

Описание экстракции нитратов редкоземельных элементов из слабокислых растворов концентрированными растворами трибутилфосфата

© Е. А. Пузиков*^а, Б. Я. Зильберман^а, Н. Д. Голецкий^а, А. С. Кудинов^а

^а Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28;

* e-mail: egor_puzikov@mail.ru

Получена 27.08.2018, после доработки 25.03.2019, принята к публикации 26.03.2019

УДК 546.65:542.61

На основе литературных данных разработана математическая модель экстракции нитратов РЗЭ (от La до Lu, а также Y) в широком диапазоне концентраций в слабокислых ($[H^+] \ll [PЗЭ]$) системах в ТБФ с учетом его разбавления парафинами, в том числе в присутствии высаливателей. При этом предполагается параллельное протекание нескольких реакций комплексообразования в водной и органической фазах и нестехиометрического физико-химического взаимодействия компонентов. В модели учитывается образование трисольвата, тетрасольвата и гидратосольвата РЗЭ, а также соэкстракция цериевых и иттриевых РЗЭ в виде ионной пары и эффект самовысаливания, обусловленный кажущейся гидратацией Ln^{3+} в водной фазе. Модель учитывает влияние нитратов аммония, натрия и алюминия в качестве высаливателей. Описано также влияние температуры на экстракцию РЗЭ этих системах. Погрешность расчета коэффициентов распределения $\leq 10\%$.

Ключевые слова: трибутилфосфат, экстракция, нитраты РЗЭ, высаливатели, моделирование.

DOI: 10.1134/S0033831119040075

Введение

В нашей обобщающей работе [1] была предложена математическая модель экстракции разбавленным трибутилфосфатом (ТБФ) воды, азотной кислоты, а также нитратов шести- и четырехвалентных актинидов с применением мультиреакционного подхода. Последний заключается в предположении, что исследуемые объекты находятся в различных химических формах в водной и органической фазах, равновесие между которыми определяет суммарный коэффициент распределения. При этом равновесные концентрации компонентов рассчитывают путем совместного решения уравнений материального баланса с использованием закона действующих масс в концентрационном виде. В работе [2] была предложена двухуровневая система нумерации уравнений типовых химических реакций, используемых в модели. Модель была ориентирована на описание экстракции компонентов из азотнокислых растворов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с помощью разбавленного ТБФ (преимущественно 30%-ного ТБФ в парафиновом разбавителе) и позволяла использовать ее для сравнительно близких концентраций ТБФ (15–40% ТБФ), но не была ориентирована на более высокие концентрации экстрагента.

Упомянутая модель не охватывала экстракцию трехвалентных актинидов и продуктов деления, поскольку их экстрагируемость в 30%-ный ТБФ сравнительно невелика, а основной массив данных по их межфазному распределению относится к областям

гидрометаллургической переработки руд в присутствии высаливателей с применением растворов ТБФ высокой концентрации вплоть до 100%-ного ТБФ.

Для адекватного моделирования в области высоких концентраций ТБФ нами был изменен подход в том плане, что за базовое состояние был принят 100%-ный ТБФ с его разбавлением по аналогии с разбавлением азеотропа HNO_3 в работе [3]. Такой подход тем более логичен, что в перспективе позволит описывать влияние на экстракцию различных по природе разбавителей как разбавление одного и того же вещества (ТБФ) в виде расходящихся лучей [4] от точки, соответствующей чистому веществу. Это позволит в перспективе описывать на единой основе влияние различных разбавителей на экстракцию элементов разбавленным ТБФ, что ранее было сделано лишь в рамках модели «прямого счета» А. М. Розена [5], созданную в свое время в условиях ограниченных вычислительных ресурсов. Их возросшие возможности позволили нам предложить модель экстракции компонентов ОЯТ и азотной кислоты, базирующуюся на представлении о множестве параллельно протекающих реакций [1], но применительно к разбавленному ТБФ.

В данной работе описываются эффекты высаливания и самовысаливания при экстракции РЗЭ из слабокислых водных растворов в 100%-ный ТБФ и при его разбавлении. В дальнейшем предполагается использовать такой унифицированный мультиреакционный подход для описания подобных равновесий в других системах.

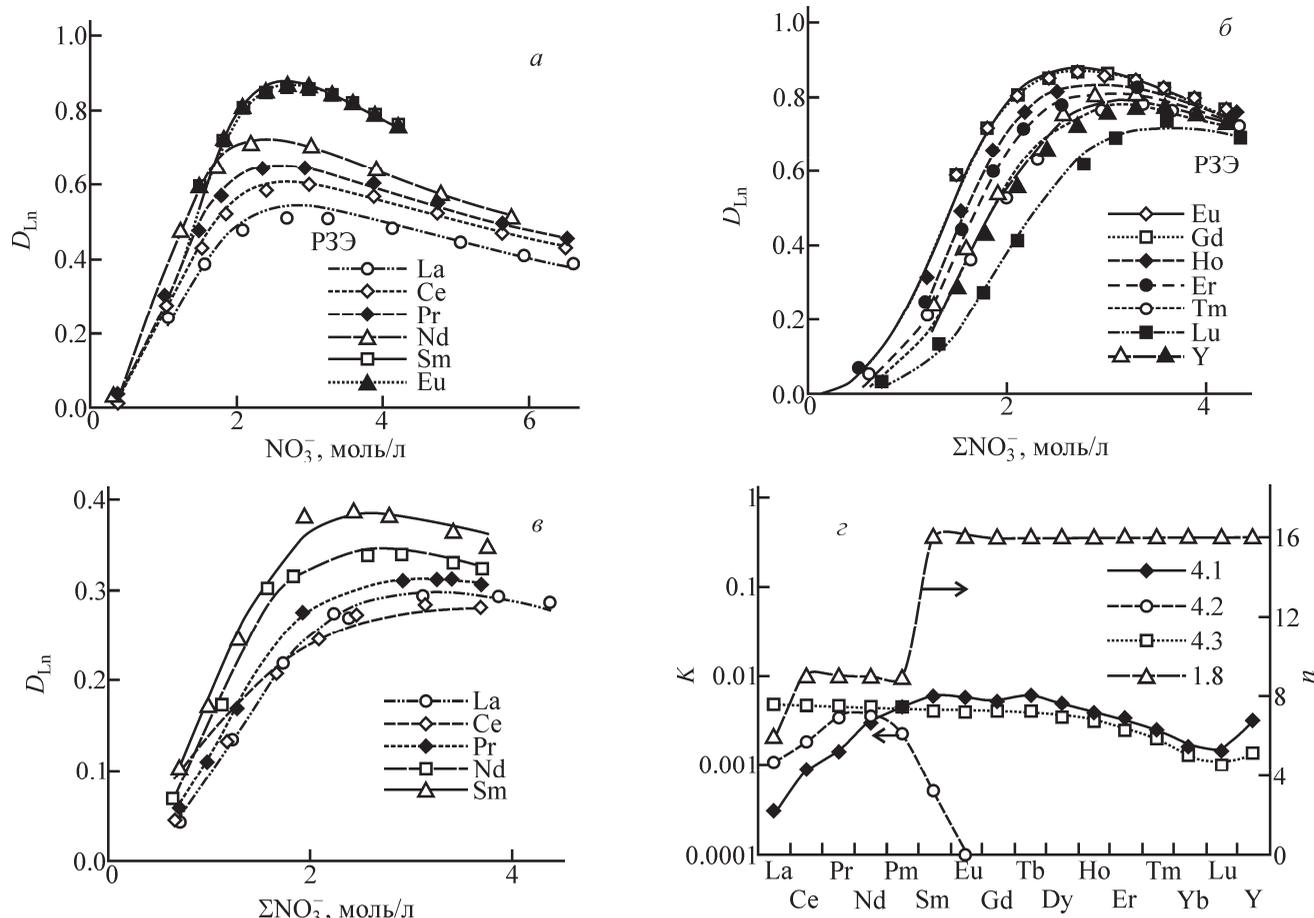


Рис. 1. Изотермы экстракции нитратов цериевых (а, в) и иттриевых (б) PЗЭ в 100%-ный ТБФ (а, б) и в 50%-ный ТБФ с С13 (в), а также значения параметров уравнений в табл. 1 для каждого элемента (з). Здесь и далее: *линии* – расчет, *точки* – экспериментальные (литературные) данные.

Литературные базы данных приводятся по ходу изложения материала. Учитывая возможный гидролиз катионов PЗЭ в нейтральных растворах, обрабатывали данные в области pH не выше 2, где по литературным данным гидролиз катионов пренебрежимо мал.

Разработка унифицированной модели

Проведенные оптимизационные расчеты показали, что существенной переработки ранее предложенной модели и метода расчета констант уравнений экстракционного равновесия [1] не потребовалось. Однако оказалось необходимым учесть относительное изменение общей концентрации ТБФ ($C_{ТВР}^*/C_{ТВР}$) при экстракции, рассчитывая его с использованием мольных объемов компонентов органической фазы по уравнению 1.7 из работы [1]

$$C_{ТВР}^*/C_{ТВР} = (C_{ТВР}V_{ТВР} + C_{разб}V_{разб}) / (C_{ТВР}V_{ТВР} + C_{разб}V_{разб} + Y_{H_2O}V_{H_2O} + Y_{H}V_{H} + Y_{Ln}V_{Ln}),$$

где Y – концентрация компонента в органической фазе; V – мольные объемы, мл/моль: ТБФ – 274, парафиновый разбавитель С13 – 228, H_2O – 18, HNO_3 – 42. В случае экстракции PЗЭ мольный объ-

ем их нитратов был приближенно принят равным 60 мл/моль.

Экстракция нитратов индивидуальных PЗЭ из их слабокислых растворов

Основой для разработки модели послужили литературные данные [6–8]. На рис. 1 приведены изотермы экстракции нитратов индивидуальных PЗЭ из их водных растворов, подкисленных до pH 2, для которых имеется достаточно данных по экстракции растворами 50 и 100 об% ТБФ. Для наглядности и сопоставимости изотермы экстракции представлены как функции от концентрации нитрат-иона в водном растворе, которая в данном случае представляет собой утроенную концентрацию PЗЭ. Литературные экспериментальные данные нанесены на рисунок точками, а линиями – результаты расчетов по разработанной модели. При промежуточных и более низких концентрациях ТБФ достоверные данные отсутствуют. Наибольший объем информации относится к европию, который занимает среднее положение в ряду PЗЭ. К сожалению, такие данные, как правило, не охватывают область высококонцентрированных растворов [>1.5 моль/л $Ln(NO_3)_3$].

Таблица 1. Систематизированные уравнения математической модели экстракции трехвалентных РЗЭ в ТБФ и при его разбавлении парафинами. Параметр a отражает влияние общей концентрации ТБФ, параметр b – влияние температуры на константы равновесий

| Уравнение ^a | Параметр | Значение для РЗЭ | | | | | | | | | | | | | | | | a |
|------------------------|----------------------|------------------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | |
| 1.7 | V_{Ln} | ~60 мл/моль | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.8 | $n_{Ln, 1.8}$ | 6 | 9 | 9 | 9 | 9 | 12 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | |
| 4.1 | $K_{4.1} \cdot 10^3$ | 0.20 | 0.88 | 1.5 | 3.1 | 4.45 | 6.0 | 5.7 | 5.7 | 5.7 | 5.05 | 4.0 | 3.2 | 2.7 | 1.6 | 1.0 | 2.9 | -0.48 |
| | $b_{4.1}$ | 1.7 | 2 | 1.7 | 1.7 | – | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 2.2 | |
| 4.2 | $K_{4.2} \cdot 10^3$ | 1.1 | 2.0 | 3.5 | 3.6 | 2.0 | 0.5 | 0.1 | | | | | | | | | | -0.57 |
| | $b_{4.2}$ | 2.2 | 3.5 | 3.6 | 3.2 | | | | | | | | | | | | | |
| 4.3 | $K_{4.3} \cdot 10^3$ | 5.0 | 4.9 | 4.7 | 4.6 | 4.5 | 4.2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 3.6 | 3.3 | 2.5 | 2.1 | 1.3 | 1.0 | 1.4 | -3.3 |
| | $b_{4.3}$ | 3.2 | 3 | 2.3 | 1.8 | – | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 1.9 | |
| 4.4 | $K_{4.4} \cdot 10^4$ | – | 0.8 | 1.0 | 1.2 | – | 5.3 | 4.0 | 3.7 | Нет данных | | | | | | | | 2 |

^a Уравнения: 1.7 – $C_{ТВР}^*/C_{ТВР} = (C_{ТВР}V_{ТВР} + C_{разб}V_{разб}) / (C_{ТВР}V_{ТВР} + C_{разб}V_{разб} + Y_{H_2O}V_{H_2O} + Y_{H}V_{H} + Y_{Ln}V_{Ln})$, 1.8 – $X_{H_2O}^* = (1/M_{H_2O})(1000\rho - \sum X_i M_i - X_{H}M_{H}) - \sum n_i X_i$ (M_i – молярная масса, г/моль; X_i – концентрация, моль/л), 4.1 – $Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_3(s)$, 4.2 – $Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 4TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_4(s)$, 4.3 – $Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + mH_2O \cdot TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(H_2O \cdot TBP)_{m(s)}$, 4.4 – $Ln^{3+}_{(aq)} + 6NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} + 1.5H_2O = [Ln_{\Sigma}(NO_3)_2(TBP)_3(H_2O)_{1.5}][Ln_{\Sigma}(NO_3)_4]_s$. Индекс (s) указывает на органическую фазу.

При описании экстракции индивидуальных РЗЭ приходится принимать во внимание не только классическое взаимодействие с образованием трисольвата нитрата РЗЭ, описываемое уравнением 4.1 (табл. 1), но и образование тетрасольвата (уравнение 4.2), роль которого снижается по мере роста атомного номера РЗЭ. Возможно, в этом взаимодействии участвует вода. Вклад реакции 4.3 с участием воды как растворителя заметен только при низкой концентрации металла и не превышает 10%. Последнее обусловлено низкими коэффициентами распределения РЗЭ, выходящими за пределы области достоверных значений. Существенную роль играет также связывание воды ионами РЗЭ в водной фазе, ранее введенное нами для высаливателей (уравнение 1.8); при этом эффективное число молекул воды (n), координируемое ионом металла, существенно выше, чем в кристаллогидрате. Значения плотности водной фазы (ρ) рассчитывали также с учетом мольных объемов растворенных компонентов [9]. Значения констант равновесий и параметров нестехиометрических взаимодействий представлены в сводной табл. 1 и на рис. 1, з, а примеры изменения их вклада для нитратов Ce и Eu с ростом концентрации элементов – на рис. 2. На нем видно, что для $Ce(NO_3)_3$ характерна форма тетрасольвата, а трисольват и гидратосольват существуют по краям области насыщения, тогда как для $Eu(NO_3)_3$ во всем диапазоне преобладает трисольват.

