

**Аффинаж солей урана.
Получение оксидов урана.**

ФТОРИДНЫЙ АФФИНАЖ УРАНА

Из всех фторидов в воде растворимы только фториды щелочных металлов и аммония. Но большинство фторидов хорошо растворяются в минеральных кислотах (такие, как фториды железа, никеля, кобальта, олова, кадмия, марганца, алюминия, титана, меди, ванадия, гафния, ртути, цинка и др.).

Труднее всего растворяются в кислотах фториды четырехвалентного урана, тория, редкоземельных элементов, свинца, скандия, висмута, щелочноземельных элементов. Растворимость тетрафторида урана в воде составляет 0,1 г/л. Фторидный аффинаж состоит в осаждении тетрафторида урана в кислой среде.

При этом отделяются фториды элементов, хорошо растворимых в кислотах. Не отделяется натрий, образующий двойную соль NaUF_5 .

Для отделения элементов, образующих трудно-растворимые в кислотах фториды, можно использовать предварительную операцию перевода урана в комплексный фторидно-хлоридный раствор.

Тогда на первой стадии производится растворение диоксида урана в смеси соляной и плавиковой кислот:



При растворении молярные отношения $\text{UO}_2:\text{HF}:\text{HCl}=1:1,2:5$. Если фторидный аффинаж производится на металлургическом заводе, отходы металлического урана можно использовать для довосстановления $\text{UO}_{2,09}$ до UO_2 :



При образовании фторидно-хлоридного комплекса урана фториды редкоземельных и щелочноземельных элементов, свинца, висмута останутся в твердой фазе.

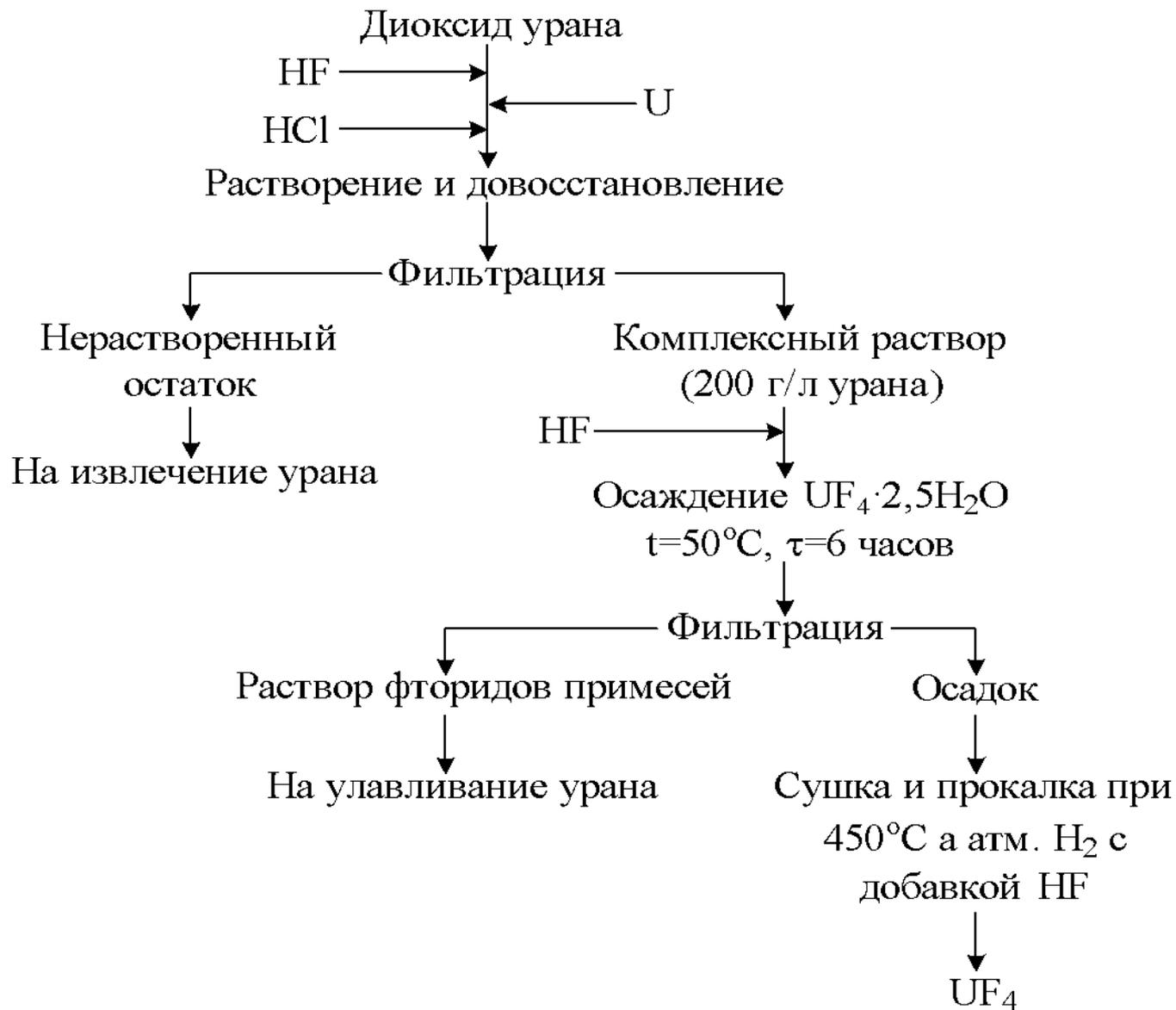
После их отделения к комплексному раствору добавляется избыток плавиковой кислоты и производится осаждение тетрафторида урана



При этом отделяются фториды, хорошо растворимые в кислотах.

Достоинством двустадийного фторидного аффинажа является то, что при нем достигается очистка от широкого круга примесей, как нерастворимых во фторидной среде, так и растворимых. Тетрафторид урана осаждается в виде кристаллогидратов. Количество молекул кристаллизационной воды зависит от температуры осаждения, при умеренных температурах (≈ 50 °C) осадок имеет состав $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; при повышенной температуре (90 °C) содержание кристаллизационной воды составляет 0,4–0,75 молей на 1 моль тетрафторида урана.

Технологическая схема проведения фторидного аффинажа приведена на рис. следующего слайда.



Технологическая схема проведения фторидного аффинажа

На процесс образования и роста кристаллов тетрафторида урана влияют многие факторы. После прибавления плавиковой кислоты образуются пересыщенные растворы, из которых формируются первичные агрегаты со скрытокристаллической структурой (зародыши кристаллов). С увеличением степени пересыщения размеры зародышей уменьшаются. На второй стадии происходит рост кристаллов. Для получения крупнокристаллического, хорошо фильтрующегося осадка тетрафторида урана важную роль играют следующие факторы: температура, концентрация исходного раствора, скорость добавления осадителя, перемешивание.

Рекомендуется медленное добавление плавиковой кислоты и сильное перемешивание. Повышенная температура осаждения обеспечивает получение продукта с высокой насыпной плотностью и малой влажностью осадка (8–12%).

Осадок тетрафторида урана отделяется от маточного раствора на барабанных вакуум-фильтрах. Так как маточный раствор содержит плавиковую и соляную кислоты, то рабочая часть фильтра, коммуникации и емкости защищаются винипластом, специальной резиной или другими стойкими материалами.

Тетрафторид урана промывается на фильтре горячей водой, подсушивается под действием вакуума, отдувается сжатым воздухом и снимается ножом. При последующем использовании тетрафторида урана для восстановительной плавки или для производства гексафторида урана требуется практически полная дегидратация. Влажный тетрафторид урана сушат и прокаливают.

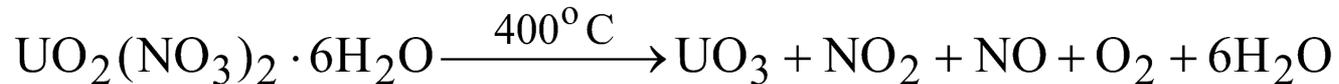
Сушкой при 105–110°C достигается удаление гигроскопической и части кристаллизационной воды до образования $UF_4 \cdot 0,5H_2O$, при этом химический состав тетрафторида урана практически не изменяется. С повышением температуры сушки наблюдается гидролиз тетрафторида урана, который протекает ступенчато и завершается образованием диоксида урана, а в присутствии кислорода – уранилфторида. Поэтому сушку и прокалку тетрафторида урана рекомендуется проводить в атмосфере водорода с добавкой фтористого водорода или в атмосфере инертных газов. На практике дегидратацию тетрафторида урана осуществляют в две стадии: сушка при 200–250°C и прокалка при 450–500°C.

Полученный продукт является исходным соединением для получения металлического урана, а также гексафторида урана.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНИЛНИТРАТА

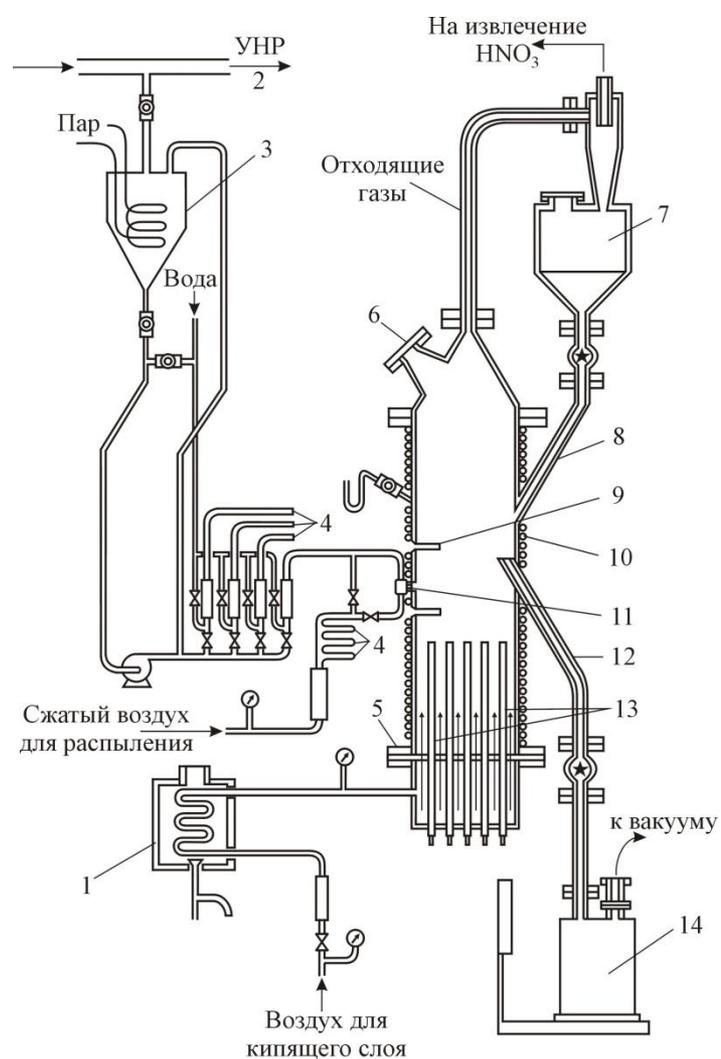
Технологическая схема получения триоксида урана из растворов состоит из двух операций: а) выпаривание растворов до концентрации, соответствующей гексагидрату $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б) дальнейшее прокаливаниe гексагидрата уранилнитрата, при котором происходит ступенчатая дегидратация с образованием триоксида:



Ход разложения уранилнитрата при непрерывном повышении температуры зависит от внешнего давления. Денитрация в вакууме протекает быстрее, чем при атмосферном давлении. При меньших скоростях нагрева уранилнитрат разлагается при более низкой температуре.

Оптимальной температурой разложения уранилнитрата считается 400°C , так как выше 430°C триоксид урана начинает отщеплять кислород. Следует считаться также с тем, что при низкой температуре получается более реакционноспособный триоксид урана, легче перерабатываемый на диоксид, а затем на тетрафторид урана. Поэтому процесс термического разложения уранилнитрата проводят при $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$.

Вначале для денитрации использовались котлы-денитраторы с мощными мешалками якорного типа. Затем с целью интенсификации процесса денитрацию стали проводить в аппаратах кипящего слоя. Раствор уранилнитрата, упаренный до содержания $70\text{--}100\%$ гексагидрата, впрыскивается форсунками в аппарат кипящего слоя, который создается на основе частиц триоксида урана под действием воздушного дутья (рис. следующий слайд).



Денитратор кипящего слоя

1 – подогреватель воздуха; 2 – трубопровод для подачи раствора уранилнитрата; 3 – бак для уранилнитрата; 4 – трубопроводы к соплам; 5 – воздухораспределительная решетка; 6 – смотровое окно; 7 – бункер для улавливания порошка; 8 – труба для возврата улавливаемого порошка; 9 – гнезда для термопар; 10 – внешние нагреватели (42 шт.); 11 – распылительные сопла (4 шт.); 12 – линия вывода триоксида урана; 13 – внутренние нагреватели (18 шт.); 14 – сборник продукта.

По мере термического разложения уранилнитрата вновь образующийся триоксид урана постепенно заменяет первоначально загруженный. Необходимая температура создается с помощью теплоэлектронагревателей (ТЭНов), расположенных снаружи и внутри корпуса аппарата. Готовый продукт разгружается из верхней части аппарата через спускную трубу, а газообразные продукты реакции очищаются от пыли в циклоне. В аппарате кипящего слоя получается порошок с насыпным весом $4,3 \text{ г/см}^3$, содержащий 99,4% UO_3 , 0,1% U_3O_8 , 0,5% NO_3^- , 0,15 % H_2O .

Если денитрацию проводить при $600\text{--}900^\circ\text{C}$, то получается закись-окись урана



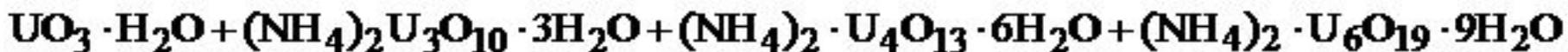
Остаточное содержание нитрат-иона и воды в триоксиде урана зависит от температуры кипящего слоя. Гранулометрический состав триоксида урана определяется температурой кипящего слоя и концентрацией уранилнитрата в питающем растворе. В начале работы частицы триоксида урана укрупняются или за счет цементации их каплями питания в агрегаты, или за счет укрупнения отдельных частиц при разложении на их поверхности уранилнитрата. Но затем гранулометрический состав триоксида урана стабилизируется, скорости укрупнения и измельчения частиц выравниваются.

Максимальный размер частиц наблюдается при наиболее концентрированном питании. Уменьшение температуры кипящего слоя приводит к некоторому измельчению частиц триоксида, что объясняется проникновением воды в поры агрегатов и последующим разрывом агрегатов; при более высокой температуре разложение уранилнитрата протекает лишь по поверхности оксида.

Вследствие разложения уранилнитрата на поверхности и в порах триоксида урана процесс в кипящем слое выгодно отличается от других меньшей коррозией аппаратуры и меньшим загрязнением готового продукта.

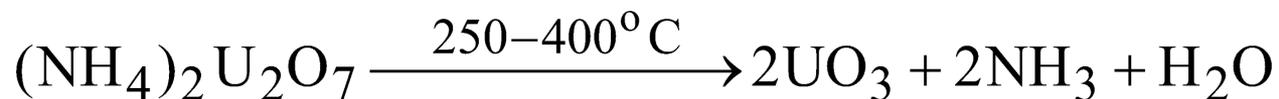
ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ИЗ ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ

При действии аммиака на соли уранила получается осадок переменного состава, которому обычно приписывают состав диураната аммония, хотя в действительности он представляет собой смесь

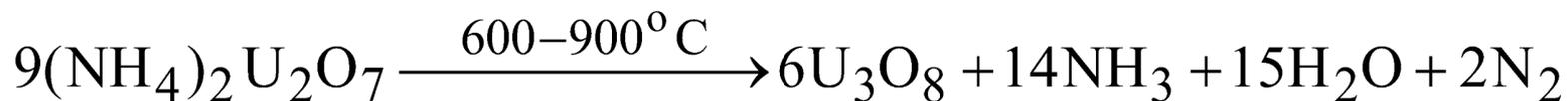


Полиуранат аммония – распространенный в технологии урана промежуточный продукт. Он характеризуется следующими достоинствами: простота получения аммиачным осаждением практически из любого уранилсодержащего раствора, полнота перехода урана в осадок, сравнительно низкая стоимость аммиака, возможность регенерации аммиака при прокаливании полиураната аммония.

В зависимости от условий прокаливания из аммиака можно получить или триоксид урана, или закись-окись урана. Триоксид урана получается термическим разложением полиураната при 250–400°C:



Прокаливание при 600–900°C приводит к образованию закиси-окиси урана:



Полиуранат аммония – пастообразный капиллярно-пористый материал трудно отдает влагу, на прокаливание поступает влажный продукт. Степень удаления воды и аммиака зависит от температуры процесса.

После двухчасового прокаливания в конечном продукте остается: при 300°C – 0,9–1,4% воды, 0,3–0,5% аммиака; при 400°C – 0,2–0,3% воды и 0,01–0,03% аммиака; при 600°C – 0,06% воды при отсутствии аммиака.

Физические характеристики получающихся оксидов зависят от методов осаждения полиураната аммония и температуры прокаливания.

Если проводить осаждение 25% раствором аммиака при 25°C, то получаются кристаллы полиураната размером 0,1 мкм, насыпной вес полиураната 1500 кг/м³, прокаливание полиураната при 300°C приводит к получению кристаллов триоксида урана размером 0,08 мкм при насыпном весе 1700 кг/м³.

Осаждение газообразным аммиаком при 25°C приводит к получению более мелких кристаллов при меньшем насыпном весе. Насыпной вес полиураната – 730 кг/м³, средний размер кристаллов 0,06 мкм, а для триоксида, полученного при тех же условиях (300° С) эти показатели составляют 650 кг/м³ и 0,04 мкм.

Повышение температуры прокаливания полиураната аммония приводит к увеличению размера кристаллов оксидов и их насыпного веса (см. табл.)

Влияние условий прокаливания полиураната аммония на физические свойства получающихся оксидов урана

| Температура прокаливания, °С | Длительность прокаливания, часы | Характеристика оксидов урана | |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | | насыпной вес, кг/м ³ | средний размер кристаллов, мкм |
| 300 | 2 | 1600-2000 | 0,1 |
| 600 | 2 | 1600-2100 | - |
| 900 | 2 | - | 0,5 |
| 1100 | 5 | 2800-3200 | 0,5-0,8 |

При прокаливании в инертной атмосфере (без доступа воздуха) при температуре выше 600°С начинается восстановление урана водородом, получающимся при термическом разложении аммиака.

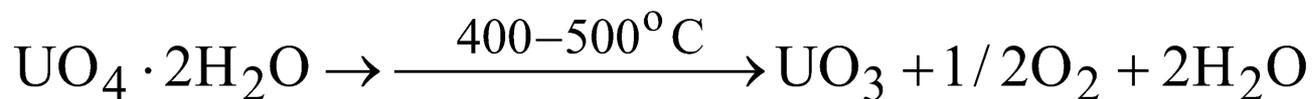
Количество водорода при полной диссоциации аммиака, имеющегося в полиуранате аммония, в три раза больше стехиометрического количества, необходимого для полного восстановления урана.

Полному завершению восстановления способствуют: предварительное удаление влаги, циркуляция отходящих газов с возвратом их после удаления влаги, температура 750–800°C.

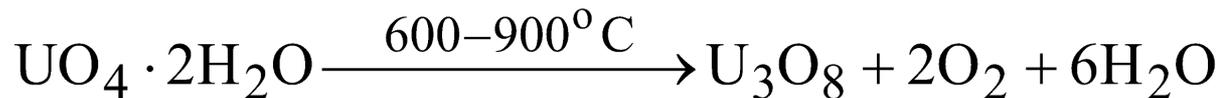
Степень восстановления повышается с увеличением температуры, так как при этом увеличивается степень диссоциации аммиака. После прокаливания в течение 1,5 часов при температуре 650°C конечный продукт имеет состав $UO_{2,516}$, при 700°C – $UO_{2,08}$ и при 800°C – $UO_{2,06}$.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ ПЕРОКСИДА УРАНА

Для получения оксидов урана используется также гидрат пероксида урана, получаемый на конечных стадиях аффинажа урана. Подобно полиуранату аммония, он не содержит нелетучих компонентов, кроме урана. Для получения триоксида пероксид урана прокалывают при 400–500°C:



Повышение температуры до 600–900°C приводит к получению закиси-окиси урана:



Вода, кислород и азот, образующиеся в результате разложения сорбированного из азотнокислых растворов нитрат-иона, удаляются количественно.

Наиболее реакционноспособный триоксид урана получается при прокаливании пероксида урана в интервале температур 400–450°C.

Процесс проводят в трубчатых печах в течение 1–2 часов. Для более интенсивного разложения иногда используют ток воздуха. Полученный триоксид урана обычно восстанавливается водородом до диоксида урана, который затем путем сухого гидрофторирования переводится в тетрафторид урана.

Для получения диоксида урана, пригодного для изготовления керамических ТВЭЛов, пероксид сравнительно малопригоден, для этого лучше подходят диоксиды урана, получаемые из полиураната аммония или из аммоний уранилтрикарбонатного комплекса (АУТК).