

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ

О.Ю. Долматов

«___» _____ 2014 г.

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

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

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2014

УДК 66-967

ББК 24.126

К77

Дьяченко А.Н.

К77

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

УДК 66-967

ББК 24.126

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

Зав. кафедрой ХТРЭ
д-р техн. наук

А.Н. Дьяченко

Председатель учебно-методической
Комиссии

А.В. Вильнина

Рецензент

Доктор технических наук, профессор кафедры
Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ТПУ

Карелин В.А.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Крайденко Р.И., 2014

Введение

Уран активно реагирует со всеми галогенами и образует множество простых и сложных соединений, но практическое значение в технологии имеют только пять бескислородных фторидов.

Таблица 1. Основные промышленные фториды урана

Соединение	Цвет	Содержание урана, %	Отношение F/U
UF ₄	зеленый	75,8	4
U ₄ F ₁₇	черный	74,7	4,25
U ₂ F ₉	черный	73,6	4,5
UF ₅	бело-голубой	71,5	5
UF ₆	бело-желтый	67,6	6

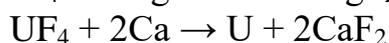
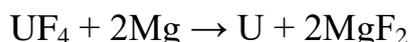
Главные из них – UF₄ и UF₆, оставшиеся – промежуточные фториды с собственной кристаллической решеткой, образуются при фторировании UF₄ элементарным фтором до UF₆.

Кроме них во фторидной технологии на разных переделах имеют дело и с кислород содержащими фторидами – это оксофториды UOF₂, UOF₄ серого цвета и UO₂F₂ – светло-желтый уранилфторид.

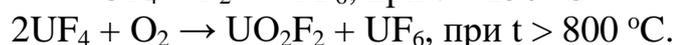
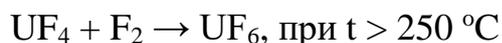
Тетрафторид урана UF₄ представляет собой кристаллический продукт светло-зеленого или темно-зеленого цвета практически не растворимый в воде. Растворимость UF₄ при 25 °С составляет 23 мг/л.

Уран в UF₄ находится в промежуточной степени окисления (+4), поэтому для тетрафторида урана возможны как реакции окисления, так и реакции восстановления. Как и для UO₂, окисление и восстановление возможны только в жестких условиях.

Так UF₄ не восстанавливается водородом, но восстанавливается при сплавлении с активными металлами:



Реакции окисления также становятся возможны лишь при повышенных температурах:



Цель работы: экспериментально определить условия получения тетрафторида урана из закиси-оксида урана, фторированием последней фторидом аммония.

1. Теоретическая часть

Основными фторирующими реагентами является фтористоводородная кислота, безводный фтористый водород, элементарный фтор, галогенфториды и фториды аммония.

Безводный фтористый водород и фтористоводородную кислоту производят в промышленных масштабах из флюоритовых концентратов. Технологии получения безводного фтористого водорода и фтористоводородной кислоты из природных фосфатов промышленно не реализованы. Безводный фтористый водород при нормальных условиях газ, раздражающий дыхательные пути, является сильнейшим водоотнимающим веществом и при попадании на кожу вызывает образование долго не заживающих язв. ПДК в атмосферном воздухе $0,005 \text{ мг/м}^3$, в воде $0,05 \text{ мг/л}$. К транспортировке фтористоводородной кислоты и безводного фтористого водорода предъявляются повышенные требования.

Элементарный фтор обладает лучшей фторирующей способностью по сравнению с фтористоводородной кислотой и безводным фтористым водородом. Его получают электрохимическими методами с использованием безводного фтористого водорода, процесс сопровождается высокими энергозатратами и требует коррозионностойких материалов. Транспортировка элементарного фтора невозможна из-за его высокой реакционной способности. Для фторирования материалов элементарным фтором необходимо создавать его производство на месте переработки руды или доставлять исходный концентрат на существующие производства элементарного фтора, что зачастую экономически не оправданно.

Галогенфториды получают с помощью элементарного фтора. Себестоимость галогенфторидов настолько высока, что их использование целесообразно только в аналитических целях.

Фториды аммония являются побочными продуктами при промышленном использовании других фторирующих реагентов. При нормальных условиях это твердое кристаллическое неагрессивное вещество, хорошо растворяющееся в воде, раствор даёт нейтральную pH реакцию, ПДК в пересчете на безводный фтористый водород $0,5 \text{ мг/м}^3$; не требует жестких требований при транспортировке. Расплав гидродифторида аммония более энергичный фторирующий реагент, чем безводный фтористый водород.

Все технологические методы получения UF_4 делятся на три группы:

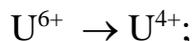
1. «Мокрые» или водные – осаждение из серно- или солянокислых растворов U^{4+} с помощью растворов HF с последующими операциями фильтрацией осадка, сушкой и прокалкой.
2. «Полусухие» – газовое восстановление оксидов урана водородом или термическое разложение аммонийных солей уранила в восстановительной атмосфере с последующей обработкой UO_2 растворами плавиковой кислоты.
3. «Сухие» – газовое восстановление оксидов водородом до UO_2 с последующим их взаимодействием с газообразным фтороводородом.

Все эти методы так или иначе связаны с восстановлением U^{6+} до U^{4+} предварительным или попутным.

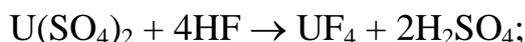
МОКРЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

Мокрый метод получения тетрафторида урана включает в себя три основные стадии:

1. восстановление шестивалентного урана до четырехвалентного:

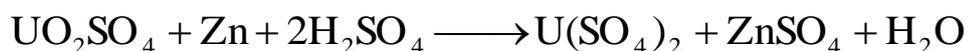


2. гидрофторирование:

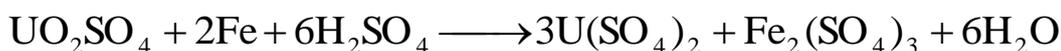


3. сушка и обезвоживание кристаллогидратов UF_4 .

В химических способах восстанавливающей средой являются неокислительные растворы сернокислого или солянокислого уранила. В качестве восстановителя используют Zn в виде амальгамы, Fe в виде стружки (скрап), Al в виде пудры, SO_2 в присутствии катализатора ионов Cu^{+2} , сероводорода, хлорида олова $SnCl_2$.



Механизм восстановления через H_2 :



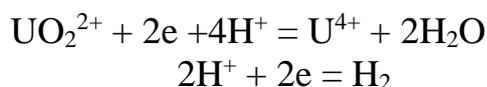
Это наиболее экономичный способ. Здесь на 1 кг U расходуется 0,3 кг Fe-стружки.

Аналогично протекает реакция с Al. Их общий недостаток – загрязнение металлами восстановителя. Аппаратурное оформление – вертикально колонные колонны с ложным дном, где располагается неподвижная насадка восстановителя, через который прокачивается раствор $UO_2(SO_4)_2$.

Электрохимические методы. Одним из способов восстановления сульфата уранила до сульфата урана является электрохимическая реакция.

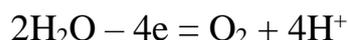
В электрохимическом способе восстановление U^{+6} до U^{+4} происходит в электролизных ваннах.

Механизм восстановления на катоде:

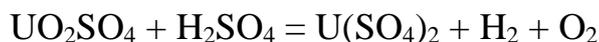


Часть ионов H^+ на катоде снова рекомбинируется в молекулярный H_2 , выход по току не может быть высоким, а затраты электроэнергии не могут быть выше теоретических.

Механизм окисления на аноде:



Суммарная реакция процесса электролиза:

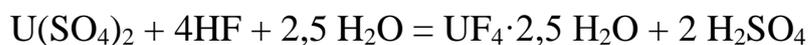


Из суммарной реакции видно, что в процессе восстановления урана снижается концентрация серной кислоты, следовательно, для поддержания высокого выхода по U^{4+} необходимо постоянно вводить в систему дополнительное количество кислоты. Для предотвращения выпадения $U(SO_4)_2$ в

осадок, ввиду его малорастворимости, к раствору добавляют комплексообразователи – ионы NH_4^+ и F.

Восстановленный раствор $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ направляется далее на стадию осаждения UF_4 , которое производят в каскаде из двух гуммированных пятикубовых редукторов с мешалками с паровыми рубашками. Осаждение ведут 40 % плавиковой кислотой.

Механизм осаждения. При добавлении к раствору 4 молей HF выпадает высший кристаллогидрат $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.



Осадок состоит из крупнозернистых зеленых кристаллов иглообразной формы.

Технологические параметры: температура: $90 \div 100^\circ\text{C}$, избыток HF 10% от стехиометрического. При температуре менее 90°C осадок бывает объемным, студенистым и плохо фильтруется. Поэтому фильтрацию на БВФ ведут в горячем состоянии.

Сушка и прокалка UF_4 проводится в две стадии в печах при разных температурных режимах. В начале для удаления гигроскопической влаги при $105 \div 110^\circ\text{C}$ не более, а затем кристаллизационной при $400 \div 450^\circ\text{C}$ в атмосфере H_2 , а для полного подавления гидролиза необходимо присутствие газообразного HF.

Возможные реакции гидролиза UF_4 при сушке в атмосфере воздуха



Суммарная реакция:



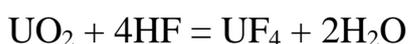
В отечественной «мокрой» технологии UF_4 в качестве осадителя использовался бифторид аммония NH_4HF_2 . При этом UF_4 образует два кристаллогидрата $\text{NH}_4\text{UF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{UF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ хорошо фильтруемые с минимальным количеством кристаллизационной влаги. Кроме того, при осаждении двойной соли достигается очистка от таких примесей как Al, Fe, Cu, Mn, V, Co, Ni, Mo и др. от 30 до 5000, являясь очень существенной финишной стадией.

Неизбежное появление маточного раствора — один из существенных недостатков данного процесса.

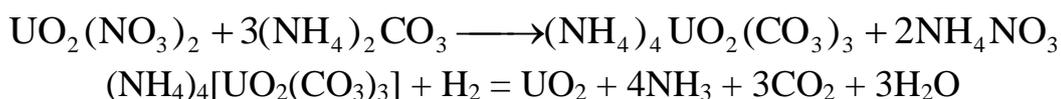
ПОЛУСУХОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

Существует полусухой метод получения тетрафторида урана. На первой стадии, которого получают диоксид урана. Гидрофторирование двуокиси урана плавиковой кислотой осуществляют в пульпе, состоящей из двуокиси урана и 40 %-ной плавиковой кислоты, с использованием реактора с мешалкой или каскада таких реакторов. Образующийся $\text{UF}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ в виде густой пульпы направляют на фильтрацию, промывку, сушку и прокалывание до безводной соли.

Порошкообразный UO_2 растворами 40 % плавиковой кислоты по реакции



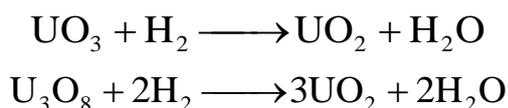
Порошок UO_2 получают по «мокрой» технологии. Вначале осаждением ПУА или АУТК, затем фильтрацией осадков с последующей прокалкой в восстановительной атмосфере. Основные химические реакции:



СУХОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

«Сухие» методы в технологии UF_4 нашли широкое применение на заводах всех западных зарубежных фирм ввиду большого дефицита высокочистой воды, имея ввиду ее расход на получение десятков тысяч тонн UF_4 . Суть методов лежит в двухстадийном процессе: вначале восстановление оксидов урана до диоксида с последующей его обработкой фтороводородом.

Высокотемпературная прокалка UO_3 или U_3O_8 на воздухе при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ дает продукт состава $UO_{2,61} - UO_{2,64}$, более высокой степени отщепления кислорода в этих условиях добиться невозможно. Поэтому применяют восстановление газообразными реагентами. Можно использовать H_2 , CO , NH_3 . С термодинамической точки зрения наилучшие показатели имеют CO и NH_3 , но их на практике не применяют т.к. кинетика их взаимодействия с оксидами намного хуже, чем для H_2 .



Процесс гидрофторирования длительный (несколько часов), сильно зависит от реакционной способности исходной UO_2 , скорость реакции уменьшается на величину, связанную с избытком HF в газовой фазе против равновесного. В общем случае скорость реакции примерно пропорциональна движущей силе, равной разнице между рабочим и равновесным давлением HF . Таким образом, 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 $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ для связывания и улавливания непрореагировавшего ранее HF . На практике процесс ведут в разных аппаратах и при различной температуре.

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 кипящим слоем.

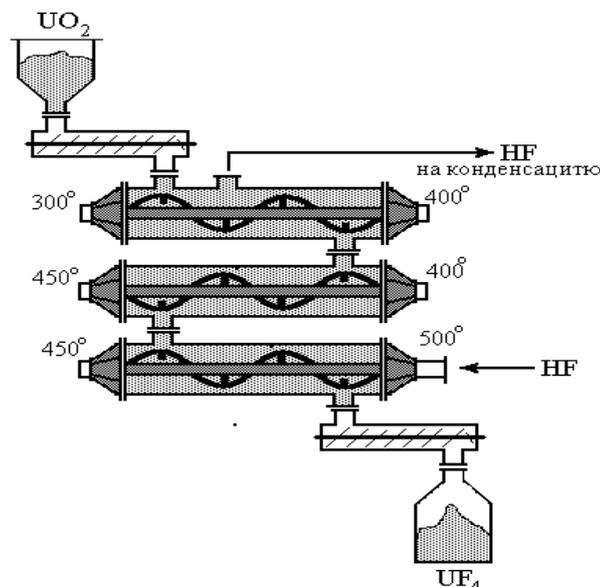


Рисунок 1. Трехсекционный шнековый аппарат

Реакторы помещались в электропечи, которые позволяли их температурно зонировать по длине. Длина горизонтального аппарата 6,7 м, диаметр 0,4 м, скорость вращения мешалки-конвейера – 8 - 12 об./мин., время пребывания твердой фазы в установке – 5-6 часов, расход HF в 1,1 раза больше стехиометрического, производительность – 250 – 350 кг/час. Недостатки: громоздкость аппаратуры (производственные площади и объемы цехов); высокая энергоемкость (электрообогрев, приводы мешалок); возможность подсоса воздуха через сальниковые уплотнения; сложность в обслуживании (большая трудоемкость).

Дальнейшим совершенствованием процесса явилось применение аппаратов кипящего слоя, которые примерно в 100 раз имеют большую интенсивность работы реакционного объема, просты в управлении и обслуживании.

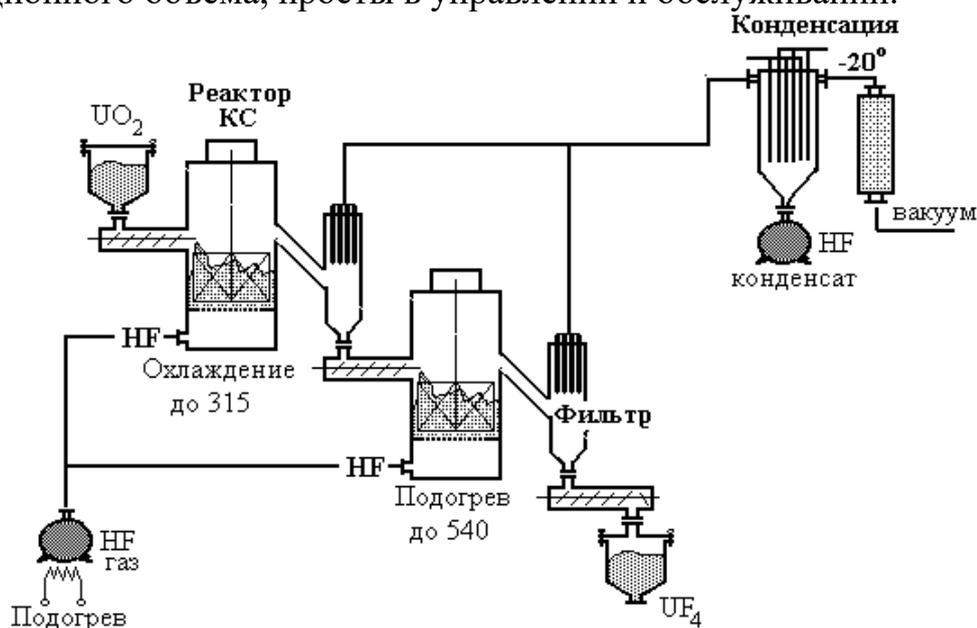


Рисунок 2. Аппаратурная схема производства тетрафторида урана

Установка состоит из двух последовательно установленных реакторов с вертикальными мешалками и отдельными бункерами. Мешалки обеспечивают равномерность перемешивания и теплообмен для исключения образования спеков в реакционном объеме. В первом реакторе температура поддерживается на уровне 315 °С, во втором 540 °С. Избыток HF от стехиометрического – 10 %. При диаметре аппарата 0,75 м и высоте 4 м из тоннеля его производительность 14 – 21 т/сутки. Качество UF₄ определяется реакционной способностью UO₂.

Средний типичный состав технического UF₄: U^{общ} – 76 % масс., UF₄ – 96,2, UO₂F₂ – 2,0, ∑ оксидов – 1,8; примеси: Fe – 0,005, Ni – 0,035, Ge – 0,0009, Cd – 5·10⁻⁵, Mo – 1·10⁻³, γ_{нас} – 3,5 г/см³.

Достоинства 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;

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИСТЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

При получении тетрафторида урана в качестве фторирующих агентов можно использовать фторид и бифторид аммония, взаимодействующие с UO₂ по реакции:



Последовательность операций: замес исходных материалов, сушка при 150 – 200 °С, прокаливание получаемого аммоний-уранпентафторида до тетрафторида урана при 550° С.

Если использовать не двуокись урана, а его высшие окислы, то получение четырехвалентного соединения обеспечивается восстановлением в процессе фторирования. Ход процесса может быть представлен следующей реакцией



ПРИМЕНЕНИЕ ФРЕОНОВ

Фреоны, например CCl₃F (фреон-11), CCl₂F₂ (фреон-12), C₂Cl₃F (фреон-13), C₂Cl₂F₄ (фреон-14), могут эффективно фторировать окислы урана с получением безводного тетрафторида урана, например, по реакции:



Процесс можно осуществить в барабанной вращающейся печи при небольшом избытке (10%-ном) фреона. Достоинство процесса в отсутствии паров воды, но фреоны дороги, что препятствует их практическому использованию.

2. Ход работы

Эксперименты по фторированию закиси-оксида урана проводят согласно таблице 2.

Таблица 2 – Сетка экспериментов

Серия	Избыток NH_4HF_2 , %	Температура прокаливания, °C
1	0	500
	150	
	300	
	450	
2	0	600
	150	
	300	
	450	
3	0	700
	150	
	300	
	450	

1. Для проведения экспериментов готовят 12 навесок закиси-оксида урана весом 3 г каждая.
2. Смешивают поочередно навески U_3O_8 с необходимым количеством гидрофторида аммония согласно сетке экспериментов (избыточное количество $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 0, 150, 300$ или 450%), по 3 порции смеси каждого избыточного количества NH_4HF_2 .
3. Полученную смесь (12 порций) выдерживают в печи при 210°C в течение 30 минут.
4. Порции делят на 3 серии по 4 порции смеси с различным количеством избыточного гидрофторида аммония. Согласно сетке экспериментов, порции с разным избыточным количеством NH_4HF_2 прокаливают при $500, 600$ или 700°C в течение 60 минут.
5. Продукты реакций взвешивают и анализируют объемным методом на содержание четырехвалентного урана. (Для определения урана титаноферроиновым методом необходимо минимум $0,2$ г продукта).
6. Делают вывод о возможности получения тетрафторида урана из закиси-оксида урана с использованием в качестве фторатора-восстановителя фторида аммония.

Задание уточнять у преподавателя!

Вопросы

1. Процессы фторирования в технологии ядерного топлива.
2. Аппаратурное оформление процессов фторирования.
3. Химизм процесса фторирования диоксида урана фторидом водорода.
4. Фторирующие реагенты.
5. Методы восстановления шестивалентного урана и продукты реакции.

ЛИТЕРАТУРА

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

Учебное издание

ДЬЯЧЕНКО Александр Николаевич
КРАЙДЕНКО Роман Иванович

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

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

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

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



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



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