При разбавлении ТБФ за точку отсчета принимаются значения констант или параметров равновесия для 100%-ного ТБФ, а экстракцию при его более низких молярных концентрациях рассчитывали через его разбавление по уравнению $\lg K = \lg K_{100} - a \lg(C_{ТВР}/C_{100})$, где $\lg K_{100}$ – константа экстракции для 100%-ного ТБФ ($C_{100} = 3.65$ моль/л – концентрация чистого ТБФ), $\lg K$ – константа экстракции при

концентрации ТБФ $C_{ТВР}$, а параметр a отражает угол наклона зависимости логарифма константы от логарифма относительной концентрации ТБФ (рис. 3), причем значения a совпадали для всех РЗЭ, для которых имелись соответствующие данные. Это делает модель потенциально пригодной для описания влияния различных разбавителей через параметр a в привязке к константе каждого базового уравнения

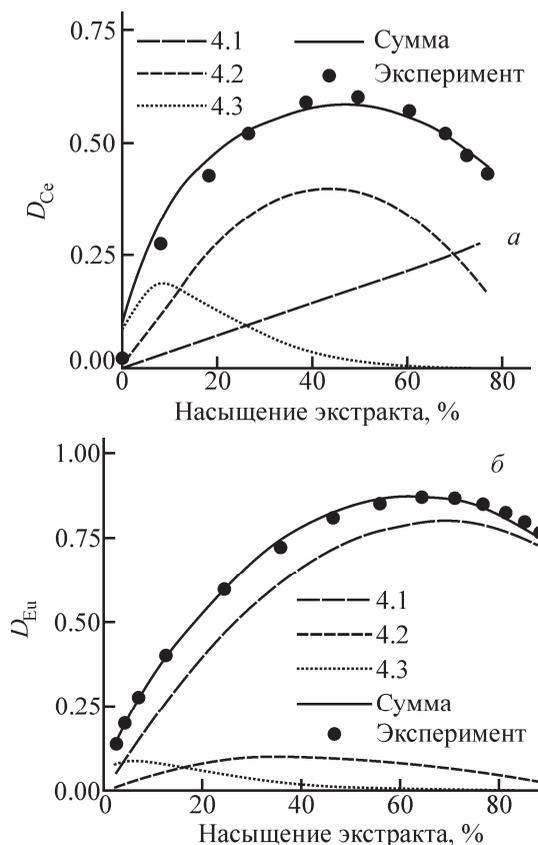


Рис. 2. Вклад различных реакций при экстракции нитратов Ce (а) и Eu (б) в 100%-ный ТБФ из их водных растворов различной концентрации.

Таблица 2. Составы концентратов РЗЭ

| Ссылка | Номер концентрата | Высаливатель | Доля элемента в концентрате, мас% | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------|-----|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
| [11] | См. рис. 9, 10 в [11] | — | 20 | 40 | 8.8 | 30 | 0.85 | — | 0.35 | | | | | | | | |
| | См. рис. 11 в [11] | — | 26 | 52.7 | 3 | 15 | 1.7 | — | 1.0 | — | 0.4 | — | 0.2 | | | | |
| [12, 13] | 1 | — | | | | | 10 | 1 | 14.4 | 2.6 | 18.6 | 6 | 31 | | | | 16.4 |
| | 2 | — | | | | | 17 | 1.8 | 21.8 | 4.6 | 31.7 | 7.6 | 15.4 | | | | 0.1 |
| | 3 | — | | | | | 6.66 | 2.43 | 9.35 | 1.82 | 11.6 | 2.17 | 6.32 | 0.24 | 0.45 | 0.35 | 58.6 |
| | 5 | — | | | | | | | | | | | 10.8 | 0.72 | 5.43 | 0.63 | 82.5 |
| [18] | — | NH ₄ NO ₃ | 28 | 52 | 5 | 13 | 1 | 0.5 | 0.3 | | | | | | | | 0.2 |

равновесия. По смыслу он подобен коэффициенту активности сольвата металла [10], если принять чистый экстрагент за своего рода стандартное состояние, несмотря на его пребывание в виде жидкости, с тем отличием, что эффект смешения сухих экстрагента и разбавителя не принимается во внимание, что значительно упрощает расчеты.

Экстракция нитратов РЗЭ из их концентратов

Более сложным случаем является экстракция РЗЭ при их совместном присутствии в виде концентратов, составы которых приведены в табл. 2. Имеется три группы таких данных [11–13], первая из которых касается в основном цериевых земель, а вторые две – иттриевых. Обработка этих данных приведена на рис. 4 и 5. Совместное распределение РЗЭ хорошо описывается приведенными выше уравнениями и их константами для индивидуальных РЗЭ при их сопоставимых концентрациях. Однако, когда элементы на стыке цериевой и иттриевой подгрупп оказываются в роли микрокомпонентов [11], а в концентрате лантан и церий составляют более 50% (табл. 2), извлечение микрокомпонентов в области концентраций, соответствующей максимальным значениям коэффициента распределения, оказывается заметно выше прогноза (рис. 4, в), что указывает, по-видимому, на соэкстракцию РЗЭ середины ряда и иттриевых РЗЭ (Ln_(i)) с трисольватом цериевых РЗЭ (Ln_(Σ)) в виде ионной пары с включением воды (табл. 1, уравнение 4.4). Этот эффект

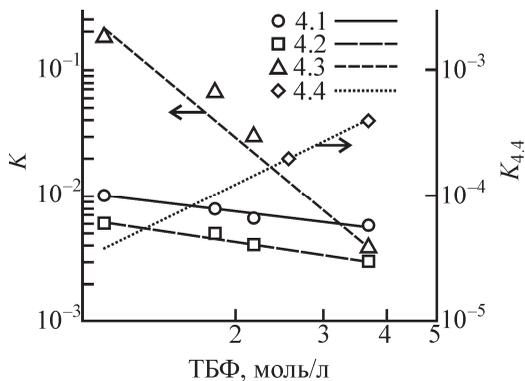


Рис. 3. Зависимость констант уравнений экстракции Eu от концентрации ТБФ.

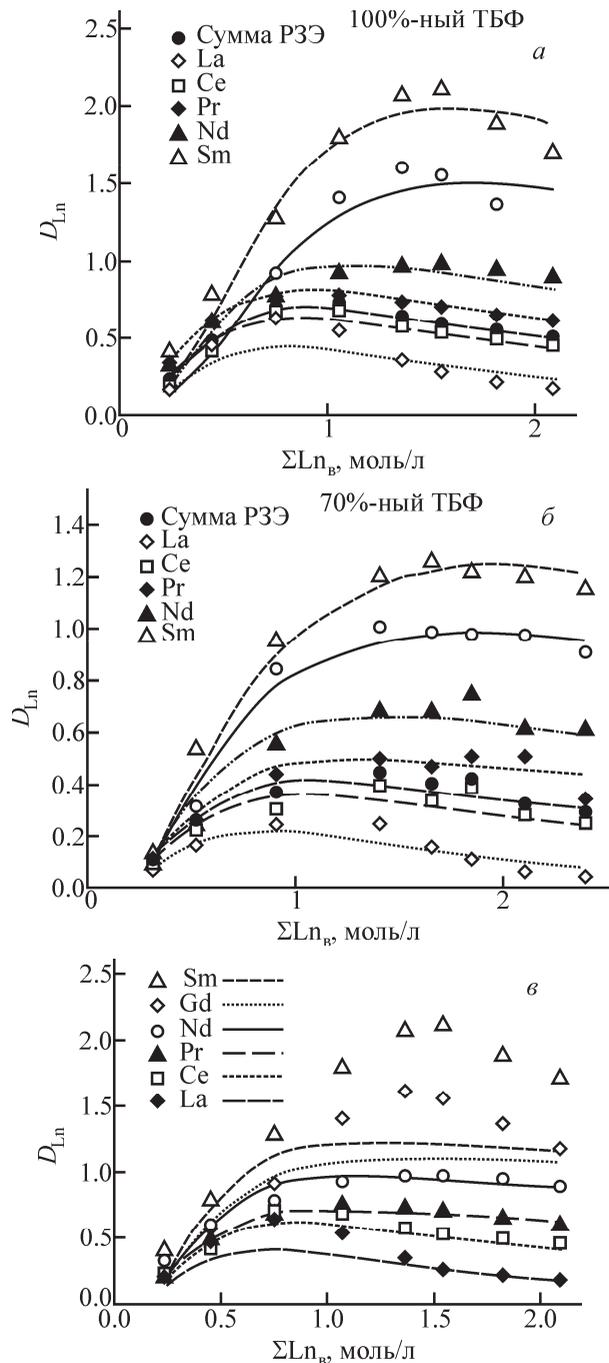


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ цериевой подгруппы от их суммарной концентрации в водной фазе при их экстракции в 100%-ный (а, в) и 70%-ный (б) ТБФ [11] при учете соэкстракции лантанидов (а, б) и без ее учета (в).

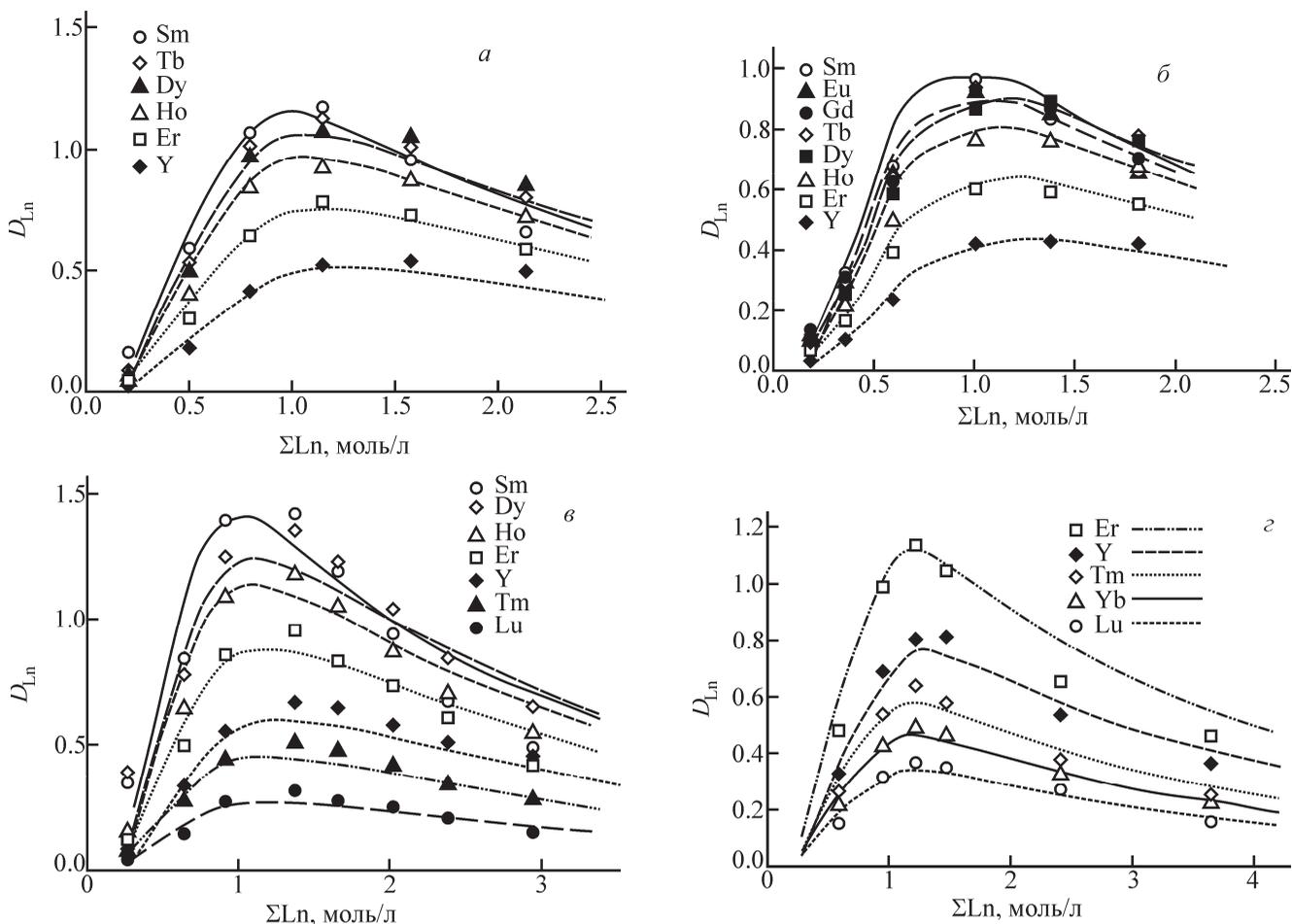


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ иттриевой подгруппы от их суммарной концентрации в водной фазе [11, 12]. Номер концентрации: а – 1, б – 2, в – 3, г – 4.

требует уточнения с проведением тщательных дополнительных исследований с парами индивидуальных веществ для определения констант взаимодействий каждой пары. Для упрощения модели в данной работе рассчитаны значения $K_{4.4}$ для соэкстракции индивидуальных РЗЭ с суммой остальных более легких РЗЭ из водного раствора.

Экстракция РЗЭ из растворов высаливателей

Влияние высаливателей на экстракцию РЗЭ в ТБФ в чистом виде можно изучать только в области их микроконцентраций, не вызывающих самовысаливания. Граница этой области, по данным работы [14], при экстракции нитратов лантана, гадолиния и гольмия в 20-, 40- и 60%-ный ТБФ из раствора 4 моль/л LiNO_3 приходится на диапазон их концентраций 0.005–0.05 моль/л (рис. 6) в соответствии с общей тенденцией изменения коэффициента распределения, который проходит через максимум при 0.0005–0.001 моль/л РЗЭ. Такой характер зависимости может быть связан с образованием плохо экстрагируемых полиядерных гидроксокомплексов с повышением концентрации РЗЭ. Пока надо принять во внимание, что область достоверных коэффициен-

тов распределения РЗЭ в присутствии высаливателей начинается с 0.002 моль/л Ln, тогда как при более низких концентрациях при указании микроконцентраций результат становится неопределенным.

Совместное действие неэкстрагируемого нитрата высаливателя при наличии самовысаливания макроколичеств РЗЭ выборочно отражено на рис. 7, а–г [15–17]. В этих расчетах следует ориентироваться на суммарную концентрацию нитрат-иона в водной фазе и на способность высаливателей связывать в ней воду, повышая тем самым кажущуюся концентрацию экстрагируемого элемента (уравнение 4.6, табл. 1 и 3). Наибольшее влияние оказывает трехзарядный нитрат алюминия, который связывает более 6 молекул воды на 1 моль соли, тогда как однозарядные катионы связывают по 1 молекуле воды. Эти выводы не могут быть подтверждены для других концентраций ТБФ, поскольку такие данные практически отсутствуют.

