

УДК 546.791.6-381

Пилушенко К.С., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Тюпина Е.А.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНИЛНИТРАТА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ ПРИ УПАРИВАНИИ РАСТВОРОВ МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ

**Пилушенко Константин Сергеевич**, студент 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: kostjt@mail.ru;

**Тюпина Екатерина Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

**Куляко Юрий Михайлович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник радиохимической лаборатории;

**Трофимов Трофим Иванович**, научный сотрудник радиохимической лаборатории;

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*Использование микроволнового излучения набирает все большую популярность во всех областях химии, в том числе и в радиохимии. В настоящей работе исследовано взаимодействие уранилнитрата в азотнокислом растворе с органическими восстановителями, содержащими аминокислоты, при упаривании модельных растворов-реэкстрактов при помощи микроволнового нагрева, с получением концентрата урана.*

**Ключевые слова:** уранилнитрат, диоксид урана, ацетгидраксамовая кислота, микроволновый нагрев, денитрация.

## INTERACTION OF URANINLNIRATATE IN NITRIC ACID SOLUTION WITH ORGANIC REDUCING AGENTS DURING EVAPORATION OF SOLVENTS BY MICROWAVE HEATING

Pilyushenko K.S, Kulyako Yu.M.\* , Trofimov T.I.\* , Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The use of microwave radiation is of increasing interest in all fields of chemistry, including radiochemistry. In this work, the interaction of uranyl nitrate in nitric acid solution with organic reducing agents containing amino groups was studied during evaporation of model solutions-reextracts by means of microwave heating to obtain an uranium concentrate.*

**Key words:** uranyl nitrate, uranium dioxide, acetohydroxamic acid, microwave heating, denitration.

На заключительных стадиях PUREX-процесса, уран в растворах-реэкстрактах находится в виде уранилнитрата. С целью превращения уранилнитрата в диоксид урана, осаждают диуранат или уранилтрикарбонат аммония (АДУ- и АУК-процессы), с последующим их прокаливанием до  $UO_2$  [1,2]. Недостатками этого процесса является большое количество маточных растворов, которые содержат десятки мг/л урана, и нуждаются в захоронении. К недостаткам так же можно отнести значительное энергопотребление и медленную скорость процесса при прокаливании диуранатов аммония в печи сопротивления, сначала до  $U_3O_8$  на воздухе при температуре  $\sim 500^\circ C$ , а затем в восстановительной атмосфере при температуре  $\sim 800^\circ C$  [2]. Более перспективным является реагентный метод превращения уранилнитрата в диоксид урана в растворе, с разрушением и удалением нитрат-ионов. Отсюда появляется понятие "денитрация".

Разрабатываются методы прямой денитрации с использованием микроволнового излучения [3-5]. Микроволновое излучение (МВИ) обладает рядом уникальных преимуществ по сравнению с печью конвективного нагревания, такими как бесконтактность, селективность, однородность

нагрева, а так же ускорение процесса и меньшее энергопотребление. В последнее время микроволновый нагрев все большее применение находит в радиохимии [6-9].

Целесообразным является совместное применение реагентной денитрации и использование микроволнового нагрева для получения  $UO_2$ . В данной работе изучено восстановление U(VI) в виде уранилнитрата в азотнокислом растворе до U(IV) в виде гидратированного диоксида урана  $UO_2 \cdot nH_2O$ . Изучена термическая денитрация уранилнитрата в азотнокислом растворе в присутствии ацетгидраксамовой кислоты (АГК) с использованием микроволнового излучения.

### Экспериментальная часть

В настоящее время для централизованного завода ПЯТЦ на СХК создается технология переработки ОЯТ РБН. В этой связи, ФГУП НПО «Радиовый институт» предложил для восстановительной реэкстракции Pu(IV) и Np(VI) до Pu(III) и Np(V) из органической фазы (30 об.% ТБФ в *n*-додекане), использовать растворы с  $[HNO_3] \leq 0,6$ , содержащие ацетгидраксамовую кислоту и нитрат гидразина, продукты их окислительно-восстановительного взаимодействия с кислотой и актинидами. В связи с этим, объектом изучения

являлся модельный раствор-реэкстракт с составом приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Состав модельного реэкстракта

Состав и концентрации модельного раствора-реэкстракта			
[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	[U], г/л	[АГК], г/л	[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ], г/л
0,6	50	15	40

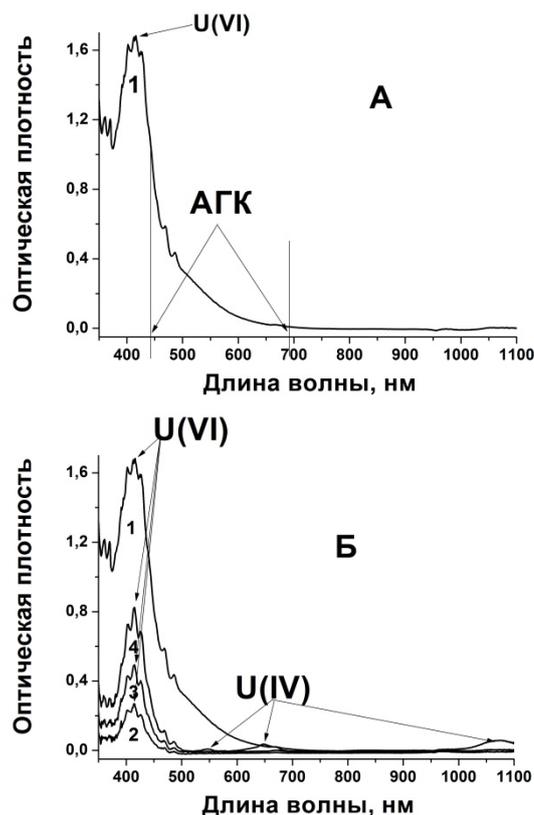
Было приготовлено два одинаковых раствора для параллельного проведения двух опытов. Раствор 1, был оставлен без термического нагрева на длительный срок, чтобы рассмотреть поведение уранилнитрата в азотнокислом растворе в присутствии органических восстановителей. Раствор 2 подвергали микроволновому излучению, с целью изучить процессы упаривания водного раствора и последующей термической денитрации. Экспериментальные процедуры выполняли в модернизированной СВЧ-печи SAMSUNG MW-73 VR (объем 20 л, мощность микроволн 800 Вт, частота излучения 2450 МГц). Устройством печи была предусмотрена возможность включать магнетрон на промежутки времени разной длительности, обеспечивая тем самым подачу излучения при условных величинах мощности от 100 до 600 Вт в рабочую камеру печи.

Модельный раствор помещали в кварцевый сосуд объемом 50 мл. Для визуального контроля за ходом упаривания жидкости на наружной поверхности кварцевой ячейки имелись метки, соответствующие объемам раствора в 50, 25, 10 и 5 мл. В широкую горловину сосуда вставляли тефлоновую пробку с 3-мя отверстиями, через которую проходили две тефлоновых трубки. Третье отверстие с завинчивающейся заглушкой использовали для подачи в систему необходимых реагентов. Одну трубку соединяли через склянку Тищенко с ловушкой и гидрозатвором для сбора конденсата и улавливания газов, образующихся в процессе денитрации. Вторую - соединяли с баллоном с газовой смесью Ar+10% H<sub>2</sub> для создания, при необходимости, в системе восстановительной атмосферы. Процесс упаривания вели при мощности микроволн 800 Вт. При осуществлении непрерывного МВ-упаривания водный раствор в 50 мл испарялся примерно за 5 мин.. Концентрация урана в растворах упаренных до 10, 5 и 2 мл определялось при помощи радиометрии на α-спектрометре Alpha Analyst (Canberra, США). Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре Unicam UV-340. Для контроля pH использовали комбинированный стеклянный электрод (Hanna Instrument HI 931400), калиброванный по буферным pH-стандартам (pH 1–13, Merck).

#### Результаты и обсуждение

В ходе упаривания модельного раствора-реэкстракта под действием микроволнового излучения, отбирались и анализировались пробы,

для изучения изменения степени окисления урана, результаты представлены на рисунке 1.



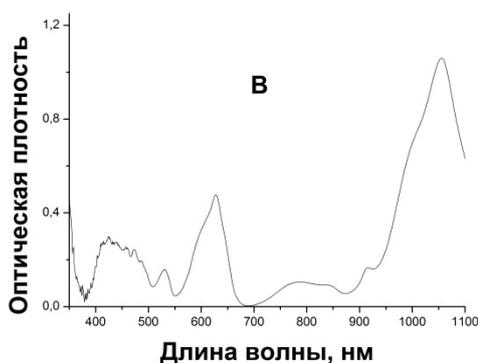
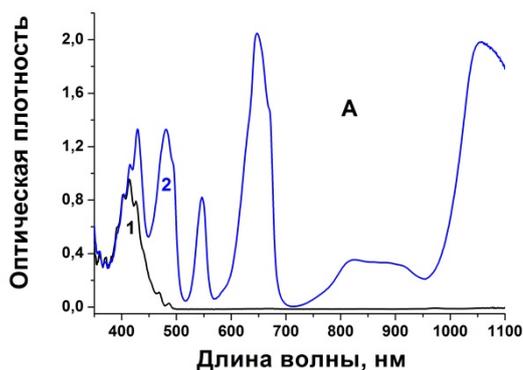
Спектры раствора [HNO<sub>3</sub>]=0,6 моль/л, содержащий 50 г/л U, 15 г/л АГК и 40 г/л нитрат гидразина N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (А, раствор 1) и спектры раствора 1, упаренного до 10 мл (Б, спектр 2), до 5 мл (Б, спектр 3), до 2 мл (Б, спектр 4)

Рис. 1. Спектры фотопоглощения исходного раствора (А) и в процессе упаривания (Б)

В спектре на рисунке 1 (А) виден только U(VI), полоса поглощения которого уширяется при длине волн от 450 до 700 нм при внесении в раствор АГК. По ходу упаривания раствора полоса U(VI) обретает обычный вид (спектры 2 и 3, рисунок 1(Б)). Наблюдаемые изменения в спектре объясняются протекающим в растворе взаимодействием между АГК и ураном. При объеме упаренного раствора, равного 2 мл, в котором концентрация азотной кислоты равна 2,6 моль/л, в спектре появляются полосы поглощения, характерные для U(IV) при 550, 650 и 1100 нм (рисунок 1(Б), спектр 4). Это однозначно свидетельствует о восстановительном переходе U(VI) до U(IV).

После упаривания раствора до объема в 1 мл, он представлял собой мутную суспензию мутно-желтого цвета, в которой происходило интенсивное газообразование. Из жидкой и твердой фаз этой суспензии были взяты пробы. Аликвоту центрифугированной жидкости разбавляли водой и записывали спектр раствора (спектр 1 на рисунке 2(А)), который показал, что в растворе присутствует только U(VI). Измерив pH разбавленного раствора, нашли, что содержание кислоты в жидкой фазе суспензии равно 4,8 моль/л. Твердая фаза, содержащаяся в суспензии легко растворялась в

воде, спектр раствора показан на рисунке 2 (спектр 2). Как видно в твёрдой фазе суспензии, в отличие от жидкой, уран находится в состоянии окисления  $U^{4+}$  с небольшой примесью  $U(VI)$ . Вероятной причиной образования взвеси твёрдой фазы в жидкости при упаривании раствора, является восстановление  $U(VI)$  до  $U(IV)$  в присутствии АГК и нитрата гидразина с образованием комплекса  $U(IV)$  с АГК, который мало растворим при содержании кислоты в растворе 4,8 моль/л. Дальнейший нагрев, приводит к полному испарению жидкости и образованию твёрдой фазы, которая при воздействии микроволнового излучения разогревается до температуры порядка  $1200^{\circ}C$ , таким образом нагрев проводился в атмосфере  $Ar+H_2$  в течении 10 минут. Из полученного твёрдого остатка (на вид порошок коричневого цвета), была взята проба и растворена в смеси кислот 6М  $HCl+0,1M HF$ , после чего был записан спектр полученного раствора, который представлен на рисунке 2(В). Анализ твёрдого остатка после нагрева показал, что имеются две характерных для  $U(IV)$  полосы при 628 и 1030 нм, и практически отсутствуют полосы поглощения характерные для  $U(VI)$ , вследствие чего, можно утверждать, что под действием микроволнового нагрева в восстановительной атмосфере происходит полное восстановление  $U(VI)$  до  $U(IV)$  в виде  $UO_2$ .



(А)-Спектры: (1) – жидкая фаза суспензии; (2) – водный раствор твёрдой фазы суспензии. (В) – твёрдый остаток.

Рис. 2. Спектры фотопоглощения образовавшихся продуктов

Раствор 2 находился без термического воздействия в течении трех месяцев, в результате было замечено медленное восстановление  $U(VI)$ , находящегося в растворе в виде нитратного

комплекса, с ацетгидроксамовой кислотой до  $U(IV)$ , образующего чёрный гидратированный диоксид урана  $UO_2 \cdot nH_2O$ . Это соединение образуется в форме очень мелких частиц, которые не оседают на дно, как этого следовало бы ожидать, а равномерно сорбируются, за счёт электростатического притяжения, по всей внутренней поверхности колбы. Связь с поверхностью стекла прочная. Анализ полученного продукта свидетельствует о частичном восстановлении  $U(VI)$  до  $U(IV)$ , таким образом было доказано выше изложенное предположение об образовании  $U(IV)$  с АГК.

#### Заключение

Экспериментальное исследование процессов происходящих в реакторах показало, что при упаривании реактора в нём наблюдается частичное восстановление  $U(VI)$  до  $U(IV)$  в результате взаимодействия урана(VI) с АГК и нитратом гидразина. Устранение маточного раствора отгонкой паров воды и летучих продуктов с применением МВИ эффективно и целесообразно, так как с парами воды будет частично отгоняться и азотная кислота. В кислом водном конденсате будет отсутствовать уран, так как 100% его количества остаётся в виде концентрата (плава) нитрата уранила. Обнаружен процесс восстановления  $U(VI)$  до  $U(IV)$ , происходящий при упаривании азотнокислого модельного реактора в присутствии АГК с нитратом гидразина с образованием комплексов  $U(IV)$ . Таким образом установлена целесообразность и эффективность применения МВ излучения для упаривания растворов, содержащих уранилнитрат, исключая тем самым образование маточных растворов, в сочетании с последующим микроволновым денитрационным восстановительным термолизом твёрдого продукта в 100% диоксид урана.

#### Список литературы

1. Г ромов Б. В. Введение в химическую технологию U. М.: Атомиздат, 1978.
2. Зильберман Б. Я. // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 1. С. 3–15.
3. Haas P. P., Arthur R. D. Development of Thermal Denitration to Prepare Uranium Oxide and Mixed Oxide for Nuclear Fuel Fabrication: ORNL-5735. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1981. P. 64.
4. Fernandez A., McGinley J., Somers J. // Atalante-2008. Montpellier (France), May 19–22, 2008. Paper O2-06.
5. Kurita T., Kato Y., Yoshimoto K. et al. // Proc. Global'2009. Paris (France), September 6–12, 2009. P. 94–102.
6. Ioffe M. S. US Patent 7029633. 18.04.2006.
7. Thornton T. A., Holaday V. D. US Patent 4389.355. 21.06.1983.
8. Кулюхин С. А., Каменская А. Н. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 3. С. 202–208.
9. Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Самсонов М. Д. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 6. С. 509–512.