МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ

О.Ю. Долматов
«___» _____ 2014 г.

Р.И. Крайденко

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Технология ядерного топлива» для студентов V курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2014

УДК 66-967
ББК 24.126
К77
Крайденко Р.И.
К77
Основы получения металлического урана: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Технология ядерного топлива» для студентов V курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / Р.И. Крайденко; Томский политехнический университет. − Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 12 с.

УДК 66-967
ББК 24.126

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ФТИ
«__» _____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
д-р техн. наук А.Н. Дьяченко

Председатель учебно-методической
Комиссии А.В. Вильнина

Рецензент
Доктор технических наук, профессор кафедры
Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ТПУ
Карелин В.А.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014
© Крайденко Р.И., 2014

Введение

Получение металлического урана одна из завершающих стадий технологии урана. Металлический уран различной степени имеет две основные области применения:

1. Металлический уран является источником плутония и ядерным топливом для уран-графитовых промышленных реакторов. В этом случае из металлического урана изготавливают тепловыделяющие элементы. Металлические ТВЭЛы представляют собой цилиндрические урановые блоки диаметром 25 мм и высотой 50 мм. Урановый блок снаружи покрыт оболочкой из алюминия. Промышленные уран-графитовые реакторы предназначены для наработки в них плутония. После кампании атомного реактора урановые блоки извлекаются, растворяются и поступают на радиохимический завод для выделения из них плутония.
2. Металлический уран с высокой степенью обогащения по изотопу U^{235} (более 90 %) может использоваться в качестве боезаряда ядерного оружия. В этом случае из металлического урана изготавливают детали оружейной сборки.

Цель работы: экспериментально определить условия получения металлического урана из тетрафторида урана.

1. Теоретическая часть

Для получения металлического урана можно использовать следующие способы:

1. Электролиз галоидных солей в расплавленных средах.
2. Восстановление оксидов урана кальцием.

$$UO_2+2Ca=U+2CaO$$

$$U_3O_8 + 8Ca=3U+8CaO$$

3. Восстановление галоидных солей урана кальцием и магнием.

$$UF_4 + 2Ca = U+2CaF_2$$

$$UF_4 + 2Mg = U+2MgF_2$$

Выбор метода обуславливается термодинамикой и физико-химическими свойствами исходных веществ, восстановителей и продуктов реакции.

Основная масса урана в настоящее время получается в виде слитков восстановлением тетрафторида урана кальцием или магнием. В результате восстановления оксидов, а также при электролизе галогенидов в расплавах солей получается порошкообразный металл, который отделяют от солей и оксидов обработкой водой или кислотами. При металлотермическом восстановлении тетрафторида уран получается в виде слитка, хорошо отделяющегося от шлака, что является большим преимуществом и объясняет более широкое применение этих методов в производственной практике.

Исходное соединение и металл-восстановитель должны удовлетворять следующим требованиям:

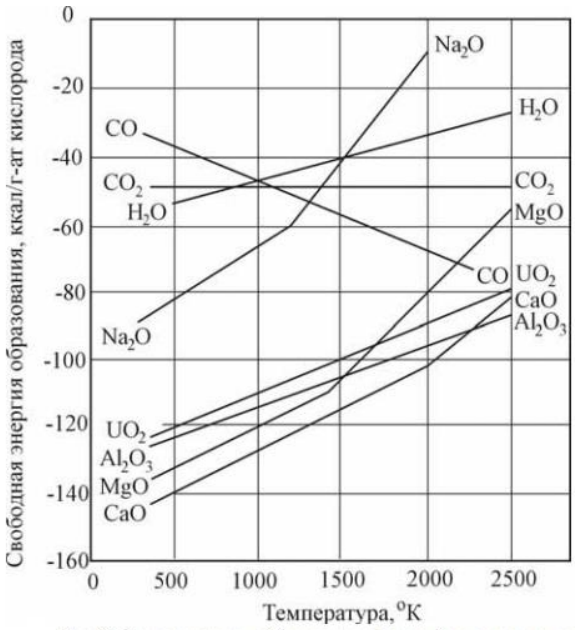
1. Должна наблюдаться достаточно большая разница в величинах свободных энергий образования соответствующих соединений урана и восстановителя.

2. Восстановитель не должен в значительных количествах растворяться в уране и не должен образовывать с ураном химических и интерметаллических соединений.