Особое внимание следует уделить экстракции РЗЭ при высаливании их нитратом лития, поскольку в этом случае, по-видимому, имеет место кажущаяся сверхстехиометрическая экстракция РЗЭ (соотношение ТБФ : Ln в органической фазе оказы-

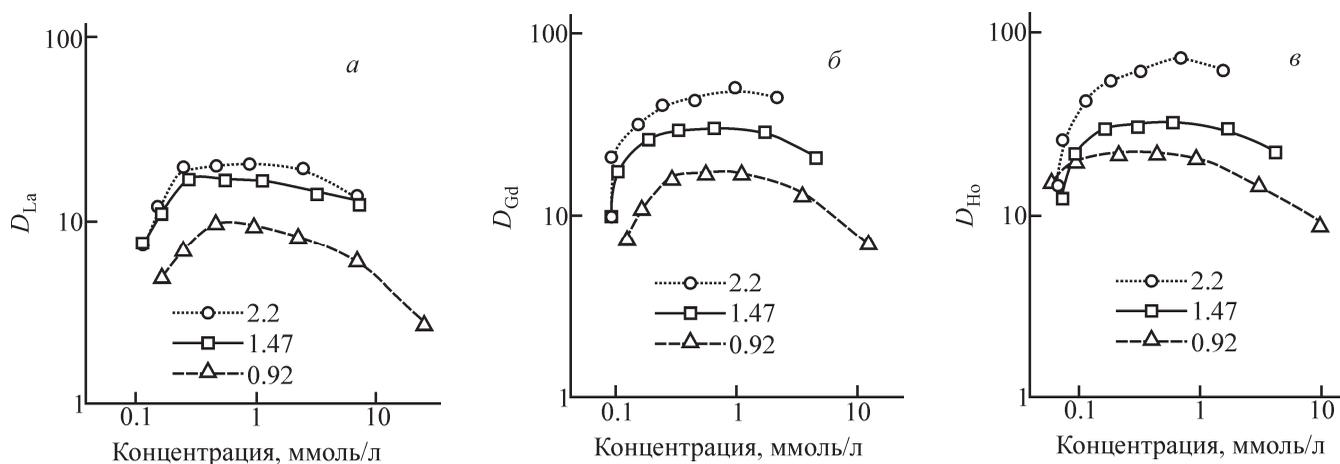


Рис. 6. Влияние малых концентраций La (а), Gd (б) и Ho (в) в водной фазе на их экстракцию в 20-, 40- и 60%-ный ТБФ [14] из 4 моль/л LiNO₃. Цифрами обозначена концентрация ТБФ в органической фазе, моль/л.

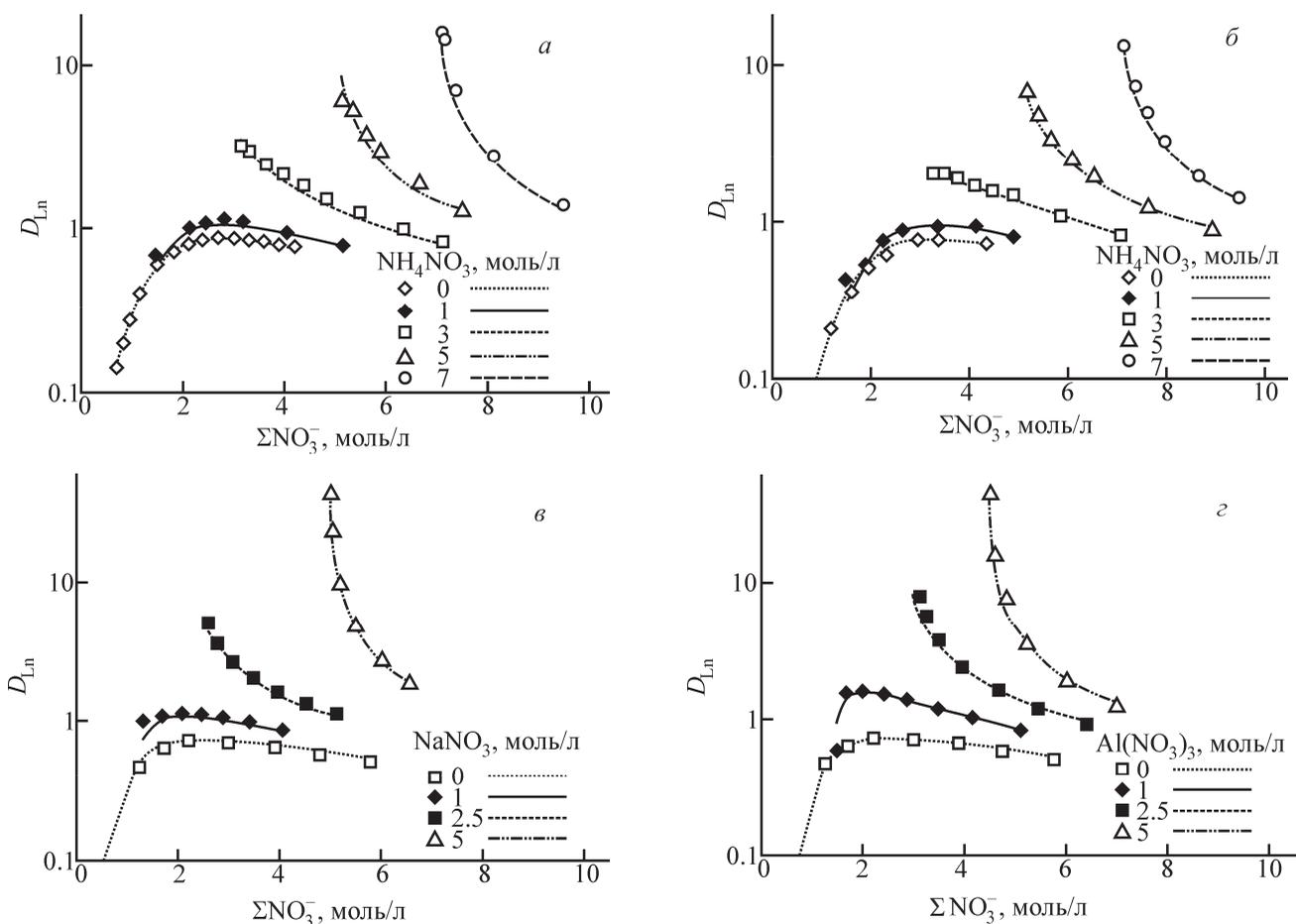


Рис. 7. Зависимости коэффициентов распределения макрокonzентраций Eu (а, г), Tm (б) и Nd (в) от суммарной концентрации нитрат-иона при их экстракции 100%-ным ТБФ в присутствии нитратов аммония (а, б), натрия (в) и алюминия (г).

валяется меньше 3, табл. 4). Указанный эффект усиливается с уменьшением радиуса иона РЗЭ и со снижением общей концентрации ТБФ. Так, при экстракции иттрия в 20%-ный ТБФ из 5.4 моль/л LiNO₃ с полным насыщением экстракта иттрием отношение ТБФ : Y ≈ 1. Вероятно, такая картина может быть обусловлена преобладанием в экстракте комплексной соли РЗЭ с литием [11] типа Li[Y(NO₃)₄

(ТВР)], аналогичной известной комплексной кислоте H_x[Ln(NO₃)_{3+x}(ТВР)_n] [18, 19]. При этом авторы работы [11] предполагали, что n = 3, как и в нейтральном сольвате. На наш взгляд, n = 1, а значение x зависит от концентрации катиона высаливателя, в частности H⁺ или Li⁺. При этом со снижением концентрации ТБФ достаточно круто падает концентрация экстрагированной воды, что резко снижает

Таблица 3. Параметры гидратации и экстракции высаливателей на 1 моль/л нитрат-иона в уравнениях 1.8

| Вариант уравнения | Высаливатель | $n_{Me,1.8}$ |
|-------------------|-----------------------------------|--------------|
| 1.81 | LiNO ₃ | 2.1 |
| 1.82 | NH ₄ NO ₃ | 0.8 |
| 1.83 | NaNO ₃ | 1.0 |
| 1.84 | Mg(NO ₃) ₂ | – |
| 1.85 | Ca(NO ₃) ₂ | 1.5 |
| 1.86 | Al(NO ₃) ₃ | 2.0 |
| 1.87 | Fe(NO ₃) ₃ | 2.1 |

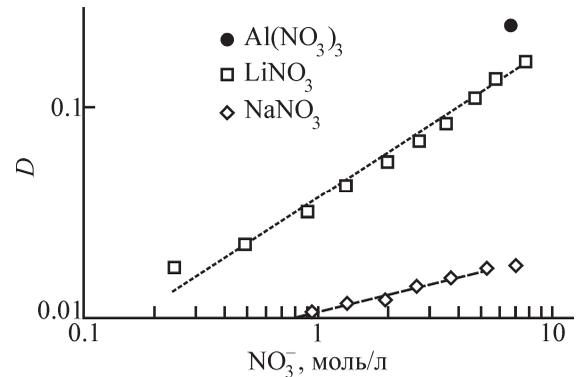
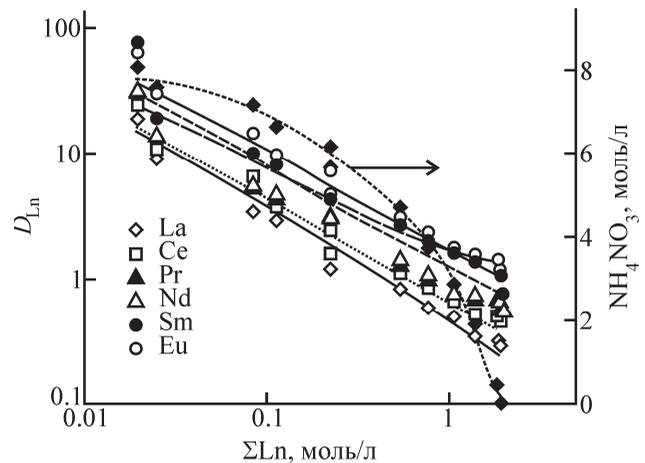
коэффициент распределения нитрата лития, который, вероятно, экстрагируется в виде гидратосольватов [20, 21] (рис. 8).

В свою очередь, снижение экстрагируемости нитрата лития при разбавлении ТБФ способствует переходу упомянутой выше комплексной соли РЗЭ и лития в экстракт из концентрированного раствора высаливателя в водной фазе, где имеет место сильное нитратное комплексообразование [18, 22].

«Сверхстехиометрическая» экстракция значительно слабее в случае цериевых РЗЭ, где она проявляется только в сильноразбавленном ТБФ, тогда как в чистом ТБФ и при относительно небольшом его разбавлении D_{Ce} заметно ниже расчетного для аналогичной системы с нитратом алюминия, характеризующейся примерно равным кажущимся коэффициентом гидратации. Известно, что нитратное комплексообразование у цериевых РЗЭ является более слабым в сравнении с иттриевыми РЗЭ, и поэтому сдвиг в сторону экстракции комплексного аниона является для них менее выраженным [19]. К сожалению, количественно эти эффекты не могут быть описаны моделью в настоящее время ввиду ограниченности экспериментальных данных.

Экстракция нитратов РЗЭ из их концентратов в присутствии высаливателей

В работе [23] приводится математическое описание экспериментальных данных, полученных одним из авторов в дипломной работе, которая посвящена экстракции цериевых РЗЭ из соликамского концен-

**Рис. 8.** Экстракция высаливателей в 100%-ный ТБФ в отсутствие РЗЭ.**Рис. 9.** Зависимости коэффициентов распределения РЗЭ цериевой и переходной подгруппы в 100%-ный ТБФ от их суммарной концентрации в равновесной водной фазе в присутствии снижающегося количества нитрата аммония [23].

трата в 100%-ный ТБФ (табл. 2). Высаливателем являлся нитрат аммония, причем его концентрация понижалась с ростом суммарной молярной концентрации РЗЭ. Результат обработки этих данных с использованием вышеуказанных уравнений вполне удовлетворителен, что отражено на рис. 9. Данные для более сильных высаливателей [11] носят отрывочный характер и не могут быть однозначно интерпретированы.

Таблица 4. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных при экстракции нитратов Y и Ce(III) (M) в ТБФ (разбавитель – бензол) на фоне 5.4 моль/л LiNO₃

| M | C_{TBP} общая, моль/л | Эксперимент | | | Расчет | | Максимальная концентрация $[M(NO_3)_3(TBP)_3]$ | TBP/ $M_{(o)}$ | |
|----|-------------------------|----------------------|------|------|---------------------|------|--|----------------|--------|
| | | C_M в фазе, моль/л | | D | $C_{M(o)}$, моль/л | D | | эксперимент | расчет |
| | | (в) | (o) | | | | | | |
| Y | 3.65 | 1.19 | 1.31 | 1.10 | 1.17 | 0.98 | 1.17 | 2.68 | 3.01 |
| | 2.56 | 1.19 | 0.85 | 0.92 | 0.81 | 0.68 | 0.82 | 2.89 | 3.03 |
| | 1.83 | 1.17 | 0.87 | 0.74 | 0.57 | 0.49 | 0.58 | 2.02 | 3.07 |
| | 0.73 | 1.22 | 0.65 | 0.54 | 0.22 | 0.18 | 0.23 | 1.07 | 3.15 |
| Ce | 3.65 | 0.88 | 0.72 | 0.81 | 1.05 | 1.19 | 1.17 | 4.90 | 3.34 |
| | 2.56 | 0.88 | 0.56 | 0.64 | 0.72 | 0.82 | 0.82 | 4.37 | 3.40 |
| | 1.83 | 0.88 | 0.48 | 0.55 | 0.51 | 0.58 | 0.58 | 3.65 | 3.47 |
| | 0.91 | 0.87 | 0.35 | 0.40 | 0.24 | 0.28 | 0.29 | 2.51 | 3.66 |

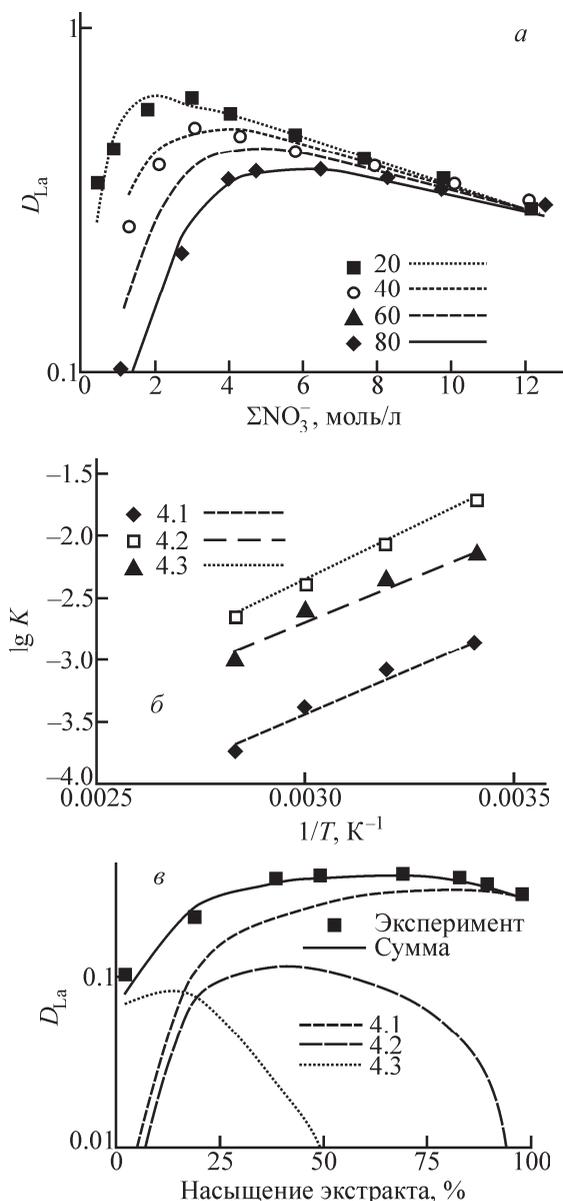


Рис. 10. Изотермы экстракции нитрата лантана при различной температуре (а) [24], влияние температуры на константы равновесий реакций 4.1–4.3 (б) при экстракции в 100%-ный ТБФ, а также расчетное распределение экстрагированных форм от насыщения экстракта (в) при 80 °С.

