

УДК 546.791.6-381

ОСАЖДЕНИЕ АММОНИЙУРАНИЛТРИКАРБОНАТА ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ И АЦЕТАТНЫХ РАСТВОРОВ

А.С. Корнилов*, Е.В. Черноокая, Р.Г. Абдуллов, Е.В. Питеркина,
К.О. Щербаклова, А.О. Макаров, О.С. Дмитриева

(АО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов»; *e-mail: niiar@niiar.ru)

При осаждении аммонийуранилтрикарбоната остаточная концентрация урана в маточном растворе составляет 1–5 г/л. Рассматривается возможность уменьшения остаточной концентрации урана в маточных растворах на стадии осаждения аммонийуранилтрикарбоната. Исследованы закономерности осаждения аммонийуранилтрикарбоната из водно-спиртовых и ацетатных растворов.

Ключевые слова: уран, осаждение, аммонийуранилтрикарбонат, этиловый спирт.

Аммонийуранилтрикарбонат (АУТК)



играет важную роль в технологии переработки урана [1]. Растворимость АУТК в воде при 20 °С равна 34 г/л и резко уменьшается с увеличением концентрации карбоната аммония [2, 3]. Осадок $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ компактный и хорошо фильтрующийся, поэтому осаждение АУТК широко применяется для очистки и концентрирования урана [4]. Элементы, образующие малорастворимые основные карбонаты, отделяются на стадии получения раствора АУТК, а элементы, образующие растворимые карбонаты, отделяются на стадии осаждения АУТК [5].

Технологические операции получения АУТК применяют при выщелачивании урановых руд, переочистке химических концентратов урана, концентрировании урана после экстракционной очистки, в процессах твердофазной рекстракции урана из органических растворов. При осаждении АУТК остаточная концентрация урана в маточном растворе достаточно высока и составляет 1–5 г/л [2], что является серьезным недостатком для технологии переработки высокообогащенного урана. Для снижения потерь урана приходится вводить дополнительные операции декарбонизации и осаждения диураната аммония из маточных растворов.

Из научно-технической литературы известно, что растворимость карбонатов в системе можно регулировать содержанием этилового спирта [6]. В настоящей работе рассматривалась возможность уменьшения остаточной концентрации урана в маточных растворах на

стадии осаждения АУТК. Исследованы закономерности осаждения АУТК из водно-спиртовых карбонатных и ацетатно-карбонатных растворов.

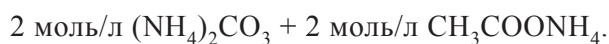
Экспериментальная часть

Определение растворимости карбоната аммония в водно-спиртовых растворах. Определение растворимости карбоната аммония проводили путем разбавления водных растворов карбоната аммония этиловым спиртом до заданной концентрации последнего. После полного осаждения карбоната аммония в течение 5 ч маточный раствор отделяли от осадка фильтрованием или центрифугированием и определяли в маточном растворе содержание карбоната аммония титрованием последнего соляной кислотой с индикатором метиловым оранжевым.

Определение растворимости АУТК в водно-спиртовых растворах. Для определения растворимости АУТК в водно-спиртовых растворах проводили серию экспериментов с предварительно приготовленным осадком АУТК. Методика эксперимента состояла в следующем: в пробирки помещали навеску сухого АУТК, вносили раствор карбоната аммония заданной концентрации и заданное количество этилового спирта. После созревания и полного осаждения желтого осадка АУТК в течение 4–5 ч маточный раствор отделяли от осадка фильтрованием. Определяли содержание урана в маточном растворе спектрофотометрическим методом на спектрофотометре «Сару 5000» (точность $\pm 5\%$) в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см по светопоглощению комплекса урана с Арсеназо III при длине волны 652 нм.

Определение растворимости АУТК в ацетатных растворах. Определение растворимости АУТК в ацетатных растворах проводили добавлением навески сухого АУТК к растворам ацетата аммония заданной концентрации. Раствор перемешивали и выдерживали в течение 4–5 ч. Далее маточный раствор отделяли от осадка фильтрованием. Определение содержания урана в маточном растворе также проводили спектрофотометрическим методом по светопоглощению комплекса урана с Арсеназо III при длине волны 652 нм.

Определение растворимости АУТК в карбонатно-ацетатных водно-спиртовых растворах. Навеску сухого АУТК помещали в пробирки, добавляли к осадку заданные объемы раствора состава



Растворы перемешивали и добавляли в пробирки заданные объемы этилового спирта. После

перемешивания и выдерживания в течение 4–5 ч маточный раствор отделяли от осадка фильтрованием. Определение содержания урана в маточном растворе также проводили спектрофотометрическим методом по светопоглощению комплекса урана с Арсеназо III при длине волны 652 нм.

Результаты и обсуждение

Осаждение АУТК из водно-спиртовых растворов. Растворимость АУТК в водно-спиртовых растворах зависит как от концентрации спирта, так и от концентрации карбоната аммония в исходном водном растворе. Следует отметить, что растворимость карбоната аммония также зависит от концентрации спирта в растворе. На рис. 1 представлены зависимости растворимости карбоната аммония и АУТК в водно-спиртовых растворах от концентрации спирта.

Логично было бы предположить, что при осаждении АУТК концентрация карбоната

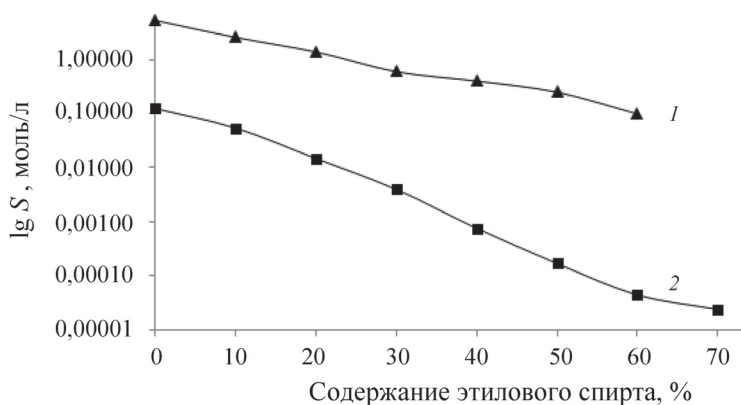


Рис. 1. Зависимость растворимости (S) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и АУТК в водно-спиртовых растворах от концентрации спирта

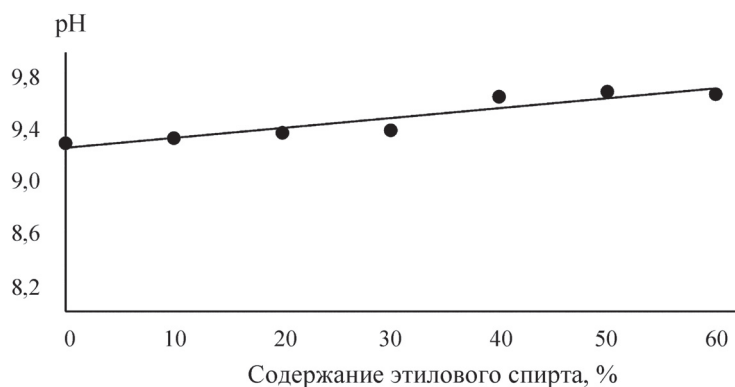


Рис. 2. Зависимость pH водно-спиртовых растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ от содержания спирта

аммония в конечном водно-спиртовом растворе не должна превышать его растворимости. В противном случае избыток карбоната аммония будет выпадать в осадок и не будет влиять на растворимость АУТК. Однако при дальнейшем добавлении спирта возрастает его высаливающее действие на АУТК. Кроме того, при большой разнице значений растворимости карбоната аммония и АУТК (рис. 1) высаливающее действие остающегося в водно-спиртовом растворе карбоната аммония будет оказывать значительное влияние на растворимость АУТК. Отметим, что разбавление спиртом растворов карбоната аммония незначительно изменяет рН растворов (рис. 2).

В таблице и на рис. 3 приведены экспериментальные данные по растворимости АУТК при разных концентрациях спирта и карбоната аммония. Отметим, что конечная концентрация карбоната аммония уменьшалась за счет разбавления спиртом и выпадения осадка карбоната аммония. В таблице серым цветом выделена область, соответствующая насыщенным водно-спиртовым растворам в присутствии твердой фазы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Как видно из приведенных данных, осаждение АУТК из водно-спиртовых растворов позволяет снизить остаточную концентрацию урана в хвостовых маточных растворах до значений менее 1 мг/л.

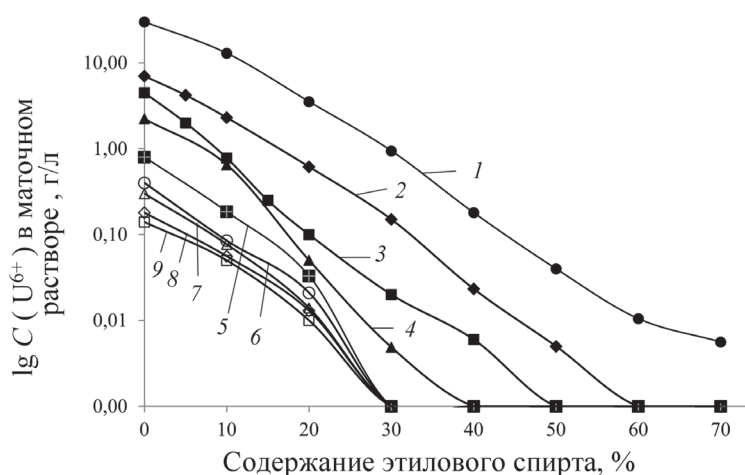


Рис. 3. Зависимость концентрации урана в маточном растворе от содержания этилового спирта при разных исходных концентрациях карбоната аммония (КА)

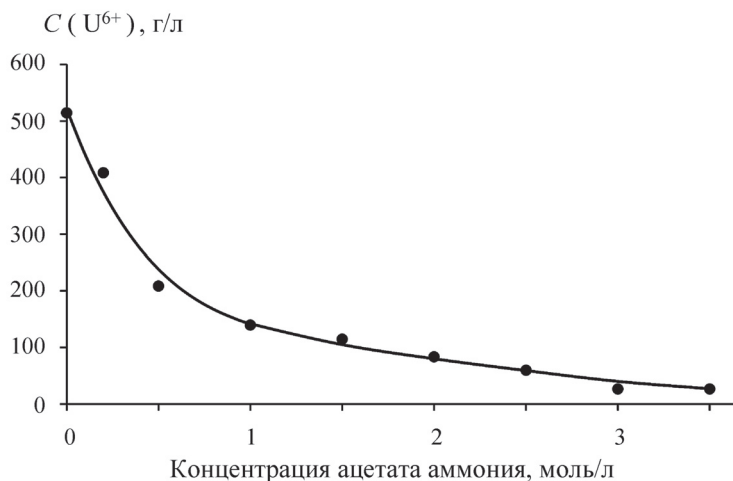


Рис. 4. Зависимость растворимости нитрата уранила в растворах ацетата аммония от его концентрации

Зависимость растворимости АУТК, г/л U, от концентрации спирта при разной концентрации карбоната аммония

Объемная доля спирта, %	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в исходном растворе, моль/л													
	0	0,267	0,52	0,68	0,87	1	1,5	1,77	2,35	2,9	3,4	3,75	4,1	
0	30	12	6	4,7	3,3	3,5	2,2	1,5	0,8	0,5	0,3	0,18	0,14	
10	13	5,2	2,2	1,42	1,05	0,9	0,65	0,42	0,185	0,095	0,077	0,056	0,050	
20	3,5	1,2	0,31	0,18	0,1	0,07	0,05	0,042	0,033	0,028	0,014	0,013	0,010	
30	0,94	0,24	0,075	0,04	0,02	0,018	0,005	0,0035	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	
40	0,18	0,06	0,015	0,012	0,07	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	
50	0,055	0,025	0,009	0,006	0,003	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	
60	0,01	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	

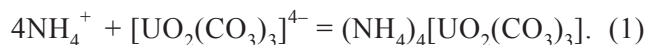
Примечание. Серым цветом выделена область насыщенных водно-спиртовых растворов с присутствием твердой фазы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Выбор условий осаждения зависит от конкретных условий производства – наличия технологии и оборудования для регенерации карбоната аммония и спирта. По мнению авторов, наиболее предпочтительно осаждение АУТК из 70%-го спирта при нулевой избыточной концентрации карбоната аммония. В этом случае вся регенерация будет заключаться в отгонке спирта на стандартном оборудовании и улавливании CO_2 и NH_3 при прокаливании АУТК.

Осаждение АУТК из ацетатных растворов. Растворы ацетата аммония используют для реэкстракции урана из органических экстрактов [7]. Образующийся ацетатный реэкстракт представляет собой удобную исход-

ную среду для осаждения АУТК. На рис. 4 приведена зависимость растворимости нитрата уранила в растворах ацетата аммония от его концентрации.

Образование осадка АУТК протекает по реакции



Очевидно, что увеличение концентрации ионов аммония будет способствовать уменьшению концентрации урана в маточном растворе. Действительно, все аммиачные соли обладают высаливающим действием по отношению к АУТК [8]. На рис. 5 приведены зависимости растворимости АУТК от концентраций аммиачных солей.

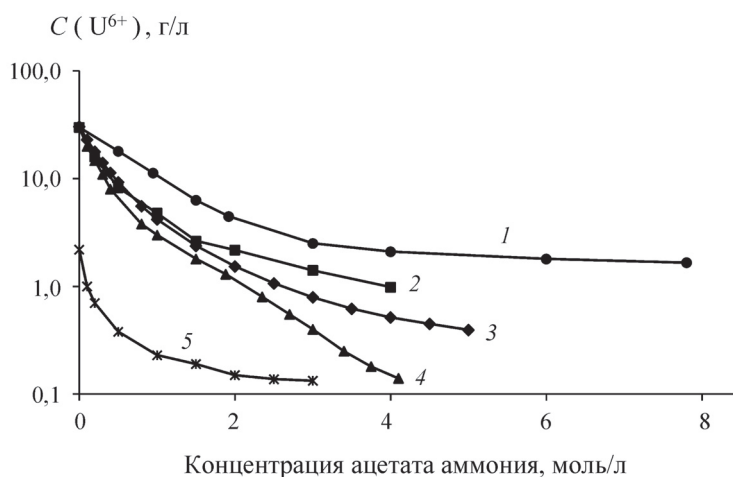


Рис. 5. Зависимость растворимости АУТК от концентрации аммиачных солей

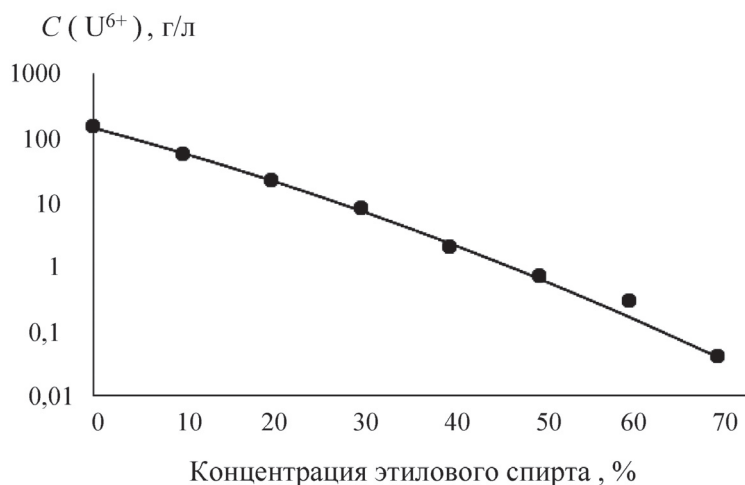
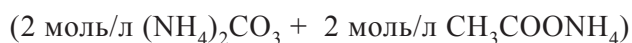


Рис. 6. Зависимость содержания урана в маточном растворе осаждения АУТК от концентрации спирта. $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 2$ моль/л, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 2$ моль/л

Растворимость АУТК, как показано на рис. 5, уменьшается с увеличением концентрации солей аммония. Следовательно, при насыщении таких растворов карбонатом аммония можно дополнительно снизить содержание урана в маточных растворах до 0,15–0,2 г/л, т.е. обеспечить степень осаждения урана не менее 99%. На рис. 5 представлена зависимость растворимости АУТК от концентрации карбоната аммония в 2 моль/л ацетате аммония.

Остаточную концентрацию урана в маточном растворе можно существенно понизить, проводя процесс осаждения в присутствии этилового спирта, описанный в предыдущем разделе.

На рис. 6 представлена зависимость растворимости АУТК в растворе состава



от концентрации спирта.

Таким образом, осаждение АУТК из водно-спиртовых карбонатных и ацетатно-карбонатных растворов позволяет снизить остаточную концентрацию урана в маточных растворах до значений менее 1 мг/л. Отметим, что ацетатный резкстрагирующий раствор можно легко регенерировать для повторного использования отгонкой этилового спирта и карбоната аммония.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stepanov S. I. et al.* // Russian J. General Chemistry. 2011. Т. 81. № 9. С. 1949.
2. *Тураев Н.С., Жерин И.И.* Химия и технология урана. Уч. пособие для вузов / М., 2005.
3. *Boualia A., Mellah A.* // Hydrometallurgy. 1989. Т. 21. № 3. С. 331.
4. *Кузнецов В.А., Рузин Л.И., Скороваров Д.И.* // Современные проблемы химии и технологии экстракции. 1999. Т. 1. С. 265.
5. *Шевченко В.Б., Судариков Б.Н.* Технология урана. М., 1961.
6. Справочник химика. Т. 2 (основные свойства неорганических и органических соединений) / под ред. Б.П. Никольского. М., 1963.
7. *Виноградов А.П.* Аналитическая химия урана / под ред. А.П. Виноградова, Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. М., 1962.
8. Комплексные соединения урана / Под ред. акад. И.И. Черняева. М., 1964.

Поступила в редакцию 10.05.2020
Получена после доработки 12.05.2020
Принята к публикации 20.05.2020

THE PRECIPITATION OF AMMONIUM URANYL TRICARBONATE (AUTC) FROM AQUEOUS-ALCOHOLIC AND ACETATE SOLUTIONS

A.S. Kornilov*, E.V. Chernookaya, R.G. Abdullov, E.V. Piterkina, K.O. Shcherbakova, A.O. Makarov, O.S. Dmitrieva

(Joint-stock Company "State scientific center – Research Institute of Atomic Reactors", Russia, Ulyanovsk region, Dimitrovgrad, Zapadnoye Shosse 9, 433510; *e-mail: niiar@niiar.ru)

During the precipitation of AUTC the residual concentration of uranium in the stock solution is 1–5 g/l. The possibility of reducing the residual uranium concentration in the stock solution at the precipitation stage of AUTC has been considered. The processes of precipitation of AUTC from aqueous-alcoholic and acetate solutions have been analyzed.

Key words: uranium, precipitation, ammonium uranyltricarboxylate, ethyl alcohol.

Сведения об авторах: *Корнилов Александр Степанович* – ст. науч. сотр. АО «ГНЦ НИИАР», (makarovniiar@gmail.com); *Черноокая Евгения Валерьевна* – науч. сотр. АО «ГНЦ НИИАР» (evgeniya_chernookaya@mail.ru); *Абдуллоев Рафаэль Геннадьевич* – начальник группы аппаратного исполнения технологий радиохимической лаборатории АО «ГНЦ НИИАР» степень (rafaelli@mail.ru); *Питеркина Елена Владимировна* – мл. науч. сотр. АО «ГНЦ НИИАР» степень (e.piterkina93@mail.ru); *Щербакова Кристина Олеговна* – мл. науч. сотр. АО «ГНЦ НИИАР» (ktisti9-10@mail.ru); *Макаров Артём Олегович* – науч. сотр. АО «ГНЦ НИИАР» (makarovniiar@gmail.com); *Дмитриева Ольга Сергеевна* – начальник лаборатории АО «ГНЦ НИИАР» (ost-dmitrieva@niiar.ru).