

ОСОБЕННОСТИ ПЕРОКСИДНОГО ОСАЖДЕНИЯ УРАНА ИЗ КИСЛЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. А. С. Корнилов, Е. В. Питеркина, К. О. Щербакова*,
А. О. Макаров, О. С. Дмитриева

АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
Ульяновская обл., Димитровград, Западное шоссе д. 9, 433510
*e-mail: niiar@niiar.ru

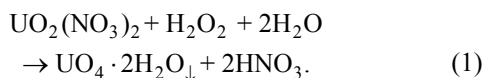
Получено 05.03.2019, после доработки 11.09.2019, принята к публикации 18.09.2019

Исследовано влияние кислотности, концентраций пероксида водорода и этанола на степень осаждения пероксида урана в растворах различного состава. Проведена экспериментальная проверка эффективности пероксидной очистки урана от РЗЭ и стронция. В качестве представителя РЗЭ использовался радионуклид ^{152}Eu , поведение Sr изучалось на его аналоге ^{133}Ba .

Ключевые слова: осаждение урана, пероксид водорода, пероксид урана

DOI: 10.31857/S0033831120020045

Выделение урана из растворов и очистку его от мешающих элементов можно осуществлять осаждением труднорастворимых соединений урана(IV) и уранила, экстрагированием соединений урана органическими растворителями либо комбинацией нескольких методов. Выбор метода отделения урана зависит от таких факторов, как заданная степень отделения, количество присутствующего урана, природа и количество сопутствующих элементов и примесей. Осадительный метод применяется в основном для концентрирования очищенных от продуктов деления (ПД) урана, как основной метод очистки его можно применять для переработки ОЯТ с небольшой степенью выгорания. В настоящее время в промышленной практике широко используется пероксидный аффинаж урана, который основан на селективном выделении из азотнокислого раствора малорастворимого пероксида урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Осаждение пероксида урана как метод очистки, используется в основном при подготовке урана к производству. В технологии регенерации облучен-

ного урана осаждение пероксида урана используется главным образом как метод концентрирования очищенного урана [1].

Данные, полученные при осаждении пероксида урана при подготовке урана к производству, относятся к очистке от весовых количеств примесей, и коэффициенты очистки урана от редкоземельных элементов (РЗЭ) достаточно высокие [1, 2]. При переработке ОЯТ с небольшой степенью выгорания массовое содержание ПД, в частности РЗЭ, находится на уровне индикаторных количеств и коэффициенты очистки существенно меньше. В литературе практически отсутствуют данные по очистке урана от ПД, известно лишь, что более низкие значения pH осаждения обеспечивают значительно лучшее отделение урана от большинства примесей (в частности РЗЭ), однако, при этом снижается степень осаждения урана [3]. Вероятно, степень осаждения урана в кислой среде можно существенно повысить, проводя процесс в водно-спиртовых растворах при повышенных концентрациях пероксида водорода (ПВ).

Целью настоящей работы является изучение поведения продуктов деления и урана в кислых и водно-спиртовых растворах, определение зависи-

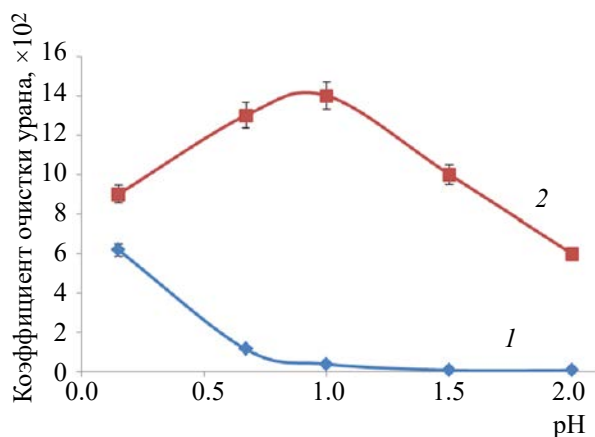


Рис. 1. Зависимость коэффициентов очистки урана от (1) ^{152}Eu и (2) ^{133}Ba от pH в водных растворах.

мости степени осаждения пероксида урана от состава раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по изучению влияния кислотности на степень осаждения использовали растворы урана с концентрацией 23.8 г/л (0.1 моль/л) с введением индикаторных количеств ^{152}Eu и ^{133}Ba ($\sim 10^5$ Бк) и добавления 5-кратного избытка ПВ по отношению к урану с корректировкой pH раствора до следующих значений: 0.1, 0.7, 1.2.

Для измерения pH растворов использовали pH-метр 150М, стеклянные электроды Ni 1131В. Перед измерениями pH-метр калибровали при помощи стандартных буферных растворов с pH 4.01–9.21. Растворы перемешивали и выдерживали в течение 24 ч.

Осадок пероксида урана промывали несколько раз ПВ и растворяли в 2 моль/л Na_2CO_3 . Для определения объемной активности гамма-излучающих радионуклидов (^{152}Eu и ^{133}Ba) использовали гамма-спектрометр SBS-50 с полупроводниковым Ge–Li-детектором типа ДГДК 150. Источники для измерения представляли собой растворы объемом 1.00 мл в стеклянных пробирках диаметром 12 мм. Содержание урана определяли спектрофотометрическим методом с применением арсеназо III. Измерения проводили с использованием сканирующего спектрофотометра Cary 5000.

При изучении осаждения пероксида урана из водно-спиртовой среды использовали растворы урана с концентрацией 23.8 г/л (0.1 моль/л) с

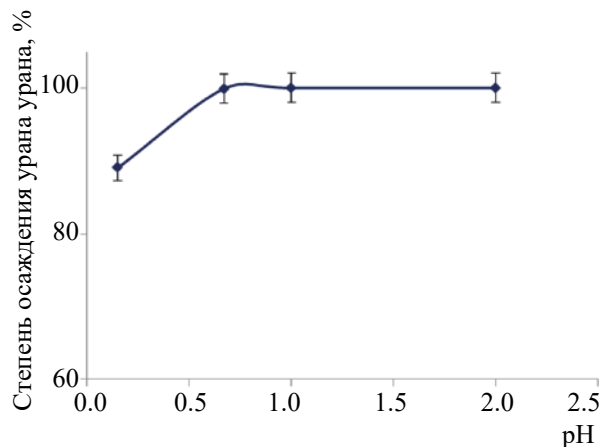


Рис. 2. Зависимость степени осаждения урана от pH. ($[U]_{\text{исх}} = 0.1$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2$ моль/л).

введением 5-кратного избытка ПВ по отношению к урану и варьировали концентрацию этанола. Содержание урана определяли спектрофотометрическим методом с применением арсеназо III.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость степени осаждения пероксида урана от кислотности и концентрации пероксида водорода. Полнота осаждения урана определяется кислотностью раствора, избыточной концентрацией пероксида водорода и концентрацией урана в исходном растворе. Обычно проводят осаждение при pH 1.5–3 при не более чем двукратном избытке пероксида водорода [1, 2]. Так как основными примесями урансодержащих отходов, полученных при переработке урана с малой степенью выгорания, являются РЗЭ (Ce, Eu) и Sr [4], эксперименты проводили на ^{152}Eu и ^{133}Ba . На рис. 1, 2 представлена зависимость коэффициентов очистки урана от Eu и Ba и степени осаждения пероксида урана от кислотности осаждения пероксида урана.

Как видно из приведенных данных, чем выше кислотность осаждения ПУ, тем выше коэффициенты очистки урана от европия. Для бария оптимальный интервал pH 0.8–1.5. Однако с ростом кислотности уменьшается степень осаждения пероксида урана.

Увеличение кислотности способствует очистке урана, но снижает полноту осаждения и при pH < 0.5 уже не происходит полного осаждения урана, так как образующийся осадок растворяется в

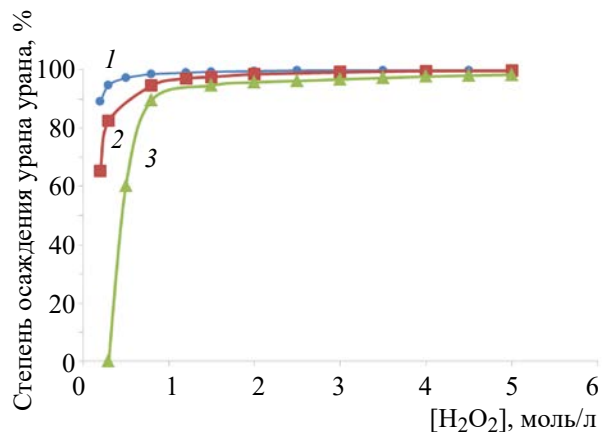


Рис. 3. Зависимость степени осаждения урана от кислотности и концентрации пероксида водорода ($[U]_{\text{исх}} = 0.1$ моль/л). (1) 0.5 моль/л HNO_3 , (2) 1.0 моль/л HNO_3 , (3) 2.0 моль/л HNO_3 .