Влияние температуры на экстракцию РЗЭ из слабокислых растворов

Из данных, приведенных на рис. 10 [24], следует, что экстрагируемость лантана в ТБФ заметно падает с ростом температуры, причем эффект снижается с ростом концентрации элемента (рис. 10, а). Температурные зависимости логарифмов констант уравнений 4.1–4.3 (рис. 10, б) удовлетворительно описываются уравнением [2]

$$\lg K(t) = \lg K_{20} [1 + b(t - 20)/(273 + t)].$$

При этом с ростом температуры медленно снижается плотность органической фазы и соответственно

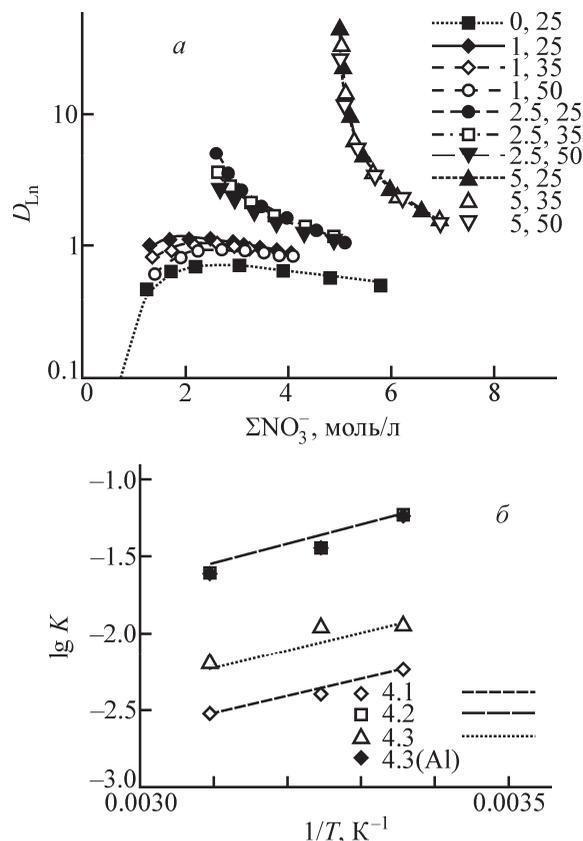


Рис. 11. Изотермы экстракции нитрата неодима при различной температуре (а) [17] и влияние температуры на константы равновесий реакций 4.1–4.3 (б) при экстракции в 100%-ный ТБФ в присутствии нитратов натрия или алюминия. На а через запятую указаны концентрация NaNO₃ (моль/л) и температура (°С).

молярная концентрация ТБФ, однако емкость экстрагента по лантану остается неизменной вследствие снижения роли экстракции в форме тетрасольвата (уравнение 4.2) при возрастании роли трисольвата (уравнение 4.1) (рис. 10, б).

В присутствии высаливателей (нитраты натрия и алюминия) [16, 17] характер температурных зависимостей при экстракции цериевых РЗЭ не изменяется (рис. 11).

Для иттриевых РЗЭ прямые экспериментальные данные приведены для гольмия (рис. 12). Однако для остальных они могут быть восстановлены с использованием так называемых термодинамических констант образования трисольвата РЗЭ при разных температурах, приведенных в работах [16, 17].

Обработка всех данных показывает (рис. 13), что значения коэффициента *b* для констант уравнения 4.1 линейно снижаются от значения 1.9 до 1.3. Уравнение 4.2, как указывалось выше, вырождается для иттриевых РЗЭ. Для цериевых РЗЭ значения коэффициентов *b* для уравнения 4.2 лежат в интервале 2.2–3.5, проходя через максимум. Для констант уравнения 4.3 это значение нелинейно падает с атомным номером РЗЭ в интервале 3.2–0.5 (рис. 13).

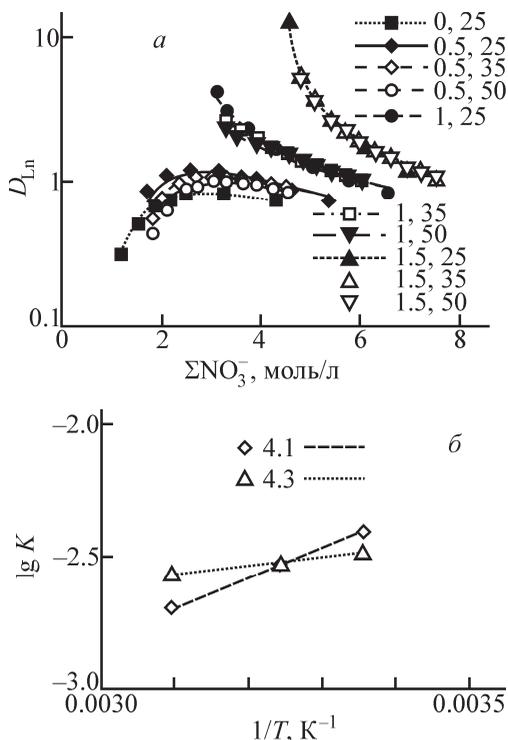


Рис. 12. Изотермы экстракции нитрата гольмия при различной температуре (а) [16], а также влияние температуры на константы равновесий уравнений 4.1 и 4.3 (б) при экстракции в 100%-ный ТБФ в присутствии нитрата алюминия. На а через запятую указаны концентрация $Al(NO_3)_3$ (моль/л) и температура ($^{\circ}C$).

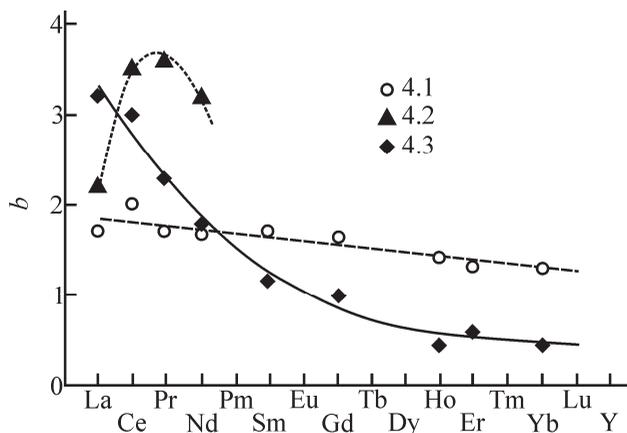


Рис. 13. Изменение температурного коэффициента b для уравнений 4.1–4.3 по ряду РЗЭ.

Для реакции 4.4 (соэкстракция иттриевых и цериевых РЗЭ) отсутствует база данных при различных температурах. Итоговые результаты отражены в сводной табл. 1.

