

第一章 绪 论

1.1 在自然界中的铀

铀是一个在自然界存在的天然放射性元素，1789 年被克拉普洛特 (M. H. Klaproth) 发现，当时恰好发现了天王星 (Uranus)，因此就以“天王星”命名为 Uranium。中国按英文名的第一个字母“U”的音，称它为“铀”。

经过大量调查研究，人们发现铀在自然界的分布是相当广泛的，地壳和海水中大量的铀，甚至宇宙空间也有少量铀存在。

地球由地壳、地幔和地核三部分构成。地壳的厚度极不均匀，最薄的海洋地壳厚度仅 5 km，最厚的大陆地壳（我国的青藏高原）厚度超过 65 km，地壳主要由硅和铝组成。地幔在地壳以下直到 2900 km 的深度，成分以硅、镁、铁为主。地核位于地幔下面，其半径约为 3500 km，主要成分是铁和镍。

自然界的铀集中分布于地壳中，往下显著减少。据计算，地壳中平均 1 g 岩石的含铀量约为 $3 \times 10^{-6} \text{ g} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ g}$ ，在地壳的第一层（距地表 20 km）内含铀近 $1.3 \times 10^{14} \text{ t}$ 。但是，铀在地壳内的分布极为分散，富矿很少。

海水中铀的含量约为 3.3 mg/t，因此海水中总含铀量可达 $4.5 \times 10^9 \text{ t}$ 。此外，大部分温泉、湖水、河水和某些有机体中也都有少量铀存在。

据分析，宇宙空间落到地球上的陨石中含有少量铀，这表明宇宙空间也有铀存在。

铀自 1789 年发现以来，它只是作为一个化学元素被人们研究，很少应用。1896 年贝克勒尔 (H. Becquerel) 发现放射性和 1898 年居里夫妇从铀矿中发现镭以后，作为获得镭的原料，铀矿开采才有一些发展。1938 年，发现并确定了铀核裂变现象，使人们认识到可以通过人为的方法，促使铀核发生裂变，释放出巨大的能量。理论上，1 kg ^{235}U 全部裂变反应后所释放出的能量相当于 2500 t 无烟煤完全燃烧所释放出的能量。从此，人们可以开发和利用一种新的能源——原子核能，人类社会进入了原子能时代。

1.2 铀工业的发展历史和现状

铀工业是在二十世纪四十年代初期开始建立的，当时正是战争时期，建立铀工业的主要目的是为了军事上的需要。通过开发扎伊尔的欣科洛布韦 (Shinkolobwe) 矿和加拿大的大熊湖 (Great Bear Lake) 矿，加上处理美国科罗拉多州以前提取镭和钋后留下的尾矿，提供了第二次世界大战期间为制造原子弹所需要的铀^[1.1]。1946 年随着美国原子能法的通过，有关国家的铀矿地质勘探和开采工作才普遍开展起来，从此开始对从矿石中提取

铀的工艺进行系统和仔细的研究。在美国和加拿大首先建立了铀水冶厂以后，一个由地质勘探、铀矿开采和用湿法冶金的方法从矿石中提取铀组成的独立工业体系开始出现。铀工业是原子能工业（核工业）的基础，它以铀矿石为原料，通过浸出、纯化和制备产品的湿法冶金工艺过程，为原子能工业提供合格的原料。因此，铀工业的发展取决于原子能工业的需求。

原子能工业（核工业）建立初期是与人类社会的政治和军事的需要紧密结合的，制造原子弹和氢弹的军备竞赛直接刺激了铀工业的发展。二十世纪五十年代是铀工业大发展的时期，美国集中力量普查了西部铀矿资源，使美国西部的矿石可采储量从 1946 年的 $9.07 \times 10^5 \text{ t}$ 激增至 1959 年的 $8 \times 10^7 \text{ t}$ 左右。同时，美国、加拿大和南非等国家共建成投产了七十多个铀水冶厂，铀矿石的总处理量达到 $1.5 \times 10^5 \text{ t/d}$ 。到 1959 年，资本主义国家铀的年产量按 U_3O_8 计达到 $39319 \text{ t}^{[1,2]}$ 。铀工业的发展促进了从矿石中提取铀的湿法冶金工艺的发展，铀矿石的浸出工艺（包括硫酸浸出和碳酸盐浸出）更趋完善，矿浆离子交换、溶剂萃取和无介质磨矿等新工艺相继出现，并应用于生产。

