

Химическая технология ядерного топлива

Тема 4. Соли урана и уранила

Амелина Галина Николаевна

доцент ОЯТЦ ИЯТШ

334-10 к.

Соли урана

**Соль – класс химических соединений состоящих
из анионов и катионов**

Исходя из определения – любое бинарное или
тройное соединение можно рассматривать как
соль

Условно будем рассматривать как соли только
соединения урана с минеральными или
органическими кислотами

Соли урана

Наиболее **устойчивы степени** окисления
урана в солях **U^{+4} и U^{+6}**

Также возможно образование неустойчивых
трех- и пентавалентных состояний U^{+3} , U^{+5}

Соли U(III)

Неустойчивы, быстро окисляются.

Практического значения в технологии ядерного топлива не имеют.

Соли U(IV)

- Стабильны в инертной атмосфере
- В присутствии окислителей $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$
- Цвет растворов от светло- до темно-зеленого
- Склонны к комплексообразованию

Наиболее важные соли: сульфат и оксалат

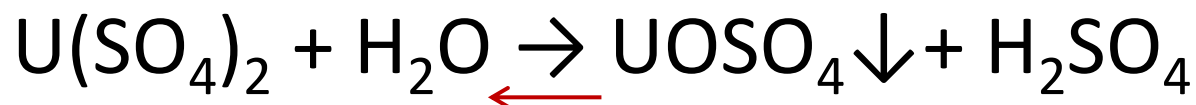
Сульфат U(IV)

Из всех водорастворимых соединений
четырехвалентного урана наибольшее значение
имеет сульфат урана и его комплексные
производные

Растворимость ≈ 10 % масс.

Сульфат U(IV)

Взаимодействует с водой (гидролизуется) при н.у.
с образованием малорастворимого основного сульфата



В кислых растворах устойчив

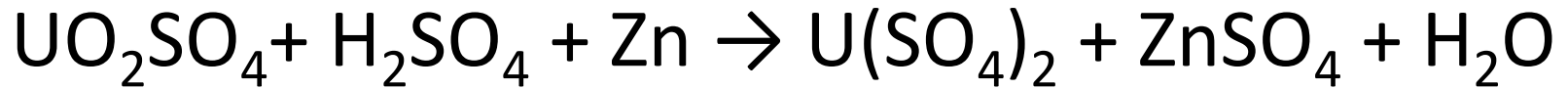
Высокая **кислотность увеличивает устойчивость к окислению**

Получение $\text{U}(\text{SO}_4)_2$

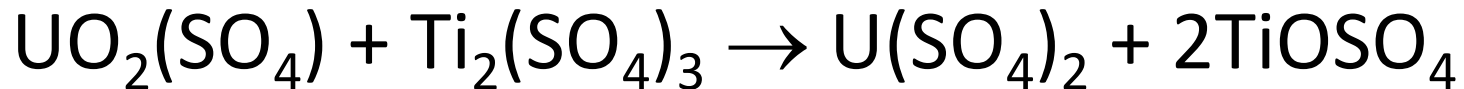
1. Действием H_2SO_4 на уран и его соединения в степени окисления ≤ 4 ($\text{U}_{\text{мет.}}$, UH_3 , UO_2 , $\text{U}(\text{OH})_4$)
2. Восстановление UO_2SO_4 до $\text{U}(\text{SO}_4)_2$
 - химическое
 - электрохимическое

Получение $\text{U}(\text{SO}_4)_2$

Химический способ восстановления UO_2SO_4

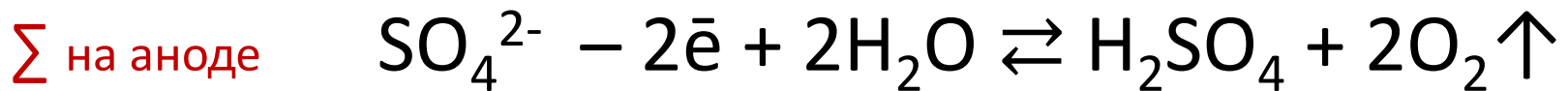
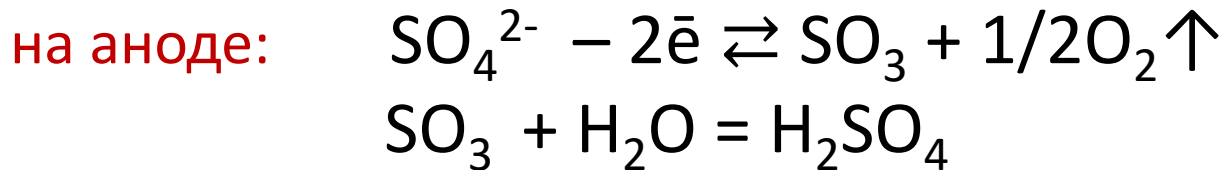
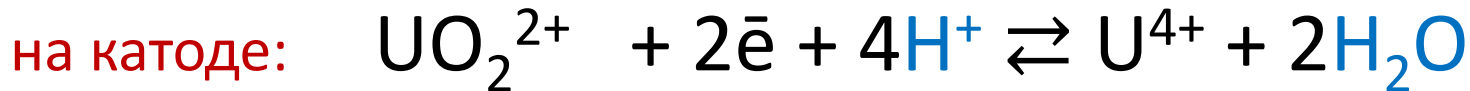


- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
- $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{U}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$



Получение $\text{U}(\text{SO}_4)_2$

Электрохимический способ восстановления UO_2SO_4



В процессе электролиза кислотность ↓ (связывание кислорода) → необходимо корректировать до $\text{pH} = 1-3$.

Получение $U(SO_4)_2$

Из водных р-ров выделяется в виде кристаллогидрата



При нагревании кристаллогидрат постепенно теряет воду.

Полное обезвоживание – при 900 °C

Р-римость б/в $U(SO_4)_2 \approx 10\%$

Сульфат U(IV)

Склонен к комплексообразованию



Комплексные сульфаты урана хорошо растворимы

Применение:

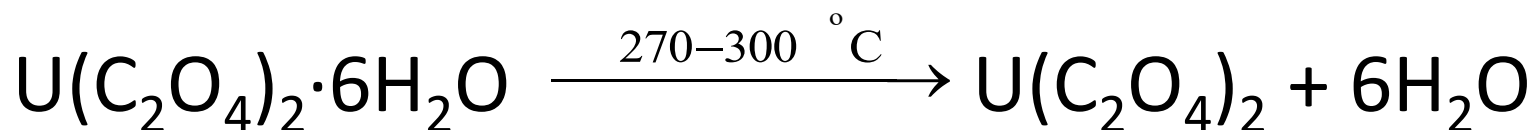
исходное соединение для получения UF_4

Оксалат U(IV)

- Одно из наиболее устойчивых соединений U^{4+}
- Кристаллическое вещество **темно-зеленого цвета**
- Плохо растворим в воде и разб. кислотах (10мг и 25 мг/л соотв-но)
- Из водных растворов кристаллизуется в виде кристаллогидрата **$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$**

Оксалат U(IV)

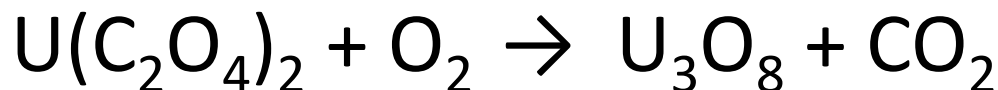
Б/в оксалат урана получают при нагревании кристаллогидрата в инертной атмосфере:



При 325-350 °С разлагается до диоксида урана (ХА)



Прокаливание на воздухе при 700-900°С:



Оксалат U(IV)

В оксалатных растворах в виде $[U(C_2O_4)_3]^{2+}$

С оксалатами щел., щ/з и аммония → хорошо р-римые комплексы типа



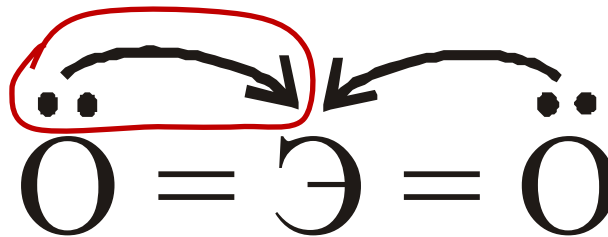
M^+ - *однотзарядный катион*

Применение:

- очистка урана от примесей (*разность в растворимости оксалатов*)
- получение ХА диоксида урана

Соли U(VI)

- U(VI) – наиб. устойчивая степень окисления урана
- В водных растворах – в виде очень уст. иона уранила UO_2^{2+}

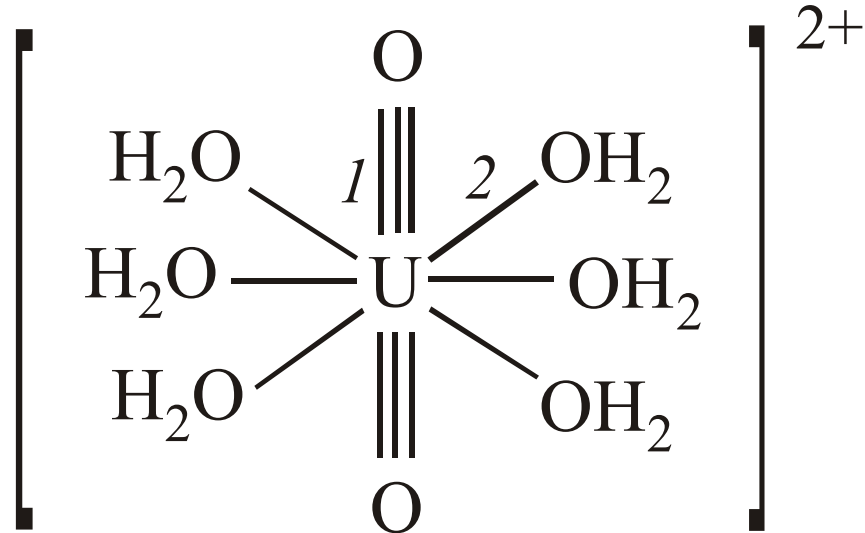


Устойчивость иона связана с образованием дополнительной связи между ураном и кислородом

- Склонен к комплексообразованию

Соли U (VI) – соли уранила

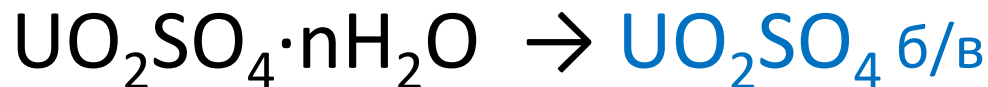
В водных растворах – гидратирован



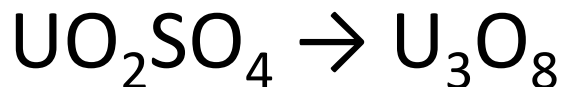
Из водных растворов соли выделяются в виде кристаллогидратов

Сульфат уранила

- $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,5-4$) – всего 9 кристаллогидратов
- Наиболее уст. моно- и тригидрат
- Тригидрат сульфата уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ –
↓ из слабокислых р-ров ($< 30\%$) H_2SO_4 при низких t
- Моногидрат $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ↓ из сильнокислых р-ров
($30 \dots 45 \%$) H_2SO_4 при более высоких t
- При $t \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$



- При $t > 750 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

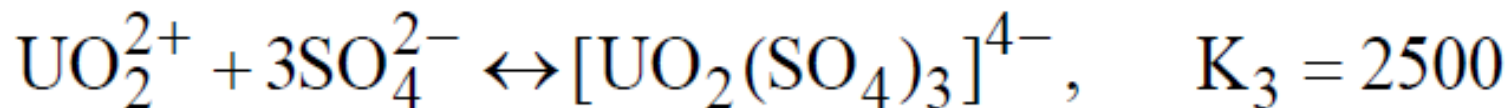
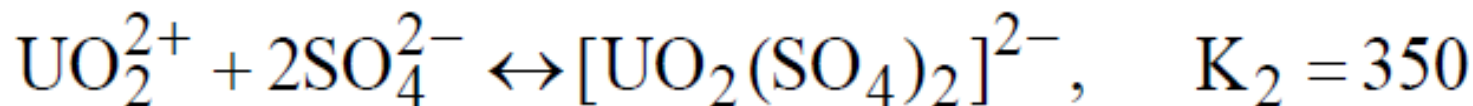
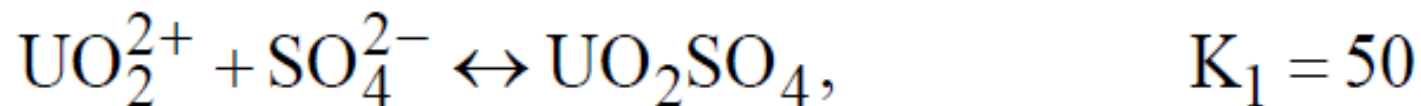


Сульфат уранила

- Хорошо р-рим в воде
- При \uparrow $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ р-римосьть \downarrow (до 1% в 60% H_2SO_4)

Сульфат уранила

- В сернокислых средах склонен к комплексообразованию
- При $pH = 1...2$ образуются прочные три- и дисульфатные анионные комплексы:



K – константа устойчивости иона (соединения)

$$K_{уст} = \frac{[UO_2(SO_4)_3]^{4-}}{[UO_2^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]^3}$$

Сульфат уранила

- В продуктивных растворах подземного выщелачивания или после вскрытия руд – в виде сульфатных анионных комплексов



- Хорошо сорбируются анионитами и экстрагируются аминами:



Сульфат уранила

Применение:

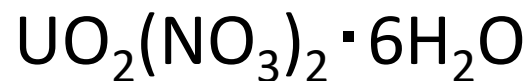
- при вскрытии урановых руд
- концентрирование и очистка природного урана от примесей (ионный обмен)
- исходное соединение для получения концентратов урана

Нитрат уранила

Из водных растворов выделяется в виде кристаллогидратов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3, 6, 24$)



Гексагидрат нитрата уранила



Нитрат уранила



При облучении ультрафиолетовым светом флюоресцирует

Нитрат уранила

Количество воды в кристаллогидрате (КГ) зависит от:

- концентрации азотной кислоты:

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $[\text{HNO}_3] < 30\%$

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при $[\text{HNO}_3]$ от 32 % до 54 %

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $[\text{HNO}_3] > 54\%$

с ↑ $[\text{HNO}_3]$
↓ кол-ва H_2O
в КГ

- температуры осаждения:

$t = -30 \dots -20\text{ }^\circ\text{C}$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

$t \leq 59\text{ }^\circ\text{C}$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

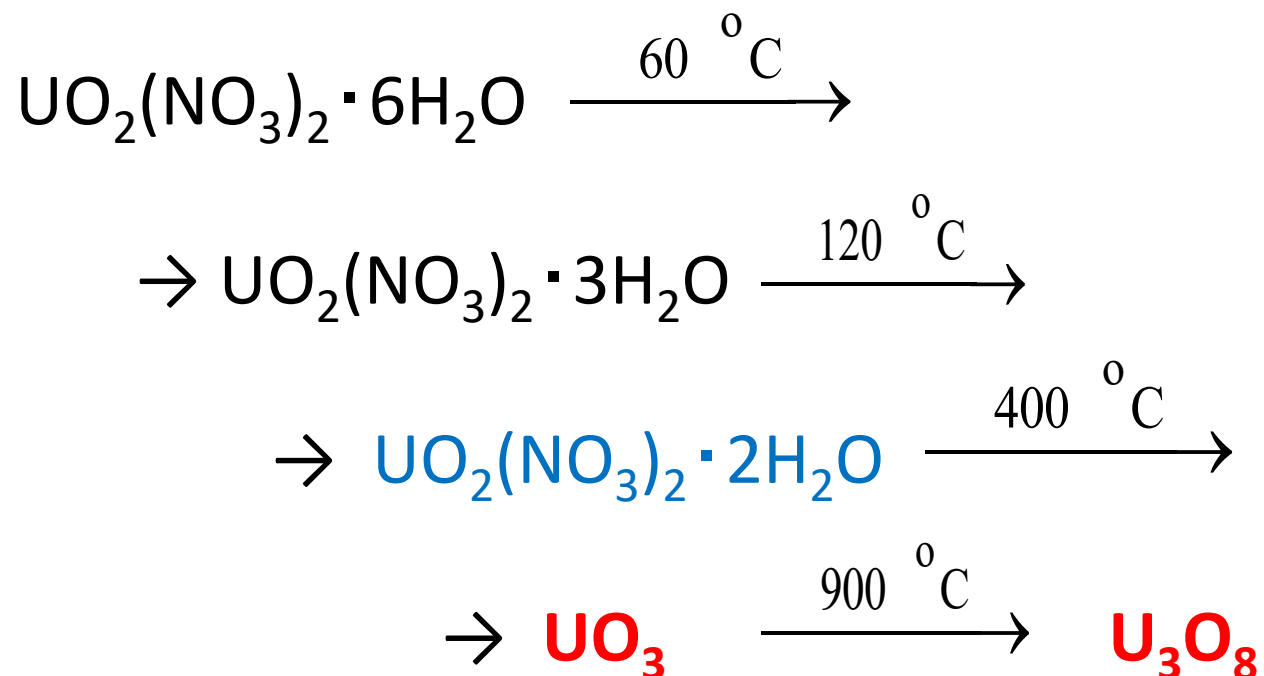
$t = 60-120\text{ }^\circ\text{C}$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$t = 122-180\text{ }^\circ\text{C}$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

с ↑ t
↓ кол-ва H_2O
в КГ

Нитрат уранила

Дегидратация азотнокислого уранила протекает по схеме:



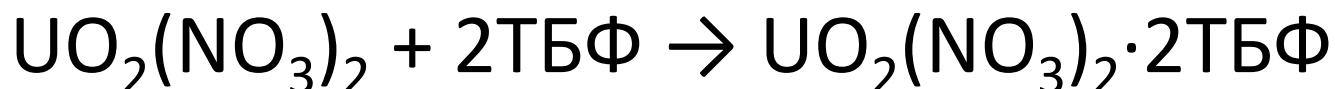
Нитрат уранила

- Хорошо растворим в воде
- С ↑ t p-римость ↑
- Хорошо p-рим **в органических растворителях**

Растворитель	Растворимость % безводной соли
Изоамилацетат	44,0
Трибутилфосфат	43,5
Диэтиловый эфир	42,0
вода	57,2

Нитрат уранила

Широко используется в экстракции нейтральными экстрагентами

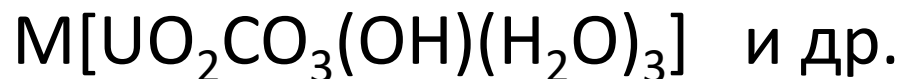
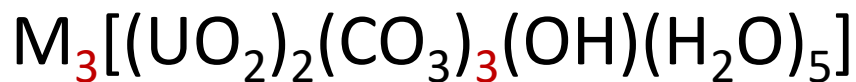
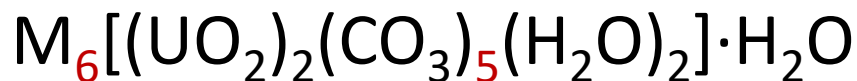
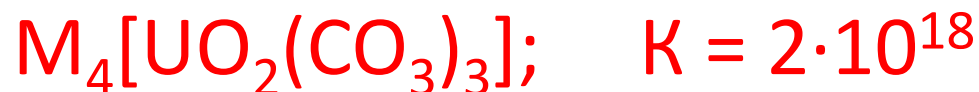


Применение:

- промежуточное соединение в технологии урана (аффинаж природного урана, переработка ОЯТ)
- в аналитике урана

Карбонаты уранила

В водных р-рах карбонатов уранил существует только в виде комплексных соединений



Уранил трикарбонат

$M_4[UO_2(CO_3)_3]$ – устойчивы, хорошо растворимы

В технологии наиб. распространены

- аммоний уранил трикарбонат

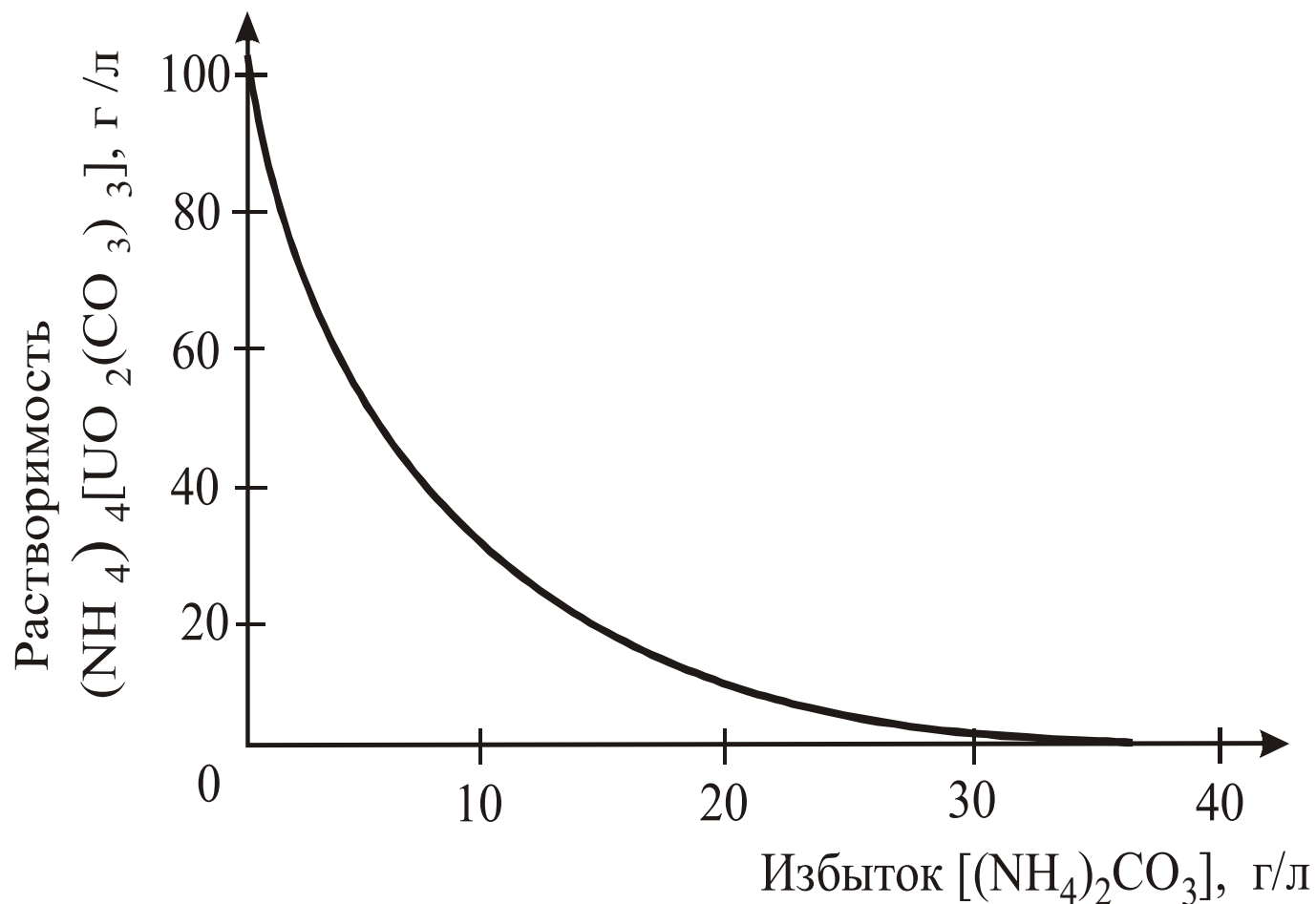


(его р-римость ↓ при ↑t)

- натрий уранил трикарбонат $Na_4[UO_2(CO_3)_3]**$

(его р-римость ↑ при ↑t)

Уранил трикарбонат аммония



Зависимость растворимости $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ (АУТК) от концентрации карбоната аммония

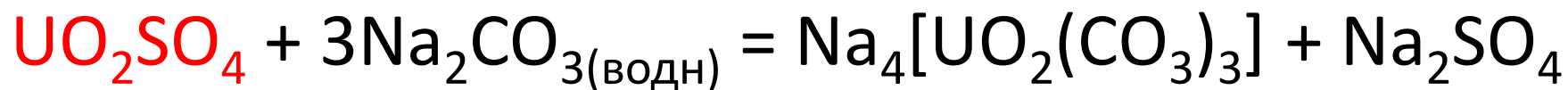
Растворимость уранил трикарбоната аммония в растворах карбоната аммония

Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, %	Растворимость , г $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ /л	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, %	Растворимость , г $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ /л
0	104,6	15	5,8
1	80,3	25	1,7
3	53,2	35	0,4
7	22,6		

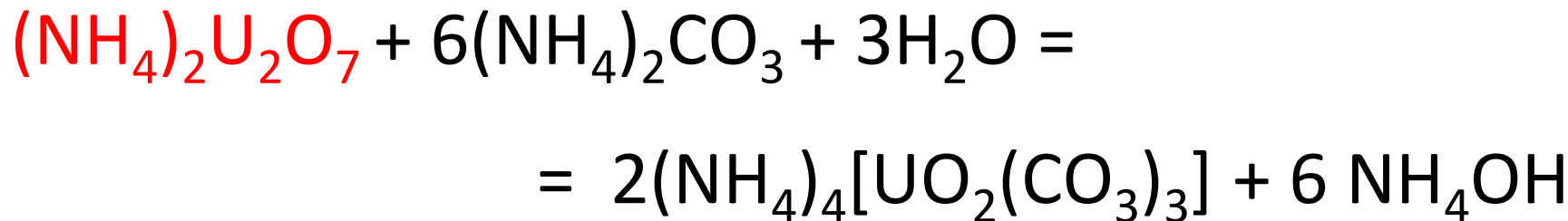
Уранил трикарбонат

Получение

- из солей уранИла:

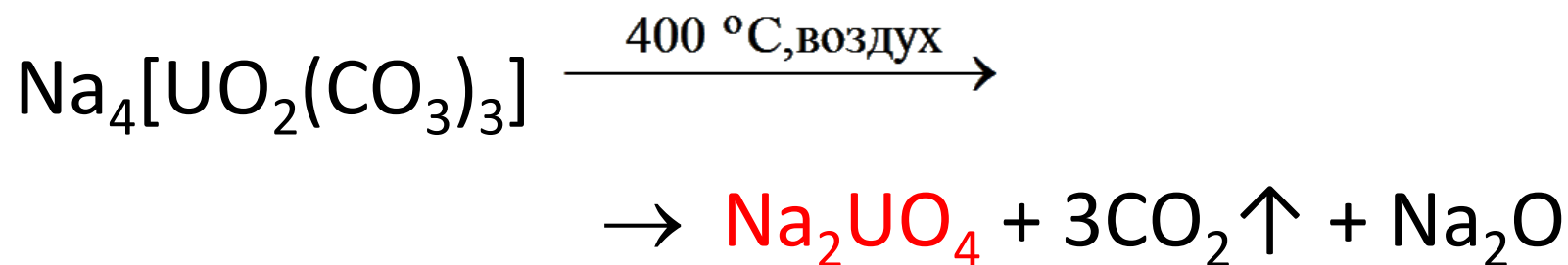


- из уранатов:



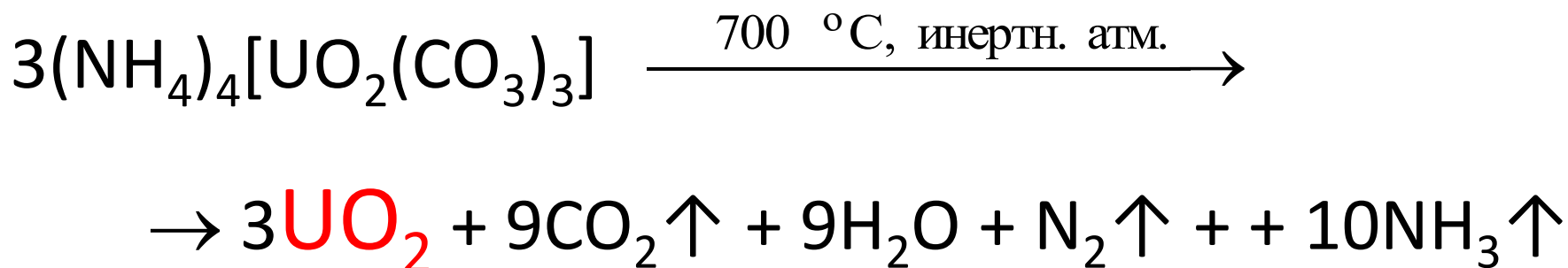
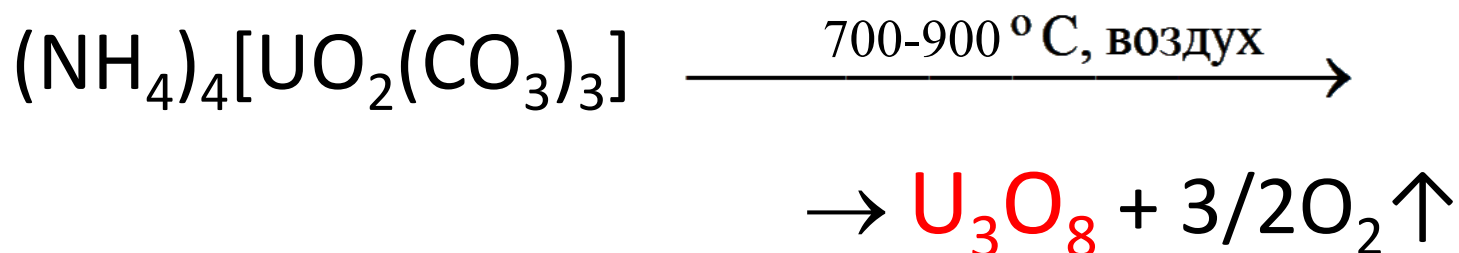
Уранил трикарбонат

Разложение:



Уранил трикарбонат

Разложение:



Уранил трикарбонат

- В сильнощелочных средах ($\text{pH} > 13$) уранилтрикарбонаты разрушаются с образованием полиуранатов натрия или аммония.
- При действии кислот \rightarrow соли уранила

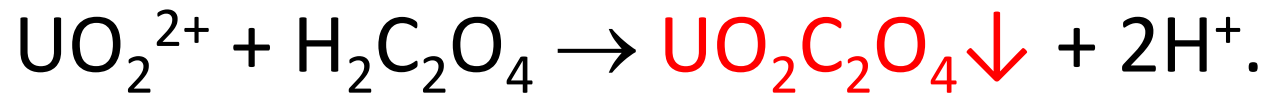
Уранил трикарбонат

Применение:

- очистка урана от примесей (карбонатный аффинаж)
- промежуточное соединение в технологии природного урана
- исходное соединение для получения оксидов урана (в т. ч. гомогенного ЯТ)

Оксалат уранила

Образуется при действии щавелевой кислоты или оксалатов щелочных металлов на растворы уранила



При осаждении из растворов образуются моно-, ди- и тригидраты



Оксалат уранила

В присутствии избытка оксалат ионов образует растворимые комплексные соединения типа карбонатных



Оксалат уранила

Растворимость

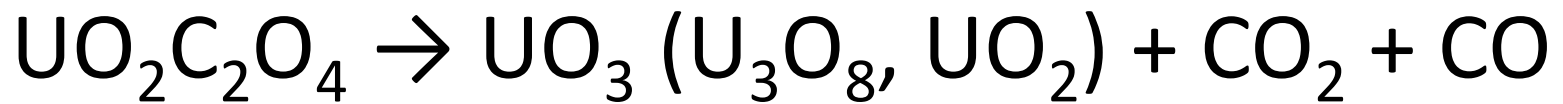
- В воде – 3,1....20 г/л при $t = (15 \dots 100)^\circ\text{C}$
- В р-рах щавелевой к-ты и оксалатов щелочных металлов и аммония – хорошо растворим

Растворимость оксалата уранила в щавелевой кислоте, 15 °C

Концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, г/л	Растворимость, гU/л $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$
0,1	3,1
14,0	10,4
26,6	12,4
41,2	13,4
51,8	13,9
73,9	14,6

Оксалат уранила

Разлагается:



Применение:

- очистка урана от примесей (оксалатный аффинаж)
- промежуточное соединение в технологии природного урана
- исходное соединение для получения оксидов урана

Ацетаты уранила

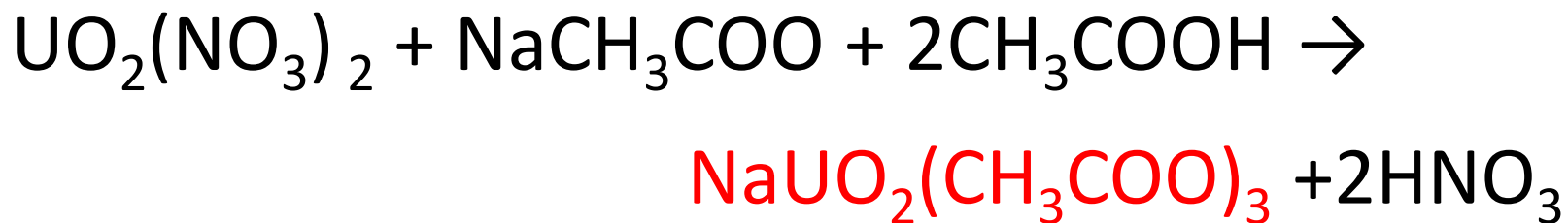
- Образуется при действии уксусной кислоты на растворы уранила
- При осаждении из растворов образуется дигидрат



- Дегидратация (110 °С)
→ б/в $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- Растворимость (18 °С) 7,69 г/100 г воды

Ацетаты уранила

Образует комплексные соли с ацетатами различных металлов



Труднорастворимая соль

Ацетаты уранила

Применение:

- соосожжение урана и плутония и отделение их от ПД при переработке ОЯТ