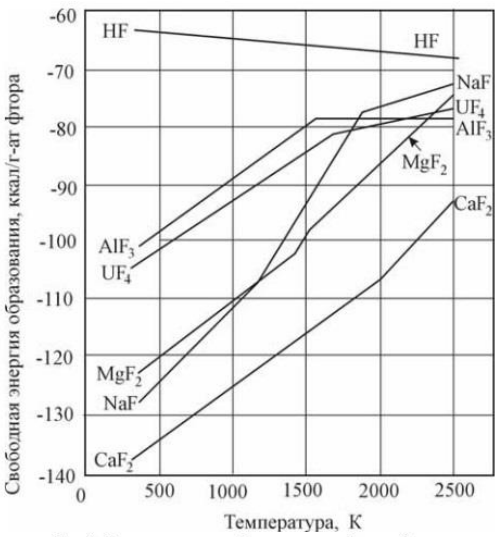
3. Восстановитель должен обладать малым сечением захвата тепловых нейтронов и не содержать нейтронно-опасных примесей.

4. Продукты реакции должны легко разделяться, лучше всего это происходит в том случае, когда оба продукта – жидкости, различающиеся по плотности.

5. Восстановитель и исходные соединения не должны создавать неудобства и опасности при работе.



Свободные энергии образования оксидов в зависимости от температуры



Свободные энергии образования фторидов в зависимости от температуры

На рисунках приведены свободные энергии образования оксидов и фторидов при различных температурах. Металл, у которого линия изменения свободных энергий образования оксидов и фторидов лежит ниже, может восстанавливать оксиды и фториды, линия которых лежит выше. Так для восстановления оксидов урана принципиально возможно использовать алюминий, магний и кальций. Но алюминий образует с ураном интерметаллические соединения и поэтому не пригоден. Линия свободных энергий образования оксидов магния и урана пересекаются при температуре 1623 К (1350 °С). Это значит, что ниже 1350 °С магний восстанавливает оксиды урана, а выше 1350 °С уже уран восстанавливает оксид магния. Следовательно, для восстановления оксидов урана можно применить только кальций. Линия оксида углерода пересекает линию оксида урана при 2500 К. Значит, углерод может восстанавливать оксиды урана только выше 2500 К. Если же учесть, что углерод с ураном образует карбиды, то понятно, почему для восстановления урана углерод не применяется.

Для восстановления тетрафторида урана принципиально можно применить кальций, магний и натрий. Но натрий имеет низкую температуру кипения (833 °С) и поэтому создает очень большое давление паров в аппаратуре.

По экономическим причинам наиболее пригодными восстановителями для тетрафторида урана оказались кальций и магний С точки зрения термодинамики

уран можно получить и из тетрафторида урана, и из тетрахлорида урана. Но последний создает опасные моменты в работе. Тетрахлорид урана гигроскопичен, а выделение водорода при реакции влаги с кальцием или магнием может привести к взрыву. Кроме того, тетрахлорид урана кипит уже при 792 °С, создавая очень высокое давление пара. Бромиды и йодиды урана не только гигроскопичны , но также и дороги.Поэтому в промышленности уран получают из тетрафторида урана.

В качестве нейтральной среды используют вакуум, гелий, аргон и иногда расплавленные соли щелочных и щелочноземельных металлов. Опыт показал, что по отношению к расплавленному урану устойчивы MgF_2, CaF_2, BeO, MgO, ThO_2 и (при не высоких температурах) графит. Эти материалы применяются в качестве огнеупоров и покрытий металлургического оборудования. Восстановление оксидов урана кальцием в присутствии флюса ($CaCl_2$) или магнием даёт порошок из крупных частиц металла, этот метод практикуется в порошковой металлургии урана.

Таблица 1. Температуры плавления и кипения элементов и соединений применяющихся при металлотермии урана

Вещество	**Температура плавления, ºС**	**Температура кипения, ºС**
U	1134	3580
Ca	850	1420
Mg	650	1120
CaO	2570	2850
MgO	2825	3600
UF_4	1036	1417
UF_3	1430	2280
$CaCl_2$	780	2030
CaF_2	1420	2500
MgF_2	1260	2230

Реакция с кальцием идёт со значительным изменением свободной энергии и энтальпии, чем реакция с магнием. В адиабатических условиях уран и шлак полностью расплавляются. Реакция возбуждается электрически, поджиганием магниевой ленты. Реакция самоподдерживающаяся и идёт быстро. При восстановлении малых количеств урана тепловые потери превышают количество выделяющегося тепла и для получения расплава шихту необходимо дополнительно подогревать. При получении обогащённого урана необходимо соблюдать ядернобезопасную геометрию.

Восстановление обогащённого урана проводится в закрытых бомбах. Остаточный воздух удаляется вначале продувкой инертным газом. Затем бомба нагревается с заранее заданной скоростью, пока не произойдёт воспламенение. Для увеличения количества тепла, выделяющегося при реакции, можно добавлять йод, формирующий более легкоплавкий и жидкотекучий шлак. Полученный слиток чернового металлического урана обдирают от шлака и подвергают вакуумной переплавке в индукционных печах. Общая последовательность операций показана на схеме.