原子能的和平利用是人类开发核能的主要目的。自 1956 年第一次和平利用原子能的国际会议召开以后，迫于人类的和平愿望，铀的军用需求缩减。但是，由于核电计划增长缓慢，1962 年以后铀的产量逐年下降，1966 年的铀产量只有 $14700 \text{ t}^{[1,2]}$ ，大量铀生产能力闲置。到六十年代末，工业界相信核动力是一种价廉而可靠的能源供应方案，在全世界范围内开始热衷推行核动力计划。结果，在七十年代，核电机组的建造迅速增长。根据 IAEA 动力堆信息系统（PRIS）收集的数据^[1,3]，到 1980 年世界的核发电量已经从 1970 年的 75.4 TWh 增加到 692.1 TWh，核电在世界总发电量中的份额从 1970 年的 1.5 % 增加到 1980 年的 8.4 %，十年中核电产量增长了约 8 倍，平均年增长率为 24 %。核电机组的增长使铀的供应量不足，导致许多国家广泛开展铀矿勘探工作，铀的勘查费用在 1979 年达到历史最高纪录，到 1984 年底主要资源级别的铀资源总量达到 3.5 Mt 铀^[1,2]。铀的生产得到迅速恢复和发展，1980 年仅资本主义国家铀的年产量按 U_3O_8 计达到 44000 t 的新水平。到 1984 年底，资本主义国家生产铀的累计总量按 U_3O_8 计达到 $777386 \text{ t}^{[1,2]}$ 。

1986 年 4 月发生在乌克兰的切尔诺贝利核电站事故，使许多国家的公众出于担心核反应堆对环境的影响而反对发展核电。尽管切尔诺贝利核电站事故的综合影响在世界各地不尽相同，但它是欧洲核应用的增长几乎完全停止的原因之一^[1,3]。八十年代以来，尽管核电容量每年都在增长，但增长率在下降，1985 年 ~ 1990 年核发电量虽然增至 1913 TWh，年增长率只达到 6.4 %，1990 年 ~ 1994 年期间下降为 2.8 %，只有亚洲的一些地区（包括中国）仍然把核电作为一种解决能源问题的有吸引力的选择。核电的收缩直接影响了铀的生产，由于市场饱和，铀产品过剩，造成铀产品价格下滑，在 1990 年 U_3O_8 的价格甚至降到 22 美元/kg 以下^[1,4]，许多采用常规方法生产的铀水冶厂因生产成本较高而停产，仅美国的常规方法铀水冶厂就从 22 家减少到 8 家。1990 年以后，由于武器级高浓铀对市场的冲击和前苏联各产铀国的倾销， U_3O_8 的价格一直在低价位波动。虽然目前世界天然铀的产量只能满足核电需求量的 50 % ~ 60 %，但是不足部分可以由库存的武器级高浓铀和回收乏燃料得到的 MOX 燃料补足^[1,5]。因此，世界市场天然铀的价格难以回升。为了降低铀的生产成本，一种把地下采矿和浸出结合起来的称为“原地浸出”的新工艺应运而生，成为从矿石

中提取铀的重要方法。此外，就地破碎浸出和地表堆浸技术也得到很大的发展，并应用于从高品位矿石中提取铀。

进入九十年代以后，世界天然铀的生产比较平稳，1996 年产量为 36195 t，1997 年产量为 38000 t。2000 年世界计划生产天然铀 37400 t ~ 43000 t，其中，原地浸出的产量占 13 % ~ 14 %。美国 2000 年计划生产的天然铀中，原地浸出的产量占 57 %^[1.6]。

我国核工业的创建和发展是新中国成立以来最大和最有影响的成就之一。我国科学家在 1934 年用光谱分析法鉴定赣南钨、锡、铋和钼的样品时，首次发现铀的踪迹，从此开始了中国人寻找铀的历史。四年后在广西富贺钟地区的冲积砂中找到了独居石和钍石等含铀的矿物，并于 1943 年在广西钟山红花区黄羌坪首次发现真正的铀矿物，但是并没有得到重视^[1.7]。新中国成立以后，面对美国的核威胁和核讹诈，毛泽东、周恩来等国家领导人高瞻远瞩、审时度势，毅然作出了发展我国原子能事业的战略决策。从 1955 年起我国开始铀矿普查勘探工作，并在 1958 年向国家提交了第一批铀矿工业储量。1956 年 8 月至 1957 年初先后确定了第一批建设的铀矿冶企业，即：三矿（郴州铀矿、衡山大浦铀矿和上饒铀矿）一厂（衡阳铀水冶厂）的项目和厂址。1958 年建立了主管铀矿冶工作的二机部十二局，同时成立了新疆矿冶公司和中南矿冶公司，组建了北京铀矿选冶研究所、铀矿冶设计研究院和铀矿开采研究所。三矿一厂于 1962 年 9 月至 1963 年 10 月陆续建成并顺利投产，实现了从矿石到 UO_2 的工业生产，成功地解决了原子能工业的原料问题^[1.8]。在此期间，北京铀矿选冶研究所（现名：核工业北京化工冶金研究院）的科技人员，在国家还没有建成铀矿冶工业的情况下，用最快的速度生产出制备第一颗原子弹需要的 UO_2 和 UF_4 ，为 1964 年 10 月我国第一颗原子弹爆炸成功作出了贡献^[1.8]。

1963 年国家决定建立第二批铀矿冶企业，到 1967 年先后建成了广东和抚州两个铀矿冶联合企业，开发建立了新的铀矿、放射分选厂和铀水冶厂，包括：衢州铀矿、本溪铀矿（草河口）、修水铀矿、兴城铀矿和伊宁铀矿及水冶厂等。第二批铀矿冶企业的铀矿开采和提取的工艺流程都是我国自行研究设计的，采矿工艺方面，试验采用了水泥隔离墙代替人工矿柱，水泥垫板代替木垫板，研究解决了含铀煤矿的开采技术，改进了缓倾斜薄矿层的采矿工艺；水冶工艺方面，研究成功了处理各种不同类型矿石的多种工艺流程，包括：处理花岗岩型矿的固液分离-清液萃取流程，处理含铀煤矿的低温燃烧发电和从煤灰中浸出并用萃取法提取铀的流程，处理泥质矿的流态化分级洗涤技术，处理火山岩矿的半连续逆流离子交换和用磷类萃取剂萃取合格解吸液的淋萃流程，处理碱交代型花岗岩铀矿和含碳酸盐较多的碳硅泥岩铀矿的加压碱浸流程^[1.8]，

1970 年，我国铀矿冶工业受到十年动乱期间“左”的指导思想的严重干扰，提出新建近 30 个铀矿山（点）和十几个铀水冶厂的高指标、大计划，给铀矿冶工业造成很大的浪费和极为严重的后果^[1.8]。在建立第三批铀矿冶企业的过程中，铀矿冶的科研工作仍然取得一定程度的进展。推广了喷锚支护等高效率的施工技术，开展了原地浸出的试验，研究成功了从矿石浸出液直接制备三碳酸铀酰铵或四氟化铀的新工艺，突破了从含磷、钼等复合矿石中提取铀的技术和从含铀富矿中提取铀的工艺流程^[1.8]。

1980 年以后，由于国际市场铀产品价格的不断下滑，国内铀产品供过于求。中国的铀工业生产规模过大，采冶失调，铀产品成本过高，必须按照“调整、改革、整顿、提高”

的方针对铀矿冶工业进行调整。大部分用常规方法生产的铀水冶厂由于各种原因改建、停产或退役。同时，加强对矿石堆浸和原地浸出工艺的开发研究工作，新建了一些用原地浸出、就地破碎浸出和地表堆浸工艺提取铀的厂矿。目前，我国采用原地浸出、就地破碎浸出和地表堆浸工艺生产的铀产量已占总产量的 70 %^[1.9]，其中原地浸出占 20 % ~25 %，就地破碎浸出占 10 % ~15 %，地表堆浸占 35 % ~40 %^[1.6]。

由于中国政府重视核电的开发，继 1991 年 12 月浙江秦山核电站并网发电以后，又陆续建设了广东大亚湾、秦山二期、秦山三期、广东岭澳、江苏田湾等核电站。到 2005 年我国核电装机容量将达到 870 万千瓦的规模^[1.10]，当年需要供应的天然铀为 1150 t。

虽然 2005 年以后中国核电对天然铀的需求量尚有许多不确定因素，按高方案（H）和低方案（L）分别进行预测，并按反应堆服役期为 30 年计算天然铀的需求量，结果见表 1-1^[1.6]。

表 1-1 中国核电对天然铀的需求预测

年	核电总装机容量 / GW		年需求铀量 / t		累计需求铀量 / t		服役期内需要的铀量 / t	
	L	H	L	H	L	H	L	H
2005	8.7	8.7	1150	1150	4060	4060	38000	38000
2010	10.0	15.0	1680	2610	11060	13895	62000	94000
2015	15.0	25.0	2430	4110	21710	31445	95000	154000
2020	20.0	40.0	3180	6540	36110	59645	130000	260000

由此可见，为适应核电对铀的需求，从立足本国出发，中国的铀矿加工工业必然需要保持一个相适应的规模 and 水平。

1.3 铀矿加工工艺概论

根据铀矿物的化学性质和矿石中铀的含量（品位）较低的特性，铀矿的加工工艺基本采用湿法冶金的方法。首先，用酸或碱的水溶液把铀从矿石中提取（溶解）出来，这个过程称为“浸出”；然后，纯化含铀的水溶液，使铀与其他元素（杂质）分离；最后，制备合格的铀化合物（重铀酸盐，俗称“黄饼”），并精制为核纯 UO₂ 产品。

铀在地壳中的分布是极其分散的，极少形成高品位的铀矿床。因此，通过地质勘探确定矿床中矿石的平均品位和铀的储量，是确定该铀矿是否值得开采的决定因素。

采矿是铀矿加工的前提，因此采矿方法也是铀矿加工需要考虑的重要因素。采矿方法是根据矿床的地质情况决定的，但是必须控制采矿过程铀矿石的损失率和矿石品位的贫化率，同时，需要考虑采矿过程的安全和放射性（氡气）的防护。近年来开发的就地破碎浸出，在地下进行堆浸，把采矿和浸出结合起来。在矿石自然埋藏条件下进行浸出的原地浸出工艺，避免了采矿和矿石运输，是铀矿加工工艺的重要发展。

由于矿石中铀的品位较低，在矿石条件合适的情况下，有时采用放射性选矿的方法获得品位较高的铀精矿，从而减少浸出的矿石处理量。对于较难浸出的矿石，有时需要在矿石浸出之前进行预处理，例如：焙烧。

大多数矿石中铀的分布呈细分散状态，用一般选矿方法无法获得精矿。为了使铀矿物在浸出过程中能与浸出剂充分接触，必须把矿石破碎和磨细。矿石的破碎和磨细是浸出前普遍采用的预处理工序，也是铀矿加工工艺中耗能最大的部分，破磨的最终粒度由矿石的浸出性能和浸出方法决定。

浸出是从矿石中提取铀的主要工序，也是铀矿加工工艺的核心。一般来说，可以按照矿体特性和矿物特性来选择浸出方法^[1.11]，见图 1-1 和图 1-2。

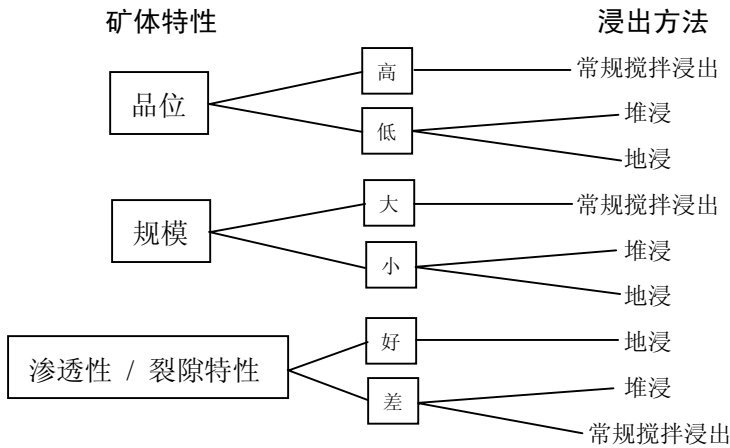


图 1-1 按矿体特性选择浸出方法

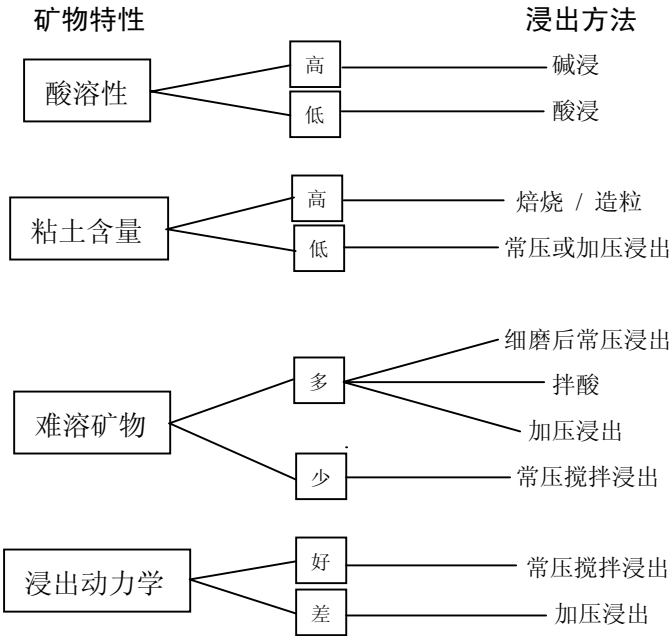


图 1-2 按矿物特性选择浸出方法

用浸出剂从矿石中提取铀的方法很多，采用原地浸出、就地破碎浸出、地表堆浸和槽浸可以直接得到清液；但是常规采用的搅拌浸出，浸出后必须采用固液分离的方法才能得到清液，固液分离往往成为铀水冶厂投资和操作成本中的主要部分。为了降低成本，用矿浆吸附或矿浆萃取的方法处理浸出矿浆，成为铀矿加工工艺可供选择的重要方案，尤其是矿浆吸附，在国内外铀工业建立初期成为铀矿加工的首选方案。

浸出率是衡量浸出过程效率的主要指标，也是铀矿加工工艺回收率的决定因素。可以说，一个铀矿加工工艺流程的复杂性是由矿石组成和浸出性能决定的。浸出方法的选择依据是浸出率和成本，尽可能高的浸出率和尽可能低的成本（包括：投资和操作）是最终方案选择的依据。应该指出，从经济角度，有时低成本比高浸出率更重要。

