ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА

ВВЕДЕНИЕ

Из природных элементов для производства ядерной энергии и делящихся материалов в ядерных реакторах получили применение лишь уран и торий – тяжелые радиоактивные элементы, находящиеся в конце Периодической системы Д.И. Менделеева.

Уран – 92-й элемент Периодической системы Д.И. Менделеева, последний и самый тяжелый из существующих в природе. Это один из самых популярных в наши дни элементов, основа атомной энергетики, исходный материал для атомной и водородной бомб, для многочисленных тепловыделяющих элементов атомно-энергетических установок, атомных электростанций, атомных подводных лодок, атомных ледоколов.

В наше время уран помог раскрыть тайны атома, стал источником невиданной мощи. Он – основа «современной алхимии», превращения элементов и получения новых, невиданных, искусственных элементов – трансуранов.

Использование урана в атомной технике основано на замечательных специфических свойствах урана, отличных от свойств многих других цветных и редких металлов – радиоактивном распаде и способности расщепляться под действием нейтронов с выделением большого количества энергии. Акт распада ядра сопровождается также образованием продуктов распада – осколочных элементов средней части Периодической системы и нескольких нейтронов деления.

 Единственным природным изотопом, способным делиться на медленных нейтронах, является изотоп урана U235. Другой изотоп урана – U238, а также изотоп тория – Th232 находят несколько иное применение в ядерной энергетике. При поглощении нейтронов, выделяющихся при делении ядра атома, ядрами U238 и Th232 протекают следующие ядерные реакции:

В результате этих реакций образуются долгоживущие α-радиоактивные изотопы плутония и урана, обладающие способностью, подобно природному изотопу урана U235, делиться медленными нейтронами. Таким образом, природный изотоп урана – U238 и изотоп тория Th232 могут быть использованы в ядерных реакторах для получения делящихся материалов (U233 и Pu239) взамен израсходованного изотопа U235.

Таково значение природных изотопов урана в ядерной энергетике. Оно связано с использованием урана для производства делящихся материалов и энергии при его взаимодействии с нейтронами. Это последнее обстоятельство объясняет совершенно определенные специфические требования к ядерному горючему, изготовляемому на основе урана, как с точки зрения чистоты, так и с точки зрения формы соединений, в виде которых уран применяется в ядерных реакторах. [1, 3]

I. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УРАНА

И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ [2, 1]

Открытие. Важнейшие изотопы

Уран был открыт Клапротом в 1789 г. Восстановлением углем природной желтой окиси Клапрот получил черный порошок, который был принят им за элемент. Лишь в 1841 г. Пелиго установил, что элемент Клапрота представляет собой оксид металла. Элементарный уран Пелиго получил восстановлением его хлорида калием. Менделеев приписал урану атомную массу 240 и определил его положение в VI группе Периодической системы. Радиоактивность природного урана была открыта А. Беккерелем в 1896 г. Особое место среди химических элементов уран приобрел после открытия Ганом и Штрассманом деления его ядер (U235) под действием нейтронов. Уран – основной элемент ядерной энергетики.

Природный уран состоит из трех изотопов: U238 – 99,2739%, продукт его распада U234 – 0,0057% и актиноуран U235 – 0,7204%. Первый и последний являются родоначальниками семейств естественных радиоактивных элементов урана (тип ядра по массе 4*n*+2) и актиноурана (4*n*+3). Их периоды полураспада равны соответственно 4,51**.**109 и 7,13**.**108 лет. С помощью циклотрона и ядерного реактора в настоящее время получено 11 искусственных радиоактивных изотопов и 1 изомер урана. Наиболее важный из них – U233 (*T*1/2 = 1,62**.**105 лет), как и U235 способен к цепной реакции деления, поэтому является ядерным горючим.

#### Уран в природе

Уран довольно широко распространен в природе. По распространенности он занимает 38-е место. Среднее его содержание в земной коре составляет 4**.**10−4% (масс.). Основная масса урана находится в изверженных горных породах и почве. Лишь ничтожная часть урана сосредоточена в рудах. Так как при выветривании уран переходит в растворенное состояние, то в воде рек содержится от 5**.**10−6 до 2**.**10−8% урана. Содержание его в водах океана составляет 1**.**10−7%.

Уран, наряду с первичными рудами магматического происхождения, образует вторичные осадочные рудные месторождения. Он содержится более чем в 100 различных минералах. Главные из них – окислы урана и смешанные соли ванадиевой, фосфорной, кремневой, мышьяковой, титановой и ниобиевой кислот. Наиболее важными первичными минералами промышленных месторождений являются уранинит и урановая смолка, а вторичным минералом – карнотит.

# Физические свойства урана

Уран – блестящий металл, напоминающий по внешнему виду сталь. Он обладает полиморфизмом. Низкотемпературная α-фаза, существующая до 678 °С, пластична, имеет ромбическую решетку. Плотность α-урана равна 19,05 г/см3. Он обладает относительно высокой температурой плавления (1132 °С) и кипения (4690 °С).

Хрупкая тетрагональная β-фаза с плотностью 18,13 г/см3 устойчива в пределах температур 678–775 °С и имеет сложное строение. Она переходит в мягкую γ-фазу, имеющую объемноцентрированную кубическую решетку и плотность 17,91 г/см3.

Атомный радиус урана равен 1,54Å. Электропроводность близка к электропроводности железа. Ниже 1 К уран становится сверхпроводником.

# Химические свойства урана

Уран – активный химический элемент. Он реагирует практически со всеми химическими элементами, кроме инертных газов. В ряду напряжения он стоит вблизи алюминия и бериллия.

На воздухе уран покрывается оксидной пленкой, которая не предохраняет его от дальнейшего окисления. Порошкообразный металл пирофорен. Компактный металл при нагревании на воздухе горит. При окислении урана образуются UO2 и U3O8.

Уран бурно реагирует с кипящей водой и водяным паром с выделением водорода, который образует с ураном гидрид:



Это заставляет предохранять уран в ядерных реакторах от действия воды. При нагревании уран реагирует со всеми галогенами, азотом с образованием нитридов, углеродом с образованием карбидов, серой с образованием сульфида и фосфором с образованием фосфида.

С большинством металлов уран образует интерметаллические соединения. При растворении в кислотах проявляет степени окисления +3, +4 или +6. Уран растворим в азотной соляной и серной кислотах. Органические кислоты растворяют металл только в присутствии небольших количеств соляной кислоты. Щелочи на уран не действуют, но щелочные растворы перекиси водорода растворяют металлический уран с образованием перуранатов.

# Уран в растворе

В водном растворе уран образует ионы со степенями окисления +3, +4, +5 и +6. Ионы урана гидратированы и гидролизованы. Уран (III) в растворе находится в виде ионов U3+. Он неустойчив и вступает в реакцию с водой:



Уран (IV) в растворе находится в виде ионов U4+, которые получаются при растворении тетрагалогенов урана или в результате окисления U3+. U4+-ион неустойчив в растворах, но сильно гидролизован и гидратирован:



При дальнейшем гидролизе образуются полиядерные соединения вида . В кислых растворах гидролиз подавляется.

Действием соответствующих реагентов из раствора, содержащего U4+, выделяются малорастворимые фторид, иодат, оксалат, пирофосфат, гипофосфат, купферонат, гидроксид UIV.

Уран (VI), благодаря высокому заряду и сравнительно небольшому радиусу иона U5+ не может существовать в виде простого иона и в растворе образует оксикатион ураноил UO2+. Он малоустойчив, стабилен лишь при pH = 2,5; при больших pH идет гидролиз, при меньшем – диспропорционирование:



Кроме того, имеет место гидролиз UO2+. Гидроксид UO2OH **.** *x*H2O амфотерен. UVI устойчив в неводных растворах.

Уран (VI) в растворе образует вследствие отщепления кислорода от воды оксокатион уранил – UO22+, который получается при окислении урана низших степеней окисления. При гидролизе уранил-иона образуется ряд многоядерных комплексов:



При дальнейшем гидролизе образуется U3O8(OH)2 и затем U3O8(OH)42−.

Определение урана

Для весового определения урана используют осаждение его в виде 8-оксихинолята, диураната аммония или перекиси урана с последующим прокаливанием до U3O8. UIV может быть определен титрованием в кислой среде ванадатом аммония, комплексоном II (ЭДТА) или III с индикатором арсеназо-I. UVI определяют титрованием с комплексоном III с индикатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Для определения урана широко используют фотометрические методы с использованием арсеназо-I, арсеназо-III и 1-(2-пиридилазо)-резорцина. Для анализа на уран используют также люминесцентный метод.

Применение урана

Уран применяется в качестве ядерного горючего, U238 служит сырьем для получения ядерного горючего Pu239. U235 и U233 являются делящимися материалами. Все другие области применения урана в настоящее время мало существенны.

Некоторые соединения урана

Галогениды. Уран образует большое число соединений с галогенами:

UF3 UF4 UF5 UF6

UCl3 UCl4 UCl5 UCl6

UBr3 UBr4 UBr5

UI3 UI4

Стабильность галогенидов падает с возрастанием порядкового номера галогена и числа атомов галогена в соединении. Кроме того, известны оксигалогениды UO2Г2 и UOГ2.

 *Трифторид* UF3 может быть получен восстановлением тетрафторида водородом, алюминием или мелкодисперсным ураном при температуре около 1000 °С:

Трифторид изоморфен фторидам лантана и неодима. Он не растворяется в воде и разбавленных кислотах, медленно растворяется в концентрированных серной, азотной и хлорной кислотах, быстро – в смеси азотной и борной кислот, образуя UO22+. В соляной кислоте идет медленное растворение с образованием U3+.

*Тетрафторид* UF4 является исходным соединением для получения металлического урана. Хороший метод получения UF4 из перекиси урана осуществляется по схеме:

 Холодные кислоты не растворяют тетрафторид, при нагревании с концентрированными серной, ортофосфорной и азотной кислотами он медленно растворяется.

 *Пентафторид* UF5 образуется при взаимодействии стехиометрических количеств тетра- и гексафторида урана:

Следовательно, пентафторид урана при нагревании диспропорционирует. Его можно получить также при действии фтористого водорода на пентахлорид урана или по реакции между тетрафторидом урана и фтором в необходимых пропорциях при 150–250 °С.

*Гексафторид урана* UF6 – легколетучее соединение, которое применяют для разделения изотопов урана в газовой фазе. Он не имеет жидкого состояния при атмосферном давлении и возгоняется при 56,5 °С. Давление его пара при комнатной температуре равно 120 мм рт. ст. Гексафторид урана получается действием фтора при температурах выше 220 °С на низшие фториды урана или фторирующих реагентов (AgF2, FeF3, BrF3, ClF3) на уран и его двуокись.

Органические вещества под действием гексафторида урана обугливаются. Устойчивы к нему только полностью фторированные органические соединения.

*Тригалогениды* UCl3, UBr3 и UI3 образуются при действии свободных галогенов или галогенводородов на уран, но одновременно получаются и тетрагалогениды.

 Тригалогениды урана, свободные от тетрагалогенидов, можно получить действием галогенводородов на гидрид урана при нагревании:

Тригалогениды урана растворяются в воде и реагируют с ней с выделением водорода. В неполярных растворителях они нерастворимы.

*Тетрагалогениды* UCl4, UBr4 и UI4. Тетрахлорид и тетрабромид получают действием на двуокись урана при 500 °С соответственно четыреххлористого и четырехбромистого углерода или хлора в присутствии графита. Тетраиодид урана получается при действии паров иода на уран при давлении иода 100–200 мм рт. ст.

Все тетрагалогениды (кроме UF4) растворимы в воде, нерастворимы в неполярных растворителях.

 *Пентахлорид* UCl5 получается действием хлора на тетрахлорид при 550 °С, а также четыреххлористого углерода на высшие оксиды урана при нагревании и под давлением:

Четыреххлористый углерод и сероуглерод растворяют пентахлорид урана. Спирты, эфиры, пиридин и ряд других органических соединений реагируют с пентахлоридом.

 *Гексахлорид* UCl6. При нагревании пентахлорида в вакууме образуется гексахлорид, идет диспропорционирование и при этом гексафторид возгоняется:

Все галогениды урана, кроме фторидов, гигроскопичны, подвергаются гидролизу. Наименее гигроскопичны соединения урана (III), более гигроскопичны тетрагалогениды и еще более подвержены гидролизу гексагалогениды.

*Оксигалогениды*. При действии свободных галогенов или галогенводородов на оксиды урана при определенных условиях нагревания образуются оксигалогениды урана. Они могут быть также получены окислением тетрагалогенидов кислородом при 150 °С. Оксииодид крайне неустойчив. Оксигалогениды UVI хорошо растворимы в воде. Оксигалогениды UIV образуются при взаимодействии UO2 и тетрагалогенидов урана при высокой температуре, а также при гидролизе тетрагалогенидов урана. Оксигалогениды представляют собой растворимые в воде соединения.

 Гидрид UH3. Получается при действии паров воды на уран при 250°С или прямом взаимодействии элементов:

Положение равновесия зависит от температуры. Гидрид урана активен и служит исходным материалом для получения ряда соединений урана. Гидрид урана пирофорен. Растворами окислителей окисляется до иона UO22+. Гидрид урана растворим в соляной, азотной, горячей концентрированной серной, фосфорной и хлорной кислотах.

 Карбиды. Уран образует три карбида стехиометрического состава UC, UC2 и U2C3. При непосредственном нагревании элементов в зависимости от взятых количеств образуются состава UC, UC2 или U2C3:

Карбид урана UC2 в измельченном состоянии пирофорен.

Комплексные соединения урана образуются с угольной, винной, лимонной, яблочной, молочной и другими органическими кислотами. В зависимости от концентрации адденда меняется соотношение комплексов различного состава. С ацетилацетонатом и другими дикетонами образуются растворимые в органических растворителях комплексы. Состав комплексных ионов может быть изображен формулой [U(CO3)n(OH)m]4−2m−n. В присутствии кислорода осуществляется переход в комплексный ион UVI.

 В производстве широко применяется реакция комплексообразования уранил-иона с ортофосфорной кислотой:

где n = 1, 2, 3, 4, 5 и x = 0, 1, 2,…

Соли уранила образуют комплексные соединения с тиомочевиной. С теноилтрифторацетоном образуется комплекс UO2(TTA)2 . 2H2O. Получены также и другие комплексы урана.

II. ОКСИДЫ УРАНА. ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

Значение оксидов урана в его технологии

В результате аффинажа самыми различными способами уран получают в виде одного из таких соединений, как уранилнитрат, диуранат аммония, пероксид урана, уранилтрикарбонат аммония.

Операции превращения этих соединений в конечные продукты показаны на схеме:

UO2(NO3)2 . 6H2O Упарка

(NH4)2U2O7 UO3

Прокаливание Восстановление UO2

UO4 . 2H2O U3O8

(NH4)4[UO2(CO3)3]

U Металлотермия Обработка HF

UF4

UF6  Фторирование

Следовательно, оксиды урана UO3, UO2 и U3O8 – важнейшие промежуточные продукты уранового производства при получении фторидов урана и металлического урана.

Кроме того, основой ТВЭЛов современных ядерных реакторов многих типов служит диоксид урана, который обладает высокой коррозионной и радиационной стойкостью. Применение огнеупорного UO2 дает возможность получать в реакторах значительно более высокие температуры, чем при использовании обычных металлических ТВЭЛов. Для изготовления таких ТВЭЛов используют, как правило, диоксид урана, обогащенный изотопом уран-235. Химические свойства такого диоксида аналогичны обычному. К диоксиду, обогащенному изотопом уран-235, предъявляются повышенные требования как по чистоте, так и по структуре и физическим свойствам [1].

Система «уран–кислород». Оксиды урана

Система «уран – кислород» представляет собой одну из самых сложных двойных систем. Три оксида урана – диоксид UO2, закись-окись U3O8 и триоксид UO3 известны уже более ста лет. Исследования последних лет показали, что возможно существование монооксида UO, а также таких соединений урана с кислородом, как U4O9, U3O7, U2O5 и что эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности существует разнообразие нестехиометрических форм. Было показано существование в системе U–O нескольких фаз (табл. 1).

Таблица 1. Возможные фазы в системе «уран–кислород»

|  |  |
| --- | --- |
| Фазы | Плотность, г/см3 |
| UO | 13,63 |
| UO2 | 10,96 |
| U4O9 | 11,16 |
| U3O7 | \_\_\_ |
| U3O8 | 8,39 |
| α-UO3 | 8,34 |
| β-UO3 | 7,15 |

При изучении системы «уран–кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами UO2 – UO2,25. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано.

Монооксид урана. Низший оксид урана встречается только в виде тонких пленок на уране или включений в металл. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. По различным данным, его плотность составляет 13,6 – 14,2 г/см3. Монооксид имеет кубическую решетку типа NaCl. По мнению некоторых исследователей, при обычных условиях в свободном состоянии UO не существует. Основная трудность ее получения связана с тем, что она устойчива только при высоких температурах. [1]

Диоксид урана UO2 (точнее, UO2±Х) – вещество темно-коричневого цвета с кристаллической структурой типа CaF2. Это нестехиометрическое соединение может иметь состав от UO1,6 до UO2,25, причем дополнительные (сверх стехиометрии) атомы кислорода удерживаются в промежутках кристаллической решетки в результате внедрения атомов кислорода в решетку UO2 типа флюорита.

Диоксид урана может быть получен восстановлением триоксида или U3O8 водородом или оксидом углерода при 500–600°С. Он образуется также при окислении урана на воздухе при 150 –170°С. Это – основной оксид, которому соответствует основной гидроксид U(OH)4. Диоксид урана термодинамически устойчив при нагревании в вакууме или в восстановительной атмосфере до 1600°С и возгоняется без разложения. При более высокой температуре он теряет кислород с образованием достехиометрического диоксида. В присутствии кислорода UO2 способен растворять его в себе с сохранением кубической структуры, образуя фазу UO2+*x*, где *х* зависит от температуры.

Диоксид урана не реагирует с водой и ее парами до 300°С, нерастворима в соляной кислоте, но растворима в азотной кислоте, царской водке и смеси HNO3 и HF. При растворении в азотной кислоте происходит образование уранил-ионов UO22+. Известен один кристаллогидрат диоксида урана UO2.2H2O – черный осадок, выпадающий при гидролизе растворов урана (IV). Диоксид урана входит в состав уранового минерала уранинита.

Оксиды U4O9 и U3O7 образуют самостоятельные фазы нестехиометрического состава. Для оксида U3O7 характерно наличие метастабильных тетрагональных фаз. Существует по крайней мере пять таких фаз, которые при температуре выше 600°С распадаются с образованием соответственно UO2 и U4O9 или U4O9 и UO2,6. При температуре выше 600°С в системе U–O в области от U4O9 до U3O8 исчезают все метастабильные тетрагональные оксиды, и в равновесии находятся фаза U4O9 и фаза с ромбической структурой закиси-окиси.

Закись-окись урана U3O8 – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного. Закись-окись образуется при окислении на воздухе диоксида урана и при прокаливании на воздухе до красного каления (650–900°С) любого оксида урана, гидрата оксида или соли урана и летучего основания или кислоты.

Оксид U3O8 рассматривают иногда как UO2 . 2UO3 на основании того, что при растворении его в растворе присутствуют U4+ и 2UO22+. Однако доказано, что все атомы урана в U3O8 структурно эквивалентны и несут равный средний положительный заряд .

Закись-окись урана нерастворима в воде и разбавленных кислотах, но медленно растворяется в концентрированных минеральных кислотах с образованием смеси солей урана и уранила. В HCl и H2SO4 образуется смесь урана в степенях окисления четыре и шесть, а в HNO3 – только уранил-ион. При неполном растворении U3O8 в серной кислоте образуется U2O5, которая не получается при восстановлении оксидов урана водородом при нагревании. Закись-окись имеет гидрат U3O8 **.** *x*H2O, который не кристаллизуется и очень легко окисляется до гидрата триоксида урана. Значение триоксида велико и потому, что она входит в состав смоляной руды – настурана.

**Триоксид урана UO3** – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана, встречающихся также в некоторых окисленных урановых рудах.

 UO3 – оранжево-желтый порошок, существующий в одной аморфной и пяти кристаллических формах, плотностью 5,92 – 7,54 г/см3. Он термодинамически устойчив на воздухе до температуры 600°С. Триоксид урана получают окислением UO2 или U3O8 кислородом при давлении 30 – 100 атм. И температуре около 500°С; прокаливанием гидрата перекиси урана UO4 . 2H2O; прокаливании уранилнитрата UO2(NO3)2 **.** 6H2O или диураната аммония (NH4)2U2O7:

Триоксид урана амфотерен: с кислотами он образует соли уранила, например, UO2SO4, со щелочами – соли урановой кислоты, например, Na2U2O7. Известно несколько кристаллогидратов триоксида урана, которые можно рассматривать как кислоты.

 В технологии широко применяют реакции количественного осаждения урана из растворов в виде диуранатов (или полиуранатов):

**Пероксид урана** UO4 **.** *n*H2O существует только в форме гидратов с 2, 3, 4 и 4,5 молекулами воды. Его можно представить как комплекс UO2(O2)x x*n*H2O. Он может быть получен действием пероксида водорода на соединения UVI и UIV в азотнокислом растворе. Пероксид урана – нерастворимое соединение, с помощью которого уран можно отделить от всех элементов, кроме тория, плутония, нептуния, циркония и гафния. Пероксид урана обладает кислотными свойствами. [1,2]

**Технологическая характеристика оксидов урана**

Оксиды урана имеют весьма важное значение в технологии производства ядерного горючего. В некоторых типах гетерогенных ядерных реакторов основой тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) является диоксид урана, который обладает высокой коррозионной и радиационной устойчивостью. Его огнеупорность дает возможность получать в ядерных реакторах очень высокие температуры и увеличивать тем самым коэффициент полезного действия. Кроме того, совместимость диоксида урана с различными материалами оболочки и его высокая плотность также с положительной стороны характеризуют этот вид ядерного горючего.

Из диоксида урана ТВЭЛы могут быть изготовлены в виде брусков, трубок, таблеток и т. д. обычными методами керамической технологии: холодным прессованием и выдавливанием с последующим спеканием изделий или горячим прессованием. В виде порошка диоксид урана диспергируется в металлических, графитовых или керамических матрицах.

Но, пожалуй, еще большее значение оксиды урана имеют как промежуточные продукты при производстве других соединений урана и главным образом фторидов. Наконец, нельзя не отметить, что оксиды урана как наиболее устойчивые его соединения могут быть использованы для целей хранения урана и послужить промежуточным звеном между урановорудным, аффинажно-металлургическим и фторидными производствами.

В связи с указанными выше областями применения оксидов урана к ним предъявляются совершенно определенные требования. Необходимо, чтобы оксиды урана были кондиционными по содержанию примесей. В том случае, если имеется в виду самостоятельное применение оксидов урана в гомогенных или гетерогенных ядерных реакторах, содержание примесей в них должно быть весьма малым, соответствующим требованию ядерной чистоты продуктов (табл. 2).

**Таблица 2.** Спецификация ядерно-чистого диоксида урана,

изготовленного на заводе Порт-Хоуп (Канада)

|  |  |
| --- | --- |
| Элемент | Максимально допустимое  содержание,  части на миллион частей урана |
| Ag | 1 |
| B | 0,2 |
| Cd | 0,2 |
| Cr | 10 |
| Cu | 10 |
| Fe | 50 |
| Mn | 5 |
| Mo | 1 |
| Ni | 15 |
| Si | 20 |
| Dy | 0,1 |
| Gd | 0,05 |

Если же оксиды урана являются промежуточными продуктами в производстве, например, фторидов урана, содержание примесей в них определяется целым рядом различных факторов.

Если же оксиды урана служат промежуточным звеном от уранового производства к аффинажно-металлургическому, по содержанию примесей они должны удовлетворять кондициям на технические продукты (несколько процентов примесей).

Другое важное требование, предъявляемое к оксидам урана, связано с их химическим составом, соотношением урана и кислорода, валентной формой урана. Из всех оксидов урана наиболее целесообразно применять в гетерогенных ядерных реакторах оксид урана стехиометрического состава UO2,00, так как для него характерна наибольшая теплопроводность, наименьший рост зерна при спекании и выделение минимального количества осколочных элементов во время облучения. Однако в этом случае не следует применять такие теплоносители как вода и углекислота, которые при высоких температурах будут окислять диоксид стехиометрического состава.

III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

Производство оксидов урана из уранилнитрата

Получение оксидов урана из уранилнитрата основано на процессе термической диссоциации соли (шестивалентного гидрата) при повышенной температуре:

Этот процесс (рис. 1) является наиболее распространенным в технологической практике США, а также Канады и Англии. Несмотря на кажущуюся простоту, он является достаточно тонким, так как физические свойства получаемых оксидов сильно зависят от условий прокаливания (температуры, скорости ее подъема, вакуума и т. п.), а это важно для последующих стадий технологического передела.

Раствор уранилнитрата В атмосферу или

(после реэкстракции) на регенерацию

Упаривание

Гексагидрат уранилнитрата

Газы на улавливание

и регенерацию HNO3

Денитрация

UO3

Измельчение

Упаковка

UO3

Рис. 1. Схема получения триоксида урана из уранилнитрата

Следует отметить, что при низких температурах (200 – 450°С) получается более реакционноспособный триоксид урана, легко превращаемый в диоксид и тетрафторид урана, поэтому процесс термической диссоциации уранилнитрата проводят при температурах, не превышающих 400 – 450°С.

В настоящее время процесс осуществляется в печах кипящего слоя. Упаренный до 70 – 100% гексагидрат уранилнитрата впрыскивается форсунками в печь кипящего слоя, который создается на основе гранул UO3 под действием воздушного дутья. Аппарат обогревают с помощью внешнего источника. Удаление триоксида урана из кипящего слоя осуществляется по переливным трубам. Отходящие газы фильтруют через металлокерамический фильтр. Оксиды азота улавливают и иногда утилизируют для получения азотной кислоты. Эти пары могут быть также абсорбированы и вновь возвращены в процесс в виде водного раствора азотной кислоты.

Остаточное содержание в триоксиде урана воды и нитрат-иона определяется, главным образом, температурой кипящего слоя; в интервале температур 300 – 450°С содержание воды и нитрат-иона в триоксиде урана практически не изменяется и составляет соответственно 0,1 – 0,2% и 0,4 – 0,5%.

Процесс денитрации в аппаратах псевдоожиженного слоя характеризуется отсутствием местных перегревов, высокой скоростью термической диссоциации вследствие высокой теплопроводности кипящего слоя, а также хорошей регулируемостью процесса. К другим достоинствам процесса относятся невысокая коррозия аппарата, отсутствие загрязнений продуктов, сравнительная дешевизна операции.

Получение оксидов урана из диураната аммония

Диуранат аммония (NH4)2U2O7 – один из распространенных промышленных продуктов уранового производства. Ценность его для производства оксидов урана состоит прежде всего в том, что он не содержит в своем составе нелетучих компонентов, кроме урана. Достоинства диураната аммония как осадителя:

• простота получения аммиачным осаждением практически из любого раствора урансодержащего раствора;

• полнота перехода урана в осадок при таком осаждении;

• сравнительно низкая стоимость и недефицитность аммиака;

• возможность регенерации аммиака при прокаливании диураната аммония;

• получение сбросных по урану маточных растворов.

В зависимости от температуры прокаливания диуранат аммония может быть переведен либо в триоксид урана, либо в закись-окись урана. В первом случае процесс протекает по уравнению:

При более высоких температурах термическая диссоциация диураната аммония сопряжена с образованием закиси-окиси урана по реакции:

Состав закиси-окиси урана колеблется в зависимости от условий, и под U3O8 подразумевают продукт состава UO2,61 – UO2,64. Глубокая сушка диураната аммония – пастообразного капиллярно-пористого материала – довольно сложна, поэтому на прокаливание обычно поступает влажный продукт. Удаление воды и аммиака из продукта в зависимости от температуры приводится в таблице 3.

Таблица 3. Влияние температуры прокаливания диураната аммония

на остаточное содержание аммиака и воды

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Температура  прокаливания, °С | Остаточное содержание компонентов, % | |
| NH3 | H2O |
| 200 | 1,4 – 1,7 | 4,9 – 5,4 |
| 300 | 0,3 – 0,5 | 0,9 – 1,4 |
| 400 | 0,01 – 0,03 | 0,2 – 0,3 |
| 600 | Не обнаружен | 0,06 |
| 800 | Не обнаружен | Не обнаружен |

Как видно из таблицы, уже при температуре 400°С аммиак удаляется практически полностью, вода – в большей части. Прокаливание диураната аммония при 600°С связано с полным удалением аммиака и воды; однако в этих условиях уже протекает разложение триоксида урана на закись-окись урана и кислород.

При соблюдении некоторых условий вместо получения закиси-окиси в результате диссоциации аммиака 2NH3 → N2 + 3H2 возможно и более глубокое восстановление урана до UO2+*x*, для чего достаточно трети аммиака, имеющегося в диуранате аммония. Полноте реакции способствует предварительное удаление влаги из соли, циркуляция газов из печи с их возвратом после удаления влаги, температура 750 – 800°С.

В некоторых случаях прокаливание диураната аммония может быть связано с эффективной очисткой урана, например, от иона фтора. Этот процесс имеет большое значение при переработке флюоритовых и фосфоритно-апатитовых урановых руд, а также в переделе продуктов газодиффузионного производства и шлаков восстановительной плавки урана. Диуранат аммония, полученный из растворов, содержащих ион фтора, всегда загрязнен им. Это загрязнение может быть вызвано как осаждением труднорастворимых фторидов кальция и магния, так и сорбцией растворимых солей плавиковой кислоты. Наличие иона фтора в диуранате аммония может привести к значительной коррозии аппаратов последующих химико-технологических переделов.

При прокаливании диураната аммония, содержащего ион фтора, протекают следующие реакции:

(сорбированный фторид аммония разлагается и улетучивается в виде фтористого водорода и аммиака). До температур примерно 700°С фтор практически не удаляется; заметное его отщепление происходит при температуре 900°С. При более высоких температурах (порядка 950 - 1000°С) фтор может быть удален почти количественно. Проведение процесса в кипящем слое связано с резким увеличением эффективности удаления иона фтора.

Получение оксидов урана из его пероксидов

Для получения оксидов урана методом прокаливания может быть использован пероксид урана UO4 . 2H2O, получающийся на одной из конечных стадий аффинажа урана и не содержащий нелетучих компонентов, кроме урана. При температуре около 400°С разложение пероксида на воздухе протекает по реакции

с образованием триоксида урана. Повышение температуры до 400 – 600°С связано с разложением пероксида урана или полученного из него триоксида урана до закиси-окиси урана по реакции:

Так же, как и при прокаливании диураната аммония, примеси в большинстве своем концентрируются в оксидах урана. Количественно удаляются лишь вода, кислород и азот в результате сорбированного из азотнокислого раствора иона NO3−.

Размеры частиц, а следовательно, удельная поверхность и реакционная способность получаемых оксидов зависят от условий прокаливания. Оптимальной температурой процесса принято считать 400 – 450°С.

Получение оксидов урана из оксалата уранила

Оксиды урана могут быть получены при термической диссоциации оксалата уранила, который в интервале температур 120 – 210°С теряет свою кристаллизационную воду. При дальнейшем повышении температуры до 350°С идет образование триоксида урана:

При еще более высоких температурах 500 – 600°С разложение оксалата уранила в вакууме или инертной атмосфере сопровождается образованием диоксида урана, что обусловлено восстанавливающим действием оксида углерода:

Диоксид урана, полученный термической диссоциацией оксалата уранила, пирофорен, легко взаимодействует с газообразным фтористым водородом т плавиковой кислотой.

Получение оксидов урана из аммонийуранилтрикарбоната

 Аммонийуранилтрикарбонат разлагается на воздухе при температуре 700 – 900°С с образованием закиси-окиси урана:

В этом же интервале температур, но в инертной атмосфере или под вакуумом разложение аммонийуранилтрикарбоната сопровождается образованием диоксида урана:

Роль восстановителя в данном случае играет диссоциирующий аммиак. Восстановление происходит вследствие диссоциации NH3. При соблюдении определенных условий удается получить диоксид урана состава UO2,05 – UO2,06, что удовлетворяет требованиям последующей операции гидрофторирования оксида для получения тетрафторида урана.

Восстановление высших оксидов урана до диоксида

Все рассмотренные методы получения оксидов урана давали в основном возможность получить высшие оксиды урана (триоксид и закись-окись урана). Для восстановления этих последних чаще всего используется водород или расщепленный аммиак при повышенных температурах. Прокаливание ниже 1000°С независимо от парциального давления кислорода приводит к образованию окисла урана состава UO2,61 – 2,64. Скорость отщепления кислорода от триоксида урана зависит от температуры (табл. 4). В течение всего процесса прокаливания эта скорость остается примерно постоянной. Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры уже меньше сказывается на изменении скорости реакции, в связи с чем при производстве закиси-окиси урана поддерживают температуру около 800°С.

Таблица 4. Зависимость скорости отщепления кислорода

при прокаливании триоксида урана на воздухе от температуры

|  |  |
| --- | --- |
| Температура, °С | Скорость отщепления кислорода, *моль* О2/*моль* U/*мин* |
| 500 | 0,007 |
| 590 | 0,031 |
| 640 | 0,086 |
| 800 | 0,192 |

Скорость реакции восстановления закиси-окиси урана водородом зависит прежде всего от температуры (табл. 5).

Таблица 5. Влияние температуры на скорость реакции

восстановления закиси-окиси урана водородом

|  |  |
| --- | --- |
| Температура, °С | Скорость реакции восстановления,  *моль* Н2/*моль* U/*мин* |
| 450 | 0,0021 |
| 470 | 0,0034 |
| 496 | 0,0067 |
| 525 | 0,0135 |
| 581 | 0,0320 |
| 597 | 0,0371 |
| 649 | 0,0467 |
| 705 | 0,0490 |
| 866 | 0,0473 |

Примечание. Реакция восстановления проведена при постоянном парциальном давлении водорода 400 мм рт. ст.; закись-окись урана получена ступенчатым прокаливанием пероксида урана при 250 –300°С до UO3 . 1/2H2O, а затем при 800°С до U3O8.

Начиная с температуры 650°С, скорость реакции больше не увеличивается, поэтому процесс восстановления закиси-окиси урана водородом целесообразно проводить в интервале температур 600 – 700°С, при этом парциальное давление водорода и степень восстановления закиси-окиси также оказывают влияние. С повышением парциального давления водорода скорость реакции восстановления закиси-окиси урана повышается, но сравнительно слабо, поэтому процесс проводится при давлении, близком к атмосферному.

Размер кристаллов закиси-окиси урана также влияет на скорость восстановления (табл. 6).

Таблица 6. Зависимость скорости восстановления закиси-окиси урана

водородом от среднего размера кристаллов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение, из которого получена закись-окись урана | Температура получения закиси-окиси урана, °С | Средний размер кристаллов, мкм | Скорость восстановления закиси-окиси урана при 380°С,  мольН2/мольU/мин. | Скорость восстановления закиси-окиси урана при 545°С,  моль Н2/мольU/мин. |
| UO2C2O4 | <650 | ~0,1 | 0,0023 | 0,036 |
| (NH4)2U2O7 | 650 | ~0,3 | 0,0010 | 0,057 |
| UO4 . 2H2O | 800 | ~0,5 | 0,0002 | 0,019 |

Примечание. Восстановление проведено при постоянном парциальном давлении водорода 400 мм рт. ст.

С уменьшением среднего размера кристаллов закиси-окиси урана возрастает скорость восстановления; только лишь для очень тонкодисперсных материалов, для которых характерно спекание частиц при повышенных температурах, этот эффект несколько смазывается.

Для закиси-окиси урана, полученной при прокаливании триоксида урана в интервале температур 700 –800°С, реакция ее восстановления водородом имеет первый порядок и константа скорости реакции может быть вычислена по уравнению:



где *К* – константа скорости реакции, л/мин;

*Е* – энергия активации реакции, равная 34,2±2.3 ккал/моль;

*R* – газовая постоянная;

*Т* – абсолютная температура, К;

*С* – постоянная, равная 9,69±0,64.

Примеси оксидов металлов (Al2O3, Fe2O3, SiO2 и т. п.) уменьшают скорость восстановления закиси-окиси урана водородом. При восстановлении закиси окиси урана происходит некоторое измельчение порошка: полученный диоксид урана по размерам несколько меньше исходной закиси-окиси урана.

На основе рентгенографических данных установлено, что восстановление триоксида урана протекает в три основные стадии:



На первой стадии UO3 превращается в U3O8+X, имеющую ромбическую структуру и являющуюся верхним пределом области гомогенности U3O8. Вторая стадия протекает при гомогенном переходе от верхнего к нижнему пределу U3O8−X. На последней стадии происходит превращение в кубическую структуру UO2. Скорость восстановления на каждой из этих стадий различна и выражается своим кинетическим уравнением.

Для описания процесса восстановления оксидов урана водородом предложено несколько кинетических уравнений. Однако ни одно из них не является сколько-нибудь точным, так как процесс чрезвычайно сложен. В ходе него одна модификация вещества переходит в другую, изменяются природа и поверхность оксида и характер процесса.

Несмотря на значительные расхождения и даже противоречивость имеющихся экспериментальных данных, процесс восстановления триоксида урана можно описать общим уравнением, используемым обычно для расчета аппаратов. Например, восстановление триоксида урана, полученного прокаливанием уранилнитрита, описывается довольно простым уравнением:



где *L –* степень превращения вещества;

*К* – постоянная, включающая константу скорости реакции;

*T* – продолжительность процесса.

Восстановление высших оксидов урана до диоксида может быть проведено также аммиаком. Технологическая целесообразность этого процесса обусловлена доступностью, взрывобезопасностью аммиака, а также удобством его транспортировки. Возможны два варианта процесса:

1. аммиак предварительно расщепляется и затем полученная азотно-водородная смесь подается на восстановление;
2. восстановление проводится непосредственно в токе аммиака.

Закономерности, рассмотренные для случая восстановления закиси-окиси и триоксида урана водородом, полностью сохраняются и для аммиака.

Аппаратурное оформление процессов

восстановления оксидов урана

Оборудование для восстановления оксидов урана постепенно совершенствовалось от самых примитивных до современных аппаратов. Вот краткий перечень основных аппаратов, в которых осуществляли процесс восстановления: лодочки, помещаемые в трубчатые неподвижные печи; вращающиеся барабанные печи с внешним подогревом; шнековые печи с наруж­ным электронагревом; виброреакторы, где перемешивание и перемещение твердого материала производятся действием вибрации.

В настоящее время наиболее распространены аппараты ки­пящего слоя, высокопроизводительные и полностью автоматизированные. Применение этих аппаратов позволяет получать особо реакционноспособный диоксид урана, который на последующих стадиях может гидрофторироваться с малым избыт­ком HF.

Преимущества аппаратов кипящего слоя видны из сопоставления производительности реакторов различного типа (табл. 7), в которых осуществляют процесс .

**Таблица 7.**  Характеристика реакторов различного типа

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Реактор | *l*, м | *d*, м | *h*,м | *V*, м3 | Производительность, кг/ч |
| Шнековый  Виброреактор  Кипящего слоя из двух труб | 6,7 4,5 2,0 | 0,41 0,6  0,355 | \_\_  0,152  \_\_ | 0,84 0,44 0,49 | 90,6  136 – 227  250 – 540 |

Представляет практический интерес возможность получения диоксида урана из соли в результате одной операции, т. е. Совмещение прокаливания и восстановления. Это возможно для диураната аммония и аммонийуранилтрикарбоната вследствие диссоциации аммиака.

Требования к качеству диоксида урана

К качеству получаемого диоксида урана предъявляют строгие требования, особенно если он предназначается для непосредственного использования в ТВЭЛах. Необходимо принимать эффективные меры по исключению возможности загрязнения диоксида урана продуктами коррозии аппаратуры и другими случайными источниками.

Характерный состав примесей, присутствующих в порошке диоксида урана, полученном из диураната аммония и предназначенном для использования в ядерных реакторах в качестве материала ТВЭЛов, приведен в таблице 8.

Таблица 8. Примеси в порошке диоксида урана,

используемом в качестве материалов ТВЭЛов

|  |  |
| --- | --- |
| Элемент | Содержание примеси, млн−1 |
| Бор | 0,2 |
| Медь | 10 |
| Железо | 60 |
| Никель | 70 |
| Кремний | 50 |
| Свинец | 2 |
| Олово | 1 |
| Хром | 30 |
| Фтор | 100 – 300 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978. С. 228 – 240.

2. Несмеянов А.Н. Радиохимия. М.; Химия, 1978. С. 285 – 286, 290 – 299, 300.

3. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. М.; Госатомиздат, 1961. С. 243 – 258.