

Prerada tehničkog koncentrata natrium diuranata u uranov dioksid postupkom elektrokemijske redukcije u poluindustrijskom mjerilu

U toku višegodišnjih istraživanja u Institutu »Ruđer Bošković« razrađen je novi hidrometalurški postupak za dobivanje UO_2 . Postupak se sastoji u elektrokemijskoj redukciji urana(VI) do urana(IV) u karbonatnim otopinama na živinoj elektrodi i taloženju tako nastalog urana(IV) povišenjem temperature^{1,3}. Prethodna poluindustrijska ispitivanja procesa s nuklearno čistim amonijem diuranatom (ADU) pružila su osnovne tehnološke i tehnološko-ekonomske parametre za preradu ADU do vlažnog uranova dioksida³.

OSNOVNI PODACI O POLUINDUSTRIJSKOM POSTROJENJU

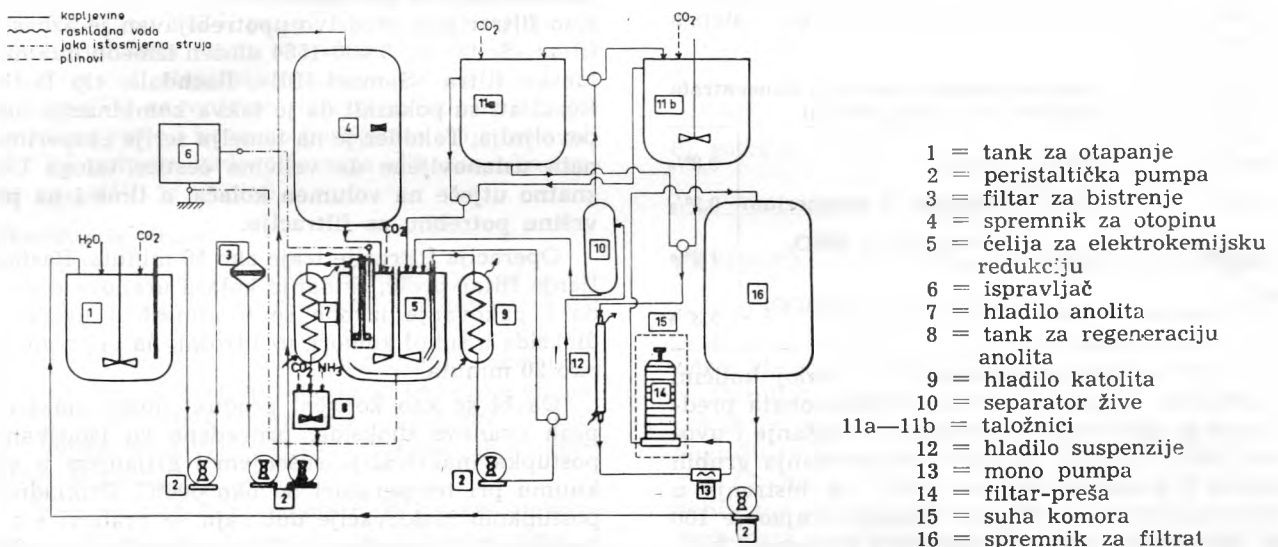
Postupak prerade sastoji se od četiri tehnološke faze: otapanja natrium diuranata ($NaDU$) (priprema karbonatne otopine), elektrokemijske redukcije otopine urana(VI), taloženja urana(IV) i filtracije. Pojednostavnjena shema postrojenja prikazana je na slici 1.

Postrojenje čine ove tehnološke jedinice: destilator za vodu, spremnik za destiliranu vodu, tank za otapanje, filter za bistrenje, spremnik za bistru otopinu, ćelija za elektrokemijsku redukciju s hladilima za anodnu i katodnu tekućinu i tankom za regeneraciju anodne tekućine, separatori za živu, ispravljački uređaj, taložnici, filter-preša s hladilima suspenzije u suhoj komori, spremnik za filtrat, pumpe za transport, mjerni i kontrolni instrumenti.

U toku procesa kontrolira se koncentracija urana, pH, temperatura, protok plinova, protok rashladne vode i prati utrošak materijala i električne energije.

Postrojenje omogućuje izvođenje procesa na više načina s obzirom na kapacitet redukcije:

- A — jednovremena redukcija 250 kg otopine
- B — jednovremena redukcija 500 kg otopine (postupak uz cirkulaciju otopine kroz sistem ćelija-taložnik)
- C — ciklički postupak³.



Slika 1 — Pojednostavnjena shema postrojenja za proizvodnju uranova dioksida elektrokemijskom redukcijom

Primjena A pri kontinuirano-diskontinuiranom radu daje oko 14 kg urana u uranovu dioksidu na dan, što odgovara preradi oko 3500 kg 20 mM otopine ADU. Ukupno iskorištenje urana koje se postiže pri preradi ADU jest 95 do 100%.

PRERADA NATRIUM DIURANATA U BIKARBONATNIM OTOPINAMA

Preliminarno su obavljena ispitivanja elektrolize, taloženja i filtracije u laboratorijskom mjerilu radi provjere radnih uslova i određivanja najpovoljnije koncentracije elektrolita. Rezultati ispitivanja pokazuju da se tok redukcije pri radu s tehničkim koncentratom NaDU i vodovodnom vodom bitno ne razlikuje od onog pri radu s čistim ADU i destiliranom vodom. U pogledu taloženja urana(IV) u toku procesa elektrolize može se zaključiti da već koncentracija od 0,6 mola/l NaHCO_3 osigurava stabilnost 20 mM otopine urana(IV). Laboratorijsko ispitivanje filtracije uređaja firme »Seitz« pokazalo se zadovoljavajućim pri upotrebi azbestnih filterarskih materijala »Seitz«.

Eksperimenti u poluindustrijskom mjerilu izvođeni su postupkom jednovremene redukcije 250 kg otopine (odgovara radnoj zapremini ćelije za redukciju), koji je jednostavniji, jeftiniji i brži od ostalih. Postupak daje dobre eksperimentalne rezultate ako se ne postavljaju zahtjevi na kapacitet produkcije.

Na osnovu rezultata ispitivanja u laboratorijskom mjerilu pripremljen je niz otopina koje se mogu svesti na tri osnovna tipa:

I — 1,5 M otopina NH_4HCO_3 (p. a.) sa destiliranom vodom kao otapalom

II — 1,0 M otopina NaHCO_3 (tehn. čist) sa vodovodnom vodom kao otapalom

III — 0,6 M otopina NaHCO_3 (tehn. čist) sa vodovodnom vodom kao otapalom.

Sve su otopine sadržavale oko 20 mM urana(VI), a pripremljene su iz tehničkog koncentrata NaDU.

Analiza sirovine prikazana je u tablici I, a sadržaj nuklearnih nečistoća u sirovini u tablici V.

Provođenjem procesa s ta tri tipa otopina trebalo je ustanoviti utjecaj sastava elektrolita na otapanje, redukciju, taloženje i filtraciju i stepen prečišćavanja.

Tablica I — Analiza vlažnog tehničkog koncentrata natrium diuranata (Kalna)

uran	40,20%	SiO_2	0,80%
vлага	33,40%	kalcium + magnezium	0,30%
natrium	4,50%	netopljivo u HNO_3 (1 : 1)	1,20%
željezo + aluminium	1,10%	netopljivo u NaHCO_3 (1 M)	5,30%

NaDU (prethodno razmuljen u maloj količini elektrolita) otapan je u otopini bikarbonata predviđene koncentracije uz grijanje i miješanje i uvođenje CO_2 . Otopina je nakon dekantiranja grubih čestica transportirana kroz filter za bistenje u ćeliju za redukciju. Proces otapanja trajao je 100 do 240 minuta ovisno o elektrolitu i njegovoj koncentraciji. Zagrijavanje pri otapanju bilo je takvo

da je otopina u ćeliju za redukciju ulazila s temperaturom 20—25°C (ovisno o koncentraciji elektrolita), da bi se osigurala dovoljna vodljivost za redukciju urana(VI) sa strujom od 200 A (ograničen radni napon ispravljača, 60 V nominalno). Proces bistenja, koji se izvodi kontinuirano u toku transporta tekućine iz tanka za otapanje u ćeliju za redukciju, trajao je oko 32 minute. Redukcija otopina u ćeliji s rotirajućom živinom elektrodom obavljena je uz ove uslove: radni napon 40—68 V, potencijal radne elektrode od —1,85 do —0,70 V (prema Ag/AgCl zasić. KCl-elektrodi) i struja redukcije 160—200 A. Rotirajuća živina katoda imala je razvijenu površinu od 63 dm² uz 128 okretaja u minuti. Anoda od platinskog lima i anolit (1 M amonijum karbonat) bili su odvojeni od katode i katolita kationsko-izmjenjivačkom membranom (»Zerolit C—20«, United Water Softeners, England). U toku redukcije u ćeliju se uvodi ugljični dioksid radi održavanja inertne atmosfere. Vrijeme redukcije uz stepen redukcije urana(VI) $\eta_{\text{red.}} = 95\%$ iznosi oko 90 minuta za tip otopine III (najpovoljnije iskorištenje struje). Iz ćelije su reducirane otopine kroz separatore žive transportirane u taložnik. Transport je trajao oko 15 minuta. Talozenje iz otopina NaHCO_3 zahtijeva duže zagrijavanje i višu temperaturu nego talozenje iz otopina NH_4HCO_3 . Otopine su zagrijavane na temperaturu iznad 75°C, a maksimalna je temperatura održavana 15 do 180 minuta, nakon čega su prepuštene prirodnom hlađenju. Povišenje temperature i povišenje pH (radi istjerivanja ugljičnog dioksida) uzrokuje talozenje urana(IV) iz otopina. Iz otopina koje sadrže više od 0,8 mola natrijeva hidrokarbonata (uz 20 mM koncentraciju urana) ne mogu se postići dobra iskorištenja taloženja⁴. Potpuno talozenje ($\eta_{\text{tal.}} = 100\%$) postignuto je u otopinama tipa I i III. Otopinu tipa III bilo je potrebno zagrijavati na 85°C i tu temperaturu održavati oko 180 minuta. Proces taloženja (grijanje i hlađenje do oko 50°C) trajao je tada oko 680 minuta. Ako se u taložniku održava atmosfera ugljičnog dioksida, količina reoksidiranog urana ne prelazi 3%. Iz taložnika se kroz cijev hladila transportira suspenzija u filter-prešu. Filtracija teče zadovoljavajuće pri temperaturama nižim od 65°C. Kao filtracijsko sredstvo upotrebljavan je azbestni filter »Seitz« tip 3/400-1584 uložen između dva najlonska filtra »Samuel-Hill«, Rochdale, tip B-176. Rezultati su pokazali da je takva kombinacija najpovoljnija. Također je na temelju serije eksperimenata ustanovljeno da veličina čestice taloga UO_2 znatno utječe na volumen kolača, a time i na površinu potrebnu za filtraciju.

