\text{UF}_4$  的湿法工艺流程<sup>[10.41][10.42]</sup>。

最初的动燃法是采用胺类萃取剂从硫酸溶液中萃取铀，用 8 mol/L HCl 溶液转型，0.05 mol/L 的 HCl 溶液反萃取，反萃取得到的  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  溶液，用电解还原的方法把  $\text{UO}_2^{2+}$  还原到  $\text{U}^{4+}$ ，然后用氢氟酸沉淀，得到四氟化铀。

1976 年，日本对动燃法流程进行改进，建立了新的 PNC 流程。新的 PNC 流程把原来的浓盐酸转型改成稀盐酸反萃取，得到的反萃取液以硫酸铀酰为主，进行电解还原，用氢氟酸沉淀四价铀，得到四氟化铀。

日本的 Ningyo-Toge 矿从投产开始就采用 PNC 流程，是目前世界上采用从矿石浸出液制备核纯四氟化铀的唯一工厂。

141 流程是我国研究的从铀矿石的浸出液直接制备四氟化铀流程的简称，141 流程的研究过程可以分为三个阶段：

1962 年 ~ 1967 年，采用三脂肪胺从铀的硫酸浸出液中萃取铀，用 7 mol/L ~ 9 mol/L HCl 转型以后，用无离子水反萃取，得到的反萃取液（ $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  溶液）在  $\text{Cu}^{2+}$  离子存在的条件下，用  $\text{SO}_2$  还原  $\text{UO}_2^{2+}$  到  $\text{U}^{4+}$ ，用氢氟酸沉淀，得到四氟化铀。这个流程在本溪铀矿（草河口）进行中间试验，取得了成功。

1967 年 ~ 1969 年，对三脂肪胺萃取得到的含铀有机相，用 3 mol/L HCl +  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  溶液转型，无离子水反萃取，反萃取液（ $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  溶液）加盐酸后用于转型，减少了流程中的含氯废水。转型液（ $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液）用电解还原的方法把  $\text{UO}_2^{2+}$  还原到  $\text{U}^{4+}$ ，然后用氢氟酸沉淀，得到四氟化铀。这个流程的主要特点是采用电解还原的方法，取代了原来的  $\text{SO}_2$  还原方法，操作环境得到改善。

1969 年 ~ 1971 年，以赣州铀矿为对象，采用铀矿石流态化浸出，矿浆吸附，用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  从树脂上解吸铀，解吸合格液采用三脂肪胺萃取，4.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反萃取，反萃取液（ $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液）用电解还原的方法把  $\text{UO}_2^{2+}$  还原到  $\text{U}^{4+}$ ，然后用氢氟酸沉淀，得到四氟化铀。这个流程的特点是用硫酸反萃取取代盐酸转型和水反萃取，虽然硫酸反萃取效率不如盐酸，但是在流程中彻底消除了含氯废水，使整个矿石处理工艺统一为硫酸体系，有利于溶液返回使用<sup>[10.43]</sup>。由于采用离子交换与溶剂萃取结合的 Eluex 流程，可以得到核纯的四氟化铀。赣州铀矿的水冶厂按这个流程进行设计，并投入生产应用。

由于四价铀的硫酸盐在水中的溶解度比四价铀的氯化物低，因此在硫酸体系进行铀的电解还原时，容易析出硫酸铀  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  结晶。 $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  结晶在硫酸溶液中的

溶解度随温度增加而减少，见表 10-20<sup>[10.44]</sup>。

表 10-20  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  结晶在 1.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度

温度 / °C	15	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解度 / %	7.41	6.87	6.44	5.76	5.21	4.41	3.83	3.54	3.40	3.31

为了避免电解还原过程中  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的析出，需要往溶液中加入  $\text{F}^-$ ，一般控制  $\text{F}/\text{U}$ （质量比）= 0.04 ~ 0.05，同时溶液中的铀浓度不应超过 100 g/L<sup>[10.44]</sup>。

为了生成含结晶水少的  $\text{UF}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ，氟化沉淀的温度控制在 95℃ 左右，氢氟化时间为 1.5 h，老化 1 h，氢氟酸要过量 10 %。但是，从硫酸溶液中沉淀的四氟化铀必然会夹带一定程度的  $\text{SO}_4^{2-}$ ，要减少四氟化铀产品中的  $\text{SO}_4^{2-}$ ，用于沉淀的溶液中铀浓度不应超过 60 g/L<sup>[10.45]</sup>。

从铀的矿石浸出液制备四氟化铀的工艺，一般得到的产品形式为  $\text{UF}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ，由于后续工艺希望用无水四氟化铀作为原料，因此需要脱水，制备无水四氟化铀产品。1970 年我国制订的核纯四氟化铀标准，见表 10-21。

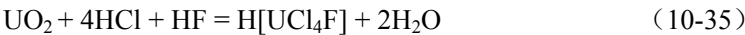
表 10-21 我国制订的核纯  $\text{UF}_4$  标准（1970 年）

项目	指 标	项目	指标/(mg · kg <sup>-1</sup> )	项目	指标/(mg · kg <sup>-1</sup> )	项目	指标/(mg · kg <sup>-1</sup> )
U	> 74 %	Si	< 100	Cu	< 40	Mo	< 10
$\text{UO}_2$	< 8 %	B	< 0.2	Mn	< 20	V	< 20
$\text{H}_2\text{O}$	< 0.2 %	Fe	< 150	Al	< 100	$\text{SO}_4^{2-}$	< 500
堆比重	> 1.5 g/cm <sup>3</sup>	Ni	< 80	W	< 6		
		K+Na	< 100	Cr	< 60		

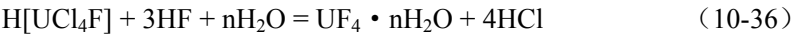
### 10.5.2 从 $\text{UO}_2$ 制备 $\text{UF}_4$

我国包头铀厂采用以核纯  $\text{UO}_2$  为原料，用配位溶解的方法生产  $\text{UF}_4$  的工艺，是最早应用于生产的湿法生产四氟化铀的工艺<sup>[10.41]</sup>。

由于水冶厂生产的核纯  $\text{UO}_2$ ，在存放和运输的过程中会有部分被氧化。因此，首先需要在卧式迴转炉中用氢气还原。然后，用盐酸-氢氟酸进行配位溶解：



$\text{UO}_2$  溶解后，再用氢氟酸进行沉淀，得到含结晶水的四氟化铀。



在配位溶解方法生产四氟化铀的工艺中，杂质的净化作用主要是在配位溶解、氢氟酸沉淀和沉淀洗涤的过程中实现的，可以得到核纯的四氟化铀产品。

四氟化铀的结晶水含量与沉淀的工艺条件有密切关系，控制温度在 65℃ ~ 80℃ 范围内，才能得到晶体致密、粒度合适、堆密度符合要求和较稳定的  $\text{UF}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ，该产品容易过滤、洗涤和脱水。

## 参考文献

- [10.1]中国技术经济研究会. 技术经济手册(矿山卷). 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 843~844.
- [10.2]IAEA. Manual on Laboratory Testing for Uranium Ore Processing. Vienna: IAEA, 1990, Technical Reports Series No. 313: 100~105.
- [10.3]Colborn R P, Bayne D L G, Slabber M N. 南非的铀纯化技术——三氧化铀的生产、原料性质及核纯要求. In: 黄饼和铀氟化物的生产. 北京: 出版者不详, 1984. 219~242.
- [10.4]邓佐卿, 黄伦光, 庄海兴, 等. 我国天然铀纯化技术研究的发展与现状. 铀矿冶, 1998, 17(4): 231~238.
- [10.5]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 211~244.
- [10.6]戴安邦, 尹敬执, 严志弦, 张青莲. 无机化学教程. 北京: 人民教育出版社, 1958. 253~259.
- [10.7]王德义, 谌竞清, 赵淑良, 姜志新. 铀的提取与精制工艺学. 北京: 原子能出版社, 1982. 268~286.
- [10.8]蒋学清. 分步沉淀去铁提高重铀酸铵产品质量. 铀矿冶, 1987, 6(4): 65~67.
- [10.9]李建华, 曾毅君, 李尚远, 等. 两步沉淀法生产黄饼新工艺研究. 铀矿冶, 1997, 16(3): 181~185.
- [10.10]李林新. 晶种循环常温沉淀法从低浓度铀溶液中回收铀. 铀矿冶, 1984, 3(2): 19~22.
- [10.11]伊敏, 苑绍华, 高淑玲. 制备结晶状重铀酸铵产品的工艺研究. 铀矿选冶, 1979, (2): 1~15.
- [10.12]Litz J E, Coleman R B. 美国沉淀法生产黄饼的述评. In: 黄饼和铀氟化物的生产. 北京: 出版者不详, 1984. 91~106.
- [10.13]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 238~254.
- [10.14]殷承美. 用“循环沉淀法”生产铀化学浓缩物. 铀矿冶, 1989, 8(1): 21~26.
- [10.15]Rodriguez B. 自“帕莱克斯”流程反萃取液制备硫酸根含量低的铀浓缩物. In: 黄饼和铀氟化物的生产. 北京: 出版者不详, 1984. 77~90.
- [10.16]Merino J L. 重铀酸铵悬浮液的性质. In: 黄饼和铀氟化物的生产. 北京: 出版者不详, 1984. 60~76.
- [10.17]PCUK(Produits Chimiques Ugine Kuhlmann). Ammonium Uranate and Process for the Production Thereof. GB 2051028 A. 1981.
- [10.18]陈志洪, 黄昌海, 刘凤山, 等. 用流态化技术制取优质粗粒重铀酸铵. 铀矿冶, 1994, 13(1): 14~19.
- [10.19]陈志洪, 刘凤山, 郑剑平, 等. 流化床沉淀优质粗粒重铀酸铵的工业应用. 湿法冶金, 2000, 19(3): 1~8.
- [10.20]彭如清, 漆明鉴, 兰兴华, 等. 用薄层浸出-树脂离子交换-氧化镁沉淀法回收铀. 铀矿冶, 1984, 3(3): 11~18.
- [10.21]Alfredson P G. 澳大利亚黄饼和铀的氟化物生产经验. In: 黄饼和铀氟化物的生产. 北京: 出版者不详, 1984. 136~169.
- [10.22]Katz J J and Rabinowitch E. The Chemistry of Uranium the Element, its Binary and Related Compounds, National Nuclear Energy Series, Division VIII Volume 5. New York: Dover Publication Inc., 1951. 290.
- [10.23]Mohr P. Production of Uranium Peroxide. U.S. Patent No. 2551543. 1951.
- [10.24]Spiegler L. Separation of Uranium from Mixtures. U.S. Patent No. 2770521. 1956.
- [10.25]高锡珍, 林嗣荣, 郭尔华, 等. 用过氧化氢从下马塘铀矿石浸出液中沉淀铀. 铀矿冶, 1997, 16(1): 6~12.
- [10.26]金国民. 沉淀碳酸钠反萃取液中铀的氢氧化钠用量的计算. 铀矿选冶, 1981, (1): 6~9.

- [10.27]Forward F A, et al. Studies in the Carbonate Leaching of Uranium Ores. Canadian Min. & Met. Bull., 1953, (10): 634~647.
- [10.28]Bunji B, et al. Industrial Application of Catalytic Precipitation of Uranium. In: Proceedings of the Third International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 28. Geneva: United Nations, 1964, 250~254.
- [10.29]赵葆芬, 武建中. 用氢还原法从碳酸盐浸出液中沉淀 $\text{UO}_2$ 的初步研究. 铀矿选冶, 1978, (3): 23~32.
- [10.30]杨选, 陈与德, 袁顺庆, 等. 用还原沉淀法从碱性解吸液中回收铀. 铀矿选冶, 1981, (4): 7~10.
- [10.31]谭焕昌, 文锦凤. 用重结晶法纯化重铀酸铵和高钼三碳酸铀酰铵. 铀矿冶, 1995, 14(1): 30~36.
- [10.32]张玉泰, 高锡珍, 黄崇元. 采用碱性解吸系统从加工地浸液的饱和树脂中回收铀. 铀矿冶, 1997, 16(2): 92~99.
- [10.33]黄伦光, 庄海兴, 左建伟, 等. 国内外铀纯化工艺状况. 铀矿冶, 1998, 17(1): 31~42.
- [10.34]五所. 半工业性的三相分离式连续结晶反萃取器. 铀矿选冶, 1976, (2): 39~45.
- [10.35]杨伯和. 化学法分离铀同位素. 铀矿冶, 2000, 19(1): 32~37.
- [10.36]沈朝纯, 沈天荣. 铀及其化合物的化学与工艺学. 北京: 原子能出版社, 1991. 36~50.
- [10.37]Petrov H G, Allen R J and Magno P J. USAEC Report WIN-90. National Lead Co., Inc., 1958.
- [10.38]Allen R J, et al. Preparation of Dense Metal Grade Uranium Tetrafluoride from Uraniferous Ores. In: Proceedings of the Second United National International Conference on the Peaceful Used of Atomic Energy, Vol. 4. Geneva: United Nations, 1958, 121.
- [10.39]Higgins I R, et al. The Excer Process: an Aqueous Method for the Production of Pure  $\text{UF}_4$  from Crude Uranium Sources. In: Proceedings of the Second United National International Conference on the Peaceful Used of Atomic Energy, Vol. 4. Geneva: United Nations, 1958, 113~117.
- [10.40]Higgins I R, Roberts J T, Hancher C W and Marinsky J A. Preparing  $\text{UF}_4$  by Ion Exchange and Electrolysis. Ind. Eng. Chem., 1958, 50(3): 285~292.
- [10.41]沈朝纯, 沈天荣. 铀及其化合物的化学与工艺学. 北京: 原子能出版社, 1991. 112~238.
- [10.42]Takenka S and Kawate H. Some Recent Improvements in a Uranium Processing Pilot-Plant at the Ningyo-Toge Mine. In: Uranium Ore Processing. Vienna: IAEA, 1976. 55~67.
- [10.43]五所. 硫酸反萃取电解还原制取核纯四氟化铀. 铀矿选冶, 1976, (1): 13~17.
- [10.44]李雁南. 硫酸铀酰电解还原的研究. 铀矿选冶, 1981, (3): 17~22.
- [10.45]范善海, 刘廉清. 四氟化铀晶体夹带硫酸根的研究. 铀矿选冶, 1980, (2): 15~21.