浸出过程不仅从矿石中把铀提取出来，而且在浸出铀的同时，矿石中其他可溶性矿物也被溶解。因此，浸出液中不仅有铀，而且大量的其他元素（杂质）存在。为了制备合格的铀产品，必须纯化浸出液。可以说，浸出液的纯化是铀的湿法冶金研究工作中最精彩的部分。几十年来国内外的研究人员针对不同组成的浸出液，研究了各种纯化的方法和应用于生产的设备，并对纯化的机理进行了详细的研究，发表的文献之多难以计数，综合起来主要是沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法三种。

沉淀法作为纯化手段，是利用金属离子在溶液中水解 pH 值的不同，用控制溶液 pH 值的方法，使金属离子（杂质）与铀分别沉淀，实现分离；或采用特定试剂在特定条件下从溶液中沉淀出相应的金属（杂质）化合物，使金属离子（杂质）与溶液中的铀分离，达到纯化铀的目的。沉淀法是铀工业建立初期普遍采用的纯化方法，其缺点是操作条件差和试剂消耗量大，但至今仍是一种简单易行的方法。

离子交换法是利用离子交换树脂对不同金属离子亲和力的区别，使铀与其他金属离子分离。采用阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀，是铀与大量其他金属离子分离的有效方法。离子交换法可以经济地处理低浓度铀溶液，适应从贫矿提取铀得到的浸出液；矿浆吸附可以避免固液分离，降低了铀提取工艺的成本。因此，离子交换法是取代沉淀法的首要选择，五十年代建立了一批用离子交换法处理的工厂。

五十年代末期，出现了溶剂萃取法。溶剂萃取法是采用有机萃取剂从含铀水溶液中选择性萃取铀，使铀与其它金属分离。对于一些硬度较大的花岗岩矿石，由于破磨后粗砂较多，泥砂沉降性能较好，容易得到清液，采用溶剂萃取法比采用离子交换法更合适。与离子交换法比较，反应速度快和处理量大是溶剂萃取法的突出优点。因此，一批用溶剂萃取法处理的工厂也很快建立起来。

到七十年代，出现了用溶剂萃取法处理离子交换解吸液的新工艺，使离子交换和溶剂萃取两个工艺过程前后衔接，优势互补，称为 Eluex（淋萃流程），成为可以适应各种矿石浸出液的纯化要求，制备核纯铀产品的最经济的流程^[1.12]。Eluex 的进一步发展，就是采用有机萃取剂取代水溶液作为离子交换树脂的解吸剂，使离子交换和溶剂萃取在一个设备中同时进行，缩短了 Eluex 流程，节省了设备。用有机萃取剂从离子交换树脂上直接解吸铀的工艺，称为“溶剂解吸”^[1.13]。

总而言之，几十年来国内外的研究人员进行了大量铀矿加工工艺的研究工作，为铀的湿法冶金奠定了理论和实践的基础。

制备合格的铀产品是铀矿加工工艺的最终目的。铀矿加工工艺的铀产品主要是重铀酸盐（黄饼），包括：重铀酸铵和重铀酸钠，它们是分别用氢氧化铵和氢氧化钠从溶液中沉淀铀的方法得到的。也可以用氧化镁从溶液中沉淀出铀的氧化物，或用过氧化氢从溶液中沉淀出铀的过氧化物。用碳酸铵反萃取或从溶液中盐析结晶，得到三碳酸铀酰铵（AUC）产品，或从矿石浸出液直接制备四氟化铀，也是可选的产品方案。

由铀矿加工工艺流程形成的铀矿冶，一般都以铀矿石为工艺流程的起点，最终制备铀的化学浓缩物（黄饼）。铀的进一步纯化和铀产品的转化属于铀的精制，通过精制使含有大量杂质的铀化学浓缩物得到纯化，达到核纯要求。精制的铀产品包括：硝酸铀酰、三碳酸铀酰铵、八氧化三铀、三氧化铀、二氧化铀和四氟化铀。

由于在铀矿冶工艺流程中，通过离子交换和溶剂萃取的方法，可以使铀的成品液达到核纯标准，可以制备各种核纯的铀产品。因此，有可能使铀矿冶与铀精制结合起来，简化铀的加工过程，形成统一的采用湿法冶金工艺方法的铀矿加工工艺。为此，国内外的研究人员都开展了从矿石浸出液制备核纯铀产品工艺流程的试验研究工作，除了制备三碳酸铀酰铵的工艺流程以外，还研究了从矿石浸出液制备四氟化铀的工艺流程^[1.14]。如果能够与化学法分离铀同位素结合，甚至可以设想从矿石浸出液制备低浓 UO_2 （ ^{235}U 的丰度为 2%~3%）的可能性^[1.15]。

铀矿加工工艺主要以矿石和水为介质，加工过程会产生一定量的尾矿和废水。尾矿和废水中不仅含有对环境有害的元素或化合物，而且还有一定程度的放射性。因此，尾矿和废水的管理和无害化处理是环境保护的要求，也是铀矿加工工厂不可推卸的责任。在选择合适的铀矿加工工艺流程的同时，就应该考虑尾矿库的建设和管理，并对外排废水进行无害化处理。

在某些铀矿床中含有一些与铀共生，并已经达到国家要求的开采品位的其他元素，例如：钼、铯、铜、金、稀土和磷酸盐等，需要考虑综合利用的回收方案。综合回收增加了流程的复杂性，应当从经济角度分析确定最有利的方案。

铀矿加工工艺是一门综合性的技术。铀矿加工工艺优化的基本原则是经济的原则，也就是用最低的支出获得最高的收入，而且收入必须大于支出，也就是盈利的原则，同时应当考虑较高资源利用率的原则。因此，铀矿加工工艺要求被加工的铀矿石必须有尽可能高的铀品位，工艺流程应当尽可能短，消耗的试剂和选用的设备应当尽可能少，操作应当简单、方便、易行，有经济合理的尾矿和废水处理方案，并且尽可能考虑综合回收。总而言之，采用新技术、新设备、新材料，达到降低成本的目的，这是开发和研究铀矿加工工艺的基本方向。

参考文献

- [1.1]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京：科学出版社, 1978. 1.
- [1.2]OECD(NEA) and IAEA. 铀的资源生产和供需分析. 北京：出版者不详, 1987. 14~58.
- [1.3]Juhn P E, Kupitz J. 切尔诺贝利事故后的核动力：变化中的国际展望. 国际原子能机构通报, 1996, (1): 2~9.
- [1.4]IAEA. 铀提取工艺. 北京：出版者不详, 1995. 4.

- [1.5]Eccles H. Nuclear Fuel Cycle Technologies Sustainable in the Twenty First Century? Solvent Extraction and Ion Exchange, 2000, 18(4): 633~654.
- [1.6]邓佐卿. 新世纪展望——中国铀资源生产和需求. 铀矿冶, 2000, 19(1): 4~7.
- [1.7]刘易斯 J W, 薛理泰. 中国原子弹的制造. 北京: 原子能出版社, 1991. 74.
- [1.8]李觉, 雷荣天, 等. 当代中国的核工业. 北京: 中国社会科学出版社, 1987. 131~165.
- [1.9]费本涛. 依靠技术进步, 加快铀矿冶工业发展. 铀矿冶, 2000, 19(1): 1~3.
- [1.10]李定凡. 继往开来, 真抓实干, 开创核工业改革发展的新局面. 中国核工业, 1999, (5): 15~17.
- [1.11]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 81.
- [1.12]Faure A et al. Production of High-Purity Uranium at a South African Gold Mine. In: Processing of Low-Grade Uranium Ores. Vienna: IAEA, 1967. 119~142.
- [1.13]杨伯和. 有机萃取剂体系中的离子交换. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 1~5.
- [1.14]孟先雍. 原子能工业. 北京: 原子能出版社, 1978. 196.
- [1.15]杨伯和. 化学法分离铀同位素. 铀矿冶, 2000, 19(1): 32~37.