

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТХОДОВ СУБЛИМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

О.Б. Громов, А.Н. Дьяченко\*, Д.А. Петров, В.А. Середенко

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии», г. Москва

E-mail: ollgromov@mail.ru

\*Томский политехнический университет

E-mail: atom@tpu.ru

*Показано, что на качество гексафторида урана существенное влияние оказывает состав оборотного  $U_3O_8$ , получаемого в системе регенерации урана из отходов сублиматного производства. Изучен процесс сорбционной очистки от примесей вольфрама и молибдена сульфатно-фторидных растворов урана с использованием неорганического сорбента «Термоксид-5». Показано, что добавка соли алюминия в раствор не влияет на очистку раствора, но предотвращает растворение основы сорбента. Получены данные для усовершенствования схемы регенерации урана из жидких отходов сублиматного производства.*

### **Ключевые слова:**

*Отходы сублиматного производства, регенерация урана, сорбция, очистка от примесей, вольфрам, молибден.*

### **Key words:**

*Waste of sublimate plant, regeneration of uranium, sorbs, clearance from impurity, tungsten, molybdenum.*

Изучение поведения примесей по схеме регенерации урана из отходов сублиматного производства ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат» (ОАО «АЭХК») показало, что многие примеси зациклованы в системе [1]. Накопление этих примесей сверх определённого содержания в оборотных продуктах схемы регенерации приводит к их переходу в оборотные продукты, направляемые на фторирование в сублимационный процесс получения гексафторида урана. Например, содержание вольфрама в оборотном  $U_3O_8$  часто превышает почти на два порядка его содержание в сырьевых материалах, таких как  $UF_4$  и  $U_3O_8$  природного происхождения.

На рис. 1 представлены материальные потоки переделов, осуществляемые на химическом заводе ОАО «АЭХК». При производстве гексафторида урана образуются разнообразные побочные продукты. Большую их часть возвращают в схему для повторного фторирования. Разнообразные урансодержащие растворы, образующиеся в результате очистки технологических и вентиляционных газов, дезактивации оборудования, и некоторые другие отходы выводят из схемы для гидрометаллургической переработки, в результате которой уран извлекают из побочных продуктов, очищают от примесей и в виде оборотного  $U_3O_8$  возвращают в схему основного производства.

Содержащиеся в оборотном  $U_3O_8$  примеси, которые образуют летучие фториды, фторируемые вместе с исходным сырьём, переходят в  $UF_6$ , снижая его качество. Таким образом, предварительная очистка от примесей на гидрометаллургическом переделе оборотных продуктов сублиматного производства приведет к увеличению вывода примесей из системы и, как следствие, к повышению качества гексафторида урана. При этом необходимо добиваться максимального вывода примесей в сбросные растворы и шламы с минимальным содержанием в них урана. Целью данной работы является

определение оптимальных параметров очистки оборотных продуктов сублиматного производства урана от примесей Mo, W, Ti на сорбентах марки «Термоксид».

Изучение поведения примесей по схеме регенерации урана показало, что вольфрам и молибден на 85...90 % зациклованы в технологической последовательности, что существенно снижает аффинную возможность гидрометаллургического передела. Концентрация вольфрама в оборотном  $U_3O_8$  в 10...100 раз превышает его концентрацию в сырье. Именно такими причинами объясняется нестабильность качества оборотного  $U_3O_8$ . Для стабилизации и повышения качества оборотного  $U_3O_8$  необходимо увеличить вывод примесей, зациклованных по технологической последовательности схемы регенерации урана.

Одним из эффективных способов очистки растворов является сорбция с использованием органических ионитов или неорганических сорбентов [2]. Применительно к специфическим особенностям растворов схемы регенерации урана в ОАО «АЭХК» были проверены некоторые типы ионитов марки «АМП», «АМ-2Б» и др., активированных углей марки «ИПИ-Т», «АД-05» и др., а также неорганические сорбенты. Иониты и угли хорошо сорбируют уран, но на стадии десорбции возникают трудности по полноте его извлечения. Эти сорбенты не достаточно хорошо извлекают из растворов примеси, а их десорбция происходит совместно с ураном, то есть полноценной очистки растворов урана от примесей не достигается. Неорганические сорбенты марки «Термоксид» устойчивы в средах на основе серной и фтороводородной кислот, характерных для растворов схемы регенерации урана из отходов сублиматного производства ОАО «АЭХК». Кроме того, эти сорбенты достаточно хорошо поглощают молибден и вольфрам [3].

