

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Учебное пособие

*Рекомендовано советом УМО в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по направлению
140300 «Ядерная физика и технологии» по специальности
140309 «Безопасность и нераспространение ядерных материалов»*

2-е издание

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 661.87(075.8)
ББК 35.20я73+24.123/126я73
Т38

Авторы

*А.А. Маслов, Г.В. Каляцкая, Г.Н. Амелина,
А.Ю. Водянкин, Н.Б. Егоров*

Т38 **Технология урана и плутония:** учебное пособие / А.А. Маслов, Г.В. Каляцкая, Г.Н. Амелина, А.Ю. Водянкин, Н.Б. Егоров; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 144 с.

ISBN 5-98298-300-4

Рассмотрены физико-химические свойства урана и плутония и их наиболее важных соединений; вопросы переработки урановых руд, начиная с добычи руды и заканчивая получением металлического урана ядерной чистоты; вопросы переработки облученного ядерного топлива с целью выделения из него плутония.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, обеспечение безопасности и противодействие терроризму» и рассчитано на магистрантов, обучающихся по программе 550825 «Технология материалов современной энергетики», студентов, обучающихся по специальности 240600 «Химическая технология материалов современной энергетики», может быть использовано при подготовке студентов нехимических специальностей физико-технических факультетов высших учебных заведений.

**УДК 661.87(075.8)
ББК 35.20я73+24.123/126я73**

Рецензент

Доктор технических наук, профессор
Северской государственной технологической академии,
заслуженный деятель науки РФ
А.С. Буйновский

ISBN 5-98298-298-4

© Авторы, 2008
© Томский политехнический университет, 2008
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЧАСТЬ I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА	
1. Краткие исторические сведения	7
2. Физико-химические свойства урана	9
2.1. Физические свойства урана	9
2.2. Ядерные свойства урана	10
2.3. Химические свойства металлического урана.....	11
2.3.1. Взаимодействие с водородом.....	12
2.3.2. Взаимодействие с углеродом.....	13
2.3.3. Взаимодействие с азотом	13
2.3.4. Взаимодействие с кислородом	13
2.3.5. Взаимодействие с водой	14
2.3.6. Взаимодействие с кислотами.....	14
3. Важнейшие химические соединения урана	15
3.1. Оксиды урана.....	15
3.1.1. Диоксид урана	15
3.1.2. Закись-окись урана	17
3.1.3. Триоксид урана	19
3.1.4. Пероксид урана.....	21
3.2. Фториды урана	22
3.2.1. Тетрафторид урана.....	22
3.2.2. Гексафторид урана	23
3.3. Соли урана	24
3.3.1. Соли урана (IV).....	24
3.3.2. Соли урана (VI)	25
4. Уран в природе	26
4.1. Важнейшие минералы и руды урана	27
5. Технология урана	28
5.1. Основные задачи технологии урана. Общая схема переработки урансодержащих руд	28
5.2. Характеристика урановых руд.....	29
5.3. Механическая обработка урановых руд	31
5.3.1. Дробление и измельчение руд	31
5.3.2. Радиометрическое обогащение урановых руд.....	37
5.4. Выщелачивание урановых руд и концентратов	39

5.4.1. Карбонатное выщелачивание	39
5.4.2. Кислотное выщелачивание.....	40
5.5. Выделение урана из пульп и растворов после сернокислотного выщелачивания	48
5.5.1. Сорбционный метод концентрирования урана	48
5.5.2. Экстракционный метод концентрирования урана	55
5.6. Осаждение химических концентратов из урансодержащих растворов.....	62
5.7. Аффинаж урана.....	64
5.8. Получение оксидов урана.....	70
5.8.1. Получение оксидов урана из диураната аммония (низкотемпературная денитрация)	70
5.8.2. Получение оксидов урана из нитрата уранила (высокотемпературная денитрация)	71
5.8.3. Получение оксидов урана из пероксида урана.....	71
5.8.4. Получение оксидов урана из оксалата уранила	72
5.8.5. Получение оксидов урана из трикарбоната уранилата аммония.	72
5.9. Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана	73
5.10. Получение тетрафторида урана.....	74
5.10.1. Получение тетрафторида урана при взаимодействии диоксида урана с газообразным фтористым водородом	74
5.11. Получение гексафторида урана	78
5.12. Обогащение урана по U^{235} (в виде $U^{235}F_6$)	82
5.13. Переработка обогащенного гексафторида урана	82
5.13.1. Реактор с «горячими стенками»	83
5.13.2. Реактор с «холодными стенками»	84
5.14. Получение металлического урана	84
5.14.1. Восстановление тетрафторида урана кальцием и магнием	88
5.14.2. Рафинирование металлического урана	91
ЧАСТЬ II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛУТОНИЯ	
1. Краткие исторические сведения.....	93
2. Физико-химические свойства плутония.....	94
2.1. Краткая характеристика изотопов плутония	94
2.2. Физические свойства плутония	96
2.3. Химические свойства плутония	99
3. Применение плутония.....	100
4. Важнейшие химические соединения плутония	101
4.1. Диоксид плутония PuO_2	101
4.2. Карбиды плутония	102
4.3. Фториды плутония	103
4.3.1. Трифторид плутония	103
4.3.2. Тетрафторид плутония.	104
4.3.3. Гексафторид плутония.....	104

4.4. Нитраты плутония.....	106
4.5. Оксалаты плутония	106
5. Технология получения плутония.....	107
5.1. Краткая характеристика облученного урана.....	107
5.2. Обзор методов переработки облученного урана	110
5.3. Гидрометаллургические методы переработки облученного урана	111
5.3.1. Растворение оболочек урановых блочков	111
5.3.2. Растворение урановых блочков	112
5.3.3. Осадительные методы выделения плутония	116
5.3.4. Экстракционный метод разделения, очистки плутония и урана	120
5.3.4.1. Разделение плутония, урана и осколков в экстракционном каскаде	127
5.3.4.2. Аффинаж плутония	128
5.3.5. Получение диоксида плутония	130
5.3.6. Получение фторидов плутония	132
5.3.7. Получение плутония металлического	134
5.3.7.1. Кальцийтермическое восстановление тетрафторида плутония	135
5.3.8. Рафинирование черного плутония.....	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	142

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во многих странах мира и России утвердилось отношение к ядерной энергетике как к надежному и относительно дешевому источнику электроэнергии. Производство электроэнергии на атомных станциях обеспечивает безопасность энергоснабжения, улучшает экологическую обстановку путем сокращения выбросов в окружающую среду, прежде всего углекислого газа. С наращиванием мощностей АЭС эксплуатационная и топливная составляющие стоимости электроэнергии становятся значительно ниже, чем на других электростанциях, что делает ее в целом вполне конкурентоспособной и есть все основания ожидать развития мировой ядерной энергетике быстрыми темпами.

Рост производства электроэнергии на атомных электростанциях должен быть обеспечен наличием ядерного топлива, прежде всего урана и плутония. Если роль урана не вызывает никаких сомнений, то относительно получения плутония возможны возражения. Однако плутоний получается в реакторах не только специально его производящих, но и в реакторах атомных электростанций. Принципиальные основы извлечения плутония из облученного урана остаются одни и те же с некоторыми различиями для каждого конкретного вида ядерного топлива и режимов облучения.

В данном учебном пособии рассматриваются физико-химические свойства урана и плутония, их важнейших химических соединений и основные технологические процессы получения чистых металлов.

ЧАСТЬ I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА

1. Краткие исторические сведения

Уран – один из самых загадочных элементов, существующих в природе. Его историю можно назвать «историей ошибок и загадок». С самого открытия уран окружен каким-то «таинственным ореолом неуловимости». Вместе с тем, его история тесно переплелась с историей развития науки.

Впервые об уране услышали в 1789 году. Немецкий химик и философ Мартин Герман Клапрот установил, что желтая саксонская смоляная руда, которую до этого считали вольфраматом железа, на самом деле содержит новый неизвестный элемент. Клапрот назвал его в честь незадолго до этого (в 1781 г.) открытой самой удаленной от Солнца планеты – Ураном. Прокалив желтую смоляную руду с углем, он получил черное вещество. Из-за наличия характерного металлического блеска Клапрот посчитал, что это и есть открытый им новый элемент – уран. На протяжении последующих 50-ти лет все так и принимали это вещество за уран.

Только в 1841 году француз Эжен Пелиго доказал, что полученное Клапротом вещество не металл, а оксид урана UO_2 . Ему же удалось получить настоящий металлический уран восстановлением тетрахлорида урана UCl_4 металлическим калием. Таким образом, Эжен Пелиго может считаться родоначальником современной химии урана.

В конце XVIII – начале XIX века химия как наука переживала бурный расцвет. Появлялись новые методы исследований, формулировались новые химические законы, почти каждый год открывались новые химические элементы. Открытый Клапротом элемент не был ни чрезвычайно активен, ни особенно инертен, ни слишком тугоплавким. После получения Э. Пелиго металлического урана на него не обратили особенного внимания. Его поверхностно изучили, определили основные физические константы, основные химические свойства, атомный вес (который почему-то оказался равен 120). Соли урана стали использовать в качестве краски для стекол и керамики. Но на этом история 92-го элемента отнюдь не закончилась.

Когда в 1869 году Д.И. Менделеев открыл Периодический закон и впервые опубликовал Периодическую систему, то, как известно, он предсказал существование некоторых новых элементов (например – германия). А для некоторых известных (например, бериллия, церия, урана)

предположил другие значения атомных масс. Так для урана, вместо общепринятой тогда атомной массы, равной 120, он предположил атомную массу, равную 240. Через несколько лет немецкий химик Циммерман доказал, что атомная масса урана действительно близка к 240.

Но и гениальный Менделеев не избежал ошибки: на основании валентных состояний урана он поместил этот элемент в VI группу своей Периодической системы. Еще в изданиях 30-х годов XX века уран находился в VI группе.

Следующий этап в истории этого, казалось бы, уже изученного элемента начался в 1896 г. В 1895 г. Вильгельм Рентген открыл возникновение проникающего излучения в электронно-лучевой трубке, сопровождающегося флуоресценцией. Французского профессора физики Антуана Анри Беккереля попросили установить, не возникает ли рентгеновское излучение при любой флуоресценции без всякой электронно-лучевой трубки.

Одним из исследованных Беккерелем образцов были кристаллы соли урана. Оказалось, что для них проникающее излучение возникает не только без электронно-лучевой трубки, но и при отсутствии флуоресценции. Подробно изучив эту загадку, Беккерель открыл основополагающее явление ядерной физики – радиоактивность. Уран вновь стал объектом пристального изучения физиков и химиков. К 30-м годам XX века казалось, что все загадки физических и химических свойств этого элемента уже разгаданы и описаны. После открытия супругами Кюри более активных полония и радия интерес к урану упал. Разработка урановых месторождений значительно возросла, но их перерабатывали лишь ради извлечения радия. Уран выделялся как побочный продукт и продолжал использоваться в качестве красителя. В одном из томов технической энциклопедии, изданном в 1934 году, утверждалось: «Элементарный уран практического применения не имеет».

Так продолжалось до открытия в 1939 г. способности ядер урана к распаду под действием бомбардировки нейтронами. Это была подлинная сенсация в науке, с которой начался новый этап в изучении свойств урана. Почти во всех лабораториях мира ставились опыты по расщеплению уранового ядра. Была сделана масса важнейших открытий по физике, химии и технологии урана, которые привели к появлению новой отрасли в науке – атомной энергетике. И до сих пор главенствующую роль в ней по-прежнему играет уран. Ежегодно добывается около 100 млн. т. урановой руды, из которой получают около 50 тыс. т. урана.

2. Физико-химические свойства урана

2.1. Физические свойства

Уран – плотный ($19,12 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$), серебристо-белый металл с умеренной температурой плавления ($1132 \text{ }^\circ\text{C}$). По электропроводности, которая приблизительно равна электропроводности железа, он занимает промежуточное значение между истинными металлами (серебро, медь) и полуметаллами (мышьяк, висмут).

С точки зрения энергетики, одной из важнейших характеристик урана является теплопроводность. Она у урана относительно низкая: в 2 раза меньше, чем у железа и в 13 раз меньше, чем у меди. Низкая теплопроводность может способствовать высокому перепаду температур между стенкой и сердечником ТВЭЛа и вызывать высокие внутренние напряжения.

В зависимости от температуры, уран может существовать в одной из трех кристаллических модификаций. При комнатной температуре устойчива α -фаза, которая состоит из гофрированных параллельных атомных слоев. В пределах слоев атомы тесно связаны между собой, в то время как прочность связи между отдельными слоями значительно меньше. Это приводит к значительной хрупкости α -фазы урана.

В интервале температур $668 - 775 \text{ }^\circ\text{C}$ устойчива β -фаза урана, которая имеет слоистую плоскопараллельную структуру она тверже и более хрупкая по сравнению с α -фазой.

При температурах $775 - 1132 \text{ }^\circ\text{C}$ существует γ -уран. Эта фаза имеет кубическую объемноцентрированную решетку, что придает ей значительно большую пластичность.

Фазовые переходы α -уран \rightarrow β -уран \rightarrow γ -уран сопровождаются снижением плотности, соответственно $19,12 \rightarrow 18,11 \rightarrow 18,06 \text{ г/см}^3$. Плотность жидкого урана при температуре плавления составляет $16,63 \text{ г/см}^3$.

Стабилизировать пластичную γ -фазу можно, добавляя в расплав различные легирующие добавки. Наибольшее распространение среди легирующих добавок получил молибден, образующий с γ -ураном твердые растворы.

Изделия из урана в ядерных реакторах в течение длительного времени находятся в жестких условиях при повышенных температурах. Под действием коррозии, радиации, в результате термических напряжений происходит изменение механической прочности конструкции ТВЭЛов. Этому способствуют следующие процессы:

- большой рост ползучести облученного урана даже под ничтожной нагрузкой, в том числе под действием собственного веса;
- «охрупчивание» облученного урана, не снимаемое даже отжигом;

- «радиационный рост» урана, приводящий к изменению формы ТВЭЛа в процессе работы реактора: по мере выгорания урана его плотность уменьшается, накапливаются более легкие продукты деления (увеличивается объем);
- при больших выгораниях и высоких температурах развивается газовое распухание (свеллинг) под действием газообразных продуктов деления урана (аргон, криптон).

По этим причинам чистый металлический уран в качестве ТВЭЛов не применяется. Для этого используются его сплавы с цирконием, алюминием, молибденом и др.

2.2. Ядерные свойства урана

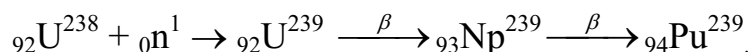
Уран в природных минералах представлен смесью трех изотопов: U^{238} , U^{235} и U^{234} . Характеристики природных изотопов урана приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Некоторые характеристики природных изотопов урана

Изотоп	Вид излучения	Энергия излучения, МэВ	Период полураспада $T_{1/2}$, лет	Содержание в природной смеси, %
U^{234}	α	4,76	$2,35 \cdot 10^5$	0,006
U^{235}	α	4,52	$7,07 \cdot 10^8$	0,714
U^{238}	α	4,21	$4,51 \cdot 10^9$	99,28

Наиболее долгоживущим и распространенным изотопом является U^{238} с периодом полураспада $4,51 \cdot 10^9$ лет. Содержание его в природном уране составляет 99,28 %. U^{238} способен делиться на быстрых нейтронах с энергией > 1 МэВ. Медленные нейтроны им захватываются, что используется для синтеза плутония по схеме:

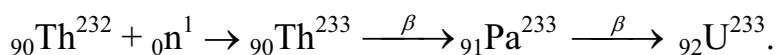


Особое значение имеет природный изотоп урана-235. Содержание его в природной смеси составляет 0,72 %. Период полураспада U^{235} $7,07 \cdot 10^8$ лет. Его особенностью является способность делиться под действием медленных (тепловых) нейтронов, обладающих энергией менее 1 МэВ, с выделением огромного количества энергии. При делении 1 кг U^{235} выделяется $2 \cdot 10^7$ кВт·ч энергии, что эквивалентно взрыву 20 тыс. т. тротила. При делении одного ядра U^{235} освобождается в среднем 2,5 тепловых нейтронов, что приводит к возникновению цепной реакции. Избыток тепловых нейтронов, освобождающихся при распаде U^{235} , можно использовать для синтеза Pu^{239} из при-

родного U^{238} . Параллельно с делением ядер U^{235} под действием медленных нейтронов протекает процесс захвата нейтронов с образованием U^{236} . Из 645 барн ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$) общего эффективного сечения U^{235} 100 барн приходится на процесс захвата нейтрона и 545 барн на процесс деления ядра.

Третий природный изотоп U^{234} является продуктом распада U^{238} . Период его полураспада $2,35 \cdot 10^5$ лет, а содержание в природном уране – 0,006 %. В связи с малой распространенностью изотоп U^{234} практического значения в настоящее время не имеет.

Кроме трех естественных изотопов, в настоящее время получено 14 искусственных с массовыми числами, лежащими в интервале 226–242. Наибольшее значение из них имеет U^{233} с периодом полураспада $1,6 \cdot 10^5$ лет и U^{239} с периодом полураспада 23,5 мин. Изотоп U^{233} получают, облучая торий-232 тепловыми нейтронами по схеме:



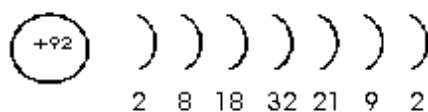
Его особенностью является способность к делению при взаимодействии с медленными нейтронами. Эффективное сечение деления U^{233} составляет 525 барн, т.е. почти такое же, как у U^{235} .

Изотоп U^{239} используют как промежуточный продукт синтеза Pu^{239} . Искусственные изотопы U^{237} ($T_{1/2} = 6,75$ сут.) и U^{232} ($T_{1/2} = 68,9$ лет) нашли широкое применение в физических и химических исследованиях в качестве радиоактивных меток (индикаторов).

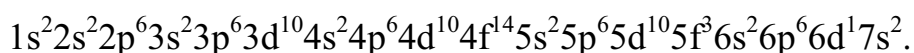
2.3. Химические свойства металлического урана

Уран (U) – химический элемент группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Атомная масса урана равна 238,029.

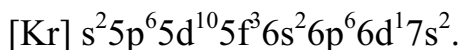
Уран занимает 92-ю клетку в Периодической системе Д.И. Менделеева, это означает, что каждый атом нейтрального урана содержит 92 электрона, которые располагаются на семи электронных слоях (уровнях)



Электронная формула урана следующая:



Четыре первых электронных слоя являются завершенными, что соответствует электронной конфигурации криптона. Электронную формулу урана, следовательно, можно записать:



Электроны незавершенных уровней в невозбужденном состоянии располагаются по квантовым ячейкам согласно схеме, приведенной на рис. 1.1.

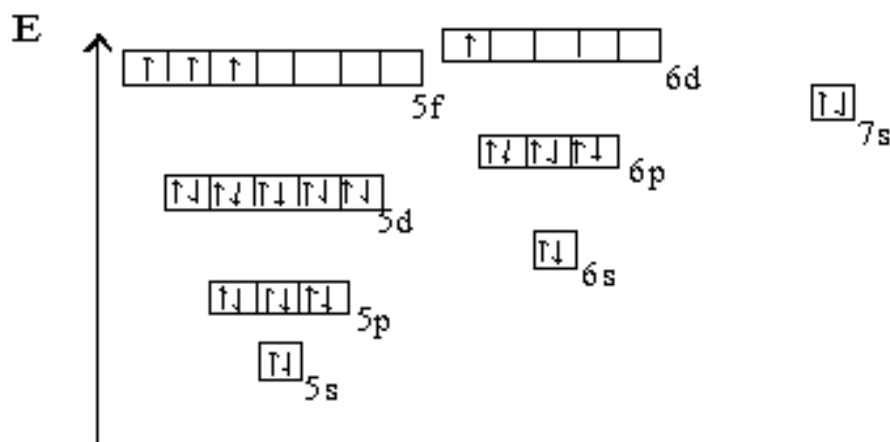


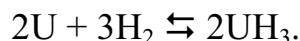
Рис. 1.1. Расположение по квантовым ячейкам электронов урана незавершенных уровней в невозбужденном состоянии

Наличие семи электронных слоев в атоме урана приводит к его большому атомному радиусу, равному 1,54 ангстрем (Å). Связь между ядром и электронами внешних слоев при увеличении радиуса атома по закону Кулона быстро ослабляется. Кроме того, наличие большого числа электронов на заполненных уровнях в результате экранирования еще больше ослабляет (разрыхляет) связь внешних электронов и ядра атома урана. Это приводит к тому, что внешние электроны ($5f^3 6d^1 7s^2$) могут очень легко отрываться от ядра. Способность отдавать электроны определяет восстановительные свойства элемента и его химическую активность. Поэтому уран – чрезвычайно активный металл, у которого очень выражены восстановительные свойства. Он может взаимодействовать практически со всеми элементами, кроме благородных газов, приобретая при этом степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Из них стабильными при нормальных условиях являются состояния со степенями окисления +4 и +6.

Рассмотрим некоторые наиболее важные химические реакции металлического урана.

2.3.1. Взаимодействие с водородом

Металлический уран взаимодействует с водородом при температурах 200–250 °С с образованием гидроксида урана. Реакция обратима и протекает по уравнению:

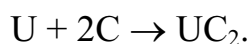
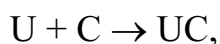


Реакция сопровождается полным разрушением металлической структуры урана. Получаемый гидрид урана представляет собой тонко-

дисперсный порошок черного цвета с насыпной плотностью 3,4 г/см³. Максимальная скорость реакции достигается при $t = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода около 1 атм. При увеличении температуры скорость реакции быстро снижается. При температуре более 400 °C гидрид урана разлагается до металлического тонкодисперсного урана и водорода, что используется для получения чистого пирофорного урана.

2.3.2. Взаимодействие с углеродом

Важное практическое значение имеют реакции урана с углеродом. В раздробленном мелкодисперсном состоянии металлический уран способен реагировать с углеродом при температурах 800 – 1200 °C с образованием смеси моно- и дикарбидов урана UC и UC₂, т.е. одновременно протекают две реакции:



Получаемые порошки серо-черного UC с плотностью 13,63 г/см³ и серого UC₂ с плотностью 11,68 г/см³ при нагревании в вакууме способны образовывать черный полуторный карбид U₂C₃ с плотностью 12,88 г/см³. Монокарбид урана может быть использован как ядерное топливо.

2.3.3. Взаимодействие с азотом

Взаимодействие металлического урана с азотом начинается уже при комнатной температуре, но значительной скорости достигает лишь при температуре более 800 °C. При этом образуется черная с металлическим блеском пленка, состоящая из нитридов UN и UN₂.



2.3.4. Взаимодействие с кислородом

Как и с азотом, взаимодействие металлического урана с кислородом начинается уже при комнатной температуре. Его первоначальная блестящая поверхность на воздухе быстро покрывается сначала золотисто-желтой, а затем черной пленкой. При нагревании порошкообразного урана на воздухе до 100 °C происходит его воспламенение. В зависимости от температуры могут получаться разные оксиды и их смеси. При температурах менее 100 °C преимущественно получается коричневый или черный диоксид урана UO₂ с плотностью 8,4 г/см³. При температуре 100 – 200 °C образуется смесь UO₂ и зеленовато-черной закиси-окиси урана U₃O₈. При температурах более 200 °C образуется преимущественно U₃O₈ с плотностью 8,4 г/см³:

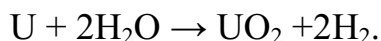


В отличие от многих других металлов (например, алюминия, хрома), образующаяся оксидная пленка имеет рыхлую структуру и не предохраняет металл от дальнейшего окисления. Быстрое окисление урана создает значительные трудности при его хранении и транспортировке.

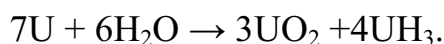
2.3.5. Взаимодействие с водой

Как все активные металлы, не защищенные оксидной пленкой, металлический уран может взаимодействовать с водой. Реакция протекает с заметной скоростью уже при температурах 50 – 60 °С. С увеличением температуры скорость реакции возрастает.

При низких температурах (< 120 °С) реакция взаимодействия урана с водой протекает по уравнению:



При повышении температуры наряду с UO_2 в значительных количествах образуется гидрид урана UH_3 в виде мелкого черного порошка:



Интенсивное взаимодействие с водой приводит к быстрой коррозии металлического урана, поэтому при длительном контактировании с водой (например, в реакторах с водяным охлаждением) уран либо защищают металлическим кожухом, или легируют такими металлами, как молибден, ниобий и др.

2.3.6. Взаимодействие с кислотами

Металлический уран растворяется как в разбавленной, так и в концентрированной азотной кислоте с образованием нитрата уранила:



Наиболее быстро процесс протекает в кипящей кислоте.

Соляная кислота является одним из лучших растворителей металлического урана. При взаимодействии получается смесь хлоридов UCl_3 и UCl_4 и черный осадок, предположительно гидроксогидрид урана $HO-UO-OH$. Полного растворения добиваются добавлением окислителей.

Разбавленная серная кислота (10 – 30 %) не реагирует с компактным металлом даже при нагревании. Горячая концентрированная серная кислота медленно растворяет уран с образованием сульфата урана $U(SO_4)_2$. В присутствии окислителей скорость реакции значительно возрастает. При этом образуется сульфат уранила:



Концентрированные ортофосфорная и хлорная кислоты энергично растворяют уран при нагревании с образованием солей урана (IV) – гидрофосфата урана $U(HPO_4)_2$ и перхлората урана $U(ClO_4)_4$.

Растворы щелочей и карбонатные растворы на уран не действуют.

Чем плотнее упаковано ядерное топливо, тем быстрее достигается критическая масса и тем быстрее сможет начать работать реактор. Поэтому металлический уран, как самое плотное ураносодержащее вещество, имеет важнейшее значение для современной ядерной энергетики.

3. Важнейшие химические соединения урана

3.1. Оксиды урана

Система уран – кислород является одной из самых сложных не только среди оксидных систем актиноидов, но и среди всех элементов. В связи с огромным значением для техники, она изучается уже более 100 лет и до сих пор не изучена полностью.

Три оксида: UO_2 , U_3O_8 , UO_3 – известны со времен Пелиго. Кроме них доказано существование UO , U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 и некоторых других. Ситуация осложняется склонностью оксидов к нестехиометричности, что приводит к гораздо большему количеству наблюдаемых оксидных форм и расхождению в определении их свойств.

Для оксидов урана была предложена общая формула U_nO_{2n+2} , которая дает: при $n = 1$ – UO_4 , $n = 2$ – $U_2O_6 = UO_3$, $n = 3$ – U_3O_8 , $n = 4$ – $U_4O_{10} = U_2O_5$ и т.д. Однако практическое значение имеют лишь три из них: UO_2 , U_3O_8 , UO_3 . На изучении свойств этих оксидов мы и остановимся.

3.1.1. Диоксид урана

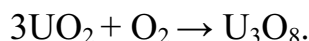
Диоксид урана UO_2 – порошок, цвет которого меняется от коричневого до черного в зависимости от дисперсности и способа получения. Вследствие нестехиометричности его реальный состав выражается формулой $UO_{1,6-2,25}$.

Рентгенографическая плотность диоксида урана равна $10,95 \text{ г/см}^3$. Он устойчив в вакууме до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего начинает терять кислород; плавится в атмосфере инертного газа при $2187 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. является очень тугоплавким веществом.

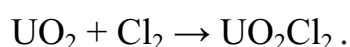
Диоксид урана является полупроводником. Его электропроводность зависит от способа получения и количества микропримесей. Важнейшим свойством UO_2 является способность изделий, изготовленных из него, не менять свою форму при облучении.

Прессованный UO_2 обладает достаточно высокой механической прочностью (на изгиб $\approx 1 \text{ т/см}^2$, на сжатие $\approx 10 \text{ т/см}^2$). В то же время чистый диоксид урана неустойчив к циклическим тепловым нагрузкам.

UO_2 является довольно инертным оксидом, у которого ярко выражены восстановительные свойства. Так, мелкодисперсный порошок UO_2 пирофорен, способен сгорать на воздухе. Крупнодисперсный диоксид урана не пирофорен, но на воздухе поглощает кислород, а при нагревании на воздухе до $170 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в U_3O_7 , а при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ – в U_3O_8 :

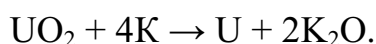


Сухие галогены также способны окислять UO_2 :



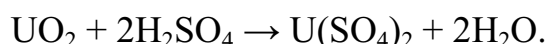
Окислительные свойства у диоксида урана выражены гораздо слабее. Так, с водородом UO_2 не взаимодействует даже при $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

UO_2 способен восстанавливаться при взаимодействии с активными металлами (калием К, кальцием Са, магнием Mg), что может использоваться для получения металлического урана:

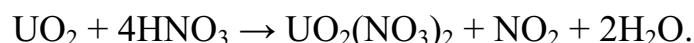


Диоксид урана является основным оксидом. Он не взаимодействует со щелочами и основными оксидами, но взаимодействует с кислотами. В то же время UO_2 является самым инертным оксидом урана.

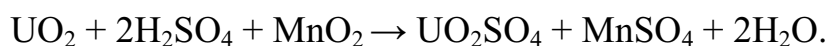
В разбавленных растворах кислот диоксид урана не растворяется даже при нагревании. В концентрированных кислотах-неокислителях при нагревании образуются соли U (IV):



В концентрированных кислотах-окислителях образуются соли уранила:



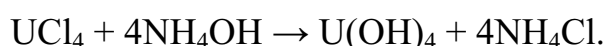
В присутствии окислителей растворение в кислотах происходит с гораздо большей скоростью. При этом всегда образуются соли уранила:



В присутствии перекисных соединений UO_2 способен взаимодействовать со щелочами с образованием перуранатов:



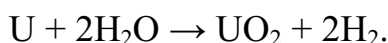
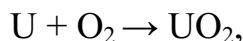
Диоксид урана не взаимодействует с водой даже при температурах более $300 \text{ }^\circ\text{C}$, косвенным путем (из солей урана) можно получить гидроксид урана $\text{U}(\text{OH})_4$ черного цвета:



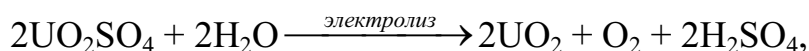
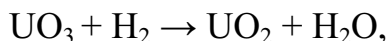
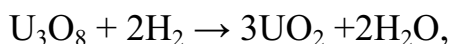
Его характерной особенностью является очень маленькая растворимость в щелочных средах ($PP = 10^{-54}$). В то же время гидроксид урана хорошо растворяется в кислотах. В присутствии воздуха $U(OH)_4$ быстро окисляется до U_3O_8 .

Диоксид урана может быть получен окислительными или восстановительными методами.

К окислительным методам относятся прямое взаимодействие металлического урана с кислородом и взаимодействие металлического урана с водой:



Восстановительные методы заключаются во взаимодействии водорода с высшими оксидами урана, электролизе растворов солей уранила и термическом разложении некоторых неустойчивых солей в инертной атмосфере:



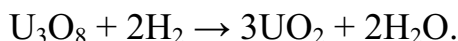
Благодаря своей химической инертности, высокой механической прочности, радиационной устойчивости, диоксид урана нашел широкое применение в ядерной энергетике в качестве материала для изготовления ТВЭЛов. Его недостатками как ядерного топлива является низкая теплопроводность и неустойчивость к перепаду температур.

3.1.2. Закись-окись урана

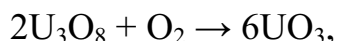
По внешнему виду закись-окись урана U_3O_8 представляет собой порошок от темно-зеленого до оливкового цвета с плотностью $8,39 \text{ г/см}^3$. Подобно диоксиду урана, U_3O_8 является полупроводником и обладает парамагнитными свойствами. Закись-окись является самым устойчивым на воздухе оксидом урана, она устойчива при прокаливании на воздухе до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. При температурах более $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в диоксид урана, поэтому температуры плавления и кипения определить невозможно.

U_3O_8 долгое время рассматривали как смесь UO_2 и UO_3 и приписывали формулу $UO_2 \cdot 2UO_3$. На основе измерений магнитной восприимчивости предложена формула $UO_3 \cdot U_2O_5$. В литературе часто встречаются также формулы $(UO_2)_2UO_4$ и $U(UO_4)_2$, в которых структура U_3O_8 рассматривается как соли урана (IV) или уранила. Рентгеноструктурные данные показывают, что закись-окись кристаллизуется в ромбической решетке, в которой все атомы урана эквивалентны и имеют степень окисления $+5,33$.

По сравнению с диоксидом урана, U_3O_8 является более окисленной, поэтому у нее несколько более выражены окислительные свойства, чем у UO_2 . Так при температурах более $600\text{ }^\circ\text{C}$ закись-окись способна восстанавливаться водородом с образованием диоксида урана:



В то же время закиси-окиси урана присущи восстановительные свойства. При прокаливании в атмосфере кислорода при температурах $450\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ она способна окисляться до UO_3 :

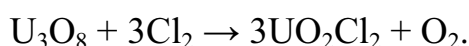
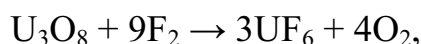
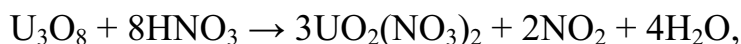


но процесс окисления протекает очень медленно.

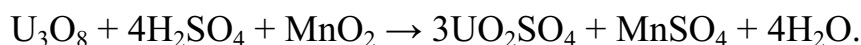
В химические реакции U_3O_8 вступает не очень охотно, однако более энергично, чем UO_2 . При этом ведет себя как смесь оксидов UO_2 и UO_3 . Так при взаимодействии с кислотами-неокислителями закись-окись урана дает смесь солей урана (IV) и уранила:



С кислотами-окислителями и газообразными галогенами при нагревании образуются соединения U(VI):



Взаимодействие с кислотами-неокислителями в присутствии окисляющих веществ (MnO_2 , H_2O_2) протекает значительно быстрее. При этом образуются соли уранила:



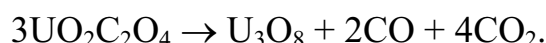
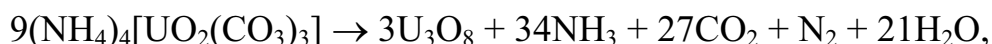
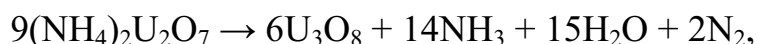
В воде U_3O_8 вполне устойчив и не взаимодействует с ней до $185\text{ }^\circ\text{C}$.

Косвенным путем можно получить гидрат закиси-окиси $U_3O_8 \cdot xH_2O$. Он представляет собой аморфный осадок, цвет которого в зависимости от способа и условий получения изменяется от черного до фиолетового. Гидрат закиси-окиси нерастворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах с образованием солей U^{4+} и уранила UO_2^{2+} . На воздухе быстро окисляется до гидрата триоксида урана.

Щелочные растворы на U_3O_8 не действуют, но карбонатные его частично выщелачивают, оставляя в осадке UO_2 :



Получается U_3O_8 при прокаливании на воздухе всех других оксидов при температурах 800 – 900 °С. К образованию закиси-окиси приводит термическое разложение некоторых нестойких солей урана в том же температурном интервале:



Главным свойством U_3O_8 , используемым в технологии, является его устойчивость на воздухе. Закись-окись урана является самым удобным ураносодержащим веществом для длительного хранения. Это соединение является конечным продуктом гидрометаллургических производств и исходным сырьем для аффинажно-металлургических заводов, производящих ядерно-чистые урановые материалы, а также весовой формой при гравиметрическом определении урана.

3.1.3. Триоксид урана

Триоксид урана UO_3 представляет собой порошок с плотностью от 6,8 до 8,54 г/см³, цвет которого меняется от оранжевого до красного. В зависимости от условий получения существует 6 аллотропных модификаций триоксида урана (табл. 3.1).

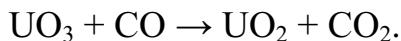
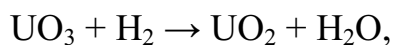
Таблица 3.1

Аллотропные модификации триоксида урана

Модификация	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³
UO_3 (А)	оранжевый	аморфный	6,8
α - UO_3	бежевый	гексагональная	7,3
β - UO_3	оранжево-красный	моноклинная	8,25
γ - UO_3	желтый	ромбическая	7,8
δ - UO_3	темно-красный	кубическая	6,69
ε - UO_3	красный	триклинная	8,54

В отличие от других оксидов урана, UO_3 является диэлектриком. При нагревании до 650 °С триоксид переходит в закись-окись урана, поэтому температуры его плавления и кипения определить невозможно.

UO_3 содержит уран в высшей степени окисления, поэтому может проявлять только окислительные свойства. Например, он способен окислять водород и монооксид углерода:

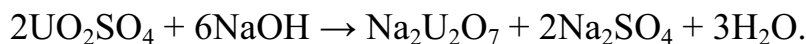


В отличие от всех других оксидов урана, триоксид способен взаимодействовать с водой с образованием гидратов. В зависимости от температуры процесса получается один из трех гидратов триоксида:

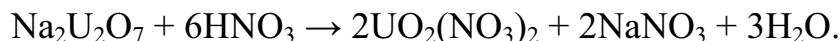
- $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{UO}_4$ – моногидрат триоксида, моноурановая кислота (желтый);
- $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{UO}_5$ – дигидрат триоксида, урановая кислота (желто-зеленый);
- $2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ – полугидрат триоксида, диурановая кислота (оранжевый).

Соответствующие соли урановых кислот носят названия: моноуранаты Me_2UO_4 ; уранаты Me_4UO_5 и диуранаты $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$, где Me^+ – катион одновалентного металла.

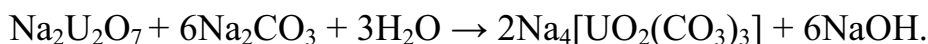
Моноуранаты образуются в твердофазных реакциях, полиуранаты – при осаждении из растворов, этим осадкам условно приписывают структуру диуранатов:



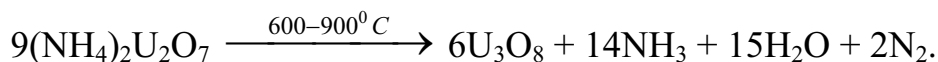
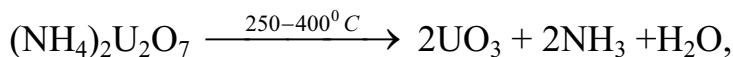
Все уранаты растворяются в кислотах с образованием солей уранила:



Уранаты не растворимы в щелочах, но легко растворяются в карбонатных растворах с образованием комплексных карбонатов уранила:

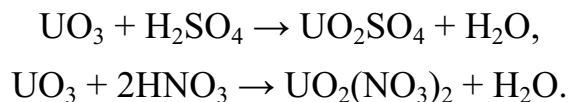


Особое значение для технологии урана имеют уранаты аммония, которые являются термически неустойчивыми и при прокаливании разлагаются до оксидов урана:

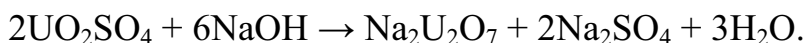


В отличие от UO_2 , являющегося основным оксидом, триоксид урана обладает свойствами амфотерных оксидов, т.е. способен взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями.

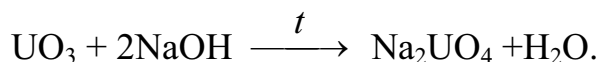
При взаимодействии с любыми кислотами образуются соли уранила:



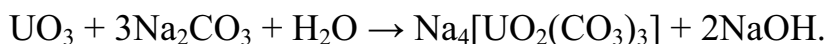
При взаимодействии с основаниями образуются соли урановой (H_2UO_4) и диурановой ($\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$) кислот. В водных растворах образуются диуранаты и полиуранаты:



Все диуранаты и полиуранаты практически не растворимы в воде. При сплавлении триоксида урана со щелочами образуются уранаты:

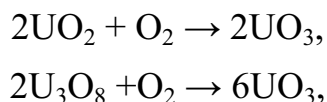


Как и закись-окись, триоксид урана способен выщелачиваться (растворяться) в карбонатных растворах, но в этом случае реакция идет до полного растворения соединения урана:

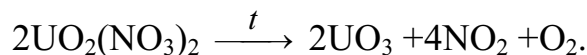


Все гидраты триоксида урана являются амфотерными. Взаимодействуя с кислотами, они образуют соли уранила. При взаимодействии с основаниями получают ди- и полиуранаты.

Триоксид урана можно получить прокаливанием при $600\text{ }^\circ\text{C}$ низших оксидов в атмосфере кислорода:



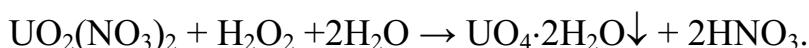
а также при прокаливании термически нестойких солей уранила при невысоких температурах ($\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$):



Вследствие высокой реакционной способности триоксид урана часто используют как промежуточный продукт гидрометаллургических процессов. В UO_3 иногда переводят низшие оксиды окислительным обжигом.

3.1.4. Пероксид урана

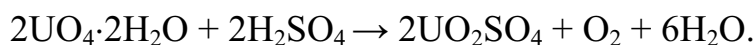
Пероксид урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой желтоватый аморфный продукт, получающийся при взаимодействии растворов солей уранила с пероксидом водорода:



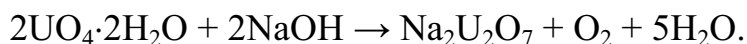
В безводном состоянии пероксид урана неизвестен. При нагревании выше $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с образованием безводного триоксида урана:



Пероксид урана не растворим в воде, разбавленных кислотах и щелочах. Концентрированные кислоты взаимодействуют с пероксидом урана с образованием солей уранила:



При взаимодействии с концентрированными щелочами образуются диуранаты:



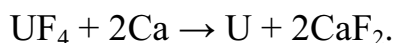
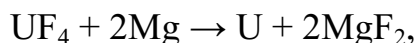
3.2. Фториды урана

3.2.1. Тетрафторид урана

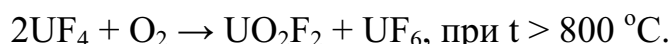
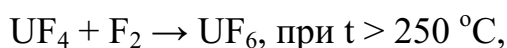
Тетрафторид урана UF_4 представляет собой кристаллический продукт светло-зеленого или темно-зеленого цвета практически не растворимый в воде. Растворимость UF_4 при 25°C составляет 23 мг/л. Плотность безводного тетрафторида урана $6,7 \text{ г/см}^3$; температура плавления 960°C .

Уран в UF_4 находится в промежуточной степени окисления (+4), поэтому для тетрафторида урана возможны как реакции окисления, так и реакции восстановления. Как и для UO_2 , окисление и восстановление возможны только в жестких условиях.

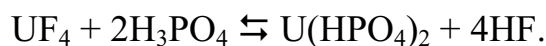
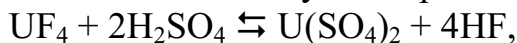
Так UF_4 не восстанавливается водородом, но восстанавливается активными металлами:



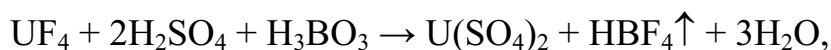
Реакции окисления также становятся возможны лишь при повышенных температурах:

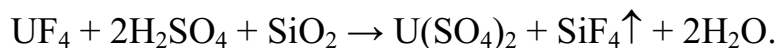


С кислотами-неокислителями при комнатной температуре UF_4 практически не взаимодействует. С горячими концентрированными кислотами-неокислителями медленно взаимодействует с образованием солей U(IV):

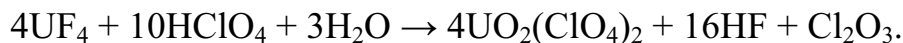


Скорость реакции значительно возрастает, если удалять из системы образующиеся ионы фтора. Тетрафторид урана легко растворяется в смеси серной и борной кислот или в серной кислоте, содержащей кремнезем, благодаря летучести тетрафторобората водорода и тетрафторида кремния:

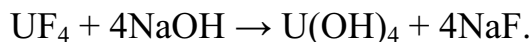




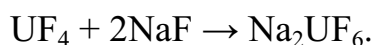
В кислотах-окислителях растворение происходит гораздо легче, при этом растворение сопровождается одновременным окислением урана с образованием солей уранила:



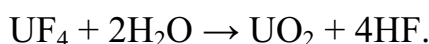
Водные растворы щелочей и соды при нагревании способны разрушать тетрафторид урана с образованием гидроксида U(IV):



Фториды щелочных металлов при сплавлении с UF_4 способны образовывать двойные соли типа MeUF_5 , Me_2UF_6 , Me_3UF_7 и т.д.:



При повышенных температурах тетрафторид урана взаимодействует с водой с образованием диоксида урана:



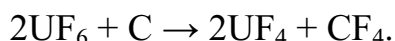
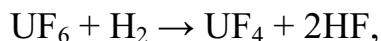
3.2.2. Гексафторид урана

При обычных условиях гексафторид урана UF_6 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, возгоняющееся при атмосферном давлении без плавления. Температура возгонки UF_6 при 760 мм рт.ст. составляет 56,5 °С.

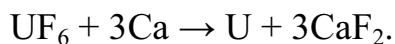
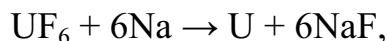
При более высоких давлениях UF_6 плавится с образованием прозрачной, тяжелой и подвижной жидкости. Плотность твердого гексафторида урана равна 5,06 г/см³, жидкого – 3,6 г/см³. Минимальное давление, при котором UF_6 существует в жидком состоянии, – 1134 мм рт.ст., минимальная температура – +64 °С.

Гексафторид урана является одним из наиболее химически активных соединений урана, он является сильнейшим окислителем, превосходя по своей окислительной способности даже элементный фтор.

Взаимодействие гексафторида урана со слабыми восстановителями сопровождается образованием UF_4 :

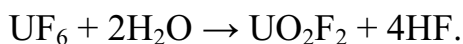


Сильные восстановители восстанавливают гексафторид до металлического урана:



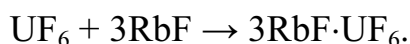
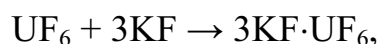
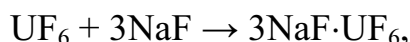
При взаимодействии с UF_6 корродируют большинство металлов. Даже золото и платина устойчивы лишь при комнатной температуре. При повышенной температуре происходит потускнение их поверхности. Наибольшей стойкостью к действию гексафторида урана обладают медь, алюминий и никель, а также сплавы на их основе (монель, инконель и т.д.)

Гексафторид урана очень энергично взаимодействует как с парами воды, так и с водными растворами:



Реакция гидролиза UF_6 парами воды является причиной того, что на воздухе UF_6 «дымит». Реакция гидролиза на воздухе становится незаметна лишь при температуре -40°C .

Гексафторид урана является координационно-ненасыщенным соединением и способен к образованию целого ряда продуктов присоединения. При невысоких температурах UF_6 практически полностью поглощается из газовых смесей твердыми фторидами щелочных металлов с образованием комплексных солей:



Последнее свойство используется в промышленности для улавливания следовых количеств гексафторида урана.

Гексафторид урана нашел применение при разделении его изотопов. Он является единственным соединением урана, которое обладает свойствами, необходимыми для осуществления разделения изотопов урана методами газовой диффузии и центрифугирования.

3.3. Соли урана

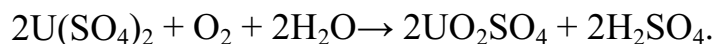
Наиболее важными в промышленном отношении являются соли урана (IV) и урана (VI), которые являются производными соответственно UO_2 и UO_3 .

3.3.1. Соли урана (IV)

Среди солей четырехвалентного урана, наряду с рассмотренным ранее тетрафторидом, наибольшее практическое значение имеет сульфат урана (IV). $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ – зеленые кристаллы с плотностью $4,6 \text{ г/см}^3$. Из вод-

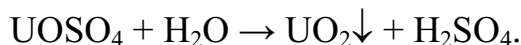
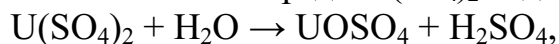
ных растворов кристаллизуется в виде кристалло-гидрата $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ или $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. При прокаливании на воздухе постепенно теряет кристаллизационную воду. В безводном состоянии может быть получен прокаливанием при температурах более $300^\circ C$. Растворимость $U(SO_4)_2$ при комнатной температуре составляет около 10 % масс.

$U(SO_4)_2$ легко окисляется такими окислителями как O_2 , HNO_3 , MnO_2 до UO_2SO_4 :

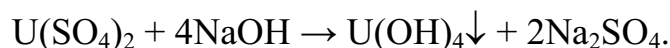


Вследствие малого ионного радиуса U^{+4} в сочетании с большим зарядом, сульфат урана проявляет большую склонность к комплексообразованию. Например, в избытке серной кислоты образуются комплексные соединения $H_2[U(SO_4)_3]$ и $H_2[U_2(SO_4)_5]$.

При недостаточной кислотности среды $U(SO_4)_2$ подвергается гидролизу:



При действии на растворы сульфата урана растворами щелочей образуется гидроксид:



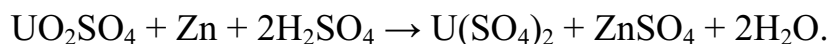
3.3.2. Соли урана (VI)

Наиболее устойчивое состояние в водных растворах для урана наблюдается при степени окисления +6. При этом уран существует исключительно в виде комплексного иона уранила UO_2^{2+} .

Уранил-ион имеет линейное строение $O = U^{2+} = O$. Из-за координационной ненасыщенности находится всегда в гидратированном состоянии и может быть представлен как $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{2+}$ или $U(OH)_4^{2+}$.

Все соли уранила окрашены в желто-зеленый цвет и флюоресцируют. Большинство хорошо растворимы в воде и полярных органических растворителях, т.к. в воде плохо диссоциируют на ионы. Малорастворимыми солями являются оксалат, карбонат и фосфат уранила. Из всех солей уранила наибольшее значение имеют нитрат, сульфат и фторид.

UO_2SO_4 легко восстанавливается до сульфата четырехвалентного урана:

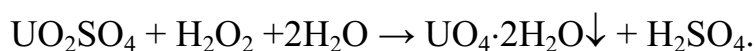


Восстановление можно осуществить также электролизом раствора UO_2SO_4 . Нитрат уранила восстанавливается только в сильно восстановительной среде.

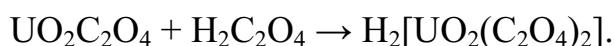
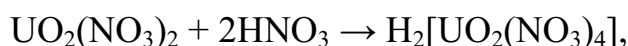
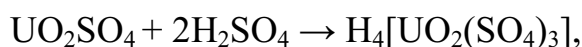
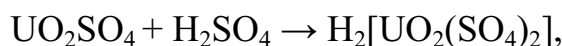
При действии на любую растворимую соль уранила основанием образуются нерастворимые диуранаты:



Взаимодействие растворов солей уранила с пероксидом водорода приводит к выпадению нерастворимого в нейтральных и слабокислых средах осадка пероксида урана:



Уранил-ион проявляет большую склонность к комплексообразованию, в избытке кислоты происходит образование соединений:

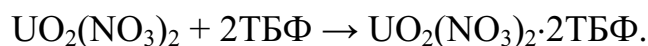


Большое практическое значение имеет трикарбонатный комплекс, образующийся в растворах, содержащих карбонат-ионы CO_3^{2-} :



Практически все комплексные соединения уранила хорошо растворимы в воде.

Соли уранила способны образовывать комплексные соединения-сольваты со многими органическими растворителями, что позволяет выделять их из водных растворов методом экстракции:



4. Уран в природе

Уран широко распространен в природе. В довольно значительных концентрациях он обнаружен во многих горных породах, океанах и морях, в лунном грунте, в метеоритах. Почти повсеместное присутствие урана объясняется высокой химической активностью, хорошей растворимостью его солей, способностью принимать участие в разнообразных химических реакциях и образовывать соединения со многими другими элементами. Среднее содержание урана в земной коре составляет $(2-4) \cdot 10^{-4}\%$, т.е. в 1 тонне содержится около трех граммов урана. Содержание урана в мантии земли примерно $10^{-6}\%$. По распространенности уран опережает такие известные элементы как серебро (Ag), кадмий (Cd), ртуть (Hg), висмут (Bi). Всего в относительно тонком 20-километровом слое земной коры содержится около 10^{14} т урана. В различных породах земной коры содержание урана

неодинаково. Более богаты ураном кислые изверженные породы с высоким содержанием кремнезема SiO_2 . В тонне гранита содержится до 25 граммов урана. Полная энергия этих 25 граммов эквивалентна по теплотенности 125 т каменного угля. Энергия всего земного урана оценивается астрономической цифрой в $2 \cdot 10^{24}$ кВт·ч. Это в миллионы раз больше, чем могут дать все горючие ископаемые.

4.1. Важнейшие минералы и руды урана

В настоящее время известно около 150 минералов, включающих уран как основной компонент, и еще около 50 других минералов, содержащих незначительные количества урана в качестве примесей. Урановые минералы можно разделить на две большие группы – первичные и вторичные.

Первичными называются минералы, образовавшиеся при формировании земной коры (как правило, магматического происхождения). Вторичные минералы – те, которые образовались на более поздних стадиях под действием природных факторов.

Основными минералами как первичных, так и вторичных месторождений являются уранинит и настуран.

Уранинит содержит уран в виде оксида урана (IV) и имеет формулу UO_2 , хотя практически всегда содержит некоторое количество оксида урана (VI) UO_3 . Цвет минерала – черный; плотность 7,6–10 г/см³; содержание урана 62–95 %. В кислотах растворяется с трудом, лучше всего в концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте, в серной кислоте – в присутствии окислителя.

Настуран (урановая смолка, смоляная обманка). Обычно минералу приписывают формулу U_3O_8 , его состав переменен и более точная формула отвечает составу $x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$. «Обманкой» минерал называют за то, что он меняет цвет от черного до светло-серого, а смолкой – за то, что его зерна похожи на капли застывшей смолы. Плотность настурана составляет 4,5–7,7 г/см³; содержание урана в нем 66–85 %. Как и уранинит, в кислотах настуран растворяется также с трудом: лучше всего в концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте, в серной кислоте – в присутствии окислителя.

Во вторичных месторождениях наряду с настураном часто встречаются гидратированные оксиды и соли урана – сульфаты, силикаты, фосфаты и др. Наибольшее практическое значение из них имеют: отенит – желто-зеленый гидратированный уранилфосфат кальция ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), карнотит – желтый уранилванадат калия ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и коффинит – гидратированный силикат урана (IV) ($\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$) черного цвета.

Таблица 4.1

Оценка мировых ресурсов урана (по состоянию на 1990 г.)

Страна	Разведанные месторождения урана, тыс. т U_3O_8	Доля от общих запасов, %
Австралия	889	27
Казахстан	558	17
Канада	511	15
ЮАР	354	11
Намибия	256	8
Бразилия	232	7
Россия	157	5
США	125	4
Узбекистан	125	4
Всего в мире	3 340	100

При существующих мировых ценах на уран экономически рентабельна разработка месторождений с содержанием $> 0,1$ % урана. Свыше 90 % известных дешевых резервных месторождений урана находятся на территории Австралии, Канады, ЮАР, США. Месторождение в районе озера Эллиот, расположенное на севере от озера Гурон в Канаде, и золоторудные поля Ранда в ЮАР охватывают ~ 50 – 60 % запасов этих стран. Дополнительно значительная доля мировых запасов располагается в западных штатах США в виде отложений песчаника, основные массы которых распределены примерно поровну между плато Колорадо и бассейном Вайоминг и широко рассеяны по этим регионам. Важные залежи жильного типа расположены в Заире (ранее Бельгийское Конго), Канаде и в США.

Имеются значительные месторождения и на территории России, главным образом настурана, отенита и карнотита (Стрельцовское месторождение в Забайкалье).

5. Технология урана

5.1. Основные задачи технологии урана.

Общая схема переработки урансодержащих руд

Основной задачей технологии урана является получение урана в форме, пригодной для использования его в ядерных реакторах. Такими формами могут быть: уран металлический, диоксид урана, тетрафторид урана. В каждом конкретном случае, в зависимости от вида конечного продукта, выбирается своя технологическая схема переработки урановых руд.

Важным фактором, определяющим выбор технологической схемы, является требование ядерной чистоты урана, предназначенного для использования в ядерных реакторах. Содержание некоторых элементов в ядерном топливе (Cd, В, Р.З.Э. и др.) не должно превышать 10^{-6} – 10^{-5} % масс. Для достижения такой чистоты ядерных материалов требуются специальные методы очистки.

Специфику технологических схем переработки урановых руд определяют состав и свойства сырья. Обычно содержание урана в рудах колеблется от десятых до сотых долей процента. Из-за тонкой вкрапленности минералов урана в рудах последние не поддаются механическому обогащению и извлечение урана из руд в большинстве случаев проводится химическим путем.

Таким образом, химико-технологические схемы переработки урановых руд с учетом выше перечисленных условий представляют собой довольно сложные и многостадийные процессы.

5.2. Характеристика урановых руд

Основными технологическими характеристиками урановых руд являются:

- химический состав нерудной составляющей (вмещающей породы);
- «контрастность» руды;
- крупность зерен урановых минералов и их агрегатов.

По химическому составу вмещающей породы урановые руды подразделяются на следующие разновидности:

- а) силикатные, состоящие в основном из силикатных минералов;
- б) карбонатные, содержащие более 15 % карбонатов;
- в) железо-окисные, представляющие собой комплексные железо-урановые руды;
- г) сульфидные, содержащие более 20 % сульфидных минералов;
- д) фосфатные, содержащие более 8 % P_2O_5 и др.

Химический состав нерудной составляющей играет решающее значение при выборе способа их химической переработки. Из силикатных руд уран выщелачивают кислотами; из карбонатных – содовыми растворами; сульфидные руды предварительно подвергают обжигу; железо-окисные руды подвергают переплавке, а затем уран выщелачивают из шлака и т.д.

Другой важной характеристикой урановых руд является «контрастность» – степень неравномерности содержания урана в кусковой фракции горной массы. По «контрастности» руды подразделяются:

- а) «контрастные» – смесь богатых штуфов, содержащих основную массу урана и породы с низким содержанием урана, содержание урана в штуфах превышает в десятки раз среднее содержание урана во всей горнорудной массе;

б) «слабоконтрастные» – руды с более или менее равномерным распределением урана по всей горнорудной массе; могут быть руды с небольшим превышением урана в штуфах (в 3–5 раз).

«Контрастность» руд играет важную роль при выборе метода их обогащения: «контрастные» руды обогащают исключительно радиометрическим методом; для «слабоконтрастных» руд радиометрический

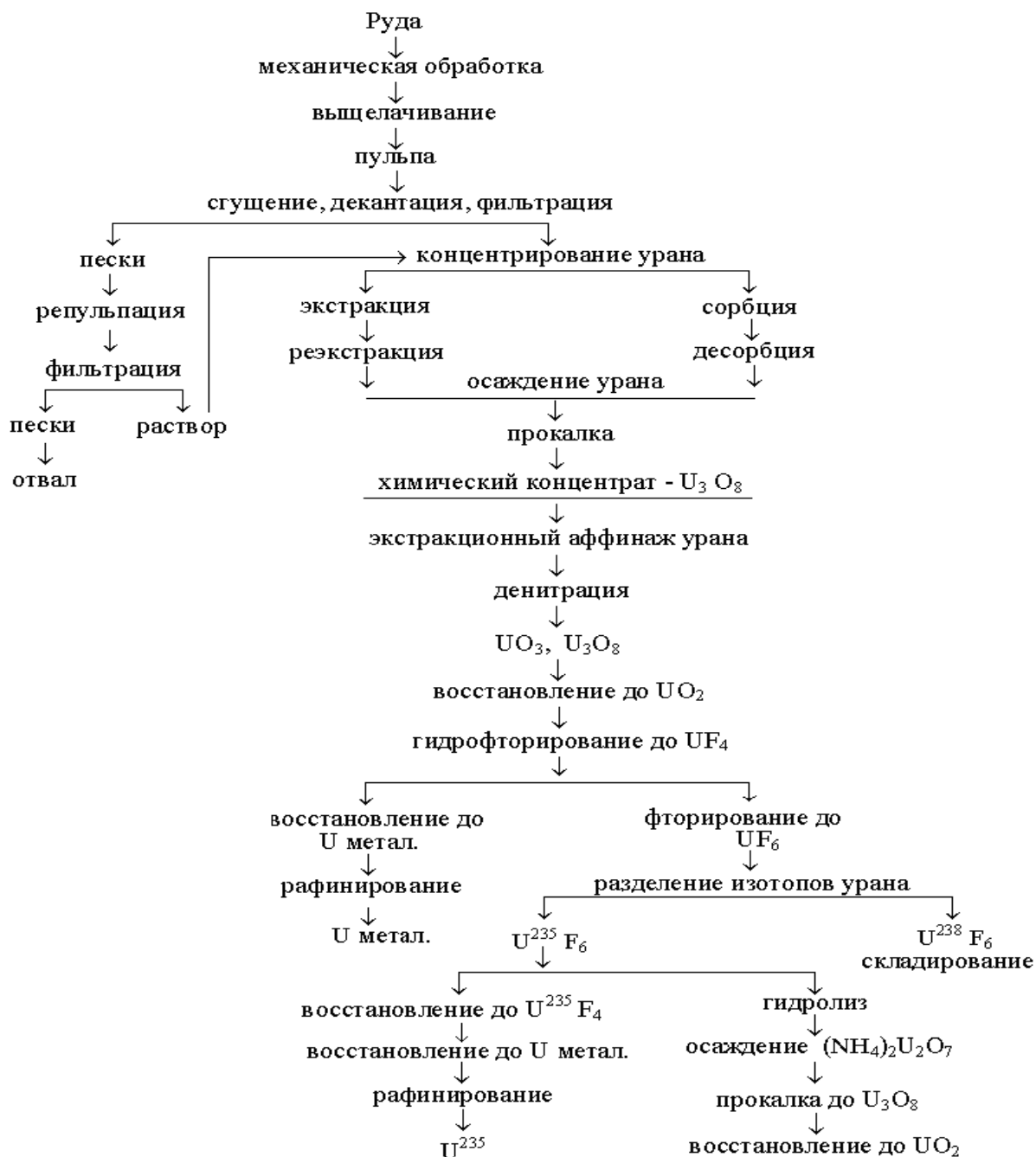


Рис. 5.1. Общая схема переработки ураносодержащих руд

метод обогащения непригоден, их обогащают либо гравитационным, либо флотационным методом.

По размерам зерен урановых минералов и их агрегатов руды подразделяются на следующие разновидности:

- крупнозернистые – с размером зерен 25–300 мм;
- среднезернистые (3–25 мм);
- мелкозернистые (0,1–3 мм);
- тонкозернистые (0,015–0,1 мм);
- субмикроскопические (0,001–0,015 мм);
- коллоидно-дисперсные (< 0,001 мм).

Размеры зерен и агрегатов определяют, в основном, степень измельчения руд при их обогащении и гидрометаллургической переработке.

Общая технологическая схема получения урана из руды представлена на рис. 5.1. Рассмотрим отдельные стадии общей схемы.

5.3. Механическая обработка урановых руд

Целью механической обработки руд является подготовка их к выщелачиванию. В механическую обработку руд входят следующие операции: дробление, измельчение, классификация дробленой руды, обогащение.

5.3.1. Дробление и измельчение руд

Урановые руды добывают либо открытым способом, либо шахтным. С рудников на дальнейшую переработку поступают куски руды размером до 1 метра. В исходной руде минералы урана очень сильно рассеяны. В большинстве случаев размер зерен урановых минералов в руде составляет от 0,01 до 1 мм. Минералы в руде практически полностью экранированы минералами пустой породы. Поэтому первой стадией переработки руд является их дробление и измельчение.

В зависимости от специфики последующей переработки руды дробятся и измельчаются до определенных размеров частиц:

- для радиометрического обогащения – до 25–300 мм;
- для гравитационного обогащения – до 1–10 мм;
- для обжига – до 0,3–3 мм;
- для флотационного обогащения – до 0,07–0,13 мм;
- для выщелачивания – до 0,07–0,6 мм.

На сырьевых урановых заводах принято стадийное дробление и измельчение, чаще всего в 3 стадии: крупное дробление, среднее дробление и тонкое измельчение.

Основным показателем дробления и измельчения является степень дробления (измельчения), которая определяется как отношение диаметров кусков до и после дробления (измельчения):

$$i = \frac{D_{\max}}{d_{\max}} ; \quad i = \frac{D_{cp}}{d_{cp}} ,$$

где D_{\max} и d_{\max} – размеры максимальных размеров кусков в питании и продукте.

На стадии крупного дробления $i = 2-6$, чаще 3, для среднего дробления $i = 4-8$, чаще 6 и для измельчения $i = 10-200$.

Крупное дробление руд проводится в щековых и конусных дробилках. Дробление в указанных дробилках происходит путем раздавливания кусков руды. Принципиальная схема щековой дробилки представлена на рис. 5.2.

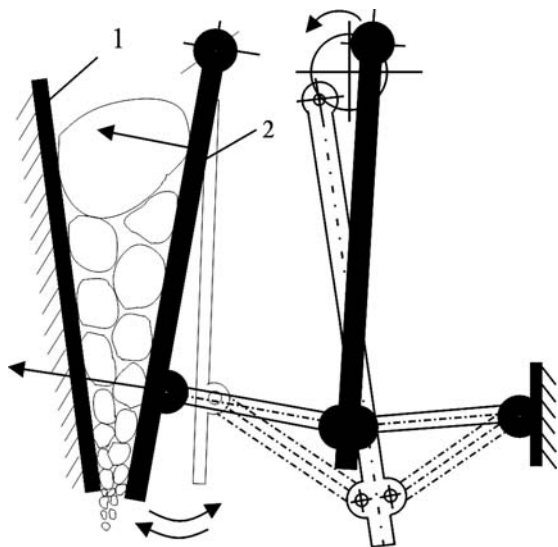


Рис. 5.2 Схема щековой дробилки

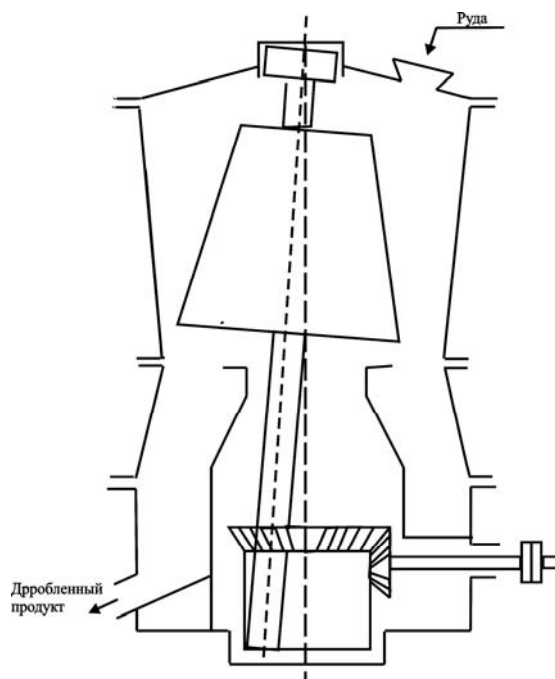


Рис. 5.3 Схема конусной дробилки с подвесным валом

Подвижная щека 2(рис. 5.2) совершает качательные движения: при движении подвижной щеки к неподвижной 1(рабочий ход щеки) происходит дробление материала, при движении щеки в обратном направлении (холостой ход щеки) происходит разгрузка дробленого продукта. Если щеки гладкие, то дробление происходит за счет раздавливания, ес-

ли с пазами – то за счет раскалывания кусков руды. Частота полных качаний подвижной щеки 150–200 мин⁻¹. Производительность щековых дробилок сравнительно высокая – от 100 до 400 м³ руды/ч.

Схема конструкции конусной дробилки для крупного дробления с подвесным валом изображена на рис. 5.3. Вал в верхней части шарнирно подвешен на крестовине, нижним концом свободно входит в эксцентриковый стакан. На валу жестко закреплен усеченный конус. Через зубчатую передачу вращательные движения от электродвигателя передаются стакану и оси вала. Ось описывает вращательные движения, а дробящий конус совершает круговое гирационное движение, приближаясь и отстраняясь от стенок корпуса. Дробление руды в конусных дробилках производится непрерывно. Исходный материал загружается в дробилку сверху. Раздавливание кусков руды происходит между коническими поверхностями корпуса и дробящего конуса. Зоны дробления и разгрузки в течение оборота конуса перемещаются по кругу. Максимальная величина загружаемого куска руды определяется размером загрузочного отверстия, равным расстоянию между дробящим конусом и корпусом дробилки в верхней части. Крупность дробленого продукта зависит от размера разгрузочной щели дробилки, определяемого расстоянием между дробящим конусом и корпусом дробилки в нижней части. Оно регулируется путем поднятия или опускания подвижного дробящего конуса.

Производительность конусных дробилок для крупного дробления колеблется в широких пределах 140 – 2300 м³/час.

По тому же принципу, что и дробилки для крупного дробления – непрерывное дробление раздавливанием и изгибом между двумя коническими поверхностями – работают конусные дробилки для среднего и мелкого дробления. В отличие от конусных дробилок крупного дробления, основания обоих усеченных конусов расположены внизу, высота конусов и наклон их поверхностей меньше. В зависимости от типа-размера производительность конусных дробилок для среднего дробления находится в пределах от 30 до 1200 м³/час.

В сравнении со щековыми дробилками конусные дробилки имеют большую производительность на единицу затраченной мощности, но сложнее в монтаже и ремонте, требуют большой высоты здания для установки.

Тонкое измельчение руды осуществляется в барабанных мельницах (рис.5.4).

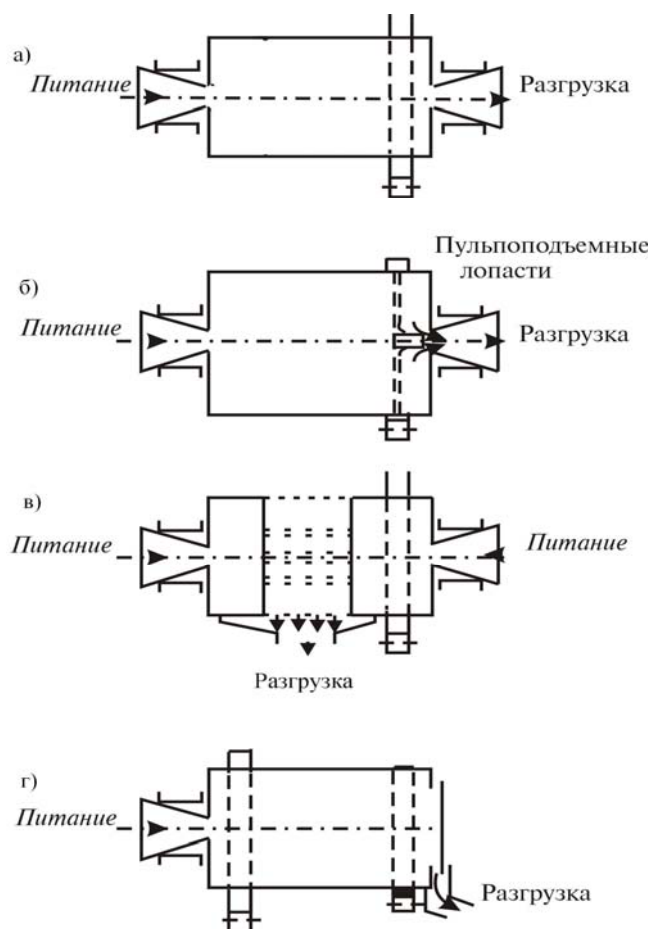


Рис. 5.4. Барабанные мельницы

Мельницы представляют собой расположенный горизонтально вращающийся барабан, обычно наполовину заполненный дробящей средой (металлические шары или стержни). Шары изготовлены из чугуна, углеродистой стали, хромистой стали, иногда окатанная речная галька. Корпус мельницы футеруется внутри съемными плитами из хромистой (или марганцовистой) стали. Загружаемый в барабан материал измельчается в результате истирающего, скалывающего и раздавливающего действия шаров, стержней и крупных кусков материала.

Исходный материал, обычно дробленая руда с размерами максимальных кусков менее 10–20 мм, питателем загружается внутрь мельницы через одну полуцапфу (загрузочную горловину) и разгружается в виде измельченного продукта через другую цапфу, называемую разгрузочной горловиной.

По методу разгрузки продукта различают мельницы с центральной (или свободной) разгрузкой (рис. 5.4, а), разгрузкой через решетку (рис. 5.4, б), периферической разгрузкой (рис. 5.4, в) и мельницы с открытым концом (рис. 5.4, г).

В шаровых (и стержневых) мельницах измельчение производится обычно в водной среде. Вода подается вместе с материалов и количественное отношение твердого к жидкому строго регулируется в пределах $T:Ж = 1:1 - 1:0,4$. Смесь измельченной руды с водой называется пульпой.

Как правило, загрузка и выгрузка мельниц осуществляется непрерывно. В результате тонкого измельчения твердый материал в пульпе приобретает текучесть и транспортируется из мельниц самотеком в гидравлические классификаторы, где не измельченная часть руды отделяется и вновь возвращается в мельницу.

Классификация – это разделение измельченной руды по крупности продукта. Гидравлическая классификация производится под действием сил тяжести, либо в поле центробежных сил. На урановых заводах чаще всего используют спиральные классификаторы и гидроциклоны. Схема спирального классификатора представлена на рис. 5.5.

Спиральный классификатор имеет наклонное корыто 1 полуцилиндрического сечения с насаженной на вал спиралью 2, частично погруженной в жидкость, и высоким порогом 3, через который удаляется взвесь мелких частиц – слив. Пески осаждаются в нижней части корыта и при помощи спирали, делающей 2,5–17 об/мин, транспортируются в верхнюю часть корыта и здесь выгружаются. Одновременно вращающаяся спираль слегка перемешивает суспензию и пески, что облегчает отделение мелких зерен от песков. Кроме односпиральных применяются также двухспиральные классификаторы с двумя параллельными спиралями в одном корпусе.

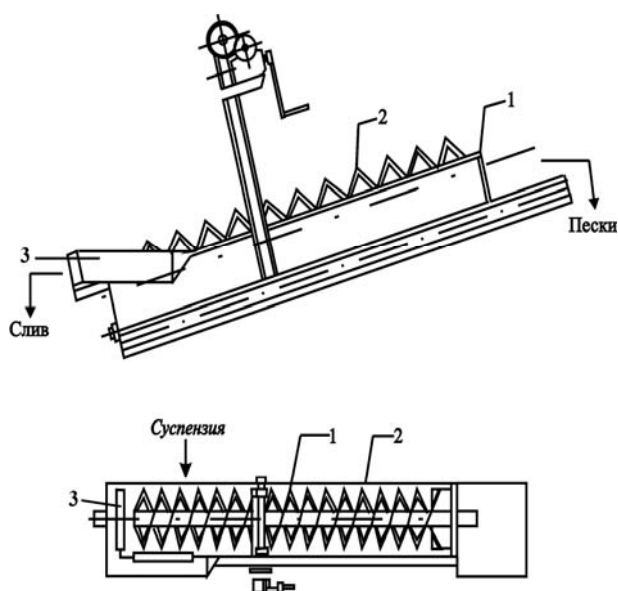


Рис. 5.5 Схема спирального классификатора

Сравнительно новым типом гидрокласификаторов является гидроциклон (рис. 5.6). Гидроциклон имеет неподвижный корпус, состоящий из нижней конической и верхней цилиндрической частей. Разделяемая суспензия подается насосом под избыточным давлением через боковой патрубков тангенциально в цилиндрическую часть корпуса. Суспензия поступает в корпус по касательной с большой угловой скоростью. При этом более крупные твердые частицы под действием центробежных сил отбрасываются к стенкам гидроциклона. Возле стенок они движутся по спиральной траектории вниз и в виде сгущенной суспензии (пески) удаляются через нижнюю насадку 5. Более мелкие частицы и большая часть жидкости движутся во внутреннем спиральном потоке вокруг центрального патрубка, в виде тонкой взвеси (слив) и удаляются через верхний патрубок 4. Центробежные ускорения, сообщаемые потоку в гидроциклоне, во много раз превышают ускорение силы тяжести. Поэтому, несмотря на небольшие размеры, гидроциклоны имеют высокую производительность, значительно большую, чем у механических классификаторов.

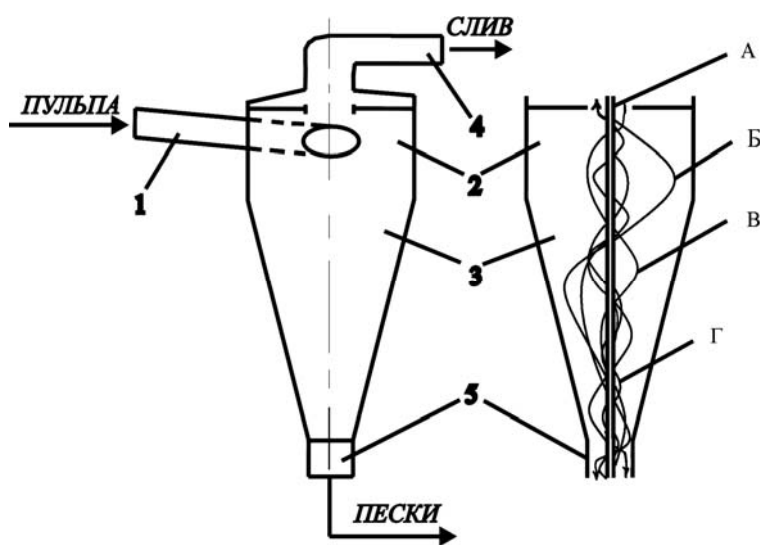


Рис. 5.6. Схема гидроциклона и основных потоков в нем:
 1 – питающий патрубок; 2 – цилиндрическая часть гидроциклона; 3 – коническая часть гидроциклона; 4 – верхний сливной патрубок; 5 – песковая насадка;
 А – центральный воздушный столб; Б – наружный нисходящий поток;
 В – внутренний нисходящий поток; Г – внутренний восходящий поток

Гидроциклоны имеют ряд преимуществ перед механическими классификаторами:

- гидроциклоны малогабаритны и высокопроизводительны;
- они очень просты по устройству;

- в них нет движущихся частей и, соответственно, гидроциклоны более просты в эксплуатации;
- время пребывания пульпы в гидроциклоне составляет 1–2 мин, что обеспечивает высокую производительность;
- могут использоваться как для густых, так и для разбавленных пульп (от Т:Ж= 1:1 до Т:Ж= 1:100).

5.3.2. Радиометрическое обогащение урановых руд

Радиометрическое обогащение основано на использовании специфического свойства урановых руд – радиоактивности. Механическое разделение руды на продукты с различным, в том числе и отвалным содержанием урана происходит на основе измерения интенсивности γ -излучения отдельных кусков (или порций) руды.

На рис. 5.7 приведена схема радиометрической сортировочной машины.

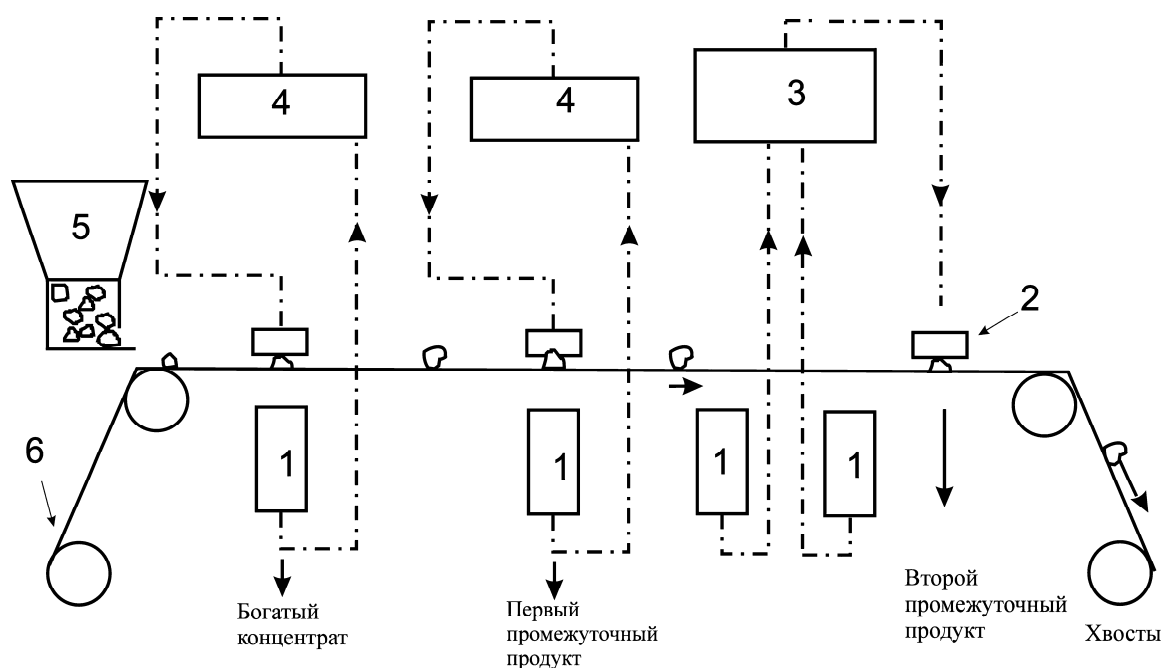


Рис. 5.7. Схема радиометрического сепаратора

Из бункера 5 руда поступает на транспортер 6. Электромагнитные сбрасыватели 2, разделяющие концентрат и богатый промежуточный продукт, установлены над детекторами 1. Эти сбрасыватели управляются через усилитель быстродействующим реле 4. Сбрасыватель, отделяющий бедный промежуточный продукт, приводится в действие с помощью усилителя и реле времени 3 через детекторы, управление в данном случае осуществляется с запаздыванием. Это позволяет более точно определять наличие γ -излучения

кусков руды с относительно малым содержанием урана. Толкатель сбрасывает радиоактивный материал с ленты всякий раз, когда импульсы радиации, превышающие установленный порог, улавливаются детекторами. На рис. 5.7 показаны три сбрасывающих устройства на одном конвейере; это позволяет разделять продукт на низкосортную и высокосортную руду.

Раздельная переработка богатого и бедного продуктов повышает степень извлечения урана при меньших затратах на реагенты, энергию и т. д. по сравнению с прямой гидрометаллургической переработкой необогащенной руды по единой схеме.

Кроме радиометрического применяются гравитационный и флотационный методы обогащения урановых руд. Гравитационный метод основан на разнице значений плотности урановых минералов и минералов пустой породы. Как правило, минералы урана тяжелее пустой породы в 1,5–2 раза (минералы браннерит, давидит и др.), а такие минералы как настуран и уранинит в 3–4 раза тяжелее породы, плотность которой в среднем равна 2,5–2,7 г/см³. Преимуществом гравитационного обогащения является сравнительная дешевизна оборудования и малые эксплуатационные расходы. Основной недостаток – сравнительно низкая степень извлечения минералов в концентрат (от 50 до 85 %).

Гравитационное обогащение можно успешно комбинировать и с другими процессами, например с флотацией. Флотационный процесс обогащения основан на различии физико-химических свойств поверхности минеральных частиц руды и пустой породы. Благодаря различной смачиваемости частицы одних минералов прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются вместе с ними на поверхность пульпы, образуя минерализованную пену, а частицы других минералов остаются в пульпе. Добавление к пульпе специальных флотореагентов усиливает или уменьшает природную смачиваемость минералов водой и тем самым регулирует селективность процесса. Под влиянием флотореагентов частицы ценных минералов приобретают свойство не смачиваться водой (гидрофобизируются) и становятся способными избирательно прилипать к пузырькам воздуха на разделе двух фаз. Плотность минералов не имеет значения – флотироваться могут и тяжелые, и легкие минералы.

Радиометрическое, гравитационное и флотационное обогащения не всегда дают удовлетворительные результаты по степени обогащения урана. Эти методы следует расценивать как способы предварительного обогащения. Основным методом обогащения урановых руд является химическое концентрирование, которое заключается в селективном растворении (выщелачивании) урановых минералов.

5.4. Выщелачивание урановых руд и концентратов

Главная цель выщелачивания урана из руд и рудных концентратов – это селективное растворение урановых минералов.

Эффективность этого процесса определяется степенью извлечения урана в раствор, а также расходом химикатов на вскрытие минералов. Полного обнажения минералов при этом не требуется. Для количественного извлечения урана при выщелачивании достаточно, чтобы минерал был вскрыт лишь в одной плоскости.

Несмотря на многообразие типов урановых минералов и руд, все методы химической переработки сводятся к разложению их кислотными или карбонатными растворами. Выбор реагента, прежде всего, зависит от:

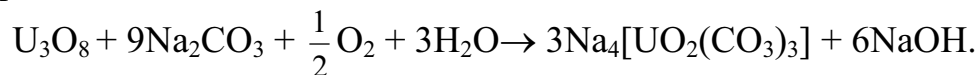
- типа руды,
- характера урановых минералов,
- состава пустой породы,
- стоимости реагента для выщелачивания.

Такие урановые минералы как уранинит, настуран, в состав которых входят труднорастворимые оксиды, вскрываются только кислотами, чаще всего концентрированными. В случае же карбонатных руд выгоднее применять для вскрытия карбонатные растворы.

Важную роль при выборе реагента для выщелачивания играет стоимость реагента. Если сравнить стоимости химических реагентов, пригодных для выщелачивания урана, то окажется, что самая дешевая – серная кислота H_2SO_4 . По сравнению с ней HNO_3 дороже в 1,5 раза, HCl – в 2,5 раза, Na_2CO_3 – в 1,5 раза, NaHCO_3 – в 2 раза и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – в 4 раза.

5.4.1. Карбонатное выщелачивание

Применяется для карбонатных руд и основано на взаимодействии урана с водными растворами карбонатов в присутствии кислорода как окислителя с образованием хорошо растворимых комплексных соединений урана:



Карбонатные растворы почти не взаимодействуют с минералами пустой породы, поэтому для успешного извлечения урана требуется механическое вскрытие урановых минералов.

Нежелательными примесями при карбонатном выщелачивании являются сульфаты кальция и магния, т.к. они реагируют с содой, что резко увеличивает ее расход.

Применение карбонатного выщелачивания определяется рядом факторов.

Во-первых, карбонатное вскрытие значительно более «мягкое», чем кислотное, т.к. большинство примесей не образуют карбонатные комплексы и не переходят в раствор. Чем «мягче» вскрытие, тем меньше расходуется реагент, и тем чище получаются технологические растворы, что упрощает их дальнейшую переработку.

Во-вторых, карбонатные растворы коррозионно неактивны для аппаратов, что продляет срок их работы.

Но широкому применению карбонатного выщелачивания препятствует ряд недостатков:

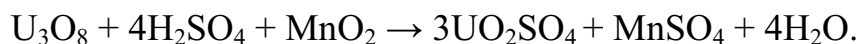
- карбонатное выщелачивание требует аэрации и более высокой тонины помола руд, т.к. оболочка из пустой породы практически не вскрывается карбонатными растворами;
- стоимость соды выше, чем серной кислоты (карбоната натрия Na_2CO_3 – в 1,5 раз; карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – в 4 раза);
- карбонатное выщелачивание протекает гораздо медленнее, чем кислотное выщелачивание; степень извлечения урана при вскрытии кислотой гораздо выше.

Это приводит к тому, что более распространено кислотное выщелачивание.

5.4.2. Кислотное выщелачивание

Основная масса урана из добываемых руд выщелачивается серной кислотой. Основным недостатком серной кислоты при вскрытии урановых руд является необходимость добавления окислителя. В качестве окислителя можно применять HNO_3 , MnO_2 , KClO_3 и др. Чаще всего в промышленной практике применяют очищенный природный минерал пиролюзит (MnO_2).

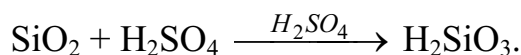
При выщелачивании урана из руд, содержащих минералы группы уранинита – настурана, серной кислотой в присутствии MnO_2 протекает следующая реакция:



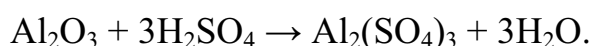
Наряду с простым сульфатом в кислой среде образуются комплексные сульфатные анионы уранила $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. Простой сульфат существует в растворах, рН которых больше двух. Константа устойчивости простого сульфата $K = 50$. Дисульфатный комплекс уранила образуется в растворах, рН которых находится в пределах от 1 до 2. Константа устойчивости этого комплекса $K = 350$. Трисульфатный комплекс образуется при $\text{pH} < 1$, т.е. в сильноокислых средах. Константа устойчивости трисульфатного комплекса $K = 2500$. Это значит, что в сильноокислых средах уран находится преимущественно в

виде трисульфатного комплекса, мало вероятно существование дисульфатного комплекса и практически отсутствуют простые сульфаты.

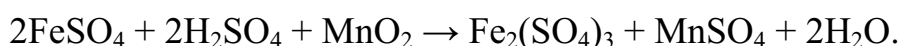
В процессе выщелачивания урана из кремнистых руд при повышенных температурах примерно 1 % кремнезема вскрывается серной кислотой с образованием труднофилтующейся кремневой кислоты, что в значительной степени затрудняет дальнейшую переработку пульпы и растворов:



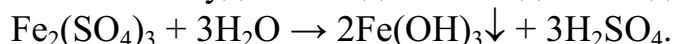
Глинозем в количестве 3–5 % от исходного количества переходит в раствор в виде хорошо растворимого сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



Железо в рудах может содержаться в виде оксидов или карбонатов. Из оксидов железа в серной кислоте легко растворяется Fe_2O_3 , труднее Fe_3O_4 . Карбонат железа FeCO_3 легко растворяется. В присутствии окислителя двухвалентное железо окисляется до трехвалентного:



Таким образом, в пульпе железо будет присутствовать в виде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Растворимость $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ вследствие гидролиза ограничена. В горячей воде растворимость не превышает 5–7 г/л, поэтому при большем содержании железа оно будет выпадать в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



При выщелачивании других типов руд (фосфатных, ванадатных) фосфор, ванадий и другие элементы количественно переходят в раствор.

Выщелачивание – это гетерогенный процесс, т. е. процесс, протекающий с участием твердого минерала и жидкого химического реагента (выщелачивателя). Скорость процесса выщелачивания (как и скорость любого гетерогенного процесса) будет определяться либо скоростью химической реакции взаимодействия минерала с химическим реагентом, либо скоростью диффузионного массопереноса выщелачивателя к поверхности взаимодействия и удаления с поверхности продуктов реакции. Скорость химической реакции в большинстве случаев больше, чем скорость диффузионных процессов. Поэтому скорость выщелачивания может быть описана уравнением диффузии:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DFdC}{dx},$$

где dN/dt – количество реагента, продиффундировавшего к реагирующей поверхности в единицу времени; D – коэффициент диффузии; F – величина поверхности соприкосновения фаз; dC/dx – градиент концентраций.

Наибольшее сопротивление диффузии оказывает слой жидкости, граничный к поверхности твердого. Этот слой называется диффузионным. Массопередача в диффузионном слое происходит только за счет молекулярной диффузии. Конвективный массообмен в диффузионном слое отсутствует.

В уравнении диффузии градиент концентраций dC/dx можно представить как разницу концентраций выщелачивающего реагента на внешней и внутренней поверхностях диффузионного слоя, отнесенной к толщине слоя. Тогда:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DF(C_1 - C_2)}{\delta},$$

где C_1 – концентрация реагента на внешней поверхности диффузионного слоя; C_2 – концентрация реагента на внутренней поверхности слоя; δ – толщина диффузионного слоя.

Из последнего уравнения видно, что чем больше концентрация C_1 выщелачивателя в пульпе и чем меньше толщина диффузионного слоя, тем выше скорость выщелачивания. С увеличением концентрации реагента в растворе увеличивается его расход. Оптимальное значение C_1 подбирается опытным путем, но оно должно быть таким, чтобы было невозможно гидролитическое расщепление выщелоченных соединений урана.

Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании пульпы.

Важным фактором при выщелачивании является температура. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{A}{RT^2},$$

где K – константа скорости реакции; A – энергия активации; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Температура как таковая не входит в обобщенное уравнение диффузии, но коэффициент диффузии для частиц, близких по размерам к молекулам и ионам, зависит от нее прямо пропорционально:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{3\pi\mu d},$$

где N_A – число Авогадро; μ – вязкость среды; d – размер частиц.

При неизменных μ и d увеличение температуры процесса на 10 °С увеличивает скорость реакции выщелачивания в 1,5 – 2 раза. В большинстве случаев выщелачиваемую пульпу подогревают глухим или острым паром.

Выщелачивание проводят двумя способами: перколяционным или агитационным.

Перколяционный метод заключается в просачивании выщелачивающих растворов через неподвижный слой руды. Перколяторы для небольшого масштаба выщелачивания представляют собой цилиндрические сосуды с ложным днищем, на которое укладывается слой руды (рис. 5.8).

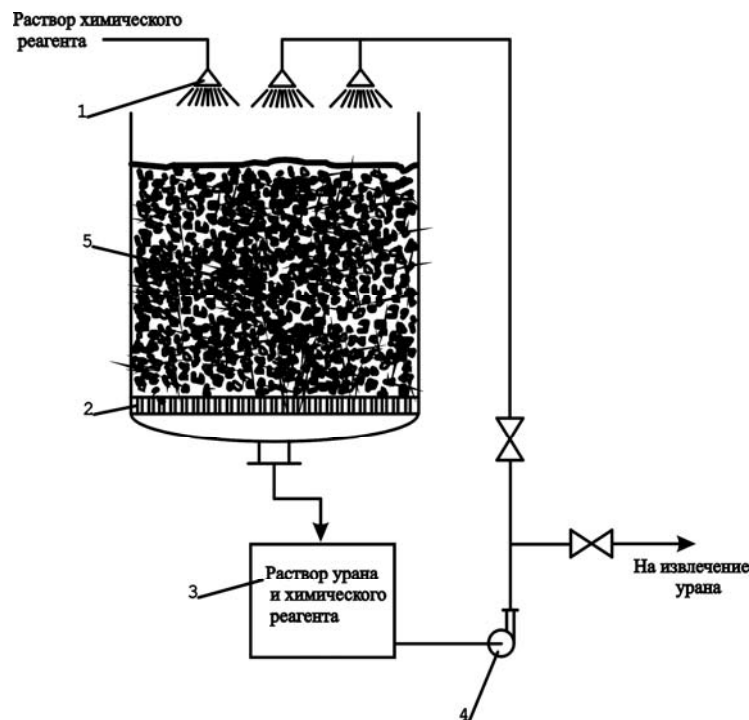


Рис. 5.8. Схема перколятора:

1 – ороситель, 2 – ложное днище, 4 – насос, 5 – руда

Просачивание растворов осуществляется либо сверху вниз под действием силы тяжести или под избыточным давлением, либо снизу вверх под давлением.

По принципу перколяции осуществляют извлечение урана из бедных и забалансовых руд методом кучного выщелачивания. Конструктивно штабель руды для кучного выщелачивания представляет четырехугольную усеченную пирамиду с боковыми поверхностями, сформированными под углом естественного откоса отсыпаемой руды. Штабель отсыпается на прочном водонепроницаемом основании с боковыми бордюрами из бетона высотой 2–2,5 м. Для стока растворов основание площадки выполняется с уклоном 2–2,5 градуса. Высота штабеля до 10 м, в штабель отсыпается несколько десятков или сотен тысяч тонн руды. В штабель закладывается система перфорированных труб для аэрации рудного материала сжатым воздухом. Растворы химического реагента для выщелачивания (серная кислота или раствор карбонатов) насосом через ороси-

тельную систему подаются на верхнюю площадку штабеля. Растворы просачиваются сквозь штабель руды, стекают на гидроизоляционное основание и собираются в зумпфе продуктивных растворов. Далее растворы направляются на стадию концентрирования урана.

Большое практическое значение в настоящее время имеет еще одна разновидность перколяции – подземное выщелачивание. Подземное выщелачивание заключается в добыче урана избирательным растворением его химическими реагентами в рудном теле на месте залегания с извлечением на поверхность и последующей переработкой продуктивных растворов.

При подземном выщелачивании проницаемых рудных тел месторождение вскрывается системой скважин, располагаемых рядами, многоугольниками, кольцами. В скважины закачивают выщелачивающий раствор (1–2 % -ная серная кислота или карбонатный раствор), который, просачиваясь через урановый пласт, вскрывает урановые минералы. Полученный урановый раствор поднимается на поверхность через откачные скважины с помощью погружных насосов и направляется на ионообменное извлечение урана.

После извлечения урана раствор доукрепляется выщелачивающими реагентами и возвращается в нагнетательную скважину.

В случае монолитных непроницаемых рудных тел урановые минералы вскрывают подземными горными выработками, отдельные рудные блоки дробят с помощью буровзрывных работ. Затем на верхнем горизонте массив орошают выщелачивающим раствором, который, стекая вниз, вскрывает урановые минералы. На нижнем горизонте продуктивные растворы собирают и перекачивают на поверхность для извлечения урана.

Способ подземного выщелачивания реализуется чаще всего в скважинном варианте.

В настоящее время подземное выщелачивание составляет конкуренцию по отношению к традиционному горно-химическому способу получения урана, так как позволяет вовлечь в разработку месторождения урана, залегающие на значительных глубинах, месторождения бедных и забалансовых руд, недоступных по экономическим показателям для обычной технологии.

Достоинствами перколяционного метода являются простота аппаратурного оформления процесса и отсутствие необходимости в фильтрации конечного раствора.

Недостатком метода считается малая скорость выщелачивания. Кроме того, скорость просачивания растворов через слой руды с заданной высотой определяется главным образом размером кусков руды, и с уменьшением размеров кусков скорость просачивания быстро убывает. Для зерен крупностью менее 2 мм скорость становится столь малой, что

использование перколяторов становится невозможным. Однако при измельчении до 2 мм в большинстве руд минералы еще не вскрыты, что приводит к снижению полноты извлечения урана.

Агитационный метод выщелачивания предусматривает совместное перемешивание (агитацию) смеси тонкоизмельченной руды и выщелачивающего реагента. Выщелачивание урана из руд и концентратов проводят в каскадах из 7–10 пачуков. Схема пачука выщелачивания приведена на рис. 5.9.

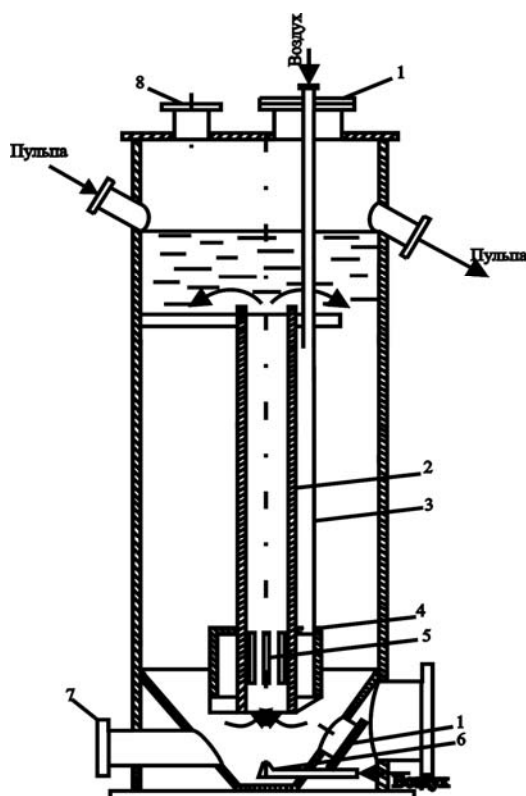


Рис. 5.9. Схема пачука для выщелачивания:

1 – люк для ремонта; 2 – циркулятор; 3 – труба для подачи сжатого воздуха; 4 – воздушная рубашка; 5 – прорези; 6 – диспергатор; 7 – штуцер для опоражнивания; 8 – патрубок для вентиляции

Температура выщелачивания 60–80 °С, расход концентрированной серной кислоты 50–70 кг на 1т руды, расход окислителя (MnO_2) 1–2 % от веса руды, перемешивание пульпы в пачуке воздушное, отношение Т:Ж в пульпе составляет от 1:1 до 1:3, время выщелачивания примерно 48 ч, извлечение урана в раствор не менее 95 %.

В результате выщелачивания получают кислые урановородные пульпы. Пульпа представляет собой сложную систему. В ее состав входит водный раствор соединений урана и примесей, нерастворенные частицы руды, а также труднорастворимые соединения. Основная масса

твердого (50–70 %) – это зерна кварцевого песка. Объем водного раствора от выщелачивания 1 т руды составляет 2–3 м³.

Типичный состав водного раствора (г/л) при выщелачивании кремнистых руд следующий: U – 0,59; Fe_{общ.} – 4,00; Fe³⁺ – 2,50; SiO₂ – 0,34; Al₂O₃ – 0,96; P₂O₅ – 0,22; Th – 0,04; TiO₂ – 0,08; SO₄²⁻ – 30,1; H₂SO₄ свободной – 2,36.

Как видно из приведенного состава раствора, содержание урана в пульпе невелико. Поэтому следующей стадией переработки пульпы является концентрирование урана и очистка его от основной массы примесей.

Прежде чем послать растворы на концентрирование, их подвергают отделению от твердой фазы, что достигается сгущением или фильтрацией.

Сгущение применяется тогда, когда в пульпе содержится много жидкости. В результате сгущения получается пульпа с влажностью 40–50 %. При большом содержании твердой фазы применяется фильтрация, в результате которой можно получить продукт с влажностью 7–30 %.

Процесс сгущения состоит в том, что часть жидкости отделяется от твердого материала вследствие осаждения твердых частиц в отстойниках или сгустителях под действием силы тяжести.

Процесс сгущения осуществляется или в отстойниках (аппараты с периодической разгрузкой) или в сгустителях – аппаратах с непрерывной разгрузкой сгущенной пульпы и верхнего (чистого) слива. В промышленности широко применяются сгустители Дорра с центральным и периферическим приводами гребков (рис. 5.10).

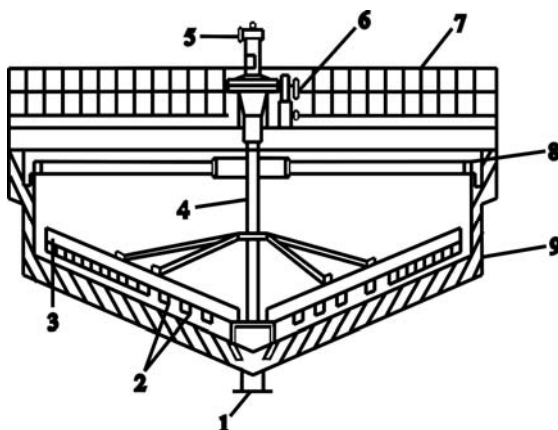


Рис. 5.10. Сгуститель-отстойник:

- 1 – разгрузочное отверстие; 2 – гребки; 3 – радиальные гребляги;
4 – вертикальный вал; 5 – механизм поднятия вала; 6 – приводной механизм;
7 – ферма; 8 – кольцевой желоб; 9 – цилиндрический чан

Исходная пульпа подается в центральный загрузочный стакан. Твердая фаза осаждается вниз и гребками сдвигается к центральному разгрузочному патрубку, откуда выводятся сгущенная пульпа с содержанием твердой фазы 50–60 % масс. В верхней части сгустителя наблюдаются восходящие потоки осветленной жидкости по направлению к кольцевому разгрузочному желобу чистого слива.

Производительность сгустителя определяется его поверхностью, глубина сгустителя не влияет на скорость осаждения твердых частиц и на производительность. Но зато она влияет на чистоту слива сгустителя, чем глубже сгуститель, тем слив чище.

В промышленности работают сгустители диаметром от 2 до 18 м при центральном приводе и от 15 до 30 м при периферическом приводе. Высота чана сгустителя от 2 до 4 м, скорость вращения вала 3–30 об/час. При исходном содержании твердой фазы 5–20 % сгуститель дает нижнюю пульпу с содержанием твердой фазы 50–60 %.

Процесс фильтрации основан на задерживании твердых частиц суспензии пористыми перегородками и самим осадком. Жидкость проходит через поры фильтра и осадка. Фильтрация выщелоченных пульп чаще всего осуществляется на дисковых или барабанных вакуум – фильтрах.

Твердый остаток (кек), как правило, смочен товарным раствором урана, поэтому чтобы избежать потерь растворенного урана проводят его отмывку.

В зависимости от способа разделения отделенная твердая фаза удерживает определенное количество раствора. При сгущении влажность сгущенного продукта составляет 40–50 %, влажность осадка при фильтрации составляет 20–30 % (относительно выжатого осадка).

Отмывку урановорудных пульп можно проводить в системе непрерывной противоточной декантации, состоящей из ряда последовательно соединенных сгустителей или из классификаторов с организацией противоточного движения песков и промывной жидкости (рис. 5.11).

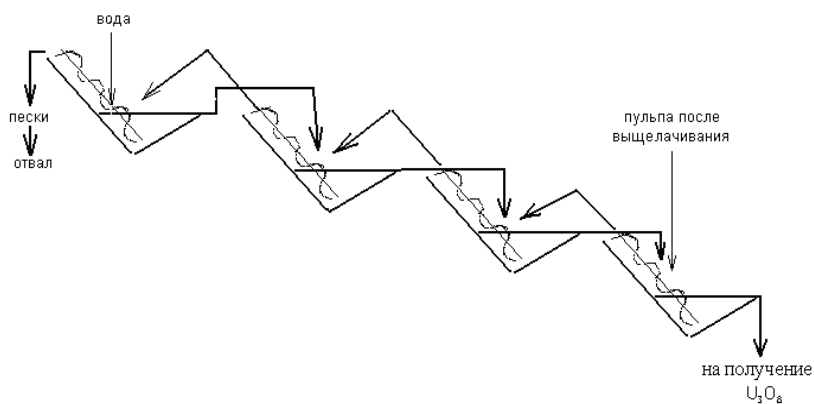


Рис. 5.11. Система противоточной отмывки песков

5.4. Выделение урана из пульп и растворов после сернокислотного выщелачивания

На ранних стадиях развития урановой технологии единственным методом выделения урана из растворов после выщелачивания его из руд был осадительный метод, суть которого заключается в осаждении урана в виде труднорастворимых соединений. Основные недостатки, свойственные для этого метода – большой расход химического реагента-осадителя и сравнительно низкое содержание урана в осадке. Позднее в урановой промышленности были внедрены более прогрессивные методы – сорбционный (ионообменный) и экстракционный.

5.5.1. Сорбционный метод концентрирования урана

Сорбционный метод извлечения урана из пульп и растворов начал внедряться в промышленности с 1952 г. Сорбция – это поглощение растворенных веществ твердыми материалами (сорбентами). Сущность сорбционного метода состоит в следующем. Сорбент контактируется с раствором или пульпой, содержащими извлекаемый металл. При этом происходит сорбция металла на сорбенте. Раствор или пульпа, после извлечения металла (рафинат), сбрасывается. Сорбент, насыщенный извлекаемым металлом, промывается водой для удаления трудносорбируемых ионов и твердых механических примесей. После промывки проводится десорбция металла с сорбента. Десорбцию (элюирование) проводят раствором реагента, содержащим катион или анион, который входит в состав исходного сорбента. При десорбции происходит вымывание извлекаемого металла и регенерация сорбента до первоначального его состояния. После десорбции сорбент снова возвращается на сорбцию металла. Общая схема сорбционного концентрирования урана представлена на рис. 5.12.

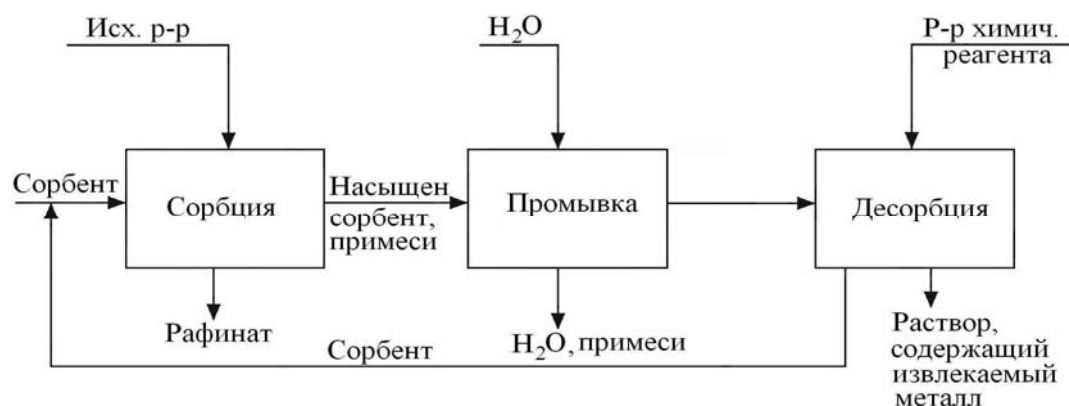


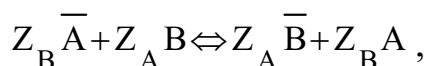
Рис. 5.12. Общая схема сорбционного концентрирования металлов

Сорбенты, применяемые в ионообменных процессах, должны отвечать следующим основным требованиям:

- быть максимально селективным (избирательным) по отношению к извлекаемому металлу;
- обладать высокой химической стойкостью к действию растворов солей, кислот, оснований как при обычной, так и при повышенной температурах;
- должен легко регенерироваться.

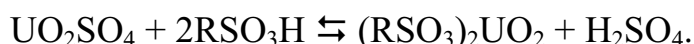
В урановой промышленности наибольшее распространение получили синтетические ионообменные смолы. Обычно ионообменные смолы представляют собой сферические частицы различного зернения. Их каркас, так называемая матрица, состоит из неправильной высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей. В матрице закреплены группы, несущие заряд, – фиксированные ионы. Например, в смоле марки КУ (катионит универсальный), имеющей несколько бензольных колец, соединенных метиленовыми мостиками, функциональной группой является SO_3H , в которой SO_3^- – фиксированный ион, а H^+ – противоион.

В процессе сорбции смола обменивается своими противоионами с другими катионами в стехиометрических количествах. В общем виде процесс обмена ионов А и В между раствором и ионитом можно выразить уравнением:



где Z_A и Z_B – заряд ионов, черточки над ионом обозначают принадлежность к фазе ионита.

Например, процесс сорбционного извлечения урана в виде катиона уранила из сернокислого раствора смолой КУ можно представить уравнением:



В данном уравнении символом R обозначена матрица смолы.

Процесс является обратимым, равновесие достижимо с обеих сторон. При равновесии количественные соотношения противоионов А и В в ионите обычно другие, чем в растворе. Как правило, ионит предпочтительнее поглощает один из противоионов и обогащается им. Данное явление называется селективностью. Наша задача и состоит в том, чтобы выбрать ионит, селективный по отношению к урану.

Расчет константы равновесия сложен из-за трудности определения термодинамических потенциалов компонентов системы в фазе ионита, причем многое здесь зависит от выбора стандартных состояний.

Но даже определенная константа равновесия сама по себе не дает никаких сведений о положении ионообменного равновесия при определенных условиях опыта.

Если пренебречь адсорбцией и десорбцией электролита и изменением степени набухания при замене иона А ионом В, то

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_B^{Z_A} \cdot a_A^{Z_B}}{\bar{a}_A^{Z_B} \cdot a_B^{Z_A}} \cdot \frac{\bar{C}_B^{Z_A} \cdot C_A^{Z_B}}{\bar{C}_A^{Z_B} \cdot C_B^{Z_A}} \cdot \frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A} \cdot \gamma_A^{Z_B}}{\bar{\gamma}_A^{Z_B} \cdot \gamma_B^{Z_A}}$$

где a , C и γ – активности, концентрации и коэффициенты активности соответствующих ионов.

В данном уравнении величины коэффициентов активности не могут быть определены из независимых измерений, а определяются только из экспериментальных данных по равновесию.

Рассмотрим факторы, которые влияют на состояние равновесия ионообменного процесса.

Заряд ионов. Находясь в равновесии с разбавленным раствором, ионит предпочтительнее поглощает противоионы с большим зарядом. Избирательность возрастает с увеличением концентрации фиксированных ионов (емкости ионита) и с разбавлением раствора.

Размер ионов (в гидратированном состоянии). Ионит предпочтительнее поглощает противоион с меньшим эквивалентным объемом (в гидратированном состоянии). Избирательность возрастает с увеличением разности эквивалентных объемов, емкости ионита, количества поперечных связей в ионите, с уменьшением общей концентрации раствора и с уменьшением концентрации меньшего противоиона.

При одинаковом заряде ионов лучше будет поглощаться ион с меньшей гидратной оболочкой. Величина гидратной оболочки зависит от плотности заряда иона. Поэтому ионы, имеющие больший собственный размер, имеют меньшую гидратную оболочку. То есть, чем ниже в периодической таблице расположен элемент, тем лучше он извлекается ионитом из раствора.

Ситовый эффект соответствует «вынужденной» избирательности к ионам малого размера у ионита с малыми порами. Он характерен для ионитов с жесткой кристаллической структурой (например, для цеолитов), а также для сильноштитых смол.

Специфическое взаимодействие в ионите. Перепишем уравнение для термодинамической константы равновесия:

$$K_B^A = \frac{\bar{C}_B^{Z_A} \cdot C_A^{Z_B}}{\bar{C}_A^{Z_B} \cdot C_B^{Z_A}} \cdot \frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A} \cdot \gamma_A^{Z_B}}{\bar{\gamma}_A^{Z_B} \cdot \gamma_B^{Z_A}}$$

При постоянстве константы равновесия чем меньше отношение $\frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A}}{\bar{\gamma}_A^{Z_B}}$,

тем больше должно быть отношение $\frac{\bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A^{Z_B}}$, то есть ионит предпочти-

тельное поглощает тот противоион, который в фазе ионита имеет меньший коэффициент активности. Но величину отношения коэффициентов активности нельзя рассчитать термодинамическими методами из независимых измерений. Малая величина коэффициентов активности противоионов в ионите соответствует появлению особых сил взаимодействия между противоионом и ионитом. В первую очередь, это может быть образование ионных пар и ассоциация противоиона с фиксированным ионом. Оба процесса приводят к локализации противоионов около фиксированных ионов и, следовательно, к понижению активности.

Образование ионных пар и ассоциация противоионов и фиксированных ионов обусловлены сродством фиксированных ионов к соответствующим противоионам. Это сродство наиболее сильно проявляется в том случае, когда ионит содержит активные группы, которые, будучи составными частями растворимых мономеров, связываются с противоионами, образуя или прочные комплексы, или труднорастворимые осадки.

Ассоциация и комплексообразование в растворах. Из того же уравнения константы равновесия следует, что чем меньше отношение

$\frac{\gamma_A^{Z_B}}{\gamma_B^{Z_A}}$, тем больше $\frac{\bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A^{Z_B}}$. То есть в большей степени будут поглощаться

те ионы, которые в растворе имеют больший коэффициент активности. Величины коэффициента активности зависят от сил взаимодействия противоионов с другими компонентами раствора, то есть с растворителем и коионами. Важной причиной малых значений коэффициента активности противоионов является образование слабодиссоциированных соединений с коионами или комплексы с ними. Катионит предпочтительно поглощает те катионы, которые в растворе не образуют комплексов с анионами, а аниониты – те анионы, которые не дают комплексов с катионами, а также катионы, образующие с анионами отрицательно заряженные комплексы.

Температура. Поскольку тепловой эффект диффузионных ионообменных процессов невелик (4–8 кДж/моль), а температурная область применения ионитов узка, то влиянием температуры на равновесие ионного обмена можно пренебречь. С другой стороны, температура влияет на скорость движения к равновесному состоянию.

Давление. Изменение внешнего давления почти не сказывается на положении ионообменного равновесия, так как объем системы при обмене ионов меняется очень незначительно.

Одним из показателей ионообменного равновесия является коэффициент распределения, который представляет собой отношение равновесных концентрации распределяемого иона в ионите и растворе:

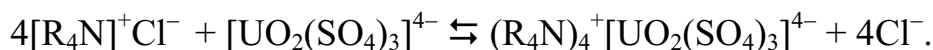
$$\alpha_B = \frac{\bar{C}_B}{C_B} \quad \text{или} \quad \alpha_B = \frac{\bar{n}_B}{n_B}.$$

Коэффициент разделения T_A^B , частное от деления отношений количеств разделяемых ионов в ионите и в растворе:

$$T_A^B = \frac{\bar{n}_B / \bar{n}_A}{n_B / n_A} = \frac{\bar{n}_B / n_B}{\bar{n}_A / n_A} = \frac{\alpha_B}{\alpha_A},$$

т. е. коэффициент разделения представляет собою отношение коэффициентов распределения разделяемых ионов.

В зависимости от состава функциональной группы все смолы делятся на две группы: катиониты и аниониты. Кроме смолы КУ к первой группе относятся смола СГ-1 (функциональная группа – COOH) и др. В смолах-анионитах функциональными группами могут быть $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, N , N^+ и др. Аниониты с функциональной группой N^+ относятся к сильноосновным анионообменным смолам с четвертичными аммониевыми основаниями. Общая химическая формула четвертичного аммониевого основания имеет вид $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$, где R – матрица смолы, X – обменный анион: Cl^- , OH^- , NO_3^- и др. Такие смолы широко используются для извлечения урана из сернокислых растворов в виде дисульфатных и трисульфатных комплексных анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, а также из карбонатных растворов и пульп в виде трикарбонатного комплексного аниона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Уравнение химической реакции, отражающей механизм сорбционного извлечения урана из сильноокислых растворов анионитом в хлоридной форме, имеет вид:



Как и в случае сорбции уранила на катионите, в последнем уравнении сорбция описывается уравнением, протекающем слева направо, а процесс десорбции – в обратном направлении.

Важнейшей характеристикой смолы является ее ионообменная емкость. Различают полную, динамическую и рабочую емкость. Полная емкость обусловлена только количеством функциональных групп и не зависит от природы ионов и условий процесса сорбции. Динамическая обмен-

ная емкость (или емкость до проскока) определяется количеством сорбированного иона до появления его в выходящем растворе. Рабочая емкость смолы определяется при равенстве концентраций сорбируемого иона в выходящем и входящем растворах. Ионообменная емкость смол выражается в следующих единицах: мг × экв/г или г × экв/кг сухой смолы.

Кроме урана на смолах-анионитах могут сорбироваться элементы, которые образуют сульфатные комплексы. В сернокислых рудных растворах такими элементами могут быть Fe, V, P, As, Mo и др. Другие элементы комплексов не образуют и не сорбируются. Совместно с ураном сорбируется больше всего Fe^{3+} в виде комплексов $[Fe(SO_4)_2]^-$ и $[Fe(SO_4)_3]^{3-}$. Их сродство к смоле ниже, чем сродство уранилсульфатных комплексов. Вследствие большого содержания железа в исходном растворе, его на смоле сорбируется значительное количество. При этом емкость смолы по урану снижается, а регенераты загрязняются. Для снижения сорбции примесей используют разные приемы:

- восстанавливают Fe^{3+} и V^{5+} до низших валентностей, которые не образуют комплексных анионов и не сорбируются;
- сорбцию проводят при повышенной кислотности, что приводит к избирательности смолы.

Процесс десорбции поглощенного на смоле иона называют элюированием. В результате элюирования поглощенных ионов в случае, если смола достаточно «нагружена», получают элюаты с концентрацией металла в 100 и более раз выше, чем в исходных растворах. Так, например, из растворов, содержащих 10–20 гU /л, получают элюаты с содержанием 60–70 гU /л.

Катиониты и аниониты обычно первоначально «заряжают» (насыщают) противоионами определенного знака. Поэтому принято говорить о катионитах в H^+ , NH_4^+ , Na^+ и т. д. -форме; об анионитах – в SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- -форме.

Сорбционное извлечение проводят двумя методами: перколяционным и агитационным. Перколяционный метод состоит в фильтрации раствора через неподвижный слой смолы. В агитационном методе сорбция проводится при интенсивном перемешивании раствора (пульпы) и смолы с последующим их разделением на отдельные потоки. В урановой промышленности наибольшее распространение получил агитационный метод. Сорбцию и десорбцию проводят в каскадах из нескольких пачуков с воздушным перемешиванием и противотоком смолы и пульпы (рис. 5.13).

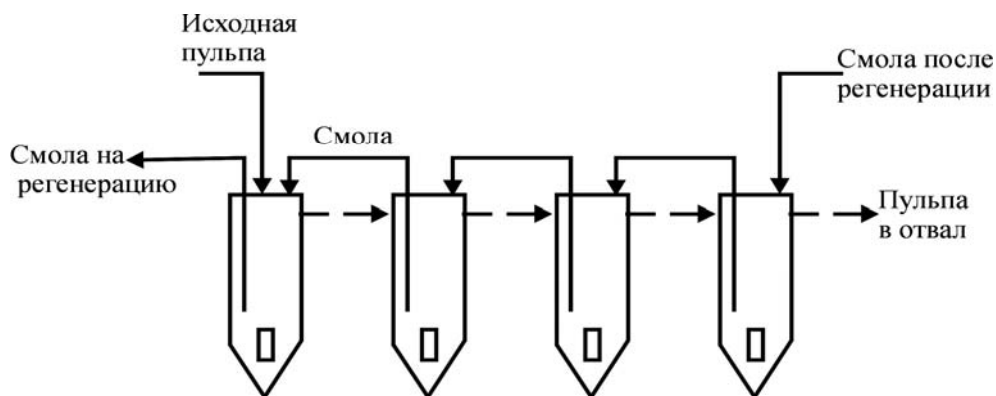


Рис. 5.13. Схема каскада ионообменных пачуков

Конструкция пачука сорбции отличается от пачука выщелачивания лишь наличием устройств (сеток) для разделения потоков смолы и пульпы. Принципиальная схема пачука сорбции приведена на рис. 5.14.

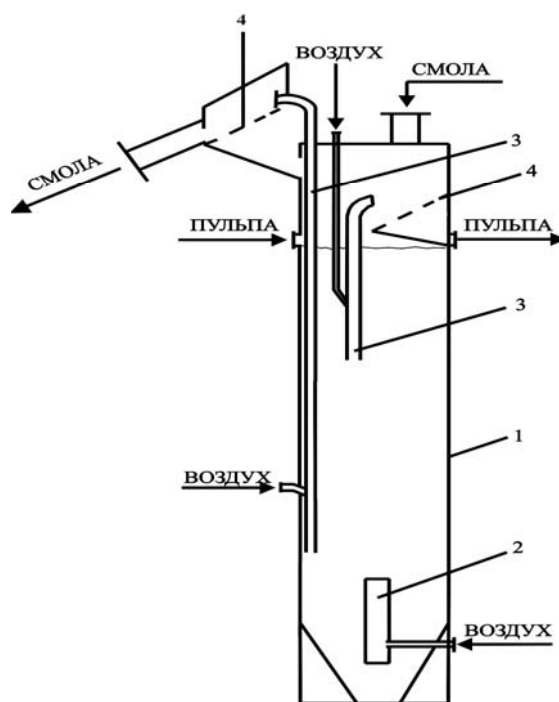
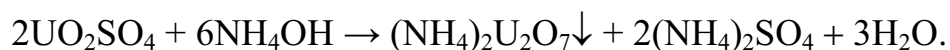


Рис. 5.14. Схема пачука ионообменной сорбции:
 1 – корпус; 2 – аэролифт для перемешивания; 3 – аэролифт для транспортировки пульпы и смолы; 4 – разделительная сетка

Из элюата уран осаждается в виде концентрата аммиаком или каким-либо основанием. Например,



Содержание урана в концентрате, в зависимости от конкретных условий осаждения, может колебаться в пределах 35–65 % масс.

5.5.2. Экстракционный метод концентрирования урана

Экстракционный метод переработки ураново-рудных растворов в промышленности начал применяться с 1955 г. Экстракция – это процесс разделения смеси жидких веществ с помощью избирательных растворителей (экстрагентов). Экстракционный метод основан на свойстве некоторых органических растворителей, несмешивающихся с водой, образовывать с солями урана и уранила комплексы, растворимые в избытке растворителя. Процесс экстракционного извлечения складывается из трех стадий (рис. 5.15): 1) экстракция; 2) промывка водой насыщенного экстрагента; 3) реэкстракция.



Рис 5.15. Общая схема экстракционного концентрирования металлов

На стадии «экстракция» происходит интенсивное перемешивание водного раствора, содержащего извлекаемый металл (водная фаза – В.Ф.), и экстрагента (органическая фаза – О.Ф.). Время контактирования фаз 1–2 мин. При контактировании фаз извлекаемый металл распределяется между водной и органической фазами.

Расслоение фаз водной и органической наступает в течение 25–40 секунд после их перемешивания. Экстрагент отделяют от водной фазы путем декантации. Водная фаза (рафинат), с концентрацией извлекаемого металла менее допустимой, направляется на нейтрализацию и отвальное поле. Экстрагент, насыщенный извлекаемым металлом, промывается водой, взятой в количестве одной четверти от объема экстрагента, с целью удаления трудноэкстрагируемых примесей и механических примесей, представляющих собой, главным образом, отдельные капли рафината. Из очищенного экстрагента извлекаемый металл реэкстрагируют специально очищенной водой с добавлением какого-либо химического реагента (кислоты, карбоната аммония и др.). Реэкстракт далее направляется на стадию осаждения концентрата извлекаемого металла.

К веществам, применяемым в качестве экстрагентов, предъявляются определенные требования.

- Селективность или избирательность по отношению к извлекаемому металлу.
- Нерастворимость в воде и воды в нем.
- Экстрагент должен быть устойчивым к действию химических реагентов. (Последние два требования вытекают из необходимости сокращения потерь экстрагента.)
- Экстрагент должен иметь плотность меньшую, чем плотность воды, и сравнительно небольшую вязкость. Чем больше разница в плотностях фаз и меньше вязкость экстрагента, тем быстрее и полнее протекает расслоение фаз. С этой целью очень часто в промышленной практике экстрагент разбавляют каким-либо разбавителем, например, керосином, гексоном, имеющим плотность много меньше, чем у воды.
- Экстрагент в процессе рекстракции должен хорошо регенерироваться, очищаться от примесей.
- Экстрагент должен быть нелетучим, нетоксичным, невоспламенимым. Так как абсолютное большинство экстрагентов это органические вещества, то с целью безопасного с ними обращения, выбираются вещества с указанными свойствами.
- Экстрагент должен быть сравнительно дешевым.

Одной из важнейших количественных характеристик процесса экстракции является коэффициент распределения. Коэффициент распределения D есть отношение концентраций экстрагируемого вещества в органической и водной фазах при установившемся равновесии, т.е.

$D = \frac{C_{орг.}}{C_{водн.}}$. Экстракция считается эффективной, когда $D > 1$. Чем выше

значение D , тем большее количество вещества можно извлечь в экстрагент за одну операцию. Коэффициент распределения D зависит от природы экстрагента, состава водной и органической фаз, концентрации извлекаемого вещества в водном растворе, температуры и других факторов.

Другим важным показателем процесса экстракции является коэффициент извлечения. Коэффициент извлечения μ – есть отношение количества экстрагируемого вещества в органической фазе к исходному количеству вещества в водной фазе:

$$\mu = \frac{G_{орг.}}{G_{водн.}} = \frac{C_{орг.} \cdot V_{орг.}}{C_{водн.} \cdot V_{водн.}} = mD,$$

где $m = V_{орг.} : V_{водн.}$ – отношение объемов фаз органической и водной. При экстракции $m > 1$, а при рекстракции $m < 1$.

При экстракционном разделении смесей нескольких веществ большее значение имеет коэффициент разделения β , который определяется как отношение коэффициентов распределения экстрагируемых веществ: $\beta = D_1/D_2$, причем $D_1 > D_2$ т. е., чем больше разница в коэффициентах распределения, тем выше коэффициент разделения.

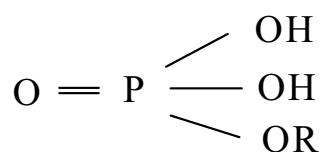
Для экстракционной переработки рудных растворов нужны экстрагенты, обладающие высокими коэффициентами распределения для урана. Эти экстрагенты должны извлекать уран из сернокислых растворов. В основе экстракционного извлечения урана из водных растворов лежат химические реакции. В зависимости от механизма экстракционного взаимодействия все экстрагенты условно подразделяют на три группы.

Первую группу составляют экстрагенты, образующие с катионом уранила (UO_2^{2+}) устойчивые комплексные соединения. К экстрагентам этой группы относятся кислые алкилфосфаты. Они пригодны для экстракции урана из сернокислых и фосфорнокислых растворов.

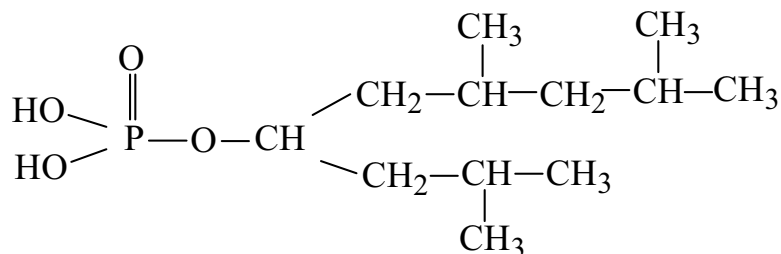
Во вторую группу входят экстрагенты, механизм экстракции урана которыми напоминает механизм анионообменной сорбции. К экстрагентам этой группы относятся органические амины. Амины успешно применяются для извлечения урана из сернокислых и солянокислых растворов.

Третья группа – это экстрагенты, образующие с молекулами извлекаемого вещества сольваты, которые хорошо растворяются в избытке растворителя. К этой группе относятся кислородосодержащие растворители: спирты, эфиры, нейтральные фосфорорганические соединения. Экстрагенты 3 группы чаще всего применяются при экстракционном аффинаже из азотнокислых растворов. Наиболее ярким представителем этой группы экстрагентов является трибутилфосфат (ТБФ).

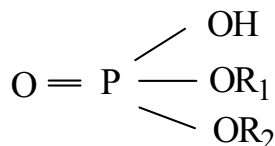
В экстракционном методе переработки урановорудных растворов широко используются кислые алкилфосфаты и амины, для которых характерны высокие значения коэффициентов распределения урана. Кислые алкилфосфаты представляют собой органические производные ортофосфорной и пиррофосфорной кислот. При последовательном замещении водорода в ортофосфорной кислоте радикалами органических спиртов получают кислые моноалкил – и диалкилфосфаты. При замещении всех трех водородов получают нейтральный алкилфосфат. Из моноалкилфосфатов (RH_2PO_4), имеющих общую структурную формулу:



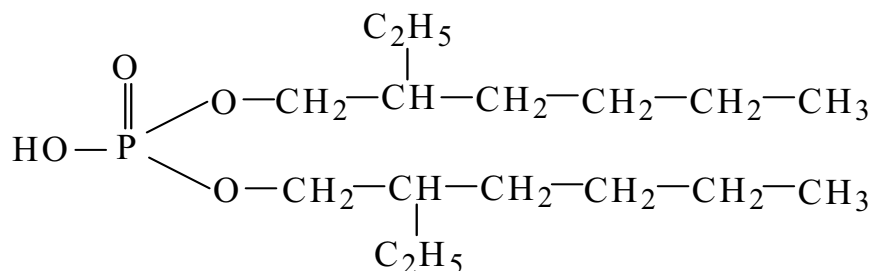
Наибольшее распространение в урановой технологии получила додецилфосфорная кислота (ДДФК). Структурную формулу ДДФК можно представить следующим образом:



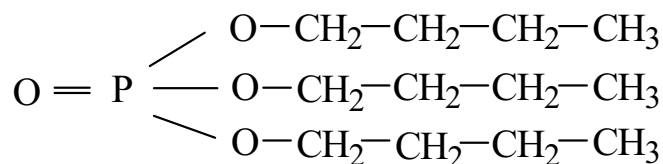
Примером диалкилфосфатов (R_2HPO_4), имеющих общую структурную формулу



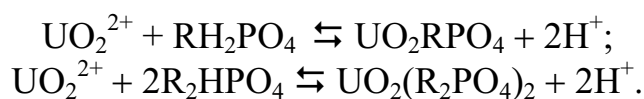
может служить, часто применяемая в процессах концентрирования урана, ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (ЭГФК):



Из нейтральных алкилфосфатов наиболее часто, особенно в аффинных процессах, применяется трибутилфосфат (ТБФ), который получают путем замещения в ортофосфорной кислоте всех трех водородов радикалами бутилового спирта. Химическую формулу ТБФ представляют, как $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, структурную – как



Механизм экстракции урана моно- и диалкилортофосфатами катионообменный: происходят реакции обмена между ионом уранила и ионами водорода экстрагента:



В уравнениях, отражающих механизм экстракции, знак \rightleftharpoons означает равновесие двух процессов – экстракции и реэкстракции.

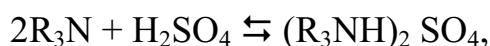
Для ДДФК характерен высокий коэффициент распределения урана (более 230) и сравнительно низкие коэффициенты распределения основных примесей (для V^{5+} от 1,5 до 18,6; для Al^{3+} от 0,04 до 1,6; для Fe^{2+} от 0,04 до 0,12). При совместной экстракции урана, ванадия, алюминия, железа и других элементов, присутствующих в растворах, экстрагент, как правило, работает до насыщения; содержание урана и примесей в экстракте определяется их коэффициентами распределения, а, следовательно, возможным вытеснением одних ионов другими.

Реэкстракция урана из ДДФК затруднена. Карбонатные растворы для этой цели не пригодны. Гораздо более подходящими реэкстрагентами являются кислоты HCl , H_2SO_4 , HF . Для реэкстракции урана из растворов ЭГФК в керосине могут быть использованы не только кислоты, но и растворы карбонатов. Лучшие результаты получаются при реэкстракции водными растворами соды. Содержание урана в содовом реэкстракте составляет 50–60 г/л.

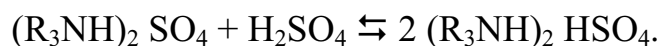
Основным недостатком кислых алкилфосфатов, как экстрагентов, является их сравнительно малая селективность. Поэтому совместно с ураном в органическую фазу экстрагируется много примесей. С этой точки зрения лучшими экстрагентами являются органические амины.

Органические амины представляют собой продукты замещения водорода аммиака углеводородными радикалами R_1 , R_2 , R_3 , которые могут быть одинаковыми или различными: R_1NH_2 – первичные амины, R_1R_2NH – вторичные амины, $R_1R_2R_3N$ – третичные амины. Наиболее интересны в технологическом отношении третичные амины с нормальной цепью углеводородных радикалов и высоким молекулярным весом. Они дают высокий коэффициент распределения, слабо растворяются в воде и не препятствуют разделению фаз. К таким аминам относятся, например, три-*n*-октиламин $[CH_3-(CH_2)_7]_3N$ (принятое сокращение – ТОА) и три-*n*-дециламин $[CH_3-(CH_2)_9]_3N$ (ТДА).

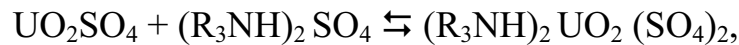
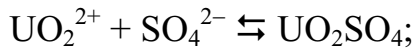
Между механизмом экстракции урана аминами из сернокислых растворов и механизмом сорбции на анионитах имеется определенная аналогия. Серная кислота взаимодействует с амином с образованием сульфата амина



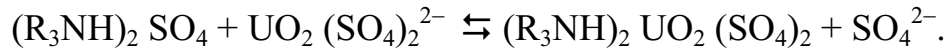
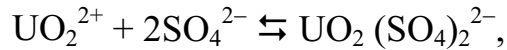
а при более высокой концентрации кислоты образуется бисульфат амина



Извлечение урана аминами из сернокислых растворов может быть объяснено образованием либо нейтрального сульфата уранила с последующим комплексобразованием с сульфатом амина



либо дисульфатного комплекса урана с последующим замещением иона сульфата в амине



Амины в экстракционных процессах применяют в виде 5–10 %-ных растворов в керосине с добавкой 2–4 % спирта (для увеличения растворимости амина в керосине). Отношение объемов фаз при экстракции аминами $V_{орг} : V_{водн} = 1:4$. Емкость экстрагента по урану при экстракции из разбавленных растворов (типа рудных) составляет в большинстве случаев 1 моль урана на 4–6 молей амина. Большинство примесей, присутствующих совместно с ураном в технологических растворах, экстрагируются вторичными и третичными аминами в очень незначительной степени. В ощутимых количествах в органическую фазу переходят фосфат-ион, ион трехвалентного железа и четырехвалентный ванадий. Шестивалентный молибден, пентавалентный ванадий, четырехвалентный торий, цирконий экстрагируются количественно.

Лучшие реэкстрагенты урана из аминов это водные растворы соды и азотнокислые растворы нитрата аммония. Из примесей, переходящих с ураном в органическую фазу при экстракции, молибден и ванадий почти не реэкстрагируются азотнокислыми и солянокислыми растворами, но хорошо отмываются содой или щелочью. Таким образом, операция реэкстракции дает возможность отделить уран от ванадия и молибдена. При реэкстракции урана карбонатными растворами амины остаются в органической фазе в свободном состоянии; при нитратной и хлоридной реэкстракции амины переходят в форму нитратов или хлоридов, которые перед возвращением на стадию экстракции переводят в сульфатную форму путем обработки серной кислотой.

В жидкостной экстракции, участвуют две фазы, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. Поэтому первой стадией является интенсивное перемешивание органической и водной фаз. Вторая стадия процесса это разделение фаз при отстаивании.

На урановых заводах широко используются горизонтальные смешительно-отстойные экстракторы. В отличие от колонных экстракторов они позволяют при сравнительно малой высоте аппарата перерабатывать большие объемы жидкостей. Схема ячейки смесителя-отстойника с насосом-смесителем приведена на рис. 5.16.

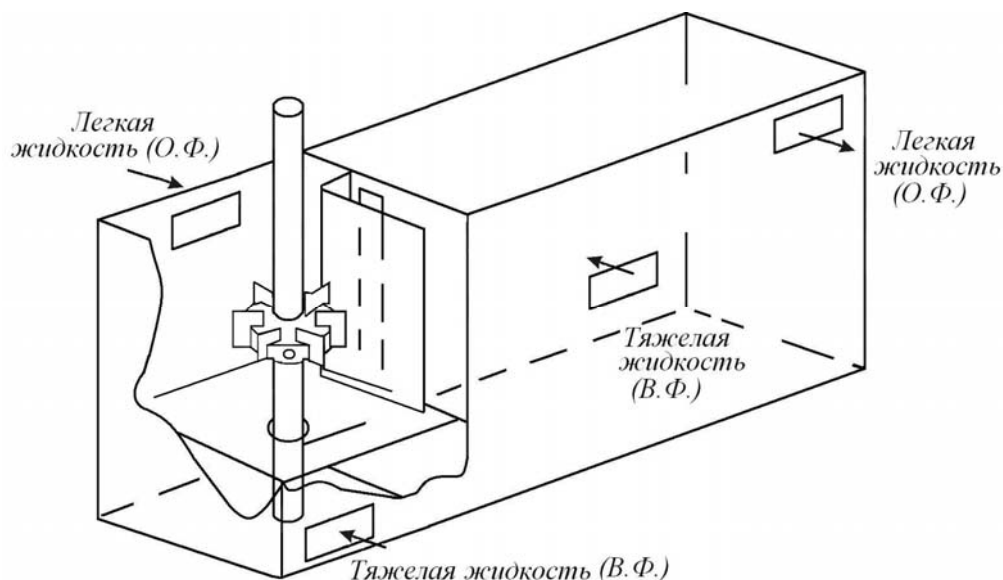


Рис. 5.16. Схема ячейки смесительно-отстойного экстрактора ящичного типа (стрелками показано направление движения фаз)

Ячейка состоит из смесительной и отстойной камеры, разделенных перегородкой. Ряд ячеек соединяется друг с другом, образуя каскад смесителей-отстойников (рис. 5.17).

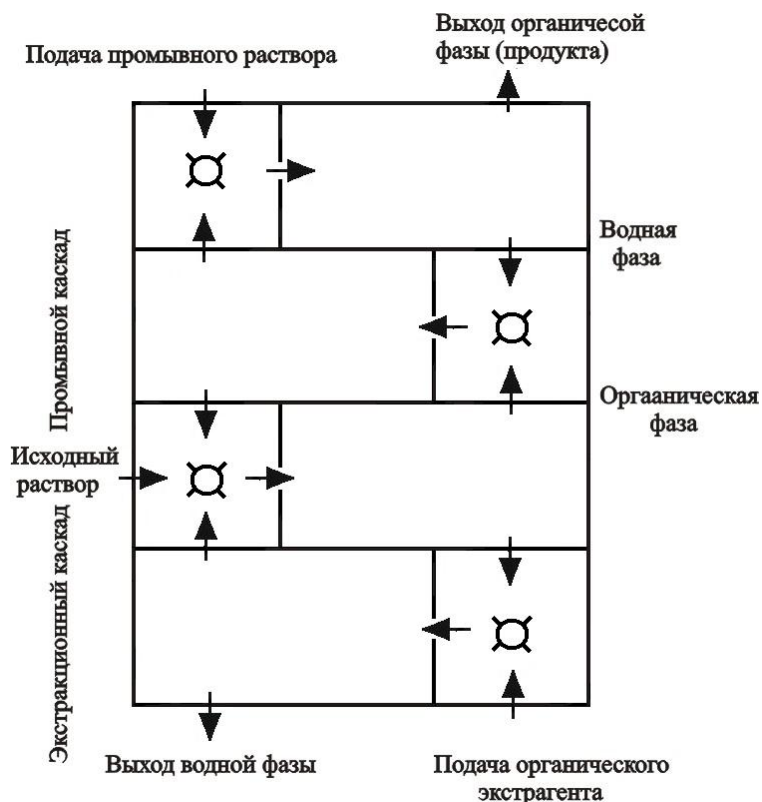


Рис. 5.17. Каскад смесительно-отстойных экстракторов ящичного типа (стрелками показано направление движения фаз)

В смесительной камере (рис. 5.16) установлена вращающаяся на валу турбинка, служащая для быстрого перемешивания водной и органической фаз, перекачивания фаз между соседними ячейками. Смеситель разделен горизонтальной перегородкой на два отделения.

Полый вал турбинки проходит через отверстие в горизонтальной перегородке. Водный раствор (тяжелая фаза) поднимается из нижнего отделения в верхнее и выталкивается через отверстия между лопатками, где смешивается с органическим растворителем (легкой фазой), поступающим в верхнюю часть смесительной камеры. Смесь выбрасывается в отстойную камеру, где происходит расслаивание фаз. Тяжелая фаза движется далее в предыдущую ячейку, а легкая – в последующую. На стадии экстракции, в зависимости от величины константы распределения извлекаемого вещества, рассчитывают число ячеек, добиваясь концентрации вещества в рафинате не выше допустимой (3 мг/л). При реэкстракции число ячеек должно обеспечивать максимальное извлечение вещества из экстрагента в водный раствор.

В результате экстракционной и сорбционной переработки урановорудных пульп получают растворы с содержанием урана 50 – 70 г/л. Выделяют уран из образующихся растворов, используя метод химического осаждения.

5.6. Осаждение химических концентратов из ураносодержащих растворов

Завершающим этапом гидрометаллургического производства является осаждение химических концентратов, их обезвоживание, сушка и прокатка. Химические концентраты осаждают из ураносодержащих регенератов и реэкстрактов растворами гидроксидов – аммония NH_4OH , натрия NaOH , кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или оксидами кальция CaO или магния MgO .

В подавляющем большинстве случаев используют растворы гидроксида аммония. Количество осадителя берут из расчета остаточной концентрации урана в маточнике не более 1–3 мг U на 1 л. Осаждение проводят при температуре 60–80 °С. При этом образуются оранжевые осадки переменного состава, которым приписывают общую формулу как диуранат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$:



Получение осадка происходит в течение от 1 до 6 часов. Наиболее распространен метод осаждения, осуществляемый в каскаде из трех агитаторов (рис. 5.18).

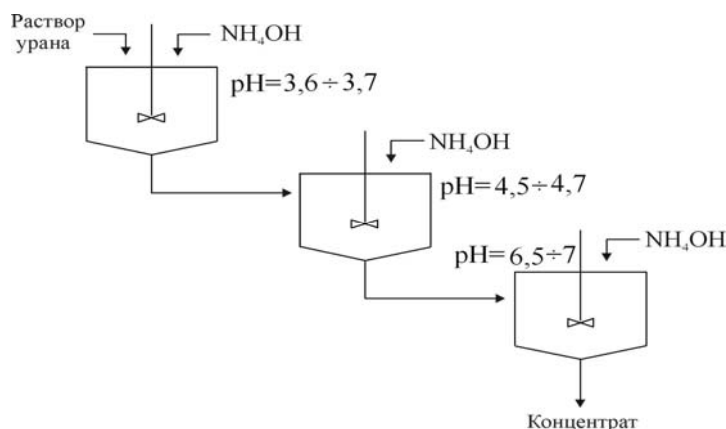


Рис. 5.18. Схема каскада осаждения

Фильтрацию сравнительно жидких пульп химических концентратов осуществляют на автоматических фильтрессах (рис. 5.19). Фильтрессы работают под давлением. Рабочее давление в фильтрессах колеблется $0,3-1,0 \text{ Мн/м}^2$, их суммарная фильтрующая поверхность достигает 100 м^2 и более. Так как по мере накопления осадка эти фильтры приходится останавливать и очищать, то на них целесообразнее фильтровывать разбавленные пульпы.

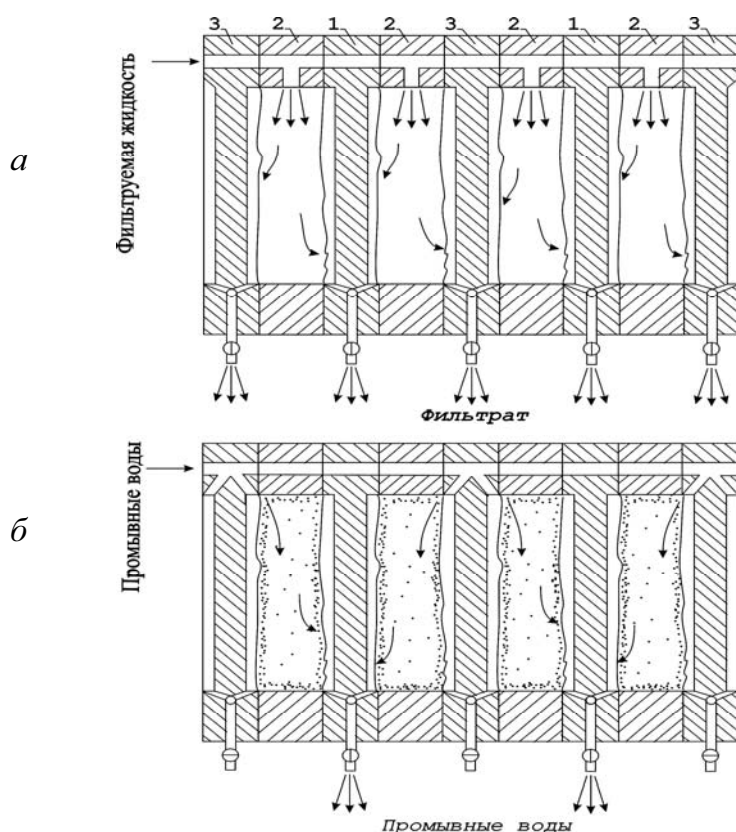


Рис. 5.19. Схемы работы фильтресса:

а – при фильтрации; б – при промывке осадка; 1 – плита; 2 – рама; 3 – промывная

Часто перед фильтрацией пульпу сгущают, а нижний продукт сгустителя фильтруют на вакуум-фильтрах. В последнее время для отделения твердого от жидкого стали использовать центрифуги непрерывного действия. В этом случае получают осадок меньшей влажности, а фильтрат более чистый.

Фильтрат используют для разбавления осадителя, а осадок направляют на сушку. Сушку проводят в барабанных вращающихся печах с электрообогревом. Первоначальная влажность осадков составляет 50–60 %, конечная – 2–5 %.

После сушки осадок диураната аммония прокаливают во вращающихся барабанных печах при температуре 700–900 °С до закиси-окси урана, являющейся конечным продуктом (химическим концентратом) уранорудных заводов.

5.7. Аффинаж урана

Конечными продуктами урановорудных заводов являются химические концентраты, с содержанием урана 60–95 % масс., в зависимости от состава руды и способа их переработки в пересчете на U_3O_8 . Количество примесей достигает до 20 %.

Основную массу примесей составляют такие элементы как Fe, Si, P, V, Al, Mn, S, Ca, Mg и др., содержание которых составляет от нескольких процентов до десятых долей. Содержание других элементов, таких как В, РЗЭ составляет от десятых долей процента до сотых. Применение таких продуктов в качестве реакторного топлива недопустимо. Для достижения ядерной чистоты необходима более тонкая очистка урана от примесей.

Допустимое содержание примесей в уране определяется исходя из величины их эффективного поперечного сечения захвата тепловых нейтронов. По этой величине можно судить, насколько уменьшается нейтронный поток реактора за счет поглощения нейтронов примесями. Наибольшее влияние на величину нейтронного потока оказывают так называемые нейтроноактивные элементы, сечения захвата нейтронов σ которых более 100 (табл. 5.1).

Таблица 5.1

элемент	Hf	B	Dy	Cd	Eu	Sm	Gd ¹⁵⁶	Gd ¹⁵⁷
σ , барн	115	753	1100	2400	4500	6500	4400	160000

В ядерно-чистом уране содержание нейтроноактивных примесей допускается не более 10^{-5} – 10^{-6} %.

Если сопоставить влияние различных примесей на уменьшение нейтронного потока реактора, то окажется, например, что одна часть кадмия будет в такой же степени поглощать нейтроны, как 1000 частей железа

($\sigma = 2,43$ барн) или 10 000 частей алюминия ($\sigma = 0,215$ барн). Из этого следует, что при содержании кадмия в уране $5 \cdot 10^{-6}$ % равный эффект нейтронного поглощения получится для железа при его содержании порядка $5 \cdot 10^{-3}$ %; дальнейшее понижение содержания железа уже в существенной степени не будет сказываться на уменьшении нейтронного потока реактора. Примерно в таком же количестве (10^{-3} – 10^{-4} %) допускается содержание в уране таких примесей как V, Ti, Cr, Ni, Cu, Mo, Nb, N₂ ($1 < \sigma < 10$). Еще большее количество допускается для Al, Si, P, S, Ca, Pb, Zr, O₂, F₂, C, Mg ($\sigma < 1$).

Таким образом, соотношение примесей в ядерночистом уране определяется соотношением их эффективных поперечных сечений захвата медленных нейтронов.

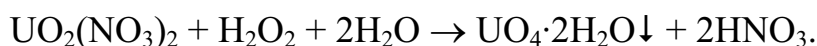
Если сравнить содержание примесей в химическом концентрате с допустимым содержанием в ядерночистом уране, то оказывается, что коэффициенты очистки урана от примесей должны быть порядка 100–1000. Поэтому методы очистки урана от примесей должны быть селективными.

Поступающий с урановорудного завода концентрат в виде U₃O₈ (либо в виде диураната) растворяется в азотной кислоте. Концентрация урана в полученном растворе составляет 200–250 г/л.

Для очистки урана от примесей используются осадительные и экстракционные способы.

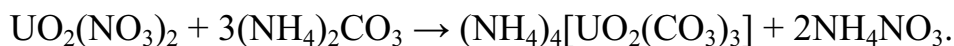
В качестве реагентов-осадителей в осадительном аффинаже урана используются перекись водорода H₂O₂, щавелевая кислота H₂C₂O₄ и карбонаты (NH₄)₂CO₃ или бикарбонаты NH₄HCO₃ аммония. Важнейшим обстоятельством, определяющим выбор метода осадительного аффинажа, является степень очистки урана от примесей, присутствующих в исходном сырье.

Пероксидный способ основан на плохой растворимости пероксида урана UO₄·2H₂O образующегося по реакции:



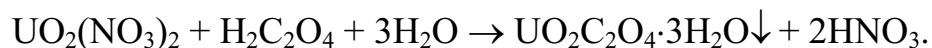
В технологических растворах только уран образует нерастворимые пероксиды, все примеси присутствующие в растворах, остаются в растворе. Оптимальные условия осаждения пероксидов урана при pH = 1,5–2,0, поэтому необходимо нейтрализовать выделяющуюся в результате реакции азотную кислоту. Для получения хорошо фильтрующихся осадков пероксида урана процесс осаждения проводят с интенсивным перемешиванием при температуре 20–35 °С.

В карбонатном способе аффинажа уран в форме уранил-иона при взаимодействии с карбонатом или бикарбонатом аммония образует устойчивый карбонатный комплекс, который остается в растворе:



Присутствующие при этом примеси выпадают в осадок.

Оксалат уранила – труднорастворимое соединение и при оксалатном аффинаже урана ион уранила осаждается из азотнокислых растворов щавелевой кислотой в виде тригидрата оксалата уранила, большинство примесей при этом остается в растворе:



В результате реакции образуется крупнокристаллический и легкофильтрующийся оксалат уранила. Осадок отделяют от раствора промывают, просушивают и прокачивают до закиси-оксида урана U_3O_8 при температуре 700–900 °С.

В настоящее время наибольшее распространение получила экстракционная очистка химических концентратов с применением в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ). Осадительные методы играют второстепенную роль. Основные закономерности процесса экстракционной очистки те же, что и при переработке растворов после выщелачивания руд.

Физико-химические свойства трибутилфосфата (ТБФ)

ТБФ – нейтральный алкилфосфат; производное от фосфорной кислоты H_3PO_4 , в которой все три иона водорода H^+ замещены органическими радикалами C_4H_9 . Химическая формула – $(C_4H_9O)_3PO$. ТБФ в обычных условиях – бесцветная жидкость.

Физические свойства ТБФ:

• молекулярная масса	266,32 г/моль
• плотность при 25 °С	0,973 г/см ³
• температура плавления	–80 °С
• температура кипения при атм. давлении	289 °С
• давление пара при 25 °С	0,8 Па
при 100 °С	133,3 Па
• температура вспышки	146 °С
• вязкость при 25 °С	3,32 спуаз
• растворимость в воде при 25 °С	0,39 г/л
• диэлектрическая постоянная при 30 °С	7,97

Большими недостатками ТБФ являются его высокая вязкость и плотность. Указанные недостатки затрудняют разделение фаз органической и водной в процессе экстракции.

С целью уменьшения вязкости и плотности ТБФ к нему добавляют инертный органический разбавитель, называемый так, потому что сам не является экстрагентом. Применяют несколько типов разбавителей – гексон, керосин, предельные углеводороды. Керосин представляет со-

бой сложный нефтяной дистиллят, кипящий в пределах 190–270 °С. Плотность керосина при 25 °С составляет 0,8 г/см³. Керосин обладает более высокой температурой вспышки (38–43 °С), чем предельные углеводороды. Поэтому керосин менее взрывоопасен и более распространен, чем технический гексон и предельные углеводороды.

ТБФ довольно плохо растворяется в воде. В большом количестве вода растворяется в ТБФ. Как в кислой, так и в щелочной среде ТБФ способен гидролизываться:



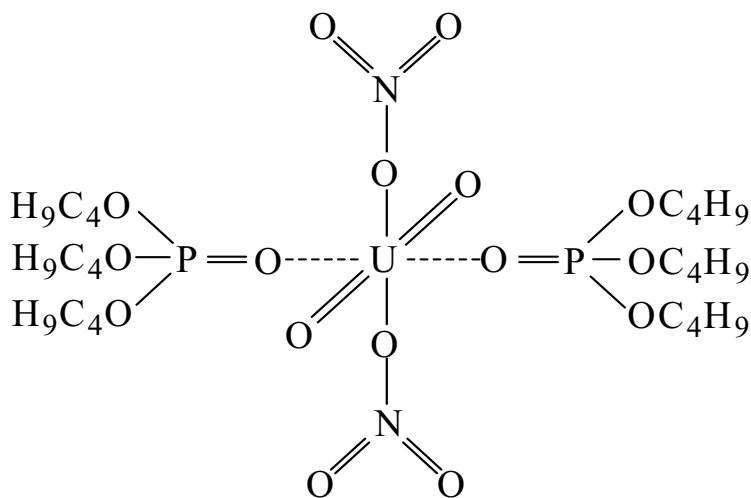
Скорость гидролиза ТБФ зависит от многих факторов. В обычных условиях экстракционно-реэкстракционного процесса она невелика и составляет около 0,001 % в 1 час. Моно- и дибутил в виде натриевых солей вымываются из ТБФ.

ТБФ является практически неионизированным растворителем (диэлектрическая постоянная ~8). Поэтому он хорошо экстрагирует те соли азотной кислоты, которые легче всего ассоциируются в молекулы. К ним, прежде всего, относятся уранил-нитрат $UO_2(NO_3)_2$; нитрат тория $Th(NO_3)_4$; нитрат плутония $Pu(NO_3)_4$; отчасти нитрат циркония $Zr(NO_3)_4$ и нитрат гафния $Hf(NO_3)_4$. Нитраты других металлов в большинстве случаев склонны к диссоциации в водных растворах и они не экстрагируются ТБФ.

Реакция экстракция урана из азотнокислых растворов с образованием сольватов может быть представлена уравнением:



Структурная формула сольвата предполагается следующей:



Константа равновесия K реакции образования сольвата нитрата уранила с ТБФ выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2}.$$

Между константой равновесия и коэффициентом распределения (D) уранил-нитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ существует следующая математическая связь. Известно, что

$$D = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{водн.}}},$$

где $C_{\text{орг.}}$ и $C_{\text{водн.}}$ – равновесные концентрации вещества в органической и водной фазах.

В случае экстракции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ получаем

$$D = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{UO}_2^{2+}]},$$

Тогда

$$K = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2}$$

или

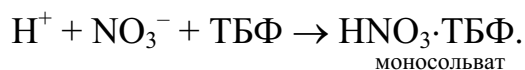
$$D = K \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2.$$

Таким образом, зная константу равновесия K , концентрацию ионов NO_3^- и свободного ТБФ можно определить величину коэффициента распределения D . Величина D используется при аппаратном расчете процесса экстракции-реэкстракции.

Из реакции образования сольвата нитрата уранила видно, что чем больше будет ассоциированных молекул нитрата, тем больше его перейдет в ТБФ в виде сольвата.

Чтобы увеличить степень ассоциации молекул нитрата уранила нужно увеличить в растворе концентрацию нитрат-ионов. Это достигается путем введения в раствор либо азотной кислоты HNO_3 , либо нитрата металла, степень диссоциации которого больше степени диссоциации нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Эти добавки называются высаливателями (например, нитраты $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.).

Азотная кислота является сильным высаливателем для нитрата уранила. В то же время с увеличением ее концентрации в водной фазе она экстрагируется более активно. В определенных условиях экстракция азотной кислоты может подавить экстракцию нитрата уранила. Экстракция азотной кислоты протекает с образованием моносольвата по реакции:



В общей форме коэффициенты распределения уранилнитрата между водным раствором и раствором трибутилфосфата в разбавителе зависят от следующих факторов:

- концентрации урана;
- концентрации азотной кислоты;
- концентрации нитратов других металлов;
- концентрации ТБФ в разбавителе;
- сорта разбавителя;
- температуры растворов.

Процесс экстракции выгоднее проводить таким образом, чтобы органический раствор был максимально насыщен ураном, так как, во-первых, в этом случае необходимо меньшее количество экстрагента и, во-вторых, уран в органической фазе обладает способностью высаливать примеси обратно в водную фазу. На практике применяют 20–40 % -ные растворы ТБФ в разбавителе.

В табл. 5.2 приведено максимально возможное количество нитрата уранила, экстрагируемое ТБФ за одну операцию в зависимости от концентрации ТБФ.

Реэкстракция нитрата уранила из ТБФ проводится очищенной, слабо подкисленной водой, которую можно представить в виде реакции:

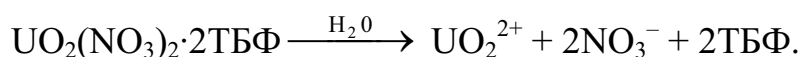


Таблица 5.2

Зависимость содержания $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ от концентрации ТБФ

Концентрация ТБФ в керосине, % об.	Максимальное насыщение $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, г/л раствора
100	до 400
60	230 – 240
40	150 – 160
20	70 – 80
10	30 – 40
5	15 – 20

Противоточная экстракция осуществляется в каскаде из четырех смесителей-отстойников при О:В=1:5 или 1:6. Смесители-отстойники состоят из смесительной и отстойной камер. В смесительной камере водная и органическая фазы перемешиваются турбинной мешалкой, а затем смесь фаз передается в отстойную камеру. Ряд смесителей-

отстойников соединяются в каскад таким образом, что одна из фаз (чаще органическая) перетекает из одного аппарата в другой самотеком, а другая фаза насосами перекачивается противотоком к первой. На рис. 5.20 изображены две конструкции смесителей-отстойников: аппарат с отдельными камерами смешения и отстоя и внутренний смеситель-отстойник, в котором обе камеры находятся в одном корпусе.

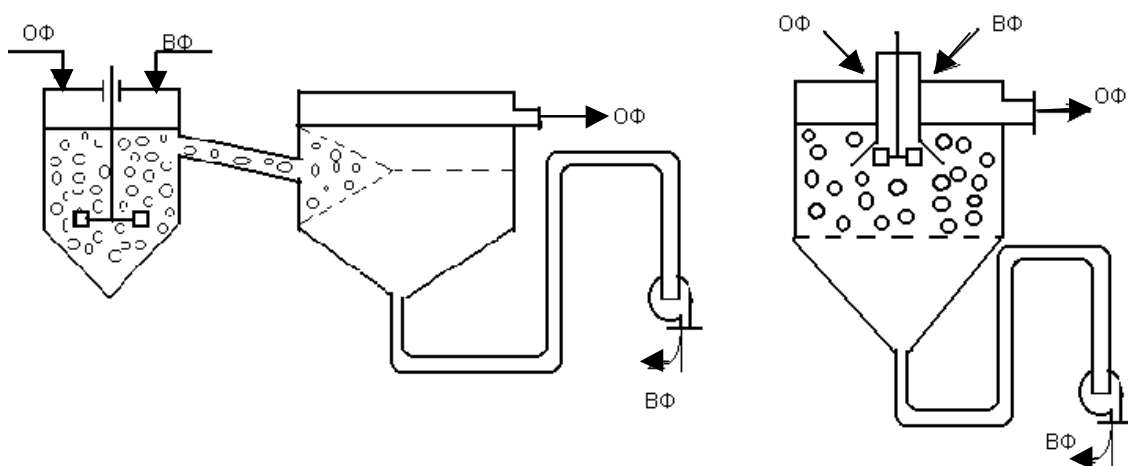


Рис. 5.20. Смесители-отстойники

За операциями аффинажа следуют операции получения оксидов урана.

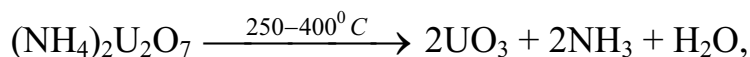
5.8. Получение оксидов урана

Дальнейшая переработка получающихся в результате аффинажа растворов может состоять либо в осаждении урана, находящегося в растворе в виде нитрата уранила, аммиаком NH_3 с последующей прокалкой диураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ до закиси-оксида U_3O_8 , либо в непосредственном получении триоксида урана UO_3 из нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

5.8.1. Получение оксидов урана из диураната аммония (низкотемпературная денитрация)

Диуранат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ – наиболее распространенный продукт в технологии урана, т.к. не содержит в своем составе других нелетучих компонентов, кроме урана в противоположность диуранату натрия или магния, которые не могут быть использованы для получения оксидов урана. К тому же, выделяющийся при термической диссоциации NH_3 может быть возвращен в производство.

В зависимости от температуры прокаливания диуранат аммония может быть переведен либо в UO_3 , либо в U_3O_8 :



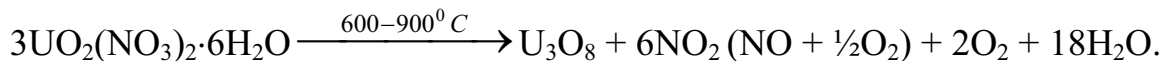
При температуре 400 °С аммиак удаляется практически полностью, а вода – в большей части. Прокаливание диураната аммония при 600 °С связано с полным удалением аммиака и воды, в то же время в этих же условиях уже протекает разложение UO_3 до U_3O_8 :



Прокаливание диураната аммония производится в барабанных вращающихся печах с внешним электрическим обогревом.

5.8.2. Получение оксидов урана из нитрата уранила (высокотемпературная денитрация)

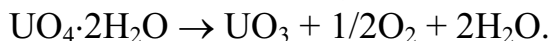
Процесс денитрации в данном случае заключается в упаривании азотнокислых растворов, содержащих 65–70 г/л урана до гексагидрата уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Упаривание проводят при 120–140 °С до плотности раствора около 1200 г/л. Полученный $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ затем прокаливают до оксидов урана. Пары азотной кислоты HNO_3 и оксидов азота могут быть абсорбированы и возвращены в процесс в виде водного раствора HNO_3 .



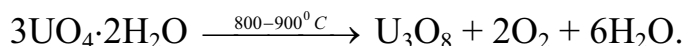
При более низких температурах (200–450 °С) получается более реакционноспособный UO_3 , который легко превращается в UO_2 , поэтому процесс термической диссоциации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ведут при температурах не более 400–450 °С.

5.8.3. Получение оксидов урана из пероксида урана

Пероксид не содержит нелетучих компонентов, кроме урана, поэтому удобен с точки зрения технологии получения оксидов. При температуре около 400 °С разложение пероксида на воздухе протекает по реакции:



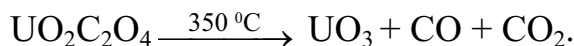
При более высоких температурах происходит разложение пероксида урана с образованием закиси-окиси по реакции:



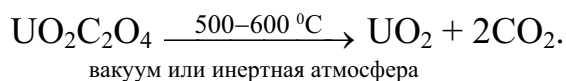
Наиболее реакционный триоксид UO_3 (с наибольшей удельной поверхностью) получается при прокаливании пероксида урана в интервале температур 400–500 °С.

5.8.4. Получение оксидов урана из оксалата уранила

Оксиды урана могут быть получены при термическом разложении оксалата уранила. $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 120–210 °С теряет кристаллизационную воду. При дальнейшем повышении температуры до 350 °С идет образование UO_3 :



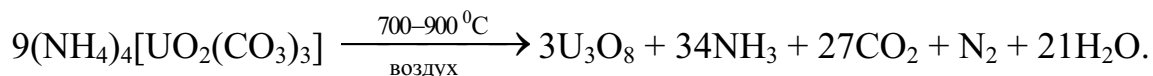
При еще более высоких температурах (500–600 °С) разложение $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в вакууме или в инертной атмосфере сопровождается образованием UO_2 , что, по-видимому, обусловлено восстанавливающим действием оксида углерода CO :



Получаемый в данном случае UO_2 пирофорен легко взаимодействует с плавиковой кислотой.

5.8.5. Получение оксидов урана из трикарбонатуранила аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

Трикарбонатуранил аммония разлагается на воздухе при температуре 700–900 °С с образованием U_3O_8 :



При этих же температурах, но в инертной атмосфере или под вакуумом данное соединение разлагается до диоксида урана UO_2 :



Роль восстановителя в данном случае играет водород, выделяющийся при диссоциации аммиака.

Образующиеся после прокаливания солей уранила высшие оксиды U_3O_8 или UO_3 затем восстанавливают до диоксида урана UO_2 .

Оксиды урана имеют важное значение в технологии ядерного топлива. Они могут служить материалом для изготовления ТВЭЛов и являться промежуточным продуктом при производстве других соединений урана и главным образом фторидов урана.

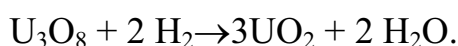
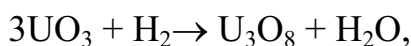
Диоксид урана, обладая высокой коррозионной и радиационной устойчивостью, высокой огнеупорностью, позволяет изготавливать ядерное горючее, выдерживающее большую температуру и, тем самым увеличить выход энергии, КПД реактора. Для ТВЭЛов UO_2 изготавливают в виде брусков, трубок, таблеток (гетерогенные реакторы). Для этого

пользуются обычными методами керамической технологии (холодное прессование, выдавливание с последующим сжиганием).

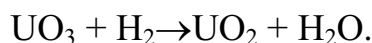
В гомогенных ядерных реакторах возможно применение водных суспензий оксидов урана. В обоих этих случаях оксиды урана имеют самостоятельное значение и процесс производства ядерного горючего заканчивается их получением. Но еще большее значение оксиды урана имеют как промежуточные продукты при производстве других соединений урана.

5.9. Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана

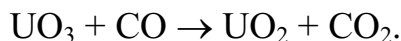
Для восстановления высших оксидов урана до диоксида UO_2 чаще всего используется водород. Реакция восстановления UO_3 водородом идет через стадию образования U_3O_8 :



Суммарная реакция:



Кроме этого, для восстановления UO_3 можно использовать расщепленный при повышенных температурах аммиак, а также оксид углерода CO :



Скорость реакций восстановления до диоксида зависит от температуры – с повышением температуры скорость реакции увеличивается, но, начиная с температуры 650°C , скорость реакции увеличивается незначительно. Поэтому процесс восстановления высших оксидов до UO_2 целесообразно проводить в интервале температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$. При этом наблюдается количественное восстановление и достаточный выход в готовый продукт UO_2 . Восстановление UO_3 водородом проводится непрерывно во вращающихся барабанных печах.

Отличительной особенностью барабанных печей является отсутствие перемешивающих устройств. Основная часть барабанной печи – слегка наклоненная для лучшей транспортировки материала огнеупорная стальная труба диаметром $\sim 0,5$ м и длиной $\sim 5\text{--}6$ м. Вращение осуществляется за счет привода. Обогрев печи осуществляется по секциям:

- $350\text{--}600^\circ\text{C}$;
- 630°C ;
- без обогрева.

Частично охлажденная в необогреваемой части печи UO_2 разгружается самотеком в алюминиевые контейнеры, где окончательно охлаждается и хранится в атмосфере углекислого газа.

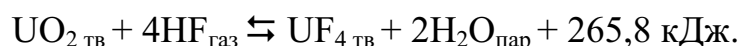
Водород движется противотоком, подача $\sim 150\%$ от стехиометрического, запыленные отходящие газы сгорают на воздухе, а урановая пыль задерживается фильтрами.

5.10. Получение тетрафторида урана

В настоящее время основная масса тетрафторида урана UF_4 в промышленности получается безводным методом – гидрофторированием диоксида урана UO_2 . Водные методы имеют второстепенное значение, хотя они не утратили своего значения. В последнее время водные методы приобретают интерес в связи с промышленным внедрением сорбционных и экстракционных процессов. UF_4 можно получить непосредственно из сорбционных и экстракционных регенераторов без промышленного осаждения оксидов урана.

5.10.1. Получение тетрафторида урана при взаимодействии диоксида урана с газообразным фтористым водородом

Реакция гидрофторирования UO_2 описывается следующим уравнением:



Данная реакция обратимая и сопровождается выделением значительного количества тепла.

Эффективность процесса гидрофторирования зависит от следующих условий его проведения:

- температуры процесса;
- количества фтороводорода HF ;
- реакционной способности диоксида урана;
- аппаратного оформления процесса;
- времени процесса фторирования.

Данные различных исследований, определявших влияние температуры на полноту и скорость процесса гидрофторирования UO_2 , сильно различаются. Большинство их сходятся на том, что оптимальной является температура $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ скорость процесса очень незначительна. Повышение температуры выше оптимальной вызывает развитие обратной реакции, т. е. реакции гидролиза UF_4 . Течение процесса по обратной реакции снижает полноту гидрофторирования, приводит к повышению содержания UO_2 в UF_4 . Для того, чтобы предотвратить протекание обратной реакции, необходим избыток HF . Кроме того, в присутствии

большого количества паров воды в реакционных газах необходимо поддерживать более низкую температуру. Скорость и полнота процесса зависят от крупности частиц UO_2 . Наибольшая эффективность процесса достигнута при гидрофторировании мелкого порошка UO_2 , полученного при низкой температуре (предпочтительнее из диураната аммония $(NH_4)_2U_2O_7$).

Процесс гидрофторирования UO_2 является гетерогенным, поэтому, чем больше поверхность контакта газообразного HF с твердой UO_2 , тем больше скорость процесса и полнота его протекания. Развитой поверхностью обладают мелкие порошки. В то же время нужно иметь в виду, что очень мелкие порошки в зоне реакции могут спекаться, оплавляться, а также в некоторых типах аппаратов будет происходить унос мелких частиц с отходящими газами. Учитывая перечисленные противоречивые требования, для гидрофторирования на практике используют UO_2 с крупностью частиц примерно от 0,03 до 1,50 мм.

Как отмечалось выше, эффективность процесса гидрофторирования зависит от аппаратурного оформления процесса. В первые годы развития урановой промышленности гидрофторирование проводили в лодочках без какого-либо перемешивания твердого материала. В реакторе устанавливалось по 4 лодочки, на каждой по 35 кг UO_2 . Процесс проводился периодически. Гидрофторирование проводилось при температуре 500 °С в течение 20–30 ч. Избыток фтороводорода достигал 100 %. Продукт получался хорошего качества с содержанием UF_4 97 %.

В связи с расширением производства урана возникла необходимость замены дорогостоящего периодического метода на более дешевые непрерывные методы. Вначале были созданы шнековые горизонтальные реакторы, а позднее реакторы псевдоожиженного слоя.

При аппаратурном оформлении процесса гидрофторирования UO_2 важное значение имеет выбор материала, устойчивого против воздействия агрессивной газообразной среды при сравнительно высоких температурах. Из известных в настоящее время конструкционных материалов наиболее устойчивыми в данных условиях являются никель и его сплавы, монель-металл (сплав $Ni + 30\% Cu$), инконель (сплав $Ni + 15\% Cr + 7\% Fe + 2,5\% Ti + Nb, Al, Mn, Si$ и C) и хастеллой ($Ni + (17-30)\% Mo + (5-20)\% + Cu, Cr$).

В шнековых горизонтальных реакторах предусматривается противоточное движение твердого материала и газа. Горизонтальная труба реактора изготавливается из инконеля или из сплава хастеллой. Примерные размеры трубы: диаметр 0,4 м, длина 6 м. Внутри трубы имеется мешалка. Скорость вращения ее 4–20 об/мин. Мешалка перемещает твердый продукт внутри реакционной трубы, перемешивает его, улучшая, таким образом, контакт между твердой и газовой фазами.

Реакционная труба обогревается электрическими печами. Температурный режим следующий: равномерный подъем температуры по длине реактора (от загрузочного конца) от 300 до 550 °С. При этом реакция фторирования UO_2 сухим HF протекает при более высокой температуре, а реакция с увлажненным HF при пониженной температуре. Фтороводород в реактор подают в два раза больше стехиометрического. При таком расходе HF в отходящих газах содержится до 73 % HF .

Более высокий коэффициент использования HF достигается, когда гидрофторирование проводят в нескольких (чаще трех) последовательно соединенных реакторах (рис. 5.21).

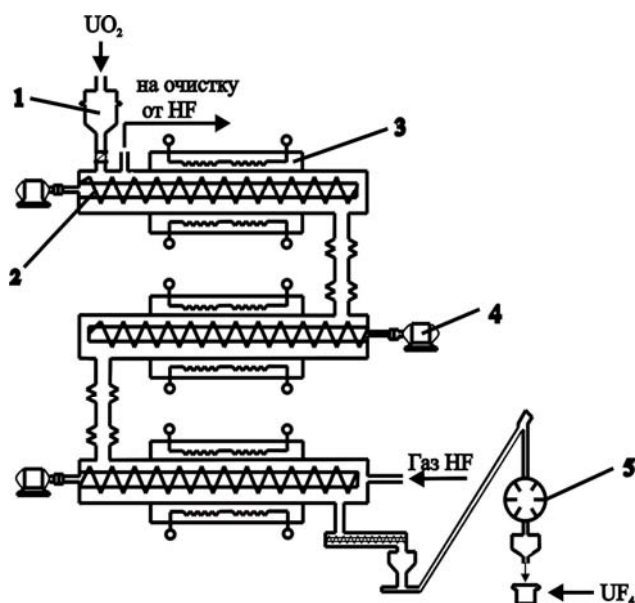


Рис. 5.21. Схема установки непрерывного гидрофторирования UO_2 :
 1 – бункер; 2 – шнековая мешалка; 3 – печи; 4 – электропривод мешалки;
 5 – смеситель

Обычно реакторы устанавливаются один над другим. Твердый материал и газ, двигаясь противотоком, проходят все реакторы. Температура во всех трех реакторах изменяется в целом от 600 до 350 °С с перепадом температур (от одного конца до другого) в первом реакторе ~ 150 °С, во втором реакторе ~ 40 °С, в третьем реакторе ~ 20 °С. Производительность такой установки составляет около 200 кг UF_4 . Продолжительность процесса обычно составляет 4–5 часов. Состав продукта, получаемого в трехступенчатом реакторе, в % масс.:

$U_{\text{общий}}$	76,0	W_i	0,0035
UF_4	96,2	Cr.....	0,0009
UO_2F_2	2,0	Cd.....	0,00005
Оксиды U.....	1,8	Fe.....	0,0055

При гидрофторировании UO_2 в реакторах со шнековым перемешиванием требуется большой избыток HF , что обусловлено, в основном, слабо развитым контактом между твердой и газовой фазами.

Процесс гидрофторирования можно интенсифицировать, проводя его в аппаратах псевдооживленного или кипящего слоя. Принцип работы такого аппарата: твердый материал подается сверху или сбоку. Снизу подается газ. Скорость газа должна быть такой, чтобы крупные частички твердого материала находились во взвешенном состоянии, и в то же время, чтобы не было значительного уноса самых мелких частиц.

Для создания необходимой скорости газового потока иногда к HF добавляют N_2 . Продукт пересыпается в контейнер. В кипящем слое твердые частицы и газа интенсивно перемешиваются, частицы твердого полностью омываются газом, и реакция гидрофторирования ускоряется.

Для того чтобы создать градиент температур и осуществить противоток твердого и газа, на практике гидрофторирование проводят в многоступенчатом реакторе кипящего слоя (рис. 5.22).

Гидрофторирование протекает нормально, когда крупность частиц лежит в пределах 0,05–0,5 мм. Скорость подачи газа – 9 см/с; избыток HF составляет 5–10%.

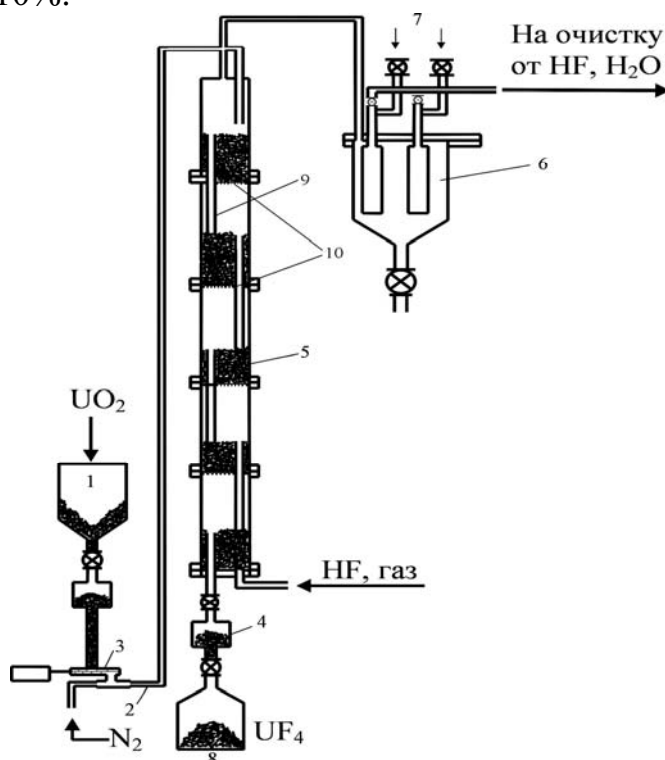


Рис. 5.22. Схема установки для получения UF_4 в кипящем слое:
 1 – загрузочный бункер; 2 – пневматическая подача порошка; 3 – шнек;
 4 – смотровое стекло; 5 – кипящий слой UO_2 ; 6 – пористый фильтр из монель-металла; 7 – подача газа для продувки; 8 – приемник UF_4 ; 9 – спускная труба;
 10 – перфорированная перегородка

5.11. Получение гексафторида урана

Наибольшее технологическое значение UF_6 имеет для разделения изотопов урана.

В настоящее время известно много способов получения UF_6 . В качестве исходных соединений урана могут быть использованы UF_4 , UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , UO_2F_2 и др. Фторирующими агентами могут быть F_2 , $(HF + O_2)$, галогенфториды. При выборе того или иного способа получения UF_6 исходят прежде всего из расхода фтора и температуры фторирования.

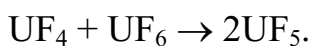
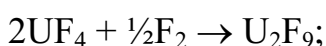
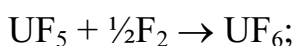
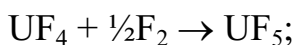
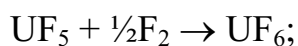
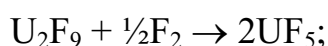
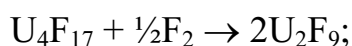
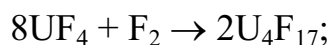
В случае использования фтора, процессы фторирования соединений урана описываются следующими уравнениями:

- $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6 + 259 \text{ кДж}; \quad t_{\text{фторир.}} = 250 - 400 \text{ }^\circ\text{C};$
- $UO_2 + 3F_2 \rightarrow UF_6 + O_2 + 1032 \text{ кДж}; \quad t_{\text{фторир.}} = 450 - 500 \text{ }^\circ\text{C};$
- $2UO_3 + 6F_2 \rightarrow 2UF_6 + 3O_2 + 7816 \text{ кДж}; \quad t_{\text{фторир.}} = 400 - 450 \text{ }^\circ\text{C};$
- $U_3O_8 + 9F_2 \rightarrow 3UF_6 + 4O_2 + 8067 \text{ кДж}; \quad t_{\text{фторир.}} = 350 - 400 \text{ }^\circ\text{C};$
- $UO_2F_2 + 2F_2 \rightarrow UF_6 + O_2 + 510 \text{ кДж}; \quad t_{\text{фторир.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}.$

Использование тетрафторида урана для получения гексафторида урана имеет следующие преимущества:

- удельный расход фтора в два – три раза ниже, чем при фторировании оксидов;
- количество выделяющегося при фторировании тепла значительно ниже, что облегчает охлаждение реактора фторирования;
- концентрация гексафторида урана в реакционном газе гораздо выше, что позволяет более полно выделить его при конденсации.

Основное преимущество оксидного сырья перед тетрафторидом заключается в сокращении технологической схемы получения гексафторида урана. В этом случае исключаются стадии восстановления высших оксидов до диоксида и гидрофторирования диоксида до тетрафторида урана. Другим преимуществом оксидной технологии является отсутствие в системе промежуточных фторидов урана, которые образуются по реакциям:



Большинство промежуточных фторидов способны при температуре свыше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ давать плавкие системы. При нарушении теплового режима в реакторе фторирования возможно превращение плавов в «настыли», что приводит к серьезным последствиям вплоть до остановки реактора для удаления «настылей».

В настоящее время гексафторид урана получают как по тетрафторидной, так и по оксидной технологии. За рубежом преимущественно получение ведут по тетрафторидной схеме, в России – по тетрафторидной и оксидной схемам.

Все эти реакции экзотермичны, они начинают протекать при комнатной температуре с выделением большого количества тепла. Наиболее эффективно процесс фторирования UF_4 протекает при температуре $250\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом условии скорость протекания химической реакции наиболее высока и происходит более полное использование фтора.

Аппаратурное оформление процесса получения UF_6 из UF_4 напоминает аппаратное оформление процесса гидрофторирования UO_2 до UF_4 . Первоначально UF_4 фторировали в шнековых лодочках с неподвижным слоем UF_4 , затем стали применяться горизонтальные аппараты с мешалками. В последнее время разработали и внедрили высокопроизводительные, непрывнодействующие так называемые пламенные реакторы (рис. 5.23).

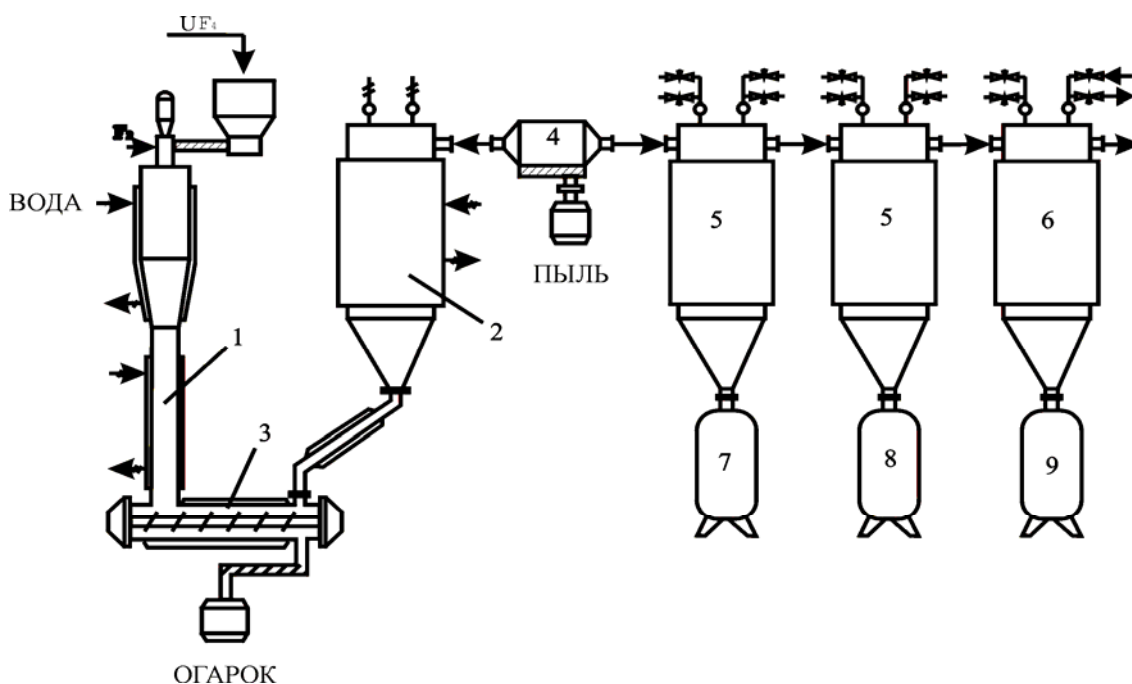


Рис. 5.23. Схема получения UF_6 из UF_4 :

- 1 – пламенный реактор; 2 – теплообменник; 3 – узел выгрузки огарка;
4 – электрофильтр; 5 – водяные теплообменники; 6 – рассольный теплообменник;
7, 8, 9 – емкости для UF_6

Пламенный реактор производительностью до 7,5 т/сут представляет собой трубу диаметром ~ 200 мм и высотой ~ 3600 мм, изготавливаемую из материала, устойчивого в атмосфере фтора при высоких температурах (монель-металл, никель).

Подача UF_4 производится сверху из бункера с помощью горизонтального шнека на вертикальный шнек. Вертикальный шнек вращается с большой скоростью и вбрасывает частицы UF_4 в верхнюю расширенную часть реактора. Сюда же подводится технический фтор состава: $F_2 \sim 93\text{--}95\%$ об.; $HF \sim 5\%$ об.; инертные газы (N_2, CO_2) $\sim 2\%$ об.

В верхней части аппарата протекает реакция фторирования, выделяется большое количество тепла, температура достигает $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Чтобы избежать перегревов, весь аппарат снабжен рубашками, в которые подается холодная вода. Температуру стенок аппарата поддерживают на уровне $450\text{--}530\text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких температурах происходит значительный перегрев стенок.

При увеличении температуры выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ возможно образование промежуточных фторидов и их оплавление на стенках с образованием плавов. Чтобы этого не происходило, фтор подают с избытком $10\text{--}15\%$ от стехиометрии.

В пламенном реакторе $1\text{ }F_2$ используется приблизительно на 90% при времени соприкосновения фаз несколько секунд. При этом реагирует практически весь UF_4 . В шлак попадает только 1% урана. Шлак представляет собой в основном промежуточные фториды. Шлаки выгружаются с помощью шнека и направляются на дополнительный отжиг в горизонтальный шнековый аппарат 3.

Смесь газов ($UF_6 - 75\%$, $F_2 - 10\%$, $(HF + O_2 + N_2) - 15\%$ об.) на выходе из пламенного реактора 1 имеет температуру $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$. Этот поток направляют в трубчатый теплообменник 2, охлаждаемый водой. Газовый поток охлаждается в теплообменнике до $t \geq 150\text{ }^\circ\text{C}$, но не меньше, чтобы предотвратить конденсацию UF_6 . Далее газовая смесь подается в электрофильтр 4. Здесь газовый поток очищается от пыли и направляется в трубчатые теплообменники 5 и 6, где происходит конденсация.

Теплообменник (рис. 5.24) состоит из цилиндрического корпуса с коническим днищем.

На крышке теплообменника в несколько рядов смонтированы холодильники, представляющие собой трубы большего и меньшего диаметров. Трубы большего диаметра в нижнем сечении выполнены герметично, трубы меньшего диаметра располагаются в трубах большего диаметра и внизу открыты. На внешней поверхности крышки трубы каждого ряда объединены общим входом хладагента в трубки меньшего диаметра и общим выходом из труб большего диаметра. Чтобы предотвратить конденсацию гексафторида урана на внутренней поверхности корпуса теплообменник имеет тепловую рубашку.

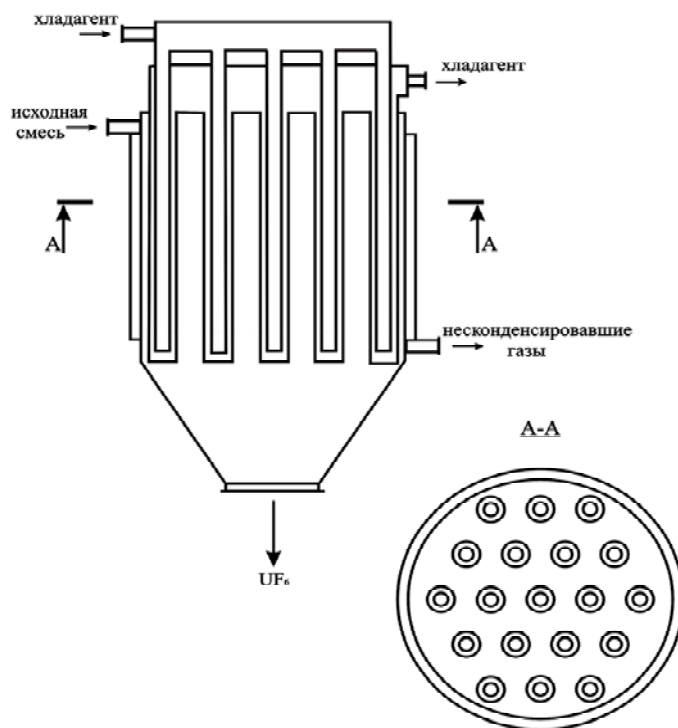


Рис. 5.24. Трубчатый теплообменник для конденсации UF_6

Принцип работы теплообменника следующий. Первоначально в каждый ряд холодильников подается хладагент. Гексафторид урана, поступающий с реакционным газом во внутреннюю полость теплообменника, соприкасается с холодной поверхностью холодильников и сублимируется. С течением времени толщина слоя твердого гексафторида урана увеличивается.

Далее в один из рядов холодильника вместо хладагента подается пар (в другие ряды в то время подается хладагент). Стенка наружной трубы холодильника нагревается и достигает температуры сублимации ($56,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Прилегающий к стенке гексафторид урана переходит в газообразное состояние, а большая часть гексафторида урана осыпается в виде твердого в конус теплообменника, откуда далее выгружается.

После сброса гексафторида урана с одного ряда холодильников пар подается в следующий ряд, а в предыдущий ряд подается хладагент. Так последовательно осуществляется непрерывная разгрузка теплообменника от твердого гексафторида урана.

Соотношение времени процесса «захолаживания» (увеличения слоя гексафторида урана) и процесса «отпарки» (сброса слоя гексафторида урана) каждого ряда поддерживается $\sim 5\text{--}6:1$, т.е. процесс «захолаживания» длится $45\text{--}50$ мин и процесс «отпарки» – $10\text{--}15$ мин.

В двух теплообменниках в качестве хладагента используется вода ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). В третьем теплообменнике используется соляной расол ($\sim -15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В приемнике головного конденсатора 7 происходит концентрирование ~75 % UF₆, который можно охарактеризовать как самый чистый. В приемнике 8 собирается ~20 % UF₆ (чистый продукт) и в приемнике 9 происходит концентрирование остаточного UF₆.

Выходящие из конденсаторов газы в большинстве случаев содержат некоторое количество UF₆ (0,05–0,15 % об.). Для улавливания UF₆ из отходящих газов используются твердые сорбенты-поглотители (фторид натрия NaF, углерод С, тетрафторид урана UF₄ и др.). Полученный UF₆ направляется на разделение изотопов U²³⁵ и U²³⁸.

5.12. Обогащение урана по U²³⁵ (в виде U²³⁵F₆)

Для обогащения урана по U²³⁵ используют UF₆, т.к. при сравнительно низких температурах его можно перевести в газообразное состояние ($t_{\text{возг.}} = 56,4 \text{ }^\circ\text{C}$). Кроме этого, фтор имеет только один изотоп с атомным весом 19 и, соответственно, не влияет на процесс разделения изотопов U²³⁸ и U²³⁵.

Для обогащения урана применяют следующие способы:

- газовая диффузия;
- термодиффузия;
- электромагнитная сепарация;
- центрифугирование;
- дробная перегонка;
- электролиз.

При этом, в зависимости от последующих целей, можно получить следующие степени обогащения по U²³⁵ (%): 1,8; 3; 5; 20; 90.

Гексафторид урана (обогащенная фракция), поступающий с разделительных заводов, должен быть переработан до соединений урана, которые используются в качестве ядерного топлива. Обедненный по U²³⁵ гексафторид либо складировается, либо перерабатывается до соединений урана, которые могут быть использованы для изготовления зоны воспроизводства ядерных реакторов (получения плутония) или других нужд. Следующая ступень в технологии урана – это переработка обогащенного UF₆.

5.13. Переработка обогащенного гексафторида урана

Существует несколько способов переработки UF₆. Они выбираются в зависимости от того, в виде какого соединения требуется получить уран. Наиболее распространенный – «сухой» метод восстановления UF₆ до UF₄ с помощью водорода. Реакция UF₆ имеет следующий вид:



Несмотря на то, что термодинамическое равновесие этой реакции (даже при комнатной температуре) значительно смещено в сторону образования UF_4 , для осуществления данной реакции к системе необходимо подвести тепло.

Существует два метода восстановления UF_6 водородом. Первый способ – восстановление в реакторе с «горячими стенками» – применяется для превращения в UF_4 больших количеств слабообогащенного или почти обычного UF_6 . Второй способ – восстановление в реакторе с «холодными стенками» – используется для получения UF_4 , высокообогащенного изотопом U^{235} .

5.13.1. Реактор с «горячими стенками»

Этот процесс назван так потому, что большее количество энергии, необходимой для начала реакции, подводится в виде тепла через стенки реактора.

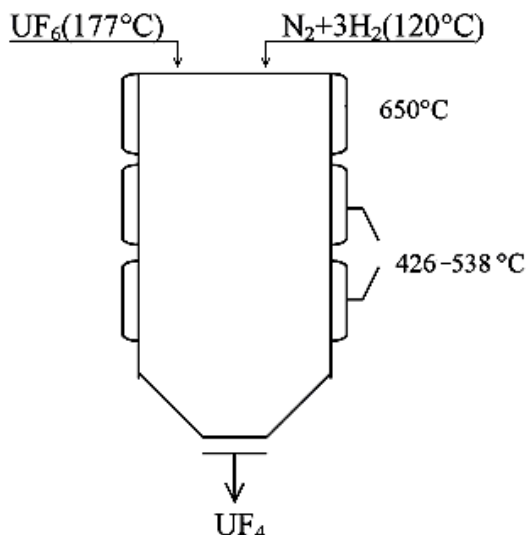


Рис. 5.25. Схема реактора для восстановления UF_6 с «холодными стенками»

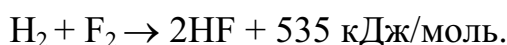
Реактор – вертикальный трубчатый аппарат диаметром 200мм. Верхняя, средняя и нижняя части реактора имеют отдельные нагреватели (рис. 5.25). К реактору подсоединен вибратор, препятствующий отложению твердых частиц UF_4 на стенках аппарата. В верхнюю часть аппарата при температуре равной 177 °С подается UF_6 и термически диссоциированный аммиак ($2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$).

В средней и нижней части реактора поддерживается температура 430–540 °С. Образующийся UF_4 падает на дно трубы и непрерывно выгружается через нижнюю часть реактора. Восстановление проходит достаточно полно. Производительность аппарата довольно высокая – 2000 кг/сут.

Недостатком данного способа является перегрев стенок реактора, ведущий к наплавлению твердого материала на стенках аппарата. Твердый нарост удаляют, осуществляя процесс вибрации аппарата по 2 ч через каждые 24 ч.

5.13.2. Реактор с «холодными стенками»

Чтобы применить процесс восстановления водородом высокообогащенного урана, необходимо устранить шлакование в аппарате, для этого в реакторе с «холодными стенками» (рис. 5.25) тепло подводится в зону реакции, а не через стенки реактора. Это достигается введением в реактор фтора и использованием теплоты, выделяющейся при реакции фтора с водородом:



Температура стенок реактора в этом случае поддерживается около 149–204 °С, в то время как температура в зоне реакции не менее 1100 °С. Для проведения восстановления таким способом необходим избыток водорода 100–500 %. Полученный в результате восстановления UF_4 направляется на переработку с целью получения металлического урана, обогащенного по U^{235} .

5.14. Получение металлического урана

Металлический уран, применяемый в ядерных энергетических установках, должен содержать минимальное количество примесей, особенно поглотителей нейтронов. По своим химическим свойствам уран относится к активным металлам, особенно при повышенной температуре. Поэтому металлический уран в процессе его получения может легко загрязняться примесями исходной соли урана и металла-восстановителя. Кроме того, уран может загрязняться в результате взаимодействия с футеровочными материалами и с компонентами окружающей атмосферы. В связи с этим процессы получения металлического урана связаны с преодолением многих трудностей, возникающих вследствие необходимости получения металла с минимальным содержанием примесей.

В настоящее время известны следующие методы получения металлического урана:

- восстановление оксидов урана активными металлами, их соединениями, а также углеродом;
 - восстановление галоидных соединений урана кальцием или магнием;
 - получение урана электролитическим путем;
 - термическая диссоциация оксидов и галоидных соединений урана.
- Видно, что во всех перечисленных методах исходным сырьем для получения металлического урана могут быть оксиды и галогениды урана.

Главным методом получения больших количеств металлического урана является металлотермия. О возможности протекания реакции металлотермического восстановления оксидов или галогенидов урана можно судить по величине свободной энергии образования из элементов участвующих в реакции соединений. Для некоторых примесей и соединений, образующих шлаки, значения этой энергии приведены в табл. 5.3 и 5.4.

Таблица 5.3

Зависимость величины свободной энергии образования оксидов от температуры

Оксид	Свободная энергия образования при температуре К, кДж/г·атом кислорода					t _{пл} , °С	t _{кип} , °С
	500	1000	1500	2000	2500		
CaO	-72,3	-67,4	-60,6	-53,8	-44,4	2572	2850
MgO	-68,7	-62,7	-55,9	-41,8	-29,3	2640	2800
Al ₂ O ₃	-65,6	-59,6	-55,9	-49,1	-48,1	2050	2980
UO ₂	-62	-57,5	-51,6	-46,5	-42,9	2230	-
Na ₂ O	-43,9	-35,5	-22,5	-6,3	-	-	-

Таблица 5.4

Зависимость величины свободной энергии образования фторидов от температуры

Фторид	Свободная энергия образования при температуре, К, кДж/г·атом фтора					t _{пл} , °С	t _{кип} , °С
	500	1000	1500	2000	2500		
CaF ₂	-29,7	-27,5	-25,7	-23,5	-20,5	1418	2500
NaF	-27,3	-24,6	-23,5	-20,9	-16,1	995	1700
MgF ₂	-26,4	-24,4	-21,6	-19,2	-16,72	1263	2260
UF ₄	-22,4	-20,5	-18,7	-17,6	-17,2	960	1723
AlF ₃	-21,8	-9,8	-17,6	-18,3	-19,8	1040	1260

Из термодинамики известно, что чем меньше свободная энергия образования соединения из элементов, тем устойчивее данное соединение. Из табл. 5.3 и 5.4 видно, что свободная энергия образования UO₂ меньше, чем UF₄. Это означает, что UO₂ обладает более высокой термодинамической прочностью. Отсюда следует, что металлический уран легче получить из UF₄, чем из UO₂. Металлотермический процесс восстановления UF₄ можно представить следующим уравнением:



При выборе металла-восстановителя учитывают:

- термодинамическую прочность образующихся веществ;

- возможность загрязнения металлического урана восстановителями;
- летучесть металла-восстановителя;
- полноту разделения продуктов реакции.

Уран из UF_4 может быть восстановлен металлом в том случае, если термодинамическая прочность фторида металла-восстановителя выше термодинамической прочности UF_4 . О термодинамической прочности можно судить по величине свободной энергии образования фторидов (табл. 5.4). Чем больше разница в величинах свободной энергии, тем полнее протекает восстановление. Из табл. 5.4 видно, что UF_4 может быть восстановлен Ca, Mg, Na, Al, фториды которых более прочны при температурах до 2500 К, чем UF_4 .

С точки зрения загрязнения урана лучшими восстановителями являются Ca и Mg, которые в расплавленном уране почти не растворяются; Al не пригоден, так как с ураном образует интерметаллические соединения. Натрий хотя и не образует с ураном соединений, но обычно не применяется для восстановления урана. Это связано с опасностью обращения с ним, а также с относительно низкой температурой кипения натрия. Восстановление пришлось бы проводить в закрытых аппаратах под давлением. Температуры кипения и плавления некоторых металлов представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Температуры кипения и плавления некоторых металлов

Металл	$t_{\text{плавл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
U	1133	3818
Ca	850	1445
Mg	651	1105
Al	660	2330
Na	97,5	892

Восстановление UF_4 магнием проводят в закрытой аппаратуре, выдерживающей значительные давления. Это обусловлено сравнительно низкой температурой кипения магния (1105 °С).

Полнота разделения продуктов реакции металлотермического восстановления UO_2 и UF_4 зависит, прежде всего, от температуры плавления продуктов и их удельных весов. При восстановлении UO_2 образуются тугоплавкие оксиды металлов (табл. 5.3). При температуре реакции восстановления UO_2 (до 1400 °С) шлаки в виде оксидов остаются в твердом состоянии. При этом уран получается в виде порошка с частицами сферической формы и остается рассредоточенным в шлаке. Уран от шлака можно отделить только в том случае, если шлак легко растворяется в воде или слабых растворах кислот.

При восстановлении UF_4 образуются фториды металлов-восстановителей с температурой плавления значительно ниже, чем их оксидов. При температуре восстановления UF_4 кальцием и магнием фториды Ca и Mg находятся в расплавленном состоянии. Вследствие разницы в удельных массах CaF_2 , MgF_2 и жидкого урана, фториды всплывают на поверхность жидкого урана, образуя слой шлака. Поэтому отделение урана от шлака не представляет трудностей. После охлаждения расплава и механического удаления слоя шлака получается слиток черного металлического урана.

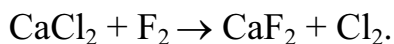
Таким образом, из рассмотрения термодинамической прочности веществ, участвующих в реакции металлотермического восстановления урана, а также разделения продуктов реакции и возможности загрязнения урана видно, что металлический уран лучше всего получать путем восстановления UF_4 кальцием или магнием.

Что касается других методов получения металлического урана (электролитический, термическая диссоциация), то они в промышленности почти не применяются.

Электролиз можно проводить либо в водном растворе, либо в расплавленной солевой ванне. При электролизе водных растворов уран получается только в виде оксидов. Электролитическим восстановлением урана в органических растворах можно получить металлический уран, но очень диспергированный и загрязненный. При электролизе из расплавленных солей уран осаждается на катоде ($U^{4+} + 4e \rightarrow U^0$), что можно представить в виде следующего уравнения:



При этом уран сильно загрязняется электролитом, что вызывает необходимость дополнительной его обработки. Кроме этого, у фторидов высокая температура плавления ($UF_4 - 960^\circ C$) и в результате реакции выделяется очень агрессивный газ – элементный фтор. Чтобы преодолеть эти трудности, электролиз можно проводить с хлоридами Ca и Na, при этом температура плавления понижается до $700^\circ C$, а фтор связывается по реакции:

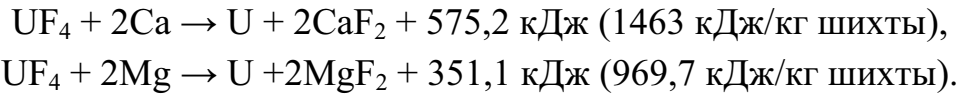


Выделяющийся при этом хлор менее опасен и агрессивен, чем фтор.

Способ термического разложения оксидов и галогенидов урана малопроизводителен, требует применения высокой температуры и глубокого вакуума. Он пригоден лишь для рафинирования черного урана и при получении очень чистого металлического урана в небольших количествах.

5.14.1. Восстановление тетрафторида урана кальцием и магнием

Восстановление UF_4 кальцием и магнием является основным промышленным методом получения металлического урана. Процессы восстановления протекают по реакциям:



Применение в качестве восстановителя магния имеет ряд преимуществ перед кальцием:

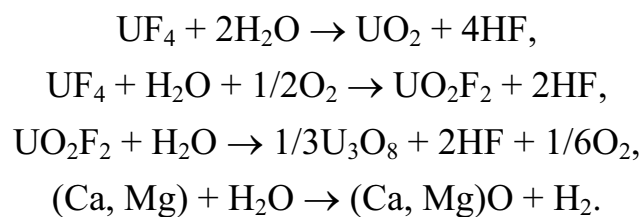
- магний менее подвержен окислению на воздухе и может быть получен в виде мелких стружек и порошка;
- магний дешевле кальция;
- так как атомная масса магния (24) меньше атомной массы кальция (40), то соответственно требуется меньший расход магния (в кг).

Недостаток магния в том, что при восстановлении выделяется тепла значительно меньше, чем при восстановлении кальцием.

При восстановлении UF_4 кальцием и магнием выделяется соответственно 1463 и 969,7 кДж на кг шихты. Расчетные теоретические температуры равны: для кальцийтермического процесса 2240 °С, для магнийтермического – 1265 °С. В первом случае фактическая температура равна 1450 °С. Этой температуры достаточно для расплавления и перегрева продуктов реакции. Поэтому процесс кальцийтермического восстановления UF_4 проводится без предварительного подогрева шихты.

Температура плавления образующегося при восстановлении фторида магния MgF_2 ($t_{пл} = 1263$ °С) равна теоретической температуре магнийтермического процесса. Для того чтобы обеспечить полное расплавление и перегрев продуктов плавки, требуется предварительный нагрев шихты. Нагрев шихты должен быть таким, чтобы температура процесса была не ниже 1400 °С. Обычно температура нагрева шихты составляет 680–760 °С. Так как температура кипения магния равна 1105 °С, то во избежание его потери за счет испарения процесс магнийтермического восстановления проводится в закрытой аппаратуре.

Если в шихте и футеровке присутствуют влага и кислород, то при восстановлении могут протекать реакции:



В результате этих реакций образуются тугоплавкие оксиды урана и металла-восстановителя, что приводит к снижению извлечения урана в черновой металл и к ухудшению разделения продуктов плавки.

Присутствие азота, кислорода при плавке в графитовых тиглях приводит к образованию прочных оксокарбонитридов урана переменного состава, что также снижает выход урана в слиток.

С целью удаления воздуха из реактора после загрузки шихты откачивают воздух, пропускают аргон и плавку ведут в атмосфере аргона. Наличие в UF_4 железа, меди, никеля, алюминия, кремния и других металлов не оказывает прямого влияния на результаты плавки. Однако эти примеси являются причиной образования трещин при механической обработке металлического урана. Вредными примесями являются также сера, магний, бор, гадолиний и др.

На рис. 5.26 приведена схема реактора для получения небольших количеств (2–3 кг) обогащенного урана кальцийтермическим восстановлением тетрафторида урана.

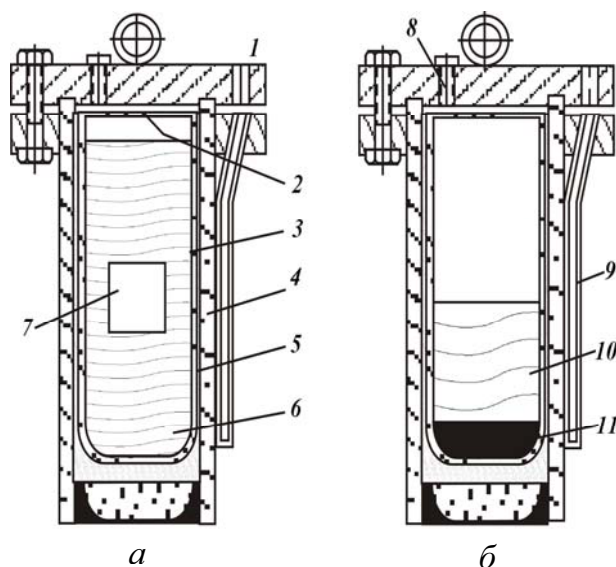


Рис. 5.26. Схема реактора:

а – перед восстановлением; *б* – после восстановления урана:

- 1 – прокладка; 2 – крышка из CaF_2 ; 3 – футеровочный тигель из CaF_2 ;
- 4 – корпус из нержавеющей стали; 5 – порошок CaF_2 ; 6 – шихта (UF_4 , Ca и I_2);
- 7 – брикет оборотного урана; 8 – заглушка отверстия вакуумирования;
- 9 – карман для термопары; 10 – шлак; 11 – слиток

Реактор и приемник металла изготавливают из нержавеющей стали. С целью снижения теплопередачи и предотвращения взаимодействия металлического урана с материалом тиглей (уран хорошо взаимодействует с железом) внутри реакторы и приемники футеруются, чаще всего прокаленным фторидом кальция CaF_2 . Приемник изготавливают иногда

из графита. Размеры реактора зависят от масштабов плавки: диаметр их достигает 300 мм, высота 1,5 м. Плавку небольшой производительности (до 30 кг металлического урана) проводят в закрытых тиглях. Тигель устанавливается на мраморную плиту, загружается шихта, устанавливается колокол, откачивается воздух, промывается аргоном, заполняется аргоном. Реактор готов к проведению плавки.

Для кальцийтермического восстановления применяют тетрафторид урана следующего гранулометрического состава:

размер зерен, мм	+0,2	-0,2+0,02	-0,02+0,002
%	5	80 – 85	10–15

Для восстановления используется кальций чистотой 98–99 %, для предотвращения окисления он хранится в атмосфере инертного газа. Для приготовления шихты металл используется в виде стружки толщиной 2 мм, шириной 10 мм, длиной от 20 до 100 мм. Избыток кальция зависит от масштабов плавки и колеблется в пределах 10–25%.

Тetraфторид урана и стружку кальция смешивают в барабане в среде аргона. После этого шихту загружают в реактор. Подготовленный к плавке реактор устанавливают в специальную камеру, обеспечивающую безопасность работы во время восстановления. Реакция возбуждается электрозапалом без предварительного нагрева шихты.

Реакция восстановления проходит в течение нескольких секунд. Последующая выдержка (10–20 мин) продуктов плавки в расплавленном состоянии способствует почти полному разделению урана и шлака. При выдержке продуктов плавки в расплавленном состоянии, неметаллические включения (оксокарбонитриды) всплывают на поверхность металла и основная их масса концентрируется в шлаке. Однако верхняя часть слитка урана остается сильно загрязненной неметаллическими загрязнениями.

Шлак состоит из двух слоев: нижний слой (~0,1 доля) содержит до 30 % урана, причем 10 % в виде корольков, остальное – оксокарбонитриды. В верхнем слое содержание урана не превышает десятых долей процента.

Реактор охлаждают и разгружают в специальной камере: продукты реакции и футеровку выбивают из реактора и разделяют. Выход урана в черновой слиток составляет до 99 %.

Мы рассмотрели процесс проведения кальцийтермической плавки урана. Процесс магнийтермической плавки аналогичен ему. Разница заключается в том, что при магнийтермической плавке шихту предварительно нагревают в печи до 680–760 °С; в этом случае используют герметичный реактор, способный выдерживать значительные давления.

Для удаления примесей используют рафинировочную плавку.

5.14.2. Рафинирование металлического урана

Черновой металл, полученный в результате восстановительной плавки, загрязнен рядом примесей, попавших в него из исходной урановой соли, футеровки, восстановителя и из конструкционных материалов (примерное содержание примесей в черновом металле представлено в табл. 5.6).

Таблица 5.6

Примерное содержание примесей в черновом уране

Элемент	Содержание в уране, % масс.	Элемент	Содержание в уране, % масс.
C	0,01–0,05	Al	0,002–0,003
N ₂	0,01–0,05	Ca	0,002–0,005
O ₂	0,01–0,035	Cr	0,01–0,001
Fe	0,015–0,01	Mn	0,001–0,002
Mg	0,001–0,003	Ni	0,002–0,003
W	0,002–0,003	Si	0,008–0,05

Поэтому необходима дополнительная очистка урана, т. е. рафинирование. Рафинирование производится путем переплавки урана в вакууме при температуре 1450–1500 °С и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. При этом улетучиваются летучие в данных условиях примеси – Ca, Mg, что видно из данных табл. 5.7.

Таблица 5.7

Температура кипения магния и кальция при различных давлениях

Металл	t _{кип} , °С	
	при 760 мм рт. ст.	при 0,1 мм рт. ст.
Ca	1495	920
Mg	1105	640

Для рафинировочной плавки используются вакуумные печи: индукционные и печи сопротивления. Расплавленный металлический уран при температуре 1450–1500 °С выдерживают в течение 0,5–1 ч, затем разливают в изложницы, находящиеся под вакуумом.

Очистка металлического урана от примесей происходит в результате двух процессов, протекающих одновременно в расплаве: ликвации и шлакования.

Ликвация. В процессе выдержки при температуре 1300–1400 °С из расплава металлического урана удаляются более летучие компоненты (за счет испарения) – это, в основном, остатки восстановителей (кальций, магний). Но большинство примесей (железо, алюминий, кремний, никель и др.) труднолетучи и не испаряются из расплава.

При выдержке металлического урана в расплавленном состоянии в течение некоторого времени более легкие по удельному весу оксиды, карбиды, нитриды самого урана и примесей всплывают вверх и образуют на поверхности слой шлака.

После охлаждения слой шлака отделяют от слитка очищенного металлического урана механическим способом. Более эффективно ликвация проходит в печах сопротивления (меньше перемешивание, чем в индукционных печах).

Шлакование. В расплавленном уране происходят сложные химические процессы, в результате которых образуются шлаки: кислород, углерод и азот перераспределяются между элементами примеси, образуя шлаки (всплывают).

Шлакование при рафинировочной плавке может быть обусловлено взаимодействием металлического расплава с материалом футеровки тиглей. Если тигель изготовлен из диоксида урана UO_2 , то некоторые металлы-примеси будут восстанавливать уран и переходить в шлак, в то время как металлический расплав будет обогащаться ураном. Удобным футеровочным материалом является оксид магния MgO или фторид кальция CaF_2 . При взаимодействии с некоторыми металлами и карбидами образуется металлический магний, который, как отмечалось ранее, легко удаляется из расплава за счет его высокой летучести.

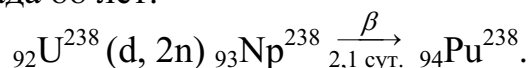
После рафинировочной плавки металлический уран с пониженным содержанием примесей идет на изготовление изделий необходимой формы.

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛУТОНИЯ

1. Краткие исторические сведения

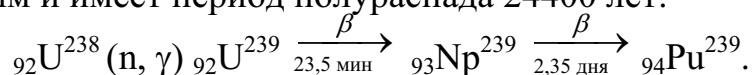
Плутоний был открыт в конце 1940 г. в Калифорнийском университете. Его синтезировали американские ученые Сиборг, Макмиллан, Кеннеди и Уолл, бомбардируя мишени из закиси-оксида урана (U_3O_8) ускоренными в циклотроне ядрами дейтерия (дейтронами).

На первом этапе в результате ядерной реакции синтезируется короткоживущий изотоп ${}_{93}Np^{238}$, при β -распаде которого образуется ${}_{94}Pu^{238}$ с периодом полураспада 88 лет:



Изотоп был химически выделен и исследованы некоторые его свойства.

Годом позже Кеннеди, Сиборг, Сегрэ и Вааль синтезировали более важный изотоп ${}_{94}Pu^{239}$ путем облучения урана сильно ускоренными в циклотроне нейтронами. ${}_{94}Pu^{239}$ образуется при распаде ${}_{93}Np^{239}$, он является α -активным и имеет период полураспада 24400 лет:



Первый трансурановый элемент Макмиллан назвал нептунием в связи с тем, что планета Нептун – первая за Ураном. По аналогии элемент 94 решили назвать плутонием, так как планета Плутон является второй за Ураном.



Гленн
Теодор
Сиборг
США
1912–1999 гг.



Эдвин
Маттисон
Макмиллан
США
1907–1991 гг.



Игорь
Васильевич
Курчатов
Россия
1903–1960 гг.



Виталий
Григорьевич
Хлопин
Россия
1890–1950 гг.

Чистое соединение плутония впервые получено в 1942 г. Оказалось, что выделенный ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ способен к цепному процессу деления ядер, т.е. является источником ядерной энергии. Это предопределило его судьбу как важнейшего искусственного элемента периодической системы. В связи с этим химия плутония была исследована значительно полнее химии многих давно известных элементов.

Проблемой получения и выделения плутония в Советском Союзе занимались две группы ученых. В радиевом институте АН СССР (г. Ленинград) под руководством академика В.Г. Хлопина и в институте атомной энергии АН СССР (г. Москва) под руководством академика И.В. Курчатова. Первый советский плутоний был выделен в 1945 году из облученного нейтронами урана.

После того, как плутоний был получен искусственно, он был найден и в природе. Природный плутоний был обнаружен в урановых рудах, в частности в рудах Конго (Африка). Он образуется при захвате ядрами урана нейтронов космического излучения и нейтронов, образующиеся при самопроизвольном (спонтанном) делении ядер ${}_{92}\text{U}^{238}$.

Плутоний образуется в таких малых количествах, что о его добыче из руд не может быть и речи. Содержание изотопа ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ в урановых рудах составляет $\sim 5 \cdot 10^{-12}$ %. В урановой руде Конго один грамм плутония приходится на 4 млн. т урана.

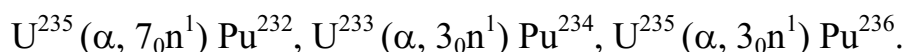
В технологии плутония применен удивительный масштаб перехода от лабораторных опытов к заводскому процессу – от миллионных долей грамма в лаборатории сразу к килограммам на заводе.

К концу прошлого века в мире было накоплено в общей сложности 1270 т плутония, из которых 257 т приходилось на оружейный плутоний. Ежегодное пополнение запасов реакторного плутония составляет около 50 т.

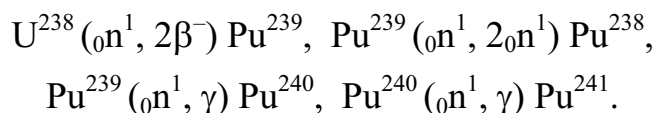
2. Физико-химические свойства плутония

2.1. Краткая характеристика изотопов плутония

Известны изотопы плутония с массовыми числами от 232 до 246; все изотопы радиоактивны, преимущественно излучают α -частицы высоких энергий (4,62–5,49 МэВ). Некоторые изотопы являются β - и мягкими γ -излучателями или испытывают k -захват с испусканием рентгеновского излучения. Изотопы с массовыми числами от 232 до 236 образуются при взаимодействии изотопов урана с α -частицами с испусканием нейтронов по ядерным реакциям:



Периоды полураспада указанных изотопов исчисляются минутами и часами. Лишь для Pu^{236} период полураспада равен примерно 3 года. Более тяжелые изотопы плутония образуются при нейтронном облучении в ядерном реакторе по реакциям:



Дальнейшее присоединение нейтрона приводит к образованию более тяжелого изотопа и так до образования Pu^{246} .

Относительное количество образующихся изотопов плутония определяется типом реактора, спектром нейтронов в активной зоне и продолжительностью облучения урана в реакторе (дозой нейтронов). Наибольший выход имеет изотопа Pu^{239} , изотопа Pu^{240} в 3,5–4 раза меньше, изотопа Pu^{241} – почти в 10 раз меньше, Pu^{242} – почти в 100 раз меньше по сравнению с выходом изотопа Pu^{239} .

Изотопы плутония, начиная с Pu^{238} , долгоживущие (периоды полураспадов более двух лет); лишь изотоп Pu^{246} имеет период полураспада 10,8 суток.

Из всех изотопов плутония наиболее важным является изотоп Pu^{239} – α -излучатель с периодом полураспада 24400 лет и энергией α -частиц 5,15; 5,14 и 5,10 МэВ. Изотоп Pu^{239} способен делиться под действием нейтронов любых энергий (сечение деления на медленных нейтронах равно 735 барн) на 2 осколка с освобождением большого количества энергии и более двух вторичных нейтронов, способных поддерживать цепную ядерную реакцию деления.

Плутоний способен делиться при действии нейтронов очень малой энергии. Поэтому при обращении с ним всегда существует опасность возникновения цепной реакции. Цепная реакция начинает развиваться в массе делящегося материала, в котором количество вторичных превышает количество расходуемых нейтронов. Эта минимальная масса материала называется критической массой.

Возникновение цепной ядерной реакции зависит от комбинации нескольких факторов и условий: массы и концентрации делящегося материала, геометрии системы, наличия замедлителей и отражателей нейтронов, присутствия нейтронных ядов, гомогенности системы. В табл. 2.1 приведены основные критические параметры ядерной реакции деления изотопа плутония Pu^{239} .

Система надежна, если она лежит в пределах, ограниченных условиями табл. 2.1. Так, масса плутония менее 460 г надежна в любом аппарате при любой концентрации, растворы с концентрацией менее

7,8 г/л надежны в аппаратах любых размеров при любых общих количествах плутония; в цилиндрическом аппарате диаметром менее 124,5 мм можно держать растворы любой концентрации плутония.

Таблица 2.1

Критические и рекомендуемые параметры цепной ядерной реакции Pu^{239}

Параметр	Критический	Практически рекомендуемый
Масса, кг: металла в растворе	5,6 0,46	2,6 0,30
Диаметр бесконечного цилиндра, мм: металла раствора	43,2 124,5	35,6 106,7
Толщина бесконечного слоя, мм: металла раствора	5,39 22,9	4,57 33,0
Объем раствора, л	4,5	3,4
Концентрация в водном растворе, г/л	7,8	6,9

Технология получения плутония из облученного урана включает множество стадий и операций. На каждой технологической стадии должен проводиться тщательный анализ с целью создания условий ядерной безопасности.

Кроме того, для этих процессов очень важным является строгое ограничение количества плутония, которое можно подвергнуть переработке в один прием вследствие опасности достижения его критической массы. Критическая масса делящегося элемента зависит от наличия в окружающей среде замедлителя нейтронов (атомов водорода, углерода и др.) от формы сосуда и т.д. В каждом отдельном случае для каждого аппарата должна производиться специальная оценка этих условий и определяться величина критической массы и допустимое количество плутония.

2.2. Физические свойства плутония

Плутоний – металл серебристо-белого цвета. Металлический плутоний при нагревании от комнатной температуры до температуры плавления претерпевает пять аллотропических превращений. Он образует шесть твердых фаз с различной кристаллической структурой.

Температуры аллотропических превращений, а также некоторые физические свойства плутония в различных кристаллических структурах приведены в табл. 2.2.

Как видно из таблицы, аллотропические превращения сопровождаются значительными изменениями объема, плотности и др. Отличительной особенностью обладает δ -фаза. Плотность плутония в δ -фазе на 20 % ниже, чем в α -фазе, хотя δ -фаза имеет более компактную кристаллическую решетку. Это указывает на то, что атомный радиус плутония в δ -фазе больше, чем в других фазах (рис. 2.1).

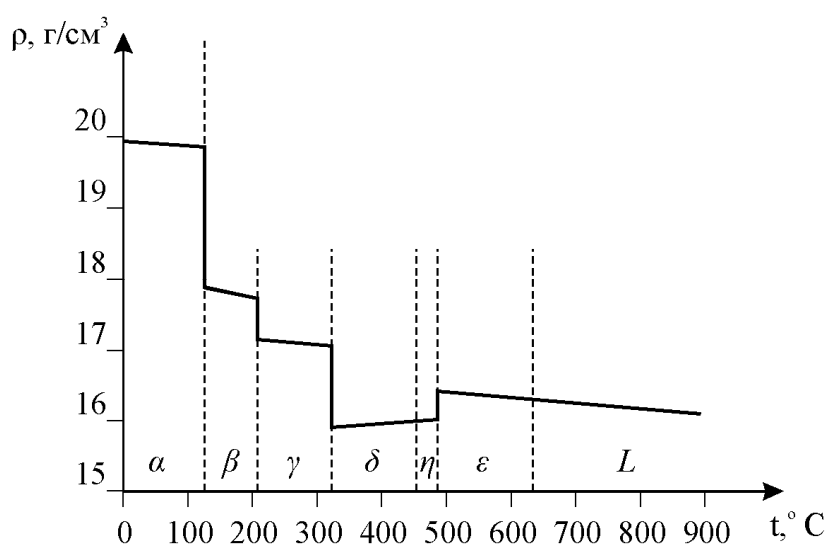


Рис. 2.1 Плотность плутония в зависимости от температуры

Величина атомного радиуса у обычных металлов остается постоянной с повышением температуры, у плутония наблюдаются значительные изменения. Это объясняется возможными взаимопереходами электронов в подгруппах $5f$, $6d$ и $7s$, энергетические уровни которых очень близки друг к другу.

Таблица 2.2.

Некоторые физические свойства металлического плутония в различных кристаллических структурах

Кристаллическая структура	α	\rightarrow	β	\rightarrow	γ	\rightarrow	δ	\rightarrow	η	\rightarrow	ε
Температура фазового перехода, °C		119		218		310		450		472	
Число атомов в элементарной ячейке	16		34		8		4		2		2
Изменение объема $[(V_2 - V_1)/V_1] \cdot 100\%$		+8,9		+2,4		+6,7		-0,4		-3,0	
Плотность, г/см ³	19,86		17,90		17,70		15,92		16,0		16,48
Средний коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$	+56		+42		+34,3		-8,6		-57,9		+36,5

Плотность жидкого плутония при температуре 665 °С равна 16,5 г/см³; температура плавления плутония равна 640 °С, теплота плавления плутония составляет ~2,1 кДж/моль; давление пара плутония, измеренное в области температур 1000 – 1600 °С, выражается уравнением:

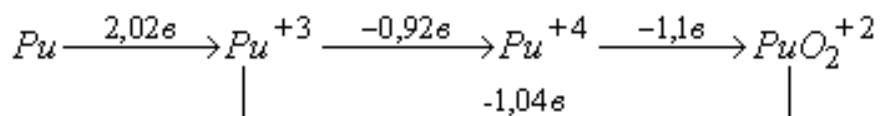
$$\lg P(\text{атм}) = -\frac{17420}{T} + 4,913.$$

Температура кипения плутония равна 3500 К, средняя молярная теплота испарения $L_{\text{исп.}} = 336,3$ кДж/моль.

2.3 Химические свойства плутония

В соединениях в твердом состоянии плутонию присущи степени окисления: +3, +4, +6, причем преобладающими являются: +3 и +4. В водных растворах плутоний может находиться в виде ионов Pu^{3+} , Pu^{4+} , и PuO_2^{2+} .

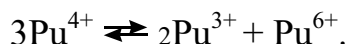
Одновременное существование нескольких валентных состояний плутония в водных растворах объясняется близостью величин нормальных окислительно-восстановительных потенциалов. В одномолярном растворе азотной кислоты при 2 °С эти величины равны:



Плутоний химически очень активен. Он легко реагирует со всеми неметаллами, а со многими металлами образует интерметаллические соединения. Металлический плутоний не взаимодействует с щелочными и щелочноземельными металлами, за исключением магния и бериллия. С бериллием плутоний дает химическое соединение PuBe_{13} , которое применяется как источник нейтронного излучения. Металлический плутоний весьма электроположительный элемент. Он быстро окисляется при повышенной температуре. Тонкоизмельченный металл пиррофорен. При непосредственном взаимодействии с галогенами образуются галогениды плутония, с аммиаком – нитриды. Плутоний хорошо растворяется в соляной кислоте, а также в концентрированной фосфорной кислоте. Азотная кислота и концентрированная серная пассивируют металл. В разбавленной серной кислоте растворение идет медленно. В щелочных растворах плутоний не растворяется.

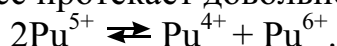
В водных растворах ион Pu^{3+} придает раствору голубую окраску. Твердые соединения Pu^{3+} имеют зеленый и голубой цвет. Химические свойства Pu^{3+} аналогичны свойствам редкоземельных элементов той же валентности, что связано, по-видимому, с близостью конфигураций электронных оболочек и ионных радиусов.

Ион Pu^{4+} в водных растворах неустойчив, самовосстанавливается до Pu^{3+} и самоокисляется до Pu^{6+} .



Степень диспропорционирования зависит от кислотности и от наличия в растворе комплексообразующих анионов. Окраска растворов Pu^{4+} зависит от характера комплексообразования, так растворы Pu^{4+} в крепкой азотной кислоте имеют не коричневый цвет, а зеленый. Химические свойства плутония четырехвалентного аналогичны четырехвалентному урану.

Ион Pu^{5+} также неустойчив и диспропорционирует, образуя Pu^{4+} и Pu^{6+} или Pu^{3+} , однако процесс протекает довольно медленно:



Pu^{6+} в кислых растворах в отсутствие комплексообразователей находится в виде плутонил-иона PuO^{2+} , поведение которого сходно с уранил-ионом UO^{2+} .

3. Применение плутония

Основное применение плутония – атомные бомбы. Однако в последнее время все больше внимания уделяется применению плутония в ядерной энергетике как ядерного топлива в реакторах на быстрых нейтронах. В чистом виде его использование затруднительно ввиду низкой температуры плавления, невысоких механических свойств, высокой химической активности, значительных объемных изменений при фазовых превращениях. Поэтому в реакторах он используется в виде сплавов с Al, Zr, Fe, Ni, U и др. При содержании до 10–12 % Al фиксируется устойчивая пластичная δ -фаза в области от 200 до 550–600 °С. Кроме того, Pu с Al образует несколько тугоплавких соединений: PuAl_2 (1480 °С), PuAl_3 (1270 °С), PuAl_4 (920 °С). При содержании 4–23 % Zr сохраняется δ -фаза плутония в интервале температур 350–500 °С.

Плутоний имеет и несколько других применений. Так Pu^{238} отличается от других радиоактивных изотопов очень высокой тепловой мощностью (567 Вт/кг). Каждый грамм Pu^{238} за 10 лет выделяет столько же энергии, сколько выделяется при сжигании 5,3 т лучшего антрацита. Это делает Pu^{238} лучшим материалом для РИТЭГов — радиоизотопных термоэлектрических генераторов. Первый РИТЭГ с диоксидом плутония был создан в 1961 г. в США и установлен на автоматической метеорологической станции на труднодоступном канадском острове Аксель. С 1964 г. генераторы применяются на метеорологических спутниках. Сначала они имели небольшую мощность (до 60 Вт), которая затем возросла до 500 Вт. Отечественные спутники серии «Космос» также снабжены

РИТЭГами. По недавно заключенному соглашению Россия будет поставлять Pu^{238} в США для использования в РИТЭГах космических аппаратов.

В 1970 г. во Франции была проведена первая в мире операция по имплантации изотопного стимулятора сердечной деятельности. Такие стимуляторы потребляют немного энергии и требуют не более 200 мг Pu^{238} . Сегодня они созданы и применяются во многих странах мира. Ежегодная потребность в стимуляторах составляет около 10 тыс. штук.

Кроме этого плутоний применяется в радиоизотопных дымовых детекторах в Европе (в США такие же детекторы изготавливаются из америция из-за его более короткого времени полураспада).

4. Важнейшие химические соединения плутония.

К наиболее важным соединениям плутония относятся оксиды, карбиды, фториды, нитраты, оксалаты, которые либо находят самостоятельное применение, либо являются промежуточными в технологии получения плутония.

4.1. Диоксид плутония PuO_2

Диоксид плутония – кристаллическое вещество от желтого до коричневого цвета. Диоксид получается при сжигании (на воздухе или в кислороде) металлического плутония или низших его оксидов (PuO , Pu_2O_3), при сжигании его гидрида, нитрида, карбида, при прокалке на воздухе его хлоридосодержащих солей. Промышленные методы получения PuO_2 основаны главным образом на разложении пероксида плутония $\text{Pu}(\text{O}_2)_2$ или оксалатов плутония $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 300–400 °С. С целью получения кристаллического диоксида плутония стехиометрического состава прокалку следует проводить при температуре 1000 °С и выше. Теоретическая плотность диоксида плутония равна 11,46 г/см³, температура плавления в атмосфере кислорода под давлением 1 атм. равна 2400 °С. При высоких температурах на воздухе PuO_2 диссоциирует с образованием Pu_2O_3 .

Химические свойства диоксида плутония очень сильно зависят от температуры его получения. Диоксид, полученный при температуре свыше 500 °С, становится инертным, почти нерастворимым в кислотах. Лучшим растворителем является 85–100 %-ная ортофосфорная кислота (H_3PO_4) при температуре 200 °С, в которой можно достичь концентрации плутония до 250 г/л. Для растворения диоксида рекомендуется применять концентрированную HNO_3 с добавкой 0,05 М фтороводородной кислоты или ее солей (KF , NaF). При этом образуются комплексные ионы плутония.

Диоксид плутония, полученный при температурах свыше 500 °С, рекомендуется переводить в растворимое состояние путем сплавления, например, с гидросульфатами калия или натрия:



Диоксид плутония, полученный при температуре до 870 °С, реагирует с газообразным фтороводородом при температуре 500 °С, образуя либо PuF_4 , либо PuF_3 (в присутствии водорода).

С практической точки зрения интересно знать о совместимости диоксида плутония с оксидами других металлов и в первую очередь с UO_2 . Смесь оксидов PuO_2 и UO_2 используется для изготовления ТВЭЛов в атомных реакторах. Первая конструкция реактора с расширенным воспроизводством плутония ТВЭЛами из PuO_2 - UO_2 была создана в 1946 г.

Диоксид плутония и диоксид урана образуют непрерывный ряд твердых растворов. Однако, если использовать в качестве исходных материалов чистые оксиды, то получить твердые растворы этих соединений трудно. Поэтому их получают путем совместного осаждения плутония и урана из растворов в виде оксалатов или пероксидов с последующим термическим разложением их при температуре порядка 400 °С в присутствии водорода (для восстановления высших оксидов урана, образующихся при разложении солей).

4.2. Карбиды плутония

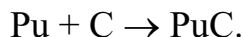
Карбиды известны в виде двух химических соединений: монокарбида PuC и полуторного карбида Pu_2C_3 . Из них наиболее важное значение имеет монокарбид PuC . Использование монокарбида плутония с монокарбидом урана в качестве горючего ядерных реакторов является весьма перспективным.

Монокарбид плутония – кристаллическое вещество с металлическим блеском, плотностью 13,99 г/см³. Теплота образования его из элементов (по реакции $\text{Pu} + \text{C} \rightarrow \text{PuC}$) $\Delta H = -10,45$ кДж/моль. Температура разложения монокарбида плутония 1654 °С.

Монокарбид плутония при нагревании на воздухе до температуры 200–300 °С окисляется довольно медленно, в атмосфере кислорода при температуре 400 °С энергично сгорает. Монокарбид подвергается гидролизу при кипячении в воде и кислотах.

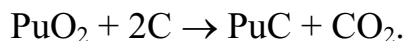
Монокарбид плутония может быть получен одним из следующих способов.

1. Взаимодействием расплавленного металлического плутония с углеродом при температуре 1000 °С в инертной атмосфере по реакции



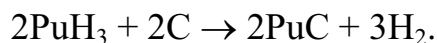
Многokратная переплавка монокарбида в дуговой печи в атмосфере гелия позволяет получить слиток однородного состава.

2. Взаимодействие диоксида плутония с углеродом в инертной атмосфере при температуре 1600 °С по реакции



Путем тщательного перемешивания диоксида плутония и углерода в шаровой мельнице готовится шихта, из которой прессуются таблетки. Карботермическое восстановление проводится в танталовых или вольфрамовых лодочках, размещенных в печи сопротивления. Скорость подъема температуры 500 град/час и выдержка в течение 4 часов при температуре 1600 °С. После карбидизации таблетки измельчаются в мельнице.

3. Взаимодействием гидрида плутония с углеродом при температуре 800 °С в инертной атмосфере по реакции



Независимо от способа получения порошков монокарбида при нагревании спекается до плотной массы. Наиболее чистый продукт получается через гидрид плутония.

4.3. Фториды плутония

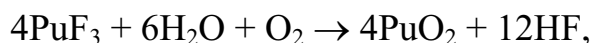
Плутоний с фтором образует три фторида: трифторид PuF_3 , тетрафторид PuF_4 и гексафторид PuF_6 . Эти соединения представляют особый интерес, так как они используются при получении металлического плутония и при отделении плутония от урана после облучения последнего в ядерных реакторах.

4.3.1. Трифторид плутония

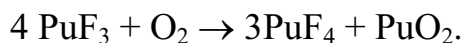
Трифторид плутония – кристаллическое вещество коричневого или фиолетового цвета плотностью 9,32 г/см³. Температура плавления PuF_3 1426 °С, температура кипения 2277 °С, теплота испарения при температуре кипения 278,3 кДж/моль. Теплота образования трифторида плутония из элементов $\Delta H_{298} = -1567,5$ кДж/моль.

Химические свойства трифторида плутония свойственны фторидам многих элементов: в разбавленных кислотах не растворяется, способен растворяться в смесях азотной или соляной кислот с фтороводородной кислотой. Трифторид плутония при взаимодействии с основаниями превращается в нерастворимый гидроксид $\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В холодной воде нерастворим, при нагревании до температуры свыше 70 °С подвергается гидролизу.

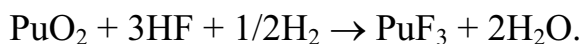
Трифторид плутония при нагревании до температуры 300 °С на воздухе окисляется до PuO₂:



а в токе кислорода при температуре 600 °С дает смесь PuF₄ и PuO₂:



Трифторид плутония может быть получен при действии газообразным фтороводородом в присутствии водорода на диоксид плутония при температуре 450 °С:



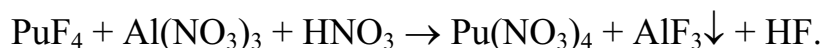
4.3.2. Тетрафторид плутония

Тетрафторид плутония – кристаллическое вещество плотностью 7,2 г/см³. Температура плавления тетрафторида плутония равна 1037 °С. При нагревании в вакууме до температуры 727 °С и выше PuF₄ диспропорционирует по уравнению

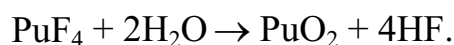


До температуры 1300 °С тетрафторид плутония возгоняется без разложения. Температура кипения PuF₄ равна 1427 °С.

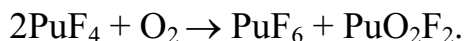
Химические свойства тетрафторида плутония подобны свойствам тетрафторида урана. Прокаленный тетрафторид плутония труднорастворим в воде, но легко растворяется в растворах кислот, содержащих ионы, образующие с ионами фтора устойчивые соединения, например:



При нагревании PuF₄ во влажном воздухе при температуре 400 °С и выше образуется диоксид плутония по уравнению реакции:



При температуре примерно 800 °С тетрафторид плутония окисляется в атмосфере кислорода по уравнению реакции



Тетрафторид плутония можно получить при взаимодействии диоксида плутония (при 450–600 °С), нитрата плутония (при 550 °С) или оксалата плутония (при 300–600 °С) с газообразным фтороводородом.

4.3.3. Гексафторид плутония

Гексафторид плутония при комнатной температуре – красновато-коричневое кристаллическое вещество плотностью 5,0 г/см³. Темпера-

тура плавления, рассчитанная по кривым температурной зависимости давления пара для твердого и жидкого состояний, равна 50,75 °С, температура кипения PuF₆ равна 62,3 °С. Давление насыщенного пара гексафторида плутония выражается уравнениями:

для твердого PuF₆ в интервале температуры 0–51,59 °С:

$$\lg P = -\frac{2095}{T} + 3,499 \lg T + 0,39024;$$

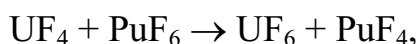
для жидкого в интервале 51,59–77,17 °С:

$$\lg P = -\frac{1807,5}{T} - 1,534 \lg T + 12,14545.$$

Теплота плавления PuF₆ равна 19,6 кДж/моль, теплота испарения (сублимации) 48,5 кДж/моль. Параметры тройной точки гексафторида плутония: температура 50,7 °С, давление 511 мм рт.ст. Теплота образования PuF₆ из элементов ΔН = –1893,5 кДж/моль.

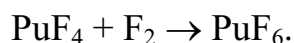
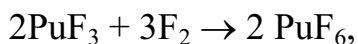
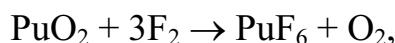
Под действием α-излучения плутония (2,27·10⁹ Бк/г) PuF₆ непрерывно разлагается с выделением низших фторидов плутония и элементного фтора. Скорость радиационного разложения твердого PuF₆ составляет 1,5 % в день.

Химические свойства гексафторида плутония во многом сходны со свойствами гексафторида урана. Подобно UF₆ гексафторид плутония легко гидролизуется в воде и влажном воздухе с образованием плутонилфторида PuO₂F₂. Оба гексафторида относятся к сильным фторирующим реагентам. Однако PuF₆ проявляет более сильные фторирующие свойства. Он способен превращать низшие фториды в более высшие:



С тетрафторидом плутония PuF₆ не взаимодействует, а лишь разлагается на его поверхности с выделением PuF₄ и F₂.

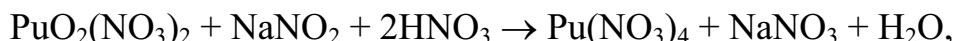
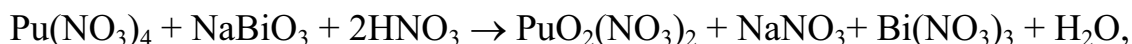
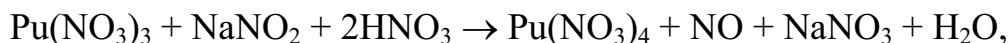
Гексафторид плутония получают путем фторирования диоксида или низших фторидов плутония элементарным фтором:



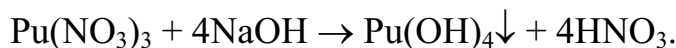
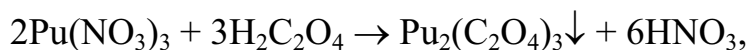
Последняя реакция изучена наиболее подробно. Она протекает значительно медленнее, чем при тех же температурах (порядка 400 °С) аналогичная реакция для урана.

4.4. Нитраты плутония

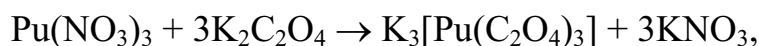
В технологии получения плутония большое значение имеют нитраты плутония. В азотнокислых растворах плутоний может присутствовать одновременно в виде ионов Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} . Под действием окислителей или восстановителей плутоний меняет степень окисления:



Ионы плутония в азотнокислых растворах проявляют свойства, характерные для нитратов урана. Под действием осадителей образуются труднорастворимые осадки:



В присутствии комплексообразователей образуются растворимые комплексы:

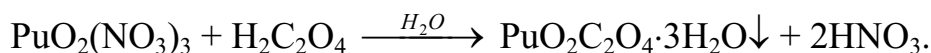
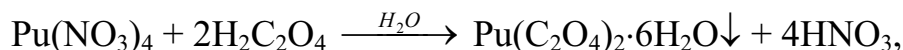
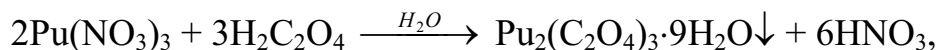


Нитраты плутония Pu^{+4} и PuO_2^{+2} в растворах азотной кислоты, в зависимости от концентрации кислоты, могут находиться в виде ионов, недиссоциированных молекул и комплексных кислот $\text{H}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{H}[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]$. Это свойство нитратов используется в экстракционных процессах концентрирования и очистки плутония.

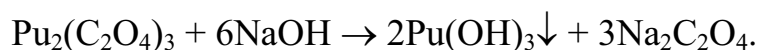
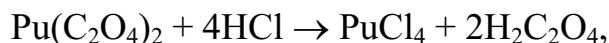
В твердом виде нитраты плутония применяются редко, но при медленном испарении могут быть выделены из растворов в виде кристаллогидратов $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Постепенное обезвоживание кристаллогидратов с последующим разложением нитрата до диоксида наблюдается при нагревании до температуры 220 °С; процесс разложения завершается при температуре 250 °С.

4.5. Оксалаты плутония

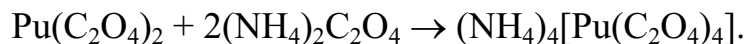
Известны устойчивые оксалаты плутония в степени окисления +3, +4, +6. Получаются оксалаты действием при нагревании насыщенным раствором или твердой щавелевой кислотой на раствор плутония соответствующей степени окисления:



Кристаллогидраты оксалатов малорастворимы в воде и в разбавленных растворах минеральных кислот. Концентрированные кислоты и основания разлагают оксалаты с образованием соответствующих солей и гидроксидов:



Оксалат $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ хорошо растворяется в растворах оксалатов щелочных металлов и аммония с образованием растворимого комплекса:



При нагревании на воздухе кристаллогидраты теряют молекулы воды, полностью обезвоживаясь при температуре 200–250 °С; дальнейшее нагревание приводит к разложению оксалатов с образованием диоксида плутония. Полное разложение оксалатов достигается при температуре 400–450 °С. Реакционная способность оксида, полученного разложением оксалата, выше, чем оксида, полученного из других соединений плутония. Поэтому технологические схемы разделения плутония, урана и выделения их из растворов включают стадию осаждения оксалатов.

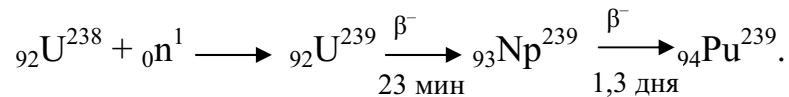
5. Технология получения плутония

В природе плутоний обнаруживается только в урановых рудах в ничтожно малых количествах (массовое отношение плутония к урану $5 \cdot 10^{-12} : 1$).

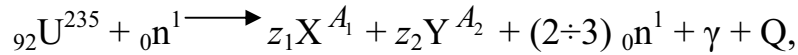
В промышленных масштабах плутоний получают в ядерных реакторах, специально предназначенных для этой цели, или попутно при получении тепла в энергетических ядерных реакторах. В целом технология получения плутония складывается из следующих основных стадий: облучение урана в ядерном реакторе, переработка облученного урана гидрометаллургическим или пирометаллургическим методом с целью разделения плутония, урана и очистки их от продуктов (осколков) деления, получение металлического плутония.

5.1. Краткая характеристика облученного урана

В ядерных реакторах, производящих плутоний, сырьевым материалом является слабообогащенный уран, в котором U^{235} является источником нейтронов для превращения U^{238} в Pu^{239} по реакции:



Нейтроны для поглощения ядрами ${}_{92}\text{U}^{238}$ в реакторе непрерывно появляются за счет реакции деления ядер U^{235} :



где X, Y – осколки деления (изотопы химических элементов); z_1, z_2 – порядковые номера осколков деления; A_1, A_2 – массовые числа осколков деления; γ – лучи, испускаемые в процессе деления; Q – кинетическая энергия, выделяющаяся при делении (равна приблизительно 200 МэВ).

При поглощении нейтрона (быстрого или теплового) ядро ${}_{92}\text{U}^{235}$ расщепляется на два ядра с меньшими массами, называемые осколками деления, с испусканием в среднем при каждом делении 2,36 быстрых нейтрона. В ядерной реакции образования ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ из ${}_{92}\text{U}^{238}$ участвуют тепловые нейтроны с энергией менее 0,1 эВ. Поэтому в ядерных реакторах, производящих плутоний, предусматриваются меры для замедления быстрых нейтронов.

Деление ядра ${}_{92}\text{U}^{235}$ несимметрично, наиболее вероятное отношение масс двух осколков равно 2:3, например 93 и 140. Общее число осколков достигает около 200. Среди них выделяются две группы осколков (изотопов) (рис. 5.1):

- а) легкие – с массовыми числами от 72 до 119 ($\text{Se}^{85}, \text{Sr}^{90}, \text{Br}^{89}, \text{Br}^{90}, \text{Kr}^{91}, \text{Zr}^{95}, \text{Tc}^{103}, \text{Ru}^{106}$);
- б) тяжелые – с массовыми числами от 119 до 162 ($\text{I}^{131}, \text{Sn}^{131}, \text{Sb}^{133}, \text{I}^{137}, \text{Xe}^{140}, \text{Xe}^{141}, \text{Xe}^{143}, \text{Ce}^{144}, \text{Nd}^{147}$).

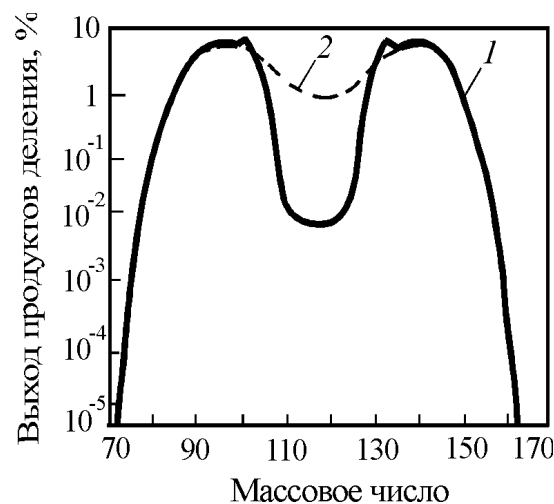


Рис. 5.1. Выход продуктов деления U^{235} на тепловых (1) и быстрых (2) нейтронах

На долю выделенных 17-ти изотопов приходится примерно 71 % от общей массы осколков деления. Это количество осколков деления по массе очень близко к количеству израсходованного ${}_{92}\text{U}^{235}$ или к массе образовавшегося плутония.

Важнейшей особенностью облученного урана, определяющей выбор технологии разделения плутония и урана и их очистки, является радиоактивность. Только очень немногие осколки деления стабильные, остальные нестабильные и являются β -излучателями. Часто их распад сопровождается интенсивным γ -излучением.

Периоды полураспада осколков деления очень различаются: от тысячных долей секунды до миллионов лет (например, для I^{129} $1,7 \cdot 10^7$ лет, для Sm^{147} $1,3 \cdot 10^{11}$ лет). Общая радиоактивность облученного урана в момент выгрузки из реактора составляет несколько десятков тысяч Кюри (1 Кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов/с). Основную долю в общей радиоактивности составляют излучения радиоактивных короткоживущих изотопов. Поэтому переработка облученного урана должна выполняться спустя определенное время выдержки (время старения) после выгрузки его из реактора. Обычно время выдержки выбирается продолжительностью в несколько месяцев (не менее 100 дней). Следует заметить, что вынужденное увеличение времени выдержки является отрицательным фактором, существенно влияющим на экономику производства.

Выдержка облученного урана в виде тепловыделяющих сборок проводится в бетонных бассейнах под слоем воды. Вода является удобной прозрачной и подвижной защитой, хорошо отводящей тепло, сопровождающее радиоактивный распад осколков деления. Поэтому такой метод выдержки получил широкое распространение.

За время выдержки короткоживущие изотопы элементов (например Br, I, Rb, Ag, Cd и др.) распадаются полностью, и общая радиоактивность облученного урана уменьшается до значений, при которых можно осуществить на практике процесс его переработки. После выдержки общую радиоактивность урана составляют излучения от изотопов элементов, имеющих период полураспада несколько лет (Zr, Nb, Ce, Pm, Ru и др.) и изотопов элементов с периодами полураспадов, исчисляемых десятилетиями (Sr, Y, Cs, Kr, Pm, In и др.).

Остаточная радиоактивность выдержанного облученного урана остается высокой и требует, чтобы все операции выделения плутония проводились дистанционно с защитой обслуживающего персонала от γ -излучения достаточно толстыми бетонными или свинцовыми стенами.

5.2 Обзор методов переработки облученного урана

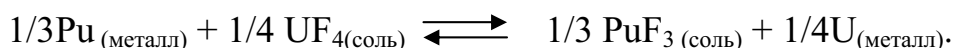
Возможные методы переработки выдержанного облученного урана можно разделить на гидрометаллургические (водные) и пирометаллургические (сухие). К сухим относятся следующие методы: дистилляция фторидов, окислительное шлакование, экстракция расплавленными металлами и солями, вакуумная дистилляция и др.

Метод дистилляции фторидов основан на том, что из облученного урана, растворенного в трифториде брома (BrF_3) или другом межгаллоидном фторирующем агенте, при температуре ниже 100°C отгоняется гексафторид урана. Извлечение плутония PuF_4 из нелетучего остатка в этом случае проводится другими методами, например, экстракцией органическими растворителями.

Окислительным шлакованием можно выделить из расплавленного урана при температуре примерно 1200°C осколки деления, способные окисляться легче урана и плутония, в виде оксидного шлака, всплывающего на поверхность расплавленного урана. Разделение урана и плутония при этом не происходит.

Способность плутония и некоторых осколков деления экстрагироваться расплавленными металлами из расплавленного урана может быть использована для разделения плутония и урана. Лучшими жидкометаллическими экстрагентами для плутония оказались серебро (коэффициент распределения плутония при температуре 1150°C равен 20) и магний (коэффициент распределения равен 2). Для большинства осколков деления величина коэффициента распределения меньше единицы.

В качестве экстрагентов могут применяться расплавленные фториды, например, UF_4 и эвтектическая смесь $\text{LiF} - \text{CaF}_2$. При контактировании расплавленных фторидов с жидким облученным ураном плутоний переходит в солевую фазу вследствие протекания обменной реакции:



Метод вакуумной дистилляции предусматривает непосредственную возгонку плутония из расплавленного урана при низком давлении. Дистилляцией при высокой температуре (около 1680°C) и давлениях менее 10^{-4} атм. удаляются в основном редкоземельные элементы и плутоний. Относительно нелетучие цирконий, рутений, ниобий и молибден остаются в расплавленном уране.

Сухие методы переработки облученного урана по сравнению с водными привлекательны тем, что технологические схемы короче, радиоактивные отходы более компактны, что облегчает их хранение и захоронение. Однако во всех рассмотренных сухих методах не достигается четкого раз-

деления урана, плутония и необходимой очистки последнего от осколков деления. Кроме этого, во всех сухих процессах и особенно высокотемпературных возникают трудноразрешимые проблемы аппаратурного оформления и выбора коррозионно-стойких материалов. Поэтому сухие методы были разработаны лишь в сравнительно небольшом, опытном масштабе и не получили дальнейшего развития. Исключением является метод дистилляции фторидов, который представляет определенный интерес в связи с его возможным применением для переработки облученного ядерного горючего энергетических реакторов, особенно реакторов на быстрых нейтронах.

В настоящее время переработка облученного урана во всем мире проводится исключительно гидрометаллургическими методами.

5.3. Гидрометаллургические методы переработки облученного урана

Переработка облученного урана гидрометаллургическими методами преследует цель решения основных задач:

- глубокая очистка урана и плутония от осколков деления;
- разделение урана и плутония;
- получение соединений, пригодных для дальнейшего применения.

Очень важным моментом в технологии переработки является глубокая, практически полная очистка урана, плутония от осколков деления – источников β - и γ -излучений. Необходимость этого объясняется тем, что несколько последующих технологических операций (получение UF_6 , разделение изотопов U^{235} и U^{238} и др.) выполняются недистанционно. Поэтому коэффициенты очистки урана и плутония от β - и γ -активных осколков должны достигать величин порядка 10^7 – 10^8 . Такая глубокая очистка в настоящее время достигается методом жидкостной экстракции органическими растворителями – экстрагентами, методом избирательного ионного обмена. В тоже время не потеряли своего значения разработанные на ранних этапах развития атомной техники осадительные методы разделения урана и плутония и очистки их от осколков деления.

Любому из гидрометаллургических методов разделения и очистки предшествуют операции:

- растворение оболочек урановых блочков;
- растворение урановых блочков.

5.3.1 Растворение оболочек урановых блочков

Облученный уран выдерживается в бассейне с водой в виде тепловыделяющих сборок. Каждая сборка состоит из нескольких ТВЭЛов, помещенных в общий алюминиевый чехол. В реакторах, предназначен-

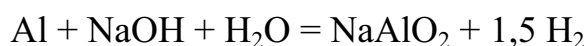
ных для получения плутония, ТВЭЛ – это урановый металлический стержень диаметром 30–40 мм, длиной 200–300 мм, герметично упакованный в алюминиевую оболочку.

Переработка выдержанного облученного урана начинается с механического удаления чехла сборки и резки ТВЭЛов на отдельные куски (блочки) определенного размера. Блочки в специальных транспортных контейнерах доставляются автомобильным или железнодорожным транспортом на радиохимический завод для гидрометаллургической переработки.

Технологический процесс на радиохимическом заводе начинается с операции растворения алюминиевой оболочки в горячем растворе едкого натра в присутствии нитрата натрия по уравнению реакции:



При растворении оболочки в отсутствие нитрата натрия по реакции



выделяется водород, что создает опасность пожаров и взрывов.

Оптимальными условиями растворения оболочки приняты: температура 90–100 °С, раствор с концентрацией 20 %-е NaOH, NaNO₃. Потери урана за счет растворения в этих условиях практически отсутствуют.

5.3.2 Растворение урановых блочков

Облученные урановые блочки после удаления алюминиевых оболочек растворяются в кипящей азотной кислоте быстро и нацело без выделения водорода. При растворении в разбавленной (35–40 %) азотной кислоте реакция протекает с выделением преимущественно NO:



а в концентрированной (более 55 %) – с выделением NO₂:



Плутоний при растворении урана будет присутствовать в растворе в виде нитратов со степенью окисления плутония +3, +4, +6:



Одновременное присутствие плутония в нескольких степенях окисления в растворе объясняется близостью величин окислительно-восстановительных потенциалов плутония. Осколки деления при растворении переходят в раствор в виде нитратов.

В процессе растворения облученного урана выделяется газообразный радиоактивный йод, который представляет опасность для здоровья людей. Другие газообразные осколки деления: криптон, ксенон и тритий – короткоживущие и распадаются за время выдержки. Йод улавливается путем изотопного обмена с нерадиоактивным йодом на твердом сорбенте.

В качестве сорбента применяется активированный Al_2O_3 в виде гранул размерами более 2 мм, пропитанный иодистым серебром.

Процесс растворения облученного урана может быть осуществлен периодическим или непрерывным способом. Технологическая схема периодического процесса представлена на рис. 5.2. Реактор растворения 1 цилиндрического типа, цельносварной с ложным днищем. В верхней части реактора имеются тубус для загрузки урановых блочков, штуцеры для подачи реагентов и вводы для контрольно-измерительных приборов. Реактор снабжен трубой для выдачи раствора, кольцевым барботером для перемешивания раствора воздухом, а также паро-водяной рубашкой для нагрева и охлаждения раствора в процессе растворения. Реактор должен иметь достаточное газовое пространство с встроенным дефлегматором.

Процесс гидрометаллургической переработки облученного урана начинается с растворения алюминиевых оболочек урановых блочков. Из специального транспортного контейнера, доставленного на автомобиле или железнодорожной платформе, урановые блочки через тубус загружаются на ложное днище реактора растворения. После загрузки блочков крышка загрузочного тубуса герметично закрывается и в реактор заливается из напорных мерников 3 и 4 рассчитанное количество раствора едкого натра и нитрата натрия. В паровую рубашку реактора подается пар для нагрева раствора до заданной температуры. При растворении оболочек реакционный газ, содержащий аммиак, через теплообменник 8 направляется в абсорбционную колонну 7, орошаемую водой, и далее в атмосферу. После растворения алюминиевых оболочек алюминатный раствор из реактора растворения передается на захоронение.

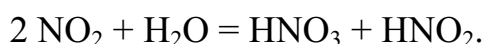
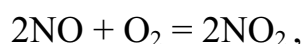
Перемещение радиоактивных растворов в схеме осуществляется с помощью так называемых монтежю 9, 10, 11. Монтежю – это вертикальный цельносварной аппарат, рассчитанный на давление 3–4 атм., имеющий приемно-передаточную трубу и штуцеры для связи с вакуумной системой, с линией сжатого воздуха и атмосферой. В обычном, нерабочем, состоянии монтежю связаны только с воздушной системой (сдувкой), остальные вентили на линиях монтежю закрыты.

Принцип работы монтежю проследим на примере перекачивания раствора алюмината натрия из реактора растворения 1. Вентиль на воздушной линии (сдувки) монтежю 9 закрывается, открываются вентили на вакуумной линии и линии приема раствора. За счет разности давле-

ний происходит всасывание раствора из реактора растворения в монтежу. После окончания операции заполнения монтежу закрываются вентили на линии приема раствора и на вакуумной линии. С помощью вентилей на линии сдувки выравнивается давление в монтежу с атмосферным, после чего он закрывается.

Для передачи алюминатного раствора на последующую стадию открываются вентили на линии выдачи раствора и на линии сжатого воздуха. Под действием давления происходит выдавливание раствора из монтежу до полного его опорожнения, после чего вентили на линии сжатого воздуха и линии выдачи раствора закрываются, открывается вентиль на линии сдувки. В таком положении монтежу 9 остается до следующей перекачки алюминатного раствора.

После удаления алюминатного раствора в реактор растворения подается из напорного мерника 2 45–50%-я азотная кислота. Для начала реакции растворения урана раствор азотной кислоты нагревают. Реакция растворения урана протекает бурно с выделением тепла, достаточного для поддержания температуры кипения раствора. Пары и реакционные газы на выходе из реактора растворения охлаждаются в дефлегматоре с частичной конденсацией оксидов азота:



Конденсат в виде азотнокислых растворов стекает в реактор растворения.

После дефлегматора реакционный газ проходит теплообменник 8, где нагревается до температуры 150–200 °С и поступает в колонну изотопного обмена 5 для улавливания радиоактивного изотопа иода. Затем из охлажденного в теплообменнике 6 реакционного газа извлекаются оксиды азота путем абсорбционного поглощения их в колонне 7. Образующаяся при этом азотная кислота собирается в монтежу 11, откуда периодически передается в реактор растворения 1.

Азотнокислый раствор, содержащий нитрат уранила, нитраты плутония и осколков с помощью монтежу 10 передается в промежуточную емкость. В процессе растворения урана, содержащего 200–400 г плутония в 1 т урана, атомное соотношение плутония и урана в растворе примерно 2–4 /10000. Примерно такое соотношение осколков деления и урана. Выделить отдельно плутоний, уран и очистить их от осколков деления – цель дальнейшей переработки азотнокислых растворов.

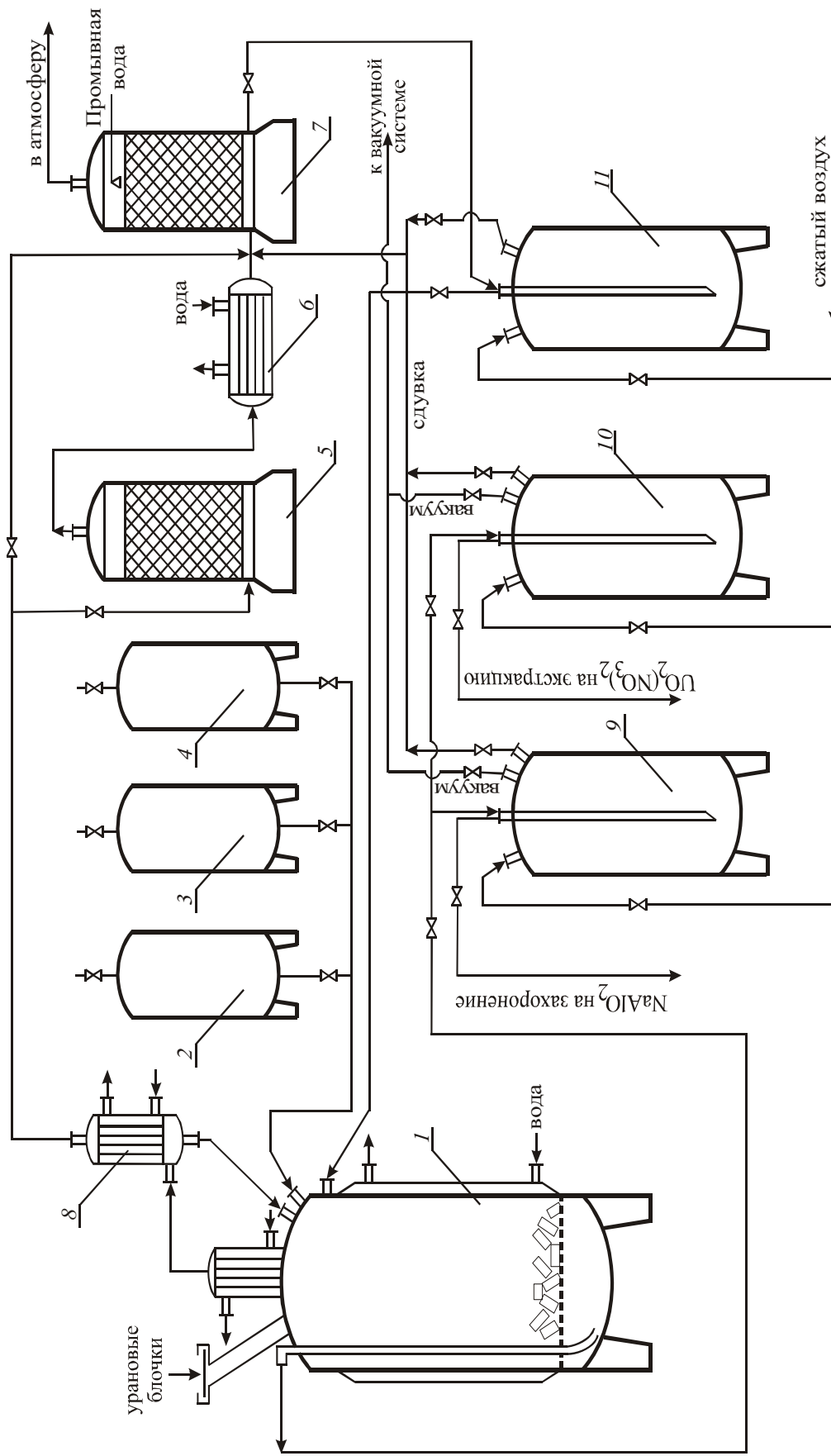


Рис. 5.2. Технологическая схема периодического раствора облученного урана:

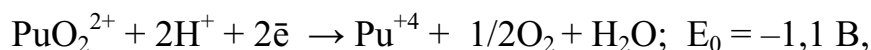
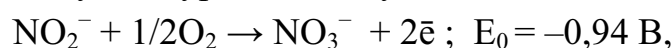
1 – реактор раствора; 2, 3, 4 – емкости напорные растворов HNO_3 , NaOH , NaNO_3 ; 5 – колонна изотопного обмена; 6, 8 – теплообменники; 7 – колонна абсорбционная; 9, 10, 11 – монтаж для растворов NaAlO_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 .

5.3.3 Осадительные методы выделения плутония

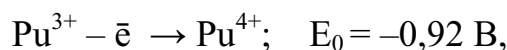
Все процессы выделения плутония основаны на том, что плутоний может находиться в различных степенях окисления. Химические свойства элемента в одной степени окисления, как правило, существенно отличаются от его свойств в другой степени окисления, что успешно используется в осадительных и экстракционных процессах выделения плутония. Исторически первыми методами выделения плутония были осадительные.

Концентрация плутония в растворе слишком мала, чтобы молекулы его труднорастворимого соединения сгруппировались и выпали в осадок. Поэтому выделение плутония основано на процессах соосаждения на носителях по законам радиохимии (химии малых концентраций). Носителями для соосаждения радиоактивных элементов могут выступать ионы, химически сходные, обладающие одинаковыми координационными числами и близкими величинами радиусов, способные кристаллизоваться в совместной кристаллической решетке, давая непрерывный ряд смешанных кристаллов. Такие ионы называются изоморфными. Для ионов Pu^{3+} , Pu^{4+} в фторсодержащей среде носителем может быть ион лантана (La^{3+}), в фосфорноокислой среде – ион висмута (Bi^{3+}); в уксусноокислой среде для иона PuO_2^{2+} носителем выступает ион уранила (UO_2^{2+}).

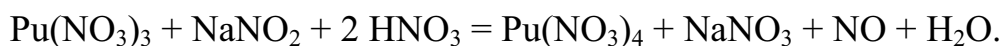
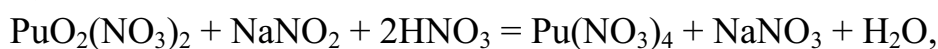
Для перевода ионов PuO_2^{2+} и Pu^{3+} в ион Pu^{4+} чаще всего пользуются нитритом натрия (NaNO_2). Из электрохимии известно, что ионы с более отрицательными окислительно-восстановительными потенциалами являются окислителями по отношению к ионам с более положительными потенциалами. В двух полуреакциях с участием ионов NO_2^- и PuO_2^{2+} :



ион PuO_2^{2+} , окисляя ион NO_2^- , восстанавливается до Pu^{4+} . В двух других полуреакциях с участием ионов NO_2^- и Pu^{3+} :



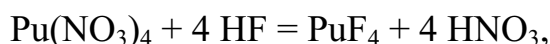
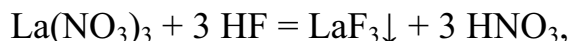
ион Pu^{3+} , восстанавливая ион NO_2^- , окисляется до Pu^{4+} . Таким образом, при добавлении нитрита натрия к раствору, содержащему ионы PuO_2^{2+} и Pu^{3+} , будут протекать реакции:



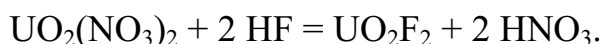
В этом заключается подготовка растворов к разделению плутония и урана в лантан-фторидном и висмут-фосфатном методах.

Затем в раствор вводится носитель для соосаждения плутония и реагент для образования труднорастворимого осадка носителя. Количество носителя в растворе должно превышать количество плутония в 100 и более раз, т. е. «носитель»: $\text{Pu} \geq 100 : 1$.

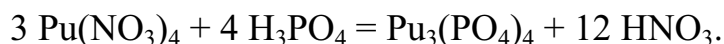
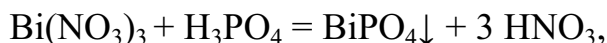
В лантан-фторидном методе вводится азотнокислый лантан и приливается фтороводородная кислота. При этом протекают реакции:



с выпадением осадка LaF_3 и вместе с ним PuF_4 . Уран при этом будет оставаться в растворе в виде растворимого уранилфторида:



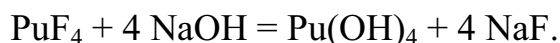
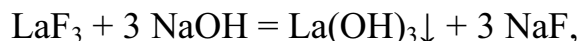
В висмут-фосфатном методе в раствор вводится $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и фосфорная кислота для осаждения фосфата висмута и соосаждения с ним Pu^{+4} :



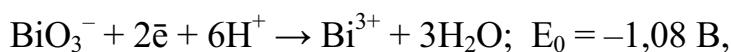
Уран в виде растворимого фосфата UO_2HPO_4 остается в растворе.

Продукты деления в процессе разделения, в зависимости от свойств образующихся их соединений, распределяются между осадком и маточником осаждения.

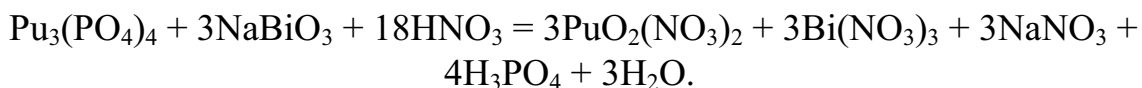
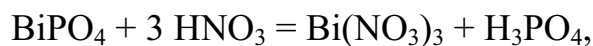
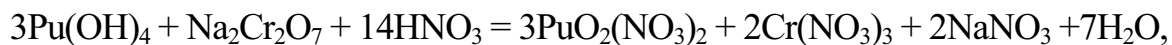
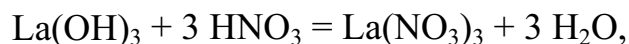
Последующие операции процесса разделения: отстой, декантация (слив осветленного маточника осаждения), окислительное растворение осадков – носителей плутония, разделение плутония и носителя путем осаждения последнего в осадок. В лантан-фторидном методе окислительному растворению предшествует операция превращения труднорастворимых в кислотах фторидов в гидроксиды:



В процессе окислительного растворения осадков плутоний низших степеней окисления окисляется до Pu^{+6} . Для этого применяются сильные окислители: в лантан-фторидном методе – бихромат натрия ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), в висмут-фосфатном – висмутат натрия (NaBiO_3). Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей имеют величины:



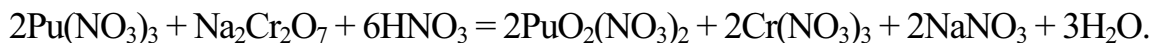
т.е. потенциалы более отрицательные по отношению к плутонию. Реакции, протекающие при окислительном растворении:



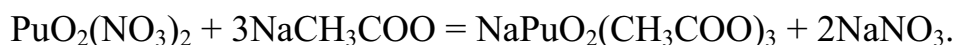
Для разделения плутония и носителя в раствор после окисления плутония вводится осадитель иона носителя – фтороводородная кислота в лантан-фторидном методе и фосфорная кислота в висмут-фосфатном методе. Носители выпадают в виде труднорастворимых осадков, а плутоний в виде растворимых плутонилфторида (PuO_2F_2) и фосфата плутонила (PuO_2HPO_4) остается в маточнике осаждения.

Подготовка растворов к разделению плутония и урана ацетатным методом (общая схема приведена на рис. 5.3) заключается в окислении плутония низших степеней окисления до шестивалентного, для которого носителем в уксуснокислой среде является шестивалентный уран. В качестве окислителя чаще всего используется $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Реакция окисления плутония:



После окисления плутония из раствора ацетатом натрия осаждается натрийуранилацетат $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и вместе с ним соосаждается изоморфный натрийплутонилацетат $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ по реакциям:



Содержание осколков деления в осадках в 30–40 раз меньше, чем в исходном растворе.

Разделение плутония и урана проводится путем осаждения $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ из раствора с восстановленным плутонием до низших степеней окисления.

Процессы разделения плутония и урана осадительными методами проводятся в цельносварных аппаратах из нержавеющей стали. Пульпа в аппаратах-осадителях перемешивается сжатым воздухом. Транспортирование осветленных маточников осаждения и осадков в технологической схеме осуществляется через аппараты монтежу. С целью защиты обслуживающего персонала от радиоактивных излучений технологические аппараты

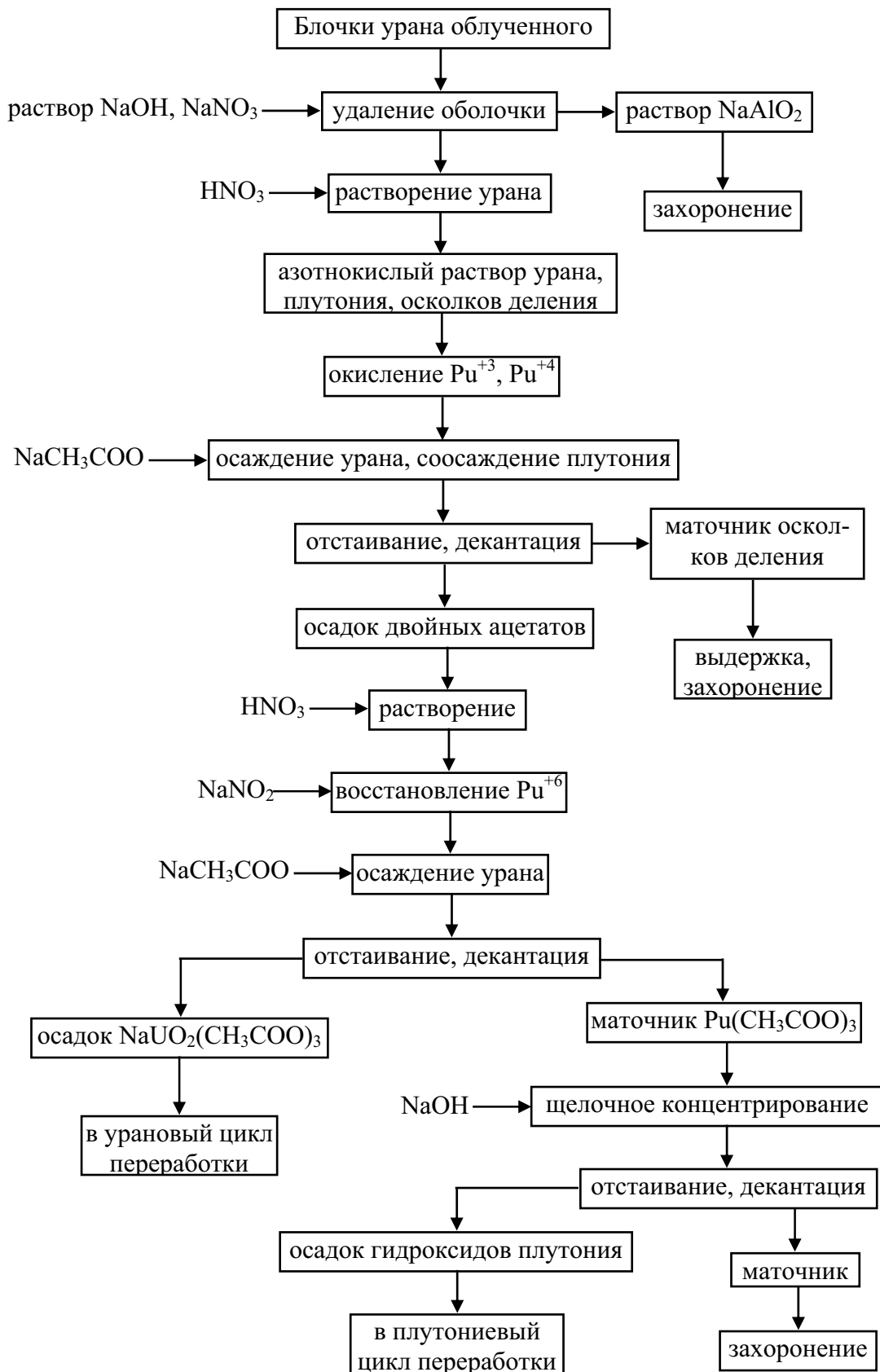


Рис. 5.3 Общая схема ацетатного метода разделения плутония и урана

размещаются на большой глубине земной поверхности в бетонных каньонах с верхней съёмной бетонной защитой. Трубопроводы, соединяющие аппараты, размещены в специальном трубном коридоре с доступом для проведения ремонтных работ. Запорная арматура (вентили, краны) шарового исполнения (в отличие от обычных фланцевых) и для их замены требуются механические усилия, направленные вверх или вниз.

В результате разделения плутония и урана по любому из осадительных методов образуются плутониевый и урановый потоки, каждый из которых содержит какое-то количество осколков деления и элемента из другого потока (плутония или урана). Дальнейшая переработка каждого потока складывается из нескольких (4–6) повторений операций разделения плутония, урана и дополнительной очистки их от осколков деления. Но даже при этом не удастся полностью освободиться от осколков деления.

Основными недостатками, характерными для всех осадительных методов разделения плутония и урана, являются следующие:

- большое число операций осаждения осадков, протекающих длительное время, особенно отстаивание;
- увеличивающийся с каждым повторным осаждением объем высокоактивных жидких отходов, подлежащих захоронению;
- существенные потери плутония с маточниками осадительных операций;
- степень очистки от осколков деления такова, что на последующих операциях переработки плутония и урана требуется защита обслуживающего персонала от радиоизлучений.

Однако из-за отсутствия других методов осадительные методы продолжительное время были единственными в технологии получения плутония. В настоящее время технология разделения плутония и урана основывается на экстракционных процессах.

5.3.4 Экстракционный метод разделения, очистки плутония и урана

Для переработки растворов облученного урана широко применяются экстракционные процессы. Благодаря своей исключительной избирательности, большой скорости и простоте аппаратного оформления экстракционный метод выделения плутония в настоящее время считается наиболее совершенным.

Экстракционный метод переработки радиоактивных растворов имеет преимущества перед осадительными методами. Прежде всего, переход вещества в органическую фазу сравнительно мало зависит от исходной концентрации его и может быть осуществлен практически нацело даже из разбавленных растворов, что позволяет извлекать очень малые количества вещества без носителя. При экстракционной переработке резко сокращаются объемы сбросных высокоактивных растворов. Кроме того,

в экстракционных процессах разделения веществ, как правило, не образуется твердая фаза. Наличие только жидких фаз позволяет легко осуществить экстракцию в виде высокопроизводительного противоточного процесса, оснащенного современными средствами автоматизации.

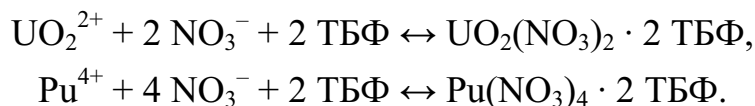
Из нескольких экстракционных схем наиболее рациональна та, в которой используется экстрагент, требующий применения азотной кислоты в качестве высаливателя. Таким экстрагентом в настоящее время остается трибутилфосфат (ТБФ). Экстракционный метод с применением ТБФ в качестве экстрагента в технологии разделения плутония и урана стал классическим.

ТБФ экстрагирует вещества в виде недиссоциированных нитратных молекул. Разделение плутония и урана основано на том, что нитраты Pu^{+6} и Pu^{+4} экстрагируются трибутиофосфатом, а Pu^{+3} практически не экстрагируется. Коэффициенты распределения ионов плутония при экстракции 30 %-ным раствором ТБФ в сентине из растворов уранилнитрата с концентрацией по металлу 200 г/л и 3 М HNO_3 имеют величины:

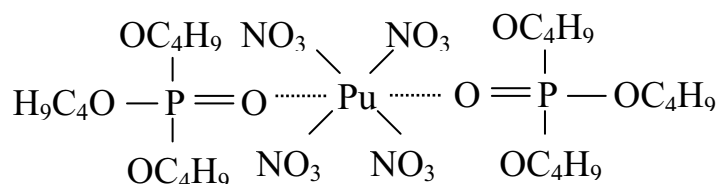
$$D_{\text{Pu}^{4+}} = 1,55, D_{\text{PuO}_2^{2+}} = 0,62, D_{\text{Pu}^{3+}} = 0,008, D_{\text{UO}_2^{2+}} = 8,1.$$

Отсюда следует, что для количественного извлечения плутония в органическую фазу, наряду с ураном, его нужно предварительно перевести в состояние со степенью окисления +4.

Экстракция нитратов уранила и плутония трибутилфосфатом описывается уравнениями:



Структуру сольвата плутония с ТБФ можно представить следующим образом:



Исключительная склонность ТБФ к сольватации объясняется его высокой донорной способностью, связанной с наличием кислорода фосфорильной группы $\equiv \text{P} = \text{O}$. Константа равновесия реакции экстракции Pu^{+4} трибутилфосфатом, выраженная через концентрации веществ:

$$K = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{Pu}^{+4}] \cdot [\text{NO}_3^-]^4 \cdot [\text{ТБФ}]^2}.$$

Связь величины константы равновесия с коэффициентом распределения выражается уравнением:

$$D_{\text{Pu}^{+4}} = K \cdot [\text{NO}_3^-]^4 \cdot [\text{ТБФ}]^2,$$

откуда следует, что количество плутония, переходящее в органическую фазу, увеличивается с повышением концентрации нитратного иона в водной фазе и концентрации ТБФ в разбавителе.

Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию плутония и урана, находящихся в растворе в небольших концентрациях, показано на рис. 5.4.

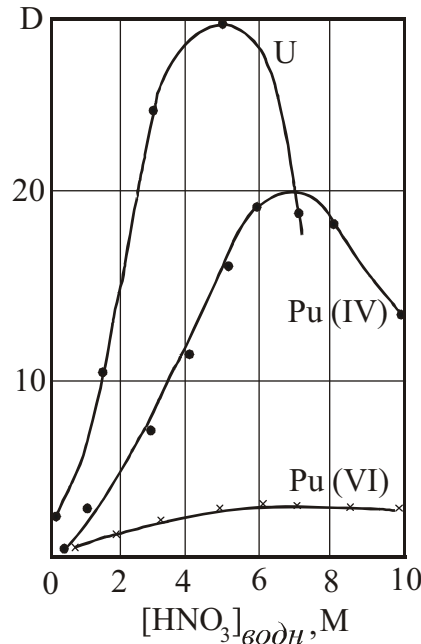


Рис. 5.4 Влияние HNO_3 на экстракцию урана и плутония 20 %-ным раствором ТБФ в керосине

Из рисунка видно, что по мере повышения концентрации HNO_3 коэффициенты распределения урана и плутония быстро растут. HNO_3 служит поставщиком нитрат-ионов, благодаря чему усиливается эффект ассоциации ионов Pu^{4+} и NO_3^- с образованием нейтральных молекул $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, т. е. HNO_3 является высаливателем для нитратов плутония и урана. При концентрации HNO_3 выше 6 М величины коэффициентов распределения снижаются за счет конкурирующей экстракции HNO_3 :



что вызывает уменьшение концентрации свободного ТБФ. Если часть HNO_3 в водной фазе заменить нитратом элемента первых трех групп периодической системы, (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) то можно значительно увеличить коэффициенты распределения плутония и урана, так как нитраты этих элементов не экстрагируются трибутилфосфатом.

При совместной экстракции присутствующий в водной фазе нитрат уранила в большой степени влияет на экстракцию плутония. Благодаря срав-

нительно высокой величине коэффициента распределения уранил-нитрат даже при малых концентрациях переходит в органическую фазу, вытесняя вещества с меньшей величиной коэффициента распределения, в т. ч. и плутоний. Поэтому для количественного извлечения плутония из водной фазы при совместной экстракции необходим объем раствора ТБФ в разбавителе достаточный для извлечения урана и плутония. При этом необходимо учитывать, что с возрастанием насыщения органической фазы уранилнитратом величина коэффициента распределения плутония резко уменьшается.

В процессе совместной экстракции урана и плутония трибутилфосфатом основная масса осколков деления остается в водной фазе вследствие сравнительно незначительных величин их коэффициентов распределения (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Коэффициенты распределения D урана, плутония и осколков деления при экстракции из 3М водного раствора HNO₃ в присутствии 200 г/л урана с использованием 30 %-ого раствора ТБФ в синтине (насыщение ТБФ ураном 60 %, температура 25 °С)

Элемент	D	Элемент	D	Элемент	D
U ⁶⁺	8,1	HNO ₃	0,07	Pu ³⁺	0,008
Pu ⁴⁺	1,55	Zr	0,02	Nb	0,005
Pu ⁶⁺	0,62	Ru	0,01	PЗЭ	0,002

На большой разнице величин коэффициентов распределения основано разделение плутония и урана. Для этого органическая фаза, насыщенная ураном и плутонием, промывается раствором восстановителя. При этом плутоний восстанавливается до Pu⁺³ и вымывается из органической фазы. На следующей стадии из органической фазы рекстрагируется уран. Схема экстракционного разделительного каскада представлена на рис. 5.5.

В каскаде пять экстракционных колонн различного целевого назначения. Схема первой колонны каскада изображена на рис. 5.6. Колонна снабжена распределительными кольцами для ввода в нижнюю часть колонны раствора экстрагента, в среднюю часть исходного азотнокислого раствора урана, плутония и осколков деления, в верхнюю часть промывного раствора. Дробление и диспергирование жидких фаз в колонне происходит на тарелках КРИМЗ 3 с разнонаправленными целевыми отверстиями. Для усиления эффекта диспергирования и, как следствие, межфазного массообмена, в колонне встроен пневматический пульсатор 4.

Органическая фаза, насыщенная ураном (примерно 75–90 г/л), плутонием, с частично захваченными осколками деления выводится из верхней отстойной зоны 5 и с помощью выносного пульс-насоса передается в следующую колонну каскада. Водная фаза, содержащая основную массу осколков деления, выводится из нижней отстойной зоны 1 с помощью встроенного пульс-насоса (рис. 5.7).

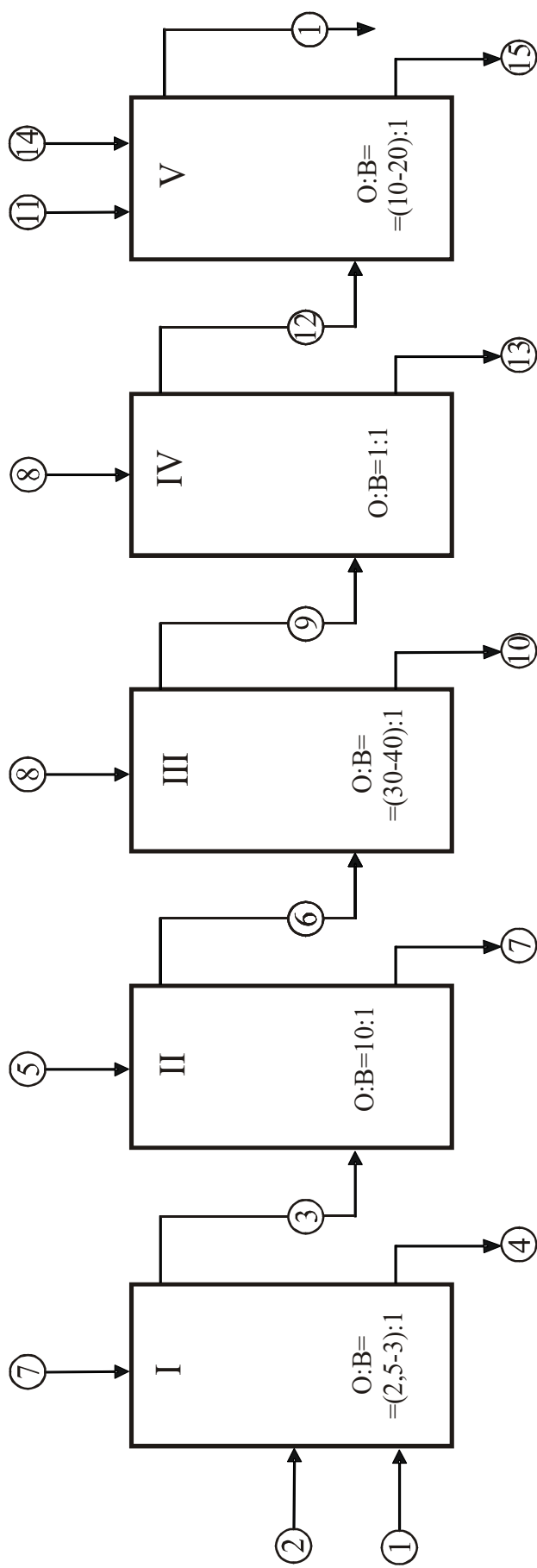


Рис. 5.5 Схема экстракционного разделительного каскада.

Колонны: I – совместной экстракции, II – промывки насыщенного экстрагента, III – рекстракции плутония, IV – рекстракции урана, V – промывки экстрагента.

Потоки: 1,9,12 – исходного азотнокислого раствора, 3 – насыщенного экстрагента, 4 – рафината, 5 – промывочного азотнокислого раствора, 6 – промывочного насыщенного экстрагента, 7 – промывочной воды, 8 – восстановительного раствора, 10 – рекстракт плутония, 11 – раствора HNO_3 , 13 – рекстракт урана, 14 – содового раствора, 15 – карбонатного раствора. O:B – объемное отношение органической и водной фаз.

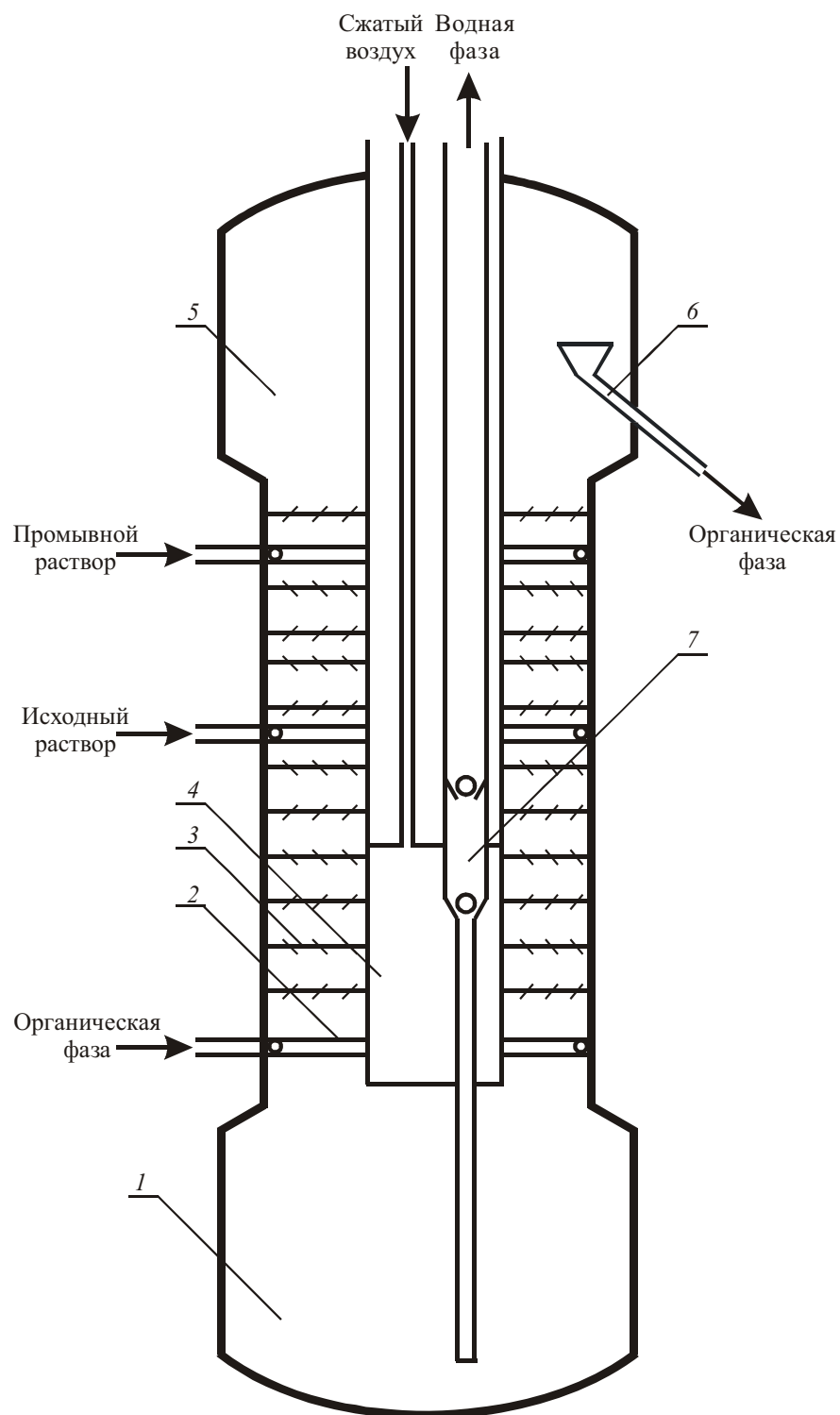
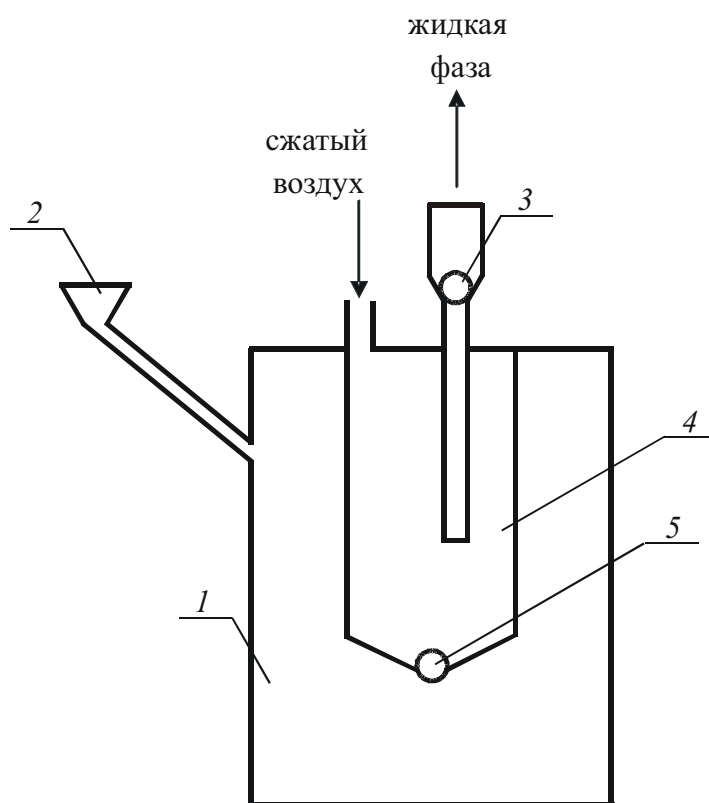


Рис. 5.6. Схема колонны экстракционной: 1 – зона отстойная нижняя, 2 – кольцо распределительное, 3 – тарелка КРИМЗ, 4 – пульсатор пневматический, 5 – зона отстойная верхняя, 6 – вывод органической фазы, 7 – пульс-насос встроенный

Пульс-насос, выносной или встроенный (рис. 5.7), состоит из предкамеры 1 и пульсационной камеры 4. Обе камеры соединяются через всасывающий шаровой клапан 5. Перекачиваемая жидкость по специальному вводу 2 самотеком поступает в предкамеру 1. При отсутствии импульса сжатого воздуха в пульсационной камере под действием гидростатического давления в предкамере всасывающий шаровой клапан открывается и жидкость поступает в пульсационную камеру. Импульс сжатого воздуха в пульсационной камере создает давление, всасывающий клапан перекрывает отверстие между камерами, открывается нагнетательный шаровой клапан 3 и жидкость поступает в нагнетательный трубопровод.



