

Изобретение относится к способу поэтапного получения металлического урана из окисленного соединения, например,  $\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , с использованием хлорирования.

Для производства металлического урана из окиси, в основном,  $\text{VO}_3$ , обычно используют способ, последовательно включающий в себя восстановление до состояния  $\text{VO}_2$ , при высокой температуре, с помощью водорода или водородного векторного газа, как, например,  $\text{NH}_3$ , затем, фторирование с помощью фтористоводородной кислоты, при высокой температуре, или в водной фазе, для получения  $\text{VF}_4$ , и металлотермическое восстановление, например, посредством  $\text{Mg}$  или  $\text{Ca}$ , для получения, с одной стороны, урана в виде слитков, с другой стороны, побочного продукта в виде фторида (например, магния или кальция), который необходимо обрабатывать перед удалением.

Хотя этот способ часто используется, он имеет несколько недостатков. В частности, он требует применения фтористоводородной кислоты, которая является, одновременно, опасным продуктом и, следовательно, очень неудобным для работы и дорогим, а также такого восстановителя, как  $\text{Mg}$  или  $\text{Ca}$ , которые также являются дорогостоящими.

Кроме того, эти два дорогостоящих продукта (фтор и восстановитель) находятся в состоянии побочного щелочноземельного фторида, требующего проведения дорогостоящего обеззараживания мокрым способом с образованием жидких эфлюентов. Кроме того, это обеззараживание необходимое для удаления и рекуперации содержащегося урана, оставляет следы урана, которые ограничивают возможности сбыта указанного фторида.

Известен способ получения урана из окисных соединений, включающий хлорирование исходного измельченного сырья с избытком углеродистого восстановителя газообразным хлором с получением газообразного тетрахлорида урана при получении урана в твердом состоянии и побочных хлоридных продуктов.

Изобретение относится к способу получения урана из одного из его окисленных соединений, заключающемся в проведении следующих этапов:

осуществляют реакцию смеси, в чистом виде или в виде агломерата, из порошка указанного окисленного соединения и избытка углеродного порошка, с газообразным хлором при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ , с целью получения газообразного  $\text{UCl}_4$ , который фильтруют и конденсируют после возможной очистки путем дистилляции;

восстанавливают  $\text{UCl}_4$  при повышенной температуре, ниже температуры плавления урана, для образования урана в твердом виде и одного или нескольких побочных продуктов, и

рециркулируют в способе указанный побочный продукт, в известных случаях, после превращения его в элементарную рециркулируемую форму.

Этим восстановлением, обычно, является:

либо огневой электролиз, предпочтительно, в среде расплавленных щелочных или щелочноземельных хлоридов, для получения, с одной стороны, твердого урана, с другой стороны, элементарного хлора, который непосредственно рециркулируется на первом этапе,

либо металлотермическое восстановление с помощью, по меньшей мере, одного металлического восстановителя, такого, как  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ , получая, с одной стороны, уран в твердом состоянии, с другой стороны, хлор в виде металлического хлорида, причем, этот побочный продукт превращают в элементарную форму, то есть в его составляющие элементы, которые также рециркулируются; хлор - на первом этапе и металл при восстановлении. Эти составляющие элементы, обычно, получают или разделяют путем электролиза.

Видно, что в этом способе используются только дешевые продукты  $\text{C}$ , при этом другие реагенты рециркулируются и не происходит образования твердого или жидкого эфлюента, Единственным образующимся газообразным эфлюентом является  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , который удобно фильтровать перед удалением.

Таким образом, такой способ позволяет значительно уменьшить стоимость производства: нет обработки, удаления твердого эфлюента и применяются упрощенные установки.

Согласно изобретению, исходным продуктом является какое-либо окисленное со единение урана, в чистом виде или с примесью, например, такая окись, как  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_4$  или одна из их смесей, обычно используют  $\text{U}_3\text{O}_8$  или скорее  $\text{UO}_3$ , или уранат, предпочтительно, диуранат аммония, так как присутствие щелочных или щелочноземельных элементов не всегда желательно. Смешивают исходное урансодержащее соединение, предпочтительно, в сухой и разделенной форме (порошок, чешуйки, гранулы...) с углеродом (кокс, уголь, графит...), также в разделенной форме. Эту смесь вводят в чистом виде или, в известных случаях, после гранулирования или агломерации, в реактор с высокой температурой, в котором она вступает в реакцию с газообразным хлором, разбавленным или неразбавленным с таким инертным газом, как аргон, гелий, азот, введенным, предпочтительно, противотоком, когда работают в непрерывном режиме и/или таким образом, что он фильтруется через наполнитель.

При использовании  $\text{UO}_3$ , в реакции, получают, обычно,  $\text{UCl}_4$  по формуле  $\text{UO}_3 + 3\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{UCl}_4 + 3\text{CO}$  /и/или  $\text{CO}_2$ /, но могут также образовываться  $\text{UCl}_5$  и  $\text{UCl}_6$ .

Работают при температуре, превышающей примерно  $600^\circ\text{C}$  и, предпочтительно, при температуре  $900 - 1100^\circ\text{C}$ , с целью получения, предпочтительно,  $\text{UCl}_4$  и ограничения образования  $\text{CCl}_4$  или  $\text{UCl}_6$ , и при каком-либо давлении; однако, из практических соображений, более удобно использовать давление, близкое к атмосферному давлению. От температуры реакции зависит полученная пропорция  $\text{CO}$  и/или  $\text{CO}_2$ .

Реакция является полной. Предпочитают работать в присутствии избытка углерода, по меньшей мере, 5мас.% с целью исключения образования оксихлоридов, и для получения  $\text{UCl}_4$  в газообразной форме. Количество использованного  $\text{Cl}_2$  является: по меньшей мере, недостаточным для потребления всего урана, желателен небольшой избыток, но который должен быть ограниченным для исключения

образования высших хлоридов  $UCl_5$  и  $UCl_6$ .

Реакцию можно проводить многими способами.

Например, можно работать в среде расплавленной соли, такой, как щелочные хлориды, не вступающие в реакцию с использованными реагентами. В этом случае, в ванну расплавленной соли равномерно подают смесь указанного урансодержащего окисленного соединения и углерода с перемешиванием хлора. Такой способ особенно представляет интерес, когда исходным урансодержащим соединением является концентрат с примесями, содержащий, в частности, такие нежелательные элементы, как щелочные, или щелочноземельные, редкоземельные, или другие элементы. Эта ванна, содержащая  $UCl_4$ , может, в известных случаях, служить для электролиза, но предпочитают рекуперировать  $UCl_4$  в газообразной форме.

Можно работать также в твердой фазе.

В этом случае, урансодержащее соединение, в чистом виде или предпочтительно, в смеси с углеродом, может непосредственно вводиться в реактор, содержащий слой углерода, который обеспечивает избыток углерода. Пригодны любые типы реакторов или печей, например, конвейерная печь с ленточным подом, вращающаяся печь, печь с текучим слоем, но наибольший интерес представляет реактор с "кипящим" слоем, содержащий слой углерода, флюидизированный хлором, и реакционные газы, в который подают указанную смесь урансодержащего соединения и углерода, предпочтительно, в виде порошка. Однако, в более общем плане, различные типы реакторов могут питаться также продуктами в виде гранул, концентратов, брикетов и т.д. Способ этого типа особенно представляет интерес, когда урансодержащее соединение содержит мало щелочных элементов и, предпочтительно, обладает небольшой степенью примесей.

Полученный в ходе реакции, сублимированный  $UCl_4$  фильтруют на выходе реактора, например, на кварцевой сетке или на сетке из двуокиси кремния.

В случае, когда  $UCl_4$  содержит летучие примеси, в этом случае, можно осуществлять очистку путем дистилляции и конденсации. Если эта очистка не обязательна,  $UCl_4$  непосредственно конденсируют для его получения в твердой (лед) или жидкой форме, что позволяет отделять его от имеющегося в известных случаях  $Cl_2$  и/или от неконденсируемых газов разбавления таких, как Ar, He,  $N_2$ , CO,  $CO_2$ .

Когда  $UCl_4$  содержит высшие хлориды такие, как  $UCl_5$ ,  $UCl_6$ , можно проводить операцию перевода указанных высших хлоридов в  $UCl_4$ . Эта операция заключается в простом нагревании смеси хлоридов либо в твердой фазе, при температуре 150 - 500°C, при пониженном давлении, обычно, около 6 мм рт.ст., либо в газовой фазе при температуре, по меньшей мере, равной 800°C. Обратный перевод может также осуществляться путем электролиза, как это будет показано ниже.

Затем, на втором этапе, осуществляют восстановление для получения металлического урана по какому-либо из уже указанных вариантов.

Первый вариант: Электролиз  $UCl_4$ .

Проводят огневой электролиз в среде расплавленной соли, предпочтительно, в ванне на основе хлоридов, например, щелочных и/или щелочноземельных, позволяющий рекуперировать твердый уран на катоде и выделять хлор на аноде. В основном, используют NaCl или смесь NaCl + KCl. Не рекомендуется, хотя это и возможно, ванна, содержащая исключительно фториды, так как имеется тенденция к стабилизации присутствия трудновосстанавливаемых оксифторидов без значительного повышения содержания кислорода в отложившемся металле.

Состав ванны может изменяться в широких пределах. В основном, состав регулируют таким образом, чтобы расплавленная ванная имела небольшое давление пара  $UCl_4$ , и чтобы температура соответствовали заданной морфологической структуре отложения урана на катоде. Действительно, кристаллическая морфология и качество отложения на катоде в значительной степени зависят от температуры, при которой осуществляется отложение, от химического состава ванны и от концентрации в ней  $UCl_4$  и/или  $UCl_3$ .

Среднее содержание урана в ванне очень сильно изменяется. В основном, оно превышает примерно 2мас.% (выраженное в U) с тем, чтобы иметь достаточную скорость диффузии, и составляет менее около 25мас.% для исключения слишком большого выхода  $UCl_4$  в паровой фазе; удовлетворительным является содержание в 5 - 12мас.%,  $UCl_4$  вводится в твердом, жидком или газообразном виде.

Тем не менее, для стабилизации валентности IV хлорида урана, представляет интерес добавление в ванну ограниченного количества фторида, в основном, щелочного такого, как NaF или KF. При отсутствии такого добавления отмечается образование  $UCl_3$ , присутствие которого влияет на отложение на катоде.

Адекватное молярное соотношение  $\frac{F}{U}$  обычно составляет меньше 6, а весовое количество введенного в ванну щелочного фторида, в основном, составляет 2,5 - 5%.

Температура электролиза примерно на 25°C - 100°C превышает точку плавления ванны. В основном, работают при температуре 650 - 850°C, предпочтительно, 650 - 750°C.

Плотность тока согласована с составом ванны и, в основном, составляет менее 0,8А/см<sup>2</sup>, предпочтительно, 0,2А/см<sup>2</sup>, в противном случае, образуются мелкие частицы U, которые могут падать на дно ванны вместе с отходами и представлять опасность, вследствие их высокой окисляемости.

Обычно:

электролизер является металлическим и снабжен устройством подогрева, для облегчения эксплуатации, и катодной защитой,

анодный комплект содержит, по меньшей мере, один анод из углеродистого материала типа графита или из некоррозирующегося ванной металла, или хлора и снабжен устройством каптажа выделяющегося  $Cl_2$ .

катодный комплект содержит, по меньшей мере, один металлический катод, например, из урана или стали, или из другого металла с тем, чтобы отложившийся уран мог удобно отделяться.

Желательно иметь диафрагму между анодом и катодом для предотвращения рекомбинации элементом и для облегчения сбора хлора. Она должна быть достаточно пористой (10 - 60% пустот, предпочтительно, 20 - 40%) и выполнена из материала, стойкого к температуре и коррозии. Предпочитают использовать проводимый материал, например, металл или лучше графитовый материал, который можно катодно поляризовать для полного исключения миграции U в сторону анода и повторного образования хлорида. В диафрагме может откладываться металл с тенденцией ее закупоривания; в этом случае, повторно растворяют металл, отложенный путем деполяризации. Поляризация диафрагмы приводит к разным концентрациям в анодном (анолит) и катодном (католит) отсеках.

Отложенный на катоде металл должен быть достаточно клейким, чтобы не падать на дно ванны и не становиться безвозвратно потерянным, он также не должен быть слишком клейким и должен легко рекуперироваться.

Кристаллическая форма отложения и его характеристики зависят, как это уже сказано, от определенных факторов, таких, как тип ванны, ее состав, ее концентрация, ее температура, плотность тока и т.д.

Межполюсное расстояние между электродами является переменным и, в основном, зависит от формы, в которой откладывается металл; представляет интерес установить такие условия электролиза, чтобы исключить сильные наплывы указанного металла, следовательно, откладывать его в довольно плотном виде; но с исключением слишком высокой компактности для облегчения последующего сбора. Обычно, межполюсное расстояние составляет 50 - 200мм.

После достаточного отложения на катоде урана, загрязненного включениями ванны, его промывают, и осуществляют сбор урана либо механическими средствами такими, как скобление, механическая обработка, получая металл в разделенной форме, который промывают подкисленной водой для удаления указанных включений, либо физическими средствами такими, как плавление, получая очищенный слиток, покрытый слоем окалина, состоящей из включений ванны.

Полученный на аноде хлор, рециркулируется на предыдущем этапе, после возможного добавления свежего  $Cl_2$ , предназначенного для компенсации потерь.

Представляет особый интерес усовершенствование этого электролиза; оно позволяет, одновременно, откладывать металлический уран, осуществлять его электроочистку, обратный перевод высших хлоридов в  $UCl_4$  и обходиться без диафрагмы между анодом и катодом.

Оно заключается в следующем: охват анода, погруженного в ванну, на расстоянии, также погруженной ажурной корзиной, образующей катод, например, в виде металлической решетки; он может быть образован двумя соосными вертикальными цилиндрами, ограничивающими вертикальное кольцевое пространство и жестко связанными с дном,

размещение снаружи указанной корзины, по меньшей мере, одного погруженного дополнительного катода,

подача на указанный дополнительный катод напряжения, которое делает его катодно поляризованным по отношению к корзине,

питание электролитической ванны путем введения в корзину указанных хлоридов или хлоридов урана, предпочтительно, в кольцевое пространство.

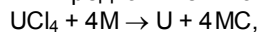
В этом случае, в корзине, образующей катод, наблюдается отложение сырого урана, перевод высших хлоридов в  $UCl_4$ , в то время, как на дополнительном или дополнительных катодах откладывается очищенный уран.

Второй вариант: металлотермическое восстановление  $UCl_4$ .

Методы металлотермического восстановления, позволяющие получать металлический уран, хорошо известны, в частности, восстановление  $UF_4$  посредством Mg или Ca, при котором продукты реакции переходят в расплавленное состояние.

С учетом тепловых балансов, такой способ невозможен в рамках восстановления  $UCl_4$ .

Предпочтительно работать с использованием реакции:



в которой M представляет плавкий металл, способный восстанавливать  $UCl_4$  при температурах ниже  $1100^\circ C$ , при необходимости, с подачей внешней энергии. Предпочтительно, используют Mg, Ca, но также Na, K или одну из их смесей.

Этот тип способа, согласно изобретению, заключается в реакции жидкого восстанавливающего металла, содержащегося в реакторе или в закрытом тигле, обычно, из простой или нержавеющей стали, с равномерно введенным  $UCl_4$ , обычно, в жидком или газообразном виде, при такой температуре и в таких условиях, когда  $UCl_4$  вступает в реакцию, в газообразном состоянии, с восстановителем, при этом полученный хлорид является жидким, а полученный уран остается твердым.

Обычно, работают при температуре около  $600^\circ C$  -  $1100^\circ C$ , предпочтительно, около  $800^\circ C$  -  $1000^\circ C$ , в восстанавливающей или в инертной атмосфере ( $H_2$ , He, Ar), в реакторе, обычно из стали, который может подогреваться снаружи по нескольким зонам, отрегулированным на разные температуры.

Прежде всего в тигель вводят нагрузку из восстанавливающего металла в твердом или жидком виде, закрывают крышкой, очищают воздух путем создания вакуума и/или путем продувки восстанавливающим или нейтральным газом, нагревают для доведения камеры до заданной температуры реакции и подают или выдерживают восстанавливающий металл в жидком виде. Затем, вводят  $UCl_4$ , например, в газообразном виде, который вступает в реакцию с расплавленным восстановителем, U собирается на дне тигля и/или вдоль стенок в твердом виде, более или менее агломерированным; жидкий хлорид восстанавливающего металла и еще непрореагировавший жидкий восстанавливающий металл плавают над ураном в виде двух последовательных слоев в порядке их плотности; обычно, восстанавливающий слой находится сверху, а жидкая соль контактирует с ураном.

Преимущественным является регулярное извлечение указанного жидкого хлорида для повышения

обрабатывающей производительности тигеля.

Следовательно, в конце реакции получают более или менее компактную урановую массу, загрязненную включениями восстанавливающего металла и образовавшейся соли (хлорид). Непотребленный восстанавливающий металл, следовательно, подлежащий учету избыток, может достигать 20% - 30% по отношению к использованной стехиометрии  $UCl_4$ .

Для очистки полученного U от этих включений можно либо нагревать тигель в вакууме для дистилляции восстанавливающего металла, либо промывать урансодержащую массу подкисленной водой, после извлечения массы из реактора и возможного ее дробления, для удаления включений образовавшейся соли. Можно также осуществлять плавление, декантацию и разливку предварительно извлеченного из тигеля урана либо перед, либо, предпочтительно, после дистилляции избыточного восстановителя.

Это плавление осуществляется по известным специалистам технологиям; например, индукционная печь с электронной бомбардировкой, графитовый тигель, покрытый огнеупорным материалом, инертным по отношению к урану, холодный тигель, а разливка может осуществляться с получением слитков, проволоки, полосы и т.д. с помощью всех известных специалистам способов.

Побочный хлорид восстанавливающего металла, предпочтительно, подвергается электролизу для рекуперации хлора и восстанавливающего металла, рециркулированных, соответственно, на первом и на втором этапах, согласно известным специалистам способам.

Следовательно, в способе, согласно изобретению, исключается производстве побочных продуктов или эфлюентов, подлежащих обработке и удалению; он является экономичным и позволяет получать металл с, по меньшей мере, достаточной чистотой, с целью использования, в частности, в способе лазерного изотопного обогащения.

Если исходить из чистого, в ядерном отношении, окисленного соединения урана такого, как соединение, полученное по обычным способам преобразования, качество, полученное согласно изобретению, характеризуется следующим:

C < 50ppm

O < 200ppm

$\Sigma Fe$  и переходные металлы < 250ppm

Cl < 20ppm

выраженные в вес. по отношению к U, при этом содержание других примесей меньше, чем в исходном продукте.

Если исходить из нечистого соединения, получают качество, идентичное предыдущему, что касается C, O, Cl, Fe, а также относительно других примесей при условии работы на первом этапе, в расплавленной среде, при условии вышеописанной дистилляции, и, в известных случаях, электроочистки посредством устройства с корзиной.

Конечно, можно повысить качество полученного металлического U путем очисток всеми известными специалистам способами.

Можно, например, выполнять электроочистку посредством анода, растворимого в ванне, типа ванн, описанных в первом варианте. Если осуществлять восстановление путем электролиза (первый вариант), его можно дополнить одновременной электроочисткой, вводя в ванну, по меньшей мере, один дополнительный электрод, катодно поляризованный по отношению к основному катоду, на котором отлагается сырой уран.

Пример 1. Этот пример иллюстрирует осуществление изобретения согласно первому варианту, то есть после превращения  $UO_3$  в  $UCl_4$ , затем, металл получают путем электролиза.

Первый этап: получение  $UCl_4$ .

Работают в опытном вертикальном реакторе из силикатного стекла диаметром 50мм, высотой 800мм, выход которого снабжен фильтром из силикатной сетки с последующим конденсатором закалки на стенке, охлаждаемой водой.

На дне реактора размещают опору из углеродистого порошка ( $200\text{см}^3$ ); вводят ядерно чистую трехокись урана, из расчета 600г/ч, с углеродом в примерно стехиометрическом количестве в виде смеси порошков. Расход газообразного хлора составляет 335г/ч.

Температура в реакционной зоне - 980 - 1000°C, а давление от нескольких миллиметров ртутного столба до атмосферного давления; фильтрацию осуществляют при температуре 800°C.

Получают  $UCl_4$  из расчета 789г/ч, содержащий менее 2,5вес.%  $UCl_4$  и  $UCl_6$ .

Удаляют избыточные остаточные газы  $CO_2$ , CO, Cl.

Второй этап: получение металлического U путем огневого электролиза.

Работают в камере из нержавеющей стали диаметром 800мм с графитовым анодом диаметром 50мм, с диафрагмой из композитной сетки никель-углеродистый материал с пористостью в 30%, со стальным катодом при межполюсном пространстве в 150мм.

Ванной является эквимолекулярная смесь NaCl-KCl; высота ванны - 600мм для объема приблизительно 300л, концентрация элемента -  $10 \pm 2\text{мас.}\%$ . В нее добавляют NaF в таком количестве,

$$\frac{F}{U} = 5 \pm 1.$$

что молярное соотношение

Температура ванны составляет 725 - 750°C, а плотность катодного тока -  $0,18\text{А}/\text{см}^2$ .

После проверки содержания U, осуществляют электролиз при 200А и непрерывно добавляют  $UCl_4$  из расчета 400г/ч.

По истечении 20ч, после остановки электролиза, извлекают катод и механически рекуперировать отложение U, загрязненного включениями ванны.

Отложение промывают подкисленной водой, затем чистой водой и, таким образом, рекуперировать 8кг металлического уранового порошка, в котором:

7,2кг с гранулометрическим составом > 0,85мм

0,8кг с гранулометрическим составом < 0,85мм

Эту последнюю фракцию рекуперировывают, затем прессуют для образования анода, растворимого на операции электроочистки.

Катодный выход Фарадея составляет около 90%.

Качество гранулометрической фракции > 0,85 следующее:

C < 10ppm

O<sub>2</sub> 120 - 170ppm

Fe 20ppm

Cr 10ppm

Ni 10ppm

другие металлы < 150ppm

Cl < 20ppm

Пример 2. Этот пример иллюстрирует осуществление изобретения согласно второму варианту, то есть после превращения UO<sub>3</sub> в UCl<sub>4</sub>, причем это последнее соединение восстанавливают металлотермически.

Первый этап: получение UCl<sub>4</sub>.

Получают идентично получению по примеру 1.

Второй этап:

Работают в опытном реакторе в виде стальной трубки AISI304 диаметром 150мм и полезной высотой 250мм, в которую подают, через распределитель, UCl<sub>4</sub> в порошке.

В этом реакторе можно создавать вакуум, с целью операции очистки, для которой его помещают в камеру с термостатом.

В нее вводят 2,265кг Mg в слитке и доводят камеру до температуры 840 - 860°C.

После расплавления Mg, равномерно вводят, за 1ч 30мин, примерно 16кг UCl<sub>4</sub> в порошке.

Образовавшийся MgCl<sub>2</sub> сифонируют с равномерными интервалами.

После потребления всего UCl<sub>4</sub>, реактор соединяют с конденсатором со стенкой, охлаждаемой водой, создают вакуум (10<sup>-2</sup> - 10<sup>-3</sup>мм рт.ст.), затем нагревают до 930 - 950°C, для дистилляции и конденсации, путем вакуумирования глубоким охлаждением, при этом избыточный Mg и MgCl<sub>2</sub> остаются в пористом блоке твердого U, образованного в ходе восстановления. После 5ч, рекуперировывают практически весь Mg (то есть 225г) и MgCl<sub>2</sub> (то есть 400г).

После охлаждения реактора, из него извлекают чистый блок U, весящий 9,1кг после снятия корки.

Анализ нескольких образцов дает следующие результаты:

C < 20ppm

O 150 - 200ppm

Ie < 20 - 30ppm

Cr < 20ppm

Ni < 10 - 20ppm

другие металлы: < 150ppm

Cl < 20ppm

Mg < 10ppm.