

УДК 661.866.2

DOI: 10.17223/00213411/64/2-2/57

*М.К. КЫЛЫШКАНОВ, Н.Н. ЯРОШЕНКО, Г.В. ГУСАКОВА, А.А. ДОРН*

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ ИЗ ОТХОДА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УРАН-ГАДОЛИНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Проведена оценка возможности получения оксида гадолия из отхода технологии переработки уран-гадолинийсодержащих материалов. В ходе проведения работ были опробованы различные способы получения оксида гадолия. Проведен ряд экспериментов по отработке режимов получения оксида гадолия методом двухстадийного осаждения оксалата. Разработана технологическая схема, по которой получен готовый продукт, пригодный для дальнейшего применения в технологии получения уран-гадолинийсодержащих таблеток АО «УМЗ».

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, осаждение оксалатов, оксид гадолия.

### Введение

Одним из видов деятельности Уранового производства АО «УМЗ» является переработка трудноскрываемых уран-гадолинийсодержащих скрапов. При переработке материалов указанного вида, после их растворения, проводят операцию осаждения фторида гадолия с последующей экстракционной очисткой полученных растворов уранилнитрата.

На стадии осаждения практически весь гадолий, содержащийся в скрапах, переводят в осадок  $GdF_3$  и в составе твердых отходов направляют на хвостохранилище. При существующих объемах переработки скрапов, содержащих до 7.0% гадолия, ежегодно на хвостохранилище может попадать  $\approx 500$  кг Gd.

С целью определения возможности получения оксида гадолия из отхода переработки уран-гадолинийсодержащих материалов были инициированы поисковые исследования.

### Экспериментальная часть

Наиболее подходящими методами, применительно к существующей в урановом производстве АО «УМЗ» технологии, являются осаждение и экстракция. Выделение редкоземельных элементов (РЗЭ) можно проводить в виде гидроксидов или основных солей. Поскольку при получении гидроксидов происходит соосаждение урана, для выделения гадолия были выбраны методы осаждения двойных сульфатов или оксалатов. С сульфатами щелочных металлов гадолий образует двойные соли, практически не растворимые в избытке сульфата, а с щавелевой кислотой – оксалаты.

На первом этапе исследований проводили эксперименты по подбору метода перевода гадолия в раствор. Из данных источников научно-технической информации [1] известно, что фториды РЗЭ не растворяются в воде, холодных и горячих разбавленных кислотах. Перевести в растворимую форму осадки фторидов РЗЭ можно, обрабатывая раствором нитрата алюминия. В качестве растворяющего осадка  $GdF_3$ -агента применяли раствор нитрата алюминия. В ходе экспериментов варьировали соотношение твердой и жидкой фаз, концентрацию алюминия и азотной кислоты.

Анализ результатов экспериментов показал, что при увеличении соотношения фаз Т:Ж и концентрации алюминия степень растворения гадолия повышается с 77.75 до 99.99%. С увеличением концентрации  $HNO_3$  степень растворения гадолия снижается с 83.69 до 22.09%.

В ходе исследований проводились эксперименты по получению оксида гадолия методом сульфатного осаждения. Выделение двойных сульфатов осуществляли из раствора с содержанием гадолия 63.0 г/л, урана 1.3 г/л, азотной кислоты 18.7 г/л. Осадок  $Na_3[Cd(SO_4)_2]$  растворяли в азотной кислоте с повторным осаждением двойного сульфата. Полученный осадок прокаливали до оксида гадолия. Содержание гадолия в конечном оксиде составляло 40.66%, что составляет 46.87% от теоретического содержания. Низкая степень извлечения гадолия и неудовлетворительная ядерная чистота полученных при этом оксидов – 40.66% по гадолию заставила отказаться от схемы получения оксида гадолия через промежуточное осаждение двойных сульфатов и инициировала поиск других способов.

Из данных источников научно-технической информации известно, что для получения редкоземельных элементов широко распространен метод оксалатного осаждения, который позволяет практически полностью освободиться от основных примесей: железа, алюминия, кальция и дру-

гих. При использовании многостадийного осаждения оксалатов возможно получение РЗЭ практически ядерной чистоты. Выделение оксалата гадолиния проводили из растворов, полученных после растворения осадка  $GdF_3$  в нитрате алюминия. Содержание гадолиния в растворе составляло 63.8 г/л, урана – 1.5 г/л. В ходе экспериментов варьировали концентрацию азотной кислоты и расход осаждающего агента.

