

URANIUL (U)

Uraniul face parte dintre elementele care au jucat un rol deosebit la dezvoltarea energiei nucleare prin proprietatea acestuia de a fisiona și a elibera energie. Descoperirea fisiunii nucleare și a reacției în lanț au dus la era tehnologiei nucleare.

Uraniul este destul de răspândit în natură sub forma diferitelor tipuri de minerale (pehblendă, uraninit etc...).

În stare naturală uraniul posedă 3 izotopi (radioactivi) cu următoarea abundență și timp de înjumătățire: ^{238}U ($T_{1/2}=4,5 \times 10^9$ ani la puterea a 9-a), 99,3%; ^{235}U ($T_{1/2}=7,1 \times 10^8$ ani la puterea a 8-a), 0,71% și ^{234}U ($T_{1/2}=2,47 \times 10^5$ ani la puterea a 5-a), 0,005%. Așa cum s-a amintit, singurul izotop fisionabil sub acțiunea neutronilor lenti este ^{235}U . Separarea ^{235}U de ^{238}U a fost unul dintre procesele industriale cele mai importante care a permis de fapt realizarea primei bombe atomice, precum și a tehnologiei nucleare în general.

Uraniul este folosit actualmente drept combustibil nuclear sub forma "Uraniului Metalic" sau a unor compuși chimici.

În toate cazurile se pune problema obținerii, fie a uraniului, fie a unor săruri ale acestuia de puritate nucleară. Impuritățile (chiar urme) pot duce la deranjamente grave, din cauza unor secțiuni eficace de captură mare. Datorită acestui lucru apare necesitatea utilizării unei tehnologii a "substanțelor pure".

Uraniul și sărurile lui se obțin din prelucrarea minereurilor prin două tehnologii chimice. Acestea duc la obținerea unui concentrat chimic. Faza următoare constă din rafinarea sărurilor și apoi obținerea pe cale pirometalurgică a uraniului, a unor combinații sau aliaje ale sale.

Minereurile de uraniu care au un conținut redus de carbonați sunt atacate cu acid sulfuric. După atac are loc separarea fazelor prin filtrare, iar uraniul este extras din soluția acidă fie cu anumiți solvenți organici (amine), fie mai ales cu rășini schimbătoare de ioni. Rășina se eluează, iar uraniul este precipitat sub forma unui diuranat (*yellow cake*). Unele uzine evită faza de filtrare, făcând extracția uraniului cu rășină direct din pulpa acidă (*resin in pulp=RIP*).

Minereurile de uraniu care conțin carbonați nu pot fi prelucrate pe linie acidă din cauza consumului prohibitiv de acid sulfuric. În acest

caz, minereul fin măcinat este supus unui atac alcalin cu solutii de carbonat de sodiu, în reactoare cu barbotare cu aer, de tip pachucas. Aerul joacă de asemenea și rolul de oxidant, căci numai U VIII trece în soluție sub forma unui complex (uraniltricarbonat). Separarea fazelor se face prin filtrare, iar complexul se distruge cu NaOH când precipită diuranatul de sodiu (*yellow cake*). Alte procedee evită și aici filtrarea, folosind procedeul RIP. După elutie se precipită un diuranat.

Pin cele două procedee rezultă un concentrat chimic care este diuranatul (conținutul în uraniu variază între 40-65%).

Concentratul este tratat apoi într-o uzină de rafinare, unde se redizolvă în acid azotic, iar purificarea se face prin extracție cu solvenți (TBP). Reextrasul care conține numai uraniu, este apoi prelucrat tinând seama de produsul final dorit. Pentru obținerea uraniului metalic se poate proceda astfel: soluția apoasă de azotat de uranil se concentrează și se calcinează la UO_3 . Acesta se reduce cu hidrogen (uscat) la UO_2 . Ultimul se fluorurează cu HF anhidru la UF_4 .

UF_4 se reduce final cu calciu sau magneziu la uraniu metalic. Uraniul este prelucrat apoi mecanic și termic. El se introduce în teci de protecție din aluminiu sau aliaje Al-Mg, oțel inoxidabil zircaloy etc. Barele de uraniu astfel proiectate sunt livrate reactoarelor nucleare.

Alteori azotatul de uranil este neutralizat cu amoniac, la diuranat de amoniu, care se calcinează la $UO_3 + UO_2$ și se reduce cu hidrogen la UO_2 . În continuare filiera este aceeași.

În prezent se preferă folosirea UO_2 în locul uraniului metalic datorită calităților sale care-l fac să poată fi utilizat la temperaturi mari. În acest caz, UO_2 este supus procesului de sintetizare.

Reactoarele moderne folosesc uraniu îmbogățit în ^{235}U când se obțin puteri specifice mai mari. Un alt avantaj constă în posibilitatea folosirii apei ca moderator. În acest scop îmbogățirea în ^{235}U se realizează printr-o serie de procese fizice care folosesc diferențele de masă dintre izotopi, ca: difuzia clasică, difuzia termică, centrifugarea, separarea electromagnetică. Uraniul se trece sub forma UF_6 (gaz la temperatura de lucru) căreia i se aplică procedeele amintite.

În soluție apoasă uraniul poate avea următoarele valente: III, IV, V și VI. Compușii cei mai stabili sunt cei hexavalenti.

Uraniul tetravalent există sub forma ionilor U^{4+} numai în soluții puternic acide, căci în alte condiții hidrolizează. Acesta formează complecși stabili cu acizii: oxalic, malic, citric. Soluțiile în care uraniul este pentavalent, disproporționează la uraniu tetravalent și hexavalent.

Oxidantii care presupun un electron la transfer ca, de exemplu, Fe^{+++} , oxidează U^{4+} la UO_2^{2+} (rapid). Pe acest principiu se bazează metodele cele mai des folosite la determinarea uraniului.

Clorura, sulfatul, fluorura si azotatul de uranil sunt solubile în apă. La acidități scăzute, azotatul de uranil (soluție) hidrolizează si formează specii polinucleare complexe. Soluțiile apoase de azotat de uranil sunt parțial ionizate. În soluții nitrice se pot forma complecși de forma $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$, în funcție de concentrația în HNO_3 .

Ionul UO_2^{++} , în prezența carbonatilor alcalini, formează un complex solubil stabil de forma $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, care poate fi distrus de un acid sau de NaOH (aplicatie în industria de prelucrare a minereului).

Uranatii se obțin din soluțiile acide prin neutralizare cu o bază.

Uranilul formează o serie de oxizi, dintre care amintim pe cei mai importanți: U_3O_8 , UO_3 si UO_2 . Primul se poate obține din calcinarea diuranatului de amoniu si azotatului de uranil, UO_3 rezultă prin calcinarea azotatului, iar UO_2 prin reducerea UO_3 cu H.

Peroxidul de uraniu UO_4 precipită dintr-o soluție apoasă a unei săruri de uraniu cu apa oxigenată la $\text{pH}=0,3-3,5$.

Uranilul metalic există sub forma a trei modificatii: α , β , si γ . Trecerea de la forma α la β are loc cu variație de volum (anizotropie) la $660-680^\circ\text{C}$. Acest lucru este un dezavantaj la folosirea lui în reactoarele nucleare si se preferă înlocuirea cu UO_2 sinterizat.