Исследование сорбционных свойств сорбентов «Термоксид-5» (Т-5), в составе которого помимо

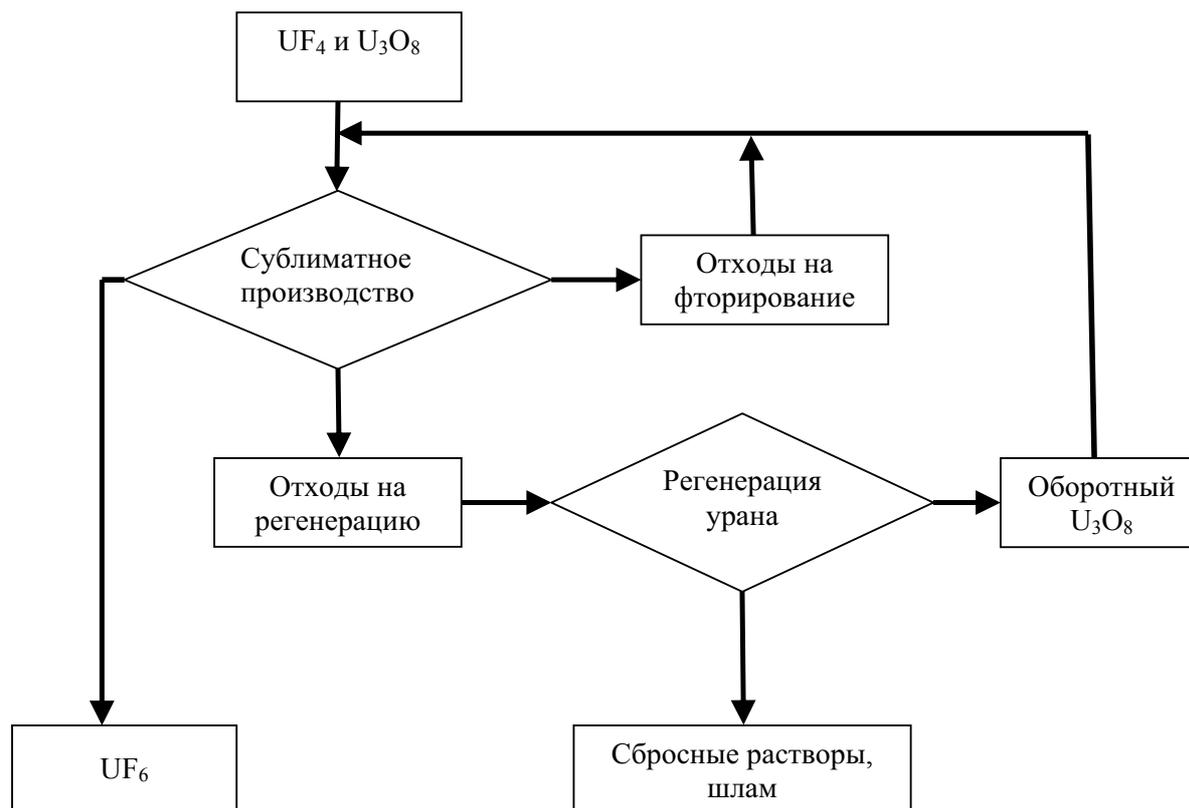


Рис. 1. Схема материальных потоков химического завода ОАО «АЭХК»

основы  $TiO_2$  содержится 5 мас. %  $ZrO_2$ , и «Термоксид-52» (Т-52), содержащего до 40 %  $ZrO_2$ , провели на модельных растворах при pH 1...4, содержащего (мг/л): U – 5000; F – 1000; Mo – 5; W – 10. Сорбент массой  $2,0 \pm 0,05$  г помещали в 100 мл раствора и выдерживали в течение 24 ч с периодическим перемешиванием с помощью магнитной мешалки. Степень сорбции каждого компонента определяли по его остаточному содержанию в растворах, табл. 1. Определение содержания Mo, W, Ti выполнены с применением масс-спектрометра «VG PQ Ex Cell».

Таблица 1. Результаты анализов раствора после осуществления статической сорбции

Сорбент	pH	Содержание компонента в растворе после сорбции, мг/л				Степень сорбции, %		
		U	Mo	W	Ti	U	Mo	W
Т-5	1	5000	0,52	0,92	26,0	0,0	89,6	90,8
	2	4760	0,56	1,06	9,0	4,8	88,8	89,4
	3	4760	1,50	1,22	1,5	4,8	70,0	87,8
	4	4420	1,28	2,62	1,5	11,6	74,4	73,8
Т-52	1	5000	0,34	2,34	48,0	0,0	93,2	76,6
	2	5000	0,12	1,12	12,0	0,0	97,6	88,8
	3	5000	0,56	1,04	3,0	0,0	88,8	89,6
	4	4340	1,86	3,68	2,0	13,2	62,8	63,2

Как следует из рис. 2, при pH=1 сорбент марки «Т-5» поглощает лишь вольфрам и молибден, а уран начинает сорбироваться при pH>1. Уран

на сорбенте марки «Т-52» сорбируется только при pH>3; максимальное поглощение примесей вольфрама и молибдена наблюдается при pH=2.

Не смотря на лучшие показатели по сорбции вольфрама и молибдена на сорбенте марки «Т-52», для дальнейших испытаний был выбран сорбент марки «Т-52». Как следует из данных табл. 1, содержание титана в маточнике оказалось большим в случае сорбента «Т-52» за счёт растворения основы сорбента. Сорбенты типа «Термоксид» устойчивы к действию только серноокислотных сред с концентрацией до 3 М; растворение сорбентов обусловлено именно присутствием в растворе фтор-иона. Большой химической устойчивостью к воздействию агрессивной сульфатно-фторидной среды обладает сорбент «Термоксид-5».

Внесение в перерабатываемые растворы дополнительного количества титана за счёт растворения сорбента недопустимо вследствие значительного превышения титана (до трёх порядков) в оборотных продуктах, получаемых при переработке отходов.

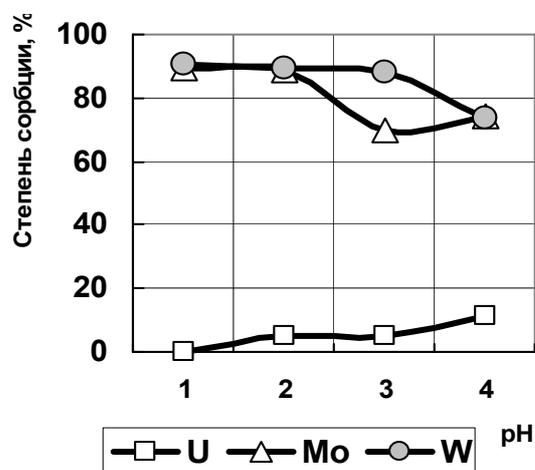
Для уменьшения растворимости сорбента в исходный раствор вводили добавку сульфата алюминия в мольном отношении Al:F=1:6, т. к. известно, что катион  $Al^{3+}$  обладает большим сродством к аниону  $F^-$ , образуя в растворах прочный комплексный анион  $AlF_6^{3-}$  [3].

Полученные результаты использовали для очистки маточного раствора после твёрдофазной

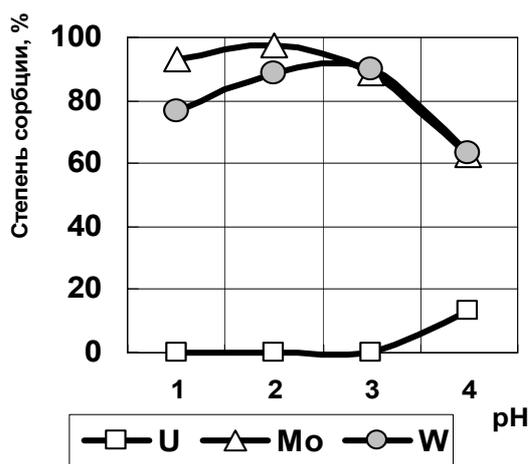
резэкстракции урана от примесей вольфрама и молибдена, состав которого следующий (мг/л): U – 7600; F – 2000; Mo – 0,30; W – 6,30; Ti – 340; pH 1 при содержании  $H_2SO_4$ , 12,2 г/л. В раствор добавили 5,9 г  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  на каждый литр исходного раствора. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Зависимость количества сорбированного U, Mo, W, Ti от объёма раствора, прошедшего через сорбент

Объём раствора, прошедшего через сорбент, л	Содержание компонентов в выходном растворе, мг/л			
	U	Mo	W	Ti
0,3	6700	0,01	0,01	340
1,6	7500	0,05	0,03	350
4,5	7600	0,09	0,09	360
10,2	7600	0,11	0,14	350



а



б

**Рис. 2.** Зависимость степени сорбции U, Mo и W от pH на сорбенте марки: а) T-5; б) T-52

Из табл. 2 следует, что уран достаточно быстро насыщает сорбент, но практического влияния на динамику поглощения искомым примесей

в дальнейшем не оказывает. Добавка соли алюминия практически предотвращает растворение основного сорбента.

После проведения необходимых расчётов получено, что динамическая ёмкость сорбента «Термоксид-5» составила (мг элемента/г «Т-5»): U – 34,4; Mo – 0,14; W – 4,0.

Известно [4, 5], что уран образует прочные комплексы с карбонатными и оксалатными анионами. Процесс десорбции урана и примесей изучали с использованием растворов азотной кислоты, бикарбоната аммония, щавелевой кислоты, гидроксидов натрия и аммония. Как правило, концентрация солей в исходных десорбирующих растворах составляла 100 г/л.

«Термоксид-5» насыщали ураном и примесями с использованием модельного раствора с pH 1. Затем сорбент промывали водой и помещали в 50 мл десорбирующего раствора. Результаты анализа представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Зависимость количества сорбированного U, Mo, W, Ti от природы десорбирующего реагента, мг/л

Реагент	U	Mo	W	Ti
Азотная кислота	450	0,1	0,1	37,0
Бикарбонат аммония	480	0,1	0,3	0,1
Щавелевая кислота	450	4,2	21,0	0,1
Гидроксид аммония	0,5	4,2	0,8	0,1
Гидроксид натрия	5,0	4,2	19,0	0,1

Раствор азотной кислоты селективно вымывает из сорбента уран, но одновременно происходит существенное растворение сорбента. Кроме того, применение азотной кислоты в Прибайкальской особо охраняемой природной зоне, где расположено ОАО «АЭХК», запрещено, что делает этот способ не приемлемым. Так же хорошо уран десорбируется раствором бикарбоната аммония, но избирательность процесса ниже, хотя при этом не наблюдали растворение сорбента. Гидроксид аммония вымывает в основном молибден, десорбция вольфрама незначительна. Гидроксид натрия эффективно удаляет и молибден, и вольфрам. Щавелевая кислота десорбирует поглощенные компоненты не селективно.

Исходя из полученных результатов, в дальнейших экспериментах регенерацию сорбента проводили последовательными промывками растворами бикарбоната аммония, а затем гидроксида натрия.

Испытания исследованного сорбционного способа провели на реальных маточных растворах, образованных после твёрдофазной резэкстракции.

Данные, характеризующие динамику сорбции, приведены в табл. 4.

Насыщение сорбента ураном происходит достаточно быстро. В то же время достичь полного насыщения сорбента примесями не удалось. Насыщение сорбента молибденом составило 63 %, а вольфрамом – 97 %. По данным табл. 4 во время сорбции первой колонкой было поглощено: 0,44 г

U; 2,13 мг Мо; 63,24 мг W. Аналогичные результаты получены при сорбции урана и примесей из раствора с добавкой сульфата алюминия (Al:F=1:6). Сорбентом поглощено: 0,55 г U; 2,22 мг Мо; 63,37 мг W. Таким образом, содержащиеся в растворе катионы алюминия не повлияли на процесс сорбции, но предотвратили растворение основы сорбента.

**Таблица 4.** Зависимость количества сорбированного U, Мо, W, Ti из маточного раствора рекстракции урана от объема выходного раствора и добавки Al

Выходной объем раствора, мл	Содержание компонента (без добавки Al), мг/л				Содержание компонента (с добавкой Al), мг/л			
	U	Mo	W	Ti	U	Mo	W	Ti
0	7600	0,30	6,30	340	7600	0,30	6,30	340
300	6800	0,01	0,02	340	6700	0,01	0,01	340
800	7200	0,01	0,01	–	7200	0,01	0,01	–
1550	7600	0,08	0,02	390	7500	0,05	0,03	350
2450	7600	0,08	0,09	–	7600	0,04	0,05	–
4500	7600	0,08	0,07	380	7600	0,09	0,09	360
7300	7600	0,10	0,09	–	7600	0,09	0,08	–
10200	7600	0,12	0,18	390	7600	0,11	0,14	350

Сорбент промывали водой, десорбцию урана осуществили с использованием раствора бикарбоната аммония, а молибдена и вольфрама – раствором гидроксида натрия. Содержание компонентов в десорбатах приведено в табл. 5.

Как следует из данных табл. 5, десорбция урана бикарбонатом аммония осуществляется практически полностью: уран находится в первых порциях десорбата объемом не более 0,4 л.

Содержание урана в элюате после десорбции примесей вольфрама и молибдена не превышает 0,5 мг/л, что позволяет направлять этот раствор на захоронение.

В результате проведенных исследований получены данные для усовершенствования схемы регенерации урана из жидких и твердых отходов сублиматного производства с конечной целью суще-

ственного увеличения выхода качественного гексафторида урана в соответствии с требованиями зарубежных стандартов [6].

Полученные данные могут быть использованы для усовершенствования схемы регенерации урана из жидких отходов сублиматного производства ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат».

**Таблица 5.** Зависимость количества десорбированного U, Мо, W, Ti от суммарного объема раствора и добавки Al

Суммарный объем раствора, мл	Содержание компонента (без добавки Al), мг/л				Содержание компонента (с добавкой Al), мг/л			
	U	Mo	W	Ti	U	Mo	W	Ti
Бикарбонат аммония								
150	3450	0,9	0,8	0,1	3950	1,1	1,2	0,1
250	30	0,7	5,0	0,1	50	0,3	2,0	0,1
350	<0,5	0,5	4,2	0,1	<0,5	0,5	2,4	0,1
Гидроксид натрия								
130	<0,5	9,3	200	0,2	<0,5	5,3	155	0,1
180	<0,5	0,3	35	–	<0,5	3,3	70	–
680	<0,5	1,3	50	–	<0,5	1,8	40	–
1280	<0,5	0,3	6	0,2	<0,5	0,9	5	0,1

### Выводы

Показано, что на качество производимого гексафторида урана существенное влияние оказывает состав оборотной закиси-окси урана, получаемой в системе регенерации урана из отходов сублиматного производства. Сорбционную очистку от примесей вольфрама и молибдена сульфатно-фторидных растворов урана необходимо проводить в присутствии ионов алюминия, связывающих фторид-ион и предотвращающих растворение основы сорбента типа «Термоксид-5». Максимальное поглощение примесей вольфрама и молибдена происходит при pH 2. Установлено, что добавка соли алюминия в раствор не влияет на динамику очистки урансодержащего раствора от вольфрама и молибдена.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров Д.А., Середенко В.А., Громов О.Б., Юрочкин В.М., Дудкин В.В., Дудкина Т.А., Денисевич А.В. Исследование материальных потоков примесей в процессе регенерации урана из отходов сублиматного производства // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 7. – С. 430–437.
- Водолазов Л.И., Пеганов В.А., Скороваров Д.И. Коренное усовершенствование технологий переработки урановых руд // ВНИИХТ-50 лет: Юбилейный сборник трудов / под ред. В.В. Шаталова. – М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. – 448 с.
- Николаев Н.С., Суворова С.Н. и др. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970. – 201 с.
- Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978. – 342 с.
- Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.
- ASTM C 787-03. Standard specification for uranium hexafluoride for enrichment.

Поступила 30.08.2010 г.