

ВЫБОР МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Е.А. Слабоспицкая¹, Н.В. Свичкар¹, Ф.В. Белкин²

¹*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,*

²*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*

Харьков, Украина

E-mail: nata@kipt.kharkov.ua

Рассмотрены и изучены методы осаждения труднорастворимых соединений урана с целью получения оксида урана в виде закиси-окиси. Выбран оптимальный метод осаждения урана из азотнокислого урансодержащего раствора. Было определено, что наиболее предпочтительным является осаждение урана перекисью водорода. Проведен рентгеноструктурный анализ исходного материала и полученного продукта.

ВВЕДЕНИЕ

Использование высокообогащенного урана (ВОУ) в качестве топлива для научно-исследовательских реакторов противоречит концепции нераспространения ядерных материалов, имеющих стратегическое значение. По этой причине прилагаются усилия международных организаций по прекращению использования ВОУ в исследовательских реакторах посредством поддержки конверсии этих ядерных установок на использование низкообогащенного урана (НОУ). Тем не менее, даже исследовательские реакторы на ВОУ-топливе с относительно небольшим содержанием ВОУ в активной зоне могут иметь значительные запасы ВОУ в виде свежего и отработанного топлива. Наличие достаточно большого количества высокообогащенного топлива в исследовательских институтах различных стран мира также представляет потенциальную опасность. Поэтому было принято решение отказаться от ВОУ-топлива и начать использовать в своих исследованиях топливо из НОУ [1].

В связи с этим стоит задача по переработке ВОУ путем смешивания урансодержащих материалов с высоким и низким содержанием ^{235}U с целью конвертировать их в формы, приемлемые для изготовления топлива с обогащением менее 20 %, которое может быть использовано в исследовательских реакторах.

Используют три основных метода, с помощью которых можно смешивать урансодержащие материалы с различным обогащением по ^{235}U : механического смешивания, вакуумной плавки и химического смешивания.

Для получения соединений урана из имеющихся материалов в формах, пригодных для дальнейшего использования при изготовлении ядерного топлива, предпочтительным является метод химического смешивания урансодержащих растворов с различным обогащением (при этом происходит наиболее равномерное смешивание изотопов ^{235}U и ^{238}U), с последующим их осаждением в виде труднорастворимых соединений. Важной особенностью данного метода является возможность смешивания различных урансодержащих материалов (оборотов), которые невозможно смешать методами механического смешивания или плавки. Одной из основных про-

блем при использовании этого метода является минимизация безвозвратных потерь ядерного материала.

Целью данной работы был выбор оптимального метода осаждения соединений урана из азотнокислого урансодержащего раствора и анализ условий, при которых можно получить максимальный выход продукта.

Количественное осаждение зависит от определенных условий, среди которых наибольшее значение имеют температура и pH раствора.

1. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ТРУДНО-РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Существует множество методов осаждения урана из азотнокислых растворов, среди которых наиболее изученными являются осаждение щавелевой кислотой, 8-оксихинолином, гидроксидом аммония, аммиаком, перекисью водорода и многими другими.

Из этих методов можно выделить два наиболее оптимальных: осаждение урана гидроксидом аммония (NH_4OH) и перекисью водорода (H_2O_2).

Основными преимуществами этих методов являются: простота выполнения, дешевизна осадителя, полнота осаждения, получение сбросных по урану маточных растворов.

1.1. Осаждение урана гидроксидом аммония

Осаждение урана из азотнокислых урансодержащих растворов гидроксидом аммония происходит при pH от 3 до 9 [2]. Ион уранила вначале гидролизует с образованием моногидроксиуранил-иона UO_2OH^+ , а затем переходит в диурановую кислоту, выпадающую из раствора в осадок. При достаточном избытке гидроксида аммония диурановая кислота превращается в диуранат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Уран осаждается количественно, если в растворе отсутствуют анионы, образующие прочные комплексы с уранил-ионом.

Растворы гидроксида аммония готовят из жидкого аммиака NH_3 , которым насыщают свежeproкипяченную воду. Растворы гидроксида аммония не должны содержать кремниевой кислоты, так как она завышает результаты эксперимента. Для уменьшения растворимости осадка $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ осаждение

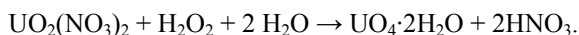
проводится в присутствии достаточного количества солей аммония (NH_4NO_3 или NH_4Cl).

Для промывания осадка предпочтительнее использовать NH_4NO_3 вследствие того, что при прокаливании осадков, содержащих хлориды, возможны потери из-за летучести UO_2Cl_2 .

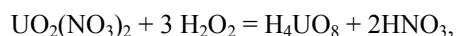
Селективность реакции осаждения урана гидроксидом аммония может быть значительной, если осаждение проводить в присутствии этилендиамина-тетрауксусной кислоты (ЭДТК). Однако в присутствии ЭДТК осаждение урана гидроксидом аммония не является количественным, так как в фильтрате остается уран от 2 до 10 мг/л.

1.2. Осаждение урана перекисью водорода

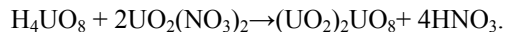
Осаждение урана перекисью водорода основано на образовании труднорастворимых перекисных соединений при добавлении H_2O_2 к слабокислым растворам солей уранила [3]. Уравнение реакции имеет следующий вид:



Уран, присутствующий в других валентных состояниях, при окислении H_2O_2 образует нерастворимые перекисные соединения. На основании более поздних представлений и исследований предполагается, что реакция идет через промежуточную стадию с образованием надурановой кислоты H_4UO_8 :



которая тут же, взаимодействуя с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, образует перуранат урана:



Количественное осаждение происходит только при определенных условиях, среди которых важное значение имеют температура и pH раствора.

Осаждение урана перекисью водорода в виде надурановой кислоты (пероксида урана) – наиболее специфическая реакция этого элемента.

В зависимости от температуры раствора могут выпадать в осадок два соединения. При температуре более 40°C образуется безводное соединение $\text{UO}(\text{OH})_3\text{OOH}$, обычно обозначаемое как $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При температуре менее 30°C образуется кристаллогидрат $\text{UO}(\text{OH})_3\text{OOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обозначаемый как $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Осаждение урана будет количественным в одномолярных по перекиси водорода растворах с $\text{pH} > 2,0$. Также надо иметь в виду, что водород в гидроксильных группах надурановой кислоты весьма подвижен. Поэтому при чрезмерном повышении pH повышается растворимость надурановой кислоты вследствие образования растворимых перуранатов. Следовательно, количественное осаждение урана наблюдается только в интервале pH от 2,0 до 5,0.

Согласно литературным данным [4], основным недостатком надурановой кислоты, выделяемой из слабокислых растворов, является ее мелкодисперсность, что затрудняет отделение осадка от маточного раствора.

ЭДТК при pH от 1,5 до 3,0 образует с уранилием малорастворимый комплекс, который при

добавлении избытка перекиси водорода постепенно превращается в надурановую кислоту. Это приводит к уменьшению концентрации урана в растворе, что содействует образованию более крупных кристаллов надурановой кислоты и облегчает отделение осадка от маточного раствора.

2. МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходного материала использовали порошок закиси-оксида урана природного обогащения. Химические свойства урана не зависят от его изотопного состава, поэтому осаждение урана с различным обогащением происходит при равных условиях. Исследования проводили с использованием малого количества исходного материала.

Закись-окись урана растворяли в концентрированной азотной кислоте, количество которой брали в избытке, а растворение проводили при нагревании до 40°C . В качестве осадителей использовали 25 % NH_4OH и 30 % H_2O_2 .

Полученные в результате проведения исследований осадки были отфильтрованы через фильтр «синяя лента», высушены на воздухе, а затем для стабилизации состава конечных продуктов прокалены при 900°C . Фазовый состав исходного материала и полученных продуктов исследовали методом рентгенодифрактометрического анализа. Схема эксперимента показана на рис. 1.

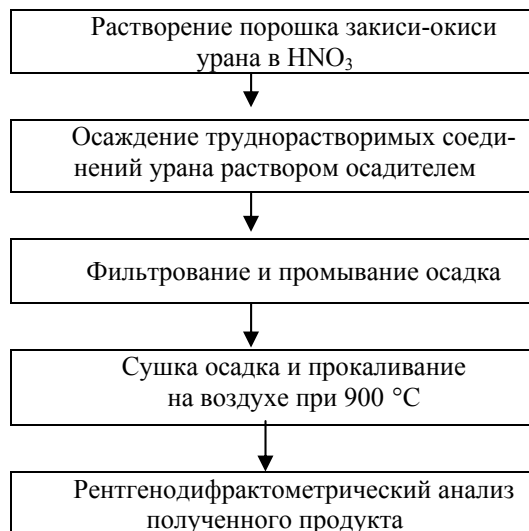


Рис. 1. Основные стадии эксперимента

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходный порошок закиси-оксида урана был исследован методом рентгенодифрактометрического анализа.

Согласно дифрактограмме (рис. 2), исходный материал является монофазным и полностью состоит из оксида урана (U_3O_8) с ромбической решеткой, параметры которой: $a = (4,14 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $b = (6,72 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $c = (3,98 \pm 0,02) \text{ \AA}$.

Исходный материал растворяли в азотной кислоте и осаждали гидроксидом аммония и перекисью водорода.

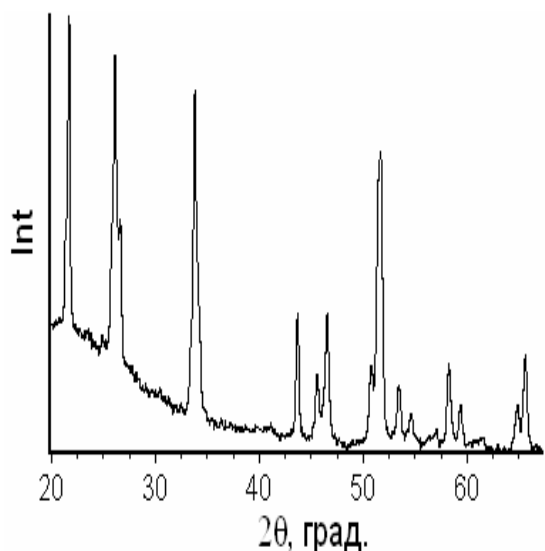


Рис. 2. Дифрактограмма исходного материала

Осаждение из азотнокислого раствора гидроксидом аммония проводили при нагревании урансодержащего раствора, значение pH раствора находилось в пределах 4.

Ион уранила в растворе с $\text{pH} > 3$ гидролизуетсся с образованием моногидроксиуранил-иона, а затем переходит в диурановую кислоту, выпадающую в осадок.

При избытке гидроксида аммония диурановая кислота осаждается в виде оранжево-желтого коллоидного осадка диураната аммония. Полученный осадок плохо фильтруется и проходит через плотный фильтр «синяя лента», поэтому использовали двойной фильтр. После отделения осадка получили мутный маточный раствор, который со временем желтеет.

После прокаливания был получен продукт желто-коричневого цвета, выход которого составил около 70 %.

Проведенный рентгенодифрактометрический анализ показал, что полученный осадок в основном состоит из ромбической закиси-окиси урана, параметры которой соответствуют параметрам исходного материала, а также отмечено незначительное количество нитрида урана (UN_2), линии которого обозначены на дифрактограмме (рис. 3).

Осаждение урана в виде надурановой кислоты перекисью водорода проводили при различных условиях. При $\text{pH} \leq 0,5$ без использования буфера и при $\text{pH} \geq 2$ с использованием формиатного буфера. Осаждение как в случае без применения буфера, так и в случае с использованием его проводили при комнатной температуре.

Осаждение при более низком значении pH без использования буфера протекало очень медленно. В результате образовался мелкодисперсный лимонно-желтый осадок, который легко фильтровался через одинарный фильтр «синяя лента».

После прокаливания осадка образовался порошок желто-коричневого цвета. Выход продукта в пределах 75 %.

Количественное осаждение урана перекисью водорода наблюдается при pH около 2.

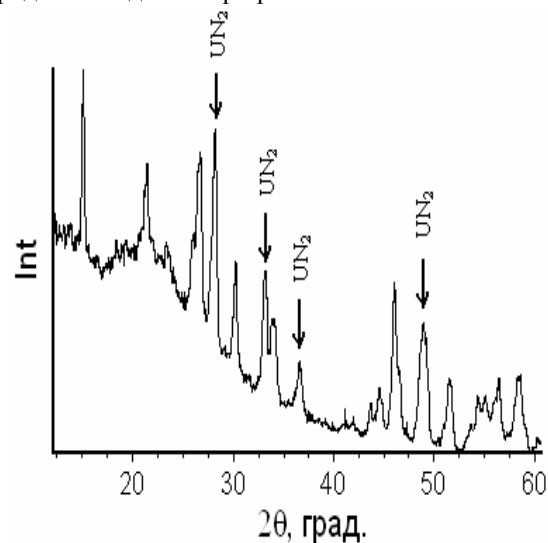


Рис. 3. Дифрактограмма продукта, полученного осаждением из раствора уранилнитрата гидроксидом аммония

Для создания необходимого значения pH раствора использовали формиатный буфер (1 М по формиату натрия и 1 М по муравьиной кислоте), введение 10...15 мл которого на 100 мл урансодержащего раствора обеспечило связывание ионов водорода, выделяющихся в процессе взаимодействия урана с перекисью водорода.

После создания необходимого значения pH в раствор добавили осадитель, и спустя пару часов наблюдали осаждение мелкодисперсного лимонно-желтого осадка, подобного тому, который образовался при осаждении перекисью водорода при pH около 0,5.

После прокаливания был получен подобный порошок желто-коричневого цвета. Выход продукта составил около 95 %.

Рентгенодифрактометрический анализ показал, что полученный продукт является монофазным и состоит из закиси-окиси урана, о чем свидетельствует приведенная дифрактограмма (рис. 4).

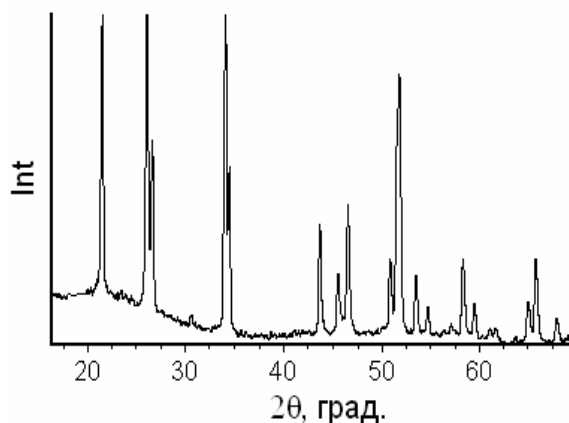


Рис. 4. Дифрактограмма продукта, полученного осаждением из раствора уранилнитрата перекисью водорода

Все линии на дифрактограмме являются линиями закиси-оксида урана. Углы отражения и межплоскостные расстояния хорошо согласуются с литературными данными для U_3O_8 с ромбической кристаллической решеткой: $a = (4,14 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $b = (6,72 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $c = (3,98 \pm 0,02) \text{ \AA}$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследований по осаждению соединений урана гидроксидом аммония и перекисью водорода.

При осаждении урана гидроксидом аммония в конечном результате после прокаливании получен выход продукта в пределах 70 %. При осаждении выпадает коллоидный осадок диураната аммония, который плохо фильтруется. Можно предположить, что причиной неполного осаждения является образование в растворе комплексных соединений урана, не выпадающих в осадок при данных условиях.

При осаждении урана перекисью водорода в виде надурановой кислоты наблюдается более полное осаждение, выход продукта в пределах 95 %.

Образовавшийся в результате осаждения мелкодисперсный осадок хорошо фильтруется через плотный фильтр.

Согласно рентгенодифрактометрическим исследованиям, проведенным после прокаливании осадков, предпочтительней проводить осаждение урана из раствора уранилнитрата перекисью водорода, так как после прокаливании осадка образуется монофазный материал, который состоит из U_3O_8 .

При осаждении урана гидроксидом аммония кроме U_3O_8 также образуется незначительное количество нитрида урана UN_2 , который не разлагается даже после прокаливании при более высокой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что наиболее оптимальным методом осаждения урана в виде труднорастворимых соединений из азотнокислых урансодержащих растворов является осаждение урана перекисью водорода в виде пероксида урана с дальнейшим прокаливанием до образования закиси-оксида, о чем свидетельствует более высокий выход и монофазность продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frank von Hippel. A Comprehensive Approach to Elimination of Highly-Enriched From All Nuclear-Reactor Fuel Cycles // *Science and Global Security*. 2004, v. 12, p. 137-164.
2. Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, А.И. Каштанов, Т.С. Меньшикова. *Высокотемпературное ядерное топливо*. М.: «Атомиздат», 1969.
3. *Аналитическая химия урана и тория* / Под редакцией П.Н. Палея. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
4. В.К. Марков, А.В. Виноградов, С.В. Елинсон, А.Е. Клыгин, И.В. Моисеев. *Уран. Методы его определения*. М.: «Атомиздат», 1960.

Статья поступила в редакцию 30.09.2010 г.

ВИБІР МЕТОДУ ОСАДЖЕННЯ СПОЛУК УРАНУ З АЗОТНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ

О.О. Слабоспицька, Н.В. Свічкарь, Ф.В. Белкін

Розглянуті та вивчені методи осадження важкорозчинних сполук урану з метою одержання оксиду урану у вигляді закиси-оксида. Був вибраний оптимальний метод осадження із азотнокислих урановмісних розчинів. Визначено, що більш переважним є осадження урану перекисом водню. Був проведений рентгеноструктурний аналіз початкового матеріалу та отриманого продукту.

DEPOSITION METHOD SELECTION SUBSTANCES OF THE URANIUM FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

E.A. Slabospitskaya, N.V. Svichkar, F.V. Belkin

Deposition methods of hardly soluble substances of uranium to obtain uranium oxide as a protoxide-oxide are considered and studied. The optimal deposition method of the uranium from uranium-containing nitrate solutions was chosen. It was found out that the most preferable is deposition of uranium by hydrogen peroxide. The X-ray structural analysis of the initial and final product was carried out.