

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ

О.Ю. Долматов

«___» _____ 2014 г.

Р.И. Крайденко, Л.А. Леонова

ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ

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

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2014

УДК 66-967

ББК 24.126

К77

Крайденко Р.И.

К77

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

УДК 66-967

ББК 24.126

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

Зав. кафедрой ХТРЭ
д-р техн. наук

А.Н. Дьяченко

Председатель учебно-методической
Комиссии

А.В. Вильнина

Рецензент

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

Карелин В.А.

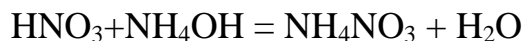
© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Крайденко Р.И., 2014

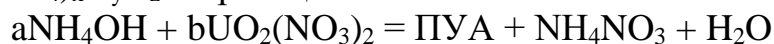
Введение

В технологии реализовано два метода получения оксидов урана из водных растворов нитрата уранила: «сухой» и «водный». Метод без непосредственного использования водных растворов и осадительный метод соединений урана из растворов. В обоих случаях в качестве исходных продуктов используют растворы уранилнитрата после их экстракционной очистки. Это растворы $UO_2(NO_3)_2$ из природного или регенерированного урана.

При обработке кислых растворов аммиаком значительная его часть расходуется на нейтрализацию остаточной кислотности.



Осаждением из раствора уранилнитрата получают полиуранаты аммония (ПУА) формулой $(NH_4)_xU_yO_z$ по реакции:



Причем природа получаемого осадка зависит от соотношений исходных компонентов, то есть от отношения a/b и от pH среды:

$a/b = 16/7 = 2,29$	$(NH_4)_2U_7O_{22}$
$a/b = 5/2 = 2,50$	$(NH_4)_2U_4O_{13}$
$a/b = 8/3 = 2,66$	$(NH_4)_2U_3O_{10}$
$a/b = 3/1 = 3,00$	$(NH_4)_2U_2O_7$
$a/b = 4/1 = 4,00$	$(NH_4)_2UO_4$

Таблица 1. Зависимость состава осадков от pH среды при осаждении

pH	Состав осадков
6 – 6,5	$(NH_4)_2U_7O_{22}$
7 – 9	$(NH_4)_2U_4O_{13}$
9 – 11	$(NH_4)_2U_2O_7$
12	$(NH_4)_2UO_4$

Количественное осаждение урана наблюдается при $pH = 6$. При этом одновременно с ураном осаждаются значительная часть примесей в соответствии со значением произведений растворимости гидроксидов и связанной с ними значениями pH осаждения.

Цель работы: экспериментально определить оптимальные параметры получения легкофилтруемых урансодержащих осадков из раствора нитрата уранила.

1. Теоретическая часть

Осаждение: выделение в виде твердого осадка из газа, раствора или расплава одного или нескольких компонентов.

Для этого создаются условия, когда система из исходного устойчивого состояния переходит в неустойчивое и в ней происходит образование твердой фазы.

Осаждение твердой фазы из растворов можно добиться различными способами: понижением температуры насыщенного раствора, удалением

растворителя выпариванием, изменением кислотности среды, изменения состава растворителя, пропусканием через раствор электрического тока.

Широко применяется для осаждения различные химические реагенты – осадители, взаимодействующие с выделяемыми элементами с образованием малорастворимых соединений, которые выпадают в осадок.

При осаждении образуются осадки различной крупности. На размер образующихся частиц влияют:

- концентрация исходного реагента и осадителя;
- температура ведения процесса;
- перемешивание;
- наличие зародышеобразователей.

В результате осаждения необходимо вещества зачастую протекают процессы соосаждения. Частичный переход компонента раствора, присутствующего в малых концентрациях (микрокомпонента), в твердую фазу, образуемую в данной системе другим компонентом, который находится в значительно больших концентрациях. Важнейшая особенность соосаждения состоит в том, что находящийся в первоначально гомогенной системе микрокомпонент не может в условиях проведения процесса (при понижении температуры, удалении растворителя, изменении рН и т. п.) образовать самостоятельно твердую фазу, а вовлекается в твердую фазу вместе с макрокомпонентом. Переход микрокомпонента в твердую фазу при соосаждении обусловлен тем, что он распределяется между исходной маточной средой и твердой фазой. Если выделяющаяся твердая фаза является кристаллической, то говорят о сокристаллизации микро- и макрокомпонентов.

Известен ряд методов химического осаждения из растворов, используемых в химической промышленности, цветной металлургии, атомной и полупроводниковой технике, в лабораторной аналитической практике и др. Условия, создаваемые каждым из применяемых методов осаждения, по-разному влияют на процессы образования новой твердой фазы, роста и старения ее частиц.

Известные процессы, химического осаждения и их варианты можно сгруппировать в три группы: периодические, полунепрерывные и непрерывные. Принципиальным отличием их друг от друга является различие в возможности сохранения постоянства физико-химических и технологических условий в течение процесса осаждения. Наибольшее число вариантов предложено и осуществлено на практике для периодического процесса осаждения.

Периодический процесс ведут циклами, включающими стадию собственно процесса осаждения и стадию опорожнения реактора и подготовки его к новой операции.

Полунепрерывный процесс осаждения состоит из периодических циклов, включающих стадии собственно процесса, осаждения и опорожнения реактора, как и у периодического процесса. Отличным является подача реагентов путем одновременного сливания рассчитанных объемов растворов (осадителя и осаждаемого) непрерывно, но отдельно в реактор, в котором находится некоторый объем воды или суспензии от предыдущей операции.

Полунепрерывный процесс не позволяет полностью обеспечить постоянство всех физико-химических и технологических условий осаждения. Однако ряд

параметров (в их числе важнейший параметр рН) может сохраняться постоянным.

При непрерывном процессе химического осаждения раствор подают в некоторый объем перемешиваемой суспензии, находящейся в реакторе в течение любого промежутка времени, непрерывно, одновременно, но отдельно (осадитель и осаждаемое вещество). Часть образующейся суспензии непрерывно уходит из реактора на последующие технологические операции. Непрерывный процесс в установившемся режиме позволяет полностью обеспечить постоянство всех физико-химических и технологических условий осаждения.

Методы химического осаждения из растворов по фазовому состоянию реагирующих веществ могут быть разделены на гетерогенные и гомогенные.

В методах первой группы осадитель и осаждаемое вещество до химического взаимодействия находятся в разных фазах. Лишь при их смешивании протекает процесс химического осаждения. По фазовому состоянию реагирующих веществ наблюдаются три характерных типа взаимодействий:

- 1) раствор с раствором;
- 2) раствор с газом;
- 3) раствор с твердым веществом.

В методах второй группы осадитель и осаждаемое вещество находятся в одной фазе (растворе), не будучи, однако, способными вступить в химическое взаимодействие. Процесс осаждения может начаться и медленно протекать вследствие промежуточного постепенного образования осадителя во всем объеме раствора за счет дополнительной химической реакции. Характерные реакции гомогенного осаждения:

- 1) разложение комплексного соединения;
- 2) реакции гидролиза.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Взаимодействие раствора с раствором. Рассматриваемый тип взаимодействия при химическом осаждении из растворов является наиболее известным и чаще применяемым в производственной и аналитической практике. Используют два основных варианта взаимодействия этого типа:

1. Приливание одного из растворов (осадителя) в определенный объем другого раствора, содержащего осаждаемые ионы.

2. Сливание одновременно, но отдельно обоих растворов в некоторый объем суспензии (осадок + маточный раствор) или воды.

Метод «приливания» по способу проведения во времени является периодическим.

Главными недостатками рассматриваемого метода являются:

- 1) непрерывное изменение подавляющего большинства физико-химических и технологических условий от начала к концу периодического процесса осаждения;
- 2) наличие в реакционной смеси избытка одного из реагентов;
- 3) наличие значительных локальных пересыщений в растворе.

Избыток одного из реагентов против стехиометрического соотношения определяет возникновение и протекание вторичных меж фазовых взаимодействий в системах с осадками переменного состава. Наличие локальных пересыщений в

реакционной смеси, зависящее от технологических условий осаждения и конструктивных особенностей устройства для ввода и распределения раствора осадителя в суспензии, вызывает образование осадка с ухудшенными физическими свойствами.

Для получения осадков с улучшенными, а в некоторых случаях с желаемыми физическими свойствами были предложены и на практике применяются модификации метода «приливания». В них используют благоприятное воздействие на физические свойства осадков одного из параметров процесса осаждения.

Примером модифицирования метода «приливания» является «методом наращивания» для получения укрупненных частиц осадков с хорошей фильтрующей способностью. Здесь использовано воздействие суспензии из ранее образованной твердой фазы на величину частиц образующегося осадка. Наблюдаемый при этом рост частиц осадка идет за счет уменьшения числа центров образования новых частиц и аналогичен росту кристаллов в присутствии «затравки». Осаждение проводят в несколько повторяющихся циклов «наращивания» частиц, в каждом из которых осадок, полученный в предыдущем цикле, остается в реакторе, и в его присутствии в качестве «затравки» ведут осаждение новых порций осадка.

Метод «сливания» по способу его проведения во времени может быть полунепрерывным или непрерывным. Он обеспечивает постоянство физико-химических и технологических условий в процессе осаждения и тем самым облегчает решение задачи получения осадков с заданными свойствами и составом.

Полунепрерывный метод «сливания» не позволяет полностью решить указанную задачу, так как некоторые внутренние параметры этого, процесса (затравка осадком, концентрация растворов, удельный объем суспензии, из которого происходит выделение осадка) непрерывно изменяются во время осаждения. В силу этого его использование в общем случае дает возможность получить осадок не с заданными, а с улучшенными физическими свойствами против показателей, достигаемых при применении метода «приливания». Полунепрерывный процесс позволяет получить осадок с заданным составом, так как сохраняется постоянным рН и отсутствует избыток одного из реагентов в реакционной смеси.

Применение непрерывного процесса осаждения методом «сливания» в установленном режиме позволяет обеспечить постоянство всех физико-химических и технологических условий этого процесса. Путем автоматического регулирования внутренних и внешних параметров в выбранных диапазонах величин, он дает возможность получать осадки с заданными свойствами и составом. Например, для получения хорошо фильтрующегося и легко отмываемого от примесей осадка основного карбоната никеля применяется непрерывный метод с «затравкой» осадком, для получения осадка гидроксида никеля с определенными электрическими и физическими свойствами – метод без «затравки» осадком. В условиях непрерывного процесса осаждения может быть осуществлено элиминирование отрицательного воздействия параметра пересыщения раствора на физические свойства осадка.

Взаимодействие раствора с газом. По способу проведения во времени рассматриваемого взаимодействия процесс может быть полунепрерывным и непрерывным. Возможны варианты метода, позволяющие, например, вести процесс осаждения с «затравкой» осадком или без нее.

При использовании взаимодействия раствор-газ создаются своеобразные физико-химические условия для образующегося осадка из-за того, что: 1) газообразный осадитель по своей малой объемной концентрации в растворе почти не вызывает пересыщения его; 2) отсутствие разбавления раствора газообразным осадителем позволяет сохранять объем, из которого происходит выделение осадка, постоянным. В этих условиях образующийся осадок имеет, как правило, хорошие физические свойства.

Взаимодействие твердого вещества с раствором. Имеются два варианта осаждения взаимодействием твердого вещества с раствором: в жидкой фазе и на поверхности раздела фаз. В обоих вариантах процесс осаждения ведут периодическим методом.

По первому варианту, являющемуся модифицированным методом «приливания», осаждения ведут постепенной подачей твердого осадителя в раствор, содержащий осаждаемые ионы. За счет медленного и постепенного растворения твердого осадителя несколько снижается пересыщение раствора в процессе осаждения. В этих условиях возможно получение осадков с улучшенными физическими свойствами.

По второму варианту взаимодействие реагентов протекает на поверхности твердого вещества. Получаемый осадок отличается несовершенством своей структуры и нестабильностью. Лишь при старении осадка происходит совершенствование его структуры. Эта особенность топохимического осаждения использована Сахаровым с сотрудниками для получения кристаллоподобных аморфных гидроксидов ниобия и тантала.

ГОМОГЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Гомогенные методы химического осаждения принадлежат к медленным технологическим процессам. Принципиальное их отличие от гетерогенных методов в том, что осадитель не приливают к раствору, содержащему осаждаемые ионы, а он медленно и постепенно образуется за счет протекающей химической реакции во всем объеме раствора.

Они имеют самостоятельное и важное значение в тех случаях, где требуется избежать в процессе осаждения локальных пересыщений раствора, неизбежно возникающих в местах ввода одного реагента в другой. Получаемые осадки компактны, хорошо фильтруются и сравнительно легко отмываются от водорастворимых примесей. Регулированием скорости образования в растворе ионов осадителя, как и выбором подходящего осадителя, можно подобрать условия, позволяющие решить нелегкую задачу фракционного разделения редкоземельных элементов.

Предложено много вариантов метода гомогенного осаждения. Все они, в основном, по характеру процесса осаждения являются периодическими и различаются получаемым продуктом и химизмом процесса. Различие химизма

связано с протеканием гидролиза основного или вспомогательного соединения или с разложением промежуточно образованного комплексного соединения.

АНАЛИЗАТОР РАЗМЕРА ЧАСТИЦ DELSAMAX PRO

Назначение: одновременное определение размера и дзета-потенциала частиц.

Дзета-потенциал – это электрический потенциал, который возникает при перемещении частиц между концентрированным слоем ионов на поверхности частиц и слоем ионов среды, окружающей частицы; способствует изучению такого важного параметра, как стабильность (устойчивость) дисперсии.

Дзета-потенциал	Устойчивость коллоидной системы
От 0 до ± 30 мВ	Плохая устойчивость (возможна коагуляция или флокуляция)
Больше ± 30 мВ	Хорошая устойчивость

Таблица 2. Технические характеристики

Анализатор DelsaMax Pro	
Диапазон размеров	от 0,4 до 10 000 нм, гидродинамический диаметр (верхнюю границу определяет число седиментации)
Диапазон молекулярных масс	$5 \cdot 10^7$ Дальтон
Минимальный объем образца	45 мкл
Минимальное время измерения	1 секунда

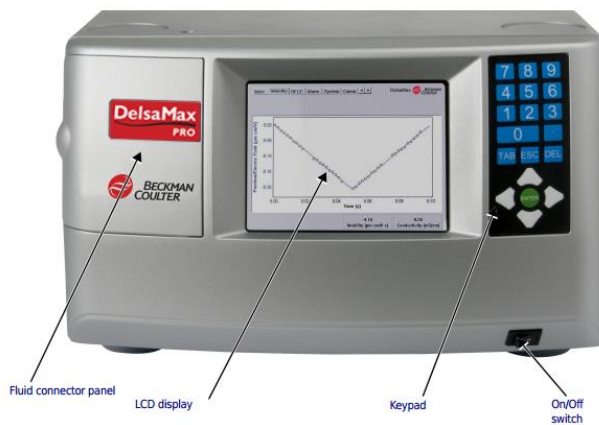


Рисунок 1. Внешний вид прибора DelsaMAX PRO

3. Ход работы

3.1. Ход работы 1

1. Получить 100 мл 20 % раствора нитрата уранила.
2. Получить раствор аммиака в воде с концентрацией аммиака 5 %.
3. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 5 % до pH 6.
4. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №1.
5. Получить раствор аммиака в воде с концентрацией аммиака 10 %.
6. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 10 % до pH 6.
7. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №2.
8. Получить раствор аммиака в воде с концентрацией аммиака 15 %.
9. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 15 % до pH 6.
10. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №3.
11. Получить раствор аммиака в воде с концентрацией аммиака 20 %.
12. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 20 % до pH 6.
13. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №4.
14. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 25 % до pH 6.
15. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №5.
16. Проанализировать размер частиц полученных образцов полиураната аммония на приборе DelsaMax PRO.
17. Построить график зависимости размера частиц полиураната аммония в зависимости от концентрации аммиачной воды.

3.2. Ход работы 2

1. Получить 80 мл 20 % раствора нитрата уранила.
2. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 25 % до рН 6.
3. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №6.
4. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 25 % до рН 8.
5. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №7.
6. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 25 % до рН 10.
7. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №8.
8. Обработать 20 мл раствора нитрата уранила аммиачной водой с концентрацией аммиака 25 % до рН 12.
9. Полученную пульпу разделить на фильтровальной установке. Фильтрат направляется в слив. Осадок промывается (промывные воды направляются в слив) и переносится в контейнер №9.
10. Проанализировать размер частиц полученных образцов на приборе DelsaMax PRO.
11. Построить график зависимости размера частиц полиураната аммония в зависимости от рН осаждения.

Вопросы

1. Процессы осаждения в технологии ядерного топлива.
2. Аппаратурное оформление процессов осаждения.
3. Аппаратурное оформление процессов разделения жидкость-твердое.
4. Факторы, влияющие на размер осадков.
5. Основы определения размера частиц на приборе DelsaMax PRO.
6. Дзета-потенциал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н. Введение в химическую технологию ядерного топлива. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 167 с.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Издат. Дом «Руда и металлы», 2006. – С. 12 – 37.

3. Химия тория, урана, плутония: учебное пособие / Жерин И.И., Амелина Г.Н. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147с.
4. Ч. Харрингтон, А. Рюэле. Технология производства урана, М.: Госхимиздат, 1961.
5. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана, М.: Госатомиздат, 1978.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Работа в химической лаборатории всегда сопряжена с определенным риском. При грамотной и осторожной работе этот риск сводится к минимуму. Большинство пожаров, отравлений, ожогов и травм происходит исключительно по причине пренебрежения правилами техники безопасности или просто незнанию их.

1. В химической лаборатории работать необходимо в хлопчатобумажном халате, при этом волосы должны быть обязательно убраны.
2. Употреблять пищу в химической лаборатории строго запрещается.
3. После и перед выполнением работы необходимо вымыть руки.
4. Работать нужно аккуратно, так как результаты опытов зависит от чистоты проведения экспериментов.
5. Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с её описанием.
6. Условия опыта и их результаты сразу же записываются в тетрадь (лабораторный журнал).
7. Рабочее место должно быть сухим и чистым, на нем должен быть порядок. Не относящиеся к работе реактивы, посуда, аппаратура, портфели, сумки должны быть убраны со стола.
8. Все склянки должны иметь этикетки с названием веществ. Нельзя применять реактивы без этикеток, так как при реакциях с неизвестными веществами могут образовываться опасные продукты.
9. Опыты с ядовитыми и пахучими веществами выполнять в вытяжном шкафу.
10. Нагретую посуду ставят на керамическую плитку, асбестовую сетку. Нагревание необходимо проводить осторожно и постепенно. Нельзя нагибаться над реакционным сосудом и заглядывать в него.
11. При нагревании пробирки её необходимо держать специальным держателем, при этом отверстие пробирки не должно быть направленно ни в свою сторону, ни в сторону других работников.
12. Запрещается оставлять без присмотра горящие горелки. После окончания работы газ, воду и электричество следует выключать.
13. Включать в сеть электронагревательные приборы можно только сухими руками и в розетку с соответствующим напряжением.
14. Нельзя пить воду из химической посуды. Нельзя пробовать на вкус и вдыхать химические вещества.
15. Реактивы отбирать, используя пинцет, шпатель или ложечку.
16. Неизрасходованные реактивы запрещается высыпать и выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

17. Нельзя выливать реактивы в раковину, выкидывать в урну.

18. Рабочее место после выполнения лабораторной работы должно быть убраным.

19. Со всеми возникающими вопросами сразу же обращаться к преподавателю или лаборанту.

Учебное издание

КРАЙДЕНКО Роман Иванович
ЛЕОНОВА Лилия Александровна

ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА

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

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

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать Хероx. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.

Заказ _____. Тираж _____ экз.



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



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