

Апробация методов извлечения урана из растворов, полученных при анализе методом Дэвиса–Грея

© В. Н. Момотов*, А. Ю. Волков, Е. А. Ерин

Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9; *e-mail: momotov@niiar.ru

Получено 14.05.2018, после доработки 14.05.2018, принята к публикации 19.06.2018

УДК 546.05

Исследованы различные варианты химического выделения урана из растворов, полученных при анализе проб ядерных материалов методом Дэвиса–Грея: осадительный, экстракционный, хроматографический. Наилучшие результаты получены с помощью метода анионообменной хроматографии. При этом достигается достаточно хорошая очистка урана от большинства мешающих макропримесей (Fe, Cr, V, Mo).

Ключевые слова: закись-окись урана, осаждение, экстракция, анионный обмен.

DOI: 10.1134/S0033831119030067

В НИИАР создан и успешно эксплуатируется научно-исследовательский и опытно-промышленный комплекс по пирохимическому получению оксидного уранового и уран-плутониевого топлива и изготовлению на его основе методом вибрууплотнения тепловыделяющих элементов, используемых в реакторах на быстрых нейтронах [1, 2].

Контроль массового содержания урана в исходных уранодержащих материалах проводится широко известным методом Дэвиса–Грея [3, 4]. В соответствии с методикой на анализ одной пробы необходимо 1.5–2.0 г закиси-окиси урана. После выполнения анализов уран остается в растворе сложного состава в виде отходов.

Возможны несколько путей обращения с жидкими отходами урана: длительное хранение, компактирование отходов в виде устойчивых отверженных форм, переработка жидких отходов с получением товарного продукта.

Последний является наиболее перспективным с учетом охраны окружающей среды, а также возвращения урана в технологический цикл.

Таким образом, поиск способа и оптимизация условий регенерации растворов урана явились предметом исследований.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на реальных растворах, получаемых после анализа урана. Растворы имеют сложный химический состав: смесь ортофосфорной, серной, азотной и сульфаминовой кислот, железо, сульфат ванадила, бихромат калия; молибдат аммония и уран с концентрацией $\sim 2.7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Реактивы, необходимые для выполнения работы, были марки х.ч. Все растворы готовили с использованием бидистilledированной воды. Трибутилфосфат (ТБФ), который применяли для проведения экс-

тракционных исследований, подвергали дополнительной очистке по методике [5].

Кислотность измеряли с помощью рН-метра-иономера «Эксперт-001» с использованием индикаторного стеклянного электрода марки ЭСЛ-41Г-05. Органическую и водную фазы при экстракции и рэкстракции разделяли центрифугированием на центрифуге марки Labofuge 300. Спектрофотометрические измерения осуществляли с помощью регистрирующих спектрофотометров Beckman DU-640 и Cary 5000. Альфа-спектрометрические измерения проводили с использованием установки на базе спектрометрического устройства СУ-05 и амплитудно-цифрового преобразователя АЦП-8К-42, выпускаемого НПО «Аспект» (Дубна). Регистрацию β -частиц осуществляли ионно-имплантируемым кремниевым детектором фирмы «СНИП-Плюс» (Москва) с площадью окна 450 мм^2 и энергетическим разрешением на уровне 20 кэВ. Погрешность β -спектрометрического определения содержания радионуклидов в пробах составляет 4–6%.

Результаты и обсуждение

При выборе способа регенерации урана предпочтение отдавали методам, не требующим сложного оборудования и основанным на простых химических операциях. Были рассмотрены осадительные, экстракционные и анионообменные методы выделения урана [6–8].

Исследовано несколько осадительных систем: осаждение гидроксидов и фторидов урана с помощью гидроксида натрия и фторида аммония соответственно, соосаждение урана с труднорастворимыми сульфатом и фосфатом бария, избирательное осаждение фосфата урана. Как показали предварительные исследования, при использовании трех первых осадительных систем не достигается количественное осаждение урана, в осадок переходит

Таблица 1. Результаты извлечения урана методом фосфатного осаждения

Номер опыта	Объем раствора, мл	α -Активность раствора по ^{233}U , Бк	α -Активность раствора после осаждения и растворения осадка, Бк	Процент извлеченного U
1	5	170	164	96.5
2	10	340	320	94.1

25–30% целевого продукта.

Обнадеживающие результаты были получены при фосфатном осаждении урана. Сущность метода состоит в том, что при введении NaH_2PO_4 при значении pH раствора, равном 4.5–5.0, уран образует малорастворимые осадки фосфатов UO_2^{2+} и U^{4+} . Однако в этих же условиях осаждаются Fe, Cr, V, присутствующие в растворе в больших количествах. Осаждение этих элементов можно избежать добавлением в раствор перед осаждением урана этилендиаминетрацетата натрия), который образует с указанными элементами прочные комплексы, не осаждающиеся фосфат-ионами [9, 10].

Были проведены две серии экспериментов. В первой осаждение проводили с введением NaH_2PO_4 , во второй – осаждение осуществлялось имеющимися в растворе фосфат-ионами путем подщелачивания раствора до pH 4.5–5.0. Для установления термодинамического равновесия систему выдерживали в течение 0.5 ч. Осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» с последующим их растворением в 6 моль·л⁻¹ HCl. Полноту осаждения контролировали α -спектрометрическим методом по ^{233}U , вводимому в качестве метки. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Установлено, что в обеих сериях достигается количественное осаждение урана. Таким образом, количество фосфат-ионов в растворе достаточно для полного осаждения урана и не требуется дополнительного введения NaH_2PO_4 .

Методом спектрального анализа определена степень очистки урана от основных примесей, содержащихся в перерабатываемых растворах: Fe, Cr и Mo. Полученные результаты одного из опытов представлены в табл. 2.

Из табл. 1 и 2 видно, что за один цикл осаждения достигается удовлетворительная очистка урана от основных макропримесей с достаточно высоким выходом.

При проведении фосфатного осаждения урана требуется строгое поддержание pH раствора 4.5–5.0. Поэтому необходим постоянный контроль и корректировка кислотности в процессе осаждения урана. При работе с большими объемами регенерируемых растворов поддержание величины pH в указанном интервале будет достаточно сложно. Кроме того, при использовании данного подхода требуется раз-

работка процедуры обращения с фосфатными осадками урана.

В технологии регенерации облученного ядерного топлива и переработки отходов радиохимических производств для выделения урана широко используется экстракция с применением трибутилфосфата (ТБФ) [11–15]. Нами изучена экстракция урана в системе ТБФ– HNO_3 в зависимости от концентраций HNO_3 и ТБФ. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Видно, что степень экстракции урана значительно зависит от кислотности. Максимальная степень экстракции урана, равная 68%, достигается при использовании 6.0 моль·л⁻¹ HNO_3 и 30%-ного ТБФ. В найденных оптимальных условиях было исследовано влияние природы разбавителя и времени экстракции на степень извлечения урана в органическую фазу. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Видно, что природа разбавителя и время экстракции слабо влияют на степень извлечения урана в органическую фазу; она составляет 65–70%.

Исследование реэкстракции урана из органической фазы дистиллированной водой, 0.1 и 0.2 моль·л⁻¹ HNO_3 , а также раствором, содержащим 0.03 моль·л⁻¹ ДТПА + 0.3 моль·л⁻¹ лимонной кислоты (pH 2.0), показали, что извлечение U в реэкстракт составляет 50–60%. Таким образом, макси-

Таблица 2. Степень очистки урана от основных примесей

Контролируемая примесь	Содержание в исходном растворе, мг·л ⁻¹	Содержание в растворе очищенного U, мг·л ⁻¹	$K_{\text{очистки}}$
Fe	7000	17	400
Cr	500	7	70
Mo	500	8	60

Таблица 3. Зависимость коэффициента распределения D и степени экстракции урана α от кислотности раствора и концентрации ТБФ ($V_{\text{опр}} : V_{\text{водн}} = 1 : 1$, разбавитель CCl_4 , 20 мин)

$C_{\text{сумма кислот}}, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	$C_{\text{ТБФ}}, \%$	K_d	$\alpha, \%$
1.6	30	0.017	1.7
4.4	30	0.37	27
6.0	30	2.10	68
8.0	30	0.89	47
6.0	20	0.85	46
6.0	40	0.75	43

Таблица 4. Зависимость коэффициента распределения D и степени экстракции урана α от времени экстракции t , соотношения объемов фаз (О : В) и природы разбавителя. Концентрация ТБФ 30%, суммарная концентрация HNO_3 6.0 моль·л⁻¹

t , мин	О : В	Разбавитель	D	α , %
10	1 : 1	CCl_4	1.9	66
20	1 : 1	CCl_4	2.1	68
30	1 : 1	CCl_4	2.3	70
20	2 : 1	CCl_4	1.8	64
20	1 : 1	Синтин	2.2	69
20	1 : 1	Декан	2.0	67

Таблица 5. Степень извлечения урана в зависимости от условий хроматографии

C_{HCl} , моль/л	Число к.о.	C_{HNO_3} в десорбате, моль·л ⁻¹	Содержание U в десорбате, %
5.3	10	8.0	75
7.1	10	8.0	90
7.5	2	0.3	93
8.0	2	0.3	95

Таблица 6. Распределение урана по фракциям при анионообменном выделении

Наименование фракции	Степень извлечения U, %
Фильтрат + обмычки 8 моль·л ⁻¹ HCl	1.8
Промывка 8.0 моль·л ⁻¹ HCl	0.17
Промывка 8 моль·л ⁻¹ HNO_3	0.08
Основной десорбат 0.3 моль·л ⁻¹ HNO_3	93
Дополнительный десорбат 0.3 моль·л ⁻¹ HNO_3	1.9

мальный выход урана с учетом потерь на одном цикле экстракции и реэкстракции составляет 30–40% от исходного.

В последние годы для извлечения актинидов из высокоактивных отходов развивается новый метод экстракции с использованием аддуктов органических реагентов с минеральными кислотами [15]. Применительно к исследуемым растворам использовали аддукт, полученный взаимодействием 100%-ного ТБФ с 12 моль·л⁻¹ HNO_3 .

Исследования по экстракции урана аддуктом показали, что степень его извлечения находится на уровне 70%, как и в случае экстракции 30%-ным ТБФ в CCl_4 . К тому же реэкстракция урана из аддукта дистиллированной водой или 0.1 моль·л⁻¹ HNO_3 протекает значительно хуже: извлечение урана не превышает 20% от исходного.

Проведенные исследования по регенерации урана экстракцией ТБФ показали сложность использования этой системы, требующей для количественного извлечения урана нескольких последовательных циклов экстракции–реэкстракции.

Анионообменные методы широко используются в радиохимической технологии, препартивной и аналитической химии для выделения и очистки актинидов [4, 6, 7, 16–18]. Нами накоплен многолетний опыт применения этого метода для выделения фракций U, Pu, Am–Cm, Nd при исследовании выгорания и нуклидного состава облученного ядерного топлива [19, 20]. Представляло интерес применить этот метод для выделения урана из исследуемого раствора.

Выделение урана проводили на хроматографических колонках с объемом столба анионита 1 см³ (диаметр 0.4, высота 8.0 см). Предварительно анионит Dowex 1×8 (200–400 меш) переводили в хлоридную форму в статических условиях в течение суток в 0.1 моль·л⁻¹ HCl. Кондиционирование колонки проводили пропусканием 5 колоночных объемов (к.о.) 8.0 моль·л⁻¹ HCl. Скорость пропускания растворов через колонку поддерживали на уровне 0.4 мл·мин⁻¹·см⁻².

Перед хроматографическим выделением урана в исходный раствор, содержащий 1.47 мг урана, вводили в виде метки ^{233}U (0.12 мг) и проводили его корректировку концентрированной HCl (11.3 моль·л⁻¹) до заданной концентрации.

Процесс анионообменного выделения урана основан на схеме, примененной нами ранее для выделения фракций урана из растворов ОЯТ [20–22]. Он включал следующие стадии: 1) сорбцию урана; 2) промывку колонки 8 моль·л⁻¹ HCl; 3) дополнительную промывку колонки 8 моль·л⁻¹ HNO_3 ; 4) десорбцию урана 0.3 моль·л⁻¹ HNO_3 .

Исследовано влияние концентрации HCl в растворе после корректировки на выход урана. Концентрацию HCl изменяли от 5.3 до 8 моль·л⁻¹ путем варьирования вводимого количества концентрированной HCl. Результаты этих опытов представлены в табл. 5. Видно, что в изученных условиях выход урана в десорбате изменяется от 75 до 95%. Наилучшие результаты получены при сорбции урана из 8 моль·л⁻¹ HCl и при десорбции урана раствором 0.3 моль·л⁻¹ HNO_3 .

На основании полученных результатов предложена схема анионообменного выделения урана, представленная на рисунке. По предложенной схеме проведена серия из трех процессов очистки урана. Результаты одного из них приведены в табл. 6. Из табл. 6 видно, что практически весь уран находится в основном десорбате (фракция урана). Анализ всех фракций показывает, что использование предложенного метода позволяет извлечь из раствора около 97% урана.

Методом спектрального анализа определяли степень очистки урана от основных примесей, со-

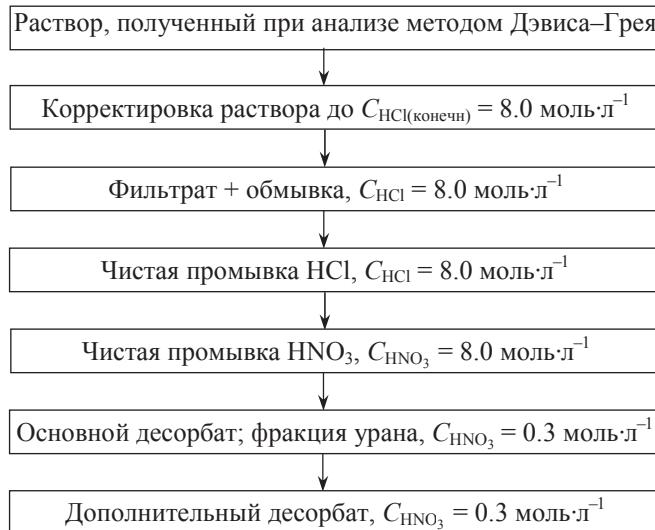


Схема проведения процесса анионообменной хроматографии.

