

Использование унифицированной модели с разбавлением ТБФ для описания экстракции азотной кислоты и нитратов шестивалентных актинидов в многокомпонентных нитратных системах

© Е. А. Пузиков^{*а}, Б. Я. Зильберман^а, Н. Д. Голецкий^а, И. В. Блажева^а, А. С. Кудинов^а

^а Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 197021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28;

*e-mail: egor_puzikov@mail.ru

Получена 10.01.2019, после доработки 25.03.2019, принята к публикации 26.03.2019

УДК 546.791.6+546.799.3/4 +542.61

На основе литературных и собственных экспериментальных данных предложена унифицированная модель для описания экстракции $An(VI)$ ($An = U, Np, Pu, Am$) из растворов HNO_3 в ТБФ различной концентрации. При этом предполагается параллельное протекание нескольких реакций экстракции и нестехиометрического физико-химического взаимодействия компонентов. Рассчитанные значения параметров зависимости концентрационных констант равновесий от общей концентрации ТБФ позволили расширить диапазон описываемых моделью концентраций экстрагента (от 2.7 до 100%) и снизить погрешность расчета коэффициентов распределения HNO_3 и $An(VI)$. Для описания высаливающего действия нитратных солей использован параметр кажущейся гидратации катионов этих солей в водной фазе.

Ключевые слова: трибутилфосфат, экстракция, уранилнитрат, плутоний, нептуний, америций, высаливатели, моделирование.

DOI: 10.1134/S003383111905006X

В работе [1] был предложен унифицированный мультиреакционный подход к описанию равновесий с участием ТБФ любой концентрации при экстракции РЗЭ из слабокислых нитратных растворов. Целью данной работы является его распространение на растворы со свободной HNO_3 и шестивалентных актинидов (An) как традиционных участников Пу-рекс-процесса. Описанию экстракции трехвалентных элементов в таких условиях будет посвящено следующее сообщение.

Ранее с помощью мультиреакционной модели нами была описана экстракция воды, азотной кислоты и уранилнитрата при концентрации ТБФ 10–65% [2–4], однако она оказалась непригодной при более высоких концентрациях ТБФ, включая 100%-ный ТБФ. Поэтому за основу был взят подход с разбавлением 100%-ного ТБФ, как и в работах [1, 5].

Недостающие экспериментальные данные по экстракции уранилнитрата и других $An(VI)$ взяты из работ [6–12].

Экстракция азотной кислоты

Экстракция воды в ТБФ при разбавлении предельными углеводородами была описана ранее в работе [2]; параметры уравнений 1.1 и 1.2, приведенные в таблице, остались без изменений, но перенумерованы в соответствии с последовательностью рассмотрения. Описание совместной экстракции HNO_3 и воды (рис. 1, a – z) потребовало уточнения уравнений 1.3–1.6. Все изменения выделены жирным шрифтом в сводной таблице. В уравнении 1.3

экстракции моносолевата HNO_3 изменено значение константы равновесия; при этом введена зависимость константы равновесия от общей концентрации ТБФ через параметр a [1]: $\lg K = \lg K_{100} - a \lg(C_{TBP}/C_{100})$, где $\lg K_{100}$ – константа экстракции для 100%-ного ТБФ, $\lg K$ – константа экстракции при концентрации ТБФ C_{TBP} .

Вместо экстракции HNO_3 в виде дисольвата по реакции $H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + 2TBP_{(s)} = HNO_3 \cdot (TBP)_2_{(s)}$ (индекс aq относится к водной, s – к органической фазе) было предложено использовать уравнение 1.4 (см. таблицу), которое описывает нестехиометрическую сольватацию HNO_3 гидратированным ТБФ. Кроме того, в функции, описывающей диссоциацию HNO_3 в воде, содержащейся в органической фазе (см. уравнение 1.5, см. таблицу), были откорректированы показатели степеней и значение параметра F_{H-N_2O} . В уравнении реакции присоединения второй молекулы HNO_3 к моносолевату HNO_3 (уравнение 1.6) несколько откорректировано значение константы K_{2H} . Для каждой реакции рассчитан параметр a , учитывающий изменение констант при разбавлении ТБФ, а также коэффициент b температурной зависимости константы равновесия $\lg K(t) = \lg K_{20} [1 + b(t - 20)/(273 + t)]$ для реакции 1.6. Константа уравнения для реакции 1.3 оказалась независимой от температуры (коэффициент b равен 0).

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных [13, 14] для экстрагента переменного состава и для 100%-ного ТБФ представлено на рис. 1, a , z . Из них следует, что усовершенствованная модель

Унифицированные уравнения модели экстракции HNO_3 и An(VI) в 100%-ный ТБФ^{а,б}

Номер уравнения	Константа (параметр)				Параметр a				Температурная поправка b				
	обозначение	HNO_3	U	Np	Pu	HNO_3	U	Np	Pu	HNO_3	U	Np	Pu
1.1	K_d	0.05											
1.2	$\beta_{1,\text{H}_2\text{O}}$	0.0012											
	$\beta_{2,\text{H}_2\text{O}}$	0.11											
	$\beta_{3,\text{H}_2\text{O}}$	0.2											
1.3	K_H	0.085				0.2							
1.4	$K_{2\text{H}}$	0.035				-1.6							
1.5	$F_{\text{H}_2\text{O-H}}$	0.66				-1.0							
1.6	$K_{2\text{H}}$	0.0018				1.3				3.0			
1.7	Значения параметров см. работу [1]												
1.8													
2.1	$K_{\text{aqAn(VI)}}$		0.01										
2.2	$K_{\text{An(VI)}}$		6.0	3.8	0.60		-0.52	-0.38	-0.58		-2.8	-0.3	-11.8
2.3	$K_{\text{An-OH}}$		-										
2.4	$F_{\text{H-U(VI)}}$	0.218											
2.5	$F_{\text{An-H}_2\text{O}}$		0.047	1.7	0.2		-1.3	-0.95	-2.5				

^а Уравнения: 1.1 – димеризация ТБФ в органической фазе, $2\text{TBP} = (\text{TBP})_2$; 1.2 – переход воды в органическую фазу (растворение в ТБФ) по закону Нернста, $D_{\text{H}_2\text{O}} = \beta_{1,\text{H}_2\text{O}}[\text{TBP}] + \beta_{2,\text{H}_2\text{O}}[(\text{TBP})_2] + \beta_{3,\text{H}_2\text{O}}(\beta_{2,\text{H}_2\text{O}}[(\text{TBP})_2])^2$; 1.3 – экстракция моносолявата азотной кислоты, $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{TBP}_{(\text{s})} = \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}_{(\text{s})}$; 1.4 – взаимодействие HNO_3 с водой в органической фазе, $Y_{\text{H}_2\text{O-TBP}} = K_{2\text{H}}[\text{H}^+]^{2.5} Y_{\text{H}_2\text{O}}[\text{TBP}]^{1.5}$; 1.5 – диссоциация HNO_3 в органической фазе, $Y_{\text{H}_2\text{O-H}} = F_{\text{H}_2\text{O-H}} Y_{\text{H}_2\text{O}}([\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{(\text{s})})^{0.7}$; 1.6 – присоединение второй молекулы HNO_3 к моносолявату HNO_3 с ТБФ, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}_{(\text{s})} = (\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}_{(\text{s})}$; 1.7 – пересчет общей концентрации ТБФ (изменение объема), $C_{\text{TBP}}^*/C_{\text{TBP}} = (C_{\text{TBP}} V_{\text{TBP}} + C_{\text{разб}} V_{\text{разб}}) / (C_{\text{TBP}} V_{\text{TBP}} + C_{\text{разб}} V_{\text{разб}} + Y_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} + Y_{\text{H}} V_{\text{H}} + \sum Y_i V_i)$; 1.8 – пересчет концентрации воды с учетом гидратации, $X_{\text{H}_2\text{O}} = (1/M_{\text{H}_2\text{O}})(1000\rho - \sum X_i M_i - X_{\text{H}} M_{\text{H}}) - \sum n_i X_i$ (M_i – молярная масса, г/моль; X_i – концентрация, моль/л); 2.1 – гидролиз уранилнитрата, $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} = \text{UO}_2\text{OH}^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$; 2.2 – экстракция дисольвата уранилнитрата с ТБФ, $\text{AnO}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 2\text{TBP}_{(\text{s})} = \text{AnO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_{2(\text{s})}$; 2.3 – $\text{AnO}_2\text{OH}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{TBP}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} = \text{AnO}_2\text{OH}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TBP})_{(\text{s})}$; 2.4 – соэкстракция HNO_3 с уранилнитратом, $Y_{\text{H-U(VI)}} = F_{\text{H-U(VI)}} [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{(\text{s})} [\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_{2(\text{s})}]^{0.3}$; 2.5 – взаимодействие с водой в органической фазе, $Y_{\text{An-H}_2\text{O}} = F_{\text{An-H}_2\text{O}} [\text{AnO}_2]_{(\text{aq})} [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} Y_{\text{H}_2\text{O}}^4$.

^б Выделение жирным шрифтом: пояснение см. в тексте.

более точно описывает экстракцию HNO_3 и воды чистым ТБФ, а также разбавленным ТБФ вплоть до его объемной концентрации 10% в парафиновом разбавителе. При более низких концентрациях ТБФ, не имеющих практического значения, точность модели заметно ухудшается. По-видимому, здесь следует учитывать вклад экстракции компонентов разбавителем [15] по аналогии с работой [16].

Преимущество представленной выше модели по сравнению с предложенными ранее для разбавленного ТБФ [17], в том числе на основе модели А. М. Розена [18–20], показано на рис. 2. Следует отметить, что модели А. М. Розена для разбавленного и неразбавленного ТБФ [18] различаются между собой, несмотря на введение коэффициентов активности HNO_3 в водной фазе, а ее более ранняя версия [22], модифицированная нами для 30%-ного ТБФ [19], оказывается неприменимой для 100%-ного ТБФ вследствие отсутствия в ней корректного описания экстракции воды в зависимости от концентрации ТБФ.

*Экстракция азотной кислоты
в присутствии высаливателей*

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции HNO_3 30%-ным ТБФ в при-

сутствии различных высаливателей представлено на рис. 3. Из него следует, что экспериментальные [4] и расчетные данные совпадают вполне удовлетворительно в охваченном диапазоне кислотности (до 8 моль/л). Для учета действия одно- и двухзарядных катионов высаливателей взяты те же значения коэффициентов гидратации [1], однако для трехзарядных катионов (Al^{3+} , Fe^{3+}) приходится вводить поправку на зависимость кажущегося коэффициента гидратации от суммарной концентрации протона и катиона высаливателя в виде $n = (n_0 - n_1 X_{\text{H}} + n_2 X_{\text{H}}^2) / X_{\text{Me}}^{1.3}$, где для Al^{3+} $n_0 = 7$, $n_1 = 1.8$, $n_2 = 0.13$, а для Fe^{3+} $n_0 = 8$, $n_1 = 2.7$, $n_2 = 0.21$. Скорее всего, эти поправки связаны с конкуренцией с протоном кислоты за координацию воды, а также с возможным гидролизом многозарядных катионов высаливателей, на что было обращено внимание в работе [23]. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

В литературе практически отсутствуют данные по влиянию высаливателей на экстракцию HNO_3 более концентрированными растворами ТБФ. Данные малодоступной работы (см. справочник [24], с. 38) указывают на то, что в присутствии нитрата натрия в сериях с постоянной ионной силой значения параметра a не изменяются (рис. 4).

При более низких концентрациях ТБФ имеются

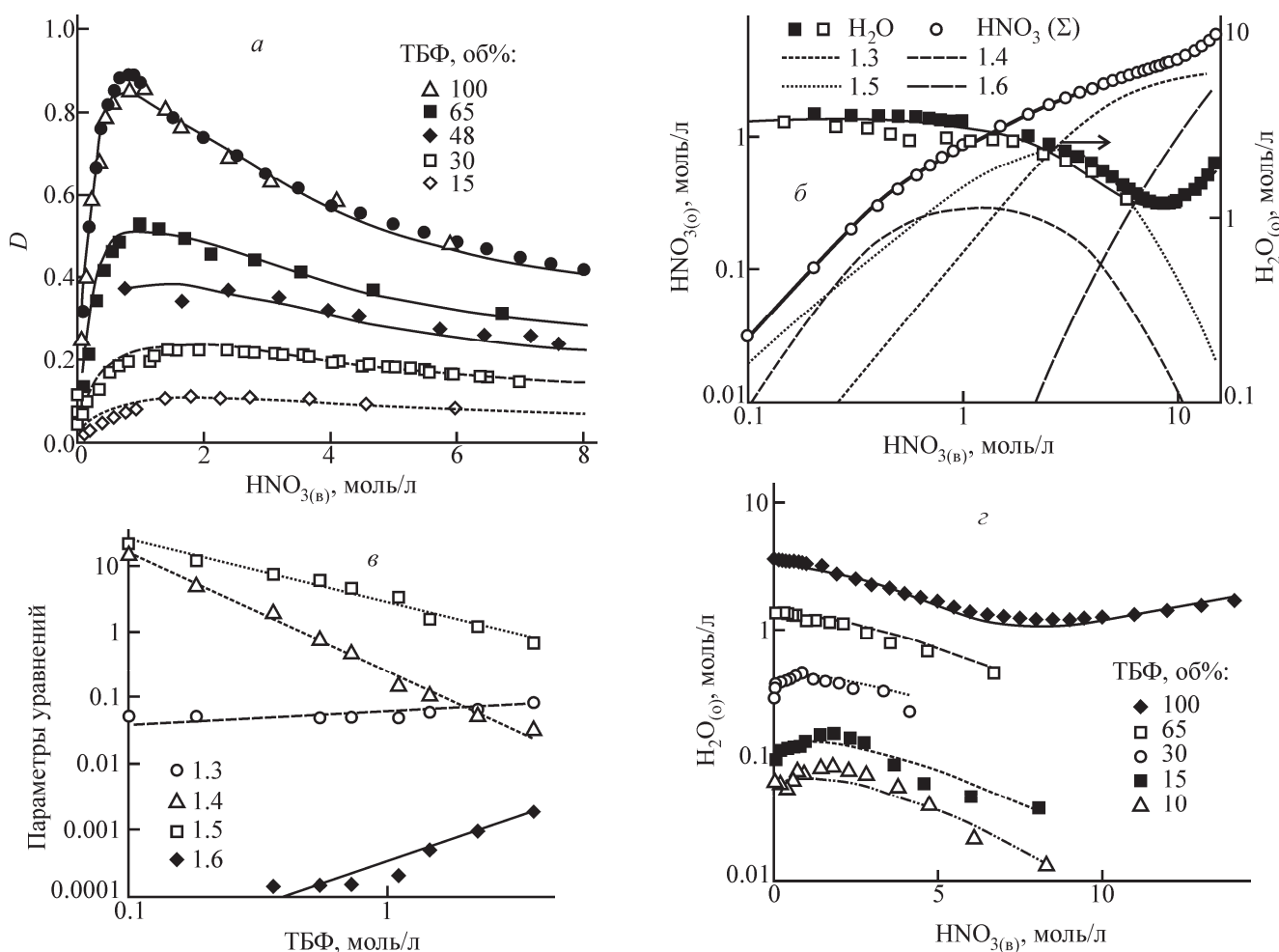


Рис. 1. Экстракция HNO₃ (а–в) [12] и воды (г) [13] растворами ТБФ в С13 различной концентрации при 20°C. Точки – эксперимент, линии – расчет по модели (здесь и далее).

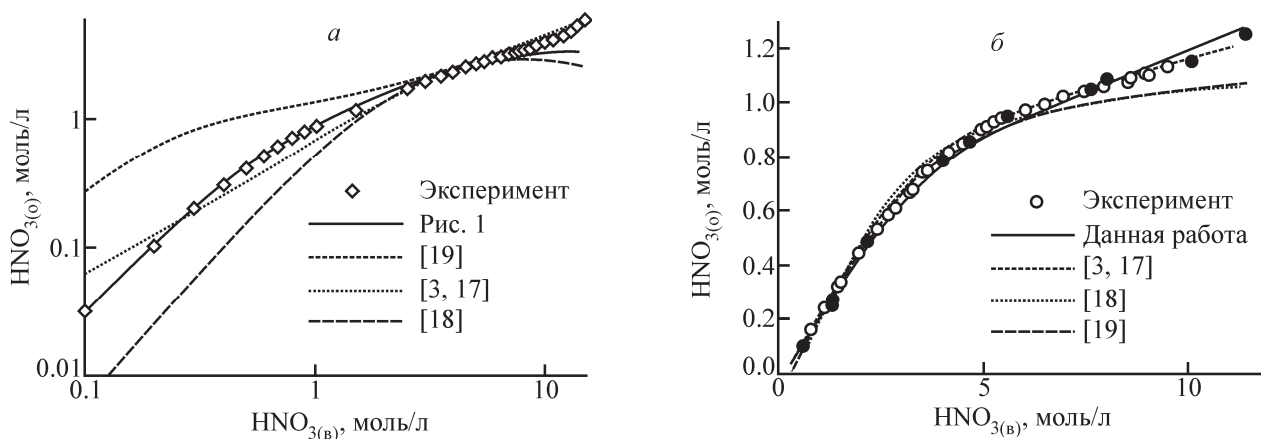


Рис. 2. Сопоставление различных моделей экстракции HNO₃ 100%-ным (а) и 30%-ным (б) ТБФ.

данные ([4]; [24], с. 43) по влиянию нитрата алюминия на экстракцию HNO₃ (рис. 5). Они показывают удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения с погрешностью, не превышающей 8–10% при концентрации HNO₃ менее 1 моль/л. При более высокой кислотности и/или концентрации ТБФ по-

грешность расчета не превышает 3–4%.

Экстракция уранилнитрата из нейтральных растворов

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции уранилнитрата из собственных растворов трибутилфосфатом при его разбавлении от

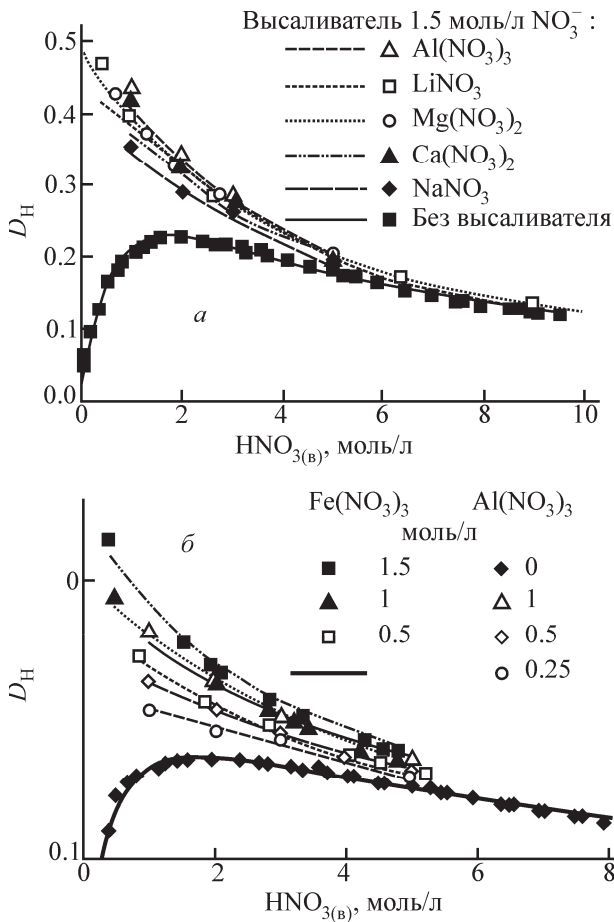


Рