

Выводы

Изучено влияние концентрации ионов J^- , F^- , Cl^- и Br^- в растворе на окисление $\text{U}(\text{IV})$ двуокисью марганца и персульфатом аммония в 0,2 N растворе серной кислоты. Показано, что при окислении UO_2 двуокисью марганца или персульфатом аммония введение в реакционную смесь одного из этих ионов повышает степень окисления урана. При наличии в растворе ионов F^- двуокись урана растворяется полностью.

Сделана попытка объяснить причину повышения извлечения урана в раствор в присутствии галогенидов. Установлено, что ионы Cu^{2+} являются катализатором процесса окисления UO_2 персульфатом аммония и кислородом воздуха в кислой среде.

Поступила в Редакцию 14/II 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Несмеянова, Г. М. Алхазашвили. «Атомная энергия», 10, 587 (1961).
2. G. B. G. rad, S. C. a v e r s, A. v a n C l e a v e. Canad. J. Technol., 34, 379 (1956).
3. Р. И. Рехарский. «Геология рудных месторождений», № 1, 92 (1960).

4. И. И. Липилина. Уранил и его соединения. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 170.
5. Г. Сиборг, Дж. Кац. Химия актинидных элементов. М., Атомиздат, 1960, стр. 199.
6. В. А. Латышева, Л. С. Лялич, А. С. Сиренко. «Вестн. Ленингр. ун-та, серия физики и химии», вып. 2, № 10, 121 (1960).
7. К. Б. Яцимирский, Г. А. Карачева. «Ж. неорганич. хим.», 3, 352 (1958).
8. C. H e r b o, I. S i g a l l a. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 55, 407 (1958).
9. B. G y a n i, S. P r a s a d. J. Indian Chem. Soc., 37, No. 2, 85 (1960).
10. П. Н. Палей. В сб. «Исследования в области геологии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 30.
11. Н. П. Галкин и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961, стр. 25.
12. Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 292.
13. K. K r a u s, F. N e l s o n. J. Amer. Chem. Soc., 72, 3901 (1950).
14. R. D a y, R. W i l h i t e, F. H a m i l t o n. J. Amer. Chem. Soc., 77, 3180 (1955).
15. S. A h r l a n d. Acta chem. Scand., 8, 137 (1954).
16. E. B e n - Z v i, T. A l l e n. J. Amer. Chem. Soc., 83, 4352 (1961).
17. В сб. «Катализ. Исследование гомогенных процессов». Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 96.
18. Е. А. Каневский, Л. А. Федорова. «Радиохимия», 2, 559 (1960).

УДК 661.879.061.5+621.039.75

Концентрирование Pa^{231} из отходов уранового производства

Викт. И. Спицын, Р. А. Дьячкова

С целью концентрирования Pa^{231} изучена сорбция протактиния из азотнокислых растворов фосфорнокислыми смолами и некоторыми окислами. Установлено, что наиболее эффективным сорбентом является окись марганца, при осаждении которой достигается высокая степень очистки от железа, алюминия, кальция. Наиболее четкое разделение марганца и протактиния происходит при экстракции хлорексом. Изучено поведение протактиния при различных способах разделения титана и циркония и показано, что при салицилатном методе протактиний полностью соосаждается с салицилатом циркония. Указанные операции приводят к получению концентратов Pa^{231} , основным макрокомпонентом которых является цирконий.

Интенсивное изучение химии протактиния в значительной степени связано с тем, что изотоп Pa^{233} является одним из звеньев процесса получения U^{233} из облученного нейтронами тория. Для химических исследований наиболее удобен долгоживущий природный изотоп Pa^{231} , образующийся при распаде U^{235} . Скорость образования Pa^{231} составляет 10^{-9} от количества U^{235} в год. Равновесное содержание

Pa^{231} в урановых минералах соответствует $3 \cdot 10^{-5}$ вес.% по отношению к содержанию урана и даже в богатых рудах не превышает нескольких сотых долей грамма на 1 т. Концентрация протактиния в некоторых промежуточных продуктах и отходах уранового производства может превосходить равновесную, вследствие чего они являются более богатыми источниками элемента по сравнению с перерабатываемыми рудами.

При извлечении протактиния, находящегося в исходном сырье в состоянии высокого разбавления, на первых стадиях процесса используют выделение на носителе [1, 2] или экстракцию органическим растворителем [3, 4]. В настоящей работе для концентрирования протактиния из отходов уранового производства его соосаждали с различными мало растворимыми осадками. Известно большое число носителей, соосаждающих протактиний в кислых растворах. Среди них наиболее эффективны фосфаты

и нодаты циркония, тория, церия, окислы тантала, ниобия, титана, четырехвалентного марганца.

При выделении протактиния из азотнокислых растворов изучалась возможность применения ряда веществ, ранее не использовавшихся в качестве носителей этого элемента, в том числе отечественные ионообменные фосфорнокислые смолы и некоторые окислы, трудно растворимые в азотной кислоте. Опыты по подбору сорбента проводили как на модельных системах, содержащих индикаторные количества Pa^{233} , полученного нейтронным облучением тория, так и на производственных растворах, содержащих Pa^{231} . Навеску сорбента встряхивали с раствором до установления равновесия и отфильтровывали. Степень поглощения протактиния определяли по разности исходной и равновесной активностей. В табл. 1 приведены данные,

Таблица 1
Сорбция протактиния из азотнокислых растворов (количество сорбента 10 мг/мл)

Концентрация HNO_3 , N	Степень сорбции протактиния на сорбенте, % от исх.							
	Смола РФ	Смола ВФ	Смола СФ	MnO_2	SnO_2	Al_2O_3	Sb_2O_3	Cr_2O_3
0,1	78,1	84,2	79,7	98,7	99,0	51,2	99,8	84,7
0,25	79,0	87,0	81,4	99,1	99,2	34,4	98,2	78,8
0,5	84,6	87,6	83,1	99,6	97,6	19,0	97,6	75,0
1	87,7	89,8	87,0	98,8	99,3	13,0	97,1	65,4
2	93,2	91,5	88,0	97,9	98,1	12,3	76,4	59,6
3	94,8	90,3	88,6	98,5	98,4	8,3	70,2	52,5

характеризующие сорбцию из азотнокислых растворов, содержащих индикаторные количества Pa^{233} .

Как следует из табл. 1, протактиний поглощается из азотнокислых растворов всеми опробованными сорбентами. Практически полная сорбция в широком интервале концентраций HNO_3 наблюдается для двуокисей марганца и олова. При введении в раствор посторонних солей поглотительная способность сорбентов по отношению к протактинию резко падает, оставаясь наиболее значительной у двуокиси марганца (табл. 2).

Сорбцию протактиния двуокисью марганца можно значительно увеличить, если проводить осаждение ее непосредственно в рабочем растворе. Так, при осаждении в растворе, состав которого указан в табл. 2, 9—10 мг/мл MnO_2 сорбируют до 97% протактиния.

Таблица 2

Сорбция протактиния из азотнокислых растворов с высоким соевым составом (количество сорбента 25 мг/мл)*

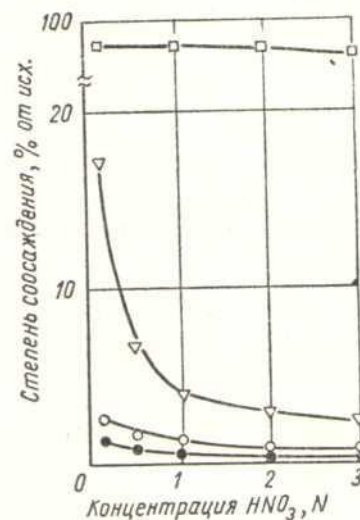
Сорбент	Степень сорбции Pa , % от исх.
Смола РФ	6,4
Смола ВФ	2,0
Смола СФ	0,0
SnO_2	29,6
Sb_2O_3	11,5
Al_2O_3	0,0
MnO_2^{**}	47,8

* Состав раствора: Fe (30 г/л), Al (15 г/л), Ca (35 г/л), Mg (6 г/л), As (7 г/л), P (1 г/л), HNO_3 (65 г/л), Pa (10—8М), ** MnO_2 вводили в раствор в виде готового осадка.

