

Тема 15.

**Конверсия обогащенного
гексафторида урана до диоксида**

После разделительного производства обогащённый изотопом U^{235} гексафторид урана необходимо переработать до диоксида урана, а из диоксида изготовить таблетки для ядерных реакторов.

ТВЭЛы бывают *металлические, оксидные* и др. Их изготовление – очень сложный и наукоёмкий процесс, к исходным веществам предъявляются повышенные требования по чистоте. *Металлические ТВЭЛы используются для наработки плутония; оксидные – в энергетических реакторах.*

Методы переработки ГФУ, обогащенного по U-235

Водные методы переработки

- а) аммонийдиуранатный процесс (АДУ)
- б) гидролиз UF_6 с нитратом алюминия $Al(NO_3)_3$
- в) аммонийуранлкарбонатный процесс (АУТК, АУК).

Безводные методы переработки

- а) пирогидролиз UF_6 до UO_2
- б) восстановление гексафторида урана водородом до UF_4 .

АДУ-процесс

Названием АДУ-процесс обязан **аммонийдиуранату** $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ – исходному соединению для получения керамического UO_2 .

Классическая схема АДУ-процесса

(получение керамического UO_2 из UF_6):

- гидролиз UF_6 в воде или в растворе аммиака →
- осаждение полиураната аммония →
- сушка →
- прокалка →
- восстановление до UO_2 .

АДУ-процесс



Гидролиз водой или р-ром NH_4OH



Осаждение уранатов аммония



$t=50-60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3,3\dots3,6 / 7,6\dots7,7$



Сушка



Прокалка до U_3O_8

$t=500-600\text{ }^\circ\text{C}$

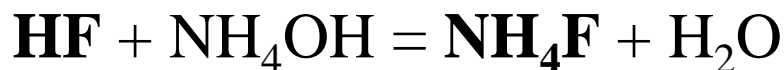
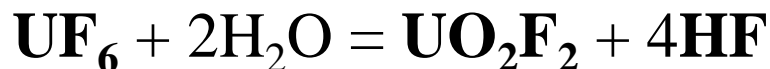


Восстановление до UO_2

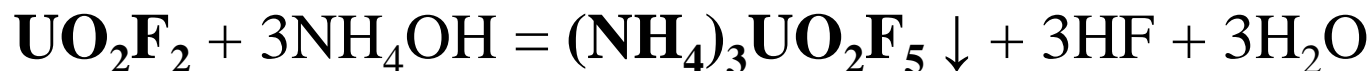
$t=850-950\text{ }^\circ\text{C}$
 $+ \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$ или NH_3

АДУ-процесс

Гидролиз гексафторида урана и осаждение полиураната аммония ведется большим избытком гидроксида аммония по схеме:



При недостатке гидроксида аммония возможна реакция:



Аппараты:

- аппараты вертикальные с мешалкой (осаждение полиураната);
- вакуумный фильтр;
- барабанные вращающиеся печи (сушка и прокаливание, восстановление закиси-окиси до диоксида урана).

АДУ-процесс

Извлечение урана в осадок составляет более 99,5%.

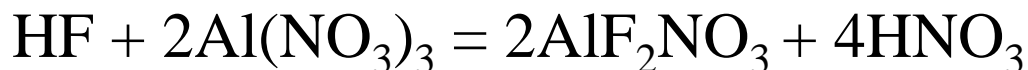
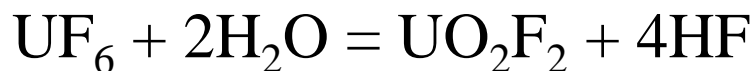
Отфильтрованный осадок полиураната содержит несколько процентов фтора. Далее осадок полиуранатов просушивают и прокаливают до U_3O_8 , которую восстанавливают водородом до UO_2 . В результате такого способа переработки получается мелкодисперсный порошок диоксида урана, при прессовании которого получают образцы с высокой плотностью – не менее 95% от теоретической (около 10 г/см^3).

Получаемый порошок UO_2 с содержанием до 5% ^{235}U используется для изготовления таблетированного топлива энергетических реакторов типа ВВР, а порошок UO_2 , обедненный по изотопу ^{235}U , – для топлива зоны воспроизводства реакторов на быстрых нейтронах.

Недостаток метода – нестабильность свойств порошков UO_2 .

Гидролиз UF_6 с нитратом алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Способ позволяет уже на начальной стадии связать F-ион в прочное соединение с алюминием и вывести его из растворов на последующей стадии экстракции:



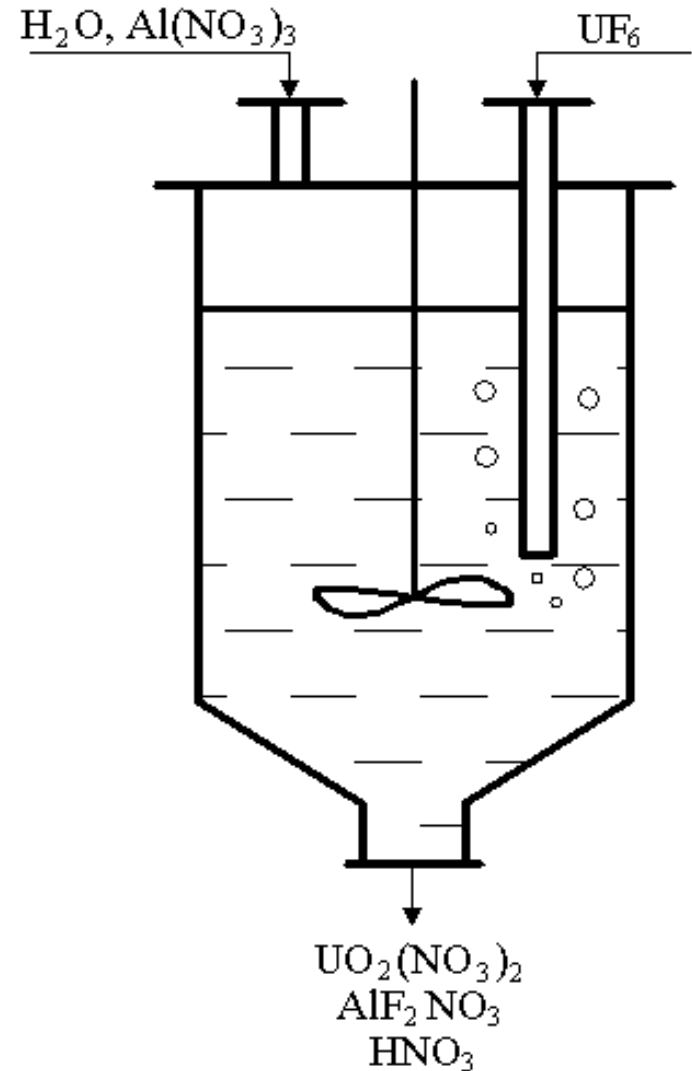
Комплексы AlF_2NO_3 и $\text{AlF}(\text{NO}_3)_2$ подавляют диссоциирующее действие F-иона на процесс экстракции урана и защищают аппаратуру от коррозии.

Гидролиз UF_6 с нитратом алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Барботажа UF_6

Для гидролиза ГФУ используют барботажный или струйный метод.

Барботажный метод заключается в подаче газообразного UF_6 в раствор через газоподводную трубку в аппарат с мешалкой.

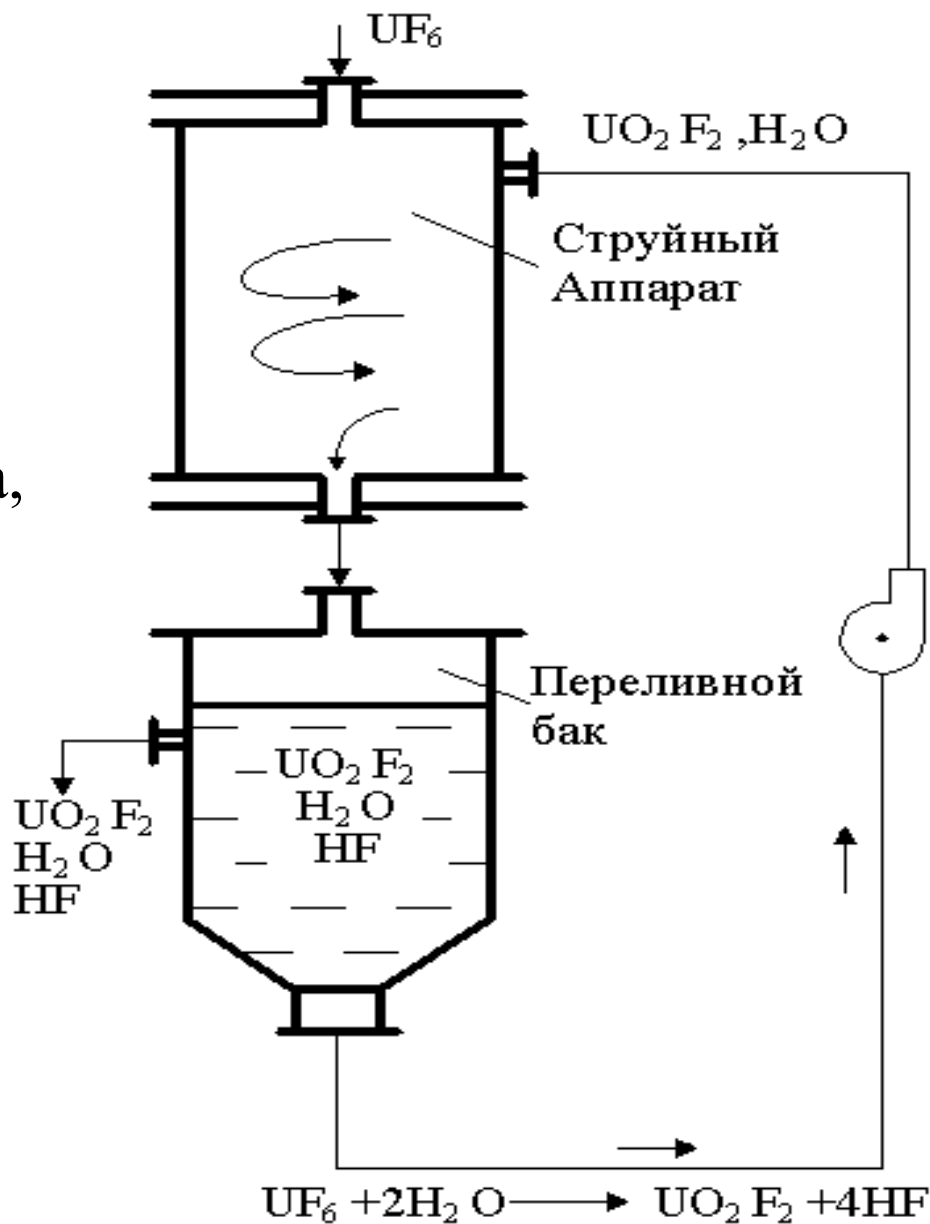


Гидролиз UF_6 с нитратом алюминия $Al(NO_3)_3$

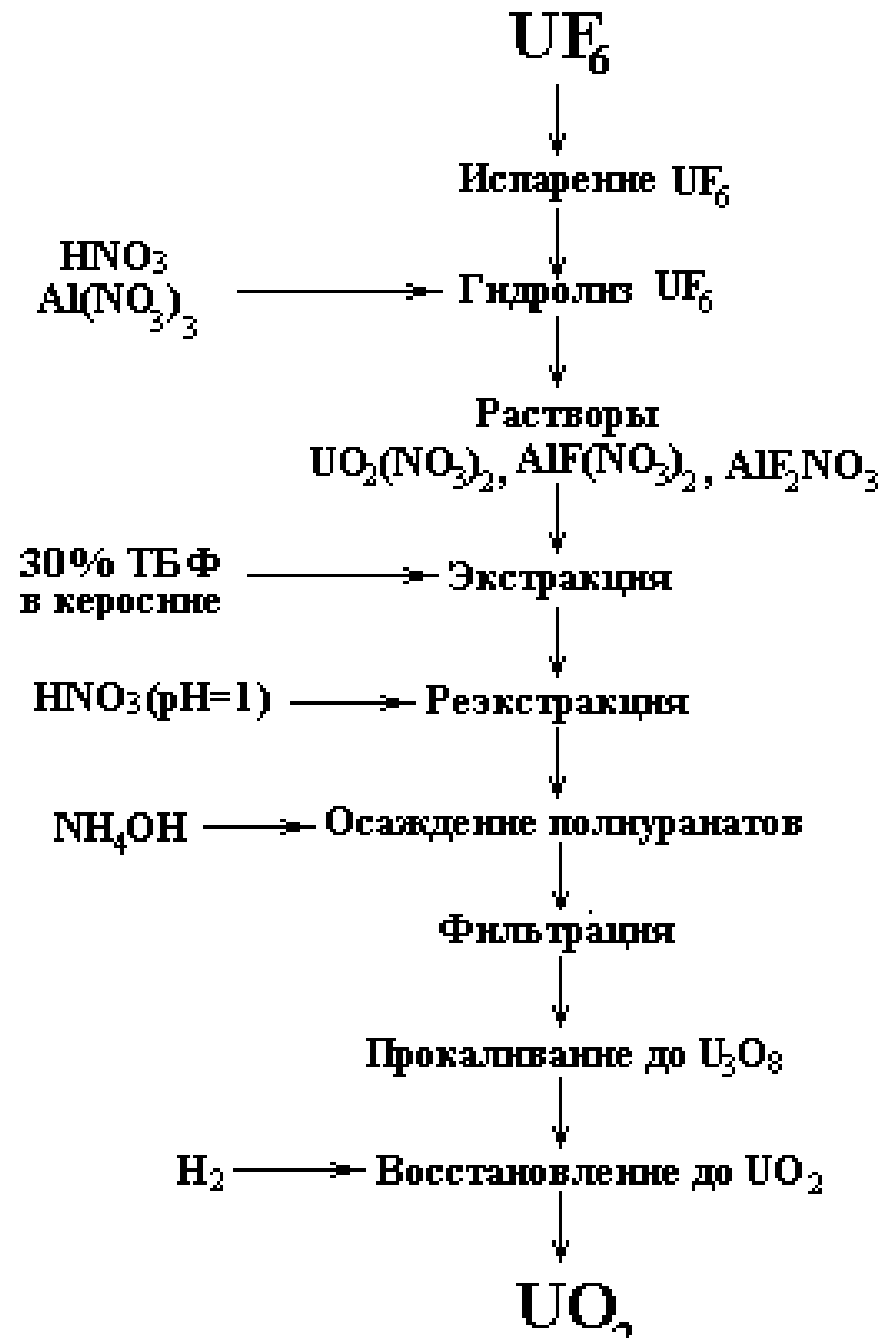
Струйный метод – более современный и производительный.

ГФУ подается в верхнюю часть вертикального аппарата, водный раствор тангенциально водится через стенку и по винтовой траектории опускается вниз.

$P=4$ атм., $t=104^\circ C$.



Гидролиз UF_6 с нитратом алюминия $Al(NO_3)_3$

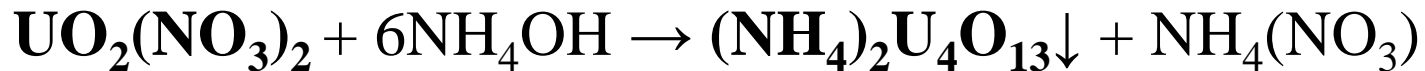


Гидролиз UF_6 с нитратом алюминия $Al(NO_3)_3$

Экстракцию урана проводят ТБФ (30% раствор в керосине), *реэкстракцию* – слабым раствором азотной кислоты (pH=1).

На стадии экстракции происходит очистка от фтора.

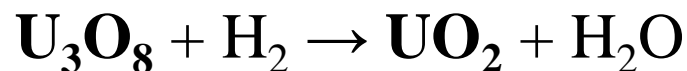
Из реэкстракта проводят *осаждение урана* в виде полиуранатов аммония:



Полиуранаты *просушивают* и *прокаливают* в барабанных вращающихся печах при 690-730 °С:

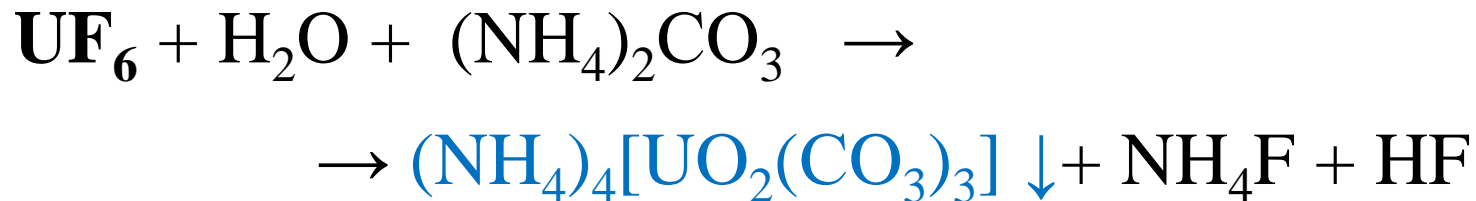


Восстановление до диоксида урана проводят в аналогичных печах при 690-730 °С большим избытком водорода:

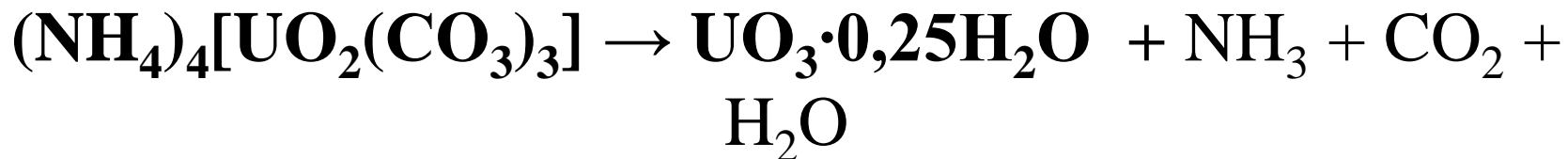


АУК (АУТК)-процесс

Гидролиз UF_6 проводят раствором карбоната аммония, из которого выделяют **аммонийуранилкарбонат**:



Осадок $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ отфильтровывают, просушивают и подвергают термическому разложению:



При дальнейшем прокаливании на воздухе образуется U_3O_8 , в водороде – UO_2 .

АУК (АУТК)-процесс



Гидролиз раствором карбоната аммония



Осаждение АУК (АУТК) $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$



Сушка



Прокалка до высших оксидов



Восстановление до UO_2

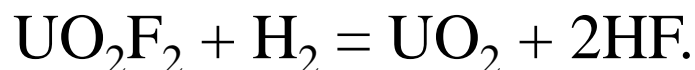
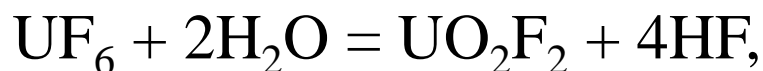
Безводные методы переработки UF_6

Пирогидролиз UF_6

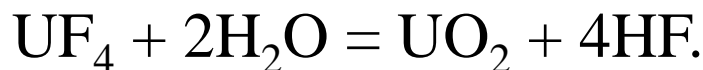
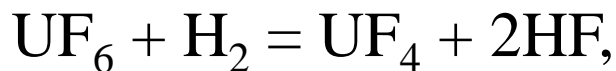
Процесс проводится при повышенных температурах (200-500-1000 °C) в присутствии паров воды.

I. Реакция взаимодействия гексафторида урана со смесью водорода и водяного пара ($H_2 + H_2O$):

1. Цепочка превращений $UF_6 \rightarrow UO_2F_2 \rightarrow UO_2$:



2. Цепочка превращений $UF_6 \rightarrow UF_4 \rightarrow UO_2$:

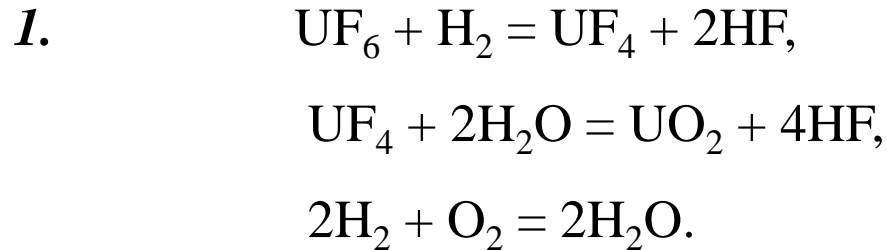


Суммарная реакция взаимодействия гексафторида водорода со смесью водорода и водяного пара:

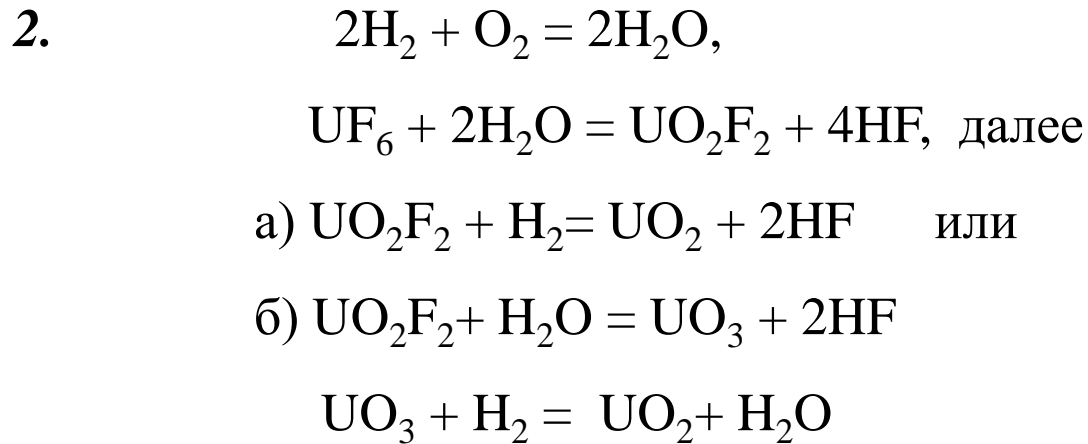


Пирогидролиз UF_6

I I. Реакция взаимодействия гексафторида урана со смесью водорода и кислорода (кислородно-водородная конверсия):



или



Суммарная реакция восстановительного гидролиза в кислородно-водородном пламени:



Безводные методы переработки UF_6

Восстановление UF_6 водородом

Способ переработки UF_6 применяют для получения тетрафторида урана, который далее идет на получение металлического урана методом металлотермического восстановления кальцием или магнием.