*Рис. 5.7. Схема выносного пульс-насоса:
1 – предкамера, 2 – ввод жидкой фазы, 3 – клапан шаровой нагнетательный,
4 – камера пульсационная, 5 – клапан шаровой всасывающий*

С помощью пульс-насосов в каскаде колонн осуществляется противоток органической и водной фаз. Для сглаживания пульсаций и обеспечения непрерывности потока органической фазы между колоннами каскада иногда устанавливаются демпферы (на рис. 5.5 не показаны).

5.3.4.1. *Разделение плутония, урана и осколков в экстракционном каскаде*

В азотнокислый раствор от растворения облученного урана концентрацией по урану 400–450 г/л вводится нитрит натрия (NaNO_2) для перевода плутония в степень окисления +4, содержание свободной азотной кислоты 80–190 г/л. Подготовленный раствор подается в первую колонну экстракционного разделительного каскада. Уран и плутоний экстрагируются 30 %-ным раствором ТБФ в разбавителе (парафиновые, нефтяные углеводороды). Максимальная емкость 30 %-ого раствора ТБФ по урану 130 г/л, рабочая – 110 г/л. Объем экстрагента выбирается из расчета полного извлечения урана и плутония из водной фазы в органическую ($\text{O}:\text{B} = (2,5\text{--}3):1$). Высокая исходная концентрация урана в растворе способствует вытеснению осколков деления из органической фазы. В рафинате первой колонны остаются осколки деления, концентрация урана менее 0,02 г/л. Рафинат подлежит захоронению.

Экстрагент из первой колонны перекачивается во вторую, где дополнительно промывается раствором (20–60 г/л) азотной кислоты. Отношение объемов фаз при этом поддерживается примерно $\text{O}:\text{B} = 10:1$. В промывной воде второй колонны содержатся осколки деления и до 100 г/л урана. Промывная вода возвращается в верхнюю часть первой колонны.

Далее экстрагент подается на нижнее распределительное кольцо колонны III, в которой Pu^{+4} восстанавливается до Pu^{+3} и вытесняется азотнокислым уранилом из экстрагента. При восстановлении плутония наиболее эффективным восстановителем является свежеприготовленный нитрат урана четырехвалентного $\text{U}(\text{NO}_3)_4$. Процесс восстановления плутония протекает по уравнению реакции:



Явным преимуществом данного процесса восстановления является появление в результате реакции нитрата уранила, вытесняющего плутоний из экстрагента в водную фазу.

Раствор восстановителя готовится путем электролитического восстановления нитрата уранила в среде гидразина (N_2H_4). Суммарная реакция восстановления U^{+6} до U^{+4} , на катоде при достаточно высокой концентрации азотной кислоты описывается уравнением:



Гидразин обладает восстановительными свойствами и стабилизирует уран, плутоний в восстановленной форме в азотнокислом растворе.

Для усиления вытеснительного эффекта в восстановительный раствор вводится нитрат уранила. Примерный состав восстановительного раствора, г/л: HNO_3 (50–60); U^{+4} – (20–50); U^{+6} – (150–200).

Отношение объемов фаз при восстановительной реэкстракции плутония $\text{O}:\text{B} = (30\text{--}40):1$. В результате реэкстракции из колонны III (рис. 5.5) выводится реэкстракт плутония, в котором содержится до 3 г/л урана и (30–50) г/л азотной кислоты. Реэкстракт направляется в плутониевый цикл дальнейшей переработки.

Реэкстракция урана проводится в колонне IV, на нижнее распределительное кольцо которой подается экстрагент, а на верхнее – слабый (5 г/л) раствор азотной кислоты. Концентрация урана в реэкстракте колеблется от 70 до 100 г/л, азотной кислоты – примерно 5 г/л. Раствор азотнокислого уранила (реэкстракт) подвергается дальнейшей переработке в урановом цикле.

Экстрагент после реэкстракции урана подвергается промывке для удаления продуктов химического и радиационного разложения ТБФ (дибутил- и монобутилфосфорной кислот). Промывка проводится в экстракционной колонне V вначале, раствором соды концентрацией 100–120 г/л, а затем слабым раствором азотной кислоты. После очистки экстрагент возвращается на стадию совместной экстракции плутония и урана, а карбонатный раствор направляется на нейтрализацию кислого сбросного рафината.

5.3.4.2. Аффинаж плутония

Из экстракционного каскада первого цикла разделения выводятся четыре водных потока: рафинат, азотнокислый уранил, азотнокислый плутоний, карбонатный раствор регенерации экстрагента. Требуется дополнительная переработка каждого потока. Азотнокислый рафинат смешивается с карбонатным раствором перед выдержкой и захоронением. В урановом и плутониевом реэкстрактах наряду с нитратом основного элемента присутствует нитрат другого и нитраты осколков деления. Так, в урановом реэкстракте содержится до 10 мг плутония на 1 кг урана, в плутониевом – до 3 г/л нитрата уранила. Из осколков деления в плутониевом растворе присутствуют в основном радиоизотопы циркония, ниобия, нептуния, рутения. Поэтому необходим второй (иногда и третий) цикл экстракционного разделения в плутониевом и урановом потоках. Режим второго цикла экстракции аналогичен режиму первого цикла. К особенностям второго цикла экстракции относится предварительное выпаривание растворов с целью концентрирования урана до 400–450 г/л в урановом и окисление Pu^{+3} до Pu^{+4} в плутониевом циклах.

На заводе фирмы «Сирано» (Франция) аффинаж плутония проводится по схеме (рис. 5.8) с получением конечного азотнокислого рас-

твора с концентрацией плутония 15 г/л. Выходящий из колонны реэкстракт плутония захватывает часть урана. При восстановлении плутония ураном U^{+4} концентрация его в реэкстракте может быть значительной. Отмывка реэкстракта от урана осуществляется свежим раствором экстрагента. Остаточная концентрация урана в плутониевом реэкстракте обычно не превышает 10–20 мг/л.

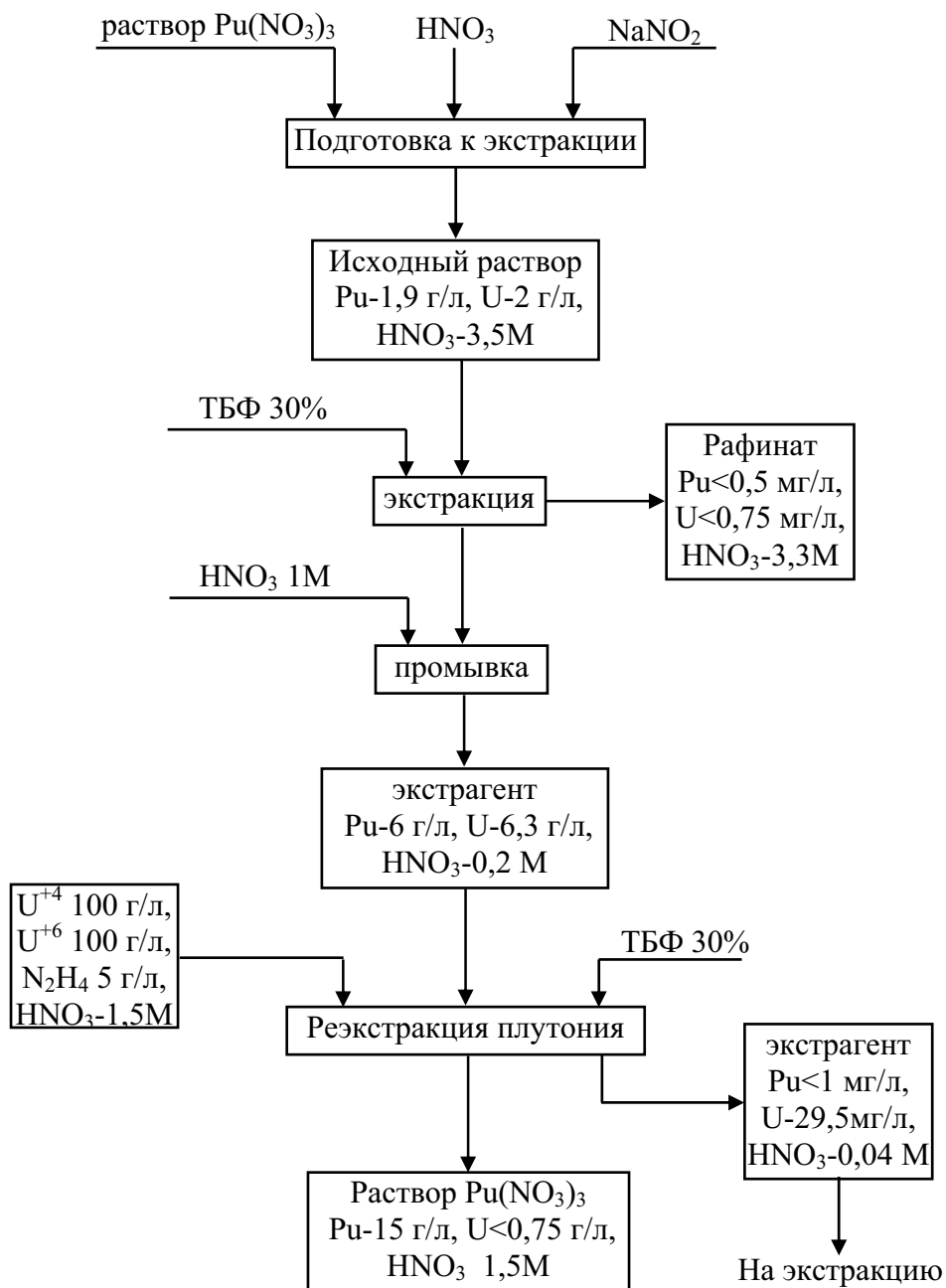


Рис. 5.8. Общая схема экстракционного аффинажа плутония фирмы «Сирано»

На некоторых заводах по переработке облученного урана в качестве метода конечной очистки и концентрирования плутония используются ионнообменные процессы. Из органических ионообменных смол широкое распространение нашли аниониты, имеющие основной характер и содержащие амино-(-NX₂) и имино-(=NX) группы или группы четвертичного аммониевого основания (-NX₃⁺).

Сорбция плутония на анионитах протекает по уравнению:



После стабилизации плутония в степени окисления +4 кислотность раствора доводят до 7 М HNO₃. В концентрированной азотной кислоте плутоний образует два комплекса Pu(NO₃)₅⁻ и Pu(NO₃)₆⁻², которые сорбируются на анионообменной смоле, например, ВП-1М. Плутоний – один из немногих элементов, способных образовывать подобные комплексы, поэтому при анионном обмене происходит хорошая очистка его от примесей. За один цикл сорбции коэффициент очистки плутония от осколков деления достигает примерно 5·10³, от урана – 5·10⁴ и может быть получен конечный раствор с концентрацией плутония до 50 г/л.

Между стадиями сорбции и десорбции проводится промывка смолы, чтобы дополнительно очистить плутоний от захваченных смолой примесей, особенно урана U⁺⁶.

Десорбция плутония может осуществляться как в виде Pu⁺³ раствором, содержащим восстановитель, так и в виде Pu⁺⁴ разбавленной азотной кислотой.

При всех положительных явлениях ионообменный аффинаж плутония уступает экстракционному с применением ТБФ. ТБФ в виде раствора в разбавителе парафинового ряда является универсальным в технологии переработки облученного урана: однотипность аппарата-турного оформления, общие органические и водные обороты, отходы и т.п. Введение смол-анионитов, также как и экстрагентов-аминов на стадии аффинажа нарушает это единство, усложняет схему. Вот почему на современных заводах аффинаж плутония осуществляется экстракцией раствором ТБФ.

5.3.5. Получение диоксида плутония

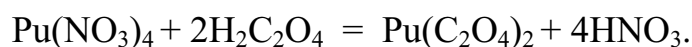
Диоксид плутония в термодинамическом отношении представляет собой очень прочное соединение, температура плавления PuO₂ составляет 2400 °С.

Промышленный способ получения диоксида – термическое разложение кислородосодержащих соединений плутония. В зависимости от назначения получаемого диоксида выбирается исходное соединение и режим его разложения.

Термическая устойчивость диоксида плутония позволяет применять его в качестве ядерного топлива в реакторах с высокой рабочей температурой. Он должен быть по возможности инертным веществом, не вступающим в химические реакции с другими компонентами ядерного топлива и материалом оболочки ТВЭЛов. Таким требованиям отвечает PuO_2 , полученный прокаливанием солей при высокой температуре, т.к. с повышением температуры почти аморфный PuO_2 приобретает кристаллическую структуру с низкой реакционной способностью. В производстве диоксида, предназначенного для изготовления ТВЭЛов (керамический PuO_2), в качестве исходного соединения выбирают гидроксид плутония $\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, осаждаемый из азотнокислого раствора аммиаком при $\text{pH}=3,5$ и высокой температуре с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 400°C .

Диоксид плутония, предназначенный для получения галогенидов, должен иметь высокую химическую активность. Такой реакционно-способный PuO_2 с высокой удельной поверхностью образуется при прокаливании оксалата плутония Pu^{+4} , Pu^{+3} .

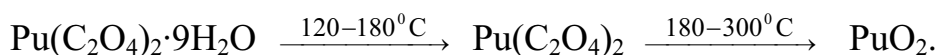
Осаждение оксалата $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводится из азотнокислых растворов, содержащих Pu^{+4} от 1 до 300 г/л, раствором щавелевой кислоты по уравнению реакции:



Крупность кристаллов осаждаемого оксалата зависит от условий осаждения. Крупнокристаллический, хорошо фильтрующийся осадок образуется при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$, умеренной подаче раствора щавелевой кислоты и умеренном перемешивании. Концентрация азотной кислоты при осаждении должна быть $1,5\text{--}4,5\text{ M}$, свободной щавелевой – $0,05\text{--}0,15\text{ M}$. Увеличение концентрации кислот приводит к возрастанию растворимости оксалата и потере плутония с маточником.

Оксалат $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ осаждается при комнатной температуре из азотнокислого раствора, содержащего 1 г/л Pu^{+3} с кислотностью не более 4 М. Для того чтобы весь плутоний в растворе находился в степени окисления +3, в раствор добавляется восстановитель в виде йодистоводородной кислоты HI.

Промытый и отфильтрованный осадок оксалата плутония сушится при температуре $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Дальнейшее нагревание приводит к обезвоживанию и разложению оксалата по схеме:



Для прокаливания оксалата плутония до диоксида используется трубчатая печь из нержавеющей стали. По длине печи от загрузки окса-

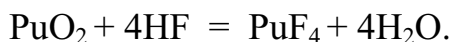
лата до выгрузки диоксида поддерживается градиент температур 100–350 °С. Суммарное время пребывания твердого материала в печи составляет примерно 1 ч. Перемешивание материала и его транспортировку проводят путем вращения либо реторты трубчатой печи, либо внутреннего шнека. Отходящие при термическом разложении газы перед выбросом фильтруются в целях удаления твердых частиц и промываются водными растворами для окончательной очистки от плутония.

Реакционноспособный диоксид плутония, полученный из оксалата, используется главным образом для получения фторидов плутония.

5.3.6. Получение фторидов плутония

Фториды плутония играют важную роль в технологии получения металлического плутония.

В промышленности фториды получают в основном путем обработки оксидов плутония безводным фтороводородом:



При гидрофторировании PuO_2 наряду с PuF_4 всегда получается и PuF_3 . Его образование обычно приписывают действию водорода, в малых количествах присутствующего во фтороводороде:



Так как PuF_3 термодинамически более стабильный по сравнению с PuF_4 ($\Delta\text{H}^{\circ}_{298} \text{PuF}_3 = -552,5$ кДж/г-ат. F, $\Delta\text{H}^{\circ}_{298} \text{PuF}_4 = -443,1$ кДж/г-ат. F), чтобы избежать реакции образования PuF_3 , гидрофторирование проводится в присутствии кислорода или воздуха. Наличие в газовой фазе кислорода препятствует образованию PuF_3 . Напротив, если необходимо при гидрофторировании получить PuF_3 , обработка PuO_2 ведется фтороводородом в присутствии водорода.

Для синтеза PuF_4 смесь фтороводорода с кислородом является универсальным реагентом, так как в интервале температур 400–600 °С металлический плутоний, его диоксид, оксалат практически полностью превращаются в тетрафторид. Чтобы реакция образования тетрафторида проходила в контролируемых условиях и температура не превышала 750–800 °С, при которой начинается разложение тетрафторида, смесь фтороводорода и кислорода разбавляется аргоном. В этом способе тетрафторид получается с высоким насыпным весом.

Гидрофторирование диоксида плутония до тетрафторида проводится в платиновой лодочке, установленной в муфельную печь (рис. 5.9).

Учитывая высокую токсичность и радиоактивность плутония, все операции получения металлического плутония и его соединений выполняются в полностью герметизированных перчаточных или оснащенных манипуляторами боксах, в атмосфере аргона или осушенного воздуха.

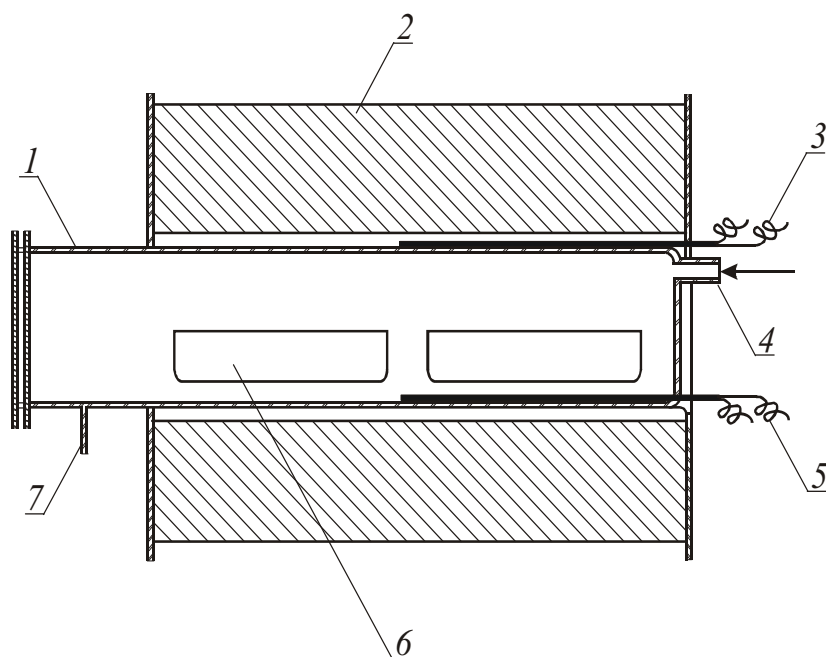


Рис. 5.9 Печь и реакционная труба для получения PuF_4 : 1 – никелевая труба диаметром 76 мм; 2 – электропечь сопротивления; 3 – термонара к терморегулятору; 4 – подача $HF + O_2$; 5 – термонара к записывающему потенциометру; 6 – платиновая лодочка; 7 – трубка для газов к скрубберу с KOH

Скорость процесса гидрофторирования диоксида плутония зависит от происхождения диоксида (наиболее реакционноспособный получается из оксалата), температуры процесса, избытка и скорости подачи фтороводорода и др. При загрузке в лодочку 500 г диоксида плутония, температуре процесса $600\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости подачи фтороводорода 300 г/ч время гидрофторирования составляет примерно 3 ч, после чего печь вместе с лодочкой охлаждается до комнатной температуры. Избыток фтороводорода и реакционные газы пропускаются через абсорбер с водным раствором щелочи.

Полученный тетрафторид плутония должен отвечать определенным требованиям, предъявляемым к исходному сырью для получения металлического плутония. Насыпная масса тетрафторида должна быть в пределах $2\text{--}3\text{ г/см}^3$. Чем выше насыпная масса, тем больше его можно загрузить в единицу объема реакционного тигля при восстановлении. Содержание металлов-примесей ограничивается величинами $10^{-4}\text{--}10^{-3}\text{ \% масс}$. Большое внимание уделяется содержанию в тетрафториде летучих компонентов и влаги. Наличие даже сотых долей процента летучих компонентов может привести к выбросу шихты из тигля в процессе металлотермического восстановления. Влага в процессе восстановления является источником взрывоопасного водорода, кислорода, связывающего некоторую часть металла-восстановителя в оксид.

5.3.7. Получение плутония металлического

Исходными соединениями для получения металла могут быть оксиды, галогениды (фториды, хлориды) плутония. Вследствие большого сродства плутония к кислороду и галогенам, его можно получить, используя в качестве восстановителя химически очень активный кальций.

Основным условием металлотермического восстановления считается образование термодинамически более прочного шлака по сравнению с исходным соединением плутония. В табл. 5.2. приведены стандартные теплоты образования из элементов соединений, участвующих в процессах кальцийтермического восстановления плутония.

Таблица 5.2

Стандартные теплоты образования некоторых соединений

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/г · атом (O ₂ или F ₂)
PuO ₂	-528,5
PuF ₄	-443,1
PuF ₃	-552,5
CaO	-635,0
CaF ₂	-610,5

Из химической термодинамики известно, что чем меньше алгебраическая величина теплоты образования соединения, тем оно прочнее. Как видно из табл. 5.2, диоксид плутония прочнее тетрафторида. Это значит, что тетрафторид предпочтительнее для кальцийтермического восстановления, чем диоксид и трифторид плутония. Сравнивая величины теплот образования оксидов, фторидов плутония и кальция (табл. 5.2), можно предполагать, что реакции кальцийтермического восстановления будут протекать с образованием металлического плутония.

В ряде случаев тепла, выделяющегося при металлотермическом восстановлении (после того, как реакция возбуждена подогревом в каком-либо месте шихты), достаточно для того, чтобы процесс протекал самопроизвольно с большой скоростью без внешнего подогрева.

Степень развития реакции металлотермического восстановления ориентировочно можно оценить величиной коэффициента термичности шихты – отношением теплового эффекта (ΔH) реакции в стандартных условиях к массе шихты стехиометрического состава:

$$q = \frac{-\Delta H_{298}^0}{\Sigma M},$$

где q – коэффициент термичности шихты, Дж/г; ΣM – суммарная масса шихты, г.

Обычно самопроизвольное развитие металлотермического процесса наблюдается, если коэффициент термичности более 2300 Дж/г. При недостаточной термичности шихты нормальное развитие металлотермической реакции обеспечивается вводом в состав шихты так называемой греющей добавки, т.е. легко восстанавливаемых веществ с высоким тепловым эффектом. Другой путь интенсификации процесса – восстановление с внешним подогревом, обеспечивающим нагрев и расплавление шихты.

5.3.7.1. Кальцийтермическое восстановление тетрафторида плутония

Процесс восстановления PuF_4 протекает по уравнению реакции:



Тепловой эффект (ΔH) процесса восстановления, рассчитанный как разница сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, составит:

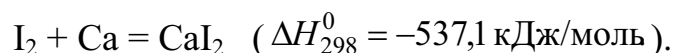
$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta H_{\text{CaF}_2} - \Delta H_{\text{PuF}_4} = 2 \cdot (-2 \cdot 610,5) - (-4 \cdot 443,1) = -669,6 \text{ кДж/моль}$$

Коэффициент термичности шихты для данной реакции составит:

$$q = \frac{-(-669600)}{(271 + 80)} = 1907,7 \text{ Дж/г.}$$

Тепло, недостающее для расплавления продуктов реакции, компенсируется введением в шихту греющей добавки – йода, либо подводом дополнительного тепла.

Реакция взаимодействия йода с кальцием сопровождается выделением большого количества тепла:



Добавка йода, кроме повышения температуры процесса, приводит к понижению температуры плавления и вязкости шлака, что увеличивает выход плутония в слиток за счет улучшения условий разделения плутония и шлака. Однако следует иметь в виду, что йод вызывает сильную коррозию аппаратуры и усложняет переработку шлака, поэтому добавка йода применяется не всегда, а заменяется внешним обогревом.

Процесс восстановления тетрафторида плутония проводится в нержавеющей стальном реакционном аппарате с крышкой, способном выдерживать значительные давления. Изнутри аппарат футеруется специально очищенным оксидом магния или кальция. Часто применяются вставные тигли, изготовленные путем прессования порошка электроплавленного оксида

магния или кальция. Шихта готовится смешиванием очищенных тетрафторида плутония, стружки кальция и возможного йода. Кальций берется с избытком от 15 до 50 % от стехиометрического количества.

Готовая шихта загружается в тигель реакционного аппарата, тигель закрывается крышкой из оксида магния для предотвращения выброса шихты из тигля и разбрызгивания шлака в верхней части аппарата. Возбуждение реакции в смеси PuF_4 и Ca проводится нагревом реакционного аппарата до температуры воспламенения шихты (около $400\text{ }^\circ\text{C}$ с добавкой и $600\text{ }^\circ\text{C}$ без добавки йода в шихту).

На рис. 5.10 представлена схема реакционного аппарата с индукционным нагревом шихты. Аппарат с шихтой устанавливается на гидравлический подъемник 1, который поднимает его в высокочастотную индукционную печь и прижимает к головке печи 6 через создающую герметичность прокладку из отожженного алюминия 7.

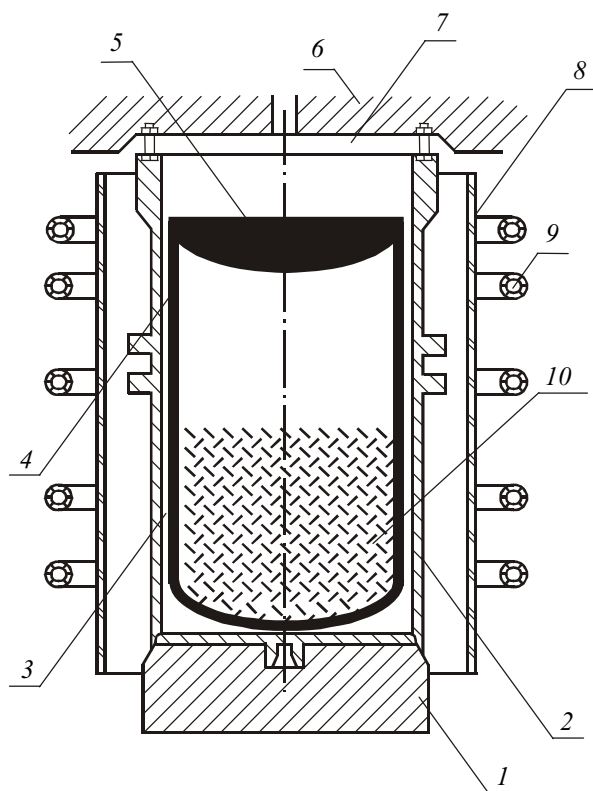


Рис. 5.10. Схема реакционного аппарата с индукционным нагревом шихты:
 1 – опорная плита подъемника; 2 – реакционный аппарат;
 3 – засыпка порошка оксида магния; 4 – тигель из оксида магния;
 5 – крышка из оксида магния; 6 – крышка реакционного аппарата (хастоллой – С);
 7 – кольцевое уплотнение из алюминия; 8 – защитная трубка из кварца;
 9 – медный индуктор, охлаждаемый водой; 10 – шихта

Из реакционного аппарата, установленного внутри индукционной печи, откачивается воздух через предусмотренный для этого патрубок в крышке аппарата, включается нагрев печи. В зависимости от размеров плавки, толщины стенок реакционного аппарата 2, толщины стенок тигля 4 и засыпки 3, наличия йода в шихте, время от начала нагрева до начала реакции составляет от 5 до 15 мин. Внутри аппарата после прохождения реакции восстановления температура достигает 1500 – 1800 °С, что обеспечивает расплавление и перегрев плутония и фторида кальция. Давление в аппарате увеличивается до 3 атм.

После окончания восстановления реакционный аппарат остается в печи при температуре 1300–1350 °С на 30–45 минут, в течение которых плутоний остается в жидком состоянии. Затем печь выключается, и аппарат опускается в камеру охлаждения, имеющую водяную рубашку.

Из охлажденного до комнатной температуры реактора извлекают тигель с продуктами реакции. Тигель разрушают, слиток плутония отделяют от шлака, очищают металлическими щетками, промывают слабым раствором азотной кислоты, затем водой и сушат. Шлак и черепки тигля направляются на регенерацию. Прямой выход плутония в черновой слиток достигает 99–99,5 %. Содержание примесей в плутонии обычно не превышает в сумме 0,2 – 0,3 %. Основную долю примесей составляют Mg, Si, O₂, C, Fe, Ca. Черновой плутоний, как правило, подвергается рафинированию, т.е. глубокой очистке от примесей.

5.3.8. Рафинирование черного плутония

В черновом плутонии может содержаться ряд примесей вследствие недостаточной очистки исходных соединений, металлического кальция или огнеупорных материалов, используемых в металлургическом процессе восстановления. Кроме того, в черновом плутонии содержатся кальций и фторид кальция в виде тонких включений коллоидного типа, а также включения оксидов, карбидов и нитридов плутония и растворенный водород.

Тонкая очистка черного плутония в промышленности проводится преимущественно вакуумным рафинированием. При остаточном давлении 10^{-3} – 10^{-5} мм рт.ст. из расплавленного металла удаляются примеси, обладающие высоким давлением пара. К таким примесям относятся щелочные, щелочноземельные металлы, цинк, кадмий, сурьма, мышьяк. Удаляется также растворенный водород.

Примеси, обладающие низким давлением пара (нелетучие примеси), в процессе вакуумного рафинирования концентрируются в верхней части расплавленного плутония и при нижнем сливе рафинированного плутония остаются в плавильном тигле.

В промышленных условиях вакуумное рафинирование проводится в высокочастотных вакуумных печах (рис. 5.11). Вакуумная печь состоит из нижнего вакуумного пространства и верхнего, которое герметично

закрывается колпаком из огнеупорного стекла или кварца. В верхней части печи устанавливается тигель с донным выпуском металла. Донное отверстие тигля закрывается стопором, который может быть поднят с помощью привода, расположенного выше. Тигель и стопор изготавливаются из жаропрочных материалов, например тантала, и футеруются оксидом магния. Тигель устанавливается на керамическую подставку из оксида магния, укрепленную в нижней части печи. Там же устанавливается предохранительный тигель с изложницей. После загрузки в плавильный тигель слитков черного плутония, в печи создается разрежение менее 1 мм рт.ст. и проводится нагрев индукционными токами.

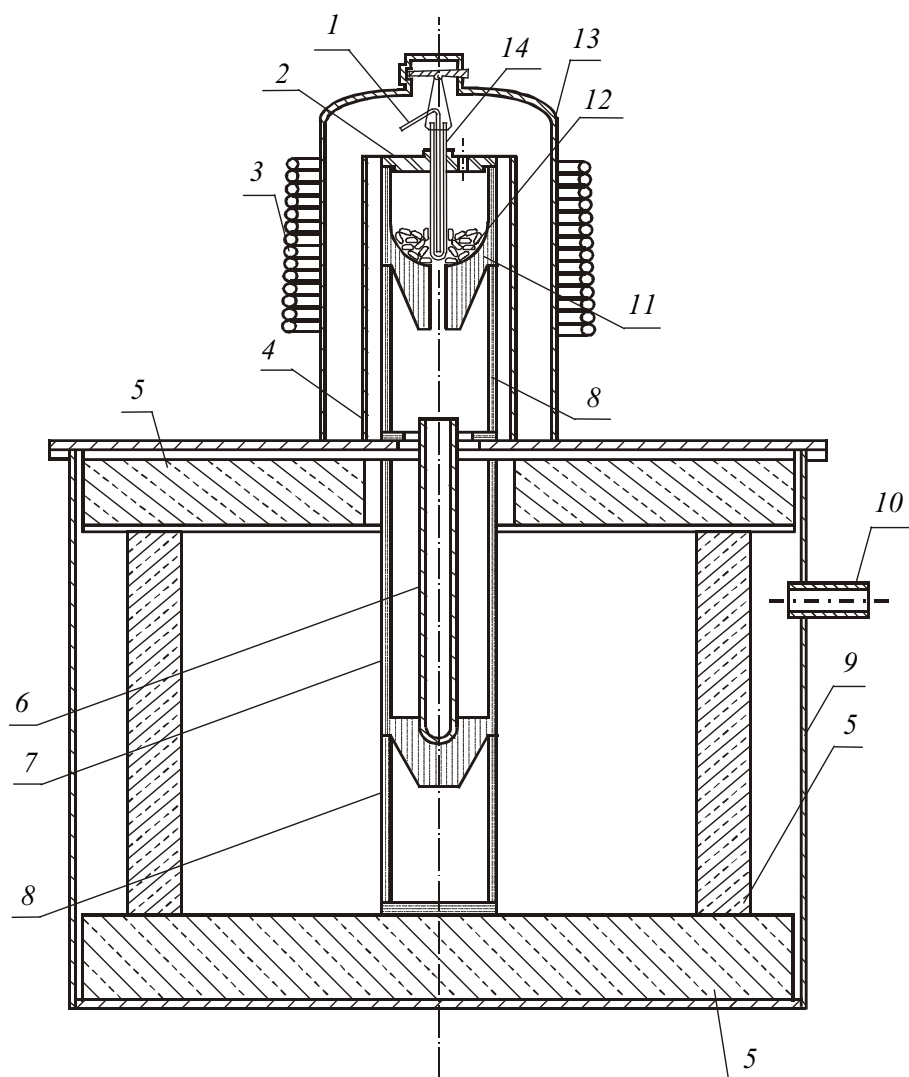


Рис. 5.11. Вакуумная высокочастотная печь для рафинирования и отливки плутония: 1 – термопара; 2 – направляющая стопора; 3 – индуктор; 4 – керамический экран; 5 – огнеупорная керамика; 6 – изложница; 7 – предохранительный тигель; 8 – подставка; 9 – печной вакуумный кожух; 10 – вакуумная линия; 11 – плавильный тигель; 12 – плутоний; 13 – колпак из тугоплавкого стекла; 14 – стопор

Вакуумирование печи проводится в две стадии. Вначале форвакуумным насосом создается разряжение до 0,2–0,3 мм рт.ст., а затем после некоторой выдержки для спокойного выделения из металла газов и паров с помощью диффузионного насоса давление понижается до 0,01 мм рт.ст. Во время нагрева до температуры 1150–1200 °С давление повышается до 10 мм рт.ст. При указанной температуре процесс рафинирования ведется в течение 45–60 минут, после чего стопор поднимается, жидкий плутоний сливается в изложницу.

После слива жидкого плутония нагрев печи выключается, и система заполняется чистым инертным газом – гелием. Изложница, охлажденная до комнатной температуры, разбивается и из нее извлекается слиток. Черепки изложницы направляются на извлечение из них плутония. В плавильном тигле на стенках обычно остаются тонкие пленки оксидов плутония, а также всплывшие нелетучие примеси (оксокарбонитриды), которые также направляются на регенерацию. Количество таких отходов составляет в среднем около 3 % от массы металла. Вся операция вакуумного рафинирования занимает около 8–10 часов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии основное внимание уделено технологии получения ядерного топлива на основе урана и плутония. Получение оксидного топлива на основе урана базируется на процессах получения из природного уранового сырья высокочистых оксидов, тетрафторида урана с последующим обогащением последнего по изотопу U^{235} и переработкой до UO_2 или урана металлического.

Получение высокочистых оксидов урана основано на применении современных экстракционно-сорбционных технологий с минимальными потерями урана.

Гексафторид урана на зарубежных заводах получают преимущественно путем восстановления высших оксидов до диоксида урана, гидрофторирования до тетрафторида и фторирования последнего до гексафторида урана элементарным фтором. В России разработан и осуществлен в промышленном масштабе способ прямого фторирования закиси-оксида урана элементарным фтором до гексафторида урана.

Серьезным недостатком на стадии обогащения гексафторида урана по изотопу U^{235} следует считать накопление отвального гексафторида урана. До сих пор в мире не разработан экономичный способ его переработки с целью освобождения фтора, связанного в гексафториде. Отвальный гексафторид продолжает накапливаться на открытых площадках разделительных заводов, в специальных металлических контейнерах. Необходимы особые меры по предотвращению возможного загрязнения окружающей среды и на решение этой проблемы должно быть сосредоточено самое серьезное внимание.

Во всех типах ядерных реакторов с топливом из природного или обогащенного урана образуется плутоний, который может быть использован как вторичное ядерное топливо. Извлечение плутония из облученного ядерного топлива – задача очень сложная и до настоящего времени большинство отработанного топлива атомных электростанций не регенерируется и хранится в специальных хранилищах. Тем не менее радиохимическая переработка оксидного топлива энергетических реакторов в 90-е годы XX века стала превращаться в устойчиво работающую отрасль промышленности. Это стало возможным после разработки

на высоком уровне трехстадийного водно-эксплуатационного разделения урана и плутония при высокой степени очистки их от примесей.

Дальнейшие усовершенствования водно-экстракционной технологии направлены на упрощение и удешевление технологии при сохранении высокой эффективности извлечения урана и плутония. Среди задач по совершенствованию радиохимической технологии наиболее важными являются минимизация отходов, снижение их радиоактивности и безопасное обращение с ними. Поиск новых технологических решений включает углубленное изучение не только резервов водно-экстракционной технологии, но и потенциальных возможностей конкурентоспособных, в том числе неводных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Часть I

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Руды и металлы, 2006. – 396 с.
2. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. – М.: Госатомиздат, 1961. – 330 с.
3. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969. – 381 с.
4. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майров А.А. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964. – 397 с.
5. Галкин Н.П., Майров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. – М.: Изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. – 348 с.
6. Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производства радиоактивных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
7. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. – М.: Госатомиздат, 1961. – 586 с.
8. Чесноков Н.И., Котенко Е.А., Грязнов М.В. Уранодобывающая промышленность капиталистических стран. Современный этап развития. – М.: Атомиздат, 1979. – 144 с.
9. Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В. и др. Уран, методы его определения. – М.: Атомиздат, 1960. – 263 с.
10. Химия актиноидов / под ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс – М.: Мир, 1999. – 647 с.
11. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 400 с.
12. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков В.С. Ионообменное оборудование атомной промышленности. – М.: Электроатомиздат, 1987. – 248 с.
13. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии. – М.: Металлургия, 1982. – 375 с.
14. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978 – 336 с.

Часть II

1. Зильберман Я.И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. – М.: Изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. – 330 с.
2. Переработка ядерного горючего: пер. с англ. / под ред. С. Столера, Р. Ричарда. – М.: Атомиздат, 1964. – 646 с.
3. Вольский А.Н., Стерлин Я.М. Металлургия плутония. – М.: Наука, 1967. – 251 с.

4. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Металлургия ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1968. – 482 с.
5. Химическая технология облученного ядерного горючего: / под ред. Шевченко В.Б. – М.: Атомиздат, 1971. – 448 с.
6. Плутоний: Справочник / под ред. О. Вика, Том I. – М.: Атомиздат, 1971. – 424 с.
7. Громов Б.В., Савельева В.И., Шевченко В.Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.
8. Химия актиноидов: В 3-х т. Т2: Пер. с англ. / под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса – М.: Мир, 1999. – 647 с.
9. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. – М.: Изд-во Атомэнергоиздат, 2006. – 573 с.

Учебное издание

МАСЛОВ Александр Антонович
КАЛЯЦКАЯ Галина Васильевна
АМЕЛИНА Галина Николаевна
ВОДЯНКИН Алексей Юрьевич
ЕГОРОВ Николай Борисович

ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Учебное пособие

Научный редактор
доктор химических наук,
доцент

И.И. Жерин

Редактор

С.В. Малервейн

Компьютерная верстка

Д.В. Сотникова

Дизайн обложки

О.Ю. Аршинова
О.А. Дмитриев

Подписано к печати 05.11.2009. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл.печ.л. 8,37. Уч.-изд.л. 7,58.

Заказ 1483-09 Тираж 75 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
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