Operacija filtracije traje oko 50 minuta. Rastavljanje filter-preše, skidanje kolača uranova dioksida i pakovanje izvode se u atmosferi ugljičnog dioksida u suhoj komori, uz utrošak na vremenu od oko 20 minuta.

Da bi se kao konačni produkt dobio inaktivni prah uranova dioksida, provedena su ispitivanja postupka inaktivacije sušenjem i grijanjem u vakuumu pri temperaturi od oko 600°C. Prikladnim postupkom inaktivacije dobivaju se prahovi s odnosnom O/U manjim od 2,15, a dovoljno stabilni da omogućuju daljnji tretman.

OSNOVNI TEHNOLOŠKO-EKONOMSKI PARAMETRI PROCESA

Sa stanovišta utroška energije i materijala postupak proizvodnje uranovog dioksida iz tehničkog koncentrata NaDU bit će najekonomičniji pri radu s otopinom tipa III (elektrolit 0,6 M otopina NaHCO₃ u vodovodnoj vodi). Ako se za taj postupak izraze podaci po kilogramu urana u uranovu dioksidu na bazi procesa jednovremene prerade 244,0 kg otopine za redukciju uz cirkulaciju filtrata, onda uz pretpostavku da se redukcija vodi do stepena redukcije $\eta_{red.} = 95\%$, a taloženje do $\eta_{tal.} = 100\%$, slijedi:

Utrošak materijala:

NaHCO ₃	0,1 kg
NaDU	2,4 kg
CO ₂	6,5 kg
NH ₃	0,4 kg
voda	3280 kg
azbestni umeci za filtraciju	1,2 kom.

Utrošak električne energije:

za pogon	68,26 kWh
za kontrolu	1,54 kWh
	<u>69,80 kWh</u>

U slučaju ekonomske opravdanosti moguće je upotrebom vodene pare smanjiti utrošak električne energije za oko 25%.

Optimalni uslovi provedbe procesa

Optimalna temperatura vode za otapanje jest oko 22°C, tako da otopina NaDU ulazi u ćeliju za redukciju s temperaturom od oko 20°C. U toku procesa redukcije dolazi do zagrijavanja, pa se hlađenjem anolita i katolita održava temperatura u intervalu od 30 do 35°C. Time se skraćuje grijanje u taložniku, a izbjegava opasnost od taloženja. Optimalna temperatura taloženja je 85°C (održava se oko 1 sat), dok se filtracija može zadovoljavajuće izvoditi već pri 65°C. Sa stanovišta same operacije filtracije najpovoljnija je temperatura oko 45°C.

pH otopina NaDU prije početka i za vrijeme redukcije održava se na vrijednosti $8,4 \pm 0,2$, što je potrebno radi stabiliziranja karbonatnog kompleksa urana(IV) za vrijeme redukcije. Talozanjem pH matičnice raste i konačno postignuta vrijednost pH $8,8 \pm 0,3$ potpuno zadovoljava za efikasno izbacivanje urana(IV) iz otopine.

Iskorištenje struje

Iskorištenje struje ovisi za određene radne uslove o stepenu do kojeg se vodi proces redukcije ($\eta_{red.}$). Pri vođenju procesa do viših stepena redukcije postotak nereduciranog urana pokazuje s vremenom sve veće odstupanje od teoretske vrijednosti, što zahtijeva iznalaženje najpogodnijih uslova s obzirom na vrijeme, stepen redukcije i iskorištenje struje.

Pri radu s 0,6 M otopinom NaHCO₃ kao elektrolitom pri stepenu redukcije od 95% dobiveno je prosječno iskorištenje struje $\eta_I = 82\%$.

Iskorištenje urana

Pri postupku bez recirkulacije filtrata iskorištenje urana je 91%, a pri postupku uz recirkulaciju filtrata dosiže vrijednost 97—98%.