кислотах с образованием соответствующих солей уранила и выделением кислорода. Согласно уравнению реакции (1), степень осаждения пероксида урана уменьшается с увеличением кислотности и возрастает с увеличением концентрации пероксида водорода. Следовательно, при равной кислотности растворов степень осаждения ПУ будет возрастать с увеличением концентрации пероксида водорода (рис. 3).

На рис. 3 видно, что при концентрации пероксида водорода более 2 моль/л можно достигнуть

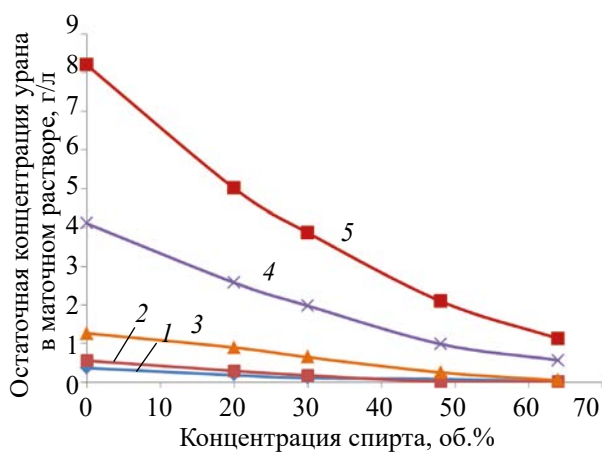


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации урана в маточных растворах осаждения пероксида урана от концентраций ПВ и спирта в 1 моль/л HNO_3 . (1) 2.0 моль/л ПВ, (2) 1.5 моль/л ПВ, (3) 0.8 моль/л ПВ, (4) 0.3 моль/л ПВ, (5) 0.2 моль/л ПВ.

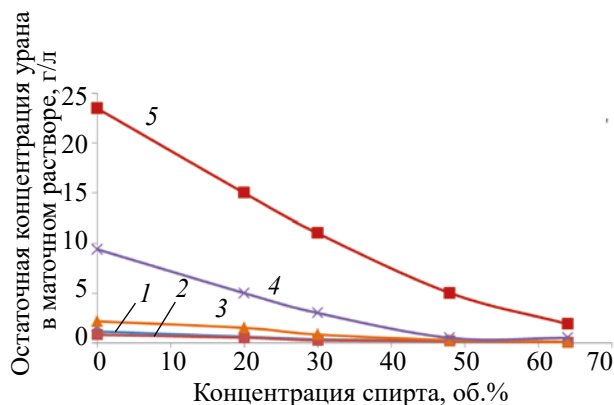


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации урана в маточных растворах осаждения пероксида урана от концентраций ПВ и спирта в 2 моль/л HNO_3 . (1) 2.0 моль/л ПВ, (2) 1.5 моль/л ПВ, (3) 0.8 моль/л ПВ, (4) 0.5 моль/л ПВ, (5) 0.3 моль/л ПВ.

степени осаждения пероксида урана более 96% даже в 2 моль/л HNO_3 .

Осаждение пероксида урана из кислых водно-спиртовых растворов. Из литературы известно, что в присутствии этанола растворимость многих неорганических веществ уменьшается [5]. В данной работе исследованы влияние кислотности, концентраций пероксида водорода и этанола на степень осаждения пероксида урана в растворах различного состава.

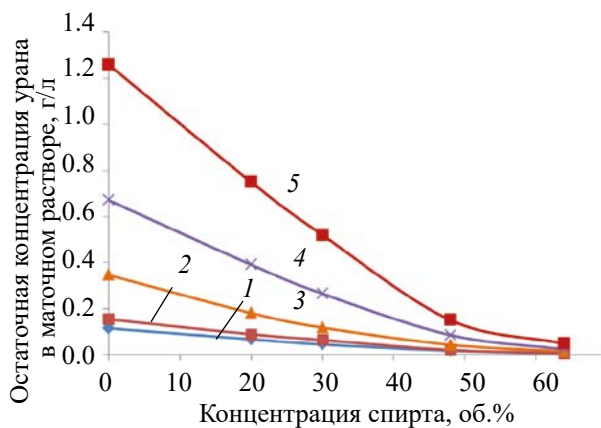


Рис. 6. Зависимость остаточной концентрации урана в маточных растворах осаждения пероксида урана от концентраций ПВ и спирта в 0.5 моль/л HNO_3 . (1) 2.0 моль/л ПВ, (2) 1.5 моль/л ПВ, (3) 0.8 моль/л ПВ, (4) 0.5 моль/л ПВ, (5) 0.3 моль/л ПВ.