На основании результатов выполненных экспериментов был сделан вывод, что с увеличением расхода  $H_2C_2O_4$  степень осаждения Gd незначительно увеличивается, в то же время увеличение остаточной кислотности раствора приводит к снижению степени осаждения.

Осадок оксалата гадолиния прокаливали и измеряли содержание гадолиния в полученном оксиде. Содержание гадолиния находилось на уровне 70.45%, что составляет 81.20% от теоретического содержания. Согласно данным [2], для получения соединений гадолиния ядерной чистоты требуется многостадийная очистка: оксалат первого осаждения растворяют в азотной кислоте и из полученного раствора осаждают оксалат следующей стадии, степень чистоты конечного продукта определяется, главным образом, числом стадий очистки.

С целью увеличения степени извлечения гадолиния были реализованы эксперименты по схеме двухстадийного осаждения оксалата гадолиния. Оксалат гадолиния, по данным источников научно-технической информации, имеет чрезвычайно низкую растворимость в нейтральных и кислых средах. Например, в 2N азотной кислоте растворимость оксалатов гадолиния составляет 2.7 г/л. Гидроксид гадолиния имеет высокую степень растворения. Поэтому перед растворением в азотной кислоте оксалат гадолиния первой стадии осаждения переводили в форму  $Gd(OH)_3$ . В ходе экспериментов были опробованы разные условия ведения процесса.

Экспериментально было установлено, что значимыми параметрами процесса являются расход реагента и соотношение твердой и жидкой фаз. С увеличением указанных показателей извлечение гадолиния в раствор повышается с 62.83 до 83.55%. Для выбора оптимального режима растворения гидроксида гадолиния в азотной кислоте в ходе экспериментов варьировали концентрацию  $HNO_3$ .

Основываясь на результатах экспериментов, можно сделать вывод, что с увеличением в растворяющем агенте концентрации азотной кислоты извлечение гадолиния в раствор увеличивается с 89.52 до 99.99%.

Процессы осаждения и прокалки оксалата гадолиния осуществляли в ранее установленных режимах. Содержание гадолиния в полученном оксиде гадолиния находилось на уровне ~ 81.57%, что составляет 94.02% от теоретического содержания.

На следующем этапе исследований для более полного извлечения гадолиния в оксалат были выполнены эксперименты по изучению влияния условий осаждения. Одним из основных факторов, оказывающих существенное влияние на состав получаемого в результате осаждения осадка, является время его созревания.

Исследования по изучению влияния времени созревания проводили на осадках оксалата гадолиния, полученных после повторного осаждения из растворов с остаточной концентрацией азотной кислоты 444.0 г/л, гадолиния – 38.44 г/л, урана – 0.086 г/л. Выдержка осадка в растворе варьировалась от 1 до 24 ч. Далее осадок подвергали высокотемпературной обработке и проводили аналитический контроль содержания гадолиния в конечном оксиде.

На основании результатов выполненных опытов можно сделать вывод, что при увеличении времени созревания оксалата гадолиния с 1 до 8 ч содержание гадолиния в оксиде увеличивается с 81.57 до 82.25%. Дальнейшее увеличение времени созревания осадка приводит к незначительному увеличению содержания гадолиния в оксиде.

Был также опробован метод быстрого охлаждения раствора после выдержки оксалата 1, 4 и 8 ч. Охлаждение проводили путем погружения стакана с раствором и осадителем в химический стакан большего объема, наполненного водопроводной водой с температурой +15 °С. Применение способа быстрого охлаждения раствора после введения щавелевой кислоты позволило сократить время выдержки осадка оксалата гадолиния и получить продукт с содержанием гадолиния 82.28%. Для оценки пригодности полученного оксида гадолиния его добавляли к триурана октаоксиду в количестве 8.0 мас. %.

Результаты аналитического определения содержания химических примесей свидетельствуют о том, что полученные в ходе эксперимента порошки триурана октаоксида с введением оксида гадолиния не соответствуют требованиям технической спецификации по суммарному содержанию алюминия, кальция, магния и кремния.

Для оценки возможности получения оксида гадолиния, обеспечивающего требуемую ядерную чистоту порошков триурана октаоксида, были проведены эксперименты по двухстадийному осаждению с промежуточной отмывкой оксалата гадолиния первой стадии осаждения.

Из источников научно-технической информации известно, что оксалаты свинца, кадмия, висмута, меди, алюминия и трехвалентного железа легко растворяются в 0.1–0.5N растворах кислот. Оксалаты цинка, никеля, двухвалентного железа полностью растворяются в 1N азотной кислоте [3].

