

## 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 виброуплотнения тепловыделяющих элементов, используемых в реакторах на быстрых нейтронах [1, 2].

Контроль массового содержания урана в исходных урансодержащих материалах проводится широко известным методом Дэвиса–Грея [3, 4]. В соответствии с методикой на анализ одной пробы необходимо 1.5–2.0 г закиси-оксида 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 отвержденных 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 бидистиллированной 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 рекстракции 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  $\beta$ -частиц осуществляли ионно-имплантируемым кремниевым детектором фирмы «СНИП-Плюс» (Москва) с площадью окна  $450 \text{ мм}^2$  и энергетическим разрешением на уровне 20 кэВ. Погрешность  $\beta$ -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	$\alpha$ -Активность раствора по $^{233}\text{U}$ , Бк	$\alpha$ -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  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при значении pH раствора, равном 4.5–5.0, уран образует малорастворимые осадки фосфатов  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{U}^{4+}$ . 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 этилендиаминтетраацетата натрия), который образует с указанными элементами прочные комплексы, не осаждаемые фосфат-ионами [9, 10].

Были проведены две серии экспериментов. В первой осаждение проводили с введением  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 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<sup>-1</sup> HCl. Полноту осаждения контролировали  $\alpha$ -спектрометрическим методом по  $^{233}\text{U}$ , 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  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

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– $\text{HNO}_3$  в зависимости от концентраций  $\text{HNO}_3$  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<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  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<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$ , а также раствором, содержащим 0.03 моль·л<sup>-1</sup> ДТПА + 0.3 моль·л<sup>-1</sup> 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 <sup>-1</sup>	Содержание в растворе очищенного U, мг·л <sup>-1</sup>	$K_{\text{очистки}}$
Fe	7000	17	400
Cr	500	7	70
Mo	500	8	60

**Таблица 3.** Зависимость коэффициента распределения  $D$  и степени экстракции урана  $\alpha$  от кислотности раствора и концентрации ТБФ ( $V_{\text{орг}} : V_{\text{водн}} = 1 : 1$ , разбавитель  $\text{CCl}_4$ , 20 мин)

$C_{\text{сумма кислот}}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C_{\text{ТБФ}}$ , %	$K_d$	$\alpha$ , %
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  $\alpha$  от времени экстракции  $t$ , соотношения объемов фаз (О : В) и природы разбавителя. Концентрация ТБФ 30%, суммарная концентрация  $\text{HNO}_3$  6.0 моль·л<sup>-1</sup>

$t$ , мин	О : В	Разбавитель	$D$	$\alpha$ , %
10	1 : 1	$\text{CCl}_4$	1.9	66
20	1 : 1	$\text{CCl}_4$	2.1	68
30	1 : 1	$\text{CCl}_4$	2.3	70
20	2 : 1	$\text{CCl}_4$	1.8	64
20	1 : 1	Синтин	2.2	69
20	1 : 1	Декал	2.0	67

**Таблица 5.** Степень извлечения урана в зависимости от условий хроматографии

$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	Число к.о.	$C_{\text{HNO}_3}$ в десорбате, моль·л <sup>-1</sup>	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 + обмывки 8 моль·л <sup>-1</sup> HCl	1.8
Промывка 8.0 моль·л <sup>-1</sup> HCl	0.17
Промывка 8 моль·л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	0.08
Основной десорбат 0.3 моль·л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	93
Дополнительный десорбат 0.3 моль·л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	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<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>.

Исследования по экстракции урана аддуктом показали, что степень его извлечения находится на уровне 70%, как и в случае экстракции 30%-ным ТБФ в  $\text{CCl}_4$ . К тому же реэкстракция урана из аддукта дистиллированной водой или 0.1 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 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, препаративной 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 см<sup>3</sup> (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<sup>-1</sup> HCl. Кондиционирование колонки проводили пропусканием 5 колоночных объемов (к.о.) 8.0 моль·л<sup>-1</sup> HCl. Скорость пропускания растворов через колонку поддерживали на уровне 0.4 мл·мин<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>.

Перед хроматографическим выделением урана в исходный раствор, содержащий 1.47 мг урана, вводили в виде метки <sup>233</sup>U (0.12 мг) и проводили его корректировку концентрированной HCl (11.3 моль·л<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup> HCl; 3) дополнительную промывку колонки 8 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>; 4) десорбцию урана 0.3 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>.

Исследовано влияние концентрации HCl в растворе после корректировки на выход урана. Концентрацию HCl изменяли от 5.3 до 8 моль·л<sup>-1</sup> путем варьирования вводимого количества концентрированной HCl. Результаты этих опытов представлены в табл. 5. Видно, что в изученных условиях выход урана в десорбат изменяется от 75 до 95%. Наилучшие результаты получены при сорбции урана из 8 моль·л<sup>-1</sup> HCl и при десорбции урана раствором 0.3 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>.

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-

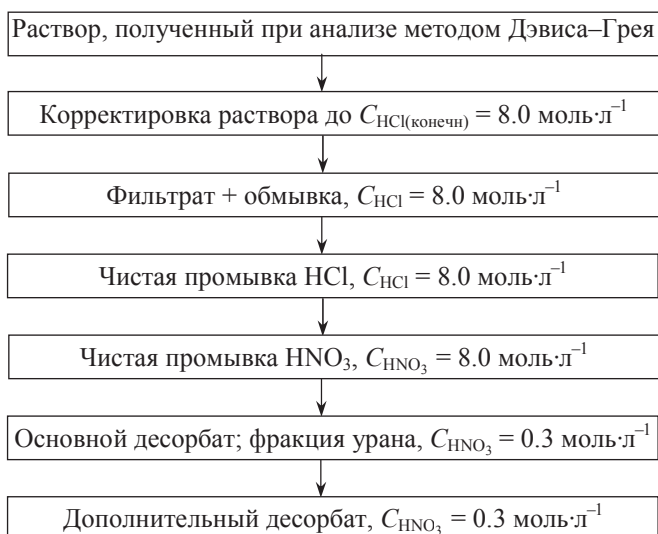


Схема проведения процесса анионообменной хроматографии.

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

Контролируемая примесь	Содержание в исходном растворе, мг·л <sup>-1</sup>	Содержание в растворе очищенного U, мг·л <sup>-1</sup>	$K_{\text{очистки}}$
Fe	7000	2.6	270
Cr	500	2.4	210
Mo	500	2.1	240
V	300	2.3	130

держатся 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 макропримесей.

Специальными исследованиями нами определена емкость смолы до проскока по урану, равная 19 мг/см<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>.

После анионообменной очистки уран находится в растворе 0.3 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, данный раствор позволяет осаждать диуранат аммония для последующего получения U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [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<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

### 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] Крешков 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.: Изд-во 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.*