

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРАТА КАРБАМИДА В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ УРАНА

© 2020 г. Ю. В. Островский<sup>a,b,\*</sup>, Г. М. Заборцев<sup>a</sup>, Д. Ю. Островский<sup>a</sup>

<sup>a</sup> НПП «ЭЙДОС», 630075, Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 2

<sup>b</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

\*e-mail: ostrovsky@sibmail.com

Получена 18.02.2020, после доработки 03.06.2020, принята к публикации 04.06.2020

Исследовано влияние добавки нитрата карбамида в экстракционном аффинаже урана на емкость экстрагента (23%-ный ТБФ в органическом разбавителе), полноту реэкстракции урана из насыщенного экстрагента, а также остаточную концентрацию урана в азотнокислом рафинате. В экспериментах использовали нитратно-карбамидный и азотнокислый растворы, содержащие нитрат уранила  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ , полученный при растворении закиси-оксида урана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Реэкстракцию урана проводили подкисленной водой при pH 3. Установлено, что емкость экстрагента по урану для нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов сопоставима, что позволяет использовать нитрат карбамида в качестве высаливателя уранилнитрата. Остаточная концентрация урана в рафинате после карбамидной денитрации не превышает 13.6–14.1 мг/л. Раствор аммонийнокарбонатных солей также обеспечивает полноту твердофазной реэкстракции урана из экстрагента, насыщенного в нитратно-карбамидном растворе. Накопление нитрата карбамида в технологическом цикле отсутствует при кислотности исходного раствора 0.4–0.6 моль/л. Рассчитана температура устойчивости исследуемой системы. Предложен процесс гидролиза нитрата карбамида до нитрата аммония при повышенном давлении. Полученный раствор после коррекции кислотности может быть использован в качестве десорбирующего реагента в процессе сорбционного аффинажа урана технологии подземного выщелачивания урана.

**Ключевые слова:** аффинаж урана, карбамидная денитрация рафинатов, нитрат карбамида, экстракция урана, гидролиз нитрата карбамида, нитрат аммония, подземное выщелачивание урана

DOI: 10.31857/S0033831120050093

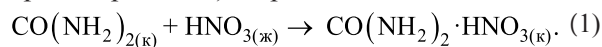
## ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных экологических задач на предприятиях фабрикации ядерного топлива, использующих в своем технологическом цикле АДУ-процесс (аммоний диуранат), является денитрация рафинатов азотнокислого аффинажа урана.

Содержание азотной кислоты в экстракционных рафинатах может достигать 4 моль/л, поэтому перед сбросом стоков в хвостохранилище избыточную кислотность рафинатов нейтрализуют щелочным агентом, как правило, гидроксидом кальция. Однако этот прием не приводит к снижению поступления в хвостохранилище жидких радиоактивных отходов нитрат-ионов, которые активно способствуют миграции тяжелых и радиоактивных металлов в прилегающем почвенном слое.

Для того чтобы снизить поступление нитрат-ионов, необходимо снизить концентрацию свобод-

ной азотной кислоты, находящейся в рафинате, что может быть осуществлено методом карбамидной денитрации [1–5]. При добавке карбамида в азотнокислый рафинат образуется малорастворимый моносолеват карбамида с азотной кислотой (нитрата карбамида) по реакции:



Нитрат карбамида представляет собой кристаллическое соединение (комплекс включения или аддукт) [6], поэтому он практически не загрязняется примесями, содержащимися в рафинате [3], и легко отделяется от водной фазы.

Поскольку другие методы денитрации азотнокислых растворов отличаются высокой энергоемкостью [7, 8], низкой производительностью процесса [9] или образованием трудноутилизуемых полупродуктов [10], технология карбамидной

**Таблица 1.** Состав исходных урансодержащих растворов

Вещество	Растворы, г/л	
	нитратно-карбамидный	азотнокислый
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (по U)	70.0	70.0
HNO <sub>3</sub>	30.0	30.0
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>	75.0	–

денитрации рафинатов азотнокислого аффинажа урана представляет определенный практический интерес. При карбамидной денитрации экстракционных рафинатов происходит образование и накопление осадка нитрата карбамида, количество которого зависит от исходной кислотности рафинатов. Нитрат мочевины можно использовать в процессах растворения урановых концентратов (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) в качестве высаливателя в экстракционном аффинаже урана [11, 12] или для синтеза нитрата аммония, используемого при десорбции урана из смол при подземной добыче урана [13].

В данной статье авторы публикуют результаты исследований по использованию нитрата карбамида в данных процессах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагента использовали 23%-ный ТБФ в органическом разбавителе. Нитрат карбамида [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>] получали по методике, изложенной в работе [3], при этом использовали карбамид и азотную кислоту марки х.ч. Концентрацию

**Таблица 2.** Условия экстракции урана из нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов

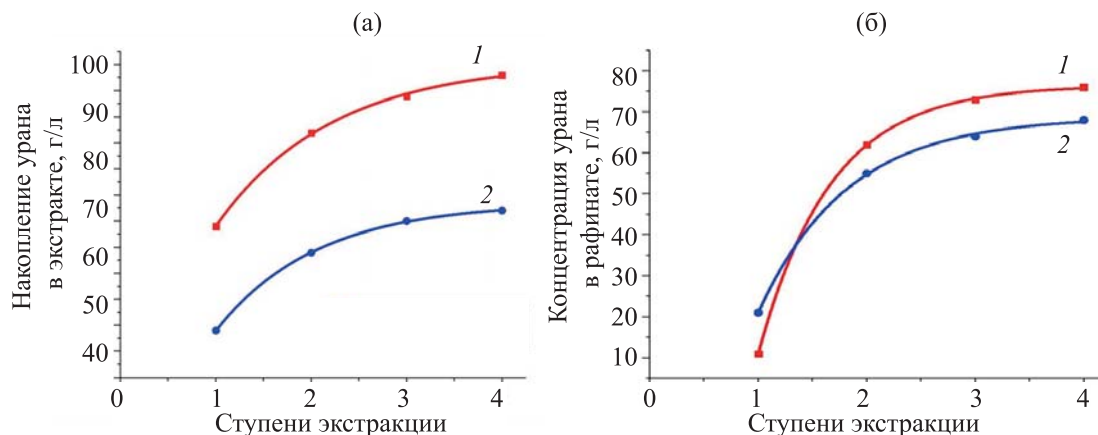
Параметр	Значение
Экстрагент	23%-ный ТБФ в органическом разбавителе
Соотношение фаз на экстракции	O : B = 1 : 1
Время контакта фаз на экстракции	5 мин
Число ступеней экстракции	4 ступени
Температура экстракции	20°C
Частота вращения мешалки	1000 мин <sup>-1</sup>

урана определяли фотоколориметрическим методом по стандартным методикам с использованием Арсеназо III. Концентрацию уранилнитрата рассчитывали по содержанию урана(VI). Содержание нитрата карбамида рассчитывали по общему азоту.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах использовали экстрагент (23% ТБФ в органическом разбавителе), нитрат карбамида [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>] получали по методике, изложенной в работе [3], при этом использовали карбамид и азотную кислоту марки ХЧ. Концентрацию урана определяли фотоколориметрическим методом по стандартным методикам с использованием реагента Арсеназо III. Концентрацию уранилнитрата рассчитывали по содержанию урана(VI). Содержание нитрата карбамида рассчитывали по общему азоту.

**Использование нитрата карбамида в аффинаже урана.** При использовании нитрата карбамида в экстракционном аффинаже урана важно знать влияние карбамида на изменение емкости



**Рис. 1.** Экстракция урана из (1) нитратно-карбамидного и (2) азотнокислого растворов. а – накопление урана в экстракте, б – остаточная концентрация урана в рафинате.

**Таблица 3.** Параметры экстракционной обработки нитратно-карбамидного и азотнокислого урансодержащих растворов

Раствор	Номер ступени экстракции	Время расслаивания фаз, с
Нитратно-карбамидный	1	124
	2	120
	3	120
	4	60
Азотнокислый	1	184
	2	180
	3	150
	4	175

экстрагента по урану, полноту реэкстракции урана из насыщенного экстрагента при использовании карбамида, а также на остаточную концентрацию урана в рафинате.

**Влияние карбамида на емкость экстрагента по урану.** В экспериментах по экстракции экстрагент приводили в контакт последовательно с несколькими порциями свежего нитратно-карбамидного [система  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-HNO}_3\text{-HNO}_3$ ] или азотнокислого [система  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ] растворов, содержащих  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , полученный при растворении закиси-окиси урана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Составы исходных растворов представлены в табл. 1.

Условия экспериментов по экстракции урана из нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов представлены в табл. 2.

Параметры экстракционной обработки растворов представлены в табл. 3, а результаты экспериментов – на рис. 1. Из данных табл. 3 следует, что по мере насыщения экстрагента ураном в нитратно-карбамидном растворе расслаивание фаз ускоряется до 60 с.

При экстракции урана из нитратно-карбамидного раствора емкость экстрагента по урану достигает 98.0 г/л, а из азотнокислого раствора – 72 г/л, что объясняется большей кислотностью исходного нитратно-карбамидного раствора.

**Полнота реэкстракции урана.** Насыщение экстрагента по урану [система  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ] приводили в соответствие с условиями, указанными в табл. 2. Состав исходных растворов представлен в табл. 1

Твердофазную реэкстракцию урана проводили в 2 ступени с использованием на каждой ступени свежего раствора аммонийнокарбонатных солей

**Таблица 4.** Условия твердофазной реэкстракции урана

Параметр	Значение
Экстрагент	23%-ный ТБФ в органическом разбавителе
Реэкстрагент	Раствор 17.5 мас% аммонийнокарбонатных солей + 5 мас% $\text{NH}_4\text{OH}$
Соотношение фаз на реэкстракции	$\text{O} : \text{B} = 1 : 1$
Время контакта фаз при реэкстракции	30 мин
Число ступеней реэкстракции	2 ступени
Температура реэкстракции	20°C
Частота вращения мешалки	1000 мин <sup>-1</sup>

[14]. Условия экспериментов по реэкстракции урана представлены в табл. 4.

При твердофазной реэкстракции урана из насыщенного экстракта на первой ступени извлекается не менее 95.5% урана, а на второй ступени – до 4.5% урана. Эти результаты позволяют утверждать, что присутствие нитрата карбамида в исходном растворе не препятствует количественному извлечению урана из экстракта.

**Остаточная концентрация урана в рафинате при использовании нитрата карбамида.** Для установления влияния карбамида на остаточную концентрацию урана в рафинате были проведены эксперименты по экстракции урана из нитратно-карбамидного [система  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ] и азотнокислого [система  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ] растворов, содержащих 70 г/л урана в виде нитрата уранила, полученного при растворении закиси-окиси урана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ).

В ходе экспериментов использовали один и тот же раствор, который приводили в контакт с порцией свежего экстрагента, содержащего 27.7 г/л  $\text{HNO}_3$ . Составы исходных водных растворов представлены в табл. 1, а условия экспериментов – в табл. 2.

В результате 4 ступеней экстракции остаточная концентрация рафинатов по урану снижается соответственно до 13.6 и 14.1 мг/л.

При охлаждении рафината, полученного после 4-й ступени экстракции из нитратно-карбамидного раствора, до 0°C, выпадает плотный осадок нитрата карбамида (25–30% от объема раствора), который можно утилизировать или повторно ис-

**Таблица 5.** Составы экстракционных рафинатов

Вещество	Размерность	Рафинат № 1	Рафинат № 2
HNO <sub>3</sub>	моль/л	2.0	2.0
Al <sup>3+</sup>	г/л	–	25–35
F <sup>-</sup>	г/л	–	25–40
U <sub>общ</sub>	мг/л	50	50

пользовать в процессах экстракционного аффинажа урана или растворения урановых концентратов. Граница температурной устойчивости системы для данного рафината, рассчитанная по методике, представленной в работе [15], составляет 3.8°C.

**Анализ накопления нитрата карбамида при экстракционном аффинаже урана.** Схема экстракционного аффинажа урана с использованием нитрата карбамида предусматривает растворение урановых концентратов в азотной кислоте, подкисление полученного раствора нитратом карбамида, экстракцию урана, а затем карбамидную денитрацию рафината с получением осадка нитрата карбамида и его возврата в голову технологического процесса [12]. Оптимальными для проведения предложенного процесса являются условия, когда весь нитрат карбамида, образующийся в процессе карбамидной денитрации экстракционных рафинатов, возвращается в технологический цикл.

Оценку накопления избытка нитрата карбамида при экстракционном аффинаже урана проводили в условиях, когда растворение урановых концентратов происходит при избытке азотной кислоты в интервале 0.0–2.0 моль/л, а доводка концентрация азотной кислоты в рафинате до 2.0 моль/л обеспечивается добавкой нитрата карбамида.

Составы использованных экстракционных рафинатов (№ 1 и № 2) приведены в табл. 5. Высокое содержание алюминия и фтора в составе рафината № 2 обусловлено проведением АДУ-процесса.

Степени извлечения азотной кислоты в виде CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> и остаточное содержание HNO<sub>3</sub> при карбамидной денитрации рафинатов представлены в табл. 6.

Установлено, что при кислотности исходного раствора, образующегося при растворении урановых концентратов, 0.4–0.6 моль/л, доведении его по кислотности до 2.0 моль/л и последующей денитрации рафинатов карбамидом накопление нитрата карбамида в технологическом цикле практически отсутствует. В этих условиях весь образующийся нитрат карбамида может быть использован как донор азотной кислоты в процессах

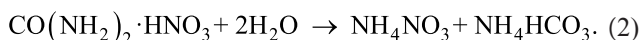
**Таблица 6.** Показатели карбамидной денитрации рафинатов

Характеристика	Рафинат № 1	Рафинат № 2
Степень извлечения HNO <sub>3</sub> в виде CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> , %	70	80
Остаточное содержание HNO <sub>3</sub> , моль/л	0.6	0.4

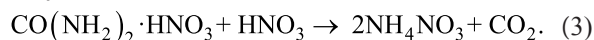
растворения урановых концентратов и коррекции кислотности исходного раствора перед экстрагированием урана трибутилфосфатом в органическом разбавителе.

**Использование продукта гидролиза нитрата карбамида в технологии подземного выщелачивания урана.** При кислотности исходного раствора более 2.0 моль/л накопление нитрата карбамида неизбежно, что создаст определенные сложности с его хранением и дальнейшим использованием. Радикальным решением этой проблемы может быть его поставка в твердом виде на площадки подземного выщелачивания урана с последующим гидролизом нитрата карбамида до нитрата аммония при атмосферном или повышенном давлении [16].

Нитрат карбамида гидролизуется в нитрат аммония по реакции



Термодинамические расчеты, подтверждающие возможность и эффективность проведения реакции (2) при повышенной температуре и давлении, представлены авторами в работе [16]. Поскольку бикарбонат аммония термически неустойчив и при небольшом нагревании распадается на аммиак, воду и углекислый газ, то для связывания выделяющегося аммиака в раствор добавляют азотную кислоту:



Полученный раствор нитрата аммония после коррекции pH можно использовать в качестве десорбирующего реагента для процесса сорбционного аффинажа урана на предприятиях подземного выщелачивания урана [13], например, АО «ДАЛУР» (Курганская обл.) [17]. В этом случае уранодобывающим предприятиям можно отказаться от закупки значительной части дорогостоящего товарного нитрата аммония при сохранении качества получаемой закиси-окиси урана. Процесс гидролиза нитрата карбамида может быть наиболее эффективно реализован при повышенном давлении.

В ходе экспериментальных работ использовали растворы, составы которых представлены в табл. 7.

**Таблица 7.** Состав используемых растворов (г/л)

Вещество	Раствор № 1	Раствор № 2
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	200	200
$\text{HNO}_3$	–	100

Процесс гидролиза нитрата карбамида при повышенной давлении проводили в течение 4 ч в лабораторном автоклаве объемом 70 мл (материал – сталь 12Х18Н10Т) при температуре 150°C. В процессе гидролиза давление в автоклаве возрастало до 20–25 атм. Результаты исследования представлены на рис. 2.

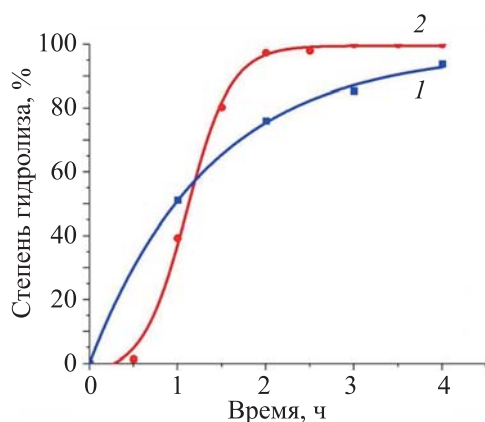
Как видно из данных рис. 2, процесс автоклавного гидролиза протекает количественно, а добавка азотной кислоты с целью увеличения выхода нитрата аммония до теоретического ускоряет процесс в 2 раза.

### ВЫВОДЫ

Использование нитрата карбамида в качестве донора азотной кислоты не ухудшает показателей экстракционного аффинажа урана по сравнению с традиционной схемой, однако экологические характеристики предлагаемой схемы значительно лучше. Образующийся в процессе денитрации экстракционных рафинатов нитрат карбамида может быть возвращен в голову технологического цикла или выведен из него и гидролизован в автоклаве до нитрата аммония, используемого в процессах сорбционного аффинажа урана.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



**Рис. 2.** Зависимость степени гидролиза нитрата карбамида от времени при  $T = 150^\circ\text{C}$ : (1) раствор № 1, (2) раствор № 2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молодкин А.К., Эллерт Г.В., Иванова О.М., Скотникова Г.А. // ЖНХ. 1967. Т. 12, № 4. С. 947.
2. Narayanan Kutty T.R., Vasudeva Murthy A.R. // Indian J. Chem. 1973. Vol. 11, N 3. P. 253.
3. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Якобчук С.П., Александров А.Б., Хлытин А.Л., Гусев А.А. // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 3. С. 232.
4. Островский Ю.В., Заборцев Г.М. // Вестник УГТУ-УПИ. Радиохимия. Тр. II Уральской конф. Екатеринбург, 2004. С. 134.
5. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Александров А.Б., Сайфутдинов С.Ю., Дробяз А.И., Хлытин А.И. Патент RU 2253161. Оpubл. 27.05.2005. // Б.И. 2005. № 15.
6. Нурахметов Н.Н. // Итоги науки и техники. Сер.: Физ. химия. 1989. № 4. С. 64.
7. Жильбер Ш., Антуан Ф., Сильви Д. Патент RU 2179761. Оpubл. 20.02.2002 // Б.И. 2002. № 5.
8. Квэкенбуш А.Б. Патент RU 2061671. Оpubл. 10.06.1996 // Б.И. 1996. № 16.
9. Васильев Ю.Б., Эвентов В.Л., Громыко В.А., Гададьмов В.Б. // Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия. 1990. Т. 31. С. 55.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3: Меди сульфиды–Полимерные красители / Под ред. Кнунянц И.Л., Зефирова Н.С., Кулова Н.Н., Золотова Ю.А., Кабанов В.А., Калечиц И.В., Колотыркин Я.М., Коптюг В.А., Кутепов А.М., Малюсов В.А., Нефедов О.М., Тальрозе В.Л., Спиринов А.С., Степанов Н.Ф., Шолле В.Д., Ягодин Г.А. М.: Сов. энциклопедия, 1992. С. 639.
11. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Александров А.Б., Дробяз А.И., Сайфутдинов С.Ю., Хлытин А.Л. Патент RU 2295168. Оpubл. 10.03.2007 // Б.И. 2007. № 7.
12. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Чапаев И.Г., Александров А.Б., Сайфутдинов С.Ю., Хлытин А.Л. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 30.
13. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Металлургия ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1968. 2-е изд. С. 207.
14. Шевченко В.Б., Сударииков Б.Н. Технология урана. М.: Гос. изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. С. 234.
15. Голощанов Р.Г., Дедов Н.В., Дорда Ф.Л., Скотникова В.Н. // Тез. докл. Второй Рос. конф. по радиохимии. Димитровград: НИИАР, 1997. С. 214.
16. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Жерин И.И., Островский Д.Ю., Егоров Н.Б. // Альтернативная энергетика и экология. 2017. № 13–15 (225–227). С. 101.
17. Санников В.Н., Луценко Н.И. // Горный журн. 2017. № 8. С. 23.