

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**“ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ”**

---

**А.А. Маслов, Г.В. Каляцкая, Г.Н. Амелина**

## **ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА**

Учебное пособие

Издательство Томского политехнического университета  
2007

УДК 621.039.542

М31

**Маслов А.А.**

М31 Технология урана: учебное пособие /А. А. Маслов, Г.В. Каляцкая, Г.Н. Амелина, А.Ю. Водянкин, Н.Б. Егоров – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. – 97 с.

В основу учебного пособия положен курс лекций по химии и технологии урана, читаемый авторами студентам нехимических специальностей физико-технического факультета Томского политехнического университета.

Рассмотрены физико-химические свойства урана и его наиболее важные соединения, а также вопросы переработки урановых руд, начиная с добычи руды и заканчивая получением металлического урана ядерной чистоты.

Работа рассчитана на студентов физико-технических факультетов нехимических специальностей высших учебных заведений, а также всех желающих познакомиться с технологией переработки урана.

УДК 621.039.542

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор  
Северская государственная технологическая академия г. Северска

*А.С. Буйновский*

Доктор технических наук, заместитель главного инженера Сибирского  
химического комбината по химическому производству г. Северска

*В.В. Лазарчук*

© Томский политехнический университет, 2007

© Оформление. Издательство ТПУ, 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1. Краткие исторические сведения.....	5
2. Физико-химические свойства урана.....	8
2.1. Физические свойства урана .....	8
2.2. Ядерные свойства урана.....	9
2.3. Химические свойства металлического урана.....	10
2.3.1. Взаимодействие с водородом.....	12
2.3.2. Взаимодействие с углеродом.....	12
2.3.3. Взаимодействие с азотом.....	12
2.3.4. Взаимодействие с кислородом.....	12
2.3.5. Взаимодействие с водой.....	13
2.3.6. Взаимодействие с кислотами.....	14
3. Важнейшие химические соединения урана.....	14
3.1. Оксиды урана.....	14
3.1.1. Диоксид урана.....	15
3.1.2. Закись-окись урана.....	17
3.1.3. Триоксид урана.....	18
3.1.4. Пероксид урана.....	20
3.2. Фториды урана .....	21
3.2.1. Тетрафторид урана.....	21
3.2.2. Гексафторид урана.....	22
3.3. Соли урана .....	23
3.3.1. Соли урана (IV) .....	24
3.3.2. Соли урана (VI).....	24
4. Уран в природе.....	26
4.1. Важнейшие минералы и руды урана.....	26
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.....	30
5.3.1. Дробление и измельчение руд .....	30
5.3.2. Радиометрическое обогащение урановых руд.....	37
5.4. Выщелачивание урановых руд и концентратов.....	38
5.4.1. Карбонатное выщелачивание .....	39
5.4.2. Кислотное выщелачивание.....	40
5.5. Выделение урана из пульпы и растворов после серно-кислотного 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.....	63
5.7. Аффинаж урана.....	65
5.8. Получение оксидов урана.....	71
5.8.1. Получение оксидов урана из диураната аммония (низкотемпературная денитрация).....	71
5.8.2. Получение оксидов урана из нитрата уранила (высокотемпературная денитрация).....	72
5.8.3. Получение оксидов урана из пероксида урана.....	72
5.8.4. Получение оксидов урана из оксалата уранила .....	73
5.8.5. Получение оксидов урана из трикарбоната уранилата аммония...73	
5.9. Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана.....	74
5.10. Получение тетрафторида урана .....	75
5.10.1. Получение тетрафторида урана при взаимодействии диоксида урана с газообразным фтористым водородом.....	75
5.11. Получение гексафторида урана .....	79
5.12. Обогащение урана по $U^{235}$ (в виде $U^{235}F_6$ ).....	83
5.13. Переработка обогащенного гексафторида урана.....	84
5.13.1. Реактор с «горячими стенками» .....	84
5.13.2. Реактор с «холодными стенками».....	85
5.14. Получение металлического урана .....	85
5.14.1. Восстановление тетрафторида урана кальцием и магнием .....	89
5.14.2. Рафинирование металлического урана.....	93
Заключение.....	95
Библиографический список.....	96

## ВВЕДЕНИЕ

Необходимым условием развития и технического прогресса общества является обеспеченность его энергией. Получение энергии—это древняя проблема, которая многие тысячелетия имела единственное решение—сжигание энергоемкого сырья, т.е. топлива (древесины, торфа, нефти, газа, угля, горючих сланцев). Так продолжалось до открытия способности ядер урана к распаду под действием бомбардировки нейтронами и создания первого ядерного реактора на его основе.

В отличие от обычных металлов, служащих в качестве конструкционных или строительных материалов, уран используется как эффективное ядерное топливо или взрывчатое ядерное вещество огромной силы. Это наложило особый отпечаток на химию и технологию производства металлического урана и его соединений.

В настоящее время уран является основным элементом, применяемым в качестве ядерного топлива. Получение урана—это довольно сложный химико-металлургический комплекс операций.

В данном учебном пособии рассматриваются физико-химические свойства урана и его соединений и основные технологические процессы получения металлического урана ядерной чистоты.

### 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 вольфрамом 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.



КЛАПРОТ  
Мартин Генрих  
Германия  
1743 г. – 1817 г.



МЕНДЕЛЕЕВ  
Дмитрий Иванович  
Россия  
1834 г. – 1907 г.



БЕККЕРЕЛЬ  
Антуан Анри  
Франция  
1852 г. – 1904 г.

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 в 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 энергетики. 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. Примерно по 30% этого количества приходится на США и Европейский союз, а около 15% – на Восточную Азию. Вместе с тем, поток больших открытий практически иссяк, и исследования носят больше прикладной, чем фундаментальный характер. Наконец все загадки 92-го элемента разгаданы. Так ли это? Время покажет.

## 2. Физико-химические свойства урана

### 2.1. Физические свойства

Уран – плотный (19,12 г/см<sup>3</sup> при 20 °С), серебристо-белый металл с умеренной температурой плавления (1132 °С). 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазы урана.

В интервале температур 668 – 775 °С устойчива  $\beta$ -фаза урана, которая имеет слоистую плоскопараллельную структуру;  $\beta$ -фаза тверже и значительно более довольно хрупкая по сравнению с  $\alpha$ -фазой.

При температурах 775 – 1133 °С существует  $\gamma$ -уран. Эта фаза имеет кубическую объемноцентрированную решетку, что придает ей значительно большую пластичность.

Фазовые переходы  $\alpha$ -уран  $\rightarrow$   $\beta$ -уран  $\rightarrow$   $\gamma$ -уран сопровождаются снижением плотности, соответственно 19,12  $\rightarrow$  18,11  $\rightarrow$  18,06 г/см<sup>3</sup>. Плотность жидкого урана при температуре плавления составляет 16,63 г/см<sup>3</sup>.

Стабилизировать пластичную  $\gamma$ -фазу можно, добавляя в расплав различные легирующие добавки. Наибольшее распространение среди легирующих добавок получил молибден, образующий с  $\gamma$ -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:



1) большой рост ползучести облученного урана даже под ничтожной нагрузкой, в том числе под действием собственного веса;

2) «охрупчивание» облученного урана, не снимаемое даже отжигом;

3) «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);

4) 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

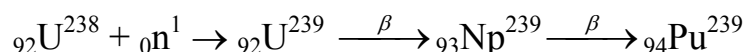
Уран в природных минералах представлен смесью трех изотопов:  $U^{238}$ ,  $U^{235}$  и  $U^{234}$ . Характеристики природных изотопов урана приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Некоторые характеристики природных изотопов урана

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

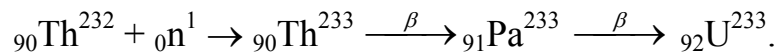


Особое значение имеет природный изотоп урана-235. Содержание его в природной смеси составляет 0,72%. Период полураспада  $U^{235}$   $7,07 \cdot 10^8$  лет. Его особенностью является способность делиться под действием медленных (тепловых) нейтронов, обладающих энергией менее 1 МэВ, с выделением огромного 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 природного  $U^{238}$ . Параллельно с делением ядер  $U^{235}$  под действием медленных нейтронов протекает процесс захвата нейтронов с образованием  $U^{236}$ . Из 645 барн (1 барн =  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>) 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:



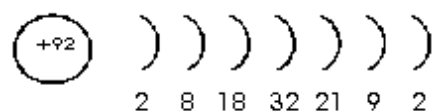
Его особенностью является способность к делению при взаимодействии с медленными нейтронами. Эффективное сечение деления  $U^{233}$  составляет 525 барн, т.е. почти такое же, как у  $U^{235}$ .

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).

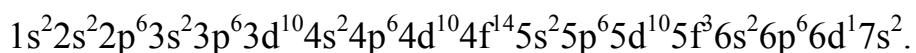
### 2.3. Химические свойства металлического урана

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

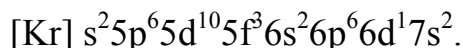
Уран занимает 92-ю клетку в Периодической системе Д.И. Менделеева, это означает, что каждый атом нейтрального урана содержит 92 электрона, которые располагаются на 7 электронных слоях (уровнях).



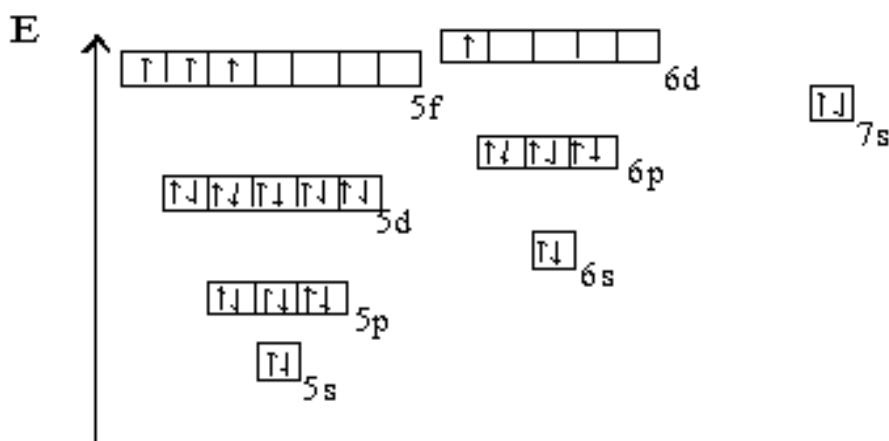
Электронная формула урана следующая:



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:

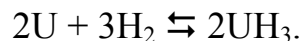


Наличие семи электронных слоев в атоме урана приводит к его большому атомному радиусу, равному 1,54 ангстрем (Å). Связь между ядром и электронами внешних слоев при увеличении радиуса атома по закону Кулона быстро ослабляется. Кроме того, наличие большого числа электронов на заполненных уровнях в результате 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

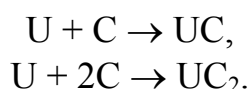
Металлический уран взаимодействует с водородом при температурах 200 – 250 °С с образованием гидрида урана. Реакция обратима и протекает по уравнению:



Реакция сопровождается полным разрушением металлической структуры урана. Получаемый гидрид урана представляет собой тонкодисперсный порошок черного цвета с насыпной плотностью 3,4 г/см<sup>3</sup>. Максимальная скорость реакции достигается при t = 225 °С и давлении водорода около 1 атм. При увеличении температуры скорость реакции быстро снижается. При температуре более 400 °С гидрид урана разлагается до металлического тонкодисперсного урана и водорода, что используется для получения чистого пирофорного урана.

### 2.3.2. Взаимодействие с углеродом

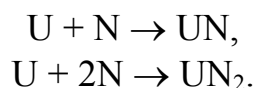
Важное практическое значение имеют реакции урана с углеродом. В раздробленном мелкодисперсном состоянии металлический уран способен реагировать с углеродом при температурах 800 – 1200 °С с образованием смеси моно- и дикарбидов урана UC и UC<sub>2</sub>, т.е. одновременно протекают две реакции:



Получаемые порошки серо-черного UC с плотностью 13,63 г/см<sup>3</sup> и серого UC<sub>2</sub> с плотностью 11,68 г/см<sup>3</sup> при нагревании в вакууме способны образовывать черный полуторный карбид U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> с плотностью 12,88 г/см<sup>3</sup>. Монокарбид урана может быть использован как ядерное топливо.

### 2.3.3. Взаимодействие с азотом

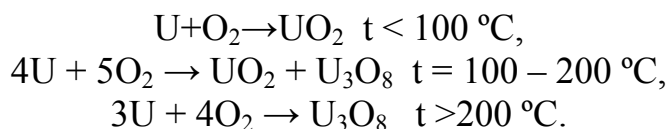
Взаимодействие металлического урана с азотом начинается уже при комнатной температуре, но значительной скорости достигает лишь при температуре более 800 °С. При этом образуется черная с металлическим блеском пленка, состоящая из нитридов UN и UN<sub>2</sub>.



### 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 °С происходит его воспламенение. В зависимости от температуры могут получаться разные оксиды и их смеси. При температурах менее 100 °С преимущественно получается коричневый или черный диоксид урана  $UO_2$  с плотностью 8,4 г/см<sup>3</sup>. При температуре 100 – 200 °С образуется смесь  $UO_2$  и зеленовато-черной закиси-окиси урана  $U_3O_8$ . При температурах более 200 °С образуется преимущественно  $U_3O_8$  с плотностью 8,4 г/см<sup>3</sup>:

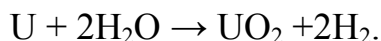


В отличие от многих других металлов (например, алюминия, хрома), образующаяся оксидная пленка имеет рыхлую структуру и не предохраняет металл от дальнейшего окисления. Быстрое окисление урана создает значительные трудности при его хранении и транспортировке.

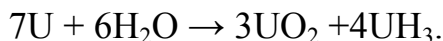
### 2.3.5. Взаимодействие с водой

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 очень быстро возрастает. Если взять кубик урана с ребром 1 см, то при кипячении в дистиллированной воде он растворится примерно за месяц. При температуре 80 °С тот же кубик будет растворяться 2 месяца, а при 60 °С – около года.

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  $\text{UCl}_3$  и  $\text{UCl}_4$  и черный осадок, предположительно гидроксогидрид урана  $\text{HO}-\text{UO}-\text{OH}$ . 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  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ . 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  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2$  и перхлората урана  $\text{U}(\text{ClO}_4)_4$ .

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 урансодержащее 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 200 лет и до сих пор изучена не полностью.

Три оксида:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$  – известны со времен Пелиго. Кроме них доказано существование  $\text{UO}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$  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  $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$ ,

которая дает: при  $n = 1 - \text{UO}_4$ ,  $n = 2 - \text{U}_2\text{O}_6 = \text{UO}_3$ ,  $n = 3 - \text{U}_3\text{O}_8$ ,  $n = 4 - \text{U}_4\text{O}_{10} = \text{U}_2\text{O}_5$  и т.д. Однако практическое значение имеют лишь три из них:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$ . На изучении свойств этих оксидов мы и остановимся.

### 3.1.1. Диоксид урана

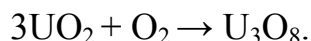
Диоксид урана  $\text{UO}_2$  – порошок, цвет которого меняется от коричневого до черного в зависимости от дисперсности и способа получения. Вследствие нестехиометричности его реальный состав выражается формулой  $\text{UO}_{1,6-2,25}$ .

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.

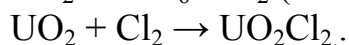
Диоксид урана является полупроводником. Его электропроводность зависит от способа получения и количества микропримесей. Важнейшим свойством  $\text{UO}_2$  является способность изделий, изготовленных из него, не менять свою форму при облучении.

Прессованный  $\text{UO}_2$  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.

$\text{UO}_2$  является довольно инертным оксидом, у которого ярко выражены восстановительные свойства. Так, мелкодисперсный порошок  $\text{UO}_2$  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  $\text{U}_3\text{O}_7$ , а при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  – в  $\text{U}_3\text{O}_8$ :

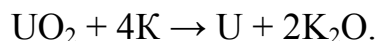


Сухие галогены также способны окислять  $\text{UO}_2$ :



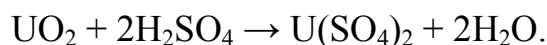
Окислительные свойства у диоксида урана выражены гораздо слабее. Так, с водородом  $\text{UO}_2$  не взаимодействует даже при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{UO}_2$  способен восстанавливаться при сплавлении с активными металлами (калием К, кальцием Са, магнием Mg), что может использоваться для получения металлического урана:

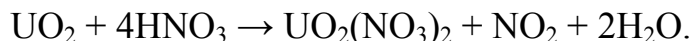


Диоксид урана является основным оксидом. Он не взаимодействует со щелочами и основными оксидами, но взаимодействует с кислотами. В то же время  $\text{UO}_2$  является самым инертным оксидом урана.

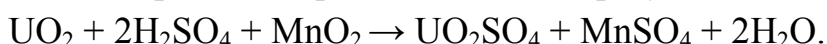
В разбавленных растворах кислот диоксид урана не растворяется даже при нагревании. В концентрированных кислотах-неокислителях при нагревании образуются соли U (IV):



В концентрированных кислотах-окислителях образуются соли уранила:



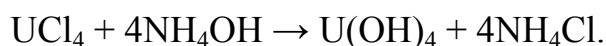
В присутствии окислителей растворение в кислотах происходит с гораздо большей скоростью. При этом всегда образуются соли уранила:



В присутствии перекисных соединений  $\text{UO}_2$  способен взаимодействовать со щелочами с образованием перуранатов:



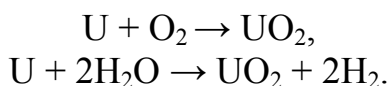
Диоксид урана не взаимодействует с водой даже при температурах более 300 °С, косвенным путем (из солей урана) можно получить гидроксид урана  $\text{U}(\text{OH})_4$  черного цвета:



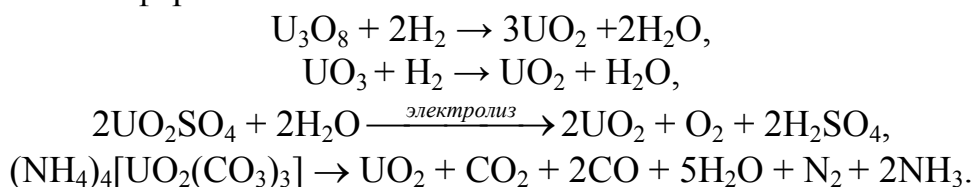
Его характерной особенностью является очень маленькая растворимость в щелочных средах ( $\text{PP} = 10^{-54}$ ). В то же время гидрат окиси урана хорошо растворяется в кислотах. В присутствии воздуха  $\text{U}(\text{OH})_4$  быстро окисляется до  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

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



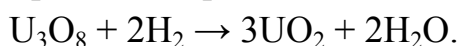
изготовления ТВЭЛов. Его недостатками как ядерного топлива является низкая теплопроводность и неустойчивость к перепаду температур.

### 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:

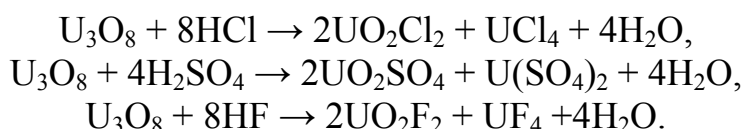


В то же время закиси-окиси урана присущи восстановительные свойства. При прокаливании в атмосфере кислорода при температурах  $450 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$  она способна окисляться до  $UO_3$ :

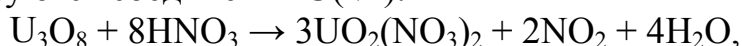


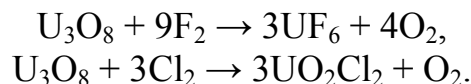
но процесс окисления протекает очень медленно.

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:

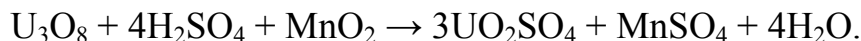


С кислотами-окислителями и газообразными галогенами при нагревании образуются соединения U(VI):





Взаимодействие с кислотами-неокислителями в присутствии окисляющих веществ ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) протекает значительно быстрее. При этом образуются соли уранила:



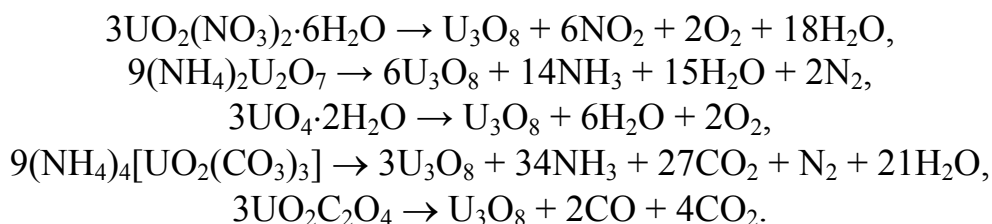
В воде  $\text{U}_3\text{O}_8$  вполне устойчив и не взаимодействует с ней до  $185^\circ\text{C}$ .

Косвенным путем можно получить гидрат закиси-оксида  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Он представляет собой аморфный осадок, цвет которого в зависимости от способа и условий получения изменяется от черного до фиолетового. Гидрат закиси-оксида нерастворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах с образованием солей  $\text{U}^{4+}$  и уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ . На воздухе быстро окисляется до гидрата триоксида урана.

Щелочные растворы на  $\text{U}_3\text{O}_8$  не действуют, но карбонатные его частично выщелачивают, оставляя в осадке  $\text{UO}_2$ :



Получается  $\text{U}_3\text{O}_8$  при прокаливании на воздухе всех других оксидов при температурах  $800 - 900^\circ\text{C}$ . К образованию закиси-оксида приводит термическое разложение некоторых нестойких солей урана в том же температурном интервале:



Главным свойством  $\text{U}_3\text{O}_8$ , используемым в технологии, является его устойчивость на воздухе. Закись-окись урана является самым удобным урансодержащим 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  $\text{UO}_3$  представляет собой порошок с плотностью от 6,8 до  $8,54 \text{ г/см}^3$ , цвет которого меняется от оранжевого до красного. В зависимости от условий получения существует 6 аллотропных модификаций триоксида урана (табл. 3.1).

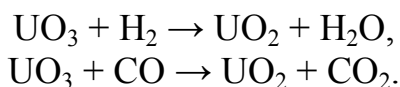
Таблица 3.1

## Аллотропные модификации триоксида урана

Модификация	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность, г/см <sup>3</sup>
UO <sub>3</sub> (A)	оранжевый	аморфный	6,8
$\alpha$ -UO <sub>3</sub>	бежевый	гексагональная	7,3
$\beta$ -UO <sub>3</sub>	оранжево-красный	моноклинная	8,25
$\gamma$ -UO <sub>3</sub>	желтый	ромбическая	7,8
$\delta$ -UO <sub>3</sub>	темно-красный	кубическая	6,69
$\varepsilon$ -UO <sub>3</sub>	красный	триклинная	8,54

В отличие от других оксидов урана, UO<sub>3</sub> является диэлектриком. При нагревании до 650 °С триоксид переходит в закись-окись урана, поэтому температуры его плавления и кипения определить невозможно.

UO<sub>3</sub> 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:

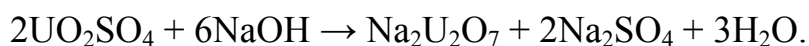
UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> – моногидрат триоксида, моноурановая кислота (цвет – желтый);

UO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O = H<sub>4</sub>UO<sub>5</sub> – дигидрат триоксида, урановая кислота (цвет – желто-зеленый);

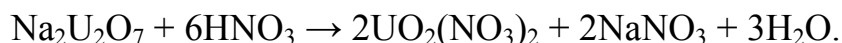
UO<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – полугидрат триоксида, диурановая кислота (цвет – оранжевый).

Соответствующие соли урановых кислот носят названия: моноуранаты Me<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>; уранаты Me<sub>4</sub>UO<sub>5</sub> и диуранаты Me<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, где Me<sup>+</sup> – катион одновалентного металла.

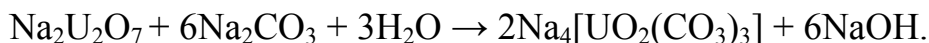
Моноуранаты образуются в твердофазных реакциях, полиуранаты – при осаждении из растворов, этим осадкам условно приписывают структуру диуранатов:



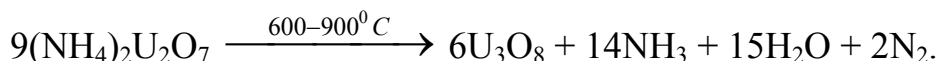
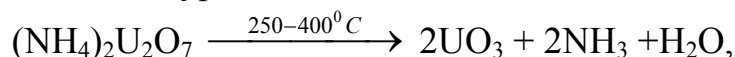
Все уранаты растворяются в кислотах с образованием солей уранила:



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

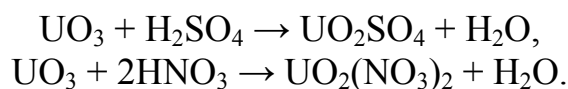


Особое значение для технологии урана имеют уранаты аммония, которые являются термически неустойчивыми и при прокаливании разлагаются до оксидов урана:

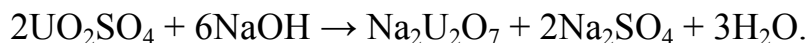


В отличие от  $\text{UO}_2$ , являющегося основным оксидом, триоксид урана обладает свойствами амфотерных оксидов, т.е. способен взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями.

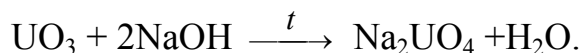
При взаимодействии с любыми кислотами образуются соли уранила:



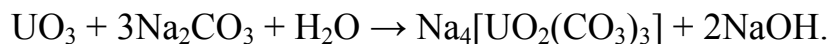
При взаимодействии с основаниями образуются соли урановой ( $\text{H}_2\text{UO}_4$ ) и диурановой ( $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) кислот. В водных растворах образуются диуранаты и полиуранаты:



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

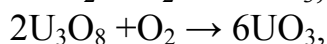
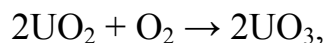


Как и закись-окись, триоксид урана способен выщелачиваться (растворяться) в карбонатных растворах, но в этом случае реакция идет до полного растворения соединения урана:

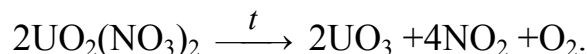


Все гидраты триоксида урана являются амфотерными. Взаимодействуя с кислотами, они образуют соли уранила. При взаимодействии с основаниями получают ди- и полиуранаты.

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



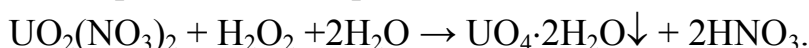
а также при прокаливании термически нестойких солей уранила при невысоких температурах ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ):



Вследствие высокой реакционной способности триоксид урана часто используют как промежуточный продукт гидрометаллургических процессов. В  $\text{UO}_3$  иногда переводят низшие оксиды окислительным обжигом.

### 3.1.4. Пероксид урана

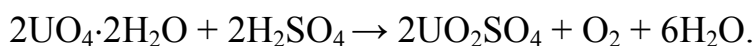
Пероксид урана  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет собой желтоватый аморфный продукт, получающийся при взаимодействии растворов солей уранила с пероксидом водорода:



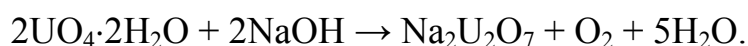
В безводном состоянии пероксид урана неизвестен. При нагревании выше  $400 - 500^\circ\text{C}$  разлагается с образованием безводного триоксида урана:



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:



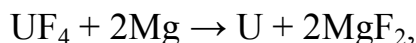
## 3.2. Фториды урана

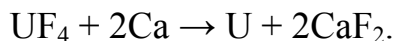
### 3.2.1. Тетрафторид урана

Тетрафторид урана  $\text{UF}_4$  представляет собой кристаллический продукт светло-зеленого или темно-зеленого цвета практически не растворимый в воде. Растворимость  $\text{UF}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $23 \text{ мг/л}$ . Плотность безводного тетрафторида урана  $6,7 \text{ г/см}^3$ ; температура плавления  $960^\circ\text{C}$ .

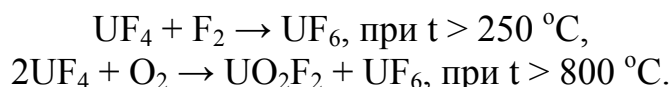
Уран в  $\text{UF}_4$  находится в промежуточной степени окисления (+4), поэтому для тетрафторида урана возможны как реакции окисления, так и реакции восстановления. Как и для  $\text{UO}_2$ , окисление и восстановление возможны только в жестких условиях.

Так  $\text{UF}_4$  не восстанавливается водородом, но восстанавливается при сплавлении с активными металлами:

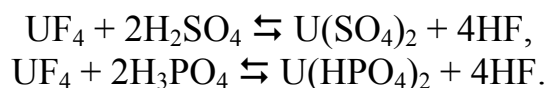




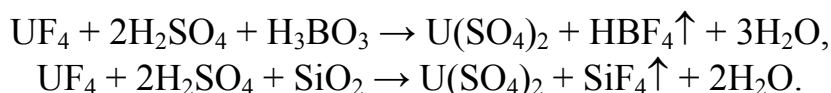
Реакции окисления также становятся возможны лишь при повышенных температурах:



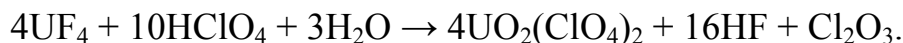
С кислотами-неокислителями при комнатной температуре  $\text{UF}_4$  практически не взаимодействует. С горячими концентрированными кислотами-неокислителями медленно взаимодействует с образованием солей U(IV):



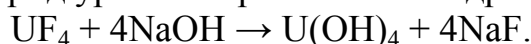
Скорость реакции значительно возрастает, если удалять из системы образующиеся ионы фтора. Тетрафторид урана легко растворяется в смеси серной и борной кислот или в серной кислоте, содержащей кремнезем, благодаря летучести тетрафторобората водорода и тетрафторида кремния:



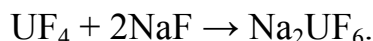
В кислотах-окислителях растворение происходит гораздо легче, при этом растворение сопровождается одновременным окислением урана с образованием солей уранила:



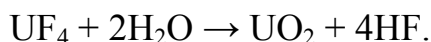
Водные растворы щелочей и соды при нагревании способны разрушать тетрафторид урана с образованием гидроксида U(IV):



Фториды щелочных металлов при сплавлении с  $\text{UF}_4$  способны образовывать двойные соли типа  $\text{MeUF}_5$ ,  $\text{Me}_2\text{UF}_6$ ,  $\text{Me}_3\text{UF}_7$  и т.д.:



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



### 3.2.2. Гексафторид урана

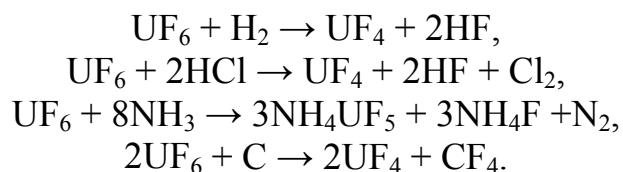
При обычных условиях гексафторид урана  $\text{UF}_6$  представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, возгоняющееся при атмосферном давлении без плавления. Температура возгонки  $\text{UF}_6$  при 760 мм рт.ст. составляет  $56,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При более высоких давлениях  $\text{UF}_6$  плавится с образованием прозрачной, тяжелой и подвижной жидкости. Плотность твердого

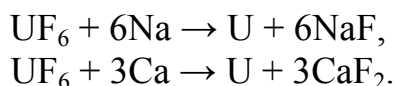
гексафторида урана равна 5,06 г/см<sup>3</sup>, жидкого – 3,6 г/см<sup>3</sup>. Минимальное давление, при котором UF<sub>6</sub> существует в жидком состоянии – 1134 мм рт.ст., минимальная температура – +64 °С.

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

Взаимодействие гексафторида урана со слабыми восстановителями сопровождается образованием UF<sub>4</sub>:

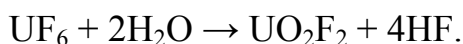


Сильные восстановители восстанавливают гексафторид до металлического урана:



При взаимодействии с UF<sub>6</sub> 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.)

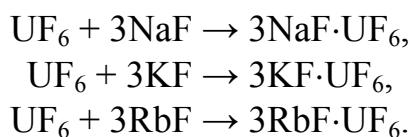
Гексафторид урана очень энергично взаимодействует с водой:



Реакция гидролиза UF<sub>6</sub> парами воды является причиной того, что на воздухе UF<sub>6</sub> «дымит». Реакция гидролиза на воздухе становится незаметна лишь при температуре –40 °С.

Вследствие мгновенного гидролиза гексафторида урана при его взаимодействии с водными растворами получают те же продукты, что и для UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Гексафторид урана является координационно-ненасыщенным соединением и способен к образованию целого ряда продуктов присоединения. При невысоких температурах UF<sub>6</sub> 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.

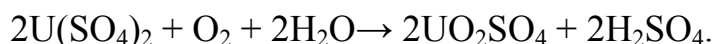
### 3.3. Соли урана

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)

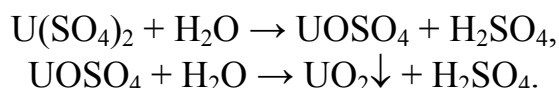
Среди солей четырехвалентного урана, наряду с рассмотренным ранее тетрафторидом, наибольшее практическое значение имеет сульфат урана (IV).  $U(SO_4)_2$  – зеленые кристаллы с плотностью  $4,6 \text{ г/см}^3$ . Из водных растворов кристаллизуется в виде кристаллогидрата  $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$  или  $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . При прокаливании на воздухе постепенно теряет кристаллизационную воду. В безводном состоянии может быть получен прокаливанием при температурах более  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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:



#### 3.3.2. Соли урана (VI)

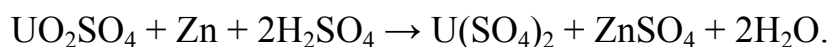
Наиболее устойчивое состояние в водных растворах для урана наблюдается при степени окисления +6. При этом уран существует исключительно в виде комплексного иона уранила  $UO_2^{2+}$ .



Уранил 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:

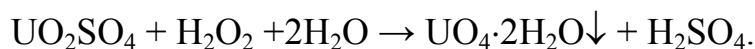


Восстановление можно осуществить также электролизом раствора  $UO_2SO_4$ . Нитрат уранила восстанавливается только в сильно восстановительной среде.

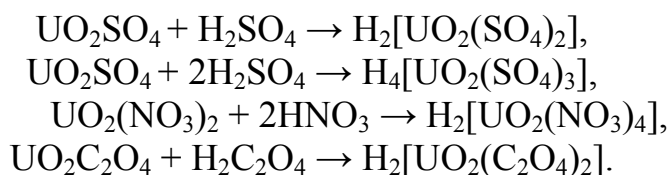
При действии на любую растворимую соль уранила основанием образуются нерастворимые диуранаты:



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:

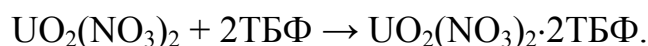


Большое практическое значение имеет трикарбонатный комплекс, образующийся в растворах, содержащих карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$ :



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 3 грамм 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  $\text{SiO}_2$ . В тонне гранита содержится до 25 грамм урана. Полная энергия этих 25 граммов эквивалентна по теплосодержанию 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  $\text{UO}_2$ , хотя практически всегда содержит некоторое количество оксида урана (VI)  $\text{UO}_3$ . Цвет минерала – черный; плотность  $7,6 - 10 \text{ г/см}^3$ ; 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  $xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$ . «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  $4,5 - 7,7 \text{ г/см}^3$ ; 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 уранинитом и 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 ( $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), карнотит – желтый уранилванадат калия ( $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) и коффинит – гидратированный силикат урана (IV) ( $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ ) 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, Франции. Два месторождения конгломератных пород охватывают  $\sim 50 - 60 \%$  запасов этих стран. К ним относятся месторождение в районе озера

Эллиот, расположенное на севере от озера Гурон в Канаде, и золоторудные поля Ранда в ЮАР. Дополнительно от трети до четверти мировых запасов расположено 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 (г. Краснокаменск), главным образом настурана, отенита и карнотита.

## 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 путём.

Таким образом, химико-технологические схемы переработки урановых руд с учётом 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 зёрен 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 метод обогащения непригоден, их обогащают либо гравитационным, либо флотационным методом.

По размерам зёрен 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 зёрен 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 зёрен 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):

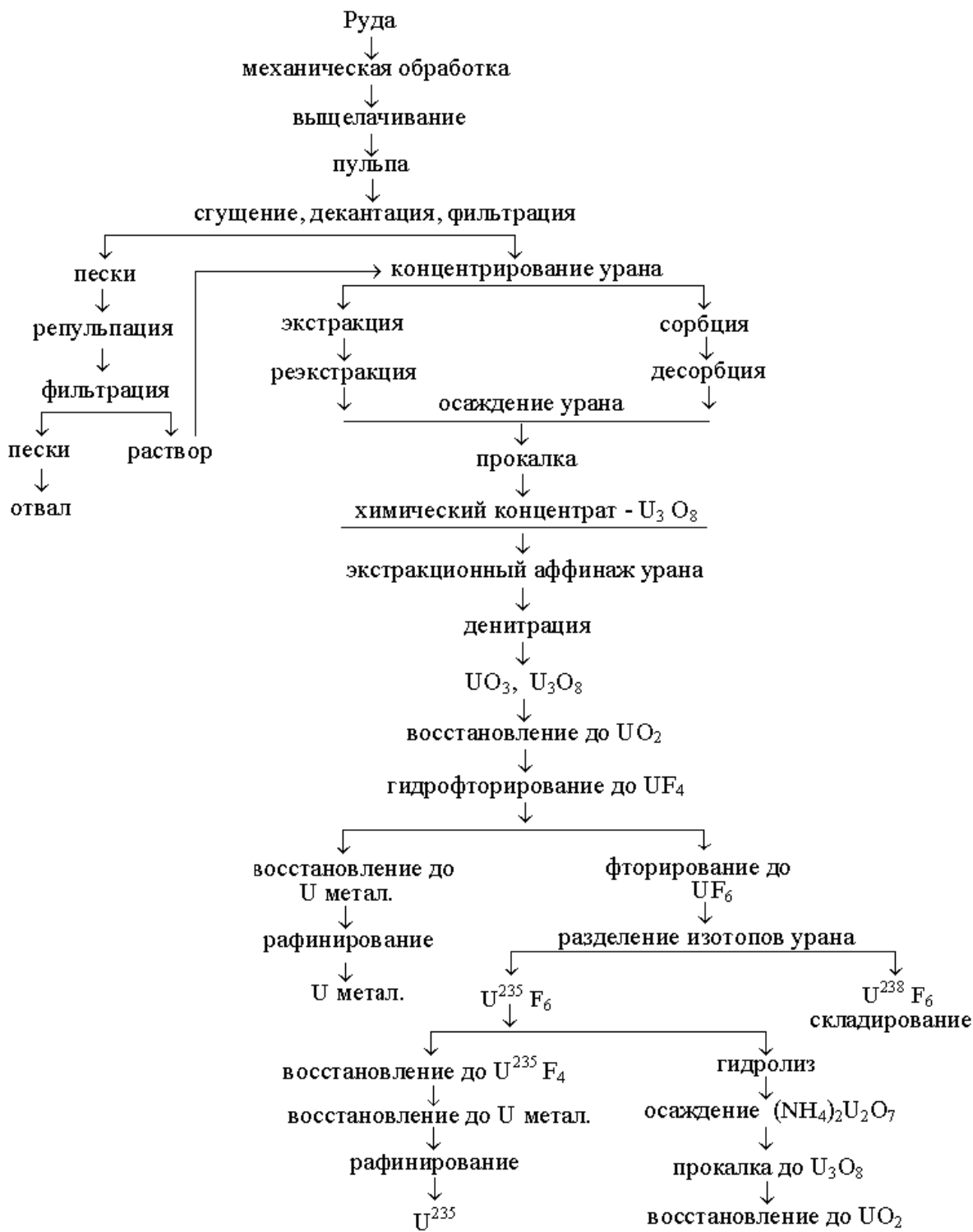


Рис. 5.1. Общая схема переработки урансодержащих руд

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

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 путём раздавливания кусков руды. Принципиальная схема щековой дробилки представлена на рис. 5.2.

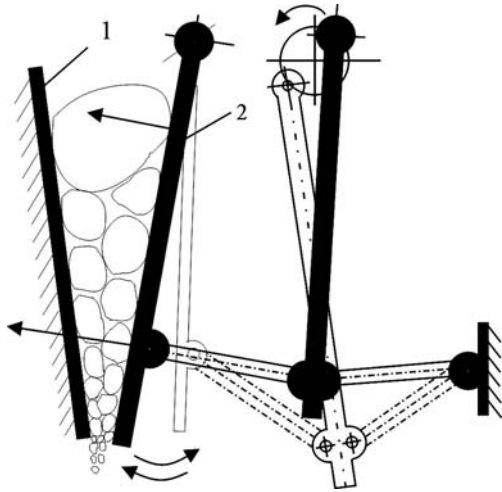


Рис. 5.2 Схема щековой дробилки

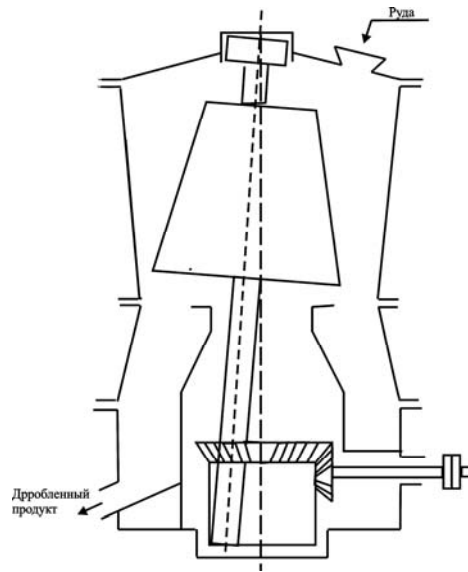


Рис. 5.3 Схема конусной дробилки с подвесным валом

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 дроблёного продукта. Если щеки гладкие, то дробление происходит за счет раздавливания, если с пазами – то за счет раскалывания кусков руды. Частота полных качаний подвижной щеки  $150 - 200 \text{ мин}^{-1}$ . Производительность щековых дробилок сравнительно высокая – от 100 до  $400 \text{ м}^3$  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 дроблёного продукта зависит от размера разгрузочной щели дробилки, определяемого расстоянием между дробящим конусом и корпусом дробилки в нижней части. Оно регулируется путём поднятия или опускания подвижного дробящего конуса.

Производительность конусных дробилок для крупного дробления колеблется в широких пределах 140 – 2300 м<sup>3</sup>/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 усечённых 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 м<sup>3</sup>/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). 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 съёмными плитами из хромистой (или марганцовистой) стали. Загружаемый в барабан материал измельчается в результате истирающего, скалывающего и раздавливающего действия шаров, стержней и крупных кусков материала.

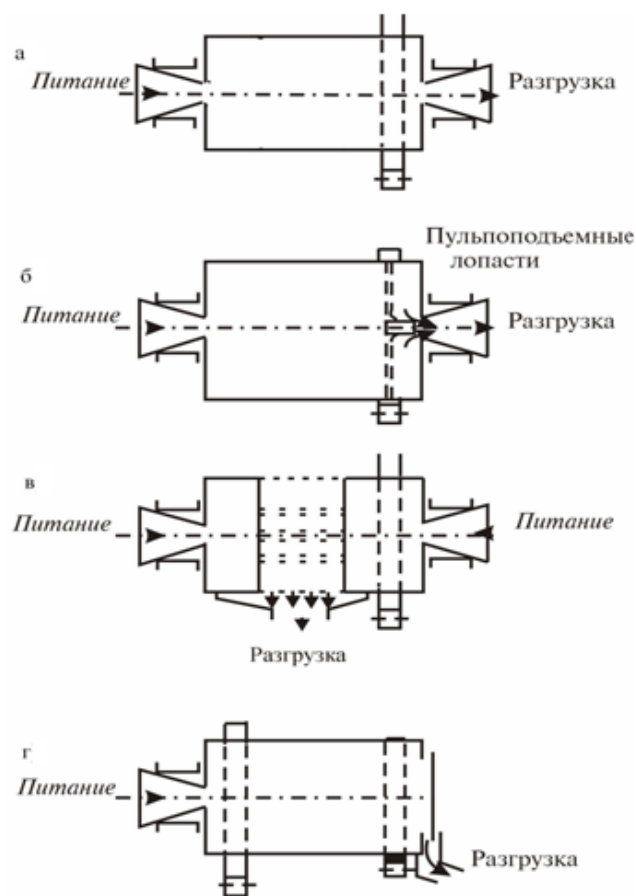


Рис. 5.4. Барабанные мельницы

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

По методу разгрузки продукта различают мельницы с центральной (или свободной) разгрузкой (рис. 5.4, а), разгрузкой через решётку (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.

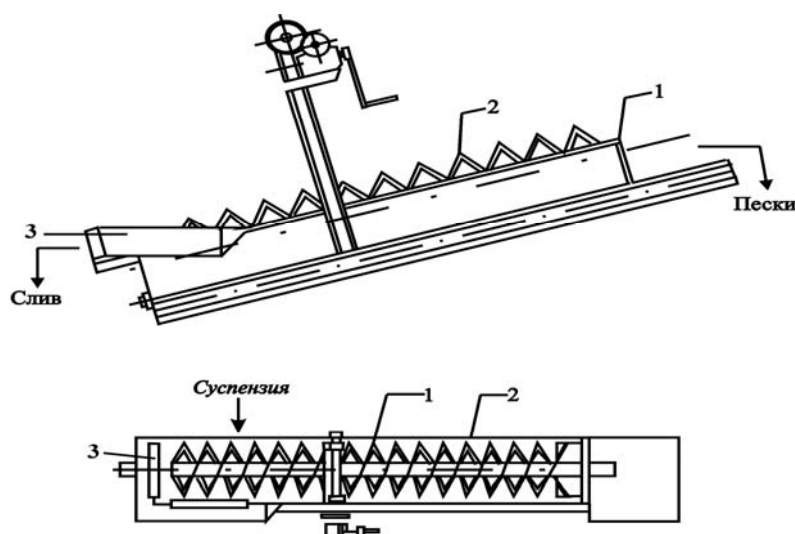


Рис. 5.5 Схема спирального классификатора

Спиральный классификатор имеет наклонное корыто 1 полуцилиндрического сечения с насаженной на вал спиралью 2, частично погружённой 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 зёрен от песков. Кроме односпиральных применяются также двухспиральные классификаторы с двумя параллельными спиралями в одном корпусе.

Сравнительно новым типом гидроклассификаторов является гидроциклон (рис. 5.6). Гидроциклон имеет неподвижный корпус, состоящий из нижней конической и верхней цилиндрической частей. Разделяемая суспензия подаётся насосом под избыточным давлением через боковой патрубок тангенциально в цилиндрическую часть корпуса. Суспензия поступает в корпус по касательной с большой угловой

скоростью. При этом более крупные твёрдые частицы под действием центробежных сил отбрасываются к стенкам гидроциклона. Возле стенок они движутся по спиральной траектории вниз и в виде густой суспензии (пески) удаляются через нижнюю насадку 5.

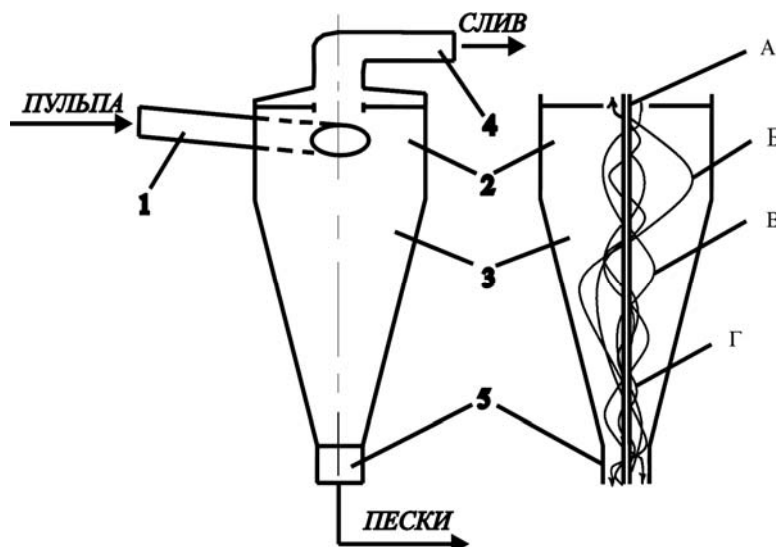


Рис 5.6. Схема гидроциклона и основных потоков в нем: 1 – питающий патрубок; 2 – цилиндрическая часть гидроциклона; 3 – коническая часть гидроциклона; 4 – верхний сливной патрубок; 5 – песковая насадка; А – центральный воздушный столб; Б – наружный нисходящий поток; В – внутренний нисходящий поток; Г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

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.

Гидроциклоны имеют ряд преимуществ перед механическими классификаторами:

- 1) гидроциклоны малогабаритны и высокопроизводительны;
- 2) они очень просты по устройству;
- 3) в них нет движущихся частей и, соответственно, гидроциклоны более просты в эксплуатации;
- 4) время пребывания пульпы в гидроциклоне составляет 1 – 2 мин, что обеспечивает высокую производительность;
- 5) 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  $\gamma$ -излучения отдельных кусков (или порций) руды.

На рис. 5.7. приведена схема радиометрической сортировочной машины.

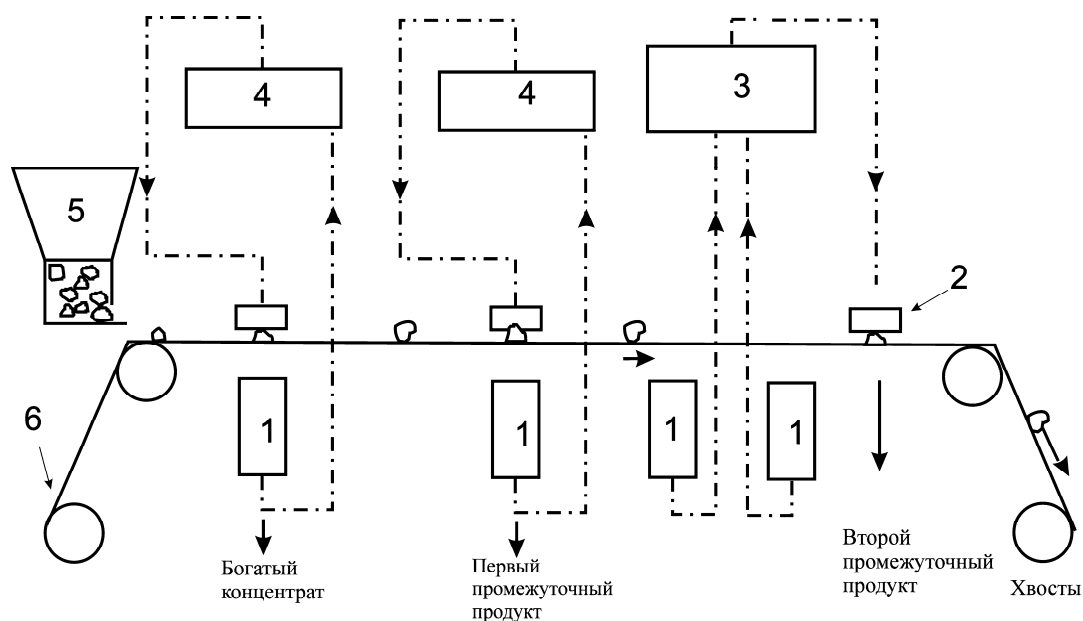


Рис. 5.7. Схема радиометрического сепаратора

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  $\gamma$ -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 необогащённой 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/см<sup>3</sup>. Преимуществом гравитационного обогащения является сравнительная дешевизна оборудования и малые эксплуатационные расходы. Основным недостатком – 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 тяжёлые, и лёгкие 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 – 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:

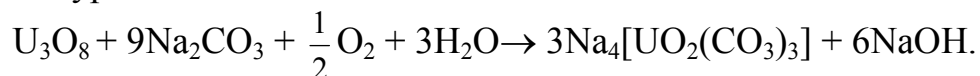
- типа руды,
- характера урановых минералов,
- состава пустой породы,
- стоимости реагента для выщелачивания.

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 дешёвая – 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  $(NH_4)_2CO_3$  – 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:

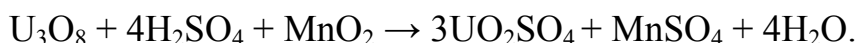
- карбонатное выщелачивание требует аэрации и более высокой тонины помола руд, т.к. оболочка из пустой породы практически не вскрывается карбонатными растворами;
- стоимость соды выше, чем серной кислоты (карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – в 1,5 раз; карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – 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  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  и др. Чаще всего в промышленной практике применяют очищенный природный минерал пиролюзит ( $\text{MnO}_2$ ).

При выщелачивании урана из руд, содержащих минералы группы уранинита – настурана, серной кислотой в присутствии  $\text{MnO}_2$  протекает следующая реакция:

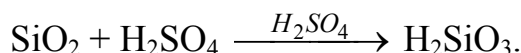


Наряду с простым сульфатом в кислой среде образуются комплексные сульфатные анионы уранила  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  и  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ . Простой сульфат существует в растворах, pH которых больше двух. Константа устойчивости простого сульфата  $K = 50$ . Дисульфатный комплекс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

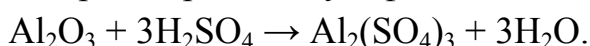


отсутствуют простые сульфаты.

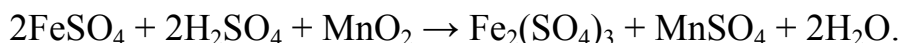
В процессе выщелачивания урана из кремнистых руд при повышенных температурах примерно 1 % кремнезёма вскрывается серной кислотой с образованием труднофильтрующейся кремневой кислоты, что в значительной степени затрудняет дальнейшую переработку пульпы и растворов:



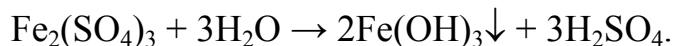
Глинозём в количестве 3 – 5 % от исходного количества переходит в раствор в виде хорошо растворимого сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :



Железо в рудах может содержаться в виде оксидов или карбонатов. Из оксидов железа в серной кислоте легко растворяется  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , труднее  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Карбонат железа  $\text{FeCO}_3$  легко растворяется. В присутствии окислителя двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного:



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 твёрдого 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 твёрдого. Этот слой называется диффузионным. Массопередача в диффузионном слое происходит только за счёт 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, отнесённой 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;  $\delta$  – 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 путём, 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 обобщённое уравнение диффузии, но коэффициент диффузии для частиц, близких по размерам к молекулам и ионам, зависит от неё прямо пропорционально:

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

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\mu$  – вязкость среды;  $d$  – размер частиц.

При неизменных  $\mu$  и  $d$  увеличение температуры процесса на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  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). Просачивание растворов осуществляется либо сверху вниз под действием силы тяжести или под избыточным давлением, либо снизу вверх под давлением.

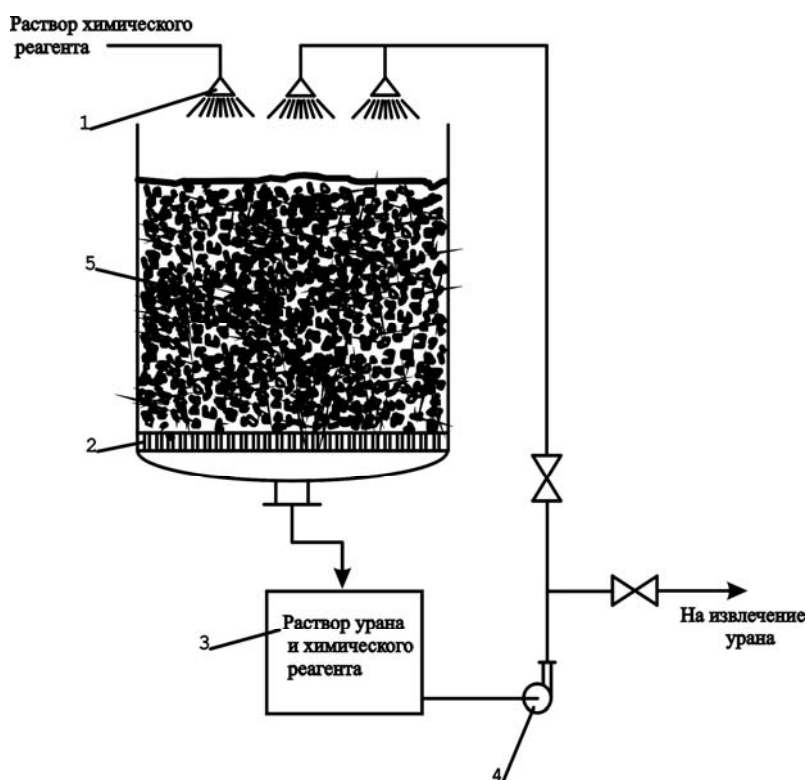


Рис. 5.8. Схема перколятора: 1 – ороситель, 2 – ложное днище, 4 – насос, 5 – руда

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 оросительную систему подаются на верхнюю площадку штабеля. Растворы просачиваются сквозь штабель руды, стекают на гидролизованное 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 % -я 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 аппаратного 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.

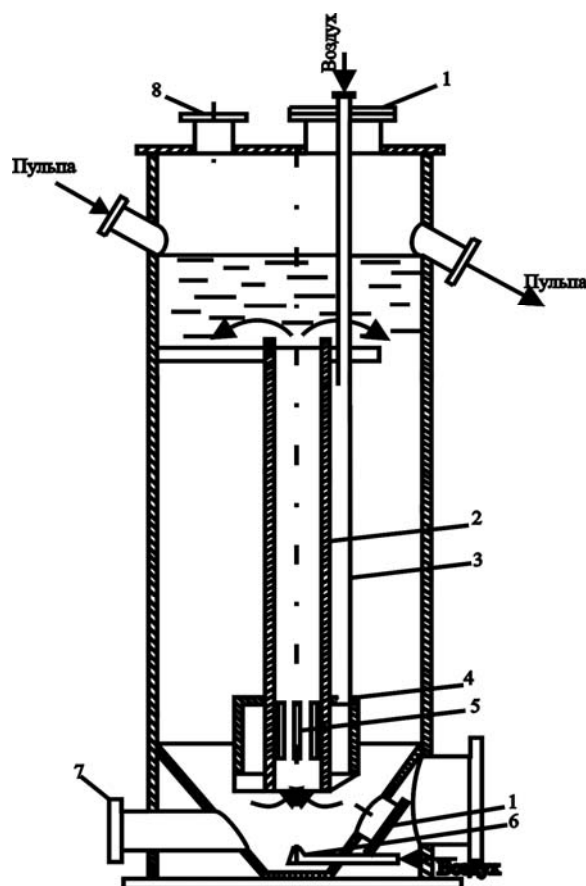


Рис. 5.9. Схема пачука для выщелачивания: 1 – люк для ремонта; 2 – аэролифт; 3 – труба для подачи сжатого воздуха; 4 – воздушная рубашка; 5 – прорези;

6 – диспергатор; 7 – штуцер для опорожнения; 8 – патрубок для вентиляции

Температура выщелачивания 60 – 80 °С, расход концентрированной серной кислоты 50 – 70 кг на 1 т руды, расход окислителя ( $\text{MnO}_2$ ) 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 её состав входит водный раствор соединений урана и примесей, нерастворённые частички руды, а также труднорастворимые соединения. Основная масса твёрдого (50– 70 %) – это зёрна кварцевого песка. Объём водного раствора от выщелачивания 1 т руды составляет 2 – 3 м<sup>3</sup>.

Типичный состав водного раствора (г/л) при выщелачивании кремнистых руд следующий: U – 0,59;  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  – 4,00;  $\text{Fe}^{3+}$  – 2,50;  $\text{SiO}_2$  – 0,34;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,96;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,22; Th – 0,04;  $\text{TiO}_2$  – 0,08;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 30,1;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  свободной – 2,36.

Как видно из приведённого 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).

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.

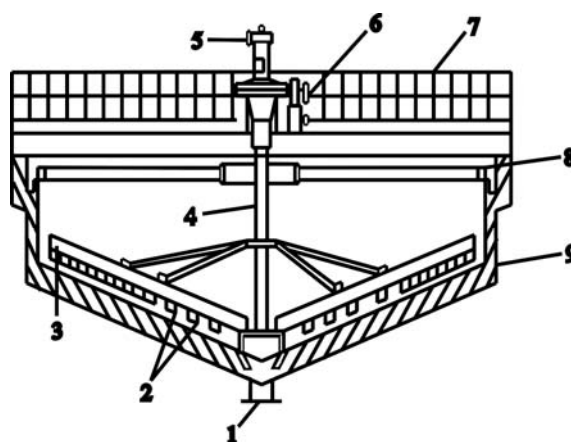


Рис. 5.10. Сгуститель-отстойник: 1 – разгрузочное отверстие; 2 – гребки; 3 – радиальные граблины; 4 – вертикальный вал; 5 – механизм поднятия вала; 6 – приводной механизм; 7 – ферма; 8 – кольцевой желоб; 9 – цилиндрический чан

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).

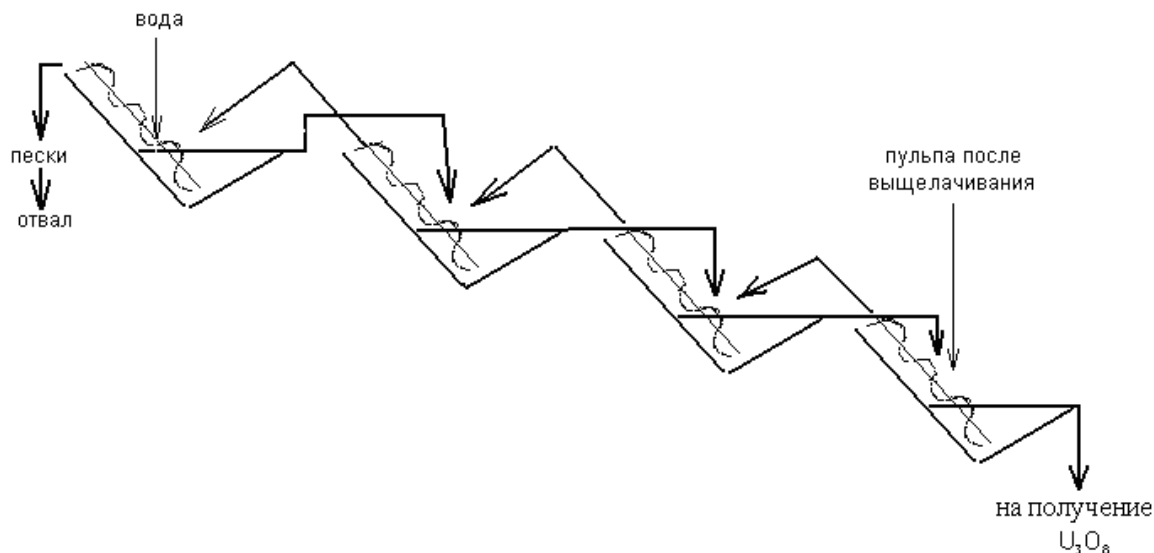


Рис. 5.11. Система противоточной отмывки песков

## 5.5. 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 растворённых веществ твёрдыми 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 трудно-сорбируемых ионов и твёрдых 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.

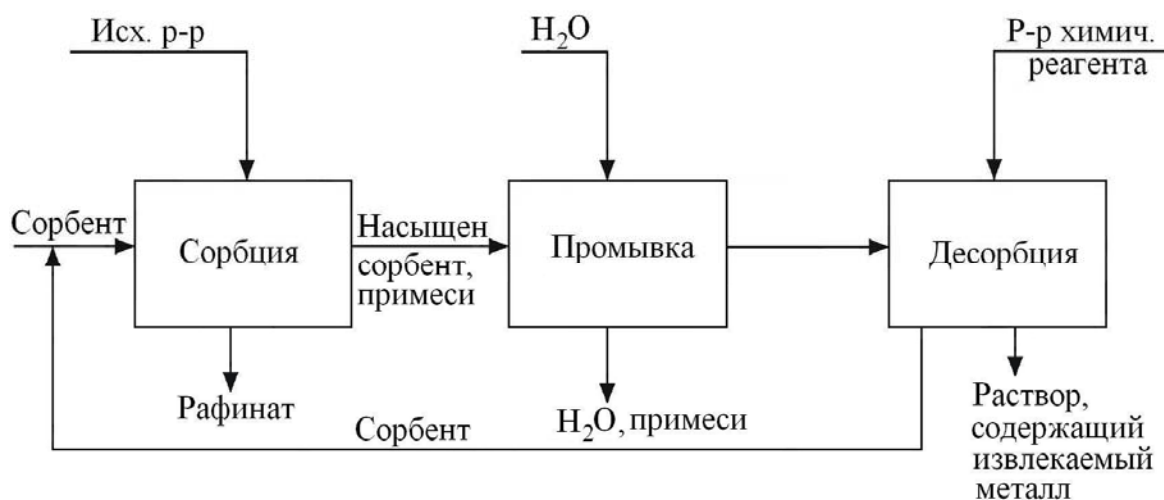


Рис. 5.12. Общая схема сорбционного концентрирования металлов

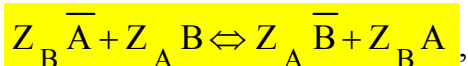
Сорбенты, применяемые в ионообменных процессах, должны отвечать следующим основным требованиям:

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

В урановой промышленности наибольшее распространение получили синтетические ионообменные смолы. Обычно ионообменные смолы представляют собой сферические частицы различного зёрнения. 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, соединённых метиленовыми мостиками,

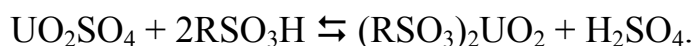
функциональной группой является  $-\text{SO}_3\text{H}$ , в которой  $\text{SO}_3^-$  – фиксированный ион, а  $\text{H}^+$  – противоион.

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

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

где  $a$ ,  $C$  и  $\gamma$  – 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 увеличивается 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 сильносшитых смол.

**Специфическое взаимодействие в ионите.**

Перепишем уравнение для термодинамической константы равновесия:

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

При постоянстве константы равновесия чем меньше отношение  $\frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A}}{\bar{\gamma}_A}$ , тем больше должно быть отношение  $\frac{\bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A}$ , то есть ионит

предпочтительнее 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 трудно растворимые 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;

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

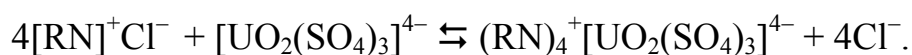
Коэффициент разделения  $T_A^B$ , частное от деления отношений

количеств разделяемых ионов в ионите и в растворе:

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

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  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ ,  $\equiv\text{N}^+$  и др. Аниониты с функциональной группой  $\equiv\text{N}^+$  относятся к сильноосновным анионообменным смолам с четвертичными аммониевыми основаниями. Общая химическая формула четвертичного аммониевого основания имеет вид  $[\text{RN}]^+\text{X}^-$ , где R – матрица смолы, X – обменный анион:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  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 её ионообменная ёмкость. Различают полную, динамическую и рабочую ёмкость. Полная ёмкость обусловлена только количеством функциональных групп и не зависит от природы ионов и условий процесса сорбции. Динамическая обменная ёмкость (или ёмкость до проскока) определяется количеством сорбированного иона до появления его в выходящем растворе. Рабочая ёмкость смолы определяется равенством концентраций сорбируемого иона в выходящем и входящем растворах. Ионообменная ёмкость 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  $\text{Fe}^{3+}$  в виде комплексов  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$  и  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ . Их сродство к смоле ниже, чем сродство уранилсульфатных комплексов. Вследствие большого содержания железа в исходном растворе, его на смоле сорбируется значительное количество. При этом ёмкость смолы по урану снижается, а регенераты загрязняются. Для снижения сорбции примесей используют разные приёмы: 1) восстанавливают  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{V}^{5+}$  до низших валентностей, которые не образуют комплексных анионов и не сорбируются; 2) сорбцию проводят при повышенной кислотности, что приводит к избирательности смолы.

Процесс десорбции поглощённого на смоле иона называют элюированием. В результате элюирования поглощённых 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 0,5 – 2 гU /л, получают элюаты с содержанием 60 – 70 гU /л.

Катиониты и аниониты обычно первоначально "заряжают" (насыщают) противоионами определённого знака. Поэтому принято говорить о катионитах в  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  и т.д. -форме; об анионитах – в  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  -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). 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.

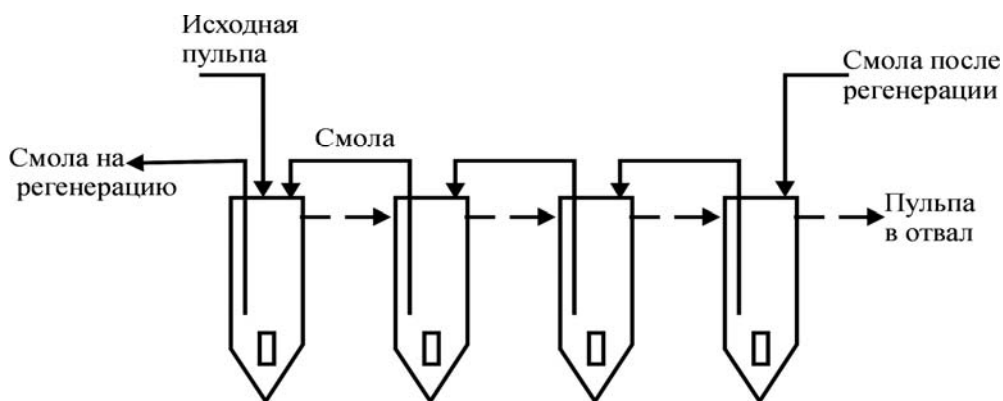


Рис. 5.13. Схема каскада ионообменных пачуков

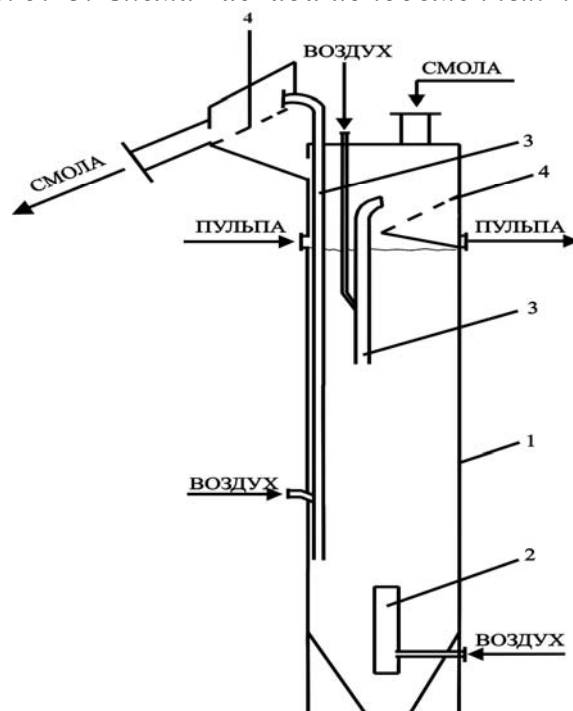
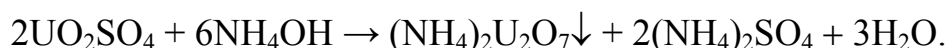


Рис. 5.14. Схема пачука ионообменной сорбции: 1 – корпус; 2 – аэролифт для перемешивания; 3 – аэролифт для транспортировки пульпы и смолы; 4 – разделительная сетка

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 % массовых.

### 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 трёх стадий (рис. 5.15): 1) экстракция; 2) промывка водой насыщенного экстрагента; 3) реэкстракция.

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.

*Рис 5.15. Общая схема экстракционного концентрирования металлов*

Расслоение фаз водной и органической наступает в течение 25 – 40 с после их перемешивания. Экстрагент отделяют от водной фазы путём 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 объёма экстрагента, с целью удаления трудно-экстрагируемых 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.). Резэкстракт далее направляется на стадию осаждения концентрата извлекаемого металла.

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

1. Селективность или избирательность по отношению к извлекаемому металлу.

2. Нерастворимость в воде и воды в нём.

3. Экстрагент должен быть устойчивым к действию химических реагентов. (Последние два требования вытекают из необходимости сокращения потерь экстрагента.)

4. 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.

5. Экстрагент в процессе рекстракции должен хорошо регенерироваться, очищаться от примесей.

6. 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.

7. Экстрагент должен быть сравнительно дешёвым.

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  $\mu$  – 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 объёмов фаз органической и водной. При экстракции  $m > 1$ , а при рекстракции  $m < 1$ .

При экстракционном разделении смесей нескольких веществ большое значение имеет коэффициент разделения  $\beta$ , который определяется как отношение коэффициентов распределения экстрагируемых веществ:  $\beta = D_1/D_2$ , причём  $D_1 > D_2$  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

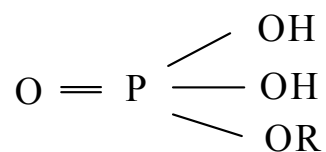
три группы.

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.

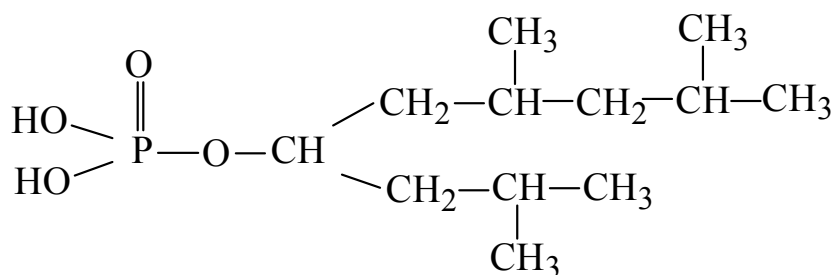
Во вторую группу входят экстрагенты, механизм экстракции урана которыми напоминает механизм анионообменной сорбции. К экстрагентам этой группы относятся органические амины. Амины успешно применяются для извлечения урана из сернокислых и солянокислых растворов.

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 третьей группы чаще всего применяются при экстракционном аффинаже из азотнокислых растворов. Наиболее ярким представителем этой группы экстрагентов является трибутилфосфат (ТБФ).

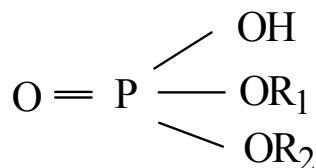
В экстракционном методе переработки ураново-рудных растворов широко используются кислые алкилфосфаты и амины, для которых характерны высокие значения коэффициентов распределения урана. Кислые алкилфосфаты представляют собой органические производные ортофосфорной и пиррофосфорной кислот. При последовательном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



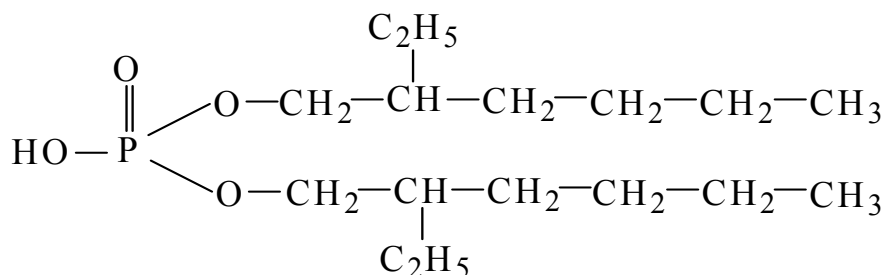
Наибольшее распространение в урановой технологии получила додецилфосфорная кислота (ДДФК). Структурную формулу ДДФК можно представить следующим образом:



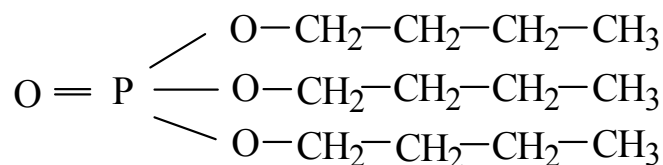
Примером диалкилфосфатов ( $\text{R}_2\text{HPO}_4$ ), имеющих общую структурную формулу



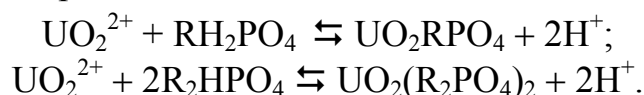
может служить, часто применяемая в процессах концентрирования урана, ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (ЭГФК):



Из нейтральных алкилфосфатов наиболее часто, особенно в аффинажных процессах, применяется трибутилфосфат (ТБФ), который получают путём замещения в ортофосфорной кислоте всех трёх 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.

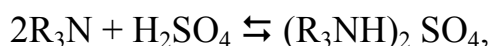
Для ДДФК характерен высокий коэффициент распределения урана (более 230) и сравнительно низкие коэффициенты распределения основных примесей (для  $V^{5+}$  от 1,5 до 18,6; для  $Al^{3+}$  от 0,04 до 1,6; для  $Fe^{2+}$  от 0,04 до 0,12). При совместной экстракции урана, ванадия, алюминия, железа и других 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.

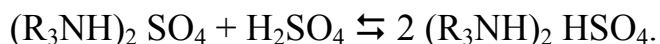
Основным недостатком кислых алкилфосфатов, как экстрагентов, является их сравнительно малая селективность. Поэтому совместно с ураном в органическую фазу экстрагируется много примесей. С этой точки зрения лучшими экстрагентами являются органические амины.

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).

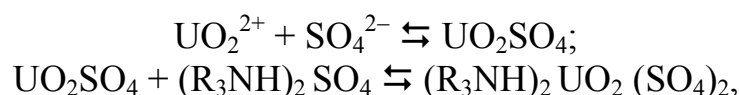
Между механизмом экстракции урана аминами из сернокислых растворов и механизмом сорбции на анионитах имеется определённая аналогия. Серная кислота взаимодействует с амином с образованием сульфата амина



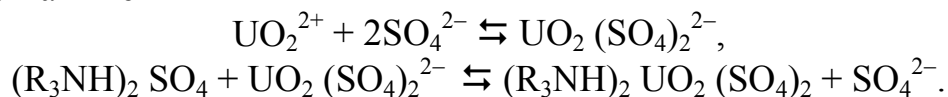
а при более высокой концентрации кислоты образуется бисульфат амина



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



либо дисульфатного комплекса урана с последующим замещением иона сульфата в амине



Амины в экстракционных процессах применяют в виде 5 – 10 % -х растворов в керосине с добавкой 2 – 4 % нормального спирта (для увеличения растворимости амина в керосине). Отношение объёмов фаз при экстракции аминами  $V_{орг} : V_{водн} = 1:4$ . Ёмкость 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 трёхвалентного железа и четырёхвалентный ванадий. Шестивалентный молибден, пятивалентный ванадий, четырёхвалентный 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 щёлочью. Таким образом, операция реэкстракции даёт 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 путём 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 смесительно-отстойные экстракторы. В отличие от колонных экстракторов они позволяют при сравнительно малой высоте аппарата перерабатывать большие объёмы жидкостей. Схема ячейки смесителя-отстойника с насосом-смесителем приведена на рис. 5.16.

Ячейка состоит из смесительной и отстойной камеры, разделённых

перегородкой. Ряд ячеек соединяется друг с другом, образуя каскад смесителей-отстойников (рис. 5.17).

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 разделён горизонтальной перегородкой на два отделения.

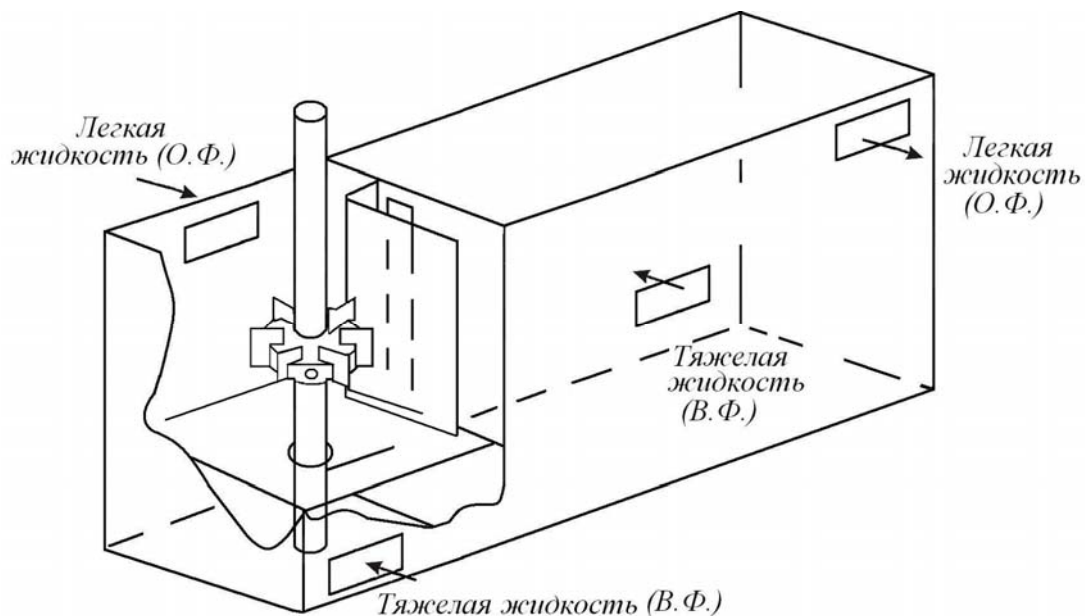


Рис. 5.16. Схема ячейки смесительно-отстойного экстрактора ячеечного типа (стрелками показано направление движения фаз)

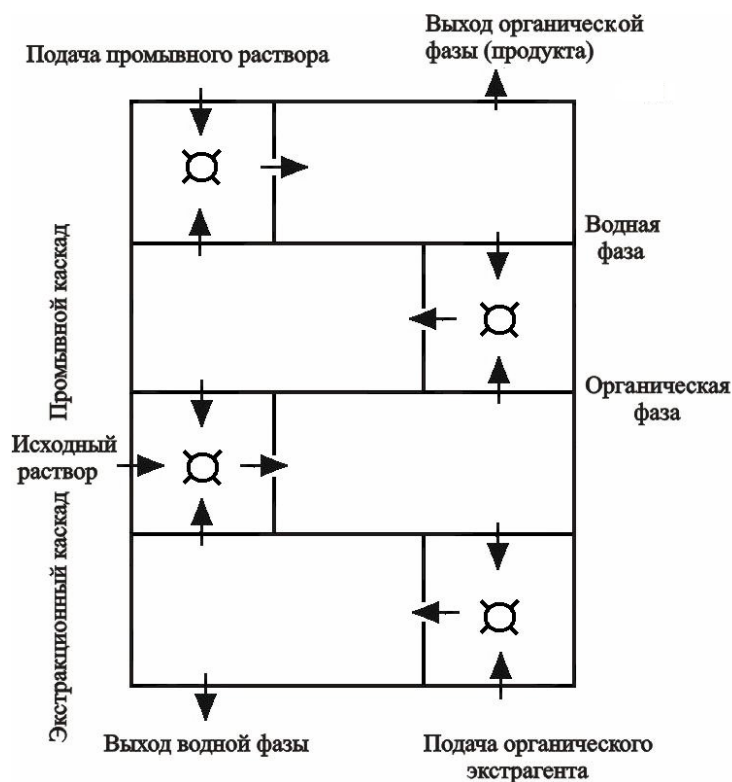


Рис. 5.17. Каскад смешительно-отстойных экстракторов ящичного типа (стрелками показано направление движения фаз)

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 смешительной 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 урансодержащих растворов

Завершающим этапом гидрометаллургического производства является осаждение химических концентратов, их обезвоживание, сушка и прокалка. Химические концентраты осаждают из урансодержащих регенератов и реэкстрактов растворами гидроксидов – аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , натрия  $\text{NaOH}$ , кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или оксидами кальция  $\text{CaO}$  или магния  $\text{MgO}$ .

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).

Фильтрацию сравнительно жидких пульп химических концентратов осуществляют на автоматических фильтрессах (рис. 5.19).

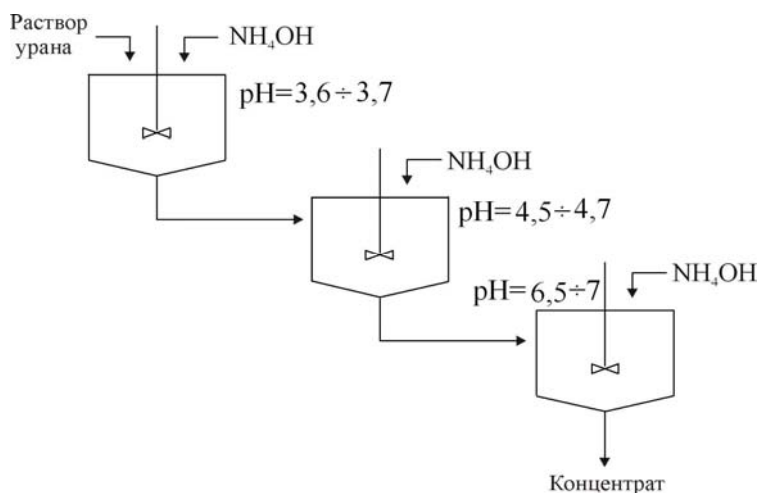


Рис. 5.18. Схема каскада осаждения

Фильтрессы работают под давлением. Рабочее давление в фильтрессах колеблется 0,3 – 1,0 Мн/м<sup>2</sup>, их суммарная фильтрующая поверхность достигает 100 м<sup>2</sup> и более. Так как по мере накопления осадка эти фильтры приходится останавливать и очищать, то на них целесообразнее фильтровать разбавленные пульпы.



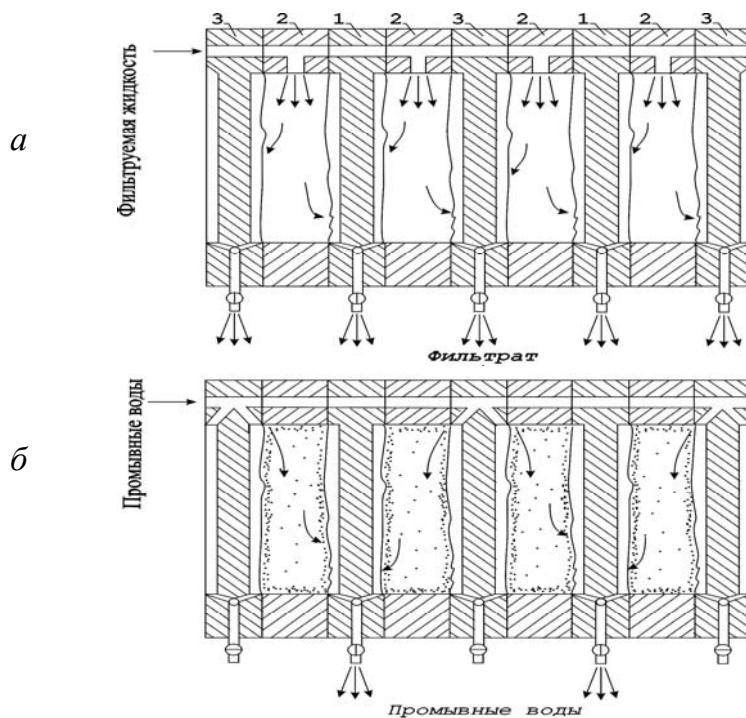


Рис. 5.19. Схемы работы фильтрпресса: а – при фильтрации; б – при промывке осадка; 1 – плита; 2 – рама; 3 – промывная плита

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

После сушки осадок диурата 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  $\sigma$  которых более 100 (табл. 5.1).

Таблица 5.1

элемент	Hf	B	Dy	Cd	Eu	Sm	Gd <sup>156</sup>	Gd <sup>157</sup>
$\sigma$ , 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, N<sub>2</sub> ( $1 < \sigma < 10$ ). Еще большее количество допускается Al, Si, P, S, Ca, Pb, Zr, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, C, Mg ( $\sigma < 1$ ).

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

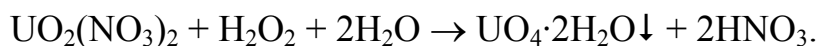
Если сравнить содержание примесей в химическом концентрате с допустимым содержанием в ядерночистом уране, то оказывается, что коэффициенты очистки урана от примесей должны быть порядка 100 – 1000. Поэтому методы очистки урана от примесей должны быть селективными.

Поступающий с урановорудного завода концентрат в виде  $U_3O_8$  (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.

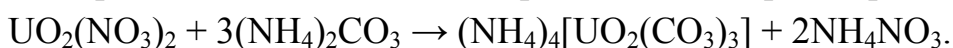
В качестве реагентов-осадителей в осадительном аффинаже урана используются перекись водорода  $H_2O_2$ , щавелевая кислота  $H_2C_2O_4$  и карбонаты  $(NH_4)_2CO_3$  или бикарбонаты  $NH_4HCO_3$  аммония. Важнейшим обстоятельством, определяющим выбор метода осадительного аффинажа, является степень очистки урана от примесей, присутствующих в исходном сырье.

Пероксидный способ основан на плохой растворимости пероксида урана  $UO_4 \cdot 2H_2O$  образующегося по реакции:



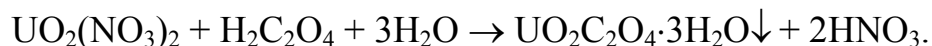
В технологических растворах только уран образует нерастворимые пероксиды, все примеси присутствующие в растворах, остаются в растворе. Оптимальные условия осаждения пероксидов урана при  $pH = 1,5 - 2,0$ , поэтому необходимо нейтрализовать выделяющуюся в результате реакции азотную кислоту. Для получения 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 прокаливают до закиси-окиси 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



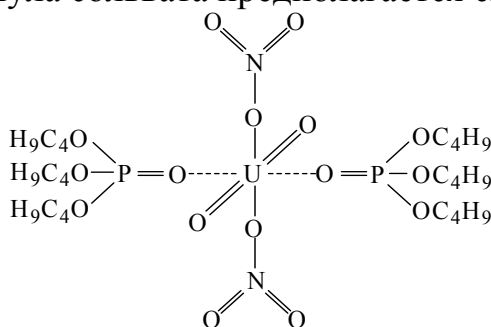
составляет около 0,001% в 1 час. Моно- и дибутил в виде натриевых солей вымываются из ТБФ.

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 экстракции 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:

$$K = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ]}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2[ТБФ]^2}.$$

Между константой равновесия и коэффициентом распределения ( $D$ ) уранил-нитрата  $UO_2(NO_3)_2$  существует следующая математическая связь. Известно, что

$$D = \frac{C_{орг.}}{C_{водн.}},$$

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

В случае экстракции  $UO_2(NO_3)_2$  получаем

$$D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ]}{[UO_2^{2+}]},$$

тогда

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

или

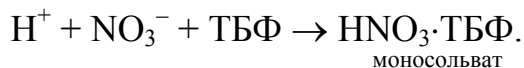
$$D = K \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2.$$

Таким образом, зная константу равновесия  $K$ , концентрацию ионов  $\text{NO}_3^-$  и свободного ТБФ можно определить величину коэффициента распределения  $D$ . Величина  $D$  используется при аппаратурном 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  $\text{HNO}_3$ , либо нитрата металла, степень диссоциации которого больше степени диссоциации нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Эти добавки называются высаливателями (например, нитраты  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  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: 1) концентрации урана; 2) концентрации азотной кислоты; 3) концентрации нитратов других металлов; 4) концентрации ТБФ в разбавителе; 5) сорта разбавителя; 6) 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 % -е растворы ТБФ в разбавителе.

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

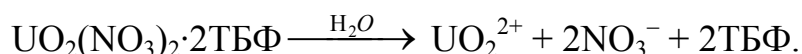
концентрации ТБФ:

Таблица 5.2

Зависимость содержания  $UO_2(NO_3)_2$  от концентрации ТБФ

Концентрация ТБФ в керосине, % об.	Максимальное насыщение $UO_2(NO_3)_2$ , гU/л раствора
100	до 400
60	230 – 240
40	150 – 160
20	70 – 80
10	30 – 40
5	15 – 20

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



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.

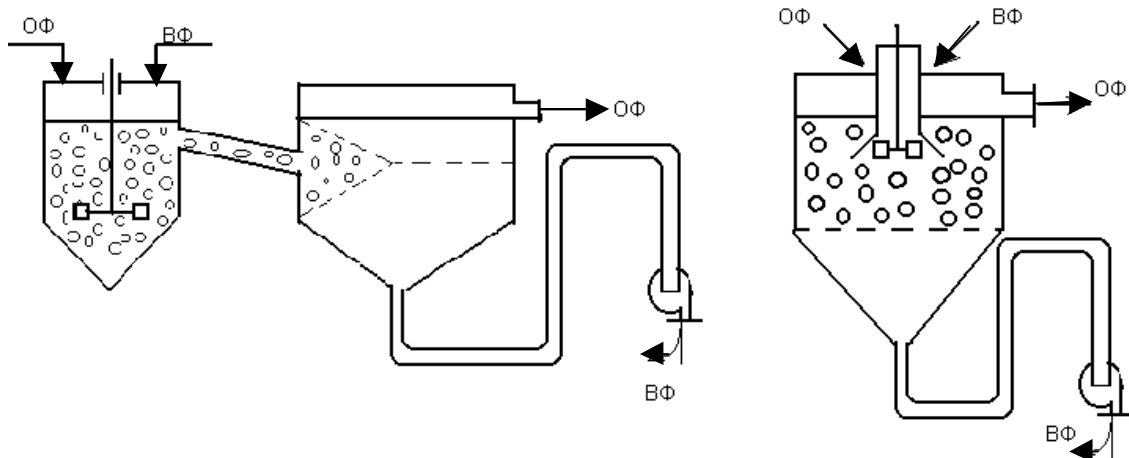


Рис. 5.20. Смесители-отстойники

За операциями аффинажа следуют операции получения оксидов урана.

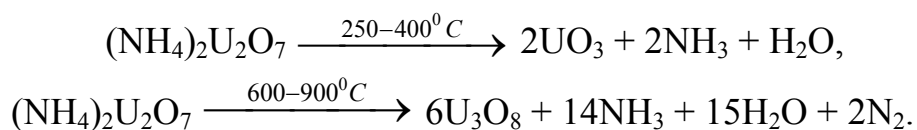
## 5.8. Получение оксидов урана

Дальнейшая переработка получающихся в результате аффинажа растворов может состоять либо в осаждении урана, находящегося в растворе в виде нитрата уранила, аммиаком  $\text{NH}_3$  с последующей прокалкой диураната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  до закиси-окиси  $\text{U}_3\text{O}_8$ , либо в непосредственном получении триоксида урана  $\text{UO}_3$  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  $\text{NH}_3$  может быть возвращен в производство.

В зависимости от температуры прокаливания диуранат аммония может быть переведен либо в  $\text{UO}_3$ , либо в  $\text{U}_3\text{O}_8$ :





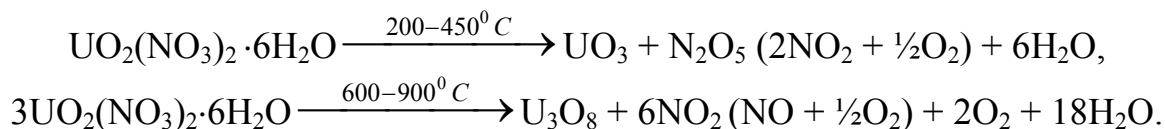
При температуре 400 °С аммиак удаляется практически полностью, а вода – в большей части. Прокаливание диураната аммония при 600 °С связано с полным удалением аммиака и воды, в то же время в этих же условиях уже протекает разложение  $UO_3$  до  $U_3O_8$ :



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

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

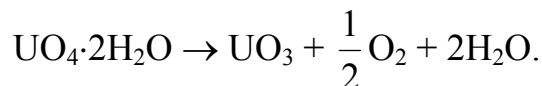
Процесс денитрации в данном случае заключается в упаривании азотнокислых растворов, содержащих 65 – 70 г/л урана до гексагидрата уранил-нитрата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Упаривание проводят при 120 – 140 °С до плотности раствора около 1200 г/см<sup>3</sup>. Полученный  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  затем прокалывают до оксидов урана. Пары азотной кислоты  $HNO_3$  и оксидов азота могут быть абсорбированы и возвращены в процесс в виде водного раствора  $HNO_3$ .



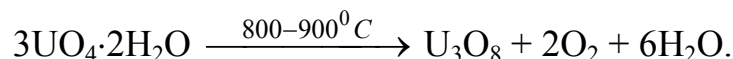
При более низких температурах (200 – 450 °С) получается более реакционноспособный  $UO_3$ , который легко превращается в  $UO_2$ , поэтому процесс термической диссоциации  $UO_2(NO_3)_2$  ведут при температурах не более 400 – 450 °С.

### 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:

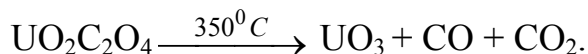


Наиболее реакционный триоксид  $UO_3$  (с наибольшей удельной поверхностью) получается при прокаливании пероксида урана в

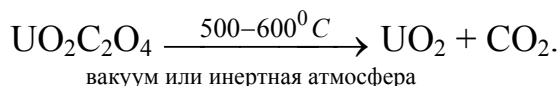
интервале температур 400 – 500 °С.

#### 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  $\text{UO}_3$ :



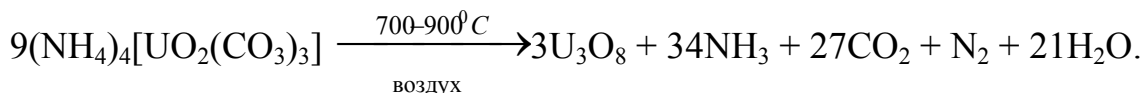
При еще более высоких температурах (500 – 600 °С) разложение  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в вакууме или в инертной атмосфере сопровождается образованием  $\text{UO}_2$ , что, по-видимому, обусловлено восстанавливающим действием оксида углерода  $\text{CO}$ :



Получаемый в данном случае  $\text{UO}_2$  пирофорен легко взаимодействует с плавиковой кислотой.

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

Трикарбонатауранилата аммония разлагается на воздухе при температуре 700 – 900 °С с образованием  $\text{U}_3\text{O}_8$ :



При этих же температурах, но в инертной атмосфере или под вакуумом данное соединение разлагается до диоксида урана  $\text{UO}_2$ :



Роль восстановителя в данном случае играет диссоциирующий аммиак.

Образующиеся после прокалывания солей уранила высшие оксиды  $\text{U}_3\text{O}_8$  или  $\text{UO}_3$  затем восстанавливают до диоксида урана  $\text{UO}_2$ .

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.

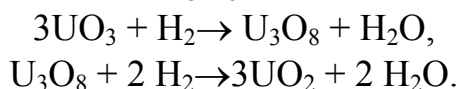
Диоксид урана, обладая высокой коррозионной и радиационной устойчивостью, высокой огнеупорностью, позволяет изготавливать ядерное горючее, выдерживающее большую температуру и, тем самым увеличить выход энергии, КПД реактора. Для ТВЭЛов  $\text{UO}_2$

изготавливают в виде брусков, трубок, таблеток (гетерогенные реакторы). Для этого пользуются обычными методами керамической технологии (холодное прессование, выдавливание с последующим сжиганием).

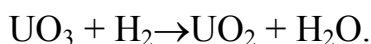
В гомогенных ядерных реакторах возможно применение водных суспензий оксидов урана. В обоих этих случаях оксиды урана имеют самостоятельное значение и процесс производства ядерного горючего заканчивается их получением. Но еще большее значение оксиды урана имеют как промежуточные продукты при производстве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

### 5.9. Восстановление высших оксидов урана до диоксида урана

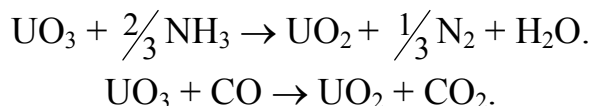
Для восстановления высших оксидов урана до диоксида  $UO_2$  чаще всего используется водород. Реакция восстановления  $UO_3$  водородом идет через стадию образования  $U_3O_8$ :



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  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость реакции увеличивается незначительно. Поэтому процесс восстановления высших оксидов до  $UO_2$  целесообразно проводить в интервале температур  $600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $\sim 5 - 6$  м. Вращение осуществляется за счет привода. Обогрев печи осуществляется по секциям: 1)  $350 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2)  $630\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3) без обогрева.

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

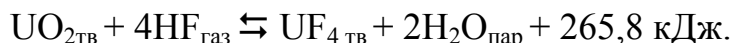
Водород движется противотоком, подача  $\sim 150\%$  от стехиометрического, запыленные отходящие газы сгорают на воздухе, а урановая пыль задерживается фильтрами.

## 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  $400 - 600^\circ\text{C}$ . При температуре ниже  $300^\circ\text{C}$  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 зависит 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, оплаиваться, 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 аппаратного 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 аппаратном 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 хэстеллой ( $Ni + (17-30)\% Mo + (5-20)\% + Cu, Cr$ ).

В шнековых горизонтальных реакторах предусматривается противоточное движение твердого материала и газа. Горизонтальная

труба реактора изготавливается из инконеля или из сплава хэстеллой. 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).

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 1-м реакторе ~ 150 °С, во 2-м реакторе ~ 40 °С, в 3-м 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, слаборазвитым контактом между твердой и газовой фазами.

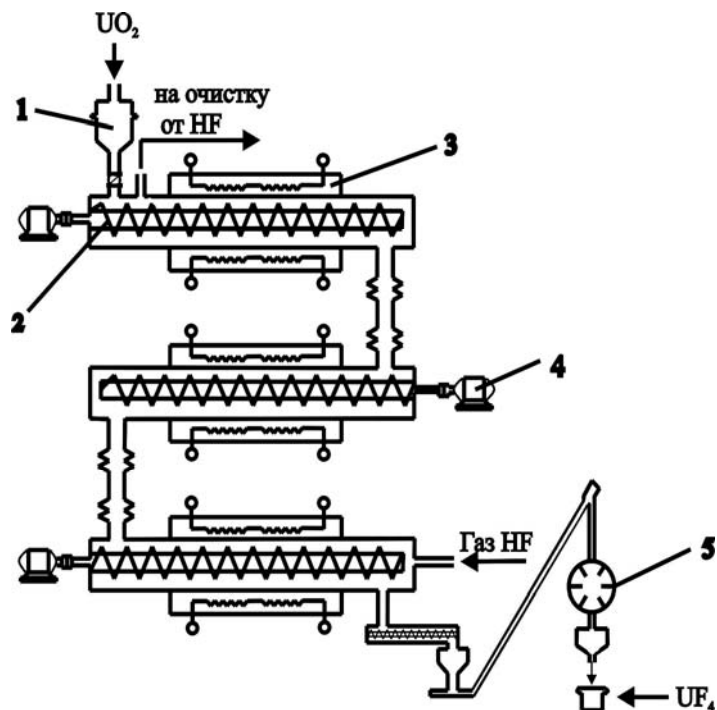


Рис. 5.21. Схема установки непрерывного гидрофторирования  $UO_2$ : 1 – бункер; 2 – шнековая мешалка; 3 – печи; 4 – электропривод мешалки; 5 – смеситель

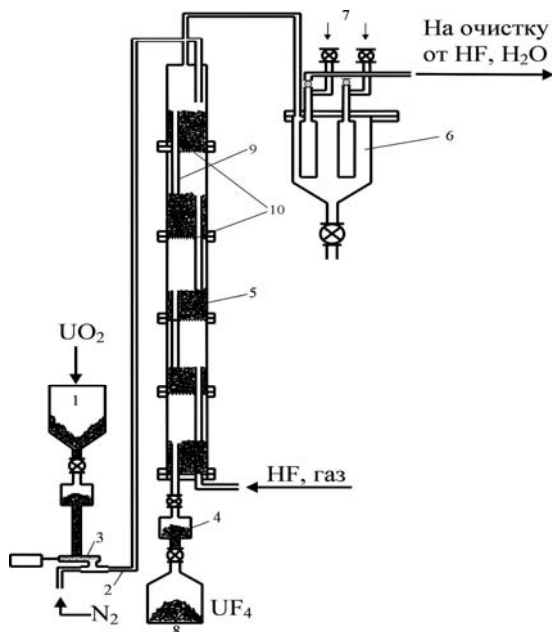


Рис. 5.22. Схема установки для получения  $UF_4$  в кипящем слое: 1 – загрузочный бункер; 2 – пневматическая подача порошка; 3 – шнек; 4 – смотровое стекло; 5 – кипящий слой  $UO_2$ ; 6 – пористый фильтр из монель-металла; 7 – подача газа для продувки; 8 – приемник  $UF_4$ ; 9 – спускная труба; 10 –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

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<sub>2</sub>. 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%.

### 5.11. Получение гексафторида урана

Наибольшее технологическое значение UF<sub>6</sub> имеет для разделения изотопов урана.

В настоящее время известно много способов получения UF<sub>6</sub>. В качестве исходных соединений урана могут быть использованы UF<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и др. Фторирующими агентами могут быть F<sub>2</sub>, (HF + O<sub>2</sub>), галогенфториды. При выборе того или иного способа получения UF<sub>6</sub> исходят прежде всего из расхода фтора и температуры фторирования.

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

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

Использование тетрафторида урана для получения гексафторида урана имеет следующие преимущества:

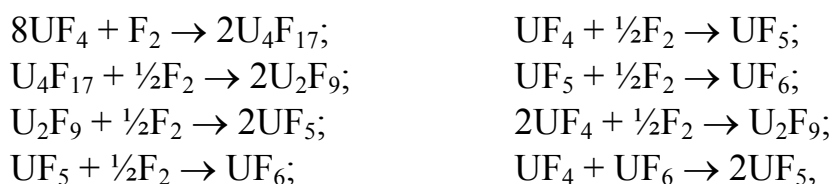
- 1) удельный расход фтора в два – три раза ниже, чем при фторировании оксидов;
- 2) количество выделяющегося при фторировании тепла значительно



ниже, что облегчает охлаждение реактора фторирования;

3) 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 °С давать плавкие системы. При нарушении теплового режима в реакторе фторирования возможно превращение плавок 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  $\text{UF}_4$  протекает при температуре 250 – 400 °С. При этом условии скорость протекания химической реакции наиболее высока и происходит более полное использование фтора.

Аппаратурное оформление процесса получения  $\text{UF}_6$  из  $\text{UF}_4$  напоминает аппаратное оформление процесса гидрофторирования  $\text{UO}_2$  до  $\text{UF}_4$ . Первоначально  $\text{UF}_4$  фторировали в шнековых лодочках с неподвижным слоем  $\text{UF}_4$ , затем стали применяться горизонтальные аппараты с мешалками. В последнее время разработали и внедрили высокопроизводительные, непрерывнодействующие так называемые пламенные реакторы (рис. 5.23).

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:  $F_2 \sim 93 - 95 \%$  об.;  $HF \sim 5 \%$  об.; инертные газы ( $N_2, CO_2$ )  $\sim 2 \%$  об.

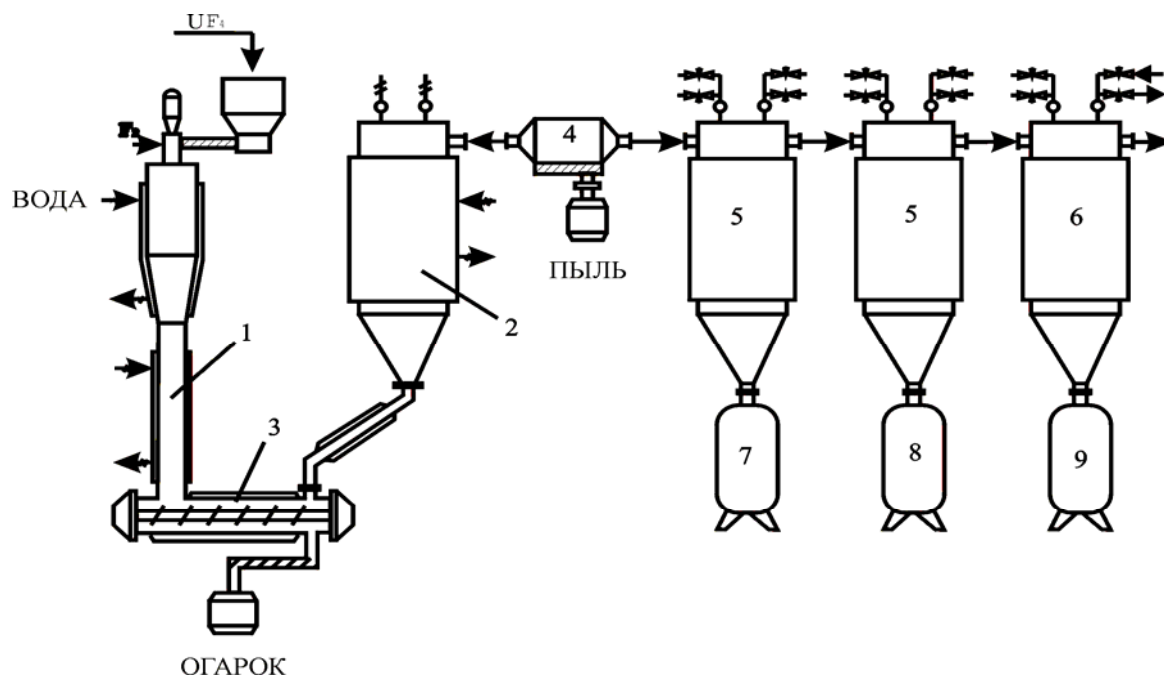


Рис. 5.23. Схема получения  $UF_6$  из  $UF_4$ : 1 – пламенный реактор; 2 – теплообменник; 3 – узел выгрузки огарка; 4 – электрофильтр; 5 – водяные теплообменники; 6 – рассольный теплообменник; 7, 8, 9 – емкости для  $UF_6$

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  $450 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $10 - 15\%$  от стехиометрии.

В пламенном реакторе  $F_2$  используется приблизительно на  $90 \%$  при времени соприкосновения фаз в 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.

Смесь газов ( $\text{UF}_6 - 75\%$ ,  $\text{F}_2 - 10\%$ ,  $(\text{HF} + \text{O}_2 + \text{N}_2) - 15\%$  об.) на выходе из пламенного реактора 1 имеет температуру  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Этот поток направляют в трубчатый теплообменник 2, охлаждаемый водой. Газовый поток охлаждается в теплообменнике до  $t \geq 150^\circ\text{C}$ , но не меньше, чтобы предотвратить конденсацию  $\text{UF}_6$ . Далее газовая смесь подается в электрофильтр 4. Здесь газовый поток очищается от пыли и направляется в трубчатые теплообменники 5 и 6, где происходит конденсация  $\text{UF}_6$ . Теплообменник (рис. 5.24) состоит из цилиндрического корпуса с коническим дном. 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.

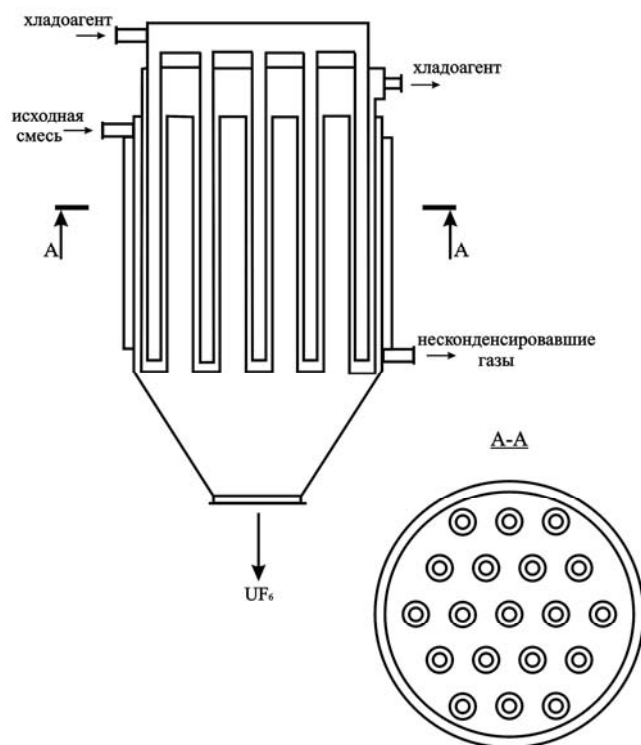


Рис. 5.24. Трубчатый теплообменник для конденсации  $\text{UF}_6$

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 конденсируется. 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  $\sim 5 - 6:1$ , т.е. процесс «захолаживания» длится  $45 - 50$  мин и процесс «отпарки» –  $10 - 15$  мин.

В двух теплообменниках в качестве хладагента используется вода ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В третьем теплообменнике используется соляной рассол ( $\sim -15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В приемнике головного конденсатора 7 происходит концентрирование  $\sim 75\%$   $\text{UF}_6$ , который можно охарактеризовать как самый чистый. В приемнике 8 собирается  $\sim 20\%$   $\text{UF}_6$  (чистый продукт) и в приемнике 9 происходит концентрирование остаточного  $\text{UF}_6$ .

Выходящие из конденсаторов газы в большинстве случаев содержат некоторое количество  $\text{UF}_6$  ( $0,05 - 0,15\%$  об.). Для улавливания  $\text{UF}_6$  из отходящих газов используются твердые сорбенты-поглотители (фторид натрия  $\text{NaF}$ , углерод  $\text{C}$ , тетрафторид урана  $\text{UF}_4$  и др.).

Полученный  $\text{UF}_6$  направляется на разделение изотопов  $\text{U}^{235}$  и  $\text{U}^{238}$ .

## 5.12. Обогащение урана по $\text{U}^{235}$ (в виде $\text{U}^{235}\text{F}_6$ )

Для обогащения урана по  $\text{U}^{235}$  используют  $\text{UF}_6$ , 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  $\text{U}^{238}$  и  $\text{U}^{235}$ .

Для обогащения урана применяют следующие способы:

- 1) газовая диффузия;
- 2) термодиффузия;
- 3) электромагнитная сепарация;
- 4) центрифугирование;
- 5) дробная перегонка;
- 6) электролиз.

При этом, в зависимости от последующих целей, можно получить следующие степени обогащения по  $U^{235}$ : 1,8 %; 3 %; 5 %; 20 %; 90 %.

$UF_6$  (обогащенная фракция), поступающий с разделительных заводов, должен быть переработан до соединений урана, которые используются в качестве ядерного горючего. Обогащенный по  $U^{235}$  гексафторид либо складывается, 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  $UF_6$ .

### 5.13. Переработка обогащенного гексафторида урана

Существует несколько способов переработки  $UF_6$ . Они выбираются в зависимости от того, в виде какого соединения требуется получить уран. Наиболее распространенный – «сухой» метод восстановления  $UF_6$  до  $UF_4$  с помощью водорода. Реакция  $UF_6$  имеет следующий вид:



Несмотря на то, что термодинамическое равновесие этой реакции (даже при комнатной температуре) значительно сдвинуто 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.

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  $177\text{ }^\circ\text{C}$  подается  $UF_6$  и термически диссоциированный аммиак ( $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ ).

В средней и нижней части реактора поддерживается температура  $430 - 540\text{ }^\circ\text{C}$ . Образующийся  $UF_4$  падает на дно трубы и непрерывно выгружается через нижнюю часть реактора. Восстановление проходит достаточно полно. Производительность аппарата довольно высокая –  $2000\text{ кг/сут.}$

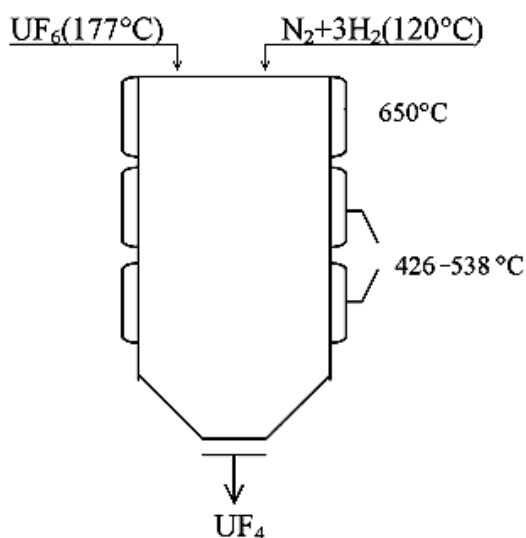
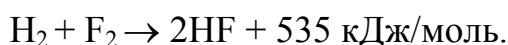


Рис. 5.25. Схема реактора для восстановления  $UF_6$  с «холодными стенками»

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 металловосстановителя. 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.

Как видно из перечисленных методов, 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 <sub>пл</sub> , °С	t <sub>кип</sub> , °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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-65,6	-59,6	-55,9	-49,1	-48,1	2050	2980
UO <sub>2</sub>	-62	-57,5	-51,6	-46,5	-42,9	2230	-
Na <sub>2</sub> 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 <sub>пл</sub> , °С	t <sub>кип</sub> , °С
	500	1000	1500	2000	2500		
CaF <sub>2</sub>	-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 <sub>2</sub>	-26,4	-24,4	-21,6	-19,2	-16,72	1263	2260
UF <sub>4</sub>	-22,4	-20,5	-18,7	-17,6	-17,2	960	1723
AlF <sub>3</sub>	-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 UO<sub>2</sub> меньше, чем UF<sub>4</sub>. Это означает, что UO<sub>2</sub> обладает более высокой термодинамической прочностью. Отсюда следует, что металлический уран легче получить из UF<sub>4</sub>, чем из UO<sub>2</sub>. Металлотермический процесс восстановления UF<sub>4</sub> 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 непригоден, 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	1400
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 ( $t_{\text{кип}} = 1105 ^\circ\text{C}$ ).

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  $1400 ^\circ\text{C}$ ) 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.

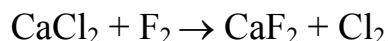
Таким образом, из рассмотрения термодинамической прочности веществ, участвующих в реакции металлотермического восстановления урана, а также разделения продуктов реакции и возможности загрязнения урана видно, что металлический уран лучше всего получать путем восстановления  $UF_4$  кальцием или магнием.

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 ( $yUF_4 - 960^\circ C$ ) 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:



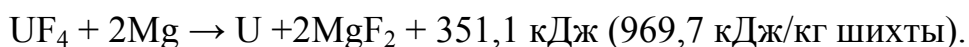
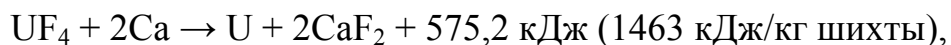
Выделяющийся при этом хлор менее опасен и агрессивен, чем фтор.

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:

1) магний менее подвержен окислению на воздухе и может быть получен в виде мелких стружек и порошка;

2) магний дешевле кальция;

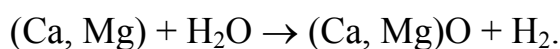
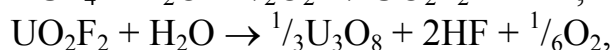
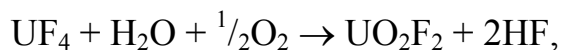
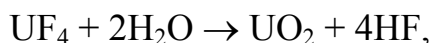
3) так как атомная масса магния (24) меньше атомной массы кальция (40), то соответственно требуется меньший расход магния (в кг).

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

При восстановлении  $\text{UF}_4$  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 2000 °С. Этой температуры достаточно для расплавления и перегрева продуктов реакции. Поэтому процесс кальцийтермического восстановления  $\text{UF}_4$  проводится без предварительного подогрева шихты.

Температура плавления образующегося при восстановлении фторида магния  $\text{MgF}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 1263$  °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.

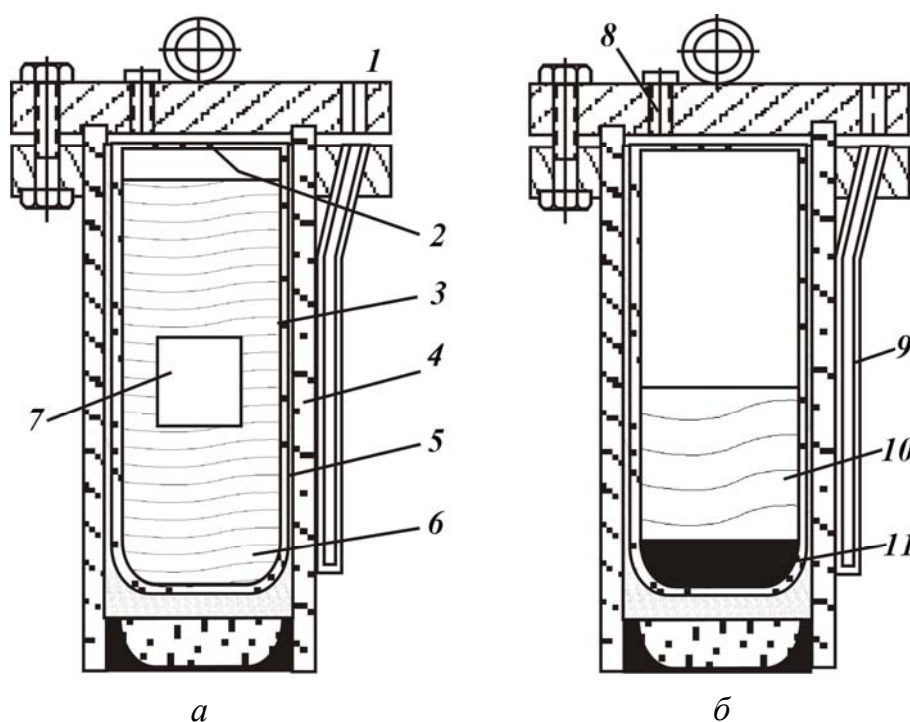


Рис. 5.26. Схема реактора: а – перед восстановлением; б – после восстановления урана: 1 – прокладка; 2 – крышка из  $MgO$ ; 3 – футеровочный тигель из  $MgO$ ; 4 – корпус из нержавеющей стали; 5 – порошок  $MgO$ ; 6 – шихта ( $UF_4$ ,  $Ca$  и  $I_2$ ); 7 – брикет обратного урана; 8 – заглушка отверстия вакуумирования; 9 – карман для термонары; 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  $\text{CaF}_2$ , оксидами магния или кальция. 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 слоёв: 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 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). 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 5.6

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 <sub>2</sub>	0,01 – 0,05	Ca	0,002 – 0,005
O <sub>2</sub>	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

Таблица 5.7

Температура кипения магния и кальция при различных давлениях

Металл	t <sub>кип</sub> , °С	
	при 760 мм рт. ст.	при 0,1 мм рт. ст.
Ca	1400	920
Mg	1120	640

Для рафинировочной плавки используются вакуумные печи: индукционные и печи сопротивления. Расплавленный металлический уран при температуре 1300 – 1400 °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 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  $MgO$ . 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время ядерная энергетика вступила в новую фазу своего развития. Это связано в первую очередь с тем что, несмотря ни на что в России, как и во многих других странах, утвердилось отношение к атомной промышленности как к надежному и дешевому источнику производства электроэнергии.

Управление человеком термоядерной энергией и использовании возобновляемых источников энергии – солнечной, ветровой, океанической это лишь перспектива будущего.

В то же время увеличение темпов развития атомной промышленности требует создания технологически эффективных процессов. Это касается не только получения ядерного горючего, но и его переработки и регенерации с учетом современных требований охраны окружающей среды.

В изложенном выше материале, касающемся химии и технологии урана, рассмотрены лишь сведения общего характера, которые позволяют судить, что только благодаря использованию урана и его соединений в атомной промышленности, химию урана и его технологию можно считать одними из самых изученных.

В то же время и на сегодняшний день требуются некоторые усовершенствования технологического характера, например, наиболее полное извлечение урана на стадии переработки руд и концентрирования, получение ядерного горючего высокой степени чистоты и др.

Важную роль в решении данных проблем играют знания химии и технологии урана, и в то же время рассмотрение этих вопросов можно осуществлять в разных направлениях.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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.: Metallurgia, 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.: Metallurgia, 1993. – 400 с.
12. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков В.С. Ионнообменное оборудование атомной промышленности. – М.: Электроатомиздат, 1987. – 248 с.
13. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионнообменных процессов в гидрометаллургии. – М.: Metallurgia, 1982. – 375 с.
14. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978 – 336 с.

Александр Антонович Маслов  
Галина Васильевна Каляцкая  
Галина Николаевна Амелина  
Алексей Юрьевич Водянкин  
Николай Борисович Егоров

ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА  
Учебное пособие

Научный редактор  
кандидат химических наук,  
доцент

И.И. Жерин

Редактор

Р.Д. Игнатова