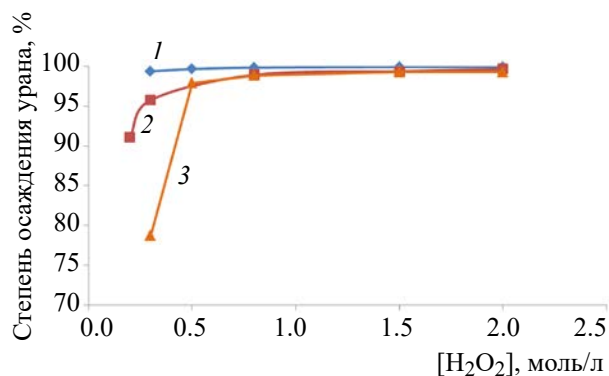


Рис. 7. Зависимость степени осаждения урана от кислотности и концентрации пероксида водорода в 48%-ном водно-спиртовом растворе. (1) 0.5 моль/л HNO₃, (2) 1.0 моль/л HNO₃, (3) 2.0 моль/л HNO₃.

На рис. 4–7 приведены зависимости остаточной концентрации урана в маточных растворах и степени осаждения пероксида урана от концентрации пероксида водорода и спирта в 0.5, 1.0 и 2.0 моль/л HNO₃.

Как видно из рис. 4–7, осаждение пероксида урана из умеренно кислых водно-спиртовых растворов при равновесной концентрации пероксида водорода 1.5–2.0 моль/л позволяет повысить степень осаждения урана до 99%.

В кислых водно-спиртовых растворах коэффициенты очистки урана от ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am соответствуют коэффициентам, полученным в водных кислых растворах. Так, при pH 0.3 коэффициент очистки урана от ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am составляет ~600, при pH 0.6 коэффициент равен 100.

Таким образом, пероксид урана можно осажать из кислых растворов водных или водно-спиртовых растворов при концентрации пероксида водорода 1.5–2.0 моль/л. При этом коэффициент очистки урана от РЗЭ возрастает приблизительно в 100 раз при сохранении достаточно высокой степени осаждения урана 98–99%.

Для хорошей очистки урана от ПД осаждение пероксида урана рекомендуется проводить из 0.7–

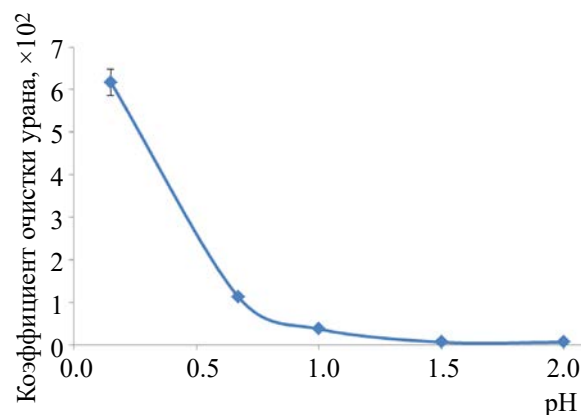


Рис. 8. Зависимость коэффициентов очистки урана от Eu от pH в кислых водно-спиртовых растворах.

1.0 моль/л HNO₃. При осаждении пероксида урана из кислых растворов для повышения степени осаждения урана до 98–99% рекомендуется проводить осаждение при концентрации пероксида водорода 1.5–2.0 моль/л из 40–50%-ного водно-спиртового раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.Г. Уран. Электронная библиотека «История Росатома», 2011.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: Учеб. пособие для вузов. М. ЦНИИАтоминформ, 2005. 407 с.
3. Виноградов А.П., Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 432 с.
4. Stassen L., Suthiram J., Topkin J. // WM2014 Conf. Phoenix, Arizona, USA, March 2–6, 2014.
5. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений. М.: Госхимиздат, 1963.