

# Химическая технология ядерного топлива

## Тема 2. Соединения урана с кислородом

***Амелина Галина Николаевна***

*доцент ОЯТЦ ИЯТШ*

*334-10 к.*

# Оксиды урана

Основные оксиды урана, известные с времен  
Э.Пелиго

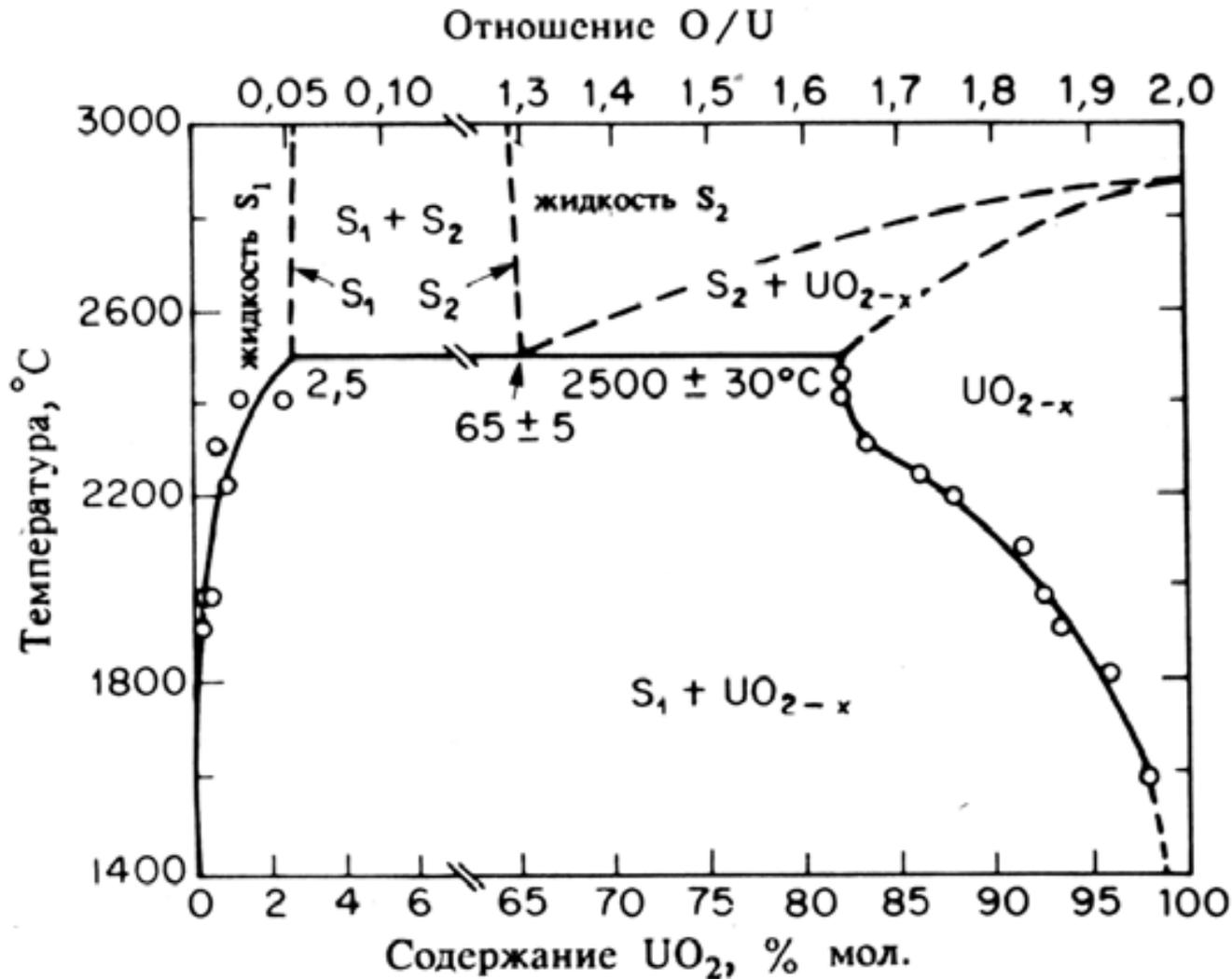


Кроме основных идентифицированы:

- $\text{UO}$ ,
- $\text{U}_3\text{O}_7$ ,
- $\text{U}_4\text{O}_9$ ,
- $\text{U}_2\text{O}_5$  и др.
- *Гомологический ряд описывается общей формулой*

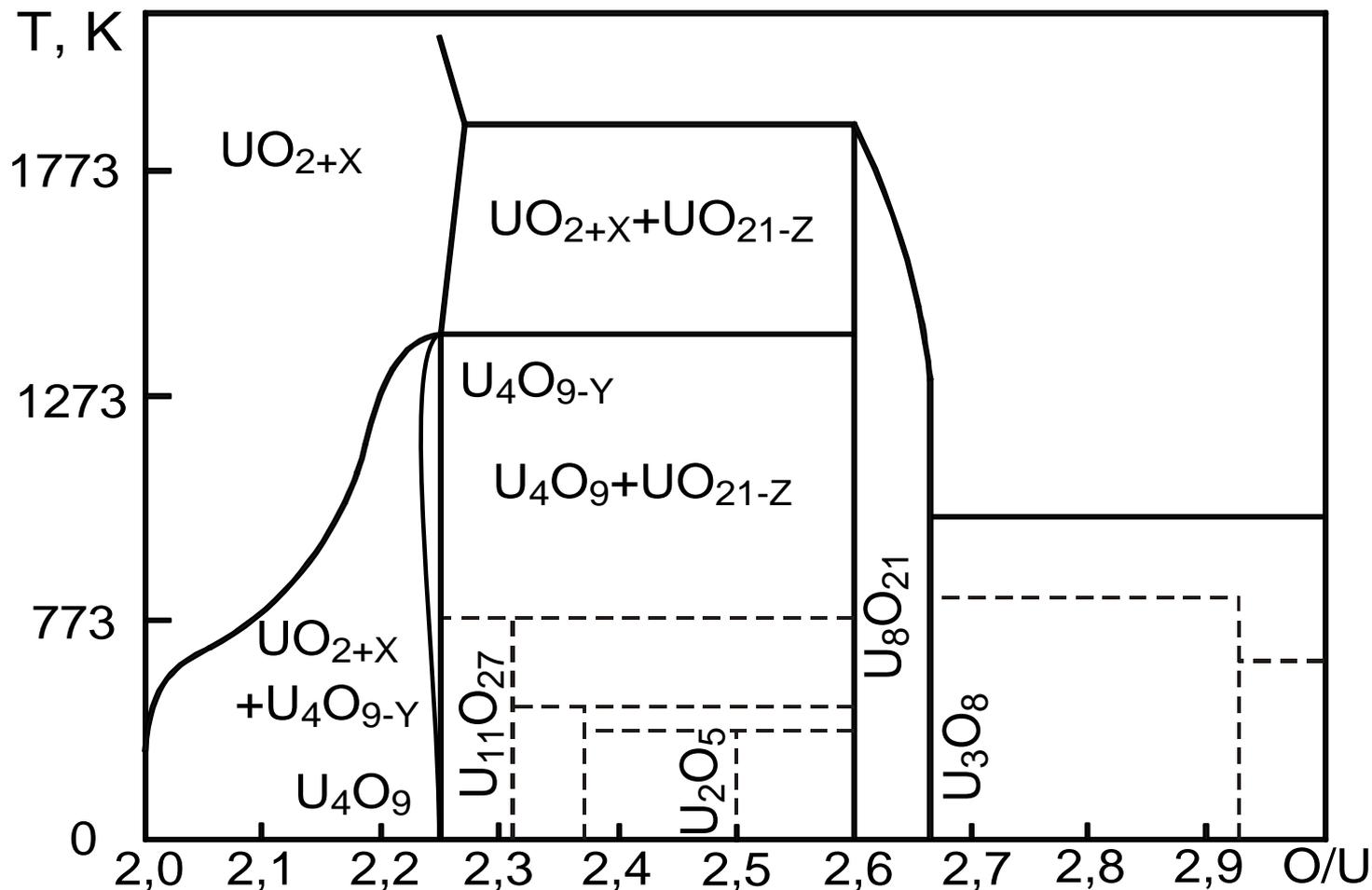


# Оксиды урана



Часть фазовой диаграммы системы U–O  
в области составов от U до  $UO_2$

# Оксиды урана



Часть фазовой диаграммы системы U–O в области составов от  $UO_2$  до  $UO_3$

# Монооксид урана

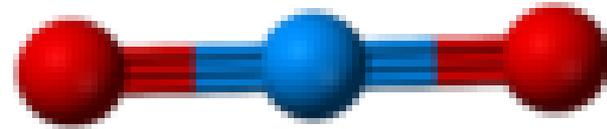
- **UO** – единственное исключение в гомологическом ряду. Получен в виде тонкой поверхностной пленки на металлическом уране.
- *При н.у. термодинамически неустойчив, диспропорционирует*
- **ТД устойчив при темп. выше 2000 °С**
- *Обладает хрупкостью, металлическим блеском с серым цветом.*

**Плотность** – 13,6÷14,2 г/см<sup>3</sup>

**Кристаллическая решетка** – кубическая (изоморфен с монокарбидом и мононитридом).

# Диоксид урана

$\text{UO}_2$  – диоксид урана.



Цвет: от темно-коричневого до черного



# Диоксид урана

Плотность теоретическая – 10,96 г/см<sup>3</sup>

Экспериментальная плотность – 8,11-11,1 г/см<sup>3</sup>

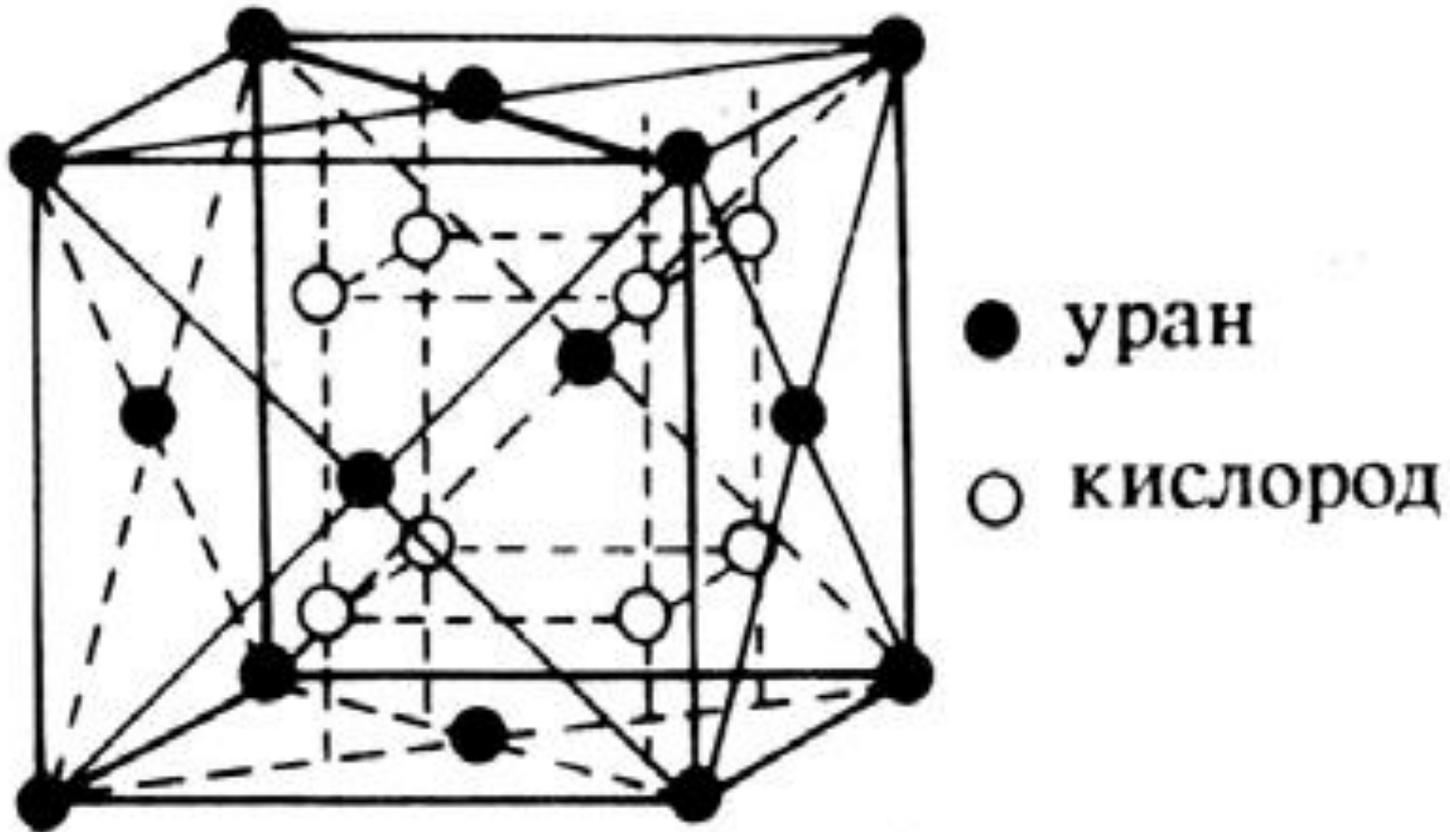
$t_{пл} = 2875 \pm 45$  °С (теоретическая)

$t_{кип} = ---$

При 1600 °С теряет кислород

# Диоксид урана

*Структура диоксида урана –  
гранецентрированная кубическая*



# Диоксид урана

- Нестехиометрическое соединение с переменным составом



- Изоморфен с диоксидом тория и диоксидом плутония, что используется для изготовления смешанного топлива.
- Использование в качестве топлива обусловлено постоянством формы при облучении и высокой механической прочностью - на сжатие  $\approx 10 \text{ т/см}^2$

# Диоксид урана

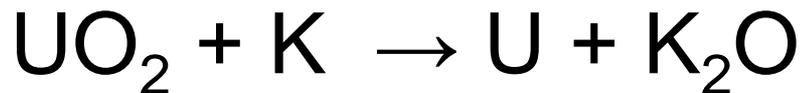
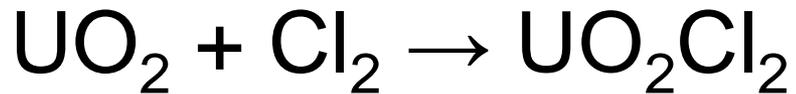
Теплопроводность

Значение, Вт/(м·К)

Cu	401
Al	237
C	129
Fe	80,20
U	27,5
UO <sub>2</sub>	4,5

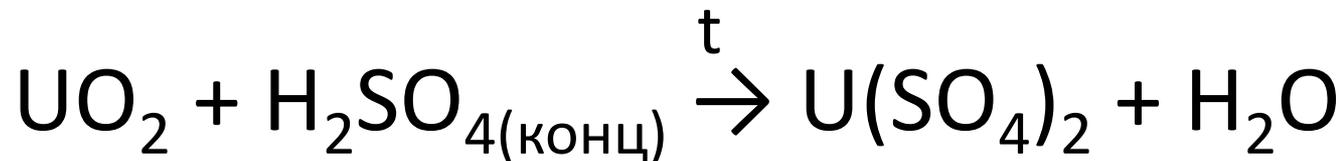
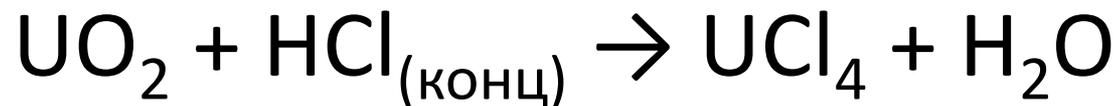
# Химические свойства $\text{UO}_2$

## Взаимодействие с простыми веществами



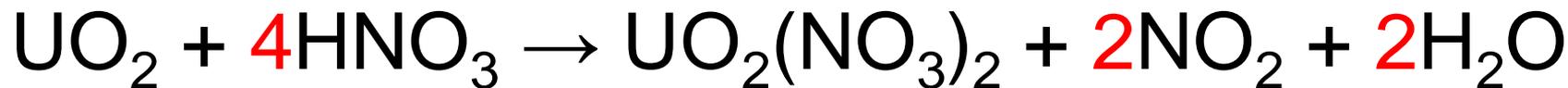
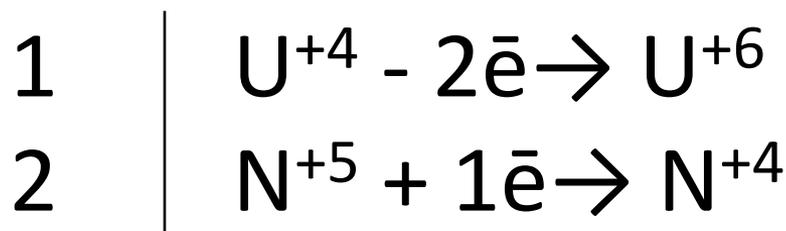
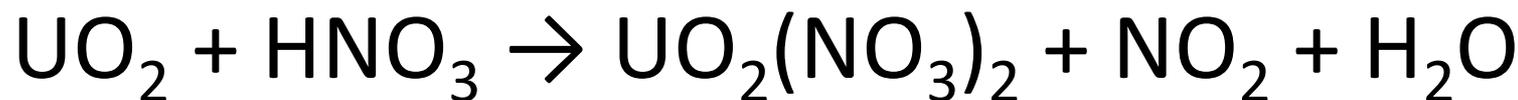
## Химические свойства $\text{UO}_2$

### Взаимодействие с кислотами-неокислителями



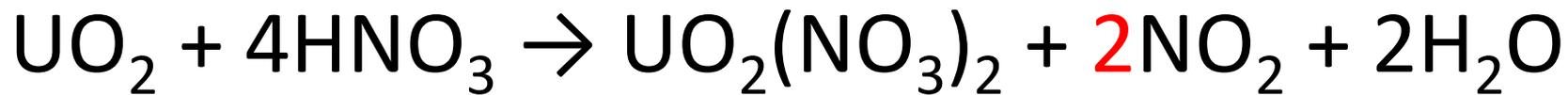
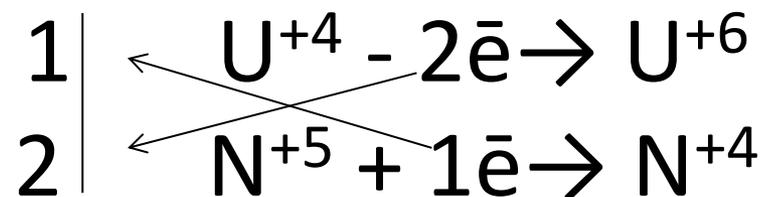
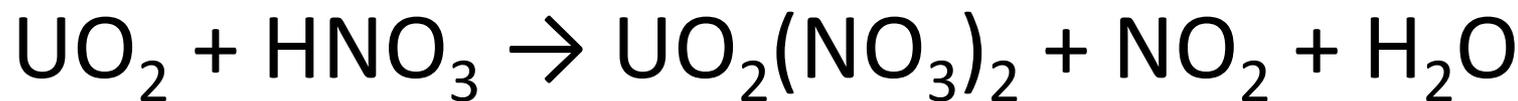
# Химические свойства $\text{UO}_2$

## Взаимодействие с азотной кислотой



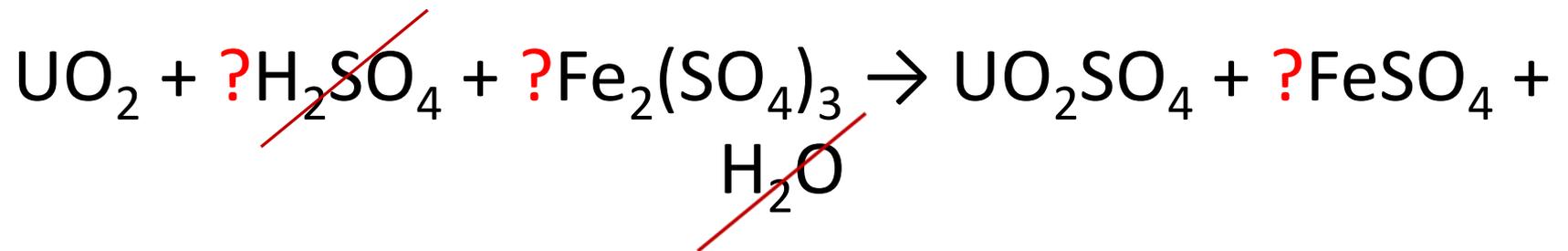
# Химические свойства $\text{UO}_2$

Взаимодействие с азотной кислотой



# Химические свойства $\text{UO}_2$

Взаимодействие с кислотами  
в присутствии окислителей



# Химические свойства $\text{UO}_2$

Взаимодействие с кислотами в присутствии окислителей

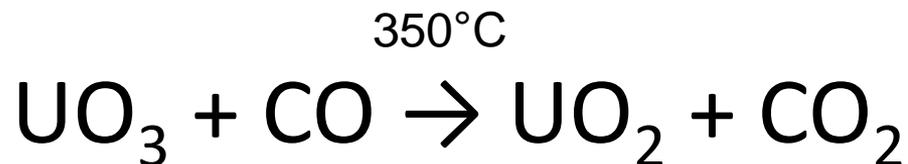
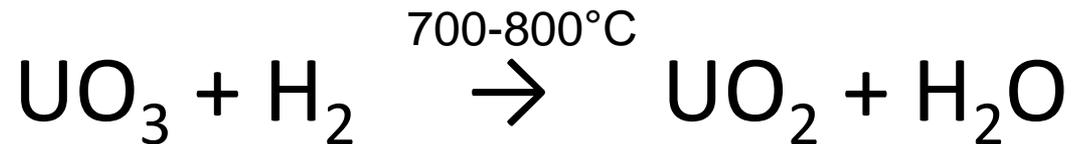
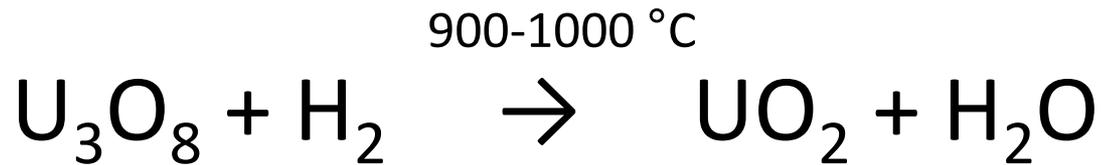


Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/л	Степень растворения диоксида урана, % при концентрации $\text{HNO}_3$ , моль/л			
	-	0,032	0,094	0,186
<b>0,05</b>	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>0,10</b>	1,0	1,1	1,1	1,0
<b>0,26</b>	1,0	1,1	1,0	1,8
<b>0,51</b>	0,9	1,1	1,0	3,1
<b>1,02</b>	0,9	1,1	1,9	7,2
<b>2,04</b>	1,0	18,0	27,0	38,0

$t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , время 3 ч.

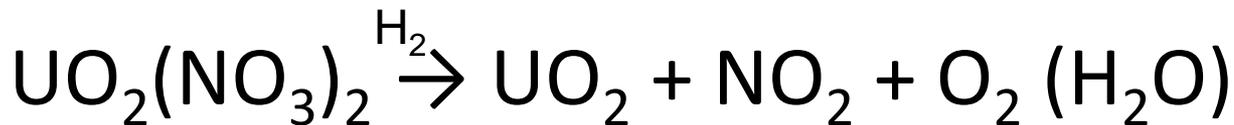
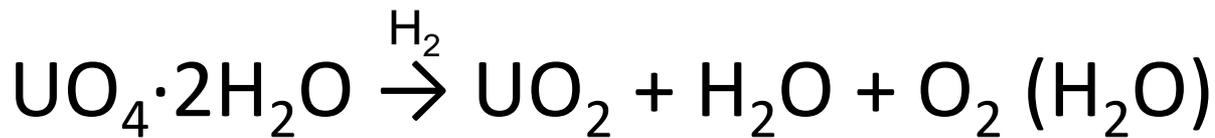
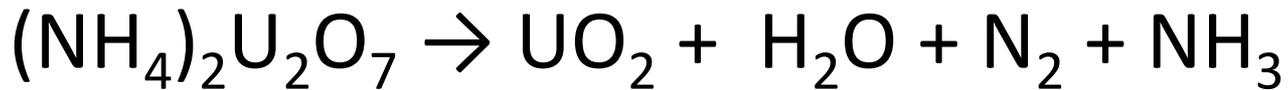
# Получение $\text{UO}_2$

## 1. Восстановление высших оксидов



# Получение $\text{UO}_2$

2. Прокаливание нестойких солей до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   
в инертной или восстановительной атмосфере



# Получение $\text{UO}_2$

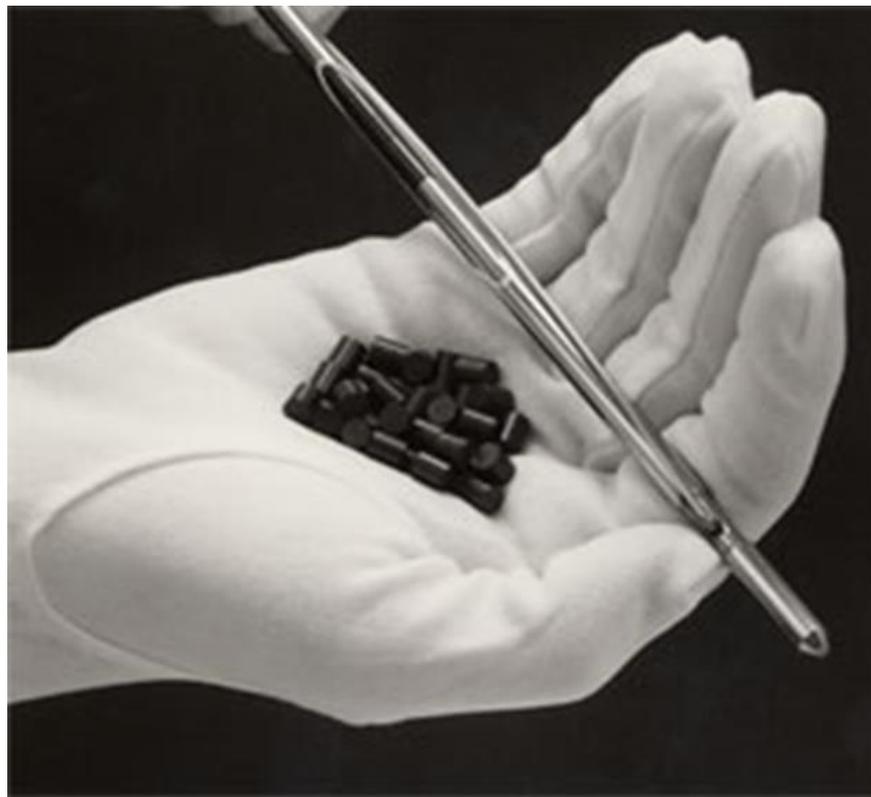
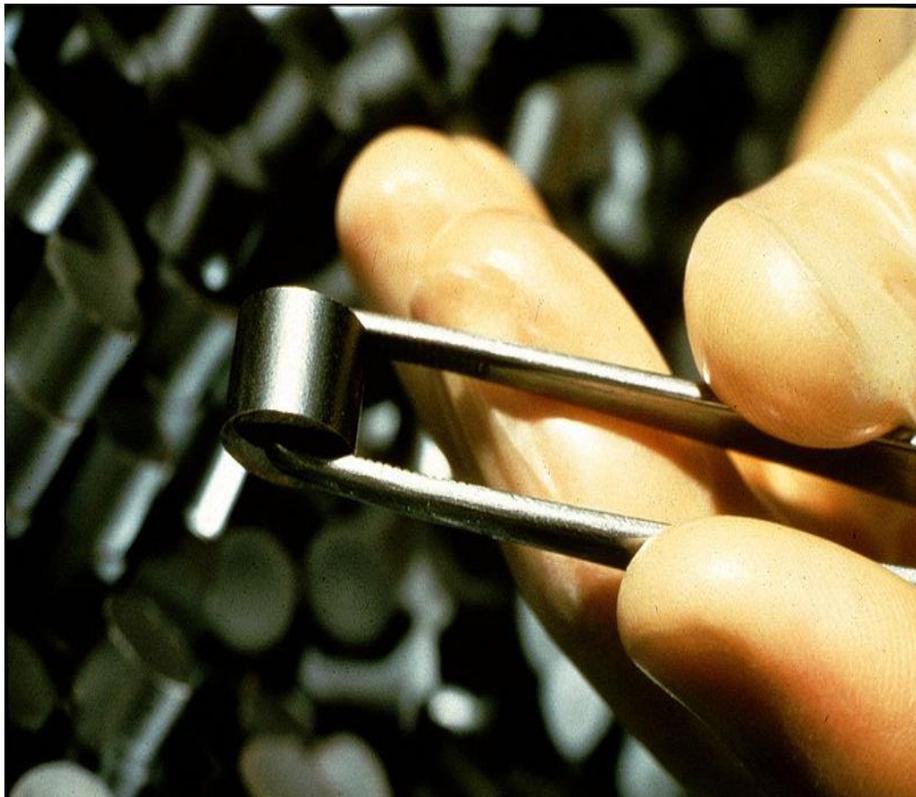
## 3. Электролиз солей уранила

электролиз



Гидратированный диоксид урана  $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

# Диоксид урана



# Закись-окись урана $U_3O_8$

Правильное название – октаоксид триурана

$U_3O_8$  - порошок от темно-зеленого, почти черного цвета до оливкового (зависит от дисперсности состава и кристаллической модификации – их 4).

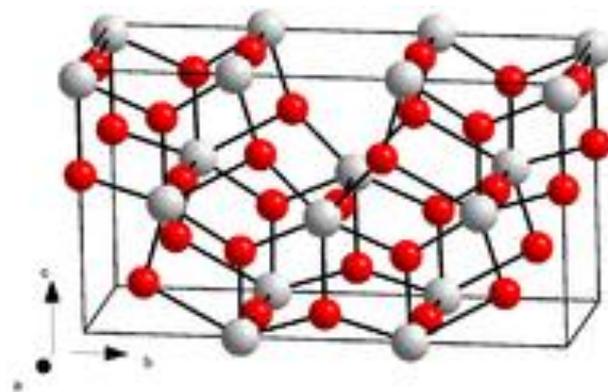
Самый устойчивый оксид на воздухе при температуре до  $1000^\circ\text{C}$ .

ТД устойчива при  **$650-900^\circ\text{C}$**

**Плотность** –  $8,39\text{ г/см}^3$

**Кристаллическая решетка** – ромбическая.

Температуры плавления и кипения нет



## Закись-окись урана $U_3O_8$

$U_3O_8$  долгое время рассматривали как смесь  $UO_2$  и  $UO_3$  и приписывали формулу  $UO_2 \cdot 2UO_3$ .

Также были предложены формулы:

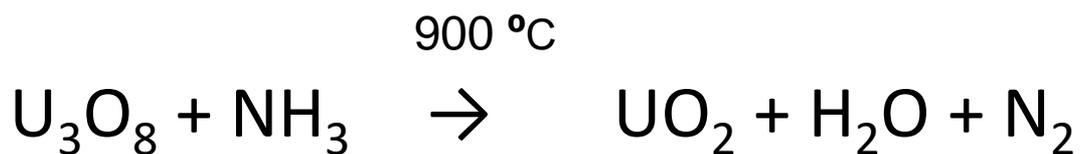
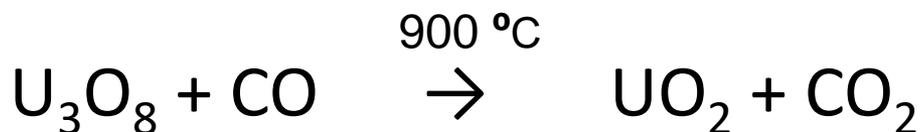
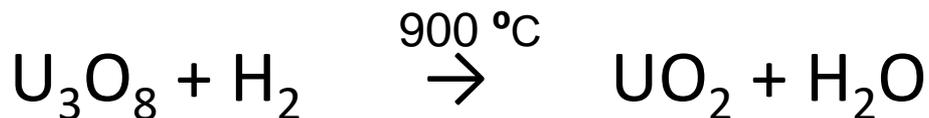


$UO_3 \cdot U_2O_5$  - *истинный состав*

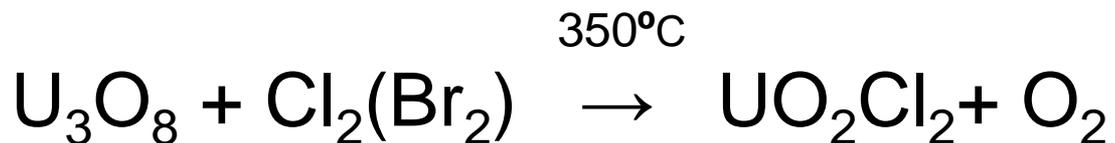
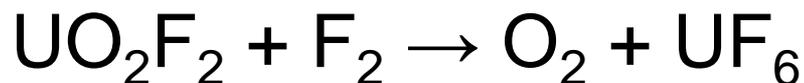
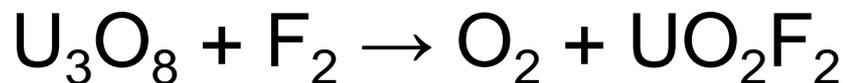
- **Формально** для простоты решения химических и технологических задач будем опираться на формулу  $UO_2 \cdot 2UO_3$

# Закись-окись урана $U_3O_8$

## 1. Проявляет окислительные свойства



## 2. Взаимодействие с галогенами



## Закись-окись урана $U_3O_8$

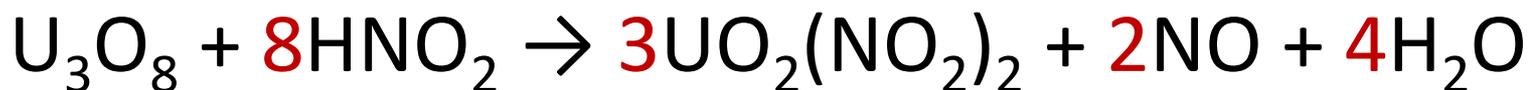
### 3. Взаимодействие с кислотами-неокислителями



### 4. Взаимодействие с азотной и азотистой кислотой



## Взаимодействие с азотной и азотистой кислотой (д/з)



## Закись-окись урана $U_3O_8$

### 5. Взаимодействие с кислотами в присутствии окислителей

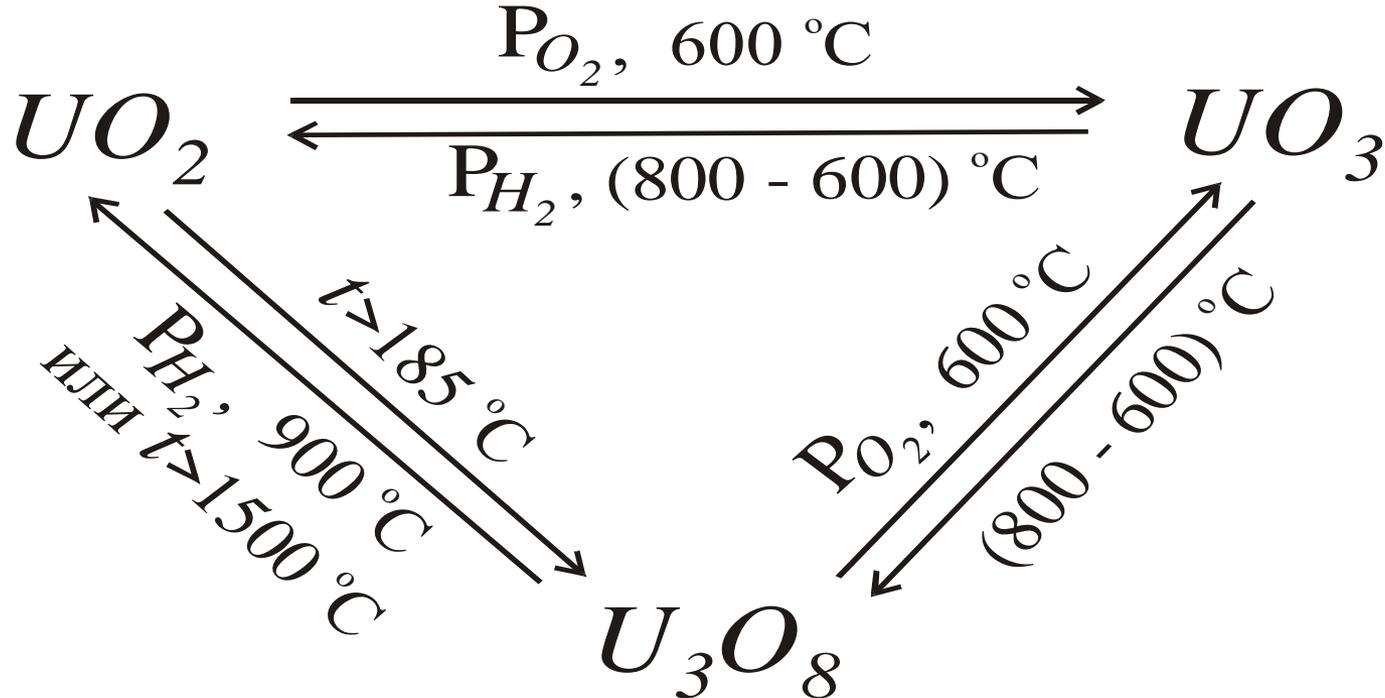
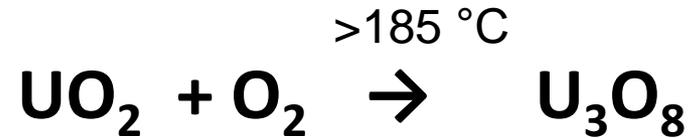


### 6. Взаимодействие с карбонатами



# Получение $U_3O_8$

## 1. Прокаливание оксидов урана



**Схема взаимных превращений оксидов урана**

# Получение $U_3O_8$

## 2. Прокаливание нестойких солей в воздушной атмосфере (800-900 С)



# Триоксид урана

- **UO<sub>3</sub>** - порошок от желтого до красного (зависит от дисперсности состава и кристаллической модификации).
- **Плотность** – 6,8...8,54 г/см<sup>3</sup>
- **Кристаллическая решетка** – ромбическая, гексагональная, кубическая, триклинная, моноклинная и аморфная.
- **Температуры** плавления и кипения нет.
- **Устойчив** в окислительной атмосфере до **600 °C**

# Триоксид $\text{UO}_3$

Оксид	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность г /см <sup>3</sup>	Условия получения		
				Р, атм.	t, °С	Исходное соед-е.
$\text{UO}_3(\text{A})$	оранже- вый	рентгено- аморфен	6,5			
$\alpha\text{-UO}_3$	бежевый	гексаго- нальная	7,09	40	500	$\text{UO}_3(\text{A})$
$\beta\text{-UO}_3$	оранжево- красный	моноклин- ная	8,25	40	550	$\text{U}_3\text{O}_8$ , $\alpha\text{-UO}_3$
$\gamma\text{-UO}_3$	желтый	ромби- ческая	7,3	40	650	$\text{UO}_3(\text{A})$ ; $\alpha$ , $\beta$ , $\delta$ , $\varepsilon\text{-UO}_3$
$\delta\text{-UO}_3$	темно- красный	кубичес- кая	6,99			
$\varepsilon\text{-UO}_3$	красный	неизвестна	8,54			
$\eta\text{-UO}_3$	коричне- вый	неизвестна	—	60		

# Триоксид урана

**1. Проявляет окислительные свойства, из него можно получить диоксид или закись-окись:**

- $\text{UO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2$
- $\text{UO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \text{CO}_2$
- $\text{UO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{UO}_2 + \text{N}_2$

**2. Взаимодействие с галогенами**

- $\text{UO}_3 + \text{Cl}_2(\text{Br}_2) \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \quad (350^\circ\text{C})$
  - $\text{UO}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + \text{O}_2$
- $$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6 + \text{O}_2$$

# Триоксид урана

Амфотерен!

## 3. Взаимодействие с кислотами → соли уранила

- $\text{UO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{UO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

## 4. Взаимодействие с растворами щелочей → уранаты



## 5. С карбонатными р-рами → карбонатные комплексы



# Получение $UO_3$

## 1. Прокаливание оксидов урана при $600^\circ\text{C}$



## 2. Прокаливание нестойких солей до $600^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода

- *Технологическое значение  $UO_3$  несколько меньше, чем у низших окислов.*

# Гидраты триоксида урана

$\text{H}_4\text{UO}_5$  –  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – дигидрат (урановая кислота)  
желто-зеленого цвета

$\text{H}_2\text{UO}_4$  –  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – моногидрат (моноурановая  
кислота) желтого цвета

$\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$  –  $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – полугидрат (диурановая  
кислота) оранжевого цвета

Общий гомологический ряд –  $\text{H}_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$

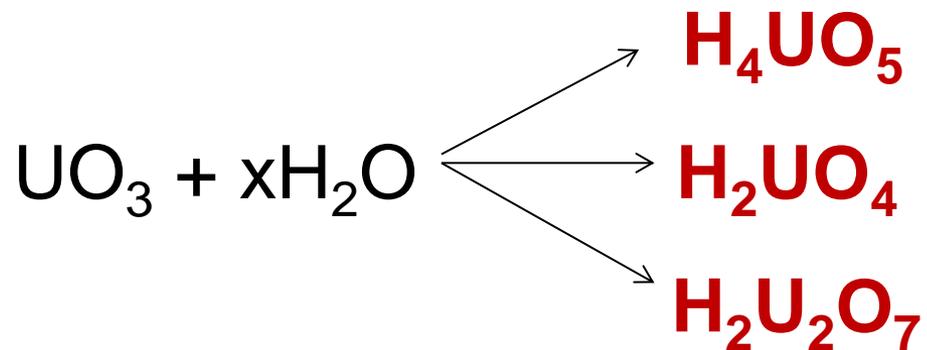
**Уранаты** – соединения оксидов урана с более  
основными оксидами других элементов.

Цвет – желтый; оранжевый

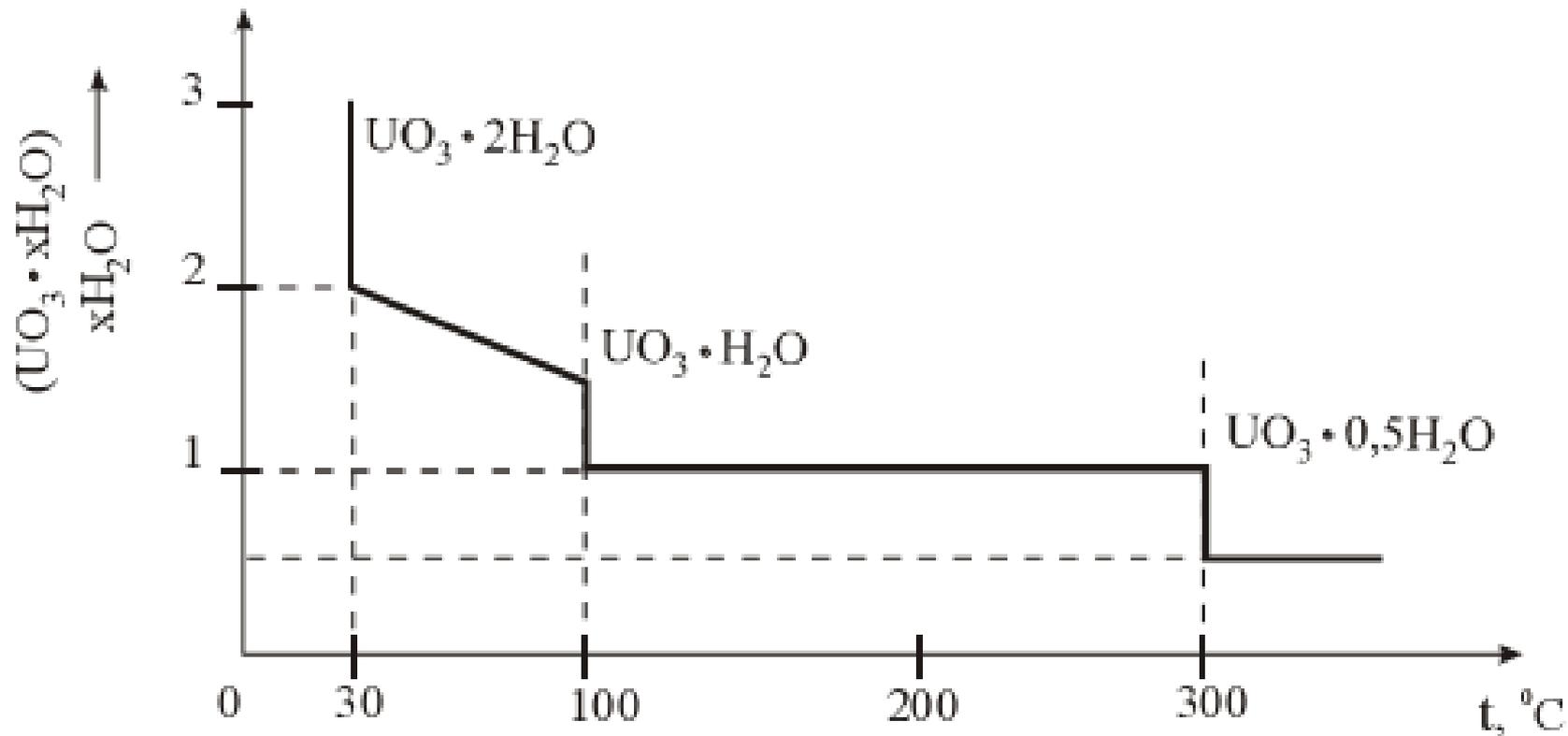
**Уранаты и их соли не растворимы в воде!**

# Гидраты триоксида урана

$\text{H}_4\text{UO}_5$ ;  $\text{H}_2\text{UO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$  - получают действием паров воды на  $\text{UO}_3$  в разных условиях (P, t,  $\tau$ )



# Гидраты триоксида урана



*Изобара гидратации триоксида урана при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15$  мм рт.ст.*

*Порошок триоксида урана необходимо хранить и транспортировать в герметичной таре, исключаящей контакт с парами влаги воздуха.*

# Гидраты триоксида урана

## Уранаты

### **1. Сплавление**



### **2. Термическое разложение**



### **3. В растворе**



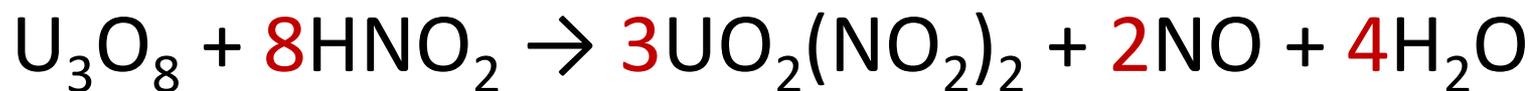
# Уранаты

$\text{UO}_3$  при высоких  $t$  взаимодействует с оксидами металлов (Li, Ag, Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, Co, Ni, Mn, Cr, Fe, Al, V)  $\rightarrow$  уранаты

Растворяются в кислотах



## Взаимодействие с азотной и азотистой кислотой (д/з)



# Перуранаты

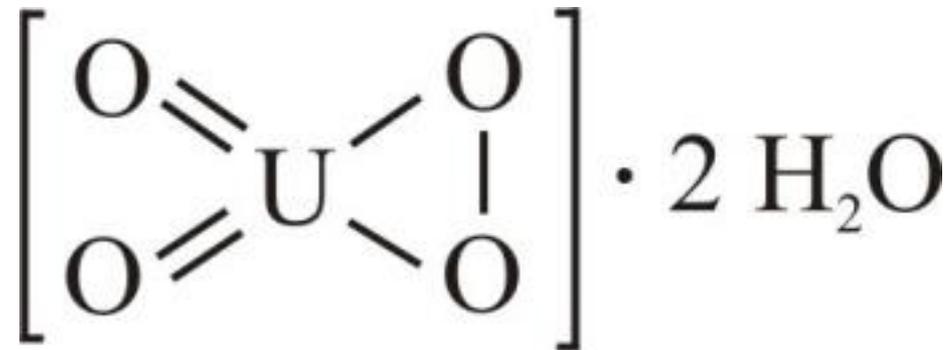
*Взаимодействие уранатов щелочных металлов в щелочных или карбонатных растворах с перекисью водорода → растворимые перуранаты ( $\text{Na}_2\text{UO}_5$ )*

Пероксид урана

# Пероксид урана

$\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – пероксид урана, кристаллизуется только в гидратной форме с 2...5 молекулами воды.

Труднорастворимое соединение с яркой светло-желтой окраской.



# Пероксид урана

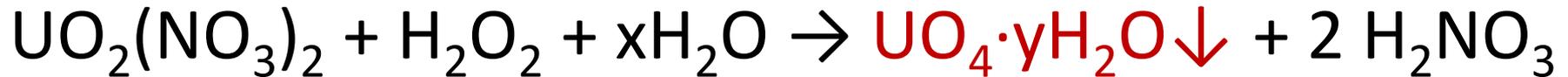
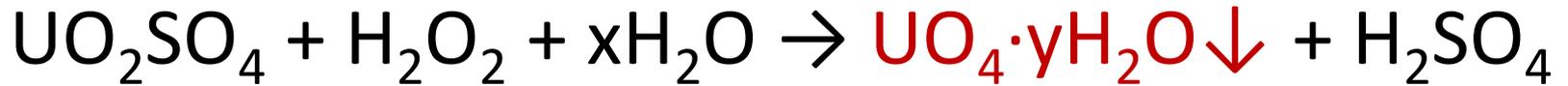


Сильный окислитель.

Встречается в виде минерала **СТУДТИТ**

# Получение пероксида урана

## 1. Воздействие пероксида водорода на соли уранила при pH от 0.5 до 3.5



*Количество кристаллизационной воды и размер частиц зависит от условий осаждения:*

- температура,
- скорость осаждения,
- pH раствора,
- концентрации осадителя и урана,
- содержание примесей в растворе.

# Пероксид урана

При  $\text{pH} > 3,5$  - растворимый уранил-гидропероксид-ион  $(\text{UO}_2\text{OON})^+$ .

## Пероксид урана

*Взаимодействие с растворами кислот и щелочей*