Применение двуокиси марганца в качестве носителя позволяет достичь высокой степени очистки протактиния от основных макрокомпонентов исходного сырья, которыми при использовании различных отходов уранового производства обычно являются железо, алюминий,

Зависимость соосаждения Pa , Fe, Al и Ca с двуокисью марганца от концентрации азотной кислоты в растворе:

□ — Pa (10—8 М);
▽ — Fe (0,5 М);
○ — Al (0,5 М);
● — Ca (1 М).
Количество сорбента 9 мг/мл.



кальций. На рисунке приведены данные по соосаждению протактиния, железа, алюминия и кальция с двуокисью марганца из 0,1—3N азотнокислых растворов*.

Сорбция железа двуокисью марганца намного превосходит сорбцию алюминия и кальция, особенно в растворах с низкой кислотностью. По мере увеличения концентрации HNO_3 соосаждение железа быстро падает. Захват алюминия и кальция осадком также уменьшается,

* Осаждение MnO_2 проводили непосредственно в растворе.

но менее резко, чем железа. Так как степень поглощения протактиния во всем изученном интервале кислотности остается постоянной, рационально для достижения максимальной очистки от основных макрокомпонентов проводить соосаждение в растворах с содержанием $\text{HNO}_3 > 1\text{M}$.

Дальнейшее концентрирование протактиния, выделенного на носителе, связано прежде всего с отделением больших количеств марганца. Используемая в работе [5] амилацетатная экстракция купферового комплекса протактиния обеспечивает эффективное разделение рассматриваемых элементов, но обладает существенным недостатком — легкой окисляемостью экстрагента. Нами рассмотрена экстракция протактиния и марганца из азотнокислых и солянокислых растворов β — β' -дихлордиэтиловым эфиром (хлорекс), трибутиловым эфиром фосфорной кислоты (ТБФ) и некоторыми первичными одноатомными спиртами. Методика проведения эксперимента была следующей: 10 мл раствора, содержащего 0,5 мккюри/мл Pa^{233} и 1 М Mn^{2+} , встряхивали до установления равновесия в делительной воронке с равным объемом экстрагента. После разделения фаз в каждой из них определяли количество протактиния и марганца. Протактиний определяли радиометрически, марганец — колориметрически по измерению интенсивности окраски иона MnO_4^- . При анализе органической фазы аликвотную часть ее помещали в фарфоровый тигель и выпаривали до сухого остатка на песчаной бане. Затем прокалывали в муфельной печи, после чего содержимое тигля растворяли в H_2SO_4 . Раствор использовали для колориметрирования. Результаты, полученные при изучении экстракции протактиния и марганца из кислых растворов, даны в табл. 3—6.

Таблица 3

Экстракция протактиния и марганца β — β' -дихлордиэтиловым эфиром из солянокислых растворов

Концентрация HCl в исходном растворе, N	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Количество Pa в органической фазе, % от исх.	3,4	6,1	12,5	55,2	86,9	97,6
Количество Mn в органической фазе, % от исх.	Не обнаружено*					

* Используемый метод анализа дает возможность обнаруживать 0,01 мг марганца.

Таблица 4

Экстракция протактиния и марганца трибутилфосфатом из азотнокислых растворов

Концентрация HNO_3 в исходном растворе, N	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
Количество Pa в органической фазе, % от исх.	30,1	50,9	94,3	97,6	98,4	98,2	98,7
Количество Mn в органической фазе, % от исх.	1,0	0,73	0,34	0,24	0,21	0,23	0,28

Таблица 5

Экстракция протактиния и марганца n -бутиловым спиртом из солянокислых растворов

Концентрация HCl в исходном растворе, N	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Количество Pa в органической фазе, % от исх.	14,6	18,0	22,7	34,4	56,0
Количество Mn в органической фазе, % от исх.	3,1	4,0	5,3	7,6	9,4

Таблица 6

Экстракция протактиния и марганца n -гептиловым спиртом из солянокислых растворов

Концентрация HCl в исходном растворе, N	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Количество Pa в органической фазе, % от исх.	14,7	21,3	31,0	69,7	94,5
Количество Mn в органической фазе, % от исх.	0,1	0,2	0,3	0,6	0,8

Результаты опытов по распределению протактиния и марганца между азотно- и солянокислыми растворами и некоторыми органическими растворителями показали, что основное количество носителя после переведения его в раствор можно отделить экстракцией протактиния хло-

рексом, ТБФ, а также первичными одноатомными спиртами с длинной цепью. Следует отметить, что наиболее эффективное разделение дает хлорекс.

Экстракционное разделение протактиния и марганца может быть осложнено захватом носителем таких элементов, как Si, Ti, Zr, Nb, As, P, которые при растворении двуокиси марганца в кислоте образуют студенистый осадок, удерживающий иногда весь протактиний. Удаление кремнекислоты из осадка производится щелочной обработкой или отгонкой в виде SiF_4 и не связано с заметными потерями протактиния. Так как в получаемом концентрате количество титана часто превосходит количество циркония, целесообразно отделять титан, оставляя протактиний вместе с цирконием. В связи с этим изучалось поведение протактиния при различных способах разделения титана и циркония. Разделяемая смесь имела следующий состав: титан 4 г/л; цирконий 1,9 г/л и протактиний $0,4 \cdot 10^{-3}$ г/л. Полученные результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Поведение протактиния при различных способах разделения титана и циркония

Способ разделения	Количество Pa в осадке, % от исх.	Степень соосаждения Ti , % от исх.
Осаждение фосфата циркония из раствора $2,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ H}_2\text{O}_2$	62,3	14,6
Осаждение фосфата циркония из раствора $2,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,25\% \text{ H}_2\text{O}_2$	86,4	20,0
Осаждение гидрата перекиси циркония из раствора $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	90,7	55,2
Осаждение миндальнокислого циркония из 1 N HCl	92,8	23,3
Осаждение миндальнокислого циркония из 2 N HCl	68,7	17,8
Осаждение миндальнокислого циркония из 4 N HCl	20,2	4,4
Осаждение салицилата циркония	98,4	4,5

Соосаждение протактиния с фосфатом циркония в сернокислых растворах, содержащих перекись водорода, в присутствии значительного количества титана является неполным. Количество протактиния, остающееся в растворе,

увеличивается с повышением концентрации H_2O_2 и степени отделения титана. Соосаждение протактиния в аммиачном растворе с гидратом перекиси циркония не дает удовлетворительной очистки от титана. Выделение протактиния на миндальнокислом цирконии в условиях, обеспечивающих достаточно высокую степень удаления титана (концентрация $\text{HCl} > 4 \text{ N}$), является незначительным. Наиболее благоприятные результаты получены при разделении титана и циркония салицилатным методом. Наблюдающаяся при этом высокая степень соосаждения протактиния с салицилатом циркония подтверждает высказанное в работе [6] предположение о существовании малорастворимого салицилата протактиния.

Отделение основного количества титана дает возможность провести дальнейшее концентрирование протактиния путем сбрасывания большей части циркония кристаллизацией оксихлорида из насыщенного солянокислого раствора. Следует указать, что вследствие близости свойств протактиния, циркония, ниобия и титана [7] применение операций осаждения и кристаллизации на последних стадиях процесса выделения протактиния становится неэффективным. Методы, обеспечивающие разделение указанных элементов и получение химически чистого Pa^{231} , изложены в работах [8, 9].

Поступила в Редакцию 19/I 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Larson, L. Katzin, E. Hausman. NINES, IV, 17B (1952). (См. Г. Сиборг, Дж. Кац. Актиниды. М., Изд-во иностр. лит., 1955.)
2. A. Grosse, M. Agruss. Industr. Engng Chem., 27, 422 (1935).
3. R. Elson et al. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4974 (1951).
4. В. Б. Шевченко и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Докл. советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 266.
5. A. Maddock, G. Miles. J. Chem. Soc., Suppl. Ins., 2, 248 (1949).
6. А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, З. Г. Румянцева. «Ж. неорганич. хим.», 4, 1682 (1959).
7. G. Bonissieres, M. Haissinsky. Bull. Soc. chim. France, No. 3, 577 (1951).
8. В. И. Спицын, Р. А. Дьячкова. «Докл. АН СССР», 134, 1111 (1960).
9. Р. А. Дьячкова, В. И. Спицын, П. П. Назаров. «Радиохимия», 4, 89 (1962).