Рисунок 1. Функциональная схема кальцийтермического восстановления тетрафторида урана и получения металлического уранового слитка

Высокие требования предъявляются к кальцию, используемому в металлотермии урана. Предварительно кальций подвергается вакуумной дистилляционной очистке, и последующему диспергированию в токе аргона. В результате кальций получается в виде шарообразных гранул размером около 1 мм.

ПОДГОТОВКА РЕАКЦИОННОГО СОСУДА

Реакционный сосуд, в котором происходит реакция восстановления урана называется бомбой.

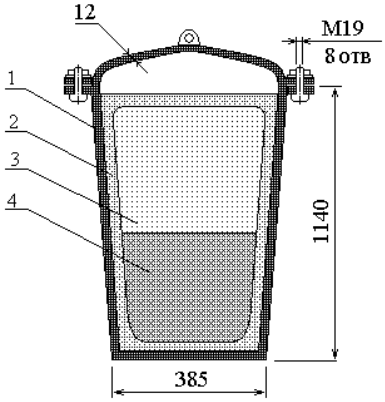


Рисунок 2. Восстановительная бомба с загрузкой шихты.
1- корпус бомбы, 2 - внутренняя футеровка,
3 – слой всплывшего шлака, 4 – расплав металлического урана

Корпус бомбы изготавливается из нержавеющей стали. Срок службы корпуса около 150 плавок, после которых корпус претерпевает коробление – изменение геометрической формы и его становится трудно футеровать. Футеруют корпус бомбы порошком фторида магния или кальция. В корпус бомбы вставляют металлический цилиндр меньшего диаметра, а кольцевое пространство между стенкой корпуса и цилиндром заполняют порошком фторида магния или кальция, цилиндрическая вставка прикрепляется к машине, обеспечивающей вибрацию цилиндра, вследствие чего порошок утрамбовывается в плотный слой футеровочной защиты. Затем внутренний цилиндр извлекают из бомбы. Толщина утрамбованной футеровки около 25 мм.

Тетрафторид урана и магний или кальций поставляется в цех восстановления в упакованном виде во взвешенных барабанах, готовых для непосредственного использования. Обычно при магнийтермическом восстановлении используется смесь шихты состоящий из 202 кг тетрафторида урана и 32,1 кг магния. Этот вес магния рассчитан с условием 4 % избытка. Шихта загружается в биконусный смеситель и смешивается не менее 3 минут. После приготовления шихты она засыпается в футерованную бомбу и утрамбовывается. Поверх утрамбованной шихты укладывают слой фильтровальной бумаги и засыпают футеровочным материалом, который также утрамбовывают.

Операция восстановления состоит в нагреве бомбы до тех пор пока не произойдёт самопроизвольное воспламенение шихты, после чего идёт экзотермическое восстановление тетрафторида урана до металла. Нормальная температура воспламенения шихты – около 700 °С, хотя может колебаться в пределах – 670 – 760 °С. Время нагрева бомбы указанных размеров до воспламенения около 4 часов, на время достижения температуры воспламенения влияют различные факторы, в том числе толщина и равномерность футеровки и примеси находящиеся в исходном тетрафториде урана. Тетрафторид урана полученный в промышленных условиях содержит около 1 % уранилфторида UO_2F_2, и также около 1 % оксидов урана UO_2, U_3O_8.

После операции восстановления бомбу охлаждают. В течении 1 – 2 часов бомба охлаждается на воздухе до температуры 500 °С, После воздушного охлаждения бомба переносится в колодец с водяным охлаждением на 5 – 6 часов пока не охладится до комнатной температуры.

Охлаждённый урановый слиток выбивается из бомбы и очищается от шлака.

РАФИНИРОВОЧНАЯ ПЕРЕПЛАВКА УРАНА

Для очистки урана от различных примесей используют рафинировочную переплавку. Переплавку урана осуществляют в индукционных печах. Принцип работы индукционной печи основан на явлении возникновения под действием магнитного поля электрического тока (токов Фуко), проходящего через графитовый тигель, вставленный в индуктор. При большой мощности индуктора токи Фуко проходят и через слиток металла. Токи, проходя через графит или металл, разогревают систему, находящуюся внутри индуктора. Магнитное поле создаётся внешней обмоткой (катушкой индуктивности), частота тока 3000 Гц. Мощность индукционных печей достигает 200 кВт.

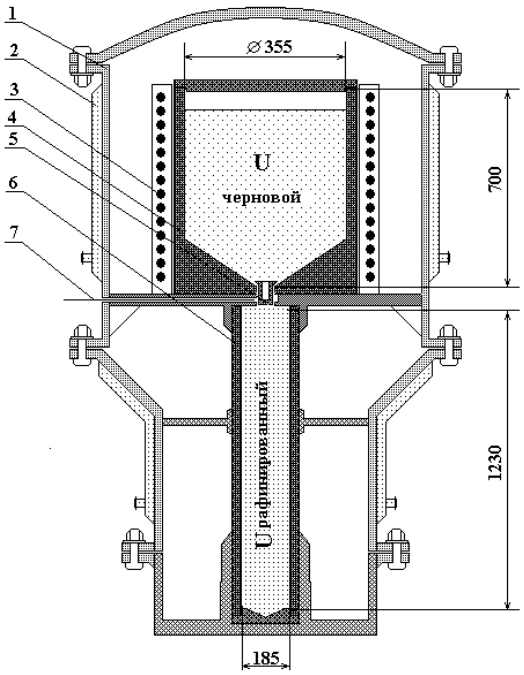


Рисунок 3. Эскиз индукционной печи для переплавки урана

1- корпус печи, 2 рубашки водяного охлаждения, 3 – катушки индуктивности, 4 – графитовый тигель для чернового урана, 5 – графитовая пробка 6 – графитовая изложница для рафинированного урана, 7 –нож для срезания графитовой пробки

Индукционная печь состоит из графитового тигля, куда загружается черновой уран, и графитовой изложницы 6 находящийся под тиглем. После того, как печь загружена и герметизирована, она вакуумируется насосами. Когда давление станет меньше 200 мм.рт.ст., начинается индукционный нагрев. Откачка и нагрев продолжаются до тех пор, пока температура плавки не достигнет 1454 ºС. При этой температуре плавка выдерживается и обезгаживается 45 мин. Из расплава удаляются и отгоняются кальций (магний), шлак, водород, радиоактивные продукты распада и другие летучие примеси. По завершению удаления газов рафинированный металл переливается в изложницу, расположенную под тиглем. Перелив происходит в результате срезания графитовой пробки расположенной в нижней части тигля. Общее время плавки составляет 6 часов: 3 часа – нагрев и плавка, 3 часа – охлаждение.

Остывший слиток извлекают из изложницы и срезают верхнюю часть (25 мм), так как в верхней части слитка концентрируются остатки примесей. После установления соответствия состава рафинированного металла регламентируемому составу, слиток упаковывается и транспортируется на участок прокатки и прессования.

Преимущества и недостатки использования магния и кальция при металлотермическом восстановлении тетрафторида урана:

- Удельный расход магния на единицу восстанавливаемого тетрафторида урана в 1,6 раз меньше чем кальция.
- Стоимость магния в 5 раз меньше, чем стоимость кальция.
- Восстановление магнием необходимо проводить в закрытой бомбе и подогревать шихту до начала реакции.

- Восстановление кальцием можно осуществлять в аппаратах открытого типа без предварительного подогрева шихты.
- Отделение металлического урана от шлака CaF_2 и очистка уранового слитка от фторида кальция технически легче осуществима, чем от магниевого шлака (MgF_2).

2. Ход работы

1. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 5 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана. Шихту нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

2. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 10 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана. Шихту нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

3. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 15 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана. Шихту нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

4. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 20 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана. Шихту нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

5. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 5 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана и 0,5 граммами хлорида кальция. Шихту нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

6. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 10 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана и 0,5 граммами хлорида кальция. Шихту до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

7. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 15 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана и 0,5 граммами хлорида кальция. Шихту нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

8. 3 грамма тетрафторида урана смешать с 20 % избытком металлического кальция, относительно стехиометрического количества, необходимого для образования металлического урана и 0,5 граммами хлорида кальция. Шихту тетрафторида урана и кальция 20 % нагреть до температуры 1300 °С и выдержать при данной температуре в течении 60 минут.

9. Продукты реакций взвесить и проанализировать на содержание металлического урана.

10. Сделать вывод о возможности получения металлического урана из тетрафторида урана с использованием в качестве восстановителя металлического кальция и установить влияние флюса на степень протекания процесса восстановления.

Вопросы

1. Процессы металлотермии в технологии ядерного топлива.
2. Аппаратурное оформление процессов металлотермии.
3. Химизм процесса восстановления соединений уранаметаллическим кальцием.
4. Реагенты восстановители – преимущества и недостатки.
5. Методы восстановления тетрафторида урана и продукты реакции.
6. Аффинаж металлического урана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н. Введение в химическую технологию ядерного топлива. – Томск: Изд. ТПУ. 2010. – 167 с.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Издат. Дом «Руда и металлы». 2006. – 407 с.
3. Н. Галкин, Б. Судириков и др. Технология фтористых соединений урана. Госатомиздат. М. 1961.
4. С. Смайли. Аппаратурное оформление гетерогенных процессов в технологии урана. Госатомиздат. М. 1981.

Учебное издание

КРАЙДЕНКО Роман Иванович

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Технология ядерного топлива» для студентов V курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии

с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Xerox. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ ____. Тираж ____ экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru