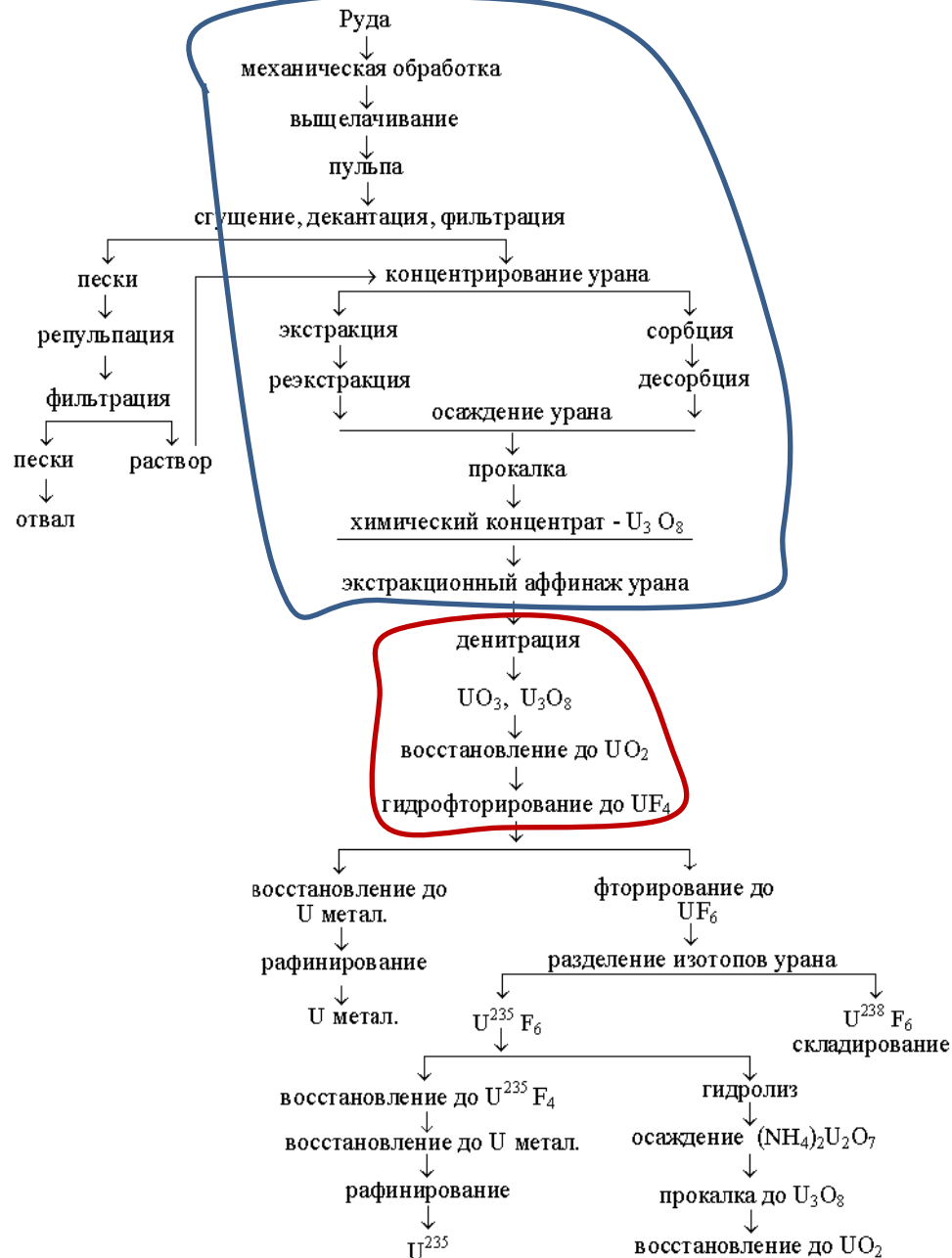
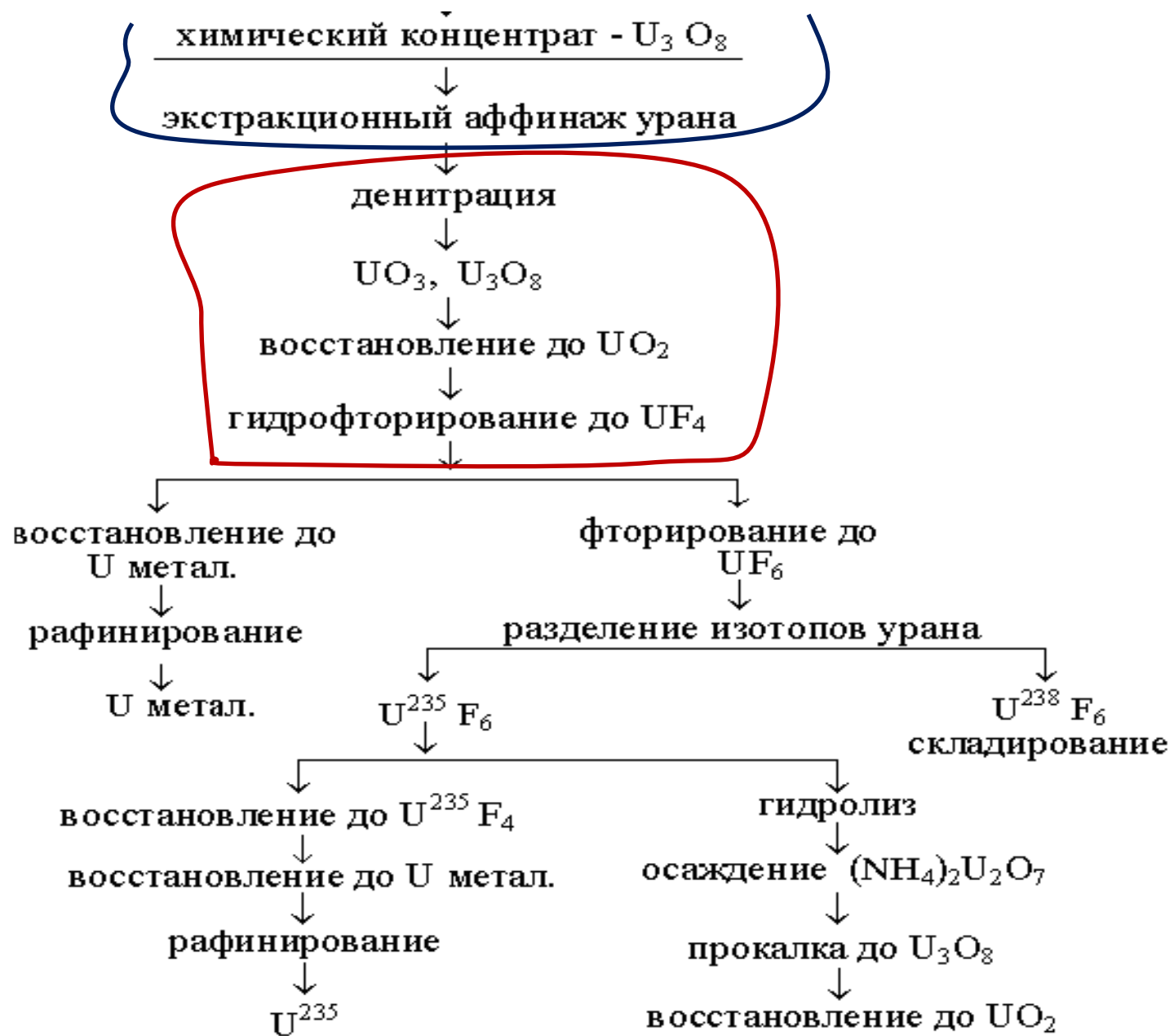


ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА

Общая схема переработки урансодержащих руд

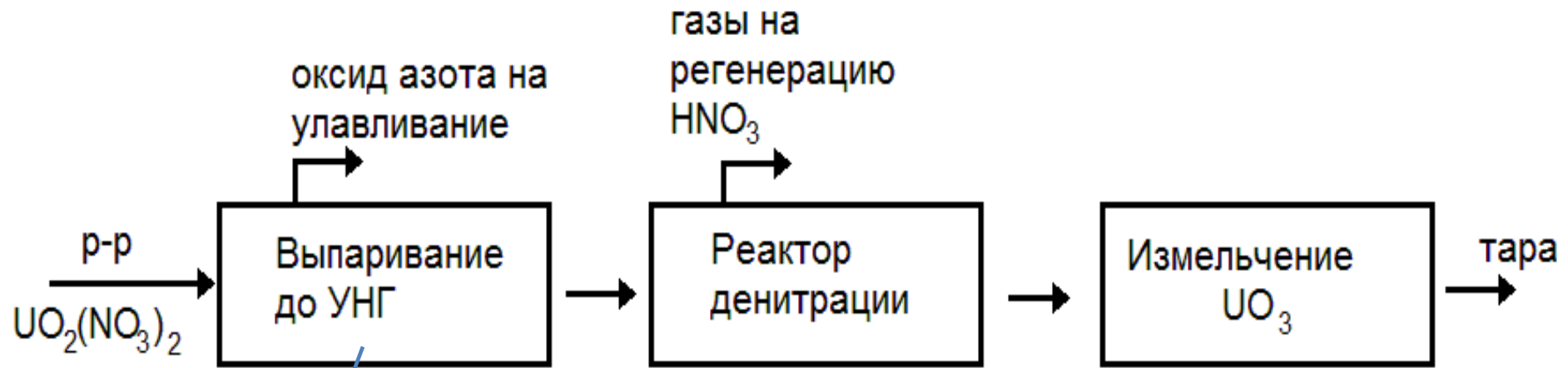




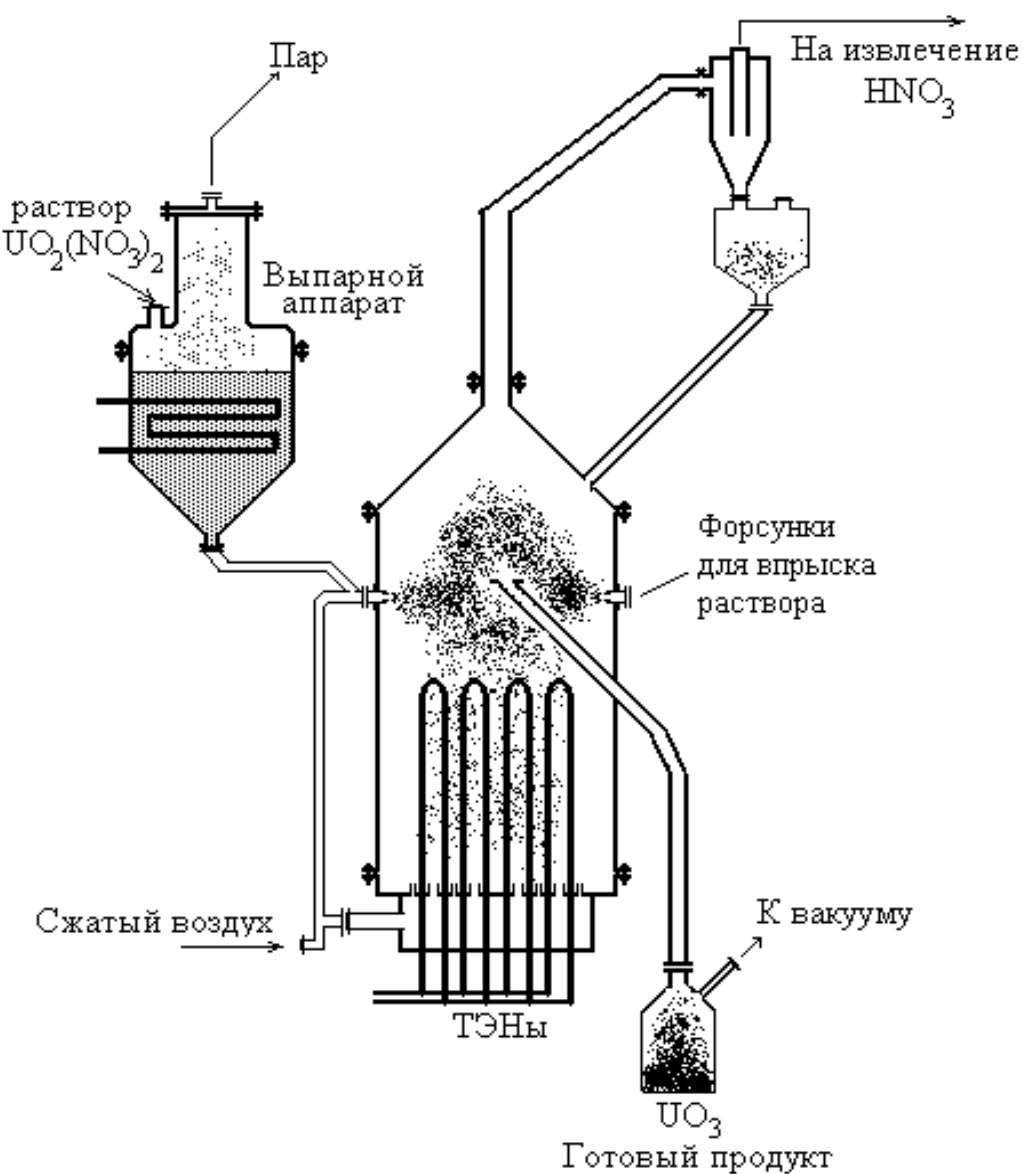
Способы «денитрации» $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- «сухой»
- «мокрый»

Схема получения UO_3 из нитрата уранила («сухая» высокотемпературная денитрация)



Получение UO_3 из нитрата уранила («сухая» высокотемпературная денитрация)



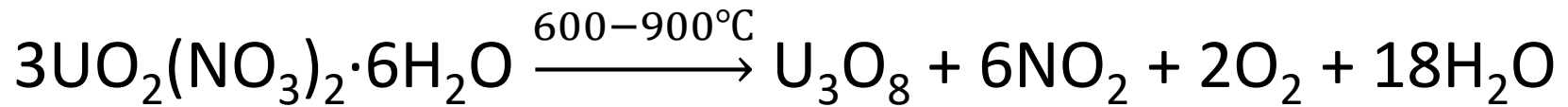
Денитрация проводится в высокоинтенсивном аппарате кипящего слоя.

Аппарат оборудован внешними и внутренними электронагревателями для подвода большого количества тепла при обезвоживании УНГ.

Перед пуском в аппарат загружают неподвижный слой UO_3 порошка, который далее переводят в псевдооживленное состояние (кипящий слой) нагретым сжатым воздухом. Затем включают подачу-впрыск УНГ через форсунки в интенсивно перемешиваемый кипящий слой. Денитрация УНГ проходит на поверхности твердых частиц, которые непрерывно разгружаются через переточную трубу. Частицы UO_3 с диаметром 150–200 мкм имеют многослойное («луковичное») строение.

«Сухая» высокотемпературная денитрация

Процесс денитрации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сухим способом можно проводить также в пламенном реакторе, где необходимое для разложения УНГ тепло подводится к факелу путем сжигания природного газа, или в плазмотронах с электродуговым или высокочастотным разрядом.



Достоинства «сухих» методов денитрации:

- простота метода;
- отсутствие вспомогательных реактивов.

Недостатки «сухих» методов денитрации:

- плохой контроль за размерами частиц оксида;
- высокая эндотермичность процессов \Rightarrow высокая энергоёмкость.

Получение высших оксидов урана («мокрая» денитрация)

- **Осаждение полиуранатов** из реэкстракта после экстракционного аффинажа:



- **Фильтрование суспензии** (барабанный вакуумный фильтр)
- **Сушка солей** (барабанная вращающаяся печь, 150-250 °C)
- **Прокаливание солей уранила** (барабанная вращающаяся печь):

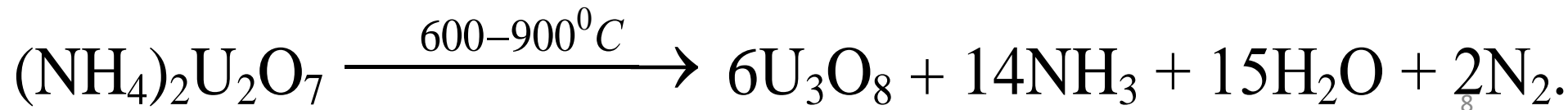
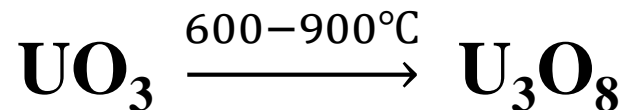
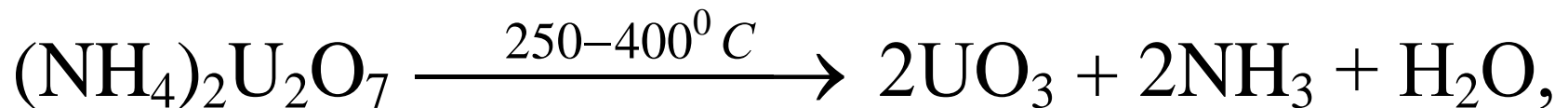
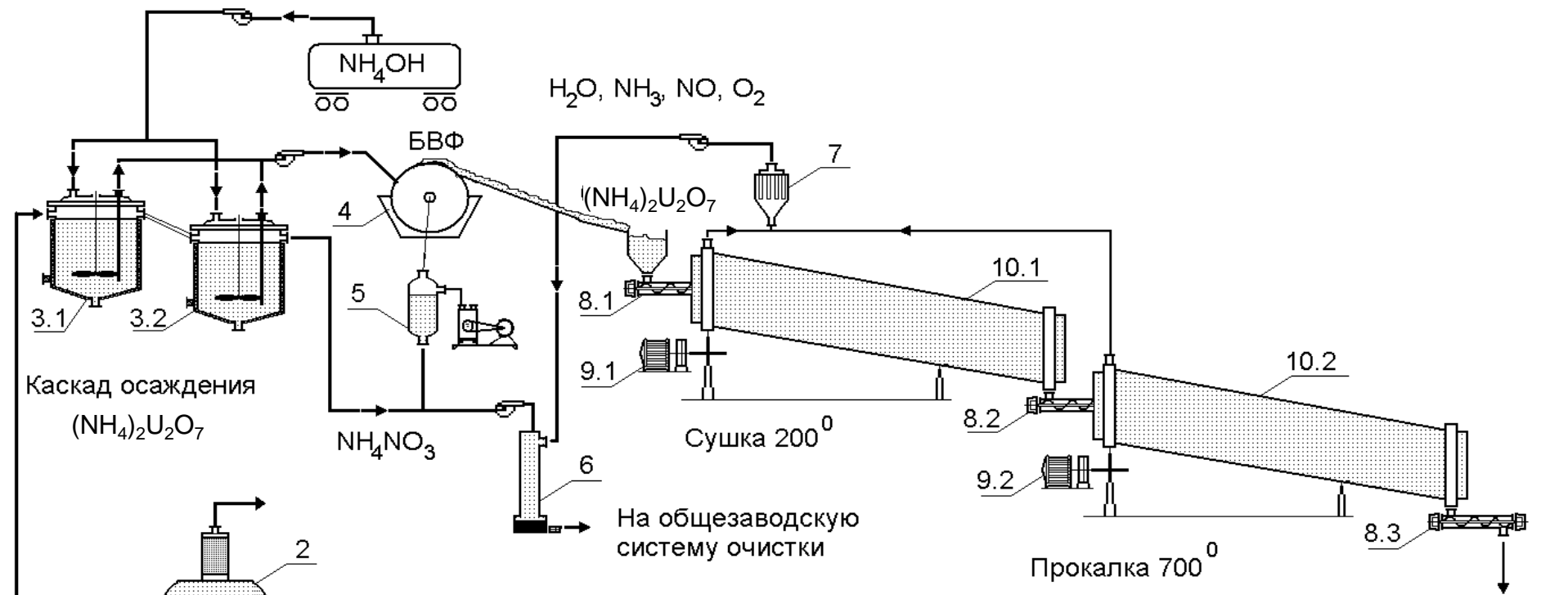


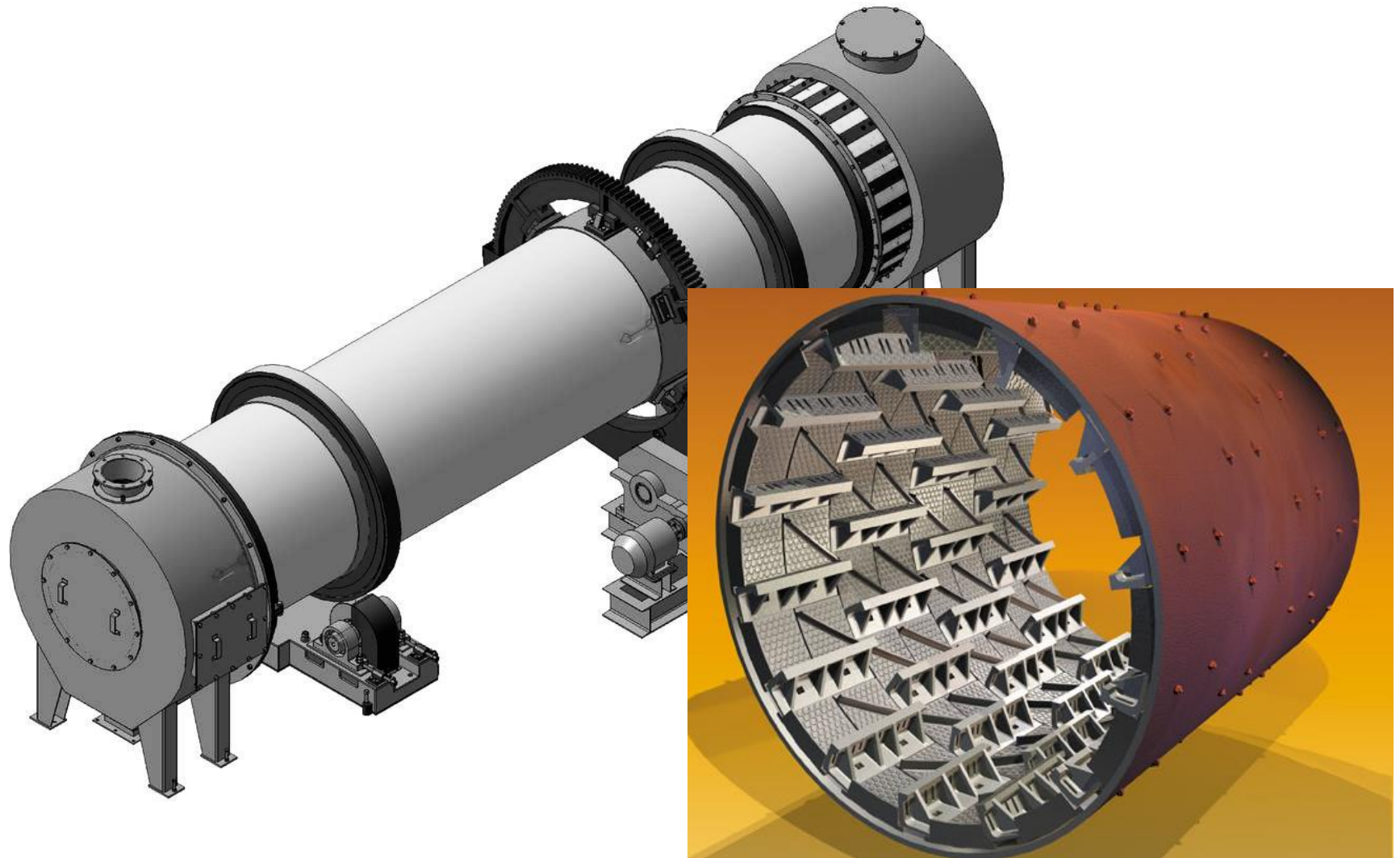
Схема получения U_3O_8 из полиуранатов аммония



- 1.1 - ёмкость с исходным раствором уранилнитрата,
 1.2 - ёмкость с упаренным раствором уранилнитрата;
 2 - выпарной аппарат; 3.1, 3.2 - каскад осаждения,
 4 - барабанный вакуумный фильтр; 5 - переливной ресивер;
 6 - абсорбер; 7 - фильтр отходящих газов;
 8.1, 8.2, 8.3 - шнековые дозаторы;
 9.1, 9.2 - приводы вращающихся печей;
 10.1, 10.2 - барабанные вращающиеся печи.

U_3O_8
 Готовый продукт

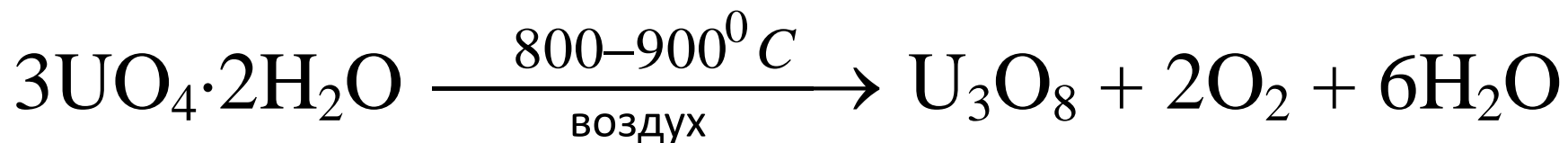
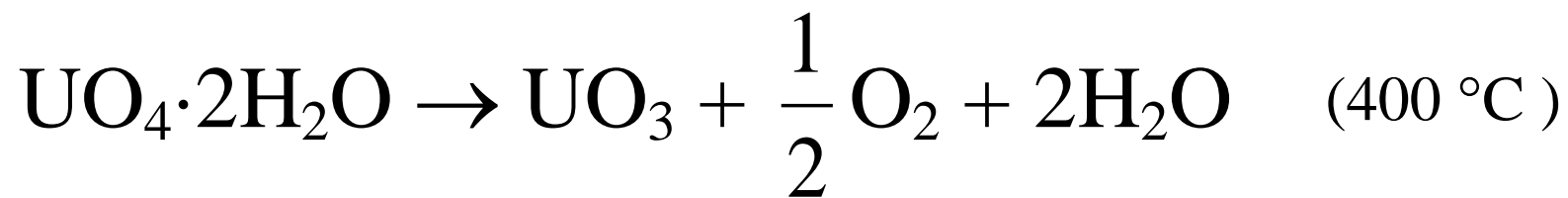
Получение оксидов урана.
Барabanная вращающаяся печь.



Получение оксидов урана. Барabanная вращающаяся печь.

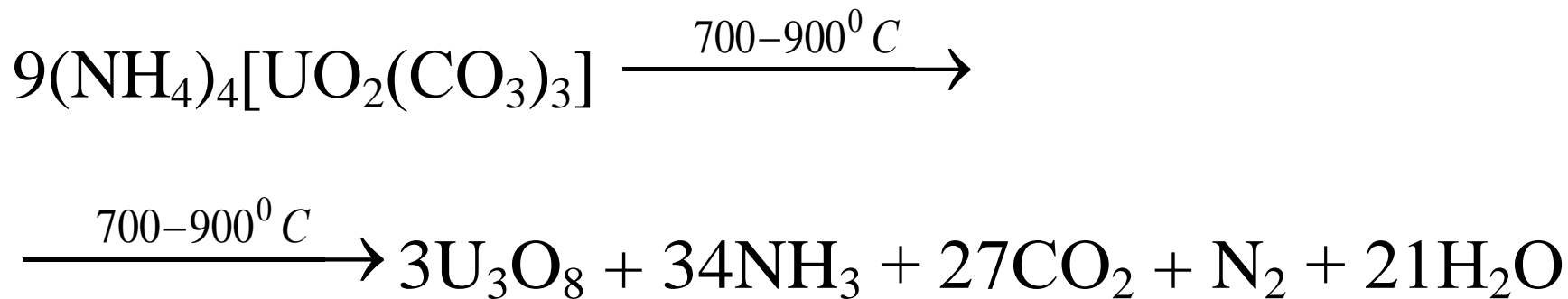


Получение высших оксидов урана
из пероксида урана



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

На воздухе:

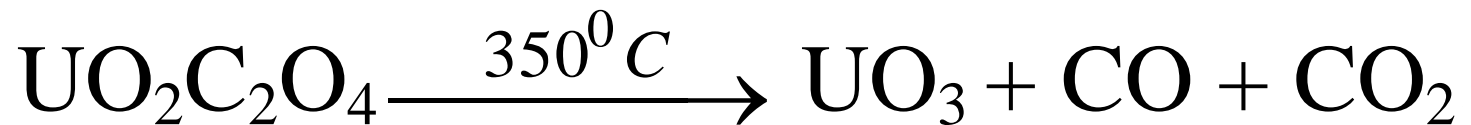


В инертной атмосфере или под вакуумом:

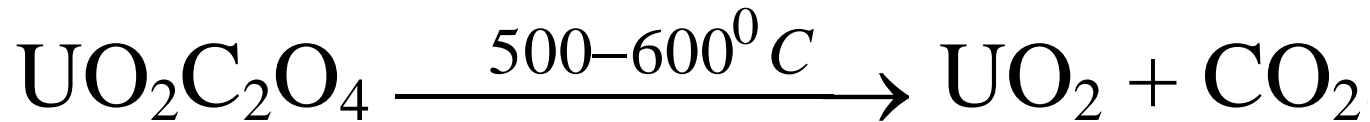


Получение оксидов урана из оксалата уранила

На воздухе:

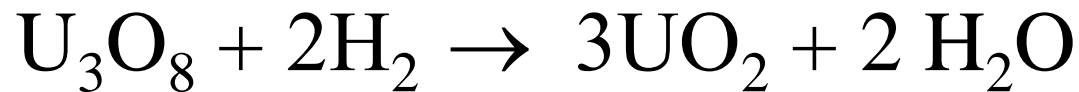
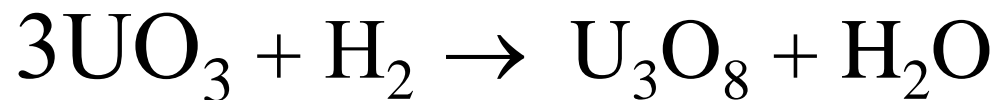


В инертной атмосфере или под вакуумом:

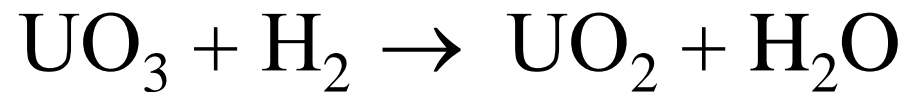


Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана

Стадии восстановления водородом:

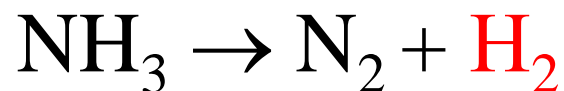


Суммарная реакция:

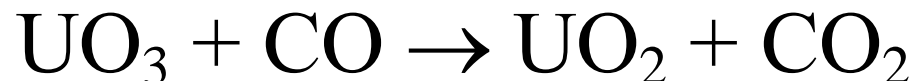


Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана

Восстановление аммиаком:



Восстановление монооксидом углерода:



Тема 13.

ПОЛУЧЕНИЕ

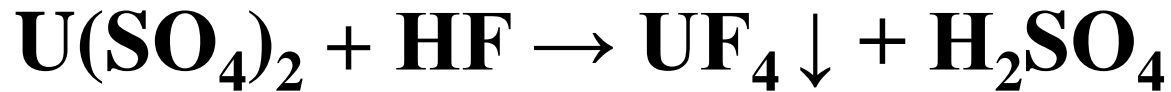
ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

Способы получения тетрафторида урана
разделяют на:

- «мокрый»,
- «полусухой» и
- «сухой».

«Мокрый» способ получения UF₄

Способ заключается в осаждении тетрафторида из растворов U(IV) плавиковой кислотой:

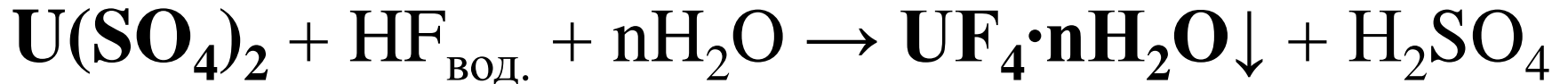


Механизм:



«Мокрый» способ получения UF_4

Осаждение тетрафторида урана происходит в виде кристаллогидратов



Условия осаждения:

- при 20 °С $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ аморфный
- при 40-60 °С $UF_4 \cdot 1,5H_2O$
- при 90-100 °С $UF_4 \cdot 0,5H_2O$ кристаллический

«Мокрый» способ получения UF₄

Кристаллогидраты → в барабанные печи:

- **сушка** – удаления гигроскопической влаги при 105-110 °С,
- **прокаливание** – удаления кристаллизационной влаги при 400-450°С.

Гидролиз UF₄



Для полного подавления гидролиза необходимо присутствие газообразного HF

«Мокрый» способ получения UF_4

Тетрафторид урана получают также

прокаливанием двойной соли $NH_4UF_5 \cdot H_2O^$ ($NH_4UF_5 \cdot 0,5H_2O$)*

Образуется при осаждении бифторидом аммония NH_4HF_2



Сушка при 105-110 °С.

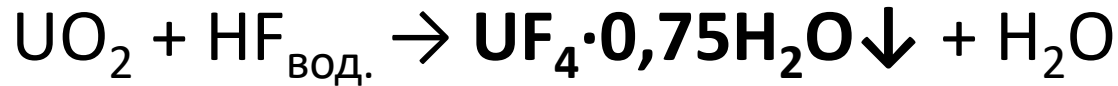
Прокалка при 500 °С:



** $NH_4UF_5 \cdot H_2O$ и $NH_4UF_5 \cdot 0,5H_2O$ – хорошо фильтрующиеся кристаллогидраты с минимальным количеством кристаллизационной воды. При их осаждении достигается очистка от таких примесей как: Al, Fe, Cu, Mn, V, Co, Ni, Mo и др.*

«Полусухой» способ получения UF_4

Диоксид урана UO_2 растворяют в конц. плавиковой кислоте HF (40%):

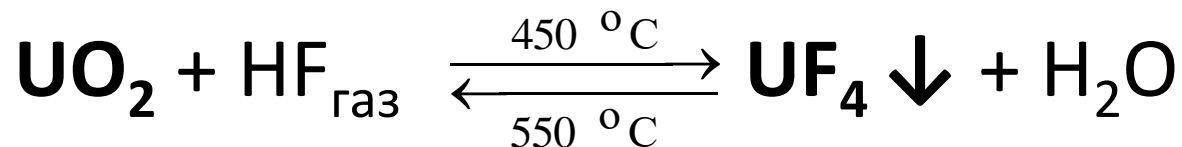


Кристаллогидраты после фильтрования и промывки направляют в барабанные вращающиеся печи для сушки и прокалки в токе водорода (как в «мокром» способе).

Водород подается противотоком к движению твердого продукта.

«Сухой» способ получения UF₄

Заключается в обработке газообразными фторирующими реагентами-неокислителями оксида U(IV)



Процесс гидрофторирования длительный.

Скорость реакции гидрофторирования зависит от свойств UO₂

На реакционную способность UO₂ влияют:

- *материнский состав,*
- *температура получения,*
- *удельная поверхность,*
- *степень агломерации,*
- *содержание примесей и т. д.*

Возможны процессы спекания, перекристаллизации и т. д.,

«Сухой» способ получения UF_4

Термодинамика: процесс гидрофторирования выгодно проводить **при низких температурах,**
НО при этом **скорость реакции низкая.**

=> повышать температуру целесообразно только в том случае если концентрация HF в реакционных газах будет намного выше по отношению к парам воды.

=> **противоток фаз с разделением всего процесса на температурные стадии.**

«Сухой» способ получения UF_4

Процесс гидрофторирования высокоэкзотермичен.

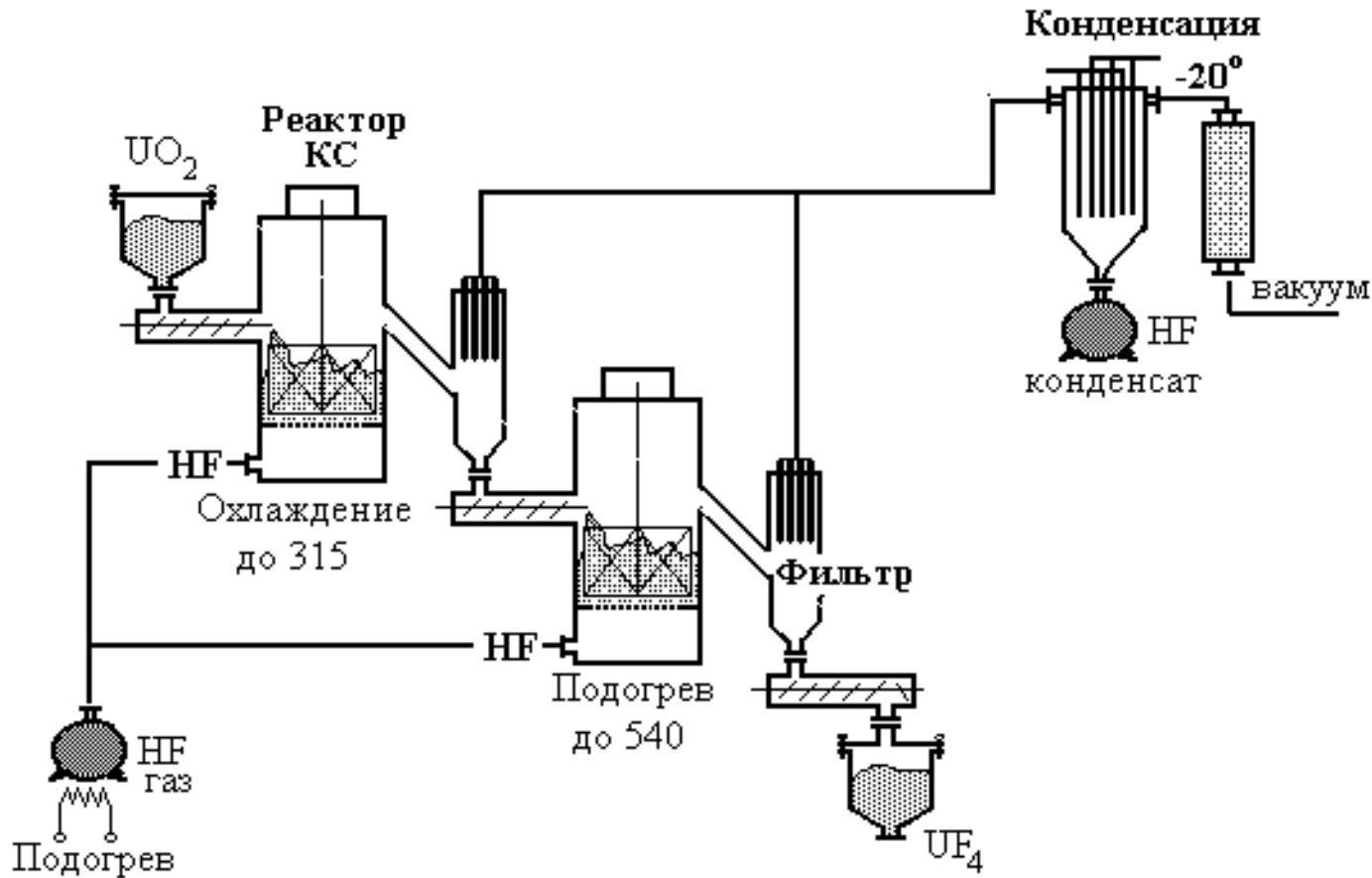
При выборе аппаратуры необходимо искусственно замедлить реакцию в начальной стадии чтобы избежать скачка температур и явлений спекания, а на выходе UF_4 из реактора поддерживать максимальную температуру, т.е. создать условия противотока. При этом на встрече свежего HF с UF_4 , в котором пары H_2O отсутствуют, температура может быть высокой – до $600\text{ }^\circ\text{C}$, а на входе UO_2 в аппарат в пределах $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ для связывания и улавливания непрореагировавшего ранее HF .

«Сухой» способ получения UF_4

Аппаратурные решения, как и для процессов восстановления оксидов, прошли последовательно все способы контакта реагирующих фаз:

- в лодочках с неподвижным слоем,
- виброреакторы,
- горизонтальные аппараты с мешалками для перемешивания неподвижного слоя порошка UO_2
- **к высокоинтенсивному аппарату с псевдоожиженным и кипящим слоем.**

«Сухой» способ получения UF_4



Реакторы кипящего слоя с вертикальными мешалками (5 об/мин) и отдельными бункерами. Мешалки обеспечивают равномерность перемешивания и теплообмен для исключения образования спеков в реакционном объеме.

В реакторе 1 $t=315$ °С, в р-ре 2 $t=540$ °С. Избыток HF от стехиом. 10 %. Производительность при диаметре аппарата 0,75 м и высоте 4 м 14–21 т/сутки.

Качество UF_4 определяется реакционной способностью UO_2 .

«Сухой» способ получения UF_4

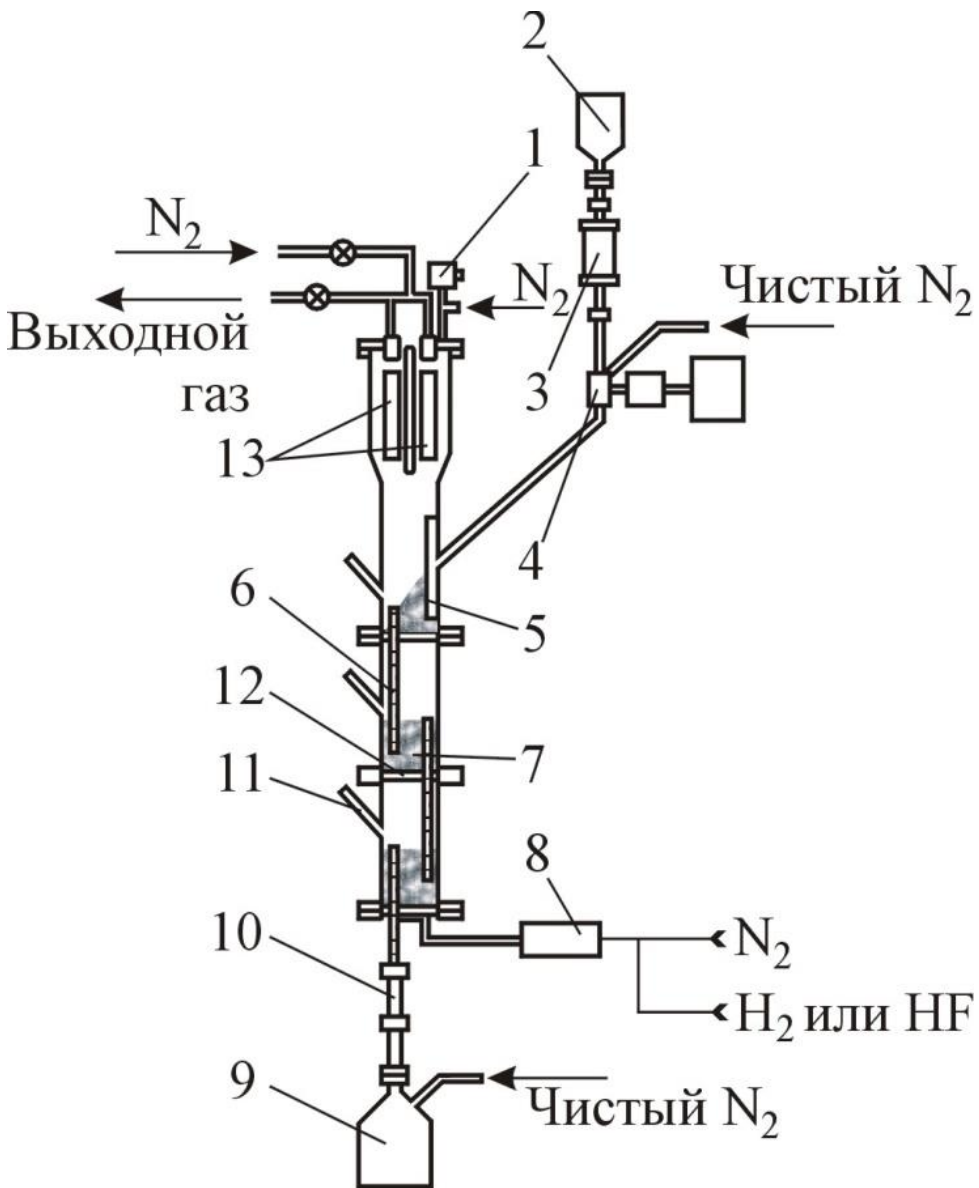


Схема трехступенчатого реактора для гидрофторирования диоксида урана в псевдооживленном слое:

- 1 – клапан для регулирования давления;
- 2 – загрузочный бункер;
- 3 – калиброванная труба для питания;
- 4 – регулятор загрузки;
- 5 – перегородка;
- 6 – сливная труба;
- 7 – псевдооживленный слой;
- 8 – нагреватель газа;
- 9 – приемный бункер;
- 10 – смотровое окно;
- 11 – труба для измерения давления и температуры;
- 12 – газораспределительная решетка;
- 13 – пористые фильтры из монель-металла.

«Сухой» способ получения UF_4

В трехступенчатом аппарате кипящего слоя при скорости подачи газовой фазы, состоящей из **60 % HF и 40 % N_2** , **0,15 м/с** и высоте кипящего слоя на каждой ступени **15–20 см** за 4 часа реагирования в твердой фазе содержание диоксида урана уменьшается до 0,9 %. При этом **температура на верхней ступени составляет 400 °С, на средней – 500 °С и на нижней 600 °С.**

Загруженный продукт в процессе гидрофторирования постепенно **переходит из верхней зоны в среднюю, а оттуда – в нижнюю** через сливные трубы. Предварительно нагретый **фтороводород подают в нижнюю часть реактора**, он проходит через псевдоожиженные слои в верхнюю часть реактора.

Пыль из газового потока в верхней части аппарата улавливается на двух фильтрах, изготовленных из пористого монель-металла.

«Сухой» способ получения UF_4

Преимущества применения кипящего слоя для гидрофторирования диоксида урана:

- интенсивность газового контакта;
- непрерывность процесса;
- хорошая теплопередача и перемешивание псевдооживленной фазы;
- хорошая регулируемость процесса и возможность его полной автоматизации

Тетрафторид урана направляется на

- получение гексафторида урана
- получение металлического урана
- как топливо в жидкосолевых реакторах (в перспективе).