

# 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

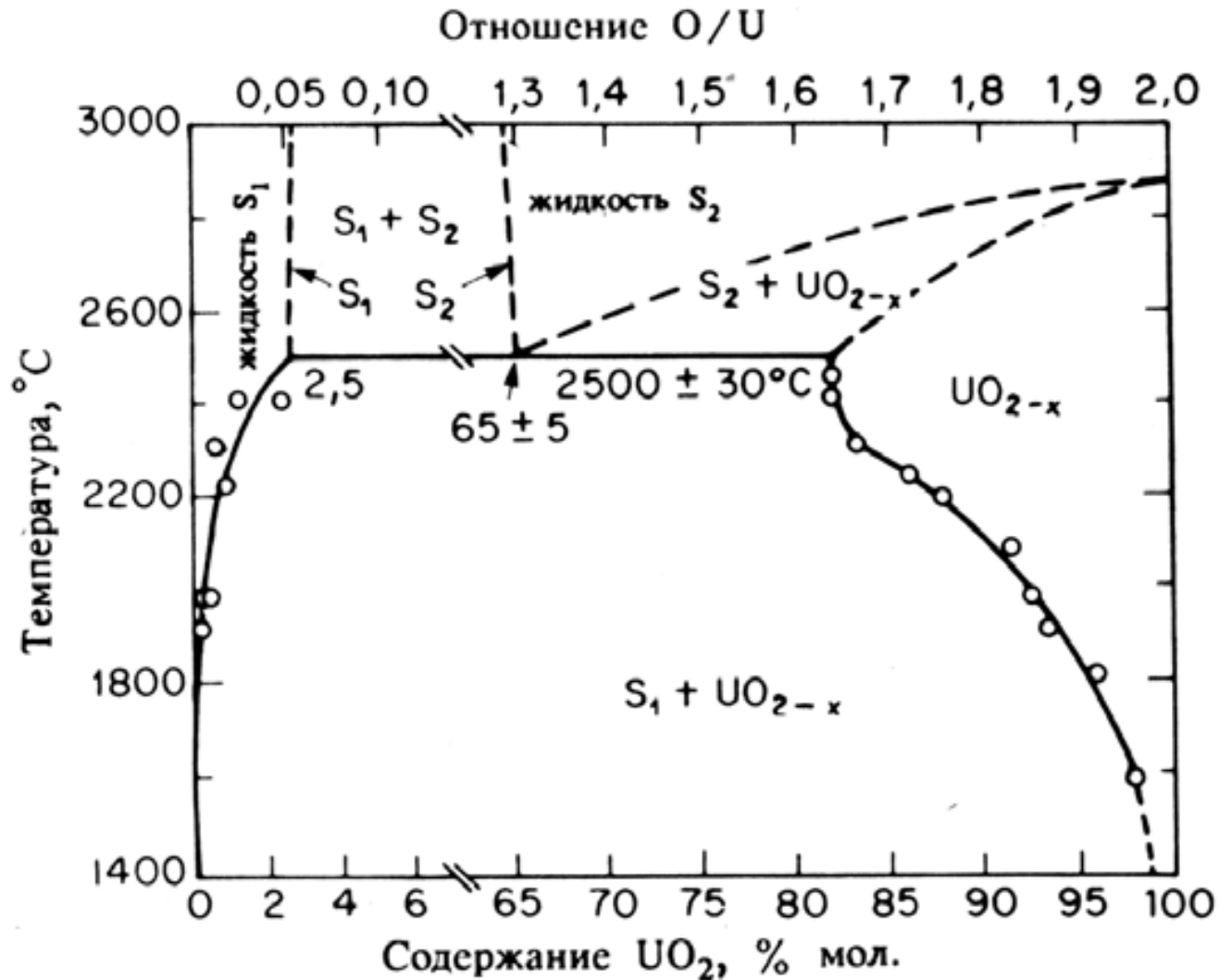


Кроме основных идентифицированы:

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

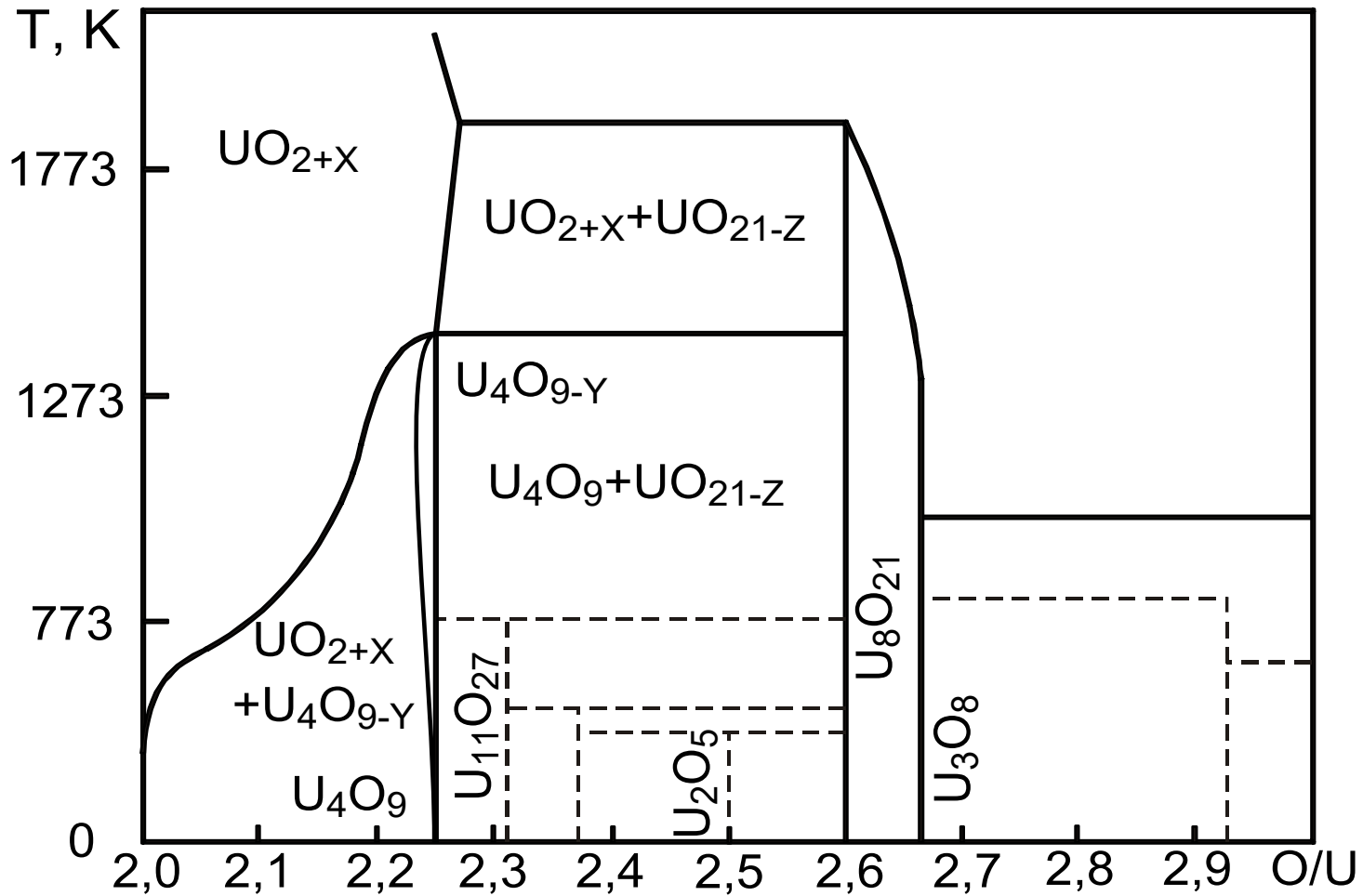


# Оксиды урана



Часть фазовой диаграммы системы U–O  
в области составов от U до  $\text{UO}_2$

# Оксиды урана



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

# Монооксид урана

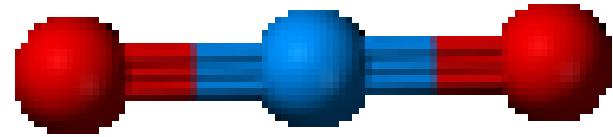
- **UO** – единственное исключение в гомологическом ряду. Получен в виде тонкой поверхностной пленки на металлическом уране.
- *При н.у. термодинамически неустойчив, диспропорционирует*
- **ТД устойчив при темп. выше 2000 °С**
- *Обладает хрупкостью, металлическим блеском с серым цветом.*

**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>

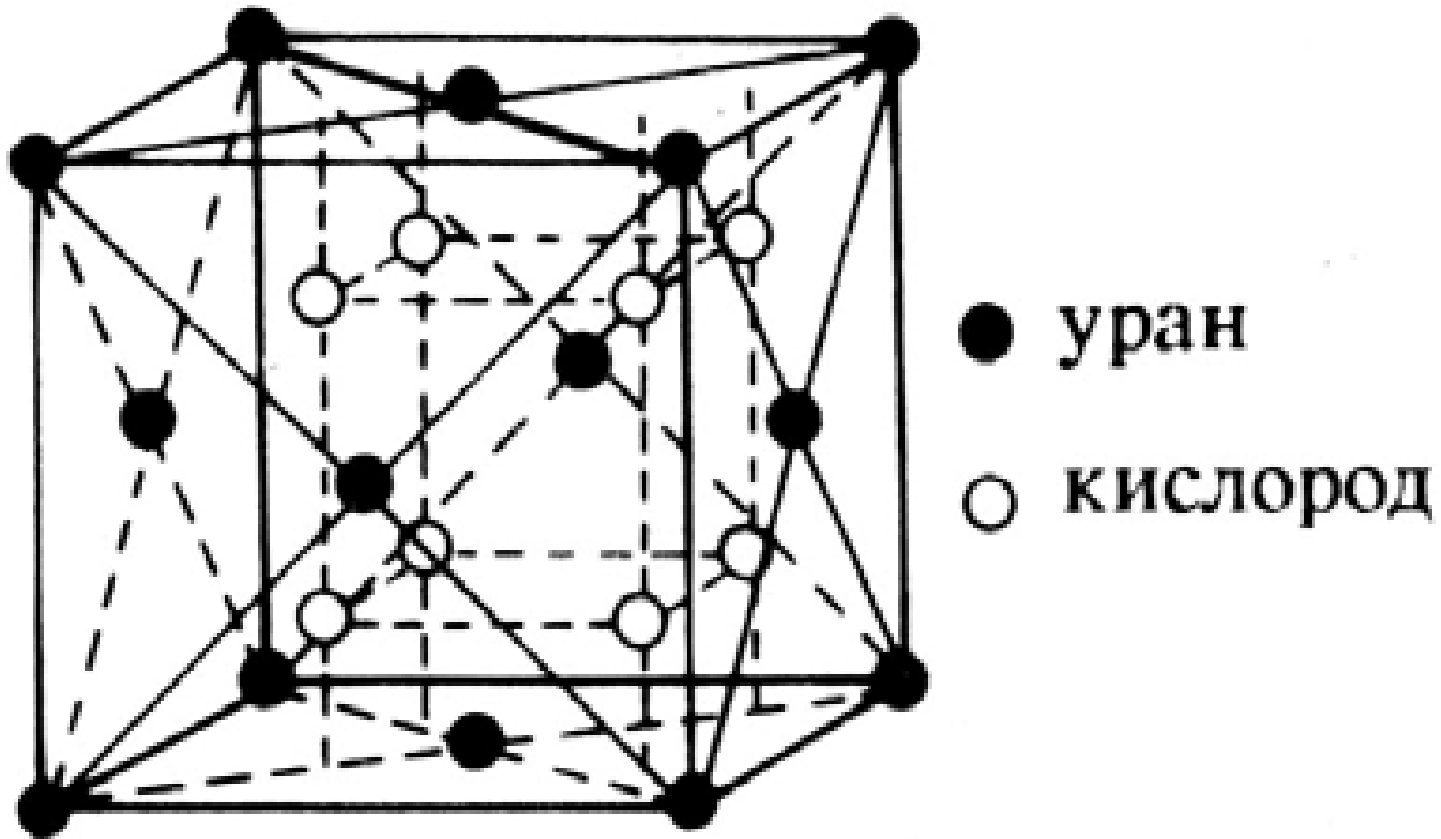
$t_{пл} = 2875 \pm 45$  °C (теоретическая)

$t_{кип} = ---$

При 1600 °C 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

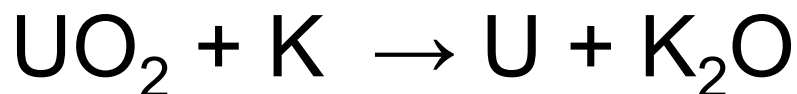
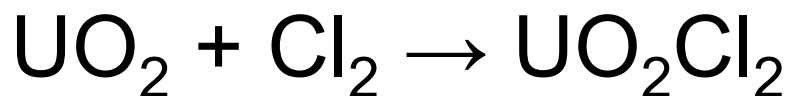
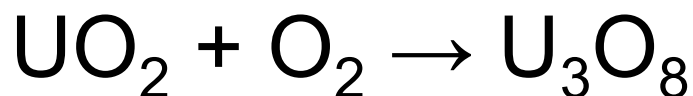
Теплопроводность

Значение, Вт/(м·К)

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

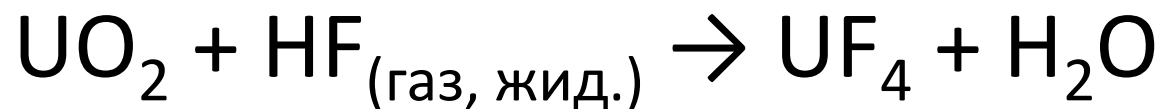
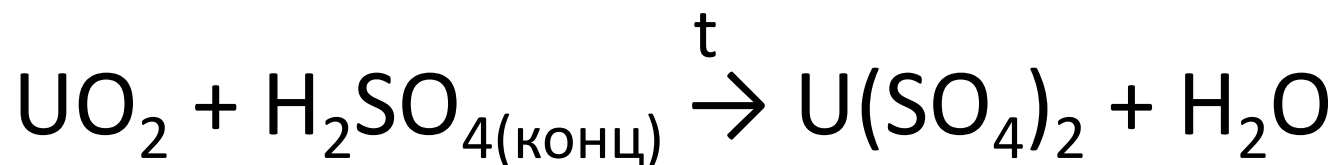
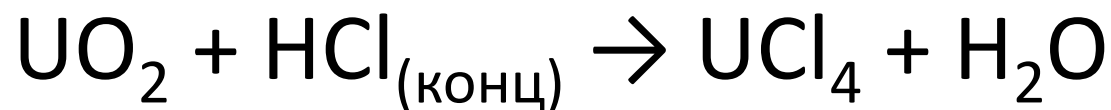
# Химические свойства $\text{UO}_2$

## Взаимодействие с простыми веществами



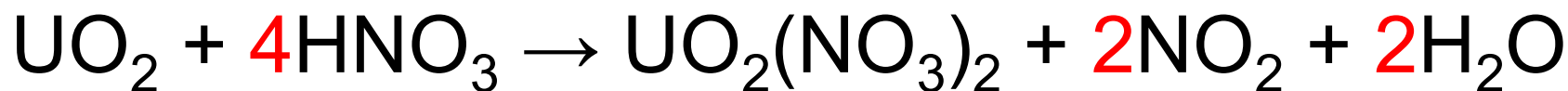
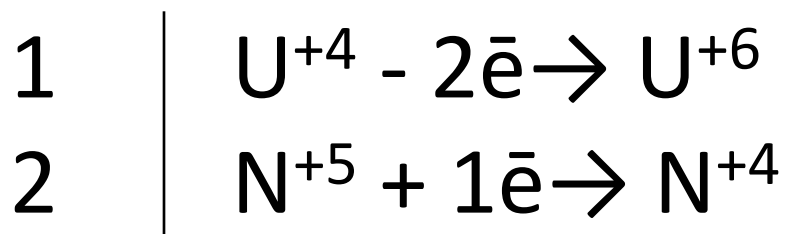
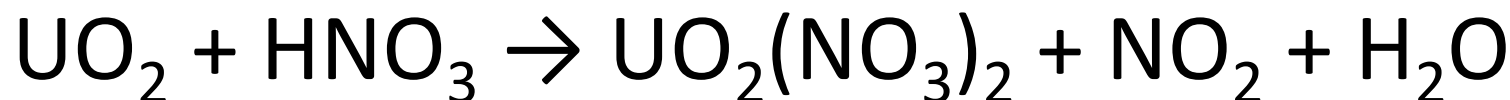
# Химические свойства $\text{UO}_2$

## Взаимодействие с кислотами-неокислителями



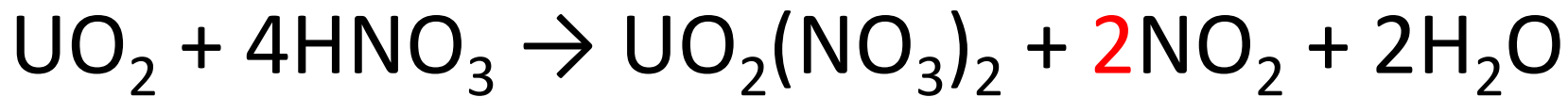
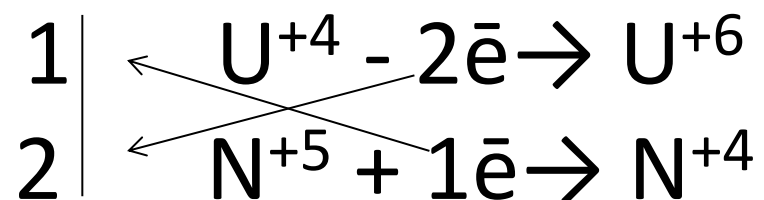
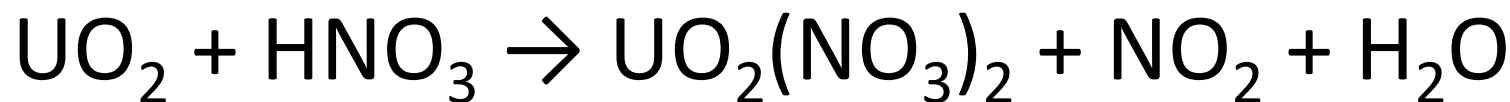
# Химические свойства $\text{UO}_2$

## Взаимодействие с азотной кислотой



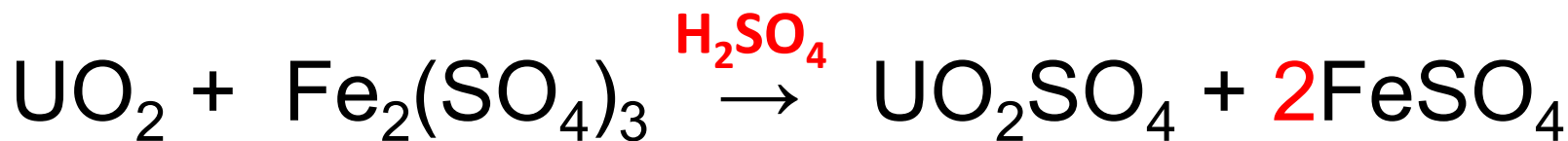
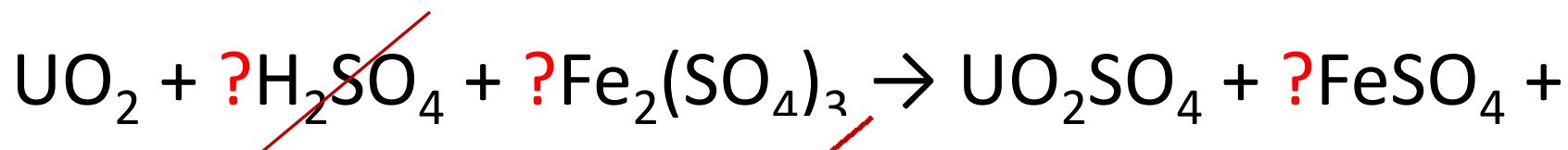
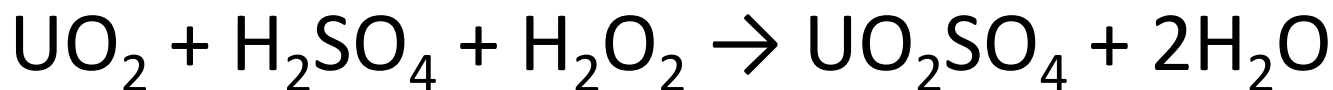
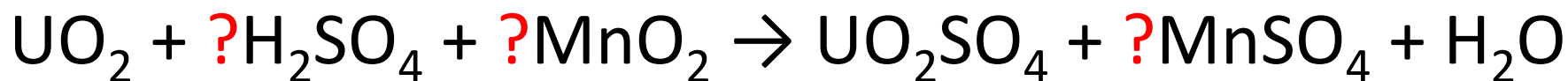
# Химические свойства $\text{UO}_2$

## 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

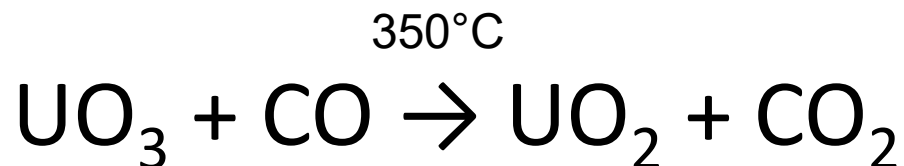
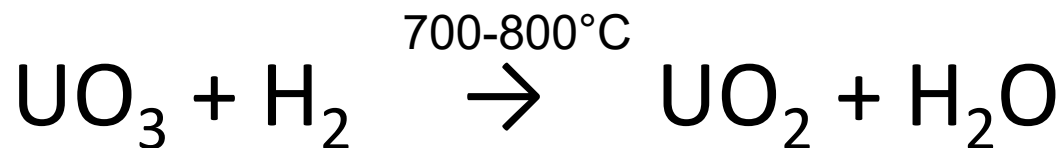
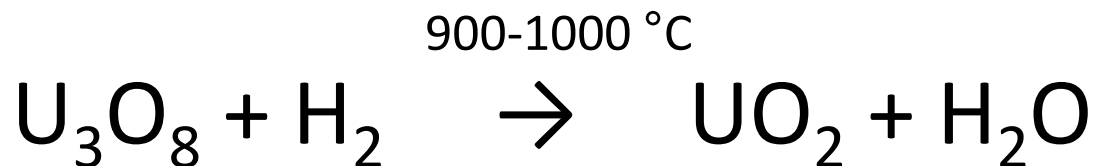


Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/л	Степень растворения диоксида урана, % при концентрации $\text{HNO}_3$ , моль/л			
	-	0,032	0,094	0,186
0,05	1,0	1,0	1,0	1,0
0,10	1,0	1,1	1,1	1,0
0,26	1,0	1,1	1,0	1,8
0,51	0,9	1,1	1,0	3,1
1,02	0,9	1,1	1,9	7,2
2,04	1,0	18,0	27,0	38,0

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

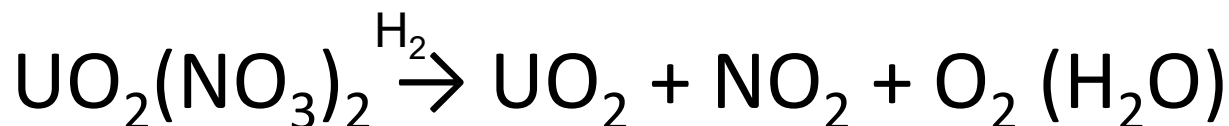
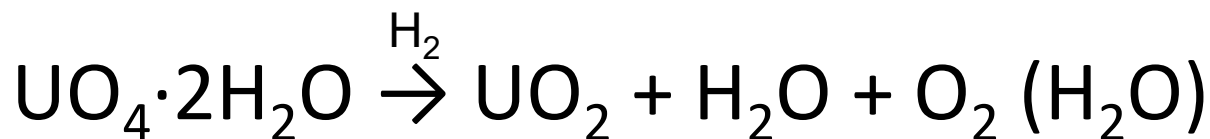
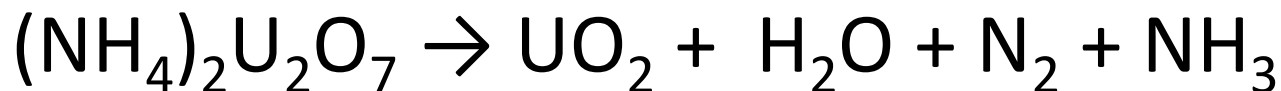
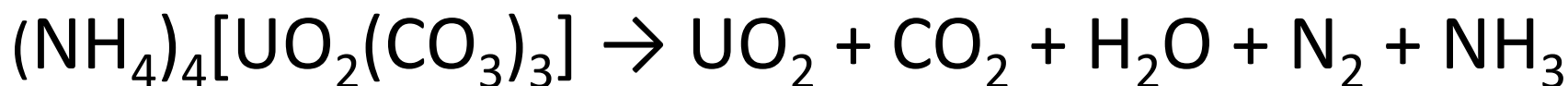
# Получение $\text{UO}_2$

## 1. Восстановление высших оксидов



# Получение $\text{UO}_2$

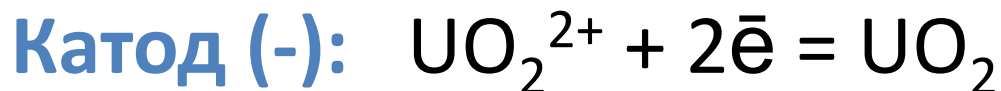
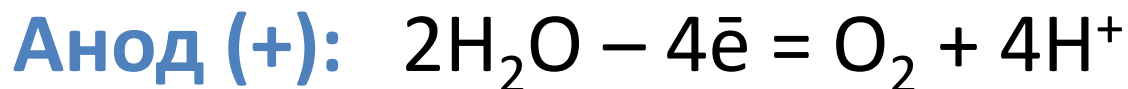
2. Прокаливание нестойких солей до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   
в инертной или восстановительной атмосфере



# Получение $\text{UO}_2$

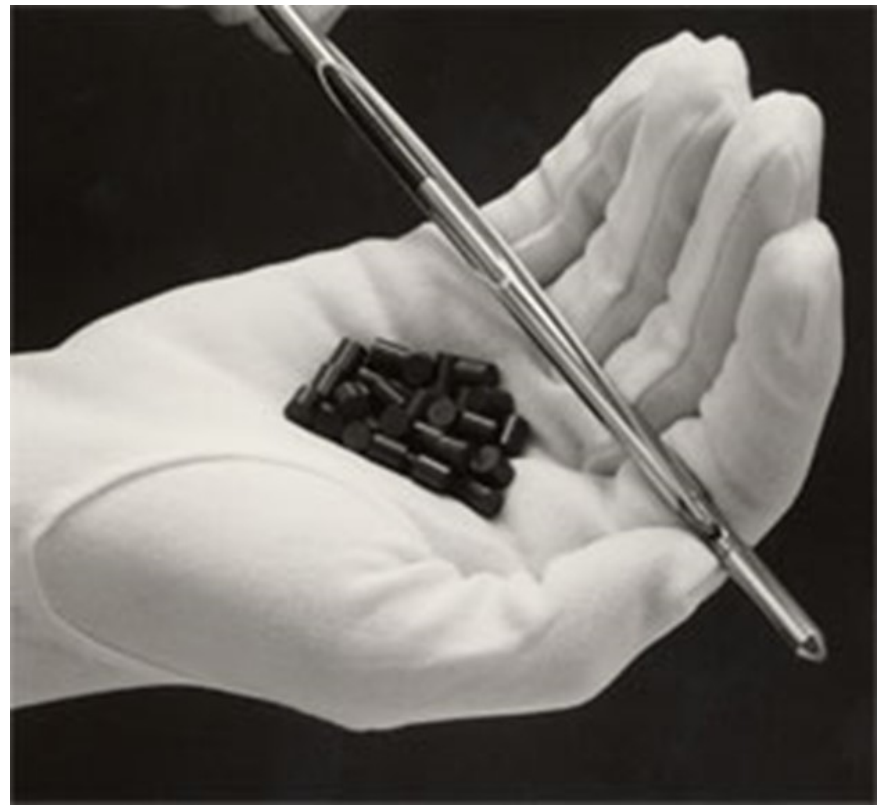
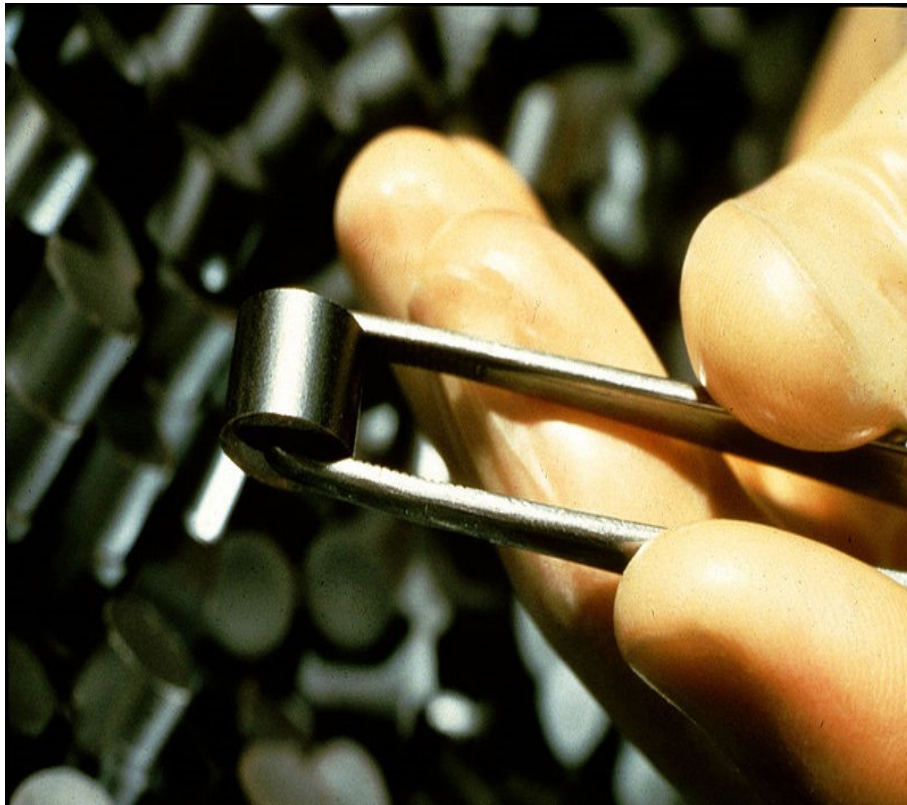
## 3. Электролиз солей уранила

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).

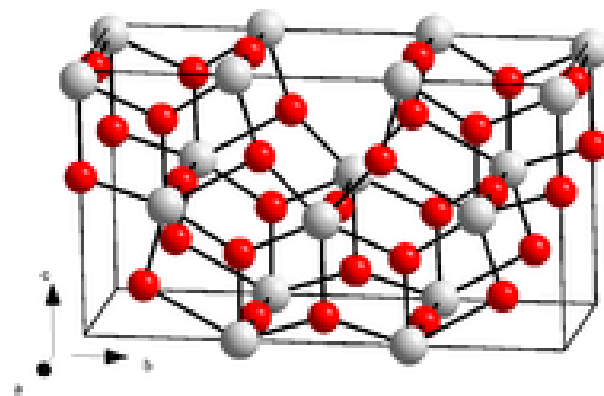
Самый устойчивый оксид на воздухе при температуре до  $1000^{\circ}C$ .

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

**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:

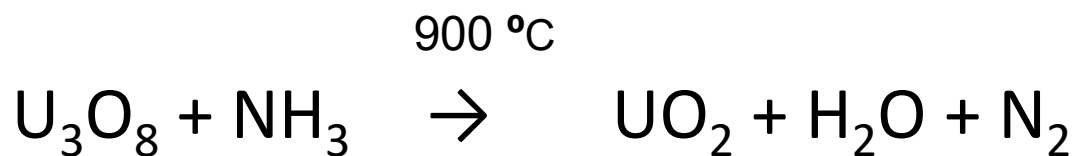
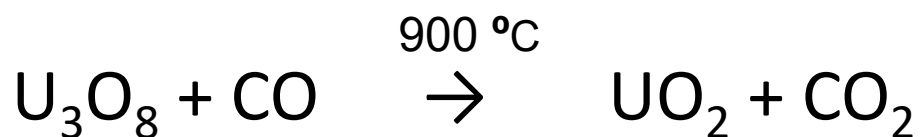
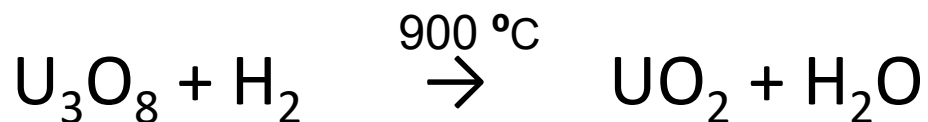


$UO_3 \cdot U_2O_5$  - *истинный состав*

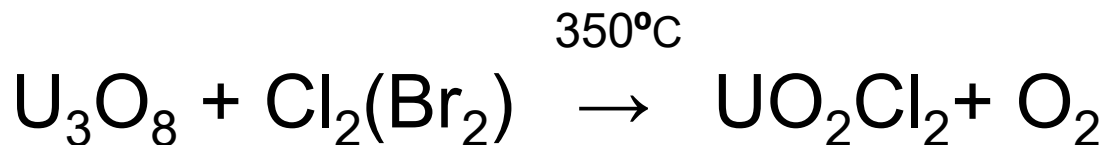
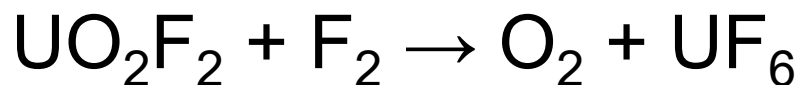
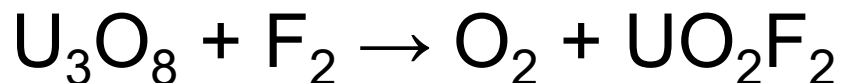
- **Формально** для простоты решения химических и технологических задач будем опираться на формулу  $UO_2 \cdot 2UO_3$

# Закись-окись урана $\text{U}_3\text{O}_8$

## 1. Проявляет окислительные свойства

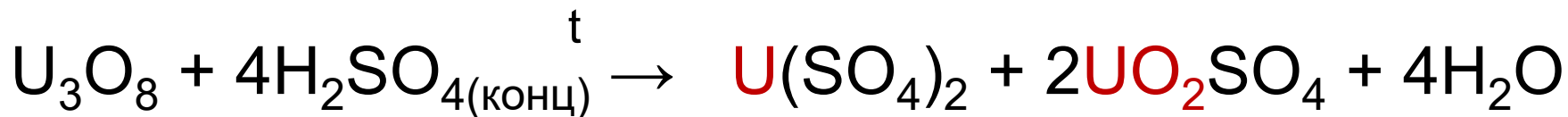


## 2. Взаимодействие с галогенами

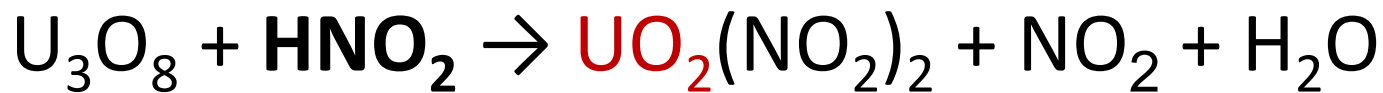
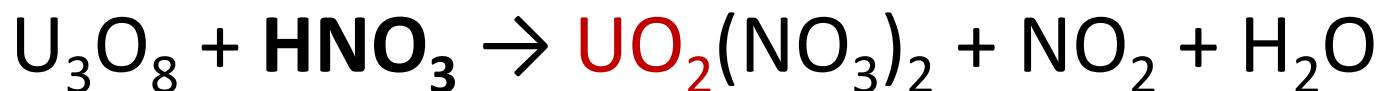


## Закись-окись урана $\text{U}_3\text{O}_8$

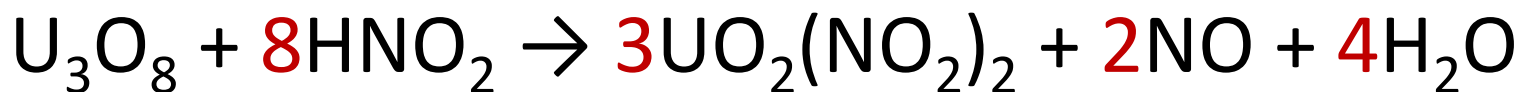
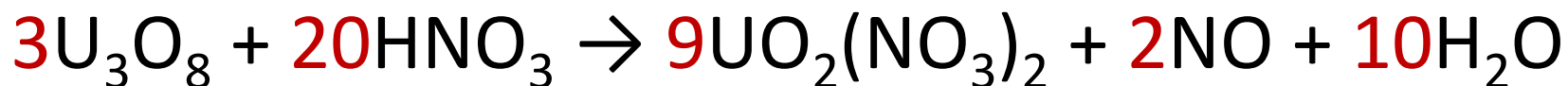
### 3. Взаимодействие с кислотами-неокислителями



### 4. Взаимодействие с азотной и азотистой кислотой

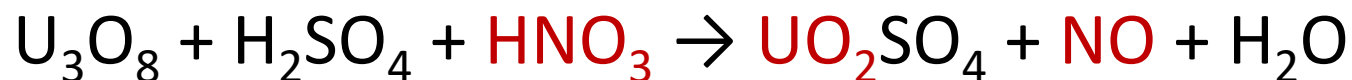
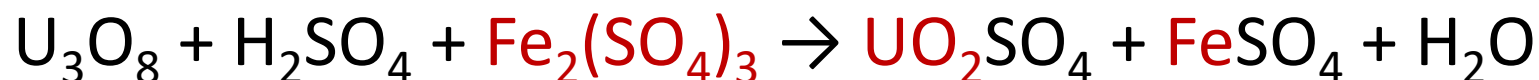


Взаимодействие с азотной и азотистой кислотой (д/з)

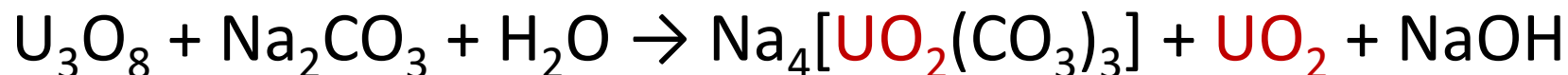


## Закись-окись урана $\text{U}_3\text{O}_8$

### 5. Взаимодействие с кислотами в присутствии окислителей

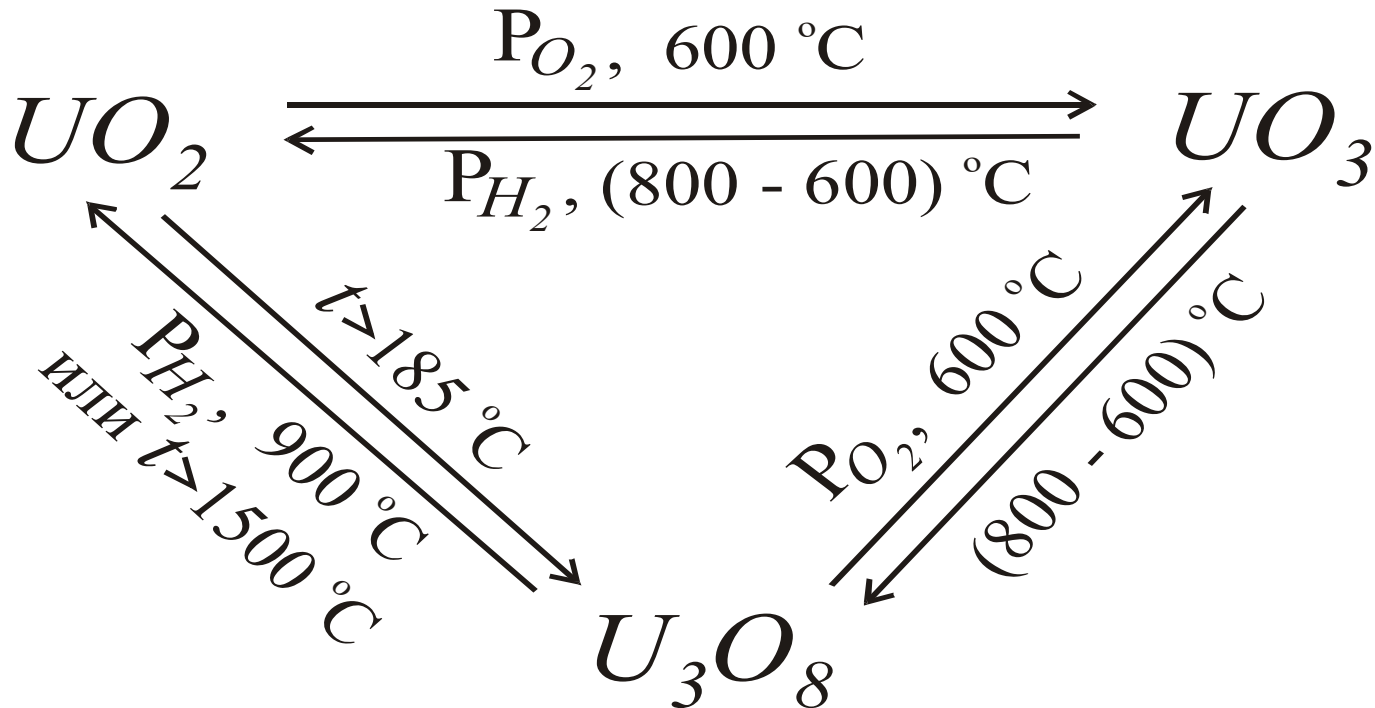
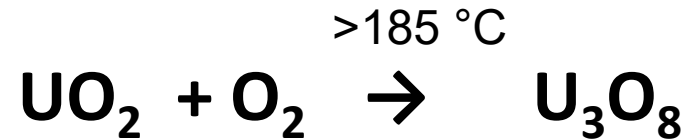


### 6. Взаимодействие с карбонатами



# Получение $U_3O_8$

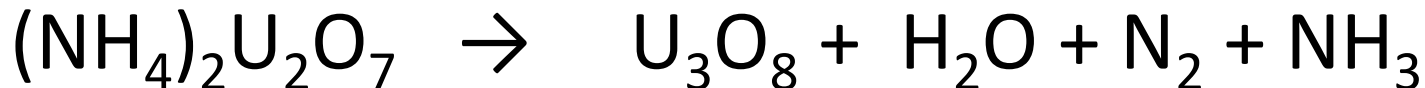
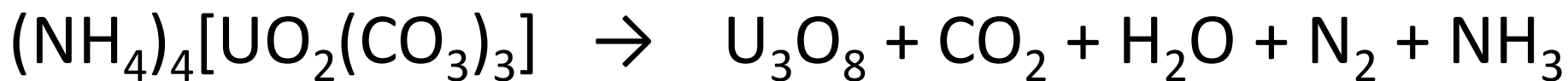
## 1. Прокаливание оксидов урана



**Схема взаимных превращений оксидов урана**

# Получение $U_3O_8$

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



# Триоксид урана

- **$\text{UO}_3$**  - 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 $\text{UO}_3$

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



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

- Технологическое значение  $\text{UO}_3$  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 –  $\text{H}_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$

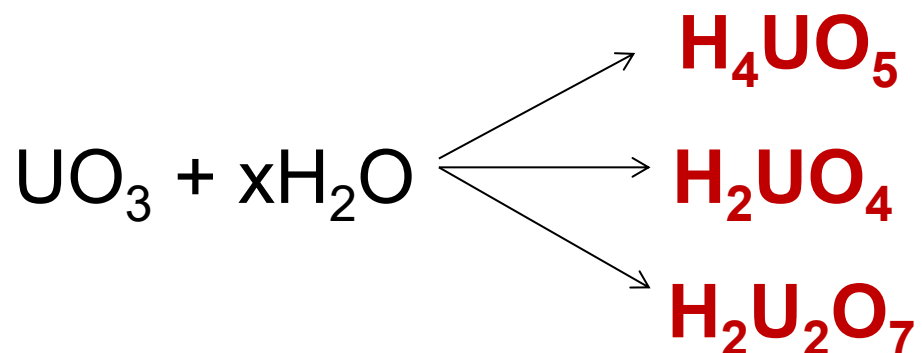
**Уранаты** – соединения оксидов урана с более  
основными оксидами других элементов.

Цвет – желтый; оранжевый

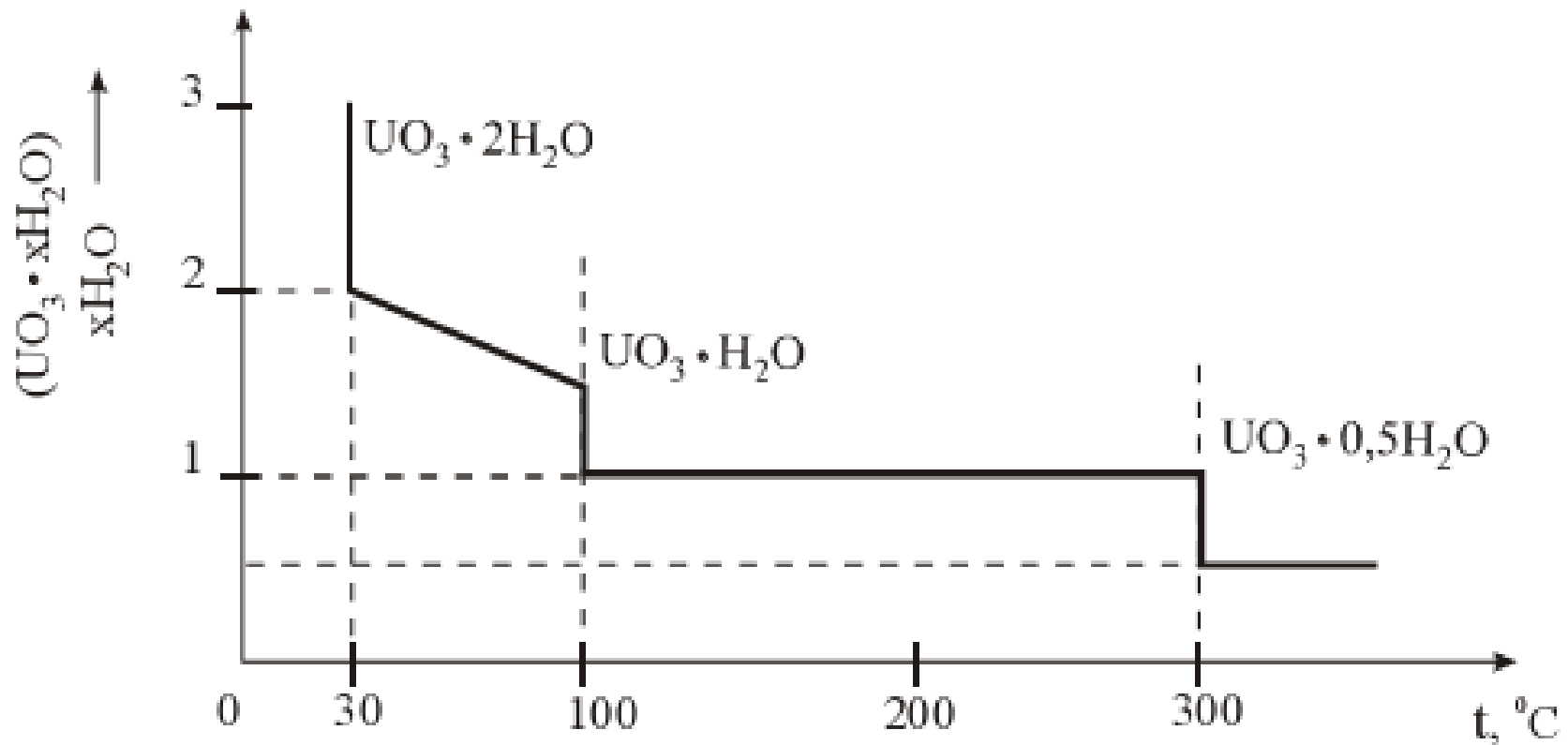
**Уранаты и их соли не растворимы в воде!**

# 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  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ мм рт.ст.}$*

*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***



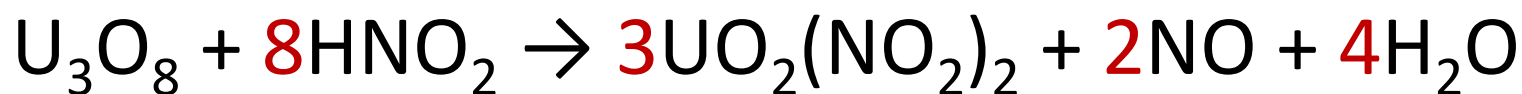
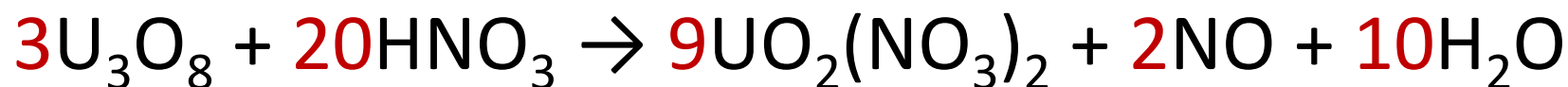
# Уранаты

$\text{UO}_3$  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

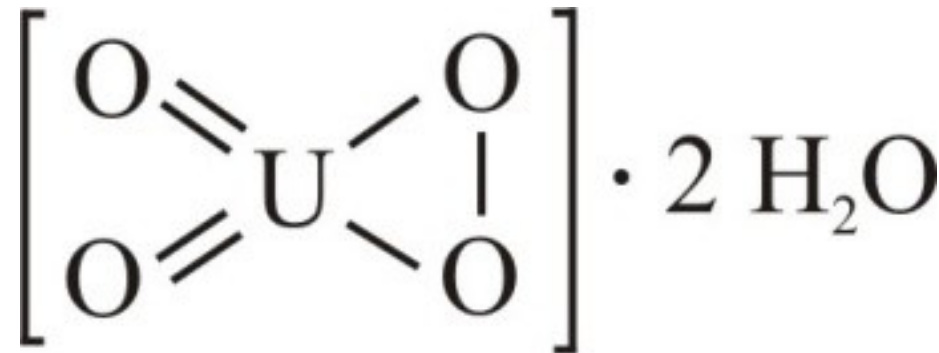
*Взаимодействие уранатов щелочных металлов в щелочных или карбонатных растворах с перекисью водорода → растворимые перуранаты ( $\text{Na}_2\text{UO}_5$ )*

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

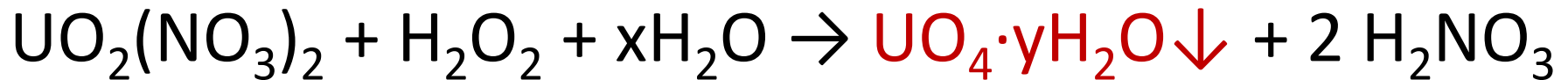
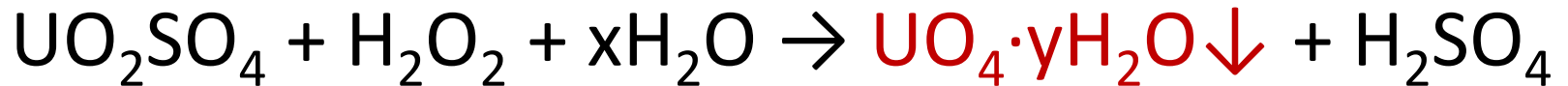


Сильный окислитель.

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  $pH > 3,5$  - растворимый  
уранил-гидропероксид-ион  $(UO_2OON)^+$ .

## Пероксид урана

*Взаимодействие с растворами кислот и щелочей*