В ходе выполнения экспериментов осадок оксалата гадолиния первой стадии осаждения промывали растворами азотной кислоты. Соотношение фаз Т:Ж составляло 1:5, время – 30 мин. Затем оксалат гадолиния промывали щелочью, гидроксид гадолиния растворяли в азотнокислом растворе. Далее осаждением выделили оксалат гадолиния с последующей его прокалкой. Содержание гадолиния в оксиде гадолиния составило 83.24%.

С целью определения возможности применения полученного реагента в технологии изготовления уран-гадолиниевого топлива оксид гадолиния подшихтовали к триурану октаоксиду в количестве 8%. Результаты аналитического определения содержания химических примесей свидетельствуют о том, что порошки триурана октаоксида с введением оксида гадолиния, полученного по схеме двухстадийного осаждения с кислотной обработкой оксалата гадолиния первой стадии осаждения, соответствуют требованиям технической спецификации.

### Заключение

По результатам исследований разработана технологическая схема получения оксида гадолиния методом двухстадийного осаждения оксалата гадолиния с промежуточной отмывкой оксалата первой стадии осаждения раствором азотной кислоты. Схема состоит из следующих основных операций: растворение фторида гадолиния в растворе нитрата алюминия, осаждение оксалата гадолиния, промывка оксалата гадолиния первой стадии осаждения раствором азотной кислоты, перевод оксалата в гидроксид гадолиния, растворение гидроксида в растворе азотной кислоты, повторное осаждение оксалата гадолиния, прокалка до оксида гадолиния.

Разработанная технология открывает перспективу получения продукта, который в дальнейшем будет применяться в технологии получения уран-гадолиниевых таблеток в урановом производстве АО «УМЗ». Представленная технология является экономически рентабельной, так как ее реализация не требует приобретения нового оборудования и создания новых производственных площадей.

Реализация технологии получения оксида гадолиния из фторида гадолиния – отхода уранового производства – дает возможность снизить объемы твердых радиоактивных отходов АО «УМЗ», что, в свою очередь, будет способствовать улучшению радиационной обстановки в районе хвостохранилища предприятия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.: Наука, 1966.
2. Айринг Л. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1970.
3. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005.

Поступила в редакцию 20.10.2020.

АО «Ульбинский металлургический завод»,  
г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

**Кылышканов** Манарбек Калымович, д.ф.-м.н., профессор, акад. Региональной академии менеджмента, начальник Научного центра АО «УМЗ», e-mail: KylyshkanovMK@ulba.kz;

**Ярошенко** Наталья Николаевна, начальник лаб. урана НЦ АО «УМЗ», e-mail: YaroshenkoNN@ulba.kz;

**Гусакова** Галина Васильевна, ведущ. инженер-исследователь ЛУ НЦ АО «УМЗ», e-mail: GusakovaGV@ulba.kz;

**Дорн** Анна Александровна, инженер-исследователь ЛУ НЦ АО «УМЗ», e-mail: DornAA@ulba.kz.

M.K. KYLYSHKANOV, N.N. YAROSHENKO, G.V. GUSAKOVA, A.A. DORN

## RESEARCH ON OBTAINING GADOLINIUM OXIDE FROM WASTE TECHNOLOGIES FOR PROCESSING OF URANIUM-GADOLINIUM CONTAINING MATERIALS

The assessment of the possibility of obtaining gadolinium oxide from the waste of the technology of processing uranium-gadolinium-containing materials is carried out. In the course of the work, various methods of obtaining gadolinium oxide were tested. A number of experiments were carried out to refine the modes of obtaining gadolinium oxide by the method of two-stage precipitation of oxalate. A technological scheme was developed, according to which a finished product was obtained, suitable for further use in the technology of obtaining uranium-gadolinium tablets of UMP JSC.

**Keywords:** *rare earth elements, precipitation of oxalates, gadolinium oxide.*

Joint Stock Company «Ulba Metallurgical Plant»,  
Ust-Kamenogorsk, Republic Kazakhstan

---

**Kylyshkanov** Manarbek Kalymovich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Academician of the Regional Academy of Management, Head of the Scientific Center of JSC «UMP», e-mail: KylyshkanovMK@ulba.kz;  
**Yaroshenko** Natalia Nikolaevna, Head of the Uranium Laboratory of the SC JSC «UMP», e-mail: YaroshenkoNN@ulba.kz;  
**Gusakova** Galina Vasilievna, Lead Research Engineer of the LU of the SC JSC «UMP», e-mail: GusakovaGV@ulba.kz;  
**Dorn** Anna Alexandrovna, Research Engineer of the LU of the SC JSC «UMP», e-mail: DornAA@ulba.kz.