Таблица 7. Степень очистки урана от основных примесей с помощью анионообменной хроматографии

Контролируемая примесь	Содержание в исходном растворе, $\text{мг}\cdot\text{l}^{-1}$	Содержание в растворе очищенного U , $\text{мг}\cdot\text{l}^{-1}$	$K_{\text{очистки}}$
Fe	7000	2.6	270
Cr	500	2.4	210
Mo	500	2.1	240
V	300	2.3	130

держащихся в перерабатываемых растворах: Fe, Cr, Mo и V. Полученные результаты представлены в табл. 7. Видно, что за один цикл достигается достаточная степень очистки урана от основных макро-примесей.

Специальными исследованиями нами определена емкость смолы до проскока по урану, равная $19 \text{ мг}/\text{см}^3$. Для исключения проскока урана зона его сорбции должна поддерживаться на уровне 80% от полного объема колонки. Таким образом, для регенерации 1 л раствора, полученного при анализе методом Дэвиса–Грея, необходима хроматографическая колонка объемом 180 см^3 .

После анионообменной очистки уран находится в растворе $0.3 \text{ моль}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$, данный раствор позволяет осаждать диуранат аммония для последующего получения U_3O_8 [8, 10].

После проведения процесса анионообменной хроматографии смолу подвергали регенерации промывкой 20–30 к.о. дистиллированной воды,

кондиционировали концентрированной HCl . Таким образом, процесс хроматографии можно проводить многократно на одной и той же порции смолы.

Таким образом, нами разработан способ регенерации урана из растворов, полученных при его анализе методом Дэвиса–Грея, обеспечивающий получение конечного продукта в виде U_3O_8 .

Список литературы

- [1] Скиба О. В. и др. Пирохимические процессы в топливном цикле реакторов на быстрых нейтронах. Димитровград, 2012. 347 с.
- [2] Маершин А. А. Тепловыделяющие элементы с виброуплотненным оксидным топливом. Димитровград, 2007. 326 с.
- [3] Davies W., Gray W. // Talanta. 1964. Vol. 11. P. 1203–1211.
- [4] Davies W., Gray W., McLeod K. C. // Talanta. 1970. Vol. 17, N 9. P. 937–944.
- [5] Казанский Б. А. Синтезы органических препаратов. М.: Наука, 1953. С. 539–541.
- [6] Крещков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 2: Теоретические основы. Количественный анализ. М.: Химия, 1971. 450 с.
- [7] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1966. С. 856–864.
- [8] Рябчиков Д. И., Сенявин М. М. Аналитическая химия урана. М.: Наука, 1962. С. 259–343.
- [9] Кобец Л. В., Умрейко Д. С. // Успехи химии. 1983. Т. 52, N 6. С. 897–921.
- [10] Палей П. Н. Аналитическая химия урана и тория. М.: Издво иностран. литературы, 1956. С. 21–60, 166.
- [11] Тураев Н. С., Жерин И. И. Химия и технология урана. М.: Руда и металлы. 2006. С. 302–307, 328–332.
- [12] Николотова З. Н. Экстракция нейтральными органическими соединениями: Актиноиды: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 89–106.
- [13] Пяртман А. К., Беринский А. Е., Копырин А. А. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, N 5. С. 411–414.
- [14] Землянухин В. И., Савоскина Г. П., Пушленков М. Ф. // Радиохимия. 1964. Т. 6. С. 694–702.
- [15] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 5. С. 453–455.
- [16] Егоров Е. В., Макарова С. Б. Ионный обмен в радиохимии. М.: Атомиздат, 1971. С. 203–213.
- [17] Carolan J. V. // J. Hazard. Mater. 2016. Vol. 318. P. 266–281. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.027.
- [18] Onishi T., Koyama S., Masud R. et al. // J. Ion Exch. 2014. Vol. 25, N 4. P. 266–281.
- [19] Новиков Ю. Б., Габескерия В. Я., Грызина В. В. и др. // Атом. энергия. 1977. Т. 43, N 4. С. 240.
- [20] Ерин Е. А., Момотов В. Н., Волков А. Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 4. С. 325–330.
- [21] Волков А. Ю., Баранов А. А., Борисенков В. И. и др. // Сб. тр. НИИАР. 2000. Вып. 1. С. 38–45.
- [22] Timofeev G. A., Chistyakov V. M., Borisenkov V. I., Popov Yu. S. // 5th Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry. Pontresina (Switzerland), Sept. 3–8, 2000. Vol. 1. P. 286–287.