Cijena prerade ADU i NaDU u vlažni UO₂

Cijena prerade ADU određena je na osnovi procesa uz cirkulaciju otopine kroz sistem ćelija-taložnik u toku redukcije i recirkulacije filtrata (matičnice), te iznosi oko 307 dinara po kilogramu urana u uranovu dioksidu (tablica II).

Tablica II

Materijal	Jedinična cijena	Količina	ND
NH ₄ HCO ₃ (p. a.)	49,70	5,57 kg	276,83
CO ₂ (plin)	3,00	3,99 kg	11,97
NH ₃ (plin)	3,35	0,41 kg	1,37
Voda	1,95	3,10 m ³	6,05
Materijal za filtraciju	0,72	1,2 kom.	0,87
Materijal ukupno			297,09
El. energija	0,20	48,2 kWh	9,64
		Ukupno	306,73

Cijena prerade NaDU određena je na osnovi procesa jednovremene prerade 244 kg otopine za redukciju uz recirkulaciju filtrata (poč. otop. : 0,6 M NaHCO₃), te iznosi oko 43 dinara po kilogramu urana u uranovu dioksidu (tablica III).

Tablica III

Materijal	Jedinična cijena	Količina	ND
NaHCO ₃ (tehn.)	6,25	0,1 kg	0,63
CO ₂	3,00	6,5 kg	19,50
NH ₃	3,35	0,4 kg	1,37
Voda	1,95	3,28 m ³	6,40
Materijal za filtraciju	0,72	1,2 kom.	0,87
Materijal ukupno			28,77
El. energija	0,20	69,8 kWh	13,96
		Ukupno	42,73

PREČIŠĆAVANJE URANA TOKOM PROCESA

Prečišćavanje urana tokom jednog ciklusa očišćeno je na osnovu analitičkih određivanja kritičnih ili reprezentativnih elemenata.

Rezultati polarografskih ispitivanja (tablica IV) pokazuju zadovoljavajuće prečišćavanje urana u pogledu metala koji stvaraju amalgame. Eliminacija tih metala tokom jednog ciklusa jednako je dobra pri preradi urana iz otopine amonijeva bikarbonata u destiliranoj vodi, kao i iz otopine natrijeva bikarbonata u vodovodnoj vodi.

Tablica IV — Sadržaj bakra, kadmija i olova u pojedinim fazama prerade

Postupak	Uzorak	Cu	Cd	Pb	Opaska
20 mM otop. urana	otop. za redukciju	442 µg/l	<1 µg/l	178 µg/l	—
1,5 M otop.	filtrat	36 µg/l	<0,6 µg/l	3,2 µg/l	—
NH ₄ HCO ₃ dest. voda	prah UO ₂	ne detekt.	<0,6 ppm	2,4 ppm	izraženo na uran
20 mM otop. urana	otop. za redukciju	118 µg/l	<1 µg/l	154 µg/l	—
0,6 M otop.	filtrat	0,9 µg/l	<0,9 µg/l	1,4 µg/l	—
NaHCO ₃ vodov. voda	kolač UO ₂	8 ppm	<0,6 ppm	11,2 ppm	izraženo na uran

Ti i drugi podaci (tablica V) pokazuju da je uklanjanje metala što stvaraju amalgame dovoljno efikasno da osigura nuklearno čist produkt bez postupaka prethodnog čišćenja sirovine. Od ostalih elemenata neki se uklanjaju, ali u nedovoljnoj mjeri (mangan, nikalj, molibden, željezo, silicij), dok drugi pokazuju čak porast sadržaja u produktu. Analizom sirovine pri preradi čiste sirovine ADU i p. a. kemikalije kao sirovine ustanovljeno je da u toku procesa dolazi do onečišćenja urana silicijem, magnezijem i borom, najvjerojatnije zbog kontakta otopine sa staklom; zatim kobaltom, vanadijem i kromom, najvjerojatnije zbog kontakta otopine s nerđajućim čelikom. To navodi na zaključak da pri elektrokemijskom postupku dobivanja uranova dioksida nuklearne čistoće treba posebnu pažnju pokloniti izboru materijala za gradnju proizvodnog postrojenja.

ISPITIVANJE POSTUPKA ZA PRETHODNO PREČIŠĆAVANJE TEHNIČKOG KONCENTRATA NATRIJEVA DIURANATA

Kako su prethodno iznijeti rezultati analize uranova dioksida pokazali da se neke od nečistoća prisutnih u sirovini ne uklanjaju u dovoljnoj mjeri, dakle da produkt ne odgovara standardima za nuklearno gorivo, pristupilo se modifikiranju postupka. Uvedeno je prethodno prečišćavanje kako bi se smanjila količina nečistoća, i to u prvom redu silicija. Kao najprikladniji odabrani su postupci prečišćavanja taloženjem urana iz otopina dobivenih kiselim otapanjem tehničkog koncentrata NaDU. Netopljivi ostatak pri kiselom otapanju sadrži glavninu silicija prisutnog u sirovini.

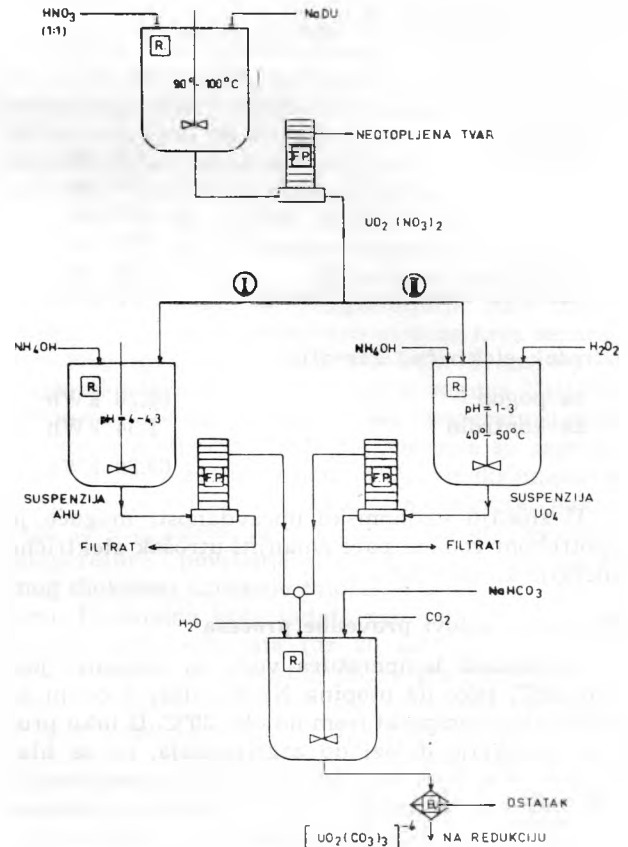
Ispitivana su dva nezavisna taložna postupka za prethodno prečišćavanje: hidrolitičko²¹ i peroksidno²² taloženje urana. Oba postupka dala su produkt

zadovoljavajuće čistoće za daljnju preradu elektrokemijskom redukcijom. Ispitivanja su provedena u laboratorijskom mjerilu.

Postupak prethodnog prečišćavanja sastoji se od dviju faza (slika 2):

1 — otapanje tehničkog koncentrata natrijeva diuranata u dušičnoj kiselini

2 — hidrolitičko (I) ili peroksidno (II) taloženje urana(VI).



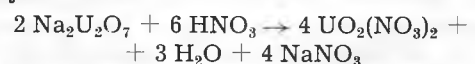
Slika 2 — Pojednostavnjena shema postupka prethodnog prečišćavanja natrium diuranata (I) hidrolitičkim taloženjem amonijeva heptauranata i (II) peroksidnim taloženjem uranil peroksida

R = reaktor; F/P = filter-preša; B = bistrače

Na postupke prethodnog prečišćavanja nadovezuje se prva faza već opisanog postupka prerade NaDU, tj. otapanje u otopini NaHCO₃.

1. Otapanje tehničkog koncentrata NaDU u dušičnoj kiselini

Otapanje tehničkog koncentrata NaDU u dušičnoj kiselini može se približno opisati sumarnom reakcijom:



Tehnički koncentrat NaDU dodaje se u tehničku dušičnu kiselinu (2 : 1) koja je u velikom suvišku. Otapa se uz zagrijavanje na 90—100°C i intenzivno miješanje. Nakon hlađenja neotopljeni ostatak se odjeljuje od uranske otopine filtracijom. Prilikom

eksperimenata u većem mjerilu 30 kg tehničkog koncentrata NaDU otapano je u 30 litara 45% -tne dušične kiseline u reaktoru od »Jena« stakla volumena 50 l. Neotopljeni ostatak odijeljen je od uranske otopine filtracijom na filter-preši.

2. Taloženje urana(VI)

I — Hidrolitički postupak

Postupci hidrolitičkog taloženja urana koji se primjenjuju u nuklearnoj tehnologiji osnivaju se na naglom dodavanju amonijaka dušično kiseloj otopini urana, tako da se taloženje provodi kod visokih pH-vrijednosti. To rezultira potpunim taloženjem urana, ali i taloženjem i okludiranjem nečistoća u talog.

Ovdje primijenjeni postupak hidrolitičkog prečišćavanja urana temelji se na kontroli pH-vrijednosti otopine iz koje se taloži²¹. Dušično kiselu otopinu urana (nakon faze 1) transportira se u reaktor u kojem se provodi hidrolitičko taloženje urana amonijevim hidroksidom. Otopina amonijeva hidroksida postepeno se dodaje uz snažno miješanje, do konačne pH-vrijednosti matičnice od 4,3, pri čemu se postiže oko 98% taloženja urana. Nastali se žuti talog odvoji od matične otopine filter-prešom, a zatim se višestruko ispiru s 0,2 M otopinom amonijeva nitrata. Ispiranjem se odstranjuju adsorbirane nečistoće⁷ (natrij, zemne alkalije, rijetke zemlje). Za filtraciju i ispiranje 10 kg taloga na upotrijebljenoj filter-preši potrebno je manje od 60 minuta. Kemijski sastav taložnog produkta od-

Tablica V — Rezultati analize sirovine i produkata dobivenih različitim postupcima obrade tehničkog koncentrata natrijeva diuranata

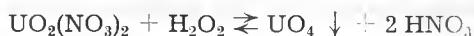
Element	U z o r a k					
	Sirovina NaDU (tehn. konc.)	UO ₄	AHU	Prah UO ₂ iz 0,6 M NaHCO ₃ bez prethod. prečišćavanja	Standard za keramičko nuklearno gorivo	
					Kanada ¹⁹	Švedska ²⁰
U	—	69,53%	69,41%	—	—	—
Na	6,8 %	40 ppm	1,20%	—	—	—
Ca	0,24%	5 ppm	0,02%	—	50 ppm	50 ppm
Cu	68 ppm	15 ppm	230 ppm	—	10 ppm	25 ppm
Fe	1,13%	1,5 ppm	2200 ppm	24 ppm	50 ppm	100 ppm
Mn	42 ppm	1 ppm	11 ppm	33 ppm	5 ppm	50 ppm
Mg	—	1,5 ppm	27 ppm	0,37%	10 ppm	100 ppm
Pb	—	0,5 ppm	155 ppm	35 ppm	—	—
Al	—	5 ppm	46 ppm	380 ppm	25 ppm	50 ppm
Ni	190 ppm	1 ppm	6 ppm	20 ppm	20 ppm	50 ppm
Bi	—	0,5 ppm	3 ppm	14 ppm	—	—
B	—	5,5 ppm	1 ppm	10 ppm	0,3 ppm	0,5 ppm
SiO ₂	0,72%	37 ppm	—	~1000 ppm	30 ppm	100(Si)ppm
Ge	—	0,5 ppm	0,5 ppm	2,5 ppm	—	—
Mo	20 ppm	5 ppm	33 ppm	12,5 ppm	2 ppm	100 ppm
V	—	18 ppm	73 ppm	165 ppm	—	—
Be	—	0,2 ppm	0,2 ppm	1 ppm	—	—
Sb	—	5 ppm	5 ppm	25 ppm	—	—
P	—	25 ppm	25 ppm	125 ppm	—	—
Co	9 ppm	1 ppm	5 ppm	44 ppm	—	—
Zn	—	4 ppm	17 ppm	29 ppm	—	—
In	—	0,5 ppm	0,5 ppm	—	—	—
Cr	—	8 ppm	29 ppm	178 ppm	15 ppm	50 ppm
Gd	—	0,1 ppm	0,2 ppm	0,2 ppm	0,1 ppm	—
Eu	—	0,1 ppm	0,1 ppm	0,1 ppm	—	—
Sm	—	0,4 ppm	0,5 ppm	0,2 ppm	—	—
Dy	—	0,1 ppm	0,2 ppm	0,3 ppm	0,15ppm	—
Cd	—	0,1 ppm	0,1 ppm	—	0,2 ppm	0,5 ppm
F	—	—	—	—	50 ppm	100 ppm
Ag	—	—	—	—	1 ppm	0,5 ppm
C	—	—	—	—	200 ppm	100 ppm

O p a s k a: Analize sadržaja nuklearnih nečistoća obavljene su spektrografskom i spektrofotometrijskom metodom u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih sirovina u Beogradu i Nuklearnom institutu »Jožef Stefan« u Ljubljani.

govara amonijevu heptauranatu $(\text{NH}_4)_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ (AHU). Usporedbom rezultata analize uzoraka dobivenih u laboratorijskom mjerilu (tablica V) vidi se da je u zadovoljavajućoj mjeri uklonjen silicij, a u znatnoj mjeri i druge nečistoće, koje se ne uklanjaju tokom elektrokemijske redukcije urana(VI) u karbonatnim otopinama. Produkt AHU se zatim otapa u bikarbonatu na isti način kao tehnički koncentrat NaDU. Dobivena otopina se kroz uređaj za bistrenje transportira u ćeliju za elektrokemijsku redukciju.

II — Peroksidni postupak

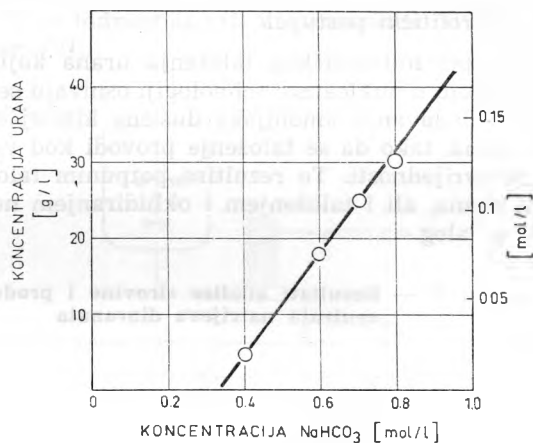
Taloženje uranil peroksida iz kiselih otopina uranil nitrata može se opisati reakcijom:



Postupak peroksidnog taloženja često se primjenjuje u tehnologiji urana^{3, 8-18}. Na osnovu objavljenih postupaka odabrani su optimalni uvjeti rada, koji odgovaraju raspoloživoj sirovini (koncentrat NaDU, Kalna, 1962). Dušično kiselina otopina urana dobivena u prvoj fazi razrjeđuje se do koncentracije 0,2 do 2 M urana. Dodatkom amonijeva hidroksida otopina se podešava na vrijednost $\text{pH} = 2-3$. Taloženje uranil peroksida provodi se dodatkom 30% otopine vodikova peroksida u 100% suvišku, uz intenzivno miješanje i održavanje temperature između 40 i 60°C i pH otopine između 1 i 3 (amonijevim hidroksidom). Izlučeni svijetložuti talog uranil peroksida ($\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ostavlja se u kratkom kontaktu s matičnicom i naglo hladi. Pri navedenim uvjetima reakcija je kvantitativna, a filtrabilnost taloga zadovoljavajuća. Satalože se samo neki teški metali (torij, cirkonij, hafnij i neke rijetke zemlje)⁶. Talog uranil peroksida je vrlo stabilan. Ispire se 1%-tnom otopinom vodikova peroksida. Kolač dobiven na upotrijebljenoj filter-preši sadržavao je oko 40% vlage. U tom se postupku matičnica može recirkulirati. Iskorištenje urana (uključujući i fazu otapanja) bez recirkulacije matičnice iznosi oko 92%. Podaci o stepenu prečišćavanja tim postupkom dobiveni su na osnovu uzoraka pripremljenih u laboratorijskom mjerilu (tablica V). Rezultati analize pokazuju da je dobiveni produkt vrlo čist, te da se peroksidnim taloženjem uklanjaju i nečistoće koje se ne mogu ukloniti postupkom elektrokemijske redukcije urana(VI) u bikarbonatnoj otopini.

Utvrđeno je da topljivost vlažnog kolača u otopinama natrijeva bikarbonata (slika 3) zadovoljava i da otapanjem nastaje kompleks uranil trikarbonat i slobodni vodikov peroksid, koji, međutim, u otopini bikarbonata nije stabilan²³. Raspad peroksida i uklanjanje nastalog kisika iz otopine može se ubrzati grijanjem (do 60°C) i propuhavanjem otopine ugljičnim dioksidom. Uklanjanjem vodikova peroksida iz otopine izbjegava se utrošak struje na elektrokemijsku redukciju peroksidne skupine^{24, 25} u fazi elektrokemijske redukcije, te se postupak može provesti u raneve navedeno (str. 91) iskorištenje struje. Pri izvedbi eksperimenta u poluindustrijskom mjerilu 3 kg vlažnog kolača otopljeno je u 250 litara 1 M otopine natrijeva bikarbonata. Nakon 20 sati miješanja i propuhavanja otopine s ugljič-

nim dioksidom pri temperaturi 40°C uklonjen je sav peroksid iz otopine (sadržaj peroksida kontroliran je polarografski). Rezultirajuća otopina, koja je sadržavala 20 mM urana po litri, transportirana je kroz uređaj za bistrenje u ćeliju za elektrokemijsku redukciju.



Slika 3 — Topljivost uranil peroksida (vlažni kolač) u ovisnosti o koncentraciji natrium bikarbonata.

Koncentracija urana u otopinama određivana je polarografski.

ZAKLJUČAK

Ispitivanja prerade tehničkog koncentrata NaDU postupkom elektrokemijske redukcije u poluindustrijskom mjerilu pokazala su da se, iako je sirovina s kemijskog stanovišta nedefinirana, nehomogena i nečista, proces može voditi praktički na isti način kao pri preradi nuklearno čistog ADU. Dobiveni rezultati pokazuju da se i uz upotrebu tehničkog natrijeva bikarbonata i vodovodne vode postizava vrlo čist produkt UO_2 s obzirom na metale koji stvaraju amalgame (verificirano na primjerima Cd, Cu i Pb). Postoji grupa elemenata kod koje nastaje izvjesno pročišćavanje, ali ne toliko da bi se u jednom ciklusu elektrokemijske redukcije postigao stepen nuklearne čistoće (prema npr. kanadskom ili švedskom standardu za UO_2 za keramičko nuklearno gorivo), te postoje elementi koji se zbog upotrebljivanih materijala u konstrukciji postrojenja pojavljuju u većoj koncentraciji nego u polaznim otopinama. U poluindustrijskom mjerilu rezultati pokazuju izvjesno povećanje utroška struje pri redukciji urana(VI) i taloženju urana(IV) (grijanje otopine) u usporedbi s eksperimentima vođenim u laboratorijskom mjerilu kad se primjenjuje NaDU. Cijena cijelog ciklusa, međutim, naglo pada zbog upotrebe mnogo jeftinijih kemikalija (natrijev umjesto amonijev bikarbonat, vodovodna voda umjesto destilirane vode). Proračunato je da je moguća pretvorba tehničkog koncentrata NaDU u uran dioksid uz cijenu od dinara 43 za 1 kg urana (bez cijene uranske sirovine). Dobiveni produkt se, međutim, ne može direktno upotrebljavati kao nuklearni materijal jer još uvijek sadrži neke elemente u većoj količini od dozvoljenih. S obzirom na nečistoću sirovine nije se moglo ni očekivati da se

jednostrukim ciklusom odmah postigne produkt nuklearne čistoće, te je potreban prethodni postupak čišćenja.

Primjena jednokratnog hidrolitičkog ili peroksidnog postupka za prethodno prečišćavanje NaDU daje zadovoljavajuće prečišćavanje urana od nečistoća koje se inače ne uklanjaju tokom elektrokemijskog postupka. Na taj se način može jednokratnom primjenom postupka, koji se sastoji od otapanja tehničkog koncentrata u dušičnoj kiselini, taloženja urana hidrolitičkim ili peroksidnim postupkom, otapanja uranskog taloga u otopini natrijeva hidrokarbonata, elektrokemijske redukcije i taloženja urana(IV), dobiti uran dioksid nuklearne čistoće. To se može postići jedino onda ako konstrukcioni materijal postrojenja ne unosi dodatne nečistoće. Iako je produkt dobiven peroksidnim taloženjem čišći, postupak hidrolitičkog prečišćavanja je povoljniji jer je jednostavniji.

Literatura

1. V. Pravdić, M. Branica and Z. Pučar, »New Nuclear Materials, Including Non-Metallic Fuels«, Vol. I, p. 55-63, IAEA, Vienna, 1963.
2. V. Pravdić, M. Branica and Z. Pučar, 3rd Int. Conf. on the PUAE in Geneva 1964, P/703 »Uranium Dioxide Production. A Survey of Electrochemical Reduction and Precipitation from Carbonate Solutions«
3. D. Maljković i M. Branica, Nukl. Energ., 5 (1967), 1
4. M. Branica, V. Pravdić and Z. Pučar, Croat. Chem. Acta. 35 (1963), 281

5. B. Tomažič, M. Samardžija and M. Branica, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969), 1771
6. D. V. Mogg, AECD-4103, July 1946, Decl. Feb. 1956.
7. B. Tomažič and M. Branica, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4 (1968), 377
8. L. J. Brady, C. D. Susano and C. E. Larson, AECD-2366, May 1948 Decl. Nov. 1948.
9. K. E. Brown et al., AECD-4165, Mar. 1945, Decl. Feb. 1945.
10. O. E. Brimm, M-4540, Jan. 1947, Decl. Jan. 1956.
11. F. P. Grieger, AECD-3957, May 1945, Decl. Dec. 1955
12. F. P. Grieger, AECD-3959, Apr. 1945, Decl. Dec. 1955.
13. F. P. Grieger, AECD-3946, June 1949, Decl. Dec. 1955.
14. B. L. Kelchner, LA-1089, July 1950, Decl. Mar. 1957.
15. C. A. Kraus, A-2314, July, 1945, Decl. Dec. 1955.
16. J. R. Sanderson, H. E. Dibben and H. Mason, CI-R-15, May 1951.
17. B. Goldschmidt and P. Vertes, 1st Int. Conf. on PUAE in Geneva 1956, Vol. 6, 152
18. K. E. Brown et al., AECD-4087, Mar. 1945, Decl. Feb. 1956.
19. ASEA KAS-19
20. Specification No. MET-61. AECL-1327 (1961)
21. Pat. zahtjev Instituta »Ruder Bošković« M. Branica i B. Tomažič: »Hidrolitičko prečišćavanje urana«, Br. 18357, P-2613/69 od 17. X 1969.
22. Pat. zahtjev Instituta »Ruder Bošković« M. Branica i V. Zutić: »Dobivanje uran dioksida elektrokemijskom redukcijom uranil peroksida«, Br. 18358, P-2614/69 od 17 X 1969.
23. V. Zutić, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1966.
24. V. Zutić and M. Branica, J. Polarog. Soc., 13 (1967), 9
25. V. Zutić and M. Branica, J. Electroanal. Chem., 19 (1968), 259

Adrese autora

- Marko Branica, dr kemijskih nauka, dipl. kem., viši naučni suradnik Instituta »Ruder Bošković« u Zagrebu
- Darko Maljković, mr kemijskih nauka, dipl. inž., docent Tehnološkog fakulteta u Zagrebu, odjeli u Sisku
- Branko Tomažič, dr kemijskih nauka, dipl. kem., viši asistent Instituta »Ruder Bošković« u Zagrebu
- Vera Zutić, mr kemijskih nauka dipl. inž., asistent Instituta »Ruder Bošković« u Zagrebu