



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 204 529** (13) **C2**
(51) МПК⁷ **C 01 G 43/06**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001108186/12, 28.03.2001
(24) Дата начала действия патента: 28.03.2001
(46) Опубликовано: 20.05.2003
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ГАЛКИН Н.П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. - М.: Госатомиздат, 1961, с.228, 230. RU 2120489 С1, 20.10.1998. US 4517676 А, 14.05.1985. GB 2184106 А, 17.06.1987.

Адрес для переписки:
142190, Московская обл., г. Троицк, ГНЦ РФ
ТРИНИТИ

(71) Заявитель(и):
Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (RU),
ГЛОУБ НУКЛЕАР СЕРВИСИЗ ЭНД СЭПЛАЙ ГНСС, ЛИМИТЕД (US)

(72) Автор(ы):
Гордон Е.Б. (RU),
Колесников Ю.А. (RU),
ЧЕРНОВ Александр Георгиевич (US)

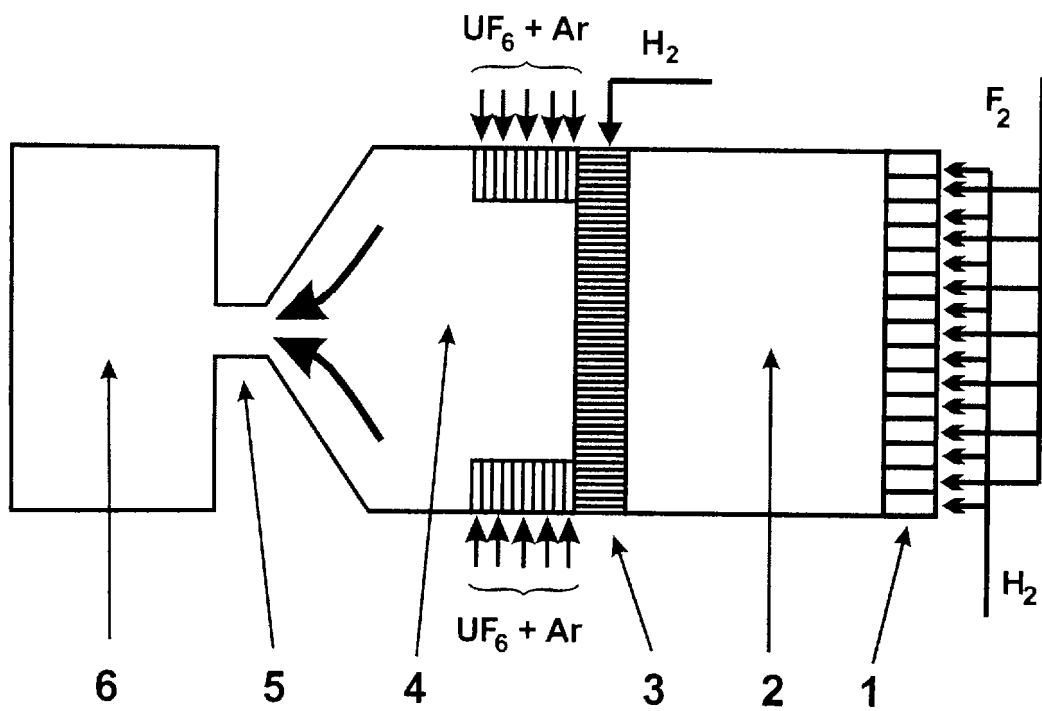
(73) Патентообладатель(ли):
Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (RU),
ГЛОУБ НУКЛЕАР СЕРВИСИЗ ЭНД СЭПЛАЙ ГНСС, ЛИМИТЕД (US)

(54) СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам восстановления гексафторида урана до низших фторидов и до металлического урана и может быть использовано при переработке обедненного гексафторида урана. Результат способа: возможность получения продукта заданного состава и осуществления реакции восстановления гексафторида урана при более низкой температуре. Восстановление UF_6 осуществляют предварительно атомизированным водородом в химическом реакторе в смеси с буферным газом-разбавителем в режиме непрерывного самопроизвольного горения. Атомарный водород получают при смешении в потоке молекулярного

водорода с атомарным фтором. Фтор вводят через сопловой блок из камеры сгорания. В камере сгорания осуществляют непрерывное горение молекулярного водорода в избытке молекулярного фтора, поджигаемого в блоке горелок, так что избыток молекул фтора термически диссоциирует на атомы фтора. Восстановление UF_6 осуществляют до металлического урана при соотношении концентраций атомарного водорода и молекул UF_6 в смеси, подаваемой в реактор, 6:1 соответственно. Восстановление UF_6 осуществляют до тетрафторида урана при соотношении концентраций атомарного водорода и молекул UF_6 в смеси, подаваемой в реактор, 2:1 соответственно. 2 з.п. ф-лы, 1 ил.



RU 2204529 C2

RU 2204529 C2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 204 529** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 G 43/06**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2001108186/12, 28.03.2001**

(24) Effective date for property rights: **28.03.2001**

(46) Date of publication: **20.05.2003**

Mail address:

**142190, Moskovskaja obl., g. Troitsk, GNTs
RF TRINITI**

(71) Applicant(s):

**Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Troitskij institut
innovatsionnykh i termojadernykh
issledovanij (RU),
GLOUB NUKLEAR SERVISIZ EhND SEHPLAJ
GNSS, LIMITED (US)**

(72) Inventor(s):

**Gordon E.B. (RU),
Kolesnikov Ju.A. (RU),
ChERNOV Aleksandr Georgievich (US)**

(73) Proprietor(s):

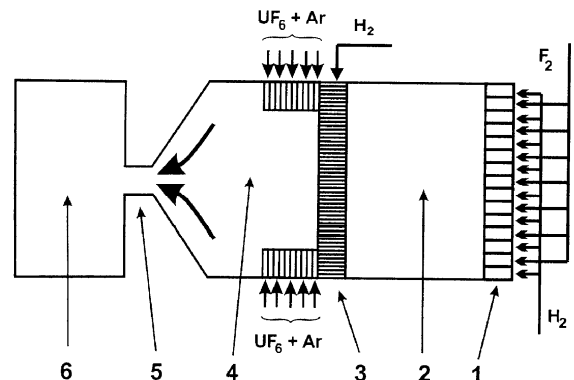
**Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Troitskij institut
innovatsionnykh i termojadernykh
issledovanij (RU),
GLOUB NUKLEAR SERVISIZ EhND SEHPLAJ
GNSS, LIMITED (US)**

(54) **URANIUM HEXAFLUORIDE REDUCTION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: nuclear fuel technology. SUBSTANCE: invention relates to methods of reducing uranium hexafluoride into lowered lower uranium fluorides and uranium metal and can be employed when processing depleted uranium hexafluoride. Reduction of UF_6 is effected in chemical reactor with the aid of preliminarily atomized hydrogen diluted by a buffer gas under continuous spontaneous burning conditions. Atomic hydrogen is generated by mixing monoatomic fluorine with molecular hydrogen flow, said monoatomic fluorine being injected through nozzle block from combustion chamber. In the latter, molecular hydrogen is continuously burned with excess molecular fluorine ignited in burner block in a manner that extra fluorine molecules thermally dissociate into fluorine atoms. When UF_6 is reduced

to uranium metal, ratio of atomic hydrogen to UF_6 molecules in the mixture fed into reactor is 6:1, and when uranium tetrafluoride is aimed, this ratio is 2:1. EFFECT: enabled product composition control and lowered reduction temperature. 3 cl, 2 ex



RU 2 2 0 4 5 2 9 C 2

RU 2 2 0 4 5 2 9 C 2

Изобретение относится к области химической физики, конкретно к способам восстановления гексафторида урана до низших фторидов и до металлического урана, и может быть использовано при переработке обедненного гексафторида урана, накопленного и накапливаемого на производствах по обогащению урана.

5 Известен способ переработки обедненного гексафторида урана методом пирогидроллиза, применяемый на заводе фирмы COGEMA (Франция) и на демонстрационной установке фирм Allied Signal и General Atomics (США) [US 5346684, кл. С 01 В 007/19; С 01 В 009/08, 1994 г.]. Он основан на взаимодействии газообразного обедненного UF_6 и водяного пара с последующим испарением азеотропной смеси $HF-2H_2O$ в разогретом 10 реакторе с получением газообразного HF . Промежуточный продукт - оксифторид UO_2F_2 подают во второй реактор, куда дополнительно вводят водяной пар и (или) азеотропную смесь, в результате чего получают U_3O_8 и HF . При необходимости получения UO_2 во второй реактор подают также водород. Для получения безводного HF азеотропную смесь подвергают дистилляции, но часть ее возвращается на рецикл в реакторы, где она 15 используется для реакции пирогидроллиза. Недостатком метода является многоступенчатость, чрезвычайная коррозионная способность азеотропной смеси $HF-2H_2O$ (намного превышающая таковую для "сухого" HF), необходимость обезвоживания HF , высокий уровень энергозатрат.

Наиболее близким к предлагаемому является способ возбуждения реакции 20 восстановления гексафторида урана "введением в реакционное пространство частично расщепленного на атомы водорода". [Галкин Н.П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана]. Однако в этом случае:

1) не раскрыт способ расщепления молекул водорода на атомы, и, как известно, молекула водорода чрезвычайно жесткая и требуются очень большие энергии для ее 25 расщепления (диссоциации) на атомы - 104 ккал/моль;

2) хотя процесс ведут в отрыве от стенок реактора и стенки реактора остаются холодными и на них не происходит отложений продуктов реакций, тем не менее в зоне реакции температура гораздо выше 1000°C;

3) конечный продукт помимо целевого продукта содержит значительное количество 30 нецелевых фторидов урана.

Техническим результатом настоящего изобретения является возможность получения продукта заданного состава и осуществления реакции восстановления гексафторида урана при более низкой температуре.

Для достижения указанного технического результата предложено в известном способе 35 восстановления гексафторида урана с использованием атомарного водорода восстановление UF_6 осуществлять предварительно атомизированным водородом в химическом реакторе в смеси с буферным газом-разбавителем в режиме непрерывного самопроизвольного горения; при этом атомарный водород получают в отдельном сопловом блоке при смешении в потоке молекулярного водорода с атомарным фтором, вводимым 40 через сопловой блок из камеры сгорания, в которой осуществляют непрерывное горение молекулярного водорода в избытке молекулярного фтора, поджигаемого в блоке горелок, так что избыток молекул фтора термически диссоциирует на атомы фтора.

Способ восстановления гексафторида урана до металлического урана осуществляют при соотношении атомарного водорода и гексафторида урана в смеси, подаваемой в 45 химический реактор, 6:1, а до тетрафторида урана - при соотношении 2:1.

В предлагаемом способе показано, что использование атомарного водорода, полученного в реакции молекулярного водорода с атомарным фтором, который первоначально получают в отдельном блоке при горении H_2 в избытке F_2 , позволяет 50 снизить температуру в зоне реакции восстановления гексафторида урана атомами водорода.

Предлагаемый способ дает возможность получать продукт заданного состава (либо тетрафторид урана, либо металлический уран) высокой чистоты, регулируя количество подаваемого атомарного водорода и температуру в зоне реакции.

Температуру в зоне реакции поддерживают на заданном уровне введением определенного количества буферного газа-разбавителя.

На чертеже, поясняющем существо изобретения, представлена блок-схема химического реактора, реализующая предложенный способ.

5 Химический реактор состоит из блока горелок 1 для подачи водорода и фтора (с избытком фтора), камеры сгорания водорода во фторе 2, сопловых блоков 3, в которых продукт этого сгорания - термически диссоциированный на атомы фтор - смешивают с молекулярным водородом (и инертным газом, обеспечивающим заданные температуру и величину потока) для получения атомарного водорода.

10 Особенность данной системы состоит в том, что энергию для последовательного восстановления фторидов урана черпают из экзотермических химических реакций. В блок горелок 1 подают смесь слабосвязанных молекул фтора с молекулами водорода при избытке фтора и поджигают на входе в камеру сгорания 2; реакция $H_2 + F_2 \Rightarrow 2HF$ сильно экзотермична, и выделяющегося тепла достаточно для диссоциации остальных

15 (избыточных) молекул фтора (энергия связи ~ 37 ккал/моль), и в этом случае брутто-реакция имеет вид: $H_2 + nF_2 \Rightarrow 2HF + 2(n-1)F$, где n - избыток количества фтора по сравнению с количеством водорода. Оптимальным для такого процесса является $n=4$.

Каждые $2(n-1)$ атомов фтора смешивают в реакторе 4 с $2(n-1)$ молекулами водорода: $2(n-1)F + 2(n-1)H_2 \Rightarrow 2(n-1)HF + 2(n-1)H$, при этом образуются $2(n-1)$ атомов водорода.

20 После соплового блока содержащий атомы H газ смешивают с UF_6 и буферным газом-разбавителем, и в реакторной зоне 4 происходит восстановление UF_6 путем последовательного отщепления от него атомов фтора атомами водорода.

В принципе возможна организация процесса, когда "обдирка" идет до металлического урана: $2(n-1)H + (n-1)/3UF_6 \Rightarrow (n-1)/3U + 2(n-1)HF$. Из этого выражения следует, что для

25 получения одного моля U в оптимальном случае ($n=4$) требуется 4 моля F_2 и 7 молей H_2 , при этом образуется 14 молей HF.

При получении тетрафторида урана процесс в реакторе описывается выражением:

$2(n-1)H + (n-1)UF_6 \Rightarrow (n-1)UF_4 + 2(n-1)HF$. В этом случае для получения одного моля UF_4 при

30 $n=4$ необходимы 1,33 моля F_2 и 2,33 моля H_2 , при этом образуется 4,67 моля HF.

30 Продукты реакции через сопло торможения 5 попадают в камеру разделения, очистки и утилизации продуктов 6.

Преимущества способа восстановления UF_6 атомарным водородом заключаются в следующем.

35 Если целевым продуктом является тетрафторид урана, то обе реакции последовательной обдирки UF_6 до UF_4 :

$UF_6 + H \Rightarrow UF_5 + HF + 289$ кДж/моль и $UF_5 + H \Rightarrow UF_4 + HF + 144$ кДж/моль сильно экзотермичны и достаточно быстры при температурах в несколько сотен °C. Поэтому для организации стационарного горения не требуется никакой внешней энергии, и оно устойчиво и при

40 достаточно низких температурах. В то же время реакции:

$UF_4 + H \Rightarrow UF_3 + HF - 57$ кДж/моль;

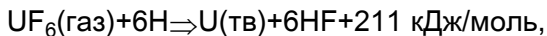
$UF_3 + H \Rightarrow UF_2 + HF - 38$ кДж/моль;

$UF_2 + H \Rightarrow UF + HF + 2$ кДж/моль;

$UF + H \Rightarrow U + HF - 96$ кДж/моль;

45 являющиеся следующими стадиями обдирки, существенно более медленны, так что в условиях поддержания температуры смеси на уровне нескольких сотен °C, что для реактора большой протяженности может быть достигнуто лишь использованием буферного газа-разбавителя, при стабильном горении должна реализоваться высокая селективность восстановления UF_6 до UF_4 .

50 Сложнее реализовать режим восстановления UF_6 до металлического урана, поскольку приведенные выше газовые реакции обдирки UF_4 до U являются эндотермическими. Однако здесь следует иметь в виду, что в отличие от восстановления молекулярным водородом брутто-процесс восстановления UF_6 до металлического урана:



является, тем не менее, экзотермическим (дополнительная энергия выделяется при конденсации урана). Поэтому в условиях квазиадиабатического высокотемпературного горения с участием сажеподобных твердых продуктов, содержащих низшие фториды и U, можно добиться полного восстановления.

О возможностях метода можно судить по следующим примерам.

Пример 1. Восстановление UF_6 до UF_4 .

В блок горелок 1 подают потоки молекул водорода - $[\text{H}_2]=0,1$ моль/с (0,2 г/с) и молекул фтора - $[\text{F}_2]=0,4$ моль/с (15,2 г/с). При сгорании водорода в избытке фтора (температура 500-600°C) в камере 2 образуются фтористый водород - $[\text{HF}]=0,2$ моль/с (4 г/с) и атомарный фтор $[\text{F}]=0,6$ моль/с (11,4 г/с). Атомарный фтор, полученный в камере 2, поступает (вместе с HF) в сопловые блоки 3, где его смешивают с подаваемым в эти блоки молекулярным водородом - $[\text{H}_2] = 0,6$ моль/с (1,2 г/с). В результате реакции молекулярного водорода с атомарным фтором на входе в реактор 4 образуется атомарный водород - $[\text{H}]=0,6$ моль/с (0,6 г/с) и фтористый водород - $[\text{HF}]=0,6$ моль/с (12 г/с) дополнительно к HF, поступающему из камеры 2. В реактор 4 подают гексафторид урана - $[\text{UF}_6] = 0,3$ моль/с (105,6 г/с) и буферный газ-разбавитель аргон. Атомарный водород восстанавливает гексафторид урана до тетрафторида урана - $[\text{UF}_4]=0,3$ моль/с (94,2 г/с) с получением фтористого водорода - $[\text{HF}]=0,6$ моль/с (12 г/с), к которому добавляется фтористый водород, получаемый в камере 2 и на входе в реактор 4; температура в реакторе 4 не превышает 1000°C).

Таким образом, при восстановлении гексафторида урана до тетрафторида урана с производительностью $[\text{UF}_6]=105,6$ г/с расходуется $[\text{F}_2]=15,2$ г/с и $[\text{H}_2]= 1,4$ г/с; при этом образуется $[\text{UF}_4]=94,2$ г/с и безводный фтористый водород $[\text{HF}]=28$ г/с. Выход UF_4 относительно всех фторидов урана - 98%.

Пример 2. Восстановление UF_6 до металлического урана.

Пример 2 в точности повторяет Пример 1 вплоть до подачи гексафторида урана в реактор 4.

В блок горелок 1 подают потоки молекул водорода - $[\text{H}_2]=0,1$ моль/с (0,2 г/с) и молекул фтора - $[\text{F}_2]=0,4$ моль/с (15,2 г/с). При сгорании водорода в избытке фтора (температура 500-600°C) в камере 2 образуются фтористый водород - $[\text{HF}]=0,2$ моль/с (4 г/с) и атомарный фтор $[\text{F}]=0,6$ моль/с (11,4 г/с). Атомарный фтор, полученный в камере 2, поступает (вместе с HF) в сопловые блоки 3, где его смешивают с подаваемым в эти блоки молекулярным водородом - $[\text{H}_2] = 0,6$ моль/с (1,2 г/с). В результате реакции молекулярного водорода с атомарным фтором на входе в реактор 4 образуется атомарный водород - $[\text{H}]=0,6$ моль/с (0,6 г/с) и фтористый водород - $[\text{HF}]=0,6$ моль/с (12 г/с) дополнительно к HF, поступающему из камеры 2. В реактор 4 подают гексафторид урана - $[\text{UF}_6] = 0,1$ моль/с (35,2 г/с) и буферный газ-разбавитель аргон. Атомарный водород восстанавливает гексафторид урана до металлического урана - $[\text{U}_{(m)}]= 0,1$ моль/с (31,4 г/с) с получением фтористого водорода - $[\text{HF}]=0,6$ моль/с (12 г/с), к которому добавляется фтористый водород, получаемый в камере 2 и на входе в реактор 4; температура в реакторе 4 около 1000°C).

Таким образом, при восстановлении гексафторида урана до металлического урана с производительностью $[\text{UF}_6]=35,2$ г/с расходуется $[\text{F}_2]=15,2$ г/с и $[\text{H}_2]= 1,4$ г/с; при этом образуется $[\text{U}_{(m)}]=31,4$ г/с и безводный фтористый водород $[\text{HF}]=28$ г/с. Выход $\text{U}_{(m)}$ относительно всех фторидов урана - 99%.

Источники информации

1. Патент США 5346684, кл. С 01 В 007/19; С 01 В 009/08, 1994 г.
2. Галкин Н.П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана[

Формула изобретения

1. Способ восстановления гексафторида урана UF_6 водородом, включающий получение безводного фтористого водорода, отличающийся тем, что восстановление

UF₆ осуществляют предварительно атомизированным водородом в химическом реакторе в смеси с буферным газом-разбавителем в режиме непрерывного самопроизвольного горения, при этом атомарный водород получают при смешении в потоке молекулярного водорода с атомарным фтором, вводимым через сопловой блок из камеры сгорания, в которой осуществляют непрерывное горение молекулярного водорода в избытке молекулярного фтора, поджигаемого в блоке горелок, так, что избыток молекул фтора термически диссоциирует на атомы фтора.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что восстановление UF₆ осуществляют до металлического урана при соотношении концентраций атомарного водорода и молекул UF₆ в смеси, подаваемой в реактор, 6: 1 соответственно.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что восстановление UF₆ осуществляют до тетрафторида урана при соотношении концентраций атомарного водорода и молекул UF₆ в смеси, подаваемой в реактор, 2: 1 соответственно.

15

20

25

30

35

40

45

50