Заключение

На примере РЗЭ предложена и применена к широкому массиву экспериментальных данных унифицированная математическая модель экстракции в ТБФ и растворы, полученные его разбавлением. Модель базируется на представлениях о параллельном

протекании большого числа равновесных взаимодействий одного компонента в водной и органической фазах, причем эти взаимодействия связаны уравнениями материального баланса по каждому компоненту системы. В данной работе это описание ограничено слабокислыми растворами нитратов чистых РЗЭ и их смесей, а также присутствием нейтральных нитратных солей в качестве высаливателей.

Показано, что экстракция макроконцентраций РЗЭ (выше 0.005 моль/л) в слабокислой среде при любой концентрации ТБФ описывается системой из трех уравнений параллельно протекающих экстракционных взаимодействий с образованием трисольвата, тетрасольвата и гидратосольвата (уравнения 4.1, 4.2 и 4.3 соответственно) при учете кажущейся гидратации РЗЭ и высаливателей в водной фазе с помощью параметра уравнения 1.8. Уравнения применимы в присутствии различных высаливателей (в частности, нитратов аммония, натрия, кальция и алюминия), за исключением нитрата лития, где возможно образование солевых форм ацидокомплексов (ионных пар) в обеих фазах. Преобладающим взаимодействием, характерным для всех РЗЭ, является образование трисольвата и гидратосольвата, тогда как образование тетрасольвата заметно проявляется лишь у первых РЗЭ цериевой подгруппы.

Одновременно с ростом номера элемента возрастает склонность к экстракции в виде анионного комплекса, что проявляется в случае соэкстракции иттриевых РЗЭ с превосходящим количеством цериевых РЗЭ (уравнение 4.4) и соэкстракции РЗЭ в различной мере с нитратом лития. Этот эффект подлежит прямой экспериментальной проверке с отдельными парами РЗЭ. Вместе с тем, эффект экстракции РЗЭ в виде анионного комплекса не доходит до их димеризации в экстракте или соэкстракции с другими нейтральными высаливателями.

Разбавление ТБФ парафинами (в принципе, любым разбавителем) описывается показателем a зависимости логарифма константы реакции от логарифма относительной концентрации ТБФ.

Температурная зависимость констант равновесия описывается обычным уравнением для каждой реакции и каждого элемента с помощью параметра b , значение которого для базовой реакции 4.1 (образование трисольвата РЗЭ) медленно снижается по ряду РЗЭ. Для уравнения 4.2 кривая ограничивается фактически четырьмя элементами (La–Nd) и характеризуется наличием максимума (как и для самой константы), но далее вырождается сама реакция 4.2. Применительно к уравнению 4.3 соответствующая кривая имеет монотонно падающий характер, обусловленный, по-видимому, относительным ростом

роли экстракции РЗЭ в виде гидратосольвата с повышением температуры.

Зависимости коэффициентов распределения всех РЗЭ от концентрации нитрат-иона (рис. 1) имеют максимум при 2–3 моль/л NO_3^- , однако взаимное расположение и вид этих зависимостей для последовательного ряда РЗЭ заметно отличаются от привычного вида таковых при экстракции микроконцентраций РЗЭ из растворов HNO_3 . Последние имеют максимум и минимум для РЗЭ цериевой группы, тогда как для РЗЭ иттриевой группы экстремумы сглаживаются и зависимость превращается в монотонно возрастающую. При этом кривые для почти всех цериевых РЗЭ (начиная с празеодима) и для все иттриевых РЗЭ пересекаются примерно в той же области 2–3 моль/л NO_3^- .

Суммарная погрешность расчета коэффициентов распределения $\leq 10\%$.

Описание экстракции микроконцентраций РЗЭ и ряда трансурановых элементов, заметно экстрагируемых трибутилфосфатом, в том числе в присутствии HNO_3 и ее смешанных растворов с солевыми высаливателями, будет дано в следующем сообщении.

В дальнейшем планируется опробовать данный подход к моделированию для описания экстракции других компонентов растворов отработавшего ядерного топлива и ряда других редких металлов, а также ряда веществ, вовлекаемых в технологические процессы их извлечения и разделения.

Список литературы

- [1] Puzikov E. A., Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 4. P. 362–384.
- [2] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 2. С. 119–123.
- [3] Зильберман Б. Я., Рябков Д. В., Пузиков Е. А. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 3. С. 206–210.
- [4] Федоров Ю. С., Зильберман Б. Я., Поверкова Л. Я. // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 5. С. 417–422.
- [5] Кудинов А. С., Пузиков Е. А., Блажева И. В. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 2. С. 127–134.
- [6] Пяртман А. К., Копырин А. А. // Радиохимия. 1997. Т. 39, N 2. С. 149–154.
- [7] Кудрова А. В. Фазовые равновесия в системах нитраты редкоземельных металлов(III)–вода–три-*n*-бутилфосфат–разбавители (экстрагенты) различных классов: Дис. ... к.х.н. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2004. 211 с.
- [8] Bednarczyk L., Siekierski S. // Solvent Extr. Ion Exch. 1989. Vol. 7, N 2. P. 273–287.
- [9] Dash D., Kumar Sh., Mallika C., Mudali U. K. // J. Solution Chem. 2015. Vol. 44, N 9. P. 1812–1832.
- [10] Пушленков М. Ф., Шувалов О. Н. // Радиохимия. 1963. Т. 5, N 5. С. 536–543.
- [11] Корпусов Г. В., Ескевич И. В., Патрушева Е. Н. и др. // Экстракция. Теория. Применение. Аппаратура / Под ред. А. П. Зефинова. М., 1962. Вып. II. С. 117–140.
- [12] Пяртман А. К., Копырин А. А., Кескинов В. А., Солодухин С. С. // Радиохимия. 1992. Т. 34, N 6. С. 39–47.
- [13] Пяртман А. К., Копырин А. А., Кескинов В. А., Солодухин С. С. // Радиохимия. 1992. Т. 34, N 6. С. 48–55.
- [14] Прояев В. В., Копырин А. А., Бурцев И. В. и др. // Радиохимия. 1987. Т. 29, N 6. С. 763–767.
- [15] Пяртман А. К., Копырин А. А., Солодухин С. С. и др. Деп. ВИНТИ N 1116-B91. 1990. 46 с.
- [16] Пяртман А. К., Копырин А. А., Шувалов А. Н. Математическое и термодинамическое описание фазовых равновесий в экстракционных системах, содержащих нитраты редкоземельных металлов(III) и иттрия(III), нитрат алюминия(III) и три-*n*-бутилфосфат: Учеб. пособие. СПб.: СПбГТИ, 2001. 36 с.
- [17] Пяртман А. К., Копырин А. А., Кескинов В. А., Шувалов А. Н. Деп. ВИНТИ N 3611-B98. 1998. 36 с.
- [18] Шека З. А., Крисс Е. Е., Сенявская Э. И. // Редкоземельные элементы / Под ред. Д. И. Рябчикова. М.: Наука, 1963. С. 240–245.
- [19] Михлин Е. Б., Корпусов Г. В. // ЖНХ. 1967. Т. 12, N 6. С. 1633–1637.
- [20] McKay H. A. C., Healy T. V. // Progress in Nuclear Energy. Ser. III: Process Chemistry. London: Pergamon, 1958. Vol. 2. P. 546–556.
- [21] Тебелев А. Г., Мелкая Р. Ф. // Радиохимия. 1976. Т. 18, N 6. С. 864–869.
- [22] Шмидт О. В., Зильберман Б. Я., Фёдоров Ю. С. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44, N 5. С. 428–433.
- [23] Родыгина Л. С., Афонин М. А. // Тез. докл. V научно-технической конф. «Неделя науки-2015» (25–27 марта 2015 г.) СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2015. с. 185.
- [24] Михлин Е. Б., Михайличенко А. И., Вдовина Л. В. // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 3. С. 347–353.