

Химическая технология ядерного топлива

Тема 11. Осаждение хим. концентратов.
Аффинаж урана. Получение оксидов.

Амелина Галина Николаевна

доцент ОЯТЦ ИЯТШ

334-10 к.

Химические концентраты (ХК) осаждают из уран-содержащих регенератов и реэкстрактов *растворами гидроксидов*:

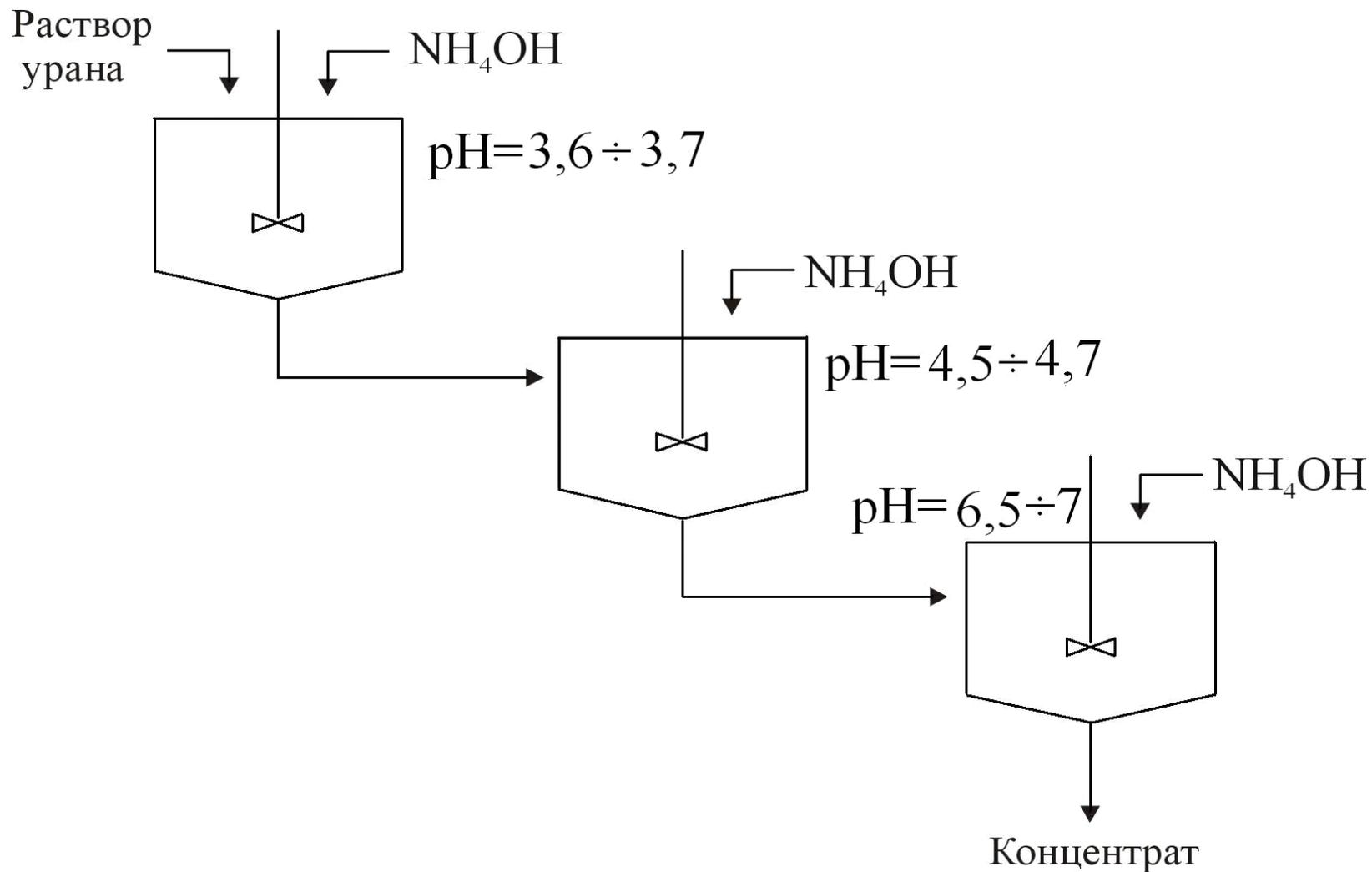
- аммония **NH₄OH**,
- натрия NaOH,
- кальция Ca(OH)₂
- или *оксидами* кальция CaO или магния MgO.



Условия осаждения

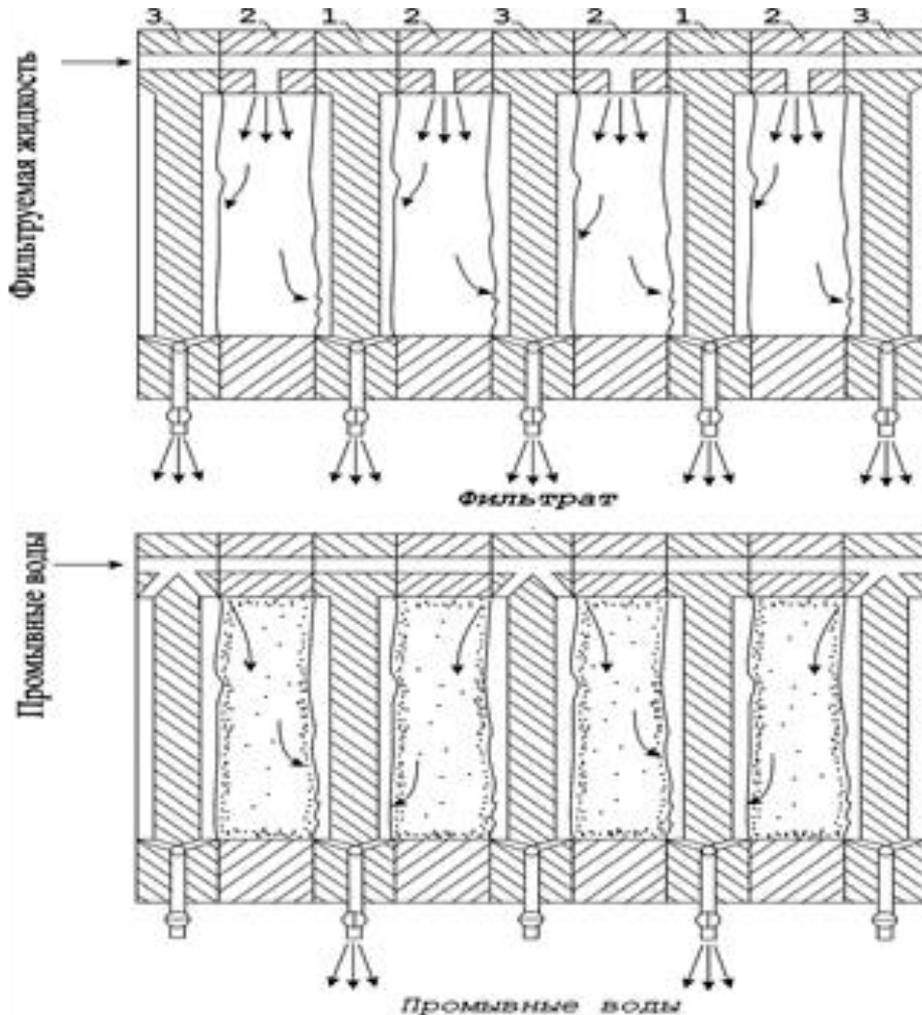
- Остаточная концентрация урана в маточнике (растворе) не более 1–3 мг U / л.
- Температура 60–80 °С.
- Время формирования осадка (осаждения) от 1 до 6 часов.

Схема каскада осаждения



ФИЛЬТПРЕСС

Фильтрование сравнит. жидких пульп ХК – на автоматических фильтпрессах.



Схемы работы фильтпресса:

а – при фильтрации;

б – при промывке осадка;

1 – плита;

2 – рама;

3 – промывная плита

Рабочее давление в

фильтпрессах $0,3 - 1,0 \text{ Мн/м}^2$.

Суммарная фильтрующая поверхность 100 м^2 и более.

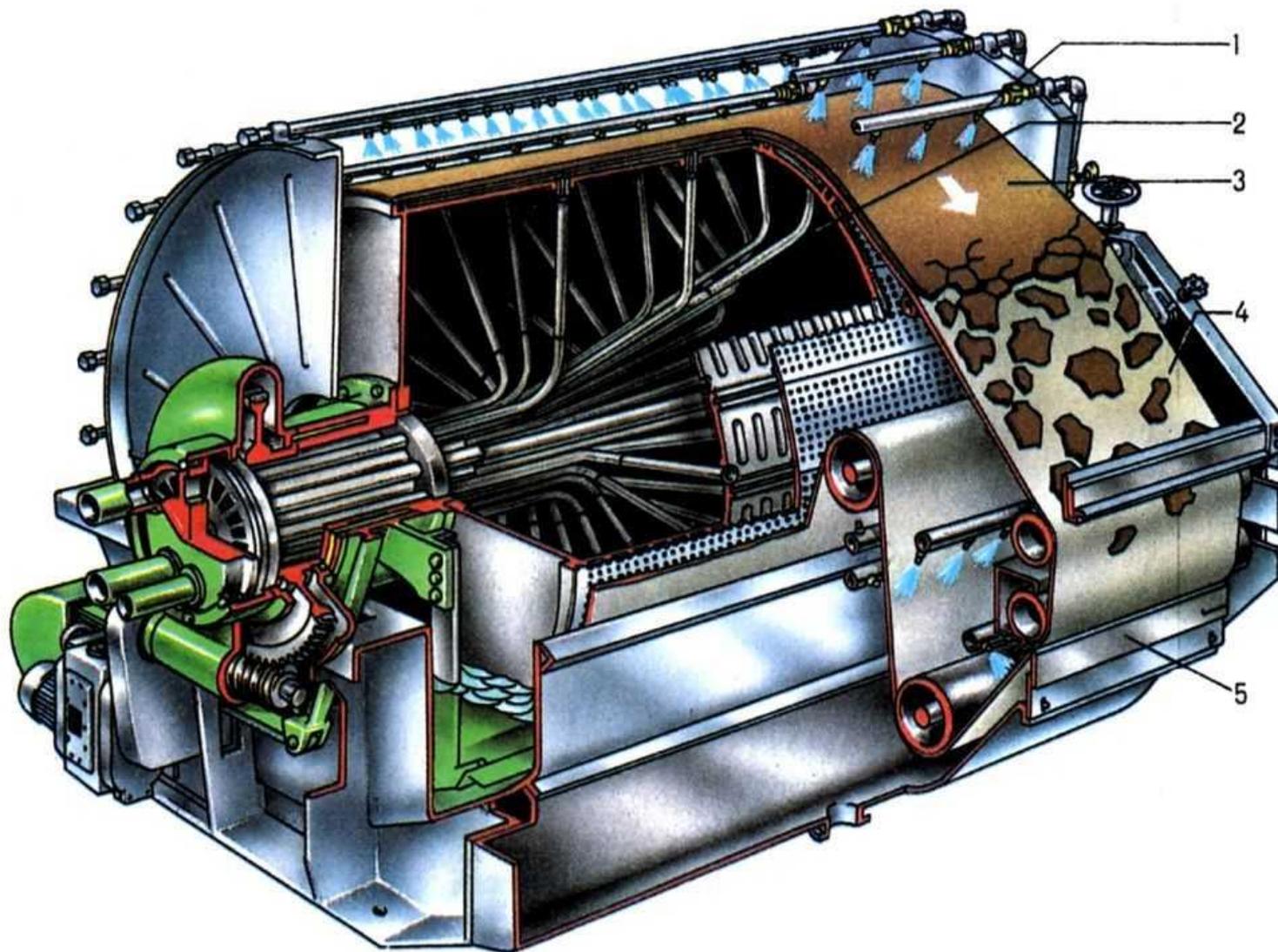
ФИЛЬТПРЕСС



БАРАБАННЫЙ ВАКУУМНЫЙ ФИЛЬТР

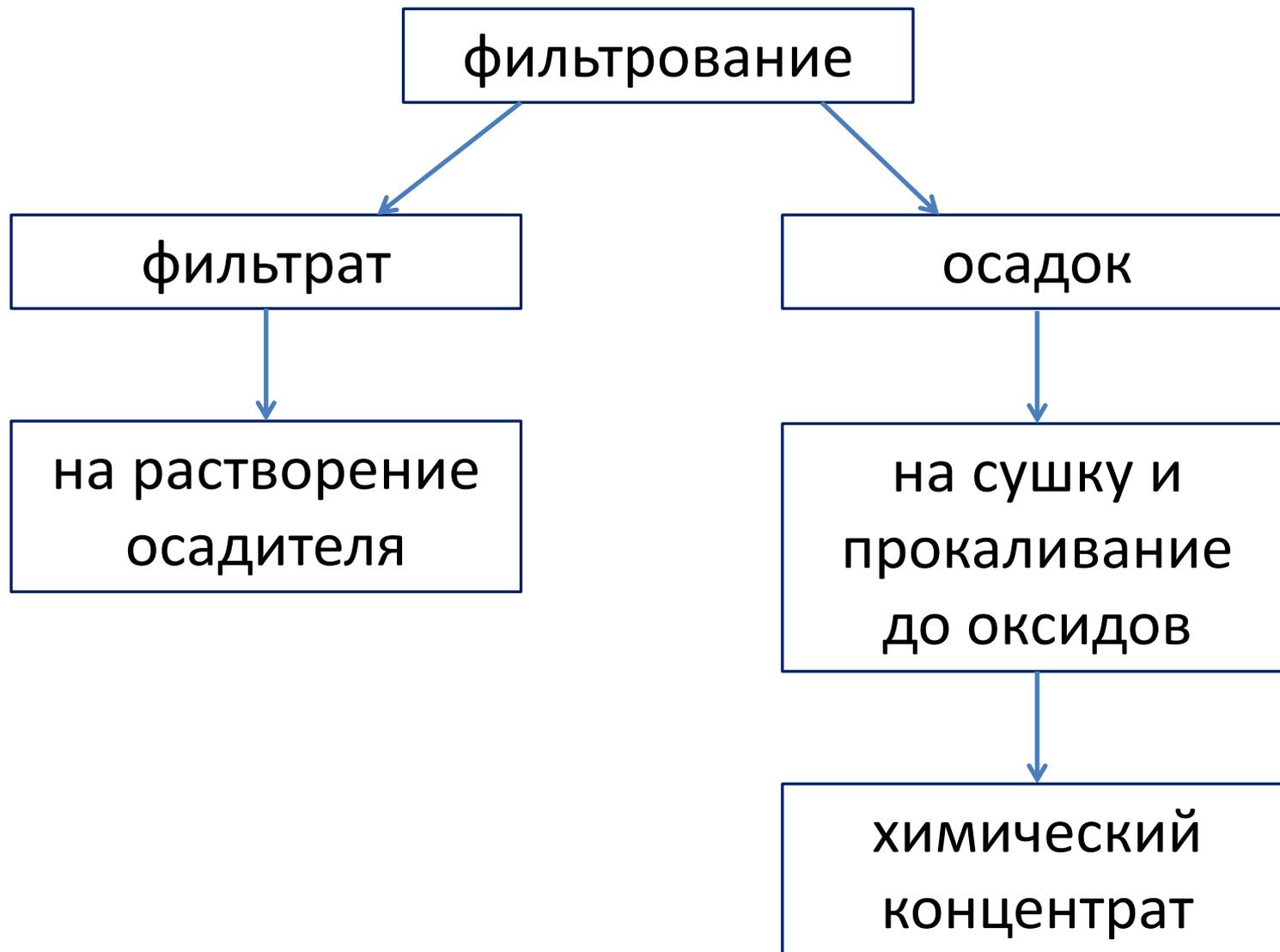


БАРАБАННЫЙ ВАКУУМНЫЙ ФИЛЬТР

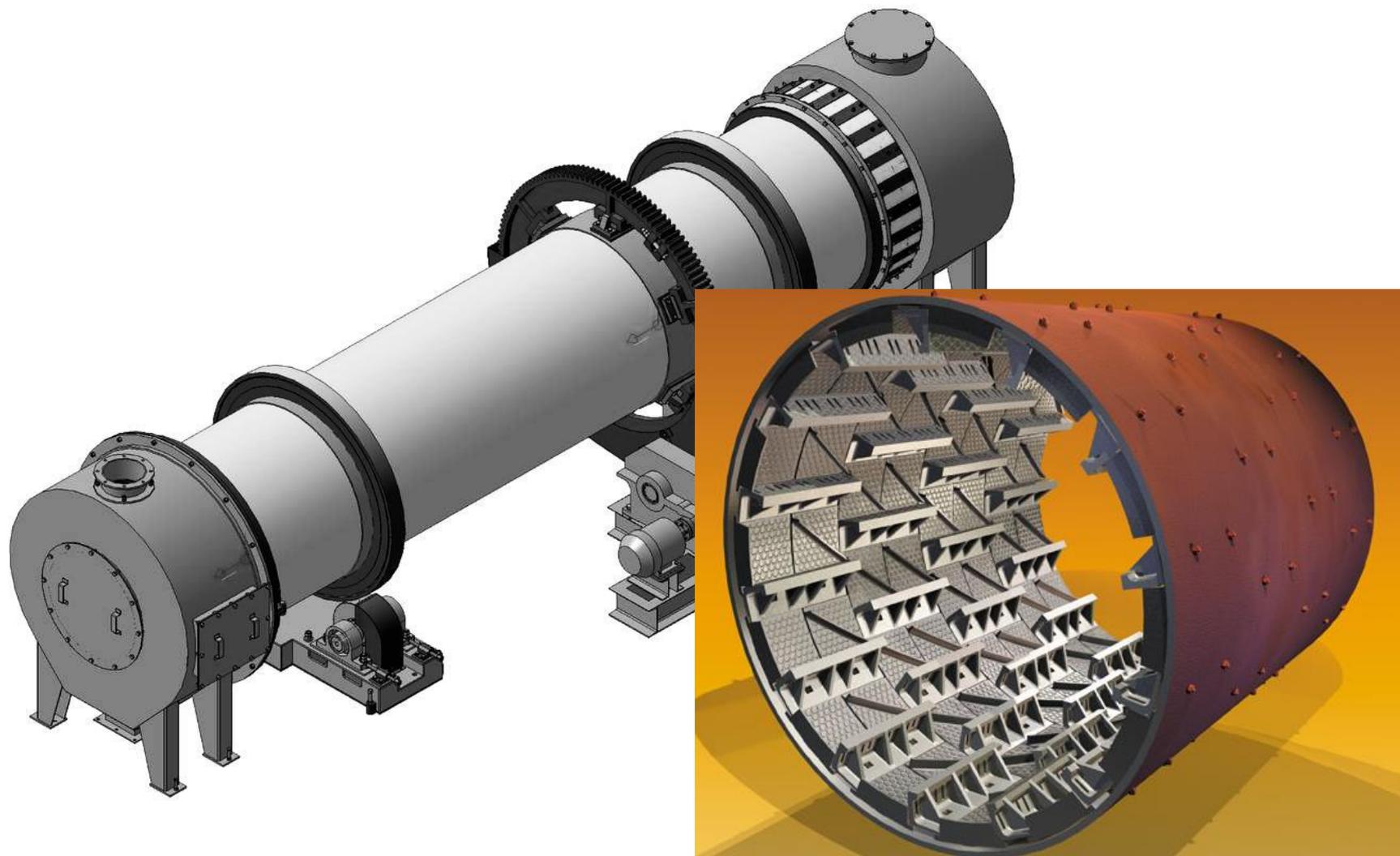


ГИДРОЦИКЛОН





Барabanная вращающаяся печь



Барabanная вращающаяся печь



АФФИНАЖ УРАНА

Состав ХК, % масс.:

- U (U_3O_8) – 60-95
- примеси – до 20.

Основные примеси: Fe, Si, P, V, Al, Mn, S, Ca, Mg и др.

Допустимое содержание примесей в уране ЯЧ

определяется исходя из величины их эффективного поперечного сечения захвата тепловых нейтронов.

- $\sigma > 100$ – нейтроноактивные элементы – не более $10^{-5} - 10^{-6} \%$.

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

- $1 < \sigma < 100$ (Fe, V, Ti, Cr, Ni, Cu, Mo, Nb, N₂) доп. ($10^{-3} - 10^{-4} \%$).
- $\sigma < 1$ (Al, Si, P, S, Ca, Pb, Zr, O₂, F₂, C, Mg) доп. $\geq 10^{-3} \%$.

ОСАДИТЕЛЬНЫЙ АФФИНАЖ

Реагенты-осадители:

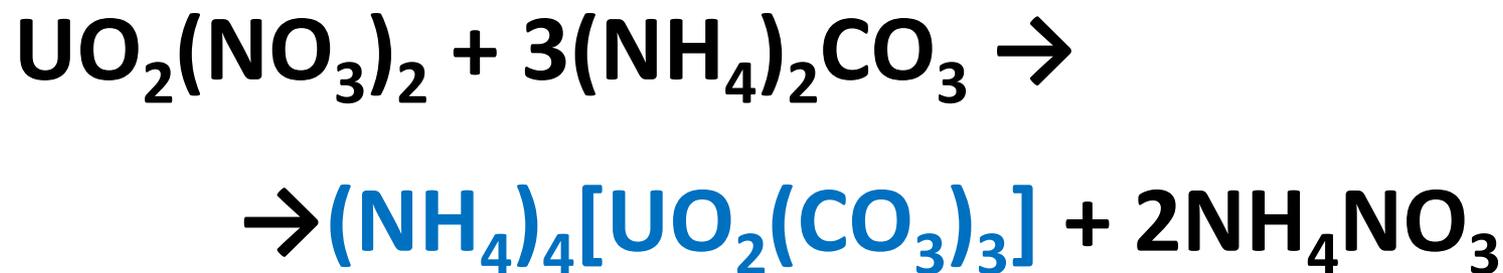
- пероксид водорода H_2O_2 ,
- щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- бикарбонат аммония NH_4HCO_3

Пероксидный аффинаж

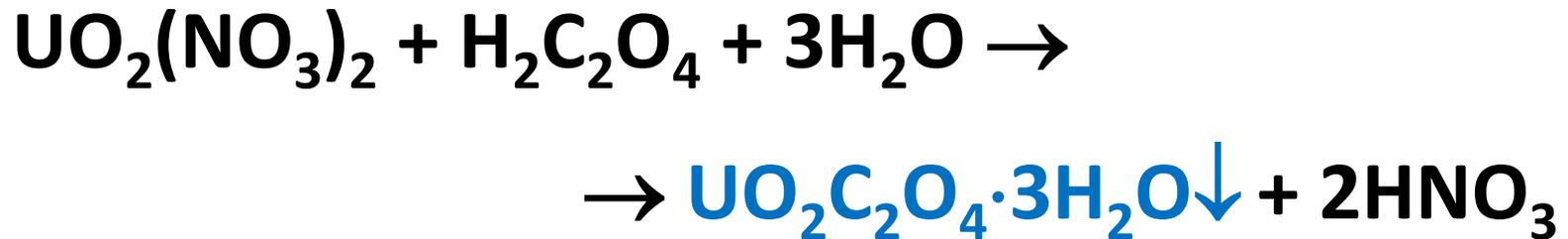


- pH = 1,5 – 2,0 (нейтрализация изб. азотной кислоты);
- температура 20 – 35 °С;
- интенсивное перемешивание.

Карбонатный аффинаж



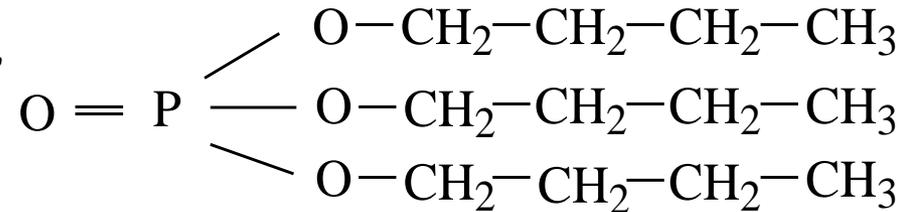
Оксалатный аффинаж



Осадок отделяют от раствора промывают, просушивают и прокаливают до U_3O_8 при 700–900 °С.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

ТБФ – нейтральный алкилфосфат,
(C₄H₉O)₃PO



Физические свойства ТБФ:

| | |
|--|-------------------------------|
| молекулярная масса | 266,32 г/моль |
| плотность при 25 °С | 0,973 г/см³ |
| 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 | 0,332 спуаз |
| растворимость в воде при 25 °С | 0,39 г/л |
| растворимость воды в ТБФ при 25 °С | 64 г/л |
| диэлектрическая постоянная при 30 °С | 7,97 |

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Инертные органические разбавители:

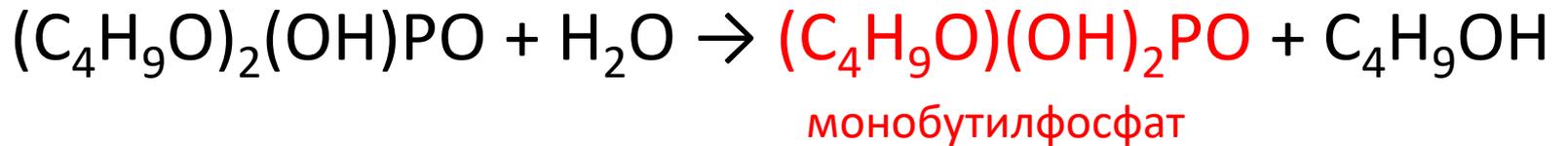
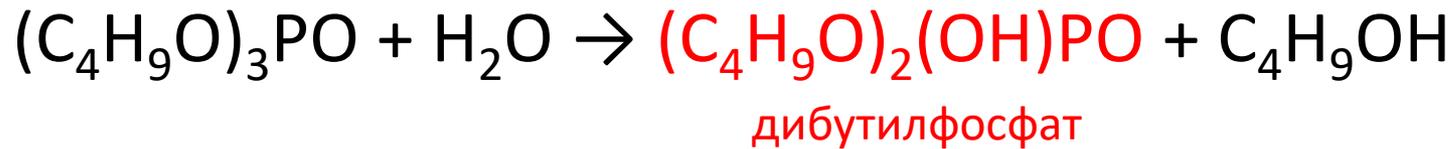
- гексон,
- керосин,
- предельные углеводороды.

Керосин – сложный нефтяной дистиллят,

- кипит при 190–270 °С,
- плотность при 25 °С 0,8 г/см³,
- температура вспышки 38–43 °С.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Гидролиз ТБФ:



Скорость гидролиза ТБФ $\approx 0,001\%$ в час.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

ТБФ хорошо экстрагирует те соли азотной кислоты, которые легче всего ассоциируются в молекулы:

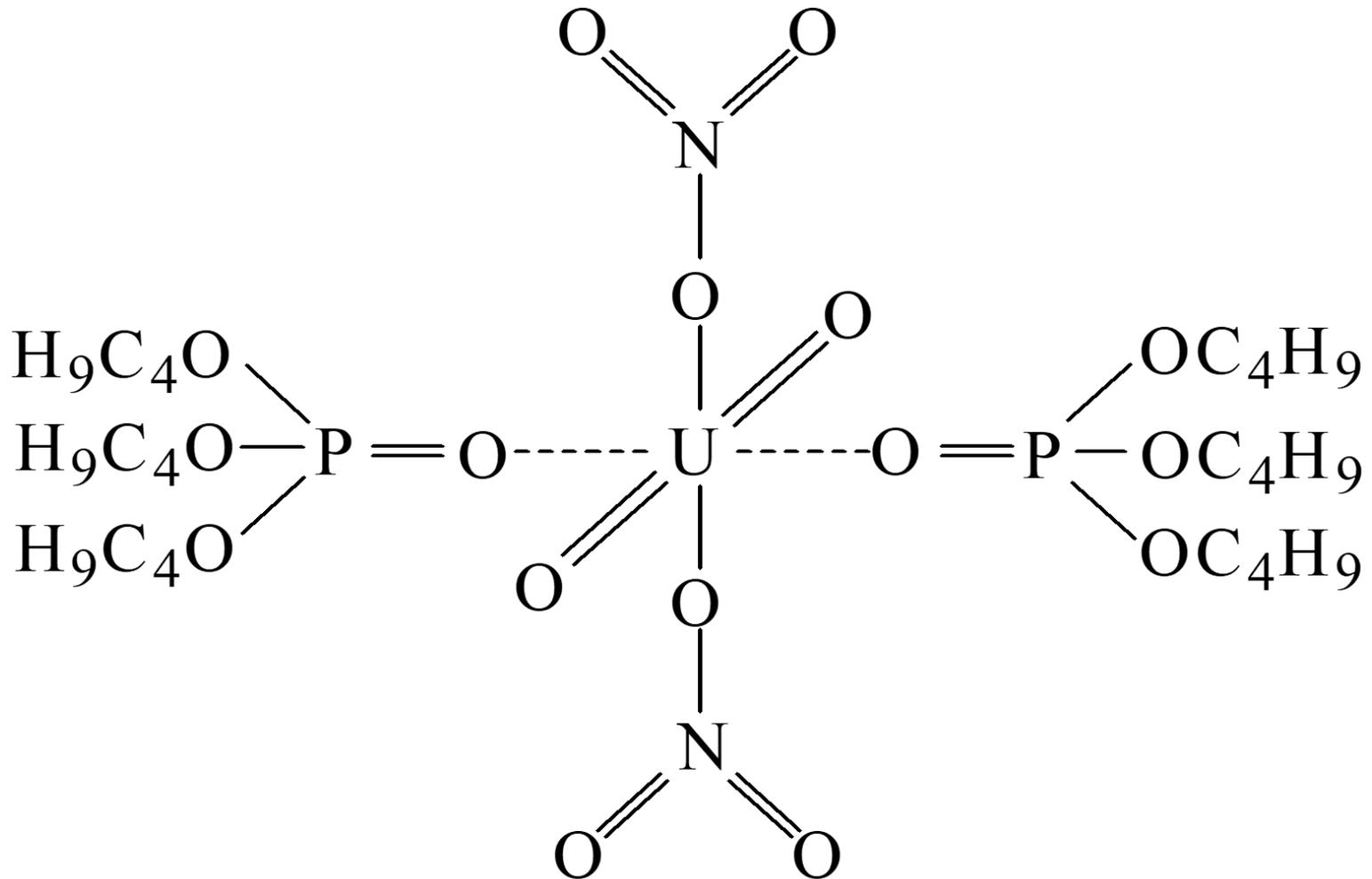
- нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
- нитрат тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$,
- нитрат плутония $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$,
- отчасти нитрат циркония $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ и нитрат гафния $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$.

Реакция экстракции урана из азотнокислых растворов с образованием сольватов:



ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Структурная формула сольвата:



ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Высаливатели:

1) нитраты других металлов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 ,
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$...

2) азотная кислота



ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Величина коэффициента распределения D уранилнитрата м-ду водным раствором и раствором трибутилфосфата ТБФ в разбавителе **зависит от:**

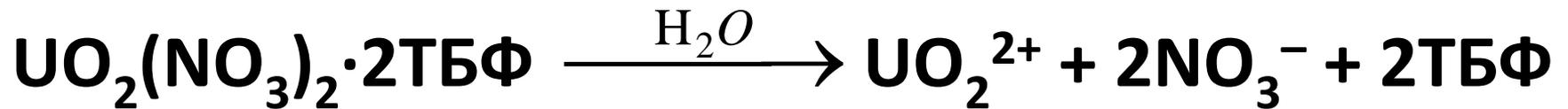
- 1) *концентрации урана;*
- 2) *концентрации азотной кислоты*



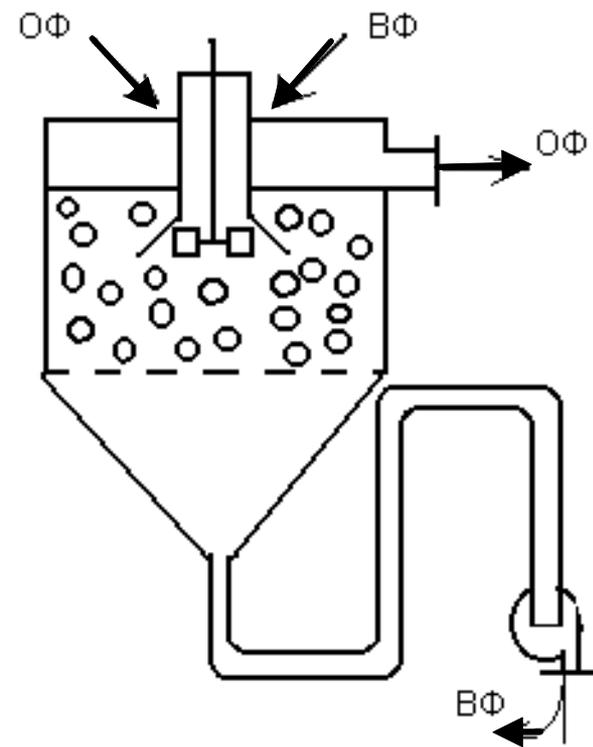
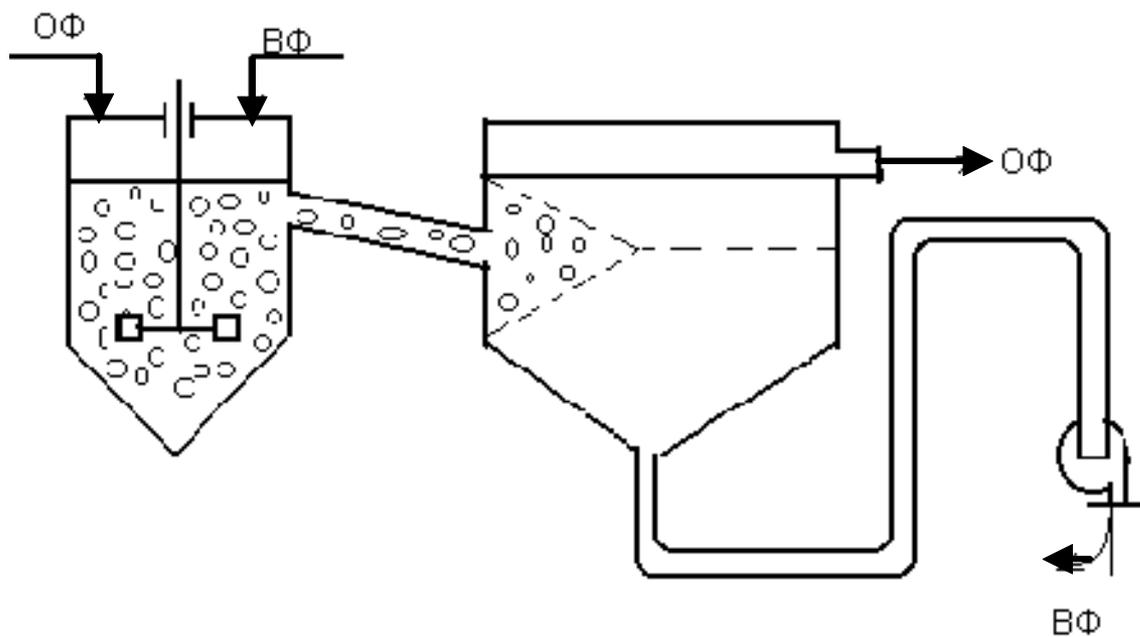
- 3) *концентрации нитратов других металлов;*
- 4) *концентрации ТБФ в разбавителе (20–40 %-е р-ры ТБФ в разбавителе);*
- 5) *сорта разбавителя (гексон, керосин, предельные углеводороды);*
- 6) *температуры растворов.*

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Реэкстракцию нитрата уранила из ТБФ проводят очищенной слабо подкисленной водой:

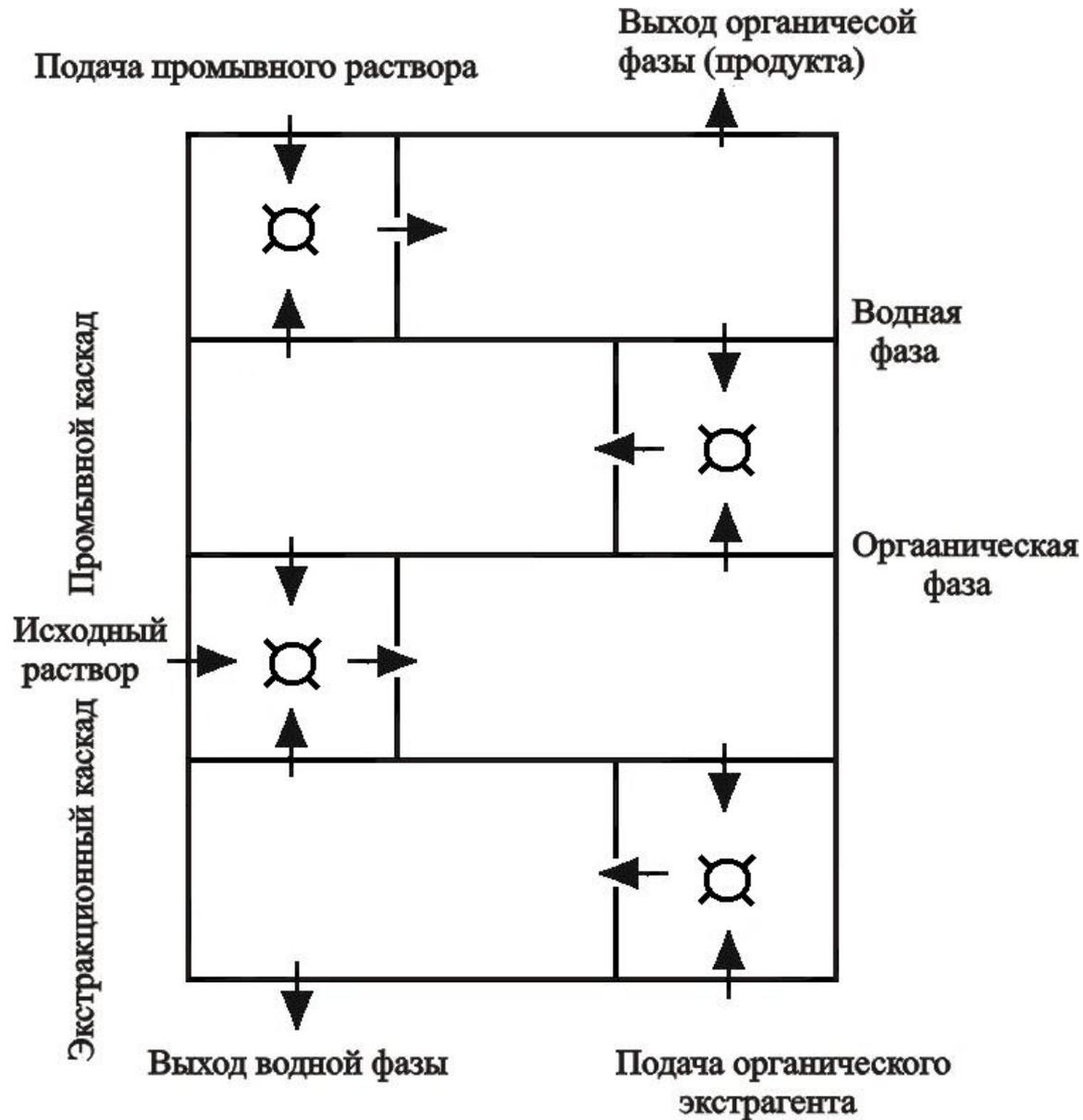


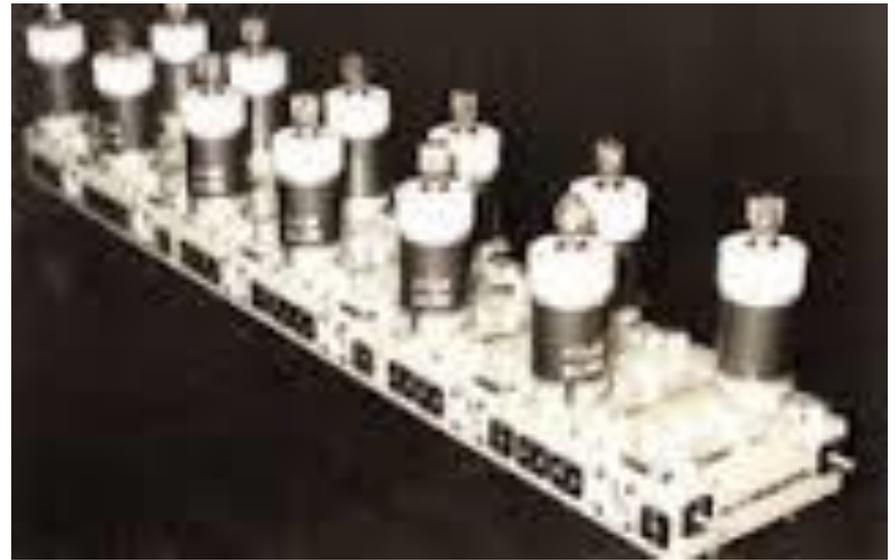
Экстракторы смесители-отстойники



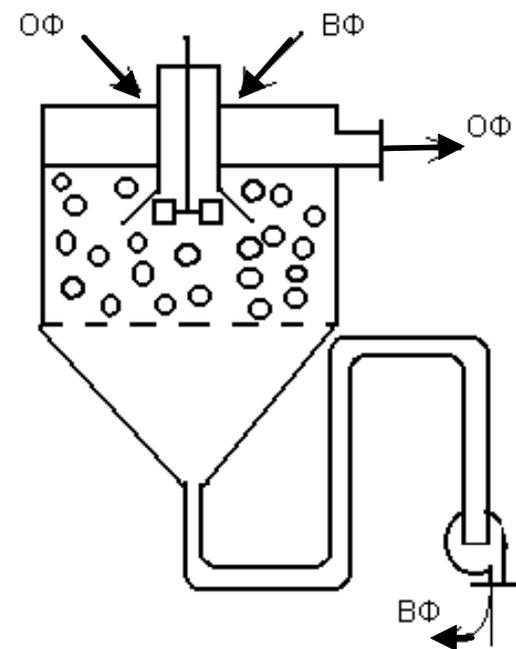
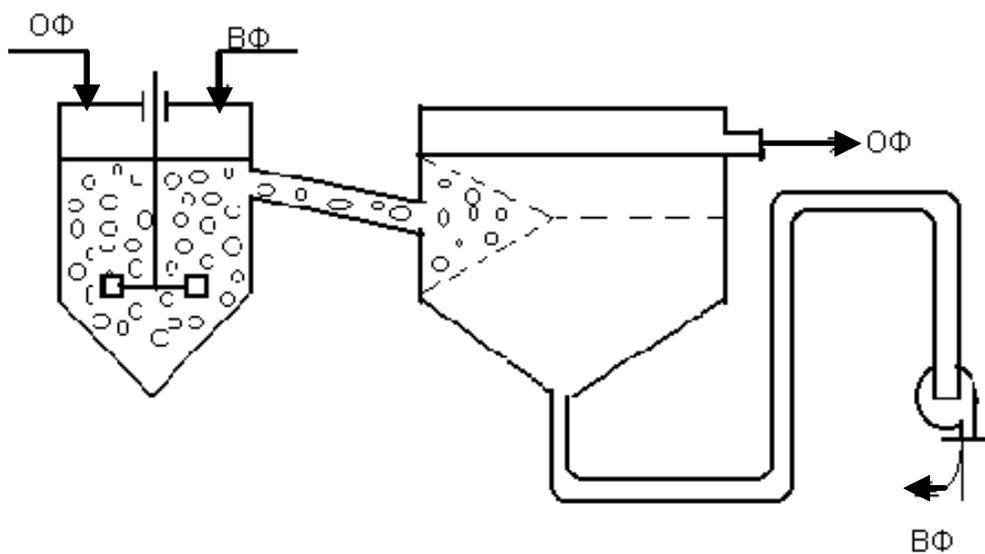
$O\Phi:B\Phi=1:5$ или $1:6$

Схема каскада экстракторов ящичного типа





Экстракторы смесители-отстойники



Денитрация.

Получение оксидов урана

Способы «денитрации»



- «сухой»
- «мокрый»

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

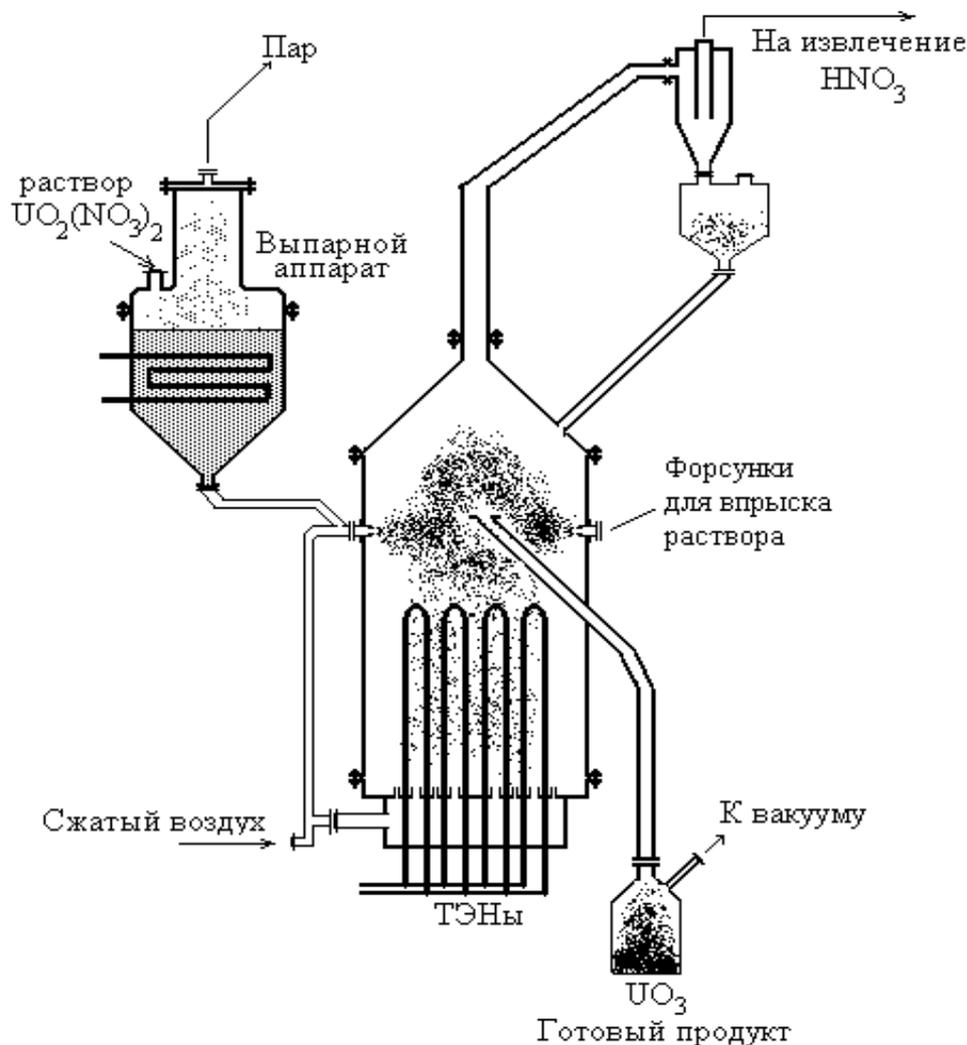


Получение UO_3 из нитрата уранила («сухая» высокотемпературная денитрация)

Денитрация проводится в высокоинтенсивном аппарате кипящего слоя.

Аппарат оборудован внешними и внутренними электронагревателями для подвода большего 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:



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

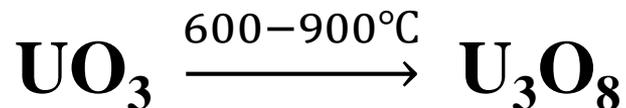
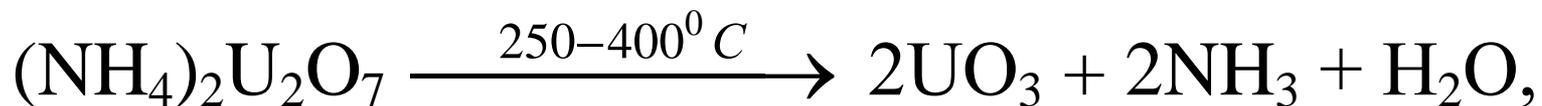
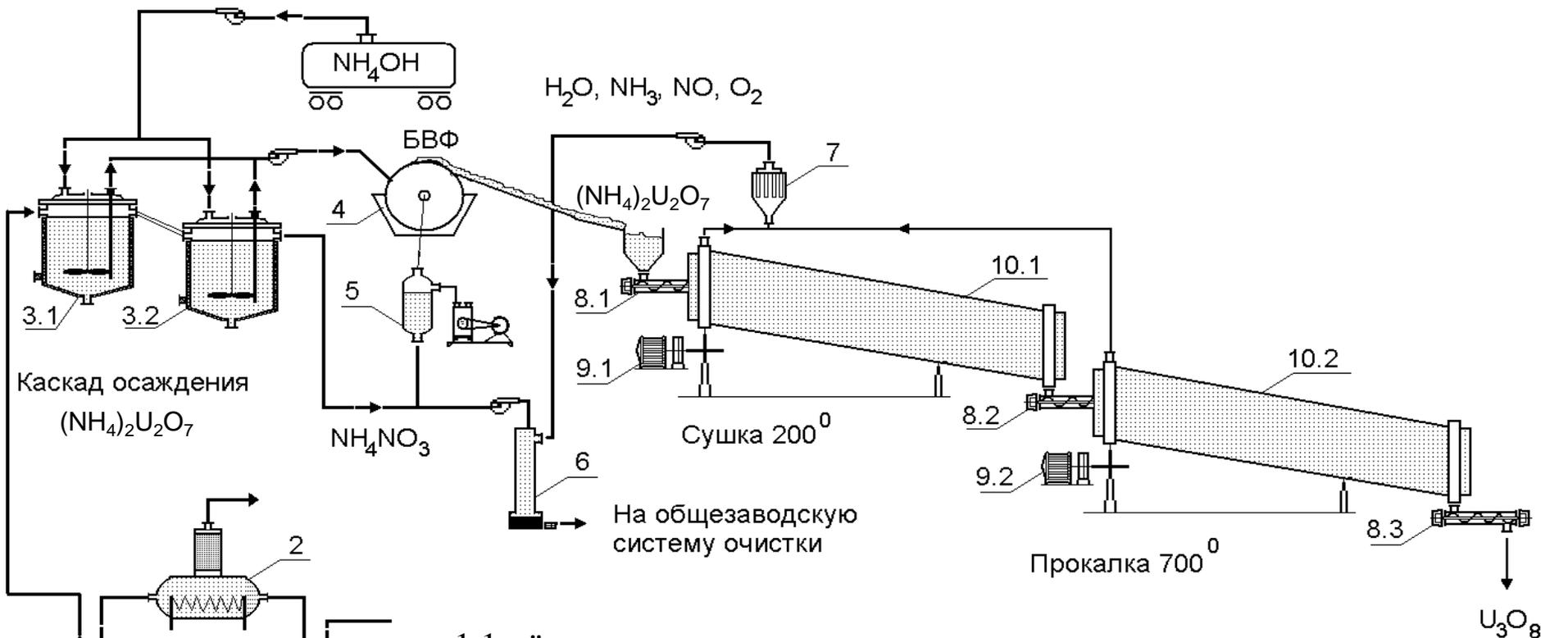
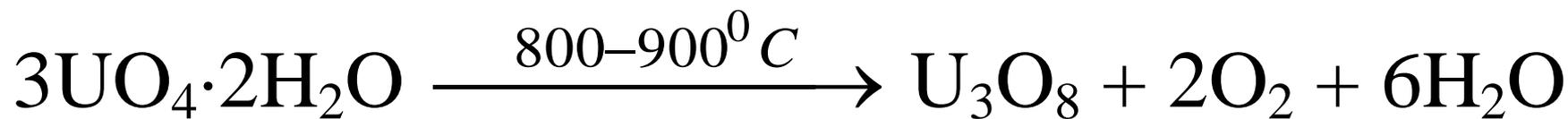
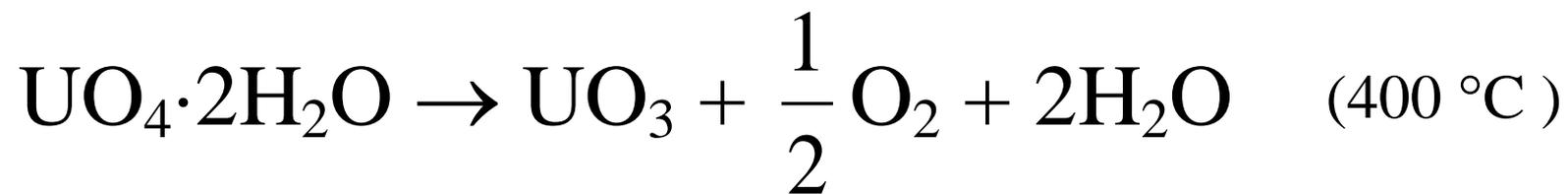


Схема получения U_3O_8 из полиуранатов аммония



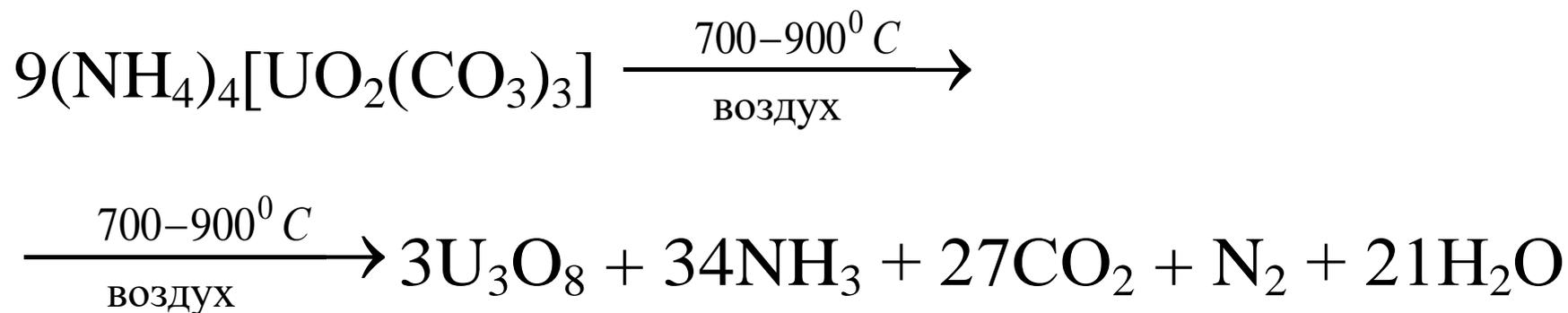
- 1.1 - ёмкость с исходным раствором уранилнитрата,
 1.2 - ёмкость с упаренным раствором уранилнитрата;
 2 - выпарной аппарат; 3.1, 3.2 - каскад осаждения,
 4 - барабанный вакуумный фильтр; 5 - переливной ресивер;
 6 - абсорбер; 7 - фильтр отходящих газов;
 8.1, 8.2, 8.3 - шнековые дозаторы;
 9.1, 9.2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

**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:

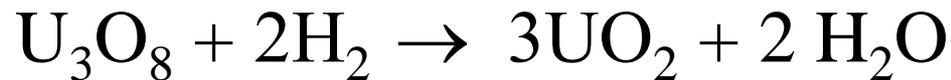


Получение оксидов урана из оксалата уранила



Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана

Стадии восстановления водородом:



Суммарная реакция:



Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана

Восстановление аммиаком:



Восстановление монооксидом углерода:

