Республика Таджикистан (19)**TJ** (11)**239**

(51) **6 C01G 43/01, C01B 13/34**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К ПАТЕНТУ

(21) 96000263
(22) 12.06.95
(31) 9407189
(32) 13.06.94
(33) FR
(46) 24.11.99, Бюл.№3 (15)
(86) PCT/FR 95/00765 (12.06.95)
(72) Шааль Жильбер (FR), Фарон Робер (FR)
(71)(73) КОМЮРЕКС (Сосьете пур ля Конверсьон де л Юраниюм ан Металь э Эксафлюорюр) (FR)
(56) Франция, заявка 2526006, кл. C 01 G 43/01, 1983.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИОКСИДА УРАНА ПУТЕМ ПРЯМОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕНИТРОВАНИЯ УРАНИЛНИТРАТА

(57) Способ получения триоксида урана из раствора уранилнитрата, причем полученный триоксид должен иметь удельную поверхность между 12 и 15 $м^2/г$, который состоит из образования в зоне реакционной камеры, называемой контактной зоной, термомеханического контакта между раствором уранилнитрата, распыленным в мелкие капли в сооветствии с заданной осью в контактной зоне, и газообразным флюидом, введенным в контактную зону, причем газообразный флюид находится при достаточно высокой температуре и обладает достаточно высокой механической энергией для того, чтобы осуществить внутри контактной зоны дегидратацию и прокаливание уранилнитрата.

Настоящее изобретение относится к способу получения триоксида урана из уранилнитрата путем термического разложения гексгидратированного нитрата.

В своем топливном цикле уран может проходить через соединение UF_4, которое используют для двух целей. С помощью тетрафторида урана можно получить металлический уран для подачи в реакторы на природном уране. Он также дает возможность получить гексафторид UF_6, который является сырьевым материалом для обогатительных установок на основе газовой диффузии или ультрацентрифугирования.

Превращение урана в UF_4 требует стадий очистки, поскольку концентраты урана, поступающие на очистительные заводы, все еще содержат много примесей. Во время этой стадии очистки концентрат урана растворяют в азотной кислоте для того, чтобы получить нечистый уранилнитрат, который очищают трибутилфосфатом (ТБФ). ТБФ позволяет экстрагировать чистый уранилнитрат из кислотного раствора.

При наличии чистого урана в состоянии нитрата в водном растворе, необходимо выделить его в твердой форме, чтобы превратить в тетрафторид или металл в соответствии с потребностью в диоксиде. Поскольку уран присутствует в валентности VI, необходимым промежуточным продуктом будет триоксид UO_3. Путем восстановления его

можно перевести в UO_2, и затем под действием фтористоводородной кислоты получить UF_4.

Существует два способа перехода от уранилнитрата в растворе к оксиду UO_3. Первый способ состоит в добавлении аммиака с целью получения путем осаждения диураната аммония (ДУА), который термически разлагают в UO_3. Второй способ заключается в термическом разложении уранилнитрата после дегидратации.

Свойства оксида UO_3, полученного по первому и второму способу неодинаковы. Первый способ приводит к очень реакционноспособному оксиду, то есть имеющему удельную поверхность приблизительно 15 $м^2/г$. Второй способ приводит к очень слабо реагирующему оксиду с удельной поверхностью от 1 до 2 $м^2/г$.

Соединение UF_4 можно получить из оксида UO_3 различными способами. В одном из особенно интересных способов используется псевдоожиженный слой или печь с ПС (псевдоожиженным слоем). Эта печь, которая совмещает восстановительную печь и печь для гидрофторирования, позволяет провести последовательно две реакции. Вначале оксид UO_3 в горячем виде реагирует с термически разложенным аммиаком для того, чтобы восстановиться до оксида UO_2, который затем контактирует с введенной в противотоке газообразной фтористоводородной кислотой. На выходе печи получают соединение UF_4. Специальное устройство верха или головки печи для гидрофторирования позволяет осуществить смешение равновесия реакции путем прогрессивного снижения температуры, и далее фтористоводородная кислота полностью абсорбируется. Среди преимуществ данной печи можно отметить устранение избытка фтористоводородной кислоты, которая больше не появляется в отходяших материалах.

Печь с ПС является эффективным устройством при условии, что в нее подают наиболее возможно реакционноспособный оксид UO_3. При выходе из печи триоксид урана с удельной поверхностью от 12 до 15 $м^2/г$ дает продукт с удовлетворительными характеристиками. Обычно этот продукт имеет следующий состав: 96% UF_4, 2% UO_2 и 2% UO_2F_2. При обработке в пламенном реакторе в присутствии фтора он приводит к гексафториду урана удовлетворительного качества.

Таким образом, в печь с ПС нужно подавать оксид UO_3 с необходимой реакционной способностью. Например, оксид UO_3 с удельной поверхностью 5 $м^2/г$ приводит к получению гексафторида урана, который не удовлетворяет промышленным стандартам. В этих условиях в печи с ПС до сих пор подавали оксид UO_3, полученный по первому способу, а именно по способу с использованием аммиака для получения диураната аммония путем осаждения.

Однако, данное решение имеет ряд недостатков. С одной стороны, оно требует потребления аммиака. С другой стороны, реакция осаждения кроме всего прочего, приводит к большим количествам второго соединения, образованного нитратом аммония. Например, при ежегодном производстве 10000 т урана также получают 4500 т нитрата аммония. До сих пор этот нитрат аммония продавался как удобрение, однако очень возможно, что через несколько лет он не будет востребован на рынке, поскольку является побочным продуктом ядерной промышленности, хотя и имеет очень небольшое содержание урана, выраженное в ppm.

С целью возможного продолжения использования печей с ПС, которые полностью удовлетворяли бы требованиям, возникает проблема найти способ получения высокореакционноспособного UO_3 (то есть с удельной поверхностью от 12 до 15 $м^2/г$), при котором не образуются побочные продукты. Кроме того, в данном способе не должны потребляться иные соединения, в частности, аммиак.

Как указано выше, второй известный способ перехода от уранилнитрата в растворе к оксиду UO_3 приводит к продукту, который не может быть использован в печах с ПС. Для термического разложения уранилнитрата требуется энергия в форме тепла, а не реагент. Этот способ позволяет вернуть азотную кислоту путем соединения азотистых паров с паром, получившимся при дегидратации. Он состоит из двух стадий, а именно,

выпаривания раствора до получения гексагидратированной соли UO_2 $(NO_3)_2$, 6 H_2O и разложения нитрата при приблизительно 500-600°C или денитрования.

Пытаясь улучшить стадию денитрования с целью получить триоксид, который обладает реакционной способностью, достаточной для последующей обработки в печи с ПС заявитель провел исследования. Исследованы фундаментальные механизмы термического денитрования гексагидратированного уранилнитрата с целью получения высокореакционноспособного UO_3. Создается впечатление, что в принятых мягких условиях с кинетикой медленных реакций реакционная способность UO_3 непосредственно коррелирует с парциальным давлением воды над твердым веществом. Низкое парциальное давление при низкой температуре позволяет осуществить необходимую развязку между стадиями дегидратации и прокаливания. “Активная” слоистая структура UO_3 уже сформирована во время дегидратации, окончание которой (перевод дигидратированного уранилнитрата в безводное состояние) является определяющим и должно проводиться с осторожностью, иначе хорошо структурированный дигидрат будет растворяться в своей кристаллизационной воде.

На основе этих результатов была создана опытная аппаратура. Однако, сложность и цена установки были таковы, что было решено не использовать ее в промышленном масштабе.

Помимо этого, в патенте США 3.041.136 от 8.4.1960 описан способ денитрования и восстановления водного уранилнитрата в диоксид урана с помощью пламени. Способ осуществляется в реакционной камере, и конверсия в диоксид происходит в одну стадию. Пламя образуется в горелке, расположенной на верху реакционной камеры и получается в результате неполного сгорания газообразного углеводорода, такого как пропан. Оно распространяется в реакционную камеру. Подающее устройство пересекает горелку по оси пламени для того, чтобы в пламени ввести в реакционную камеру уранилнитрат и распылить его. Уранилнитрат впускается только тогда, когда температура на дне реактора (то есть на его выходе) достигнет 982°C (1800°F). Эта очень простая аппаратура может показаться привлекательной, однако практическая разработка должна быть сложной, поскольку, по-видимому, испытания не выходили за рамки стадии эксперимента на опытной установке. В статье авторов W.H.Hedley, R.J.Roehrsu, W.T.Trask Jr, ссылающейся на этот патент, под названием “Получение диоксида урана путем денитрования в пламени”, которая была опубликована несколькими годами позже в I+EC Process Design and Development, т. 3, №1, январь 1964, упоминается, что требуется дополнительная работа, чтобы решить различные проблемы, включая присутствие оксида U^3O_8 в конечном продукте.

Компания Vicarb в совершенно другой области разработала способы, использующие две основные фазы, а именно, с одной стороны, газовую фазу, которая занимает большой объем и легко приобретает высокую термомеханическую энергию, а с другой стороны - плотную фазу, которая обычно является жидкой фазой и имеет малый объем. Вместо распыления жидкой фазы в газе и независимо от него для того, чтобы получить тот же результат, поставляемая газовой фазой тепловая и механическая энергия приносится в форме симметричного турбулентного потока, как и в случае обычных распылителей и форсунок. Образуемые при этом траектории элементарных смесей (одна элементарная смесь образована жидкой каплей и окружающим ее газом) во время первого момента “флеш-контакта” составляют образующие однополостного гиперболоида, расходящиеся траектории которого не пересекаются. Характерные свойства такой зоны флеш-контакта можно объединить под названием изофлеш-эффекта.

Первое устройство для применения этого способа, продаваемое Vicarb, содержит камеру, где используется изофлеш-эффект, и головку для введения продуктов реакции. Вертикальная трубка позволяет ввести жидкую фазу на входе камеры. Вокруг этой вертикальной трубки расположена перфорированная сетка в форме корзины с единственным тангенциальным входом для газовой фазы. Отверстия в сетке образуют

внутри подающей головки большое число регулярно распределенных элементарных тангенциальных входов, образующих равномерно распределенную систему вводимого горячего газа. Эта перфорированная корзина ведет ко входу камеры, где начинается зона флеш-контакта между двумя фазами. В этом случае флеш-контакт является очень быстрым (доли секунды).

Компанией Vicarb разработано второе устройство. Для того, чтобы избежать горячих стенок, все стенки охлаждаются, в головку подается холодный воздух, и она имеет кольцо, в которое подается горячий газ. Сжигание этого газа происходит полностью внутри подающей головки, которая служит в качестве форсунки. Полученные газообразные продукты сгорания проникают в камеру в виде симметричного турбулентного потока для того, чтобы осуществить флеш-контакт с жидкой фазой.

Более конкретно, в данных устройствах все физические явления, происходящие в течение примерно одной тысячной доли секунды в паре “донор-приемник” для термомеханической энергии, заключаются в создании и расходе микрокапель, соударении путем переноса кинетической энергии, собственном колебании, вращении, и всех эффектах, приводящих к интенсификации массо- и теплопереноса и мгновенного испарения, локальные эндотермические эффекты которого защищают конечный сухой продукт. Например, газообразные продукты сгорания могут потерять 1000°С вдоль расстояния 30 см, а плотная фаза может быть нагрета на 60°. Такие устройства особенно пригодны для высушивания сельскохозяйственных пищевых или фармацевтических продуктов. Они позволяют получить очень мелкий порошок и не приводят к какому-либо ухудшению биологических продуктов.

Было рассмотрено использование изофлеш-эффекта для получения триоксида урана, хотя данная область техники очень далека от высушивания сельскохозяйственных пищевых или фармацевтических продуктов.

Известен способ получения триоксида урана с удельной поверхностью 12-15 $м^2/г$ из раствора уранилнитрата, включающий термическое денитрование в контактной зоне реакционной камеры (заявка Франции 2526006, кл. С 01 С 43/01,1983).

Однако, исследование денитрования показало, что стадии дегидратации и прокаливания уранилнитрата обычно должны осуществляться очень осторожно, если требуется реакционноспособная структура. Задача изобретения заключается в том, чтобы использовать одно из вышеупомянутых устройств Vicarb для дегидратации гексагидратированного уранилнитрата перед его прокаливанием иным методом. Было обнаружено, что имела место не только надлежащая дегидратация, но возможно также в течение этой операции проводить превращение в триоксид урана, и данный триоксид являлся очень реакционноспособным. Ввиду условий, присущих изофлеш-эффекту, очевидно, что повторное растворение триоксида урана в его кристаллизационной воде (с разрушением активной структуры) не может иметь места во время основного окончания стадии дегидратации. Кинетика повторного растворения слишком медленна для того, чтобы протекал этот процесс, хотя исследование, выполненное на опытной установке, не является полностью убедительным, хотя полученный оксид UO_3 был, по меньшей мере, таким же реакционноспособным, как оксид, полученный через раствор, требующий осаждения диураната аммония.

Задача изобретения достигается за счет того, что в способе получения триоксида урана с удельной поверхностью 12-15 $м^2/г$ из раствора уранилнитрата, включающим термическое денитрование в контактной зоне реакционной камеры, денитрование осуществляют в одну стадию путем термомеханического контакта между раствором уранилнитрата, распыленным в мелкие капли вдоль оси реакционной камеры, и текучей газовой средой, введенной в реакционную камеру, и обладающей такой температурой и механической энергией, которые позволяют осуществить дегидратацию и прокаливание уранилнитрата.

Целесообразно использование раствора уранилнитрата с концентрацией 350-1200 г/л, либо использование раствора, полученного из гексагидратированного уранилнитрата.

Текучую газовую среду можно вводить в реакционную камеру в виде турбулентного потока, направленного вокруг оси распыления раствора уранилнитрата.

Текучая газовая среда может являться газообразным продуктом сгорания, либо продуктом полного сгорания, либо продуктом, образующимся при сжигании газообразного углеводорода и воздуха.

В качестве газообразного углеводорода может быть использован пропан.

Подача раствора уранилнитрата в реакционную камеру может зависеть от температуры в зоне реакционной камеры, отличной от контактной зоны.

Далее изобретение будет описано более подробно в предпочтительных вариантах осуществления не ограничивающих объем притязаний со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых показано:

Фиг .1 - устройство, позволяющее осуществлять способ по изобретению для получения триоксида урана путем прямого термического денитрования уранилнитрата.

Фиг. 2 - подробное изображение разреза элемента устройства, изображенного на рис. 1.

Фиг .3 - изображение разреза вдоль оси 111 - 111 фиг .2.

Остальная часть описания, поясненная примерами, будет относиться к раствору уранилнитрата, образованного гексагидратированным уранилнитратом или гексагидратом уранилнитрата.

В соответствии с изобретением, происходит термическое разложение гексагидратированного уранилнитрата в триоксид урана следующим образом

$UO_2 (NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow UO_3 + 1{,}86\ NH2 + 0{,}14\ NO + 0{,}57\ O_2 + 6H_2O$

Необходимое для реакции тепло может быть подано, например, путем сжигания пропана и воздуха:

$$C_3H_8+50_2 \rightarrow 3CO_2+4H_2O$$

Изображенное на фиг. 1 устройство включает реакционную камеру 1, образованную цилиндрической оболочкой, дополненной на каждом конце конусом, уменьшающим входное 2 и выходное 3 сечения реакционной камеры. Вход 2 связан с форсункой 4, в которую по трубопроводу 5 подается воздух, а по трубопроводу 6 - горючий газ. Трубопровод 7 позволяет подавать в реакционную камеру I гексагидратированный уранилнитрат.

Выход 3 реакционной камеры I связан с циклоном 8 с помощью трубы 9. Самые большие образующиеся частицы UO_3 извлекаются с помощью трубы 10, соединенной с нижним выходом циклона 8. Мелкие частицы проходят через газоотводные трубки в верхней части циклона и подаются с помощью трубы 11 в рукавный фильтр 12. Мелкие частицы отбираются через трубу 13. Газы, из которых удалена пыль, посредством трубы 14 всасываются вентилятором, расположенным на выходе фильтра.

На рис.2 и 3 изображена конструкция форсунки 4. Все стенки форсунки охлаждаются путем циркуляции воды, которая не показана. Форсунка имеет внешнюю цилиндрическую оболочку 20, герметически закрытую в верхней части, а в ее нижней части имеется отверстие 28, связанное со входом 2 реакционной камеры 1 (см. фиг.1). Она также имеет внутренний карман или корзину 21, образующую вместе с внешней оболочкой кольцеобразное пространство 22. Корзина 21 перфорирована в верхней части рядом отверстий 23, проходящим вокруг всей корзины. Трубопровод 5 тангенциально соединен с кольцеобразным пространством 22.

Трубопровод 7 пересекает форсунку и ведет к ее отверстию 28, то есть к входу реакционной камеры. Направленный вниз усеченный конус 24 соединяет верхнюю часть оболочки 20 с концом трубопровода 7, расположенным в отверстии 28. Вместе с частью 25 в форме сопла внутреннего кармана 21, он вносит вклад в обеспечение требуемого движения газообразных продуктов сгорания. Верхняя фаска 26 внешней оболочки 20

имеет кольцо 27 для подачи горючего газа, причем трубопровод 6 выходит из нижней части указанного кольца.

Далее приведено описание метода получения триоксида урана из гексагидратированного уранилнитрата с использованием способа по изобретению и устройства, описанного в соответствии с рис. 1-3.

Гексагидратированный уранилнитрат содержится в термически изолированном резервуаре, где его перемешивают. Его точка плавления равна 65°C, и резервуар нагревают внутренним змеевиком, в которую можно подавать охлажденную воду или пар. Гексагидратированный уранилнитрат получают следующим образом: концентрация урана около 1200 г/л, плотность около 2,400 кг/м^3, и температура приблизительно 80°C. Плотность раствора контролируют денсиметром. Если плотность слишком велика для того, чтобы разбавить раствор, в резеруар можно подать деминерализованную воду. Для того, чтобы предовратить кристаллизацию нитрата, все трубы, подающие нитрат в форсунку, термически изолированы и поперек их подают пар.

Используемый горючий газ может быть пропаном, который подается в форсунку под давлением примерно, 1,4 бар. Воздух подают с помощью нагнетательного насоса при давлении между 0,3 и 0,6 отн. бар.

Форсунка обеспечивает сжигание пропана (примерно 5 кг-час) в нагнетаемом воздухе (примерно 150 кг/час) путем приведения в действие свечи зажигания (не показана). Сжигание происходит полностью внутри форсунки, так что вводимый уранилнитрат никогда не контактирует с пламенем. Как показано стрелками на фиг. 2 и 3, подаваемому в форсунку воздуху придано турбулентное движение, которое обусловлено особенной геометрией форсунки, а именно, тангенциальной подачей воздуха, присутствием перфорированной корзины и конической формой определенных элементов. Такое движение, приобретенное воздухом, также передается горючему газу и газообразным продуктам сгорания, которые выходят через выход 28 и поступают в реакционную камеру. Образовавшиеся в результате сгорания газы при температуре примерно 1400°C ускоряются в форсунке и достигают скорости приблизительно 300 м/с в верхней конической части реакционной камеры 1, которая является реакционной зоной. Часть трубопровода 7 внутри форсунки охлаждают водой под давлением с расходом примерно 1,5 м^3/час. Таким образом, при пересечении форсунки температура охлаждающей воды поднимается от 25°C до 32°C.

В реакционной камере, также известной как бикон, происходит контактирование между горячими газообразными продуктами сгорания и гексагидратированным уранилнитратом. Нитрат распыляется в мелкие капли в верхней части бикона, и, как только осуществляется контакт с газами, проходит реакция. В остальной объеме бикона может протекать испарение воды и образование частиц UO_3.

Скорость двигателя волюметрического насоса, используемого для введения нитрата, зависит от внутренней температуры на дне бикона. Температура на этом уровне лежит между 350 и 500°C. Насос начинает работать именно при повышении температуры горячих газов во время зажигания.

Самые большие образующиеся частицы UO_3 извлекают путем циклонирования на выходе бикона. Мелкие частицы проходят по трубе 11 в рукавный фильтр 12. Максимальная температура содержащих твердые вещества газов, которые допустимы для рукавов, составляет 140°C, так что газоотводные трубки в верхней части циклона 8 охлаждают воздухом (приблизительно при расходе воздуха 300 кг/час). Очищенные от пыли газы, которые всасываются на выходе фильтра 12, обрабатывают в средствах, где азотистые пары промывают водой и нейтрализуют в соде.

Формула изобретения

1. Способ получения триоксида урана с удельной поверхностью 12-15 $м^2$ /г из раствора уранилнитрата, включающий термическое денитрование в контактной зоне реакционной камеры, ***отличающийся*** тем, что денитрование осуществляют в одну стадию путем термомеханического контакта между раствором уранилнитрата, распыленным в мелкие капли вдоль оси реакционной камеры, и текучей газовой средой, введенной в реакционную камеру, и обладающей такой температурой и механической энергией, которые позволяют осуществить дегидратацию и прокаливание уранилнитрата.

2. Способ по п.1, ***отличающийся*** тем, что используют раствор уранилнитрата с концентрацией 350-1200 г/л.

3. Способ по п.1, ***отличающийся*** тем, что используют раствор, полученный из гексагидратированного уранилнитрата.

4. Способ по пп.1-3, ***отличающийся*** тем, что текучую газовую среду вводят в реакционную камеру в виде турбулентного потока, направленного вокруг оси распыления раствора уранилнитрата.

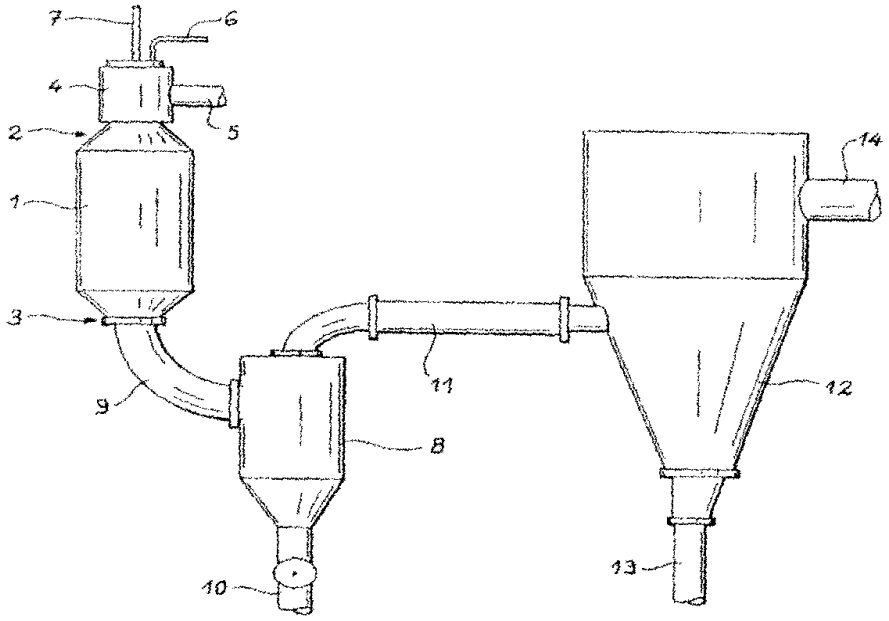
5. Способ по пп.1-4, ***отличающийся*** тем, что текучая газовая среда является газообразным продуктом сгорания.

6. Способ по п.5, ***отличающийся*** тем, что текучая газовая среда является продуктом полного сгорания.

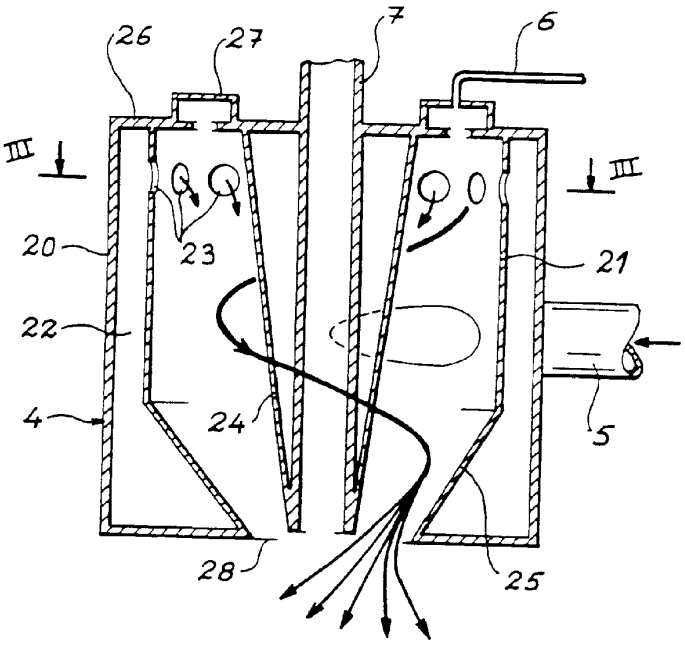
7. Способ по пп.5 или 6, ***отличающийся*** тем, что текучая газовая среда является продуктом, образующимся при сжигании газообразного углеводорода и воздуха.

8. Способ по п.7, ***отличающийся*** тем, что в качестве газообразного углеводорода используют пропан.

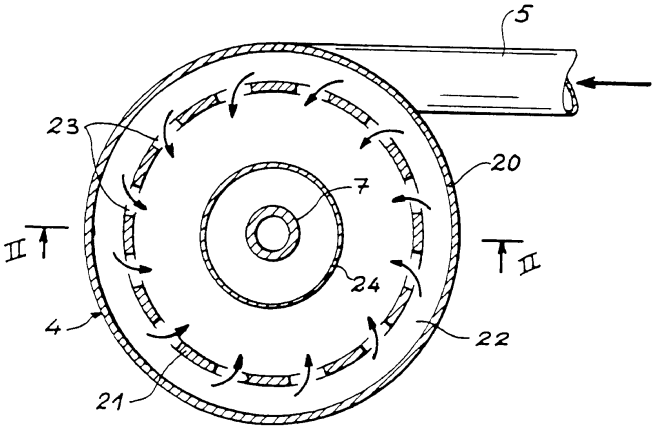
9. Способ по п.1-8, ***отличающийся*** тем, что подача раствора уранилнитрата в реакционную камеру зависит от температуры в зоне реакционной камеры, отличной от контактной зоны.



Фиг.1



Фиг.2



Фиг.3