

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИРОВАННЫМИ НАФТЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2017 С. Р. Мамедова, М. М. Ахмедов, М. А. Рагимли

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113,
AZ1143 Баку, Азербайджан
e-mail: raqimova.seva@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2017 г.

Аннотация. Изучено экстракционное извлечение микроколичеств ионов урана и тория из водных растворов с различным содержанием солей щелочных металлов хлорированными нафтеновыми кислотами. Установлено, что экстракционное извлечение микроколичеств урана и тория из водных растворов хлорированными нафтеновыми кислотами зависит от pH раствора и добавки солей щелочных металлов. Экспериментально выявлены оптимальные соотношения ХНК: $\text{Th}^{4+} = 3.4$ и ХНК: $\text{UO}_2^{2+} > 6$, отвечающие максимальному извлечению данных ионов хлорированными нафтеновыми кислотами.

Ключевые слова: уран, торий, хлорированные нафтеновые кислоты, селективная экстракция.

ВВЕДЕНИЕ

Экстракционное извлечение, очистка и разделение близких по свойствам ценных элементов выдвигают необходимость создания или подбора селективных экстрагентов. Подбор таких соединений осложняется отсутствием теории селективного действия экстрагентов по отношению к важнейшим с практической точки зрения металлам. Исследование реакционной способности органических соединений различной структуры способствует подбору экстрагентов с оптимальными свойствами.

Широкое применение, как в технологических процессах, так и в аналитической практике, получил метод экстракционного извлечения, концентрирования и очистки урана из кислых и водных растворов органическими реагентами [1, 2].

Уран легко образует экстрагируемые комплексы и переходит в органическую фазу. Из органической фазы выделяют уран тем же методом, как и при получении его из руд [3, 4].

Экстракция тория нейтральными экстрагентами и отделение его от РЗЭ, урана, циркония и других металлов изучена довольно подробно. Особенно детально исследована экстракция тория трибутилфосфатом (ТБФ) в зависимости от концентрации азотной кислоты, природы и концентрации высаливателя и других параметров [5–6]. Имеют-

ся также сведения об экстракции тория из азотно-кислых растворов полифункциональными фосфорорганическими кислотами [7] и другими экстрагентами. Однако в литературе отсутствуют данные об экстракции урана и тория хлорированными нафтеновыми кислотами.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных данных по выяснению условий экстракции микроконцентраций урана и тория нафтеновыми (НК) и хлорированными нафтеновыми кислотами (ХНК) из азотнокислых растворов соответствующих солей, а также хлорированными нафтеновыми кислотами (ХНК) в присутствии хлоридов и сульфатов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагентов использовали 0.5 и 1 М растворы нафтеновых (НК) и хлорированных нафтеновых кислот (ХНК) в керосине, бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Растворы солей урана и тория готовили растворением соответствующих азотнокислых солей в дистиллированной воде. Время установления равновесия составляет меньше 3 мин, pH растворов контролировали на иономере ЭВ-74. Содержание тория в водной и органической фазах определяли прямым комплексонометрическим титрованием в присутствии

индикатора ксиленолового оранжевого или фотометрически реагентом арсеназо III, как и в случае определения урана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования экстракции тории- и уранил-ионов (0.5 М и 1 М соответственно) растворами нафтеновых кислот (НК) и хлорированных нафтеновых кислот (ХНК) представлены на рис. 1.

Из рис.1 видно, что экстракция ионов тория (0.5 М) и уранил-ионов (1М) растворами ХНК начинается при pH = 1.5 и pH = 1.8 соответственно, а уже при pH = 2.76 и pH = 4.6 они полностью переходят в органическую фазу. При этих же условиях экстракция тория нафтеновыми кислотами (НК) начинается только при pH = 2.36, а для урана при pH = 3.4. Так, оптимальное извлечение тория достигается при pH = 3.27, а урана при pH = 5.2. Отметим, что при одинаковых условиях pH экстракции этих ионов смещается примерно на одну единицу вправо. Дальнейшее увеличение pH водного раствора как для ионов тория, так и для ионов урана приводит к постепенному снижению коэффициентов распределения и появлению эмульсии на границе фаз, вследствие чего затрудняется их расслаивание. Смещение фаз в случае экстракции тория происходит при pH > 4, а в случае экстракции урана при pH > 6. Эмульсия легко разрушается при добавлении в органическую фазу минимальных количеств высших спиртов.

Влияние различных концентраций хлоридов и сульфатов натрия на экстракцию тории- и уранил-ионов из растворов в зависимости от pH среды пред-

ставлено на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2 и 3, при экстракции тории- или уранил-ионов из их нитратных растворов, в зависимости от pH среды и содержания в них хлор- или сульфат-ионов оптимальное извлечение исследуемых ионов заметно смещается в сторону повышения или понижения кислотности среды. Так, в присутствии и с повышением концентрации хлористого натрия смещение оптимальной экстракции ионов тория и урана фиксируется в кислую область от pH = 4.5 до pH = 3 для ионов урана, а для ионов тория от pH = 3.27 до pH = 2.75.

Заметное смещение максимальной экстракции тория и урана наблюдается и в присутствии в водном растворе сернокислого натрия. В зависимости от концентрации последнего в растворе кривые экстракции в отличие от таковой в присутствии растворов хлористого натрия, начиная от pH = 4, сдвигаются в сторону увеличения pH среды, достигая для ионов тория и урана значений pH = 4.65 и pH = 5.6 соответственно. Дальнейшее повышение pH раствора ведёт к смещению фаз. Так, при прочих равных условиях значение pH равновесного водного раствора, в котором экстрагируются 50 % тории- или уранил-ионов, составляет соответственно:

$$2.25 \leftarrow \frac{\text{NaCl}}{3.0} \rightarrow \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{4.6}$$

и

$$2.5 \leftarrow \frac{\text{NaCl}}{3.0} \rightarrow \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{4.0}$$

Присутствие хлорид- и сульфат-ионов при определенных значениях pH-среды благотворно влияет на процесс экстракции металлов, способству-

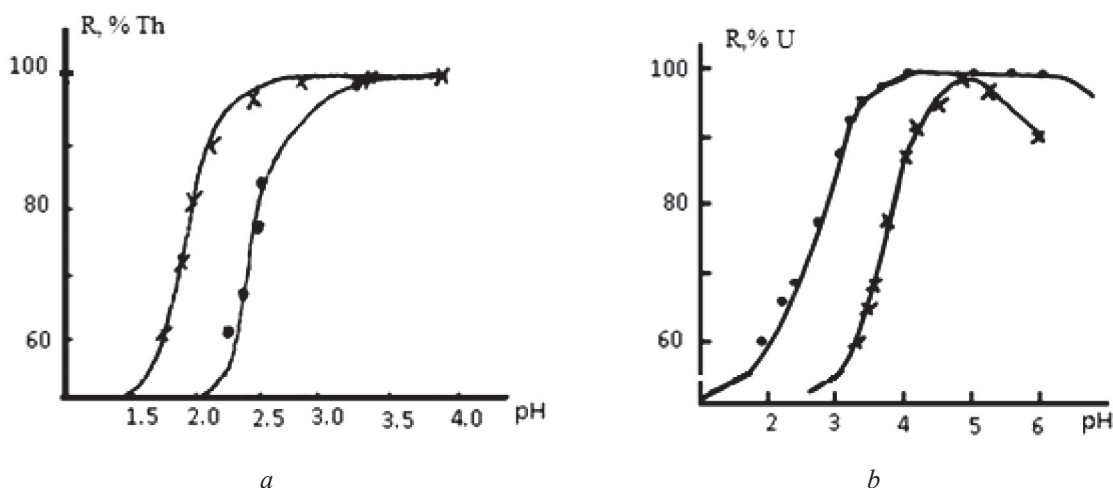


Рис. 1. Зависимость экстракции тория ХНК (1) и НК (2) от pH раствора (a); зависимость экстракции урана ХНК (1) и НК (2) от pH (b)

[Fig. 1. pH dependence of the thorium extraction with CNA (1) and NA (2) (a); pH dependence of uranium extraction with CNA (1) and NA (2) (b)]

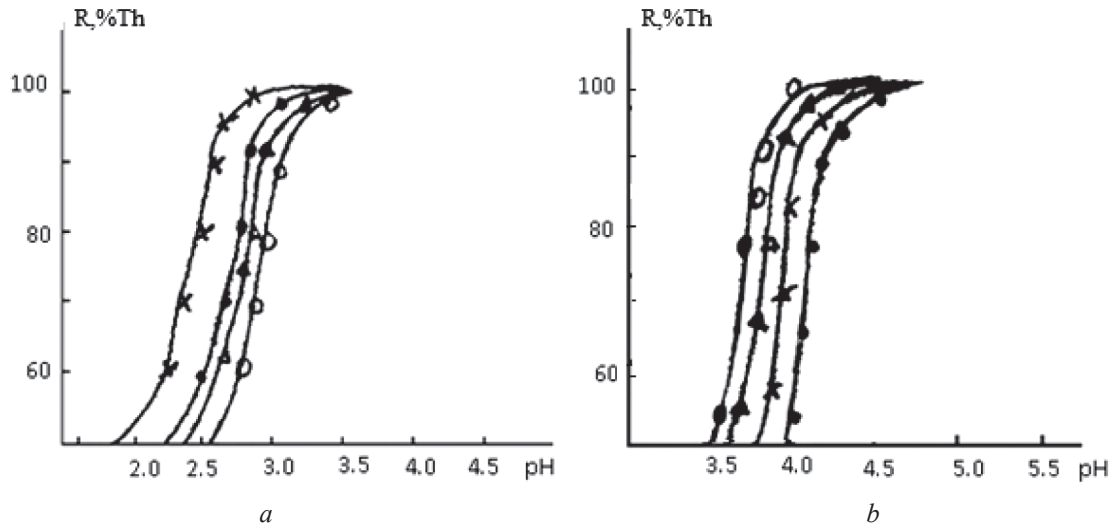


Рис. 2. Зависимость экстракции тория хлорированными нафтеновыми кислотами от pH раствора в присутствии хлор-ионов (a) и сульфат-ионов (b): × – 2 N NaCl, • – 1 N NaCl, ▲ – 0.5 N NaCl, ○ – 0.25 N NaCl

[Fig. 2. pH dependence of the thorium extraction with chlorinated naphthenic acids in the presence of chlorine ions (a) and sulfate ions: × – 2 N NaCl, • – 1 N NaCl, ▲ – 0.5 N NaCl, ○ – 0.25 N NaCl]

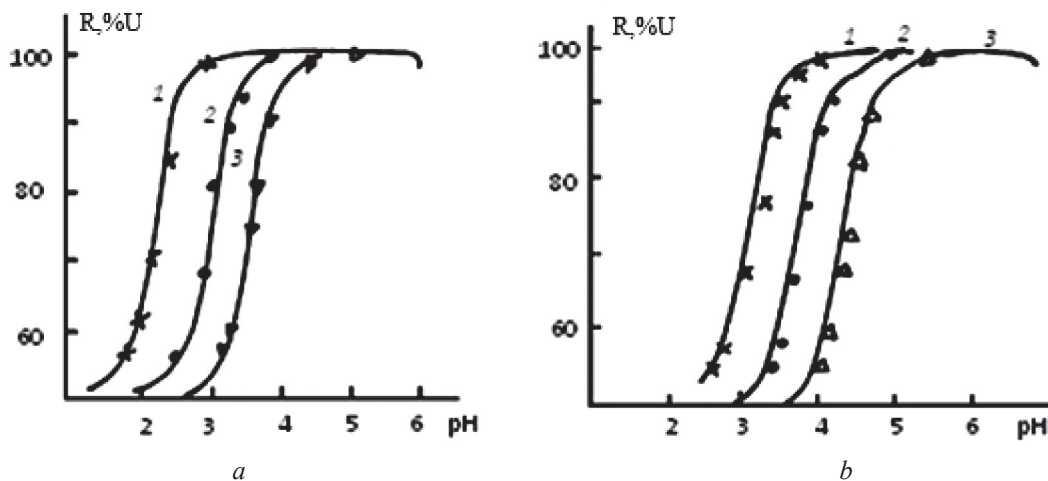


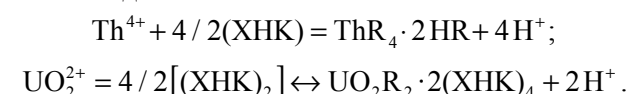
Рис. 3. Зависимость экстракции урана хлорированными нафтеновыми кислотами от pH раствора в присутствии хлор-ионов (a) и сульфат-ионов (b): × – 2 N NaCl, • – 1 N NaCl, ▲ – 0.5 N NaCl

[Fig. 3. pH dependence of the uranium extraction with chlorinated naphthenic acids in the presence of chlorine ions (a) and sulfate ions: × – 2 N NaCl, • – 1 N NaCl, ▲ – 0.5 N NaCl]

ет быстрому и четкому расслоению фаз без наличия эмульсии.

Другим важным фактором, влияющим на экстракцию урана и тория хлорированных нафтеновых кислот (ХНК), является концентрация экстракционного реагента в органической фазе. Исследование зависимости извлечения тория и урана от концентрации хлорированных нафтеновых кислот позволило выявить их оптимальные соотношения: ХНК: $\text{Th}^{4+} = 3.4$ и ХНК: $\text{UO}_2^{2+} > 6$. Увеличение этих соотношений почти не влияет на повышение коэффициентов распределения.

При изучении распределения хлорированных нафтеновых кислот между различными органическими растворителями и водой обнаружено наличие димерной формы этих кислот в инертных разбавителях. В соответствии с этим реакцию экстракции тори- и уранил-ионов с ХНК можно написать в виде:



Следует отметить, что природа исследованных нами растворителей (керосин, бензол, хлороформ и

четырёххлористый углерод) практически не влияет и на степень экстракции исследуемых ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена экстракция микроколичеств ионов урана и тория из водных растворов, а так же в присутствии хлоридных и сульфатных солей щелочных металлов различной концентрации, хлорированными нафтеновыми кислотами.

Установлено, что максимальная экстракция исследуемых ионов (урана и тория) проходит в кислой области и определяется смещением значений pH среды в зависимости от анионного состава присутствующих солей (NaCl или Na₂SO₄), а также от их концентраций.

Выявлено, что присутствие NaCl в растворе и повышение концентрации его (от 0.25 до 2 N) способствует смещению значений pH среды в кислую область, начиная от pH = 4.5 до pH = 3 для уранил-ионов, а для ионов-тория от pH = 3.27 до pH = 2.75.

В случае содержания в растворе Na₂SO₄ максимальное извлечение тория и урана отмечается смещением pH среды в направлении от pH = 4 до pH = 4.65 и pH = 5.6 соответственно, дальнейшее повышение pH раствора ведёт к смещению фаз.

Так, при прочих равных условиях значение pH равновесного водного раствора, в котором экстрагируются 50 % тори- или уранил-ионов, составляет соответственно:

$$2.25 \leftarrow \xrightarrow{\text{NaCl}} 3.0 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} 4.6$$

$$2.5 \leftarrow \xrightarrow{\text{NaCl}} 3.0 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} 4.0.$$

Установлено оптимальное извлечение тори- и уранил-ионов при соотношениях: ХНК:Th⁴⁺ = 3.4 и ХНК:UO₂²⁺ > 6. Дальнейшее увеличение этих соотношений почти не влияет на повышение коэффициентов распределения.

На основании наших исследований и полученных экспериментальных данных выявлены условия, повышающие избирательность экстракции урана и тория из водных растворов хлорированными нафтеновыми кислотами (ХНК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А. М., Сафиулина А. М. // *Радиохимия*, 1997, т. 39, № 6, с. 531.
2. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Шарова Е. В., Артюшин О. И., Одинец И. Л. // *Радиохимия*, 2010, т. 52, № 3, с. 258–263.
3. Сейдель Д. К. Бюллетень МАГАТЭ, 1980, т. 23, № 2, с. 29–31.
4. Якшин В. В., Царенко Н. А., Кошечев А. М., Цивадзе А. Ю. // *Ж. Неорганической химии*, 2011, т. 56, № 12, с. 2086–2089.
5. Волк В. И., Вахрушин А. Ю., Мамаев С. Л. // *Радиохимия*, 1999, т. 41, с. 116–120.
6. Майоров В. Г., Николаев А. И. // *Ж. Прикладной химии*, 2006, т. 79, № 7, с. 1207–1209.
7. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Яркевич Н. Н., Сафронова Н. И., Родыгина Н. И., Федосеев А. М. // *Радиохимия*, 2007, т. 49, № 6, с. 618–623.

THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE EXTRACTION OF URANIUM AND THORIUM FROM WATER SOLUTIONS BY CHLORATED NAPHTHENIC ACIDS

© 2017 S. R. Mammadova, M. M. Akhmadov, M. A. Rahimli

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of ANAS, 113 H. Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan
e-mail: raqimova.seva@mail.ru*

Received 16.02.2017

Abstract. The paper presents the results of the investigation of the extraction of micro-concentrations of uranium and thorium by naphthenic acids (NA) and chlorinated naphthenic acids (CNA) from the water solutions of corresponding salts, as well as by chlorinated naphthenic acids in the presence of chlorides and sulphates of alkali metals.

Based on the results of the extraction of thorium and uranyl ions (0.5 M and 1 M, accordingly) by the solutions of NA and CNA it is shown, that the extraction of thorium ions (0.5 M) and uranyl ions (1 M) by CNA solutions starts at pH = 1.5 and pH = 1.8 accordingly. At pH = 2.76 and pH = 4.6 they completely transfer into the organic phase. At the same conditions the extraction of thorium by NA

starts only at pH = 2.36, and for uranium- just at pH = 5.2. It must be mentioned, that under the same conditions, the pH of these ion extractions shifts approximately in one unit to the right. Further increasing the pH of the water solution, both for thorium ions and for uranium ions, leads to a step-by-step lowering of coefficient distribution and an emulsion appearing on the boundary of phases, as a result of which their stratification becomes difficult.

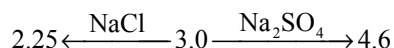
The phases shift, in case of thorium extraction, takes place at pH > 4, and in the case of uranium extraction at pH > 6. The emulsion is easily destroyed when adding the minimum quantities of high alcohols into the organic phase.

It has been shown, that extraction recovery of microquantities of uranium and thorium out of water solutions by chlorinated naphthenic acids depends on the pH of solution and addition of the salts of alkali metals.

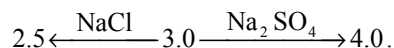
It has been found, that the presence of NaCl in the solution and the rise of its concentration (from 0.25 to 2 N) leads to the shift of pH medium of optimum extraction to acidic field, starting from pH = 4.5 to pH = 3 for uranyl-ions, and for thorium-ions from pH = 3.27 to pH = 2.75.

In case of containing Na₂SO₄ in the solution, maximum extraction of thorium and uranium is marked by the shift of pH medium in the direction from pH = 4 to pH = 4.65 and pH = 5.6 respectively, further rise the pH of solution leads to a the shift of phases.

Thus, under equal conditions the pH of equilibrium of a water solution in which 50% of thorium and uranyl ions are extracted correspondingly results in:



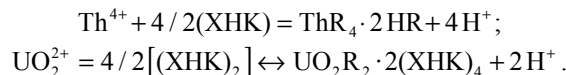
and



The distribution of CAN between the different organic solvents and water the presence of a dimer form of these acids in the inert diluents has been discovered.

It should be mentioned that the nature of the investigated solvents (kerosene, benzene, chloroform and carbon tetrachloride) doesn't influence the degree of the extraction of the studied ions.

In accordance with this, the extraction reaction of thorium and uranyl-ions with CNA can be written as follows:



The optimum ratios CNA:Th⁴⁺=3.4 and CNA:UO₂²⁺>6 have been discovered, that is equal to maximum extraction of presented ions by chlorate naphthenic acids.

Keywords: uranium, thorium, chlorated naphthenic acids, selective extraction.

REFERENCES

1. Rozen A. M., Safulina A. M. *Radiochemistry*, 1997, vol. 39, no. 6, pp. 531.
2. Turanov A. N., Karandashev V. K., Sharova E. V., Artyushin O. I., Odinets I. L. *Radiochemistry*, 2010, vol. 52, no. 3, pp. 258–263. DOI: 10.1134/S1066362210030069
3. Seydel D. K. *IAEA Bulletin*, 1980, vol. 23, no. 2, p. 29–31.
4. Yakshin V. V., Tsarenko N. A., Koscheev A. M., Tsivadze A. Y. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 12, pp. 1997–2000. DOI: 10.1134/S0036023611120473
5. Volk V. I., Vahrushin A. Yu., Mamaev S. L. *Radiochemistry*, 1999, vol. 41, no. 3. pp. 120–123.
6. Mayorov V. G., Nikolayev A. I. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, vol. 79, no. 7, pp. 1196–1199. DOI: 10.1134/S1070427206070305
7. Turanov A. N., Karandashev V. K., Yarkovich N. N., Safronova N. I., Rodigina N. I., Fedoseev A. M. *Radiochemistry*, 2007, vol. 49, no. 6, pp. 618–623. DOI: 10.1134/S1066362207060148

Мамедова Севиндж Рагимгызы – диссертант Института катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана (ИКНХ НАНА); e-mail: raqimova.seva@mail.ru

Mammadova Sevinj Rahim – graduate student, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of ANAS; e-mail:raqimova.seva@mail.ru

Ахмедов Мубариз Меджидоглы – член-корр. НАН Азербайджана, профессор, руководитель отдела Института катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана (ИКНХ НАНА); e-mail: laboratory_10@kqki.science.az

Рагимли Манзар Ахмед гызы – в. н. с. Института катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана (ИКНХ НАНА); e-mail: raqimova.seva@mail.ru

Ahmadov Mubariz Majid – corresponding member of ANAS, Head of Department “Complex Processing of Mineral Raw Material”, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of ANAS; e-mail: laboratory_10@kqki.science.az

Rahimli Manzar Ahmad – Scientific Fellow, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of ANAS; e-mail: raqimova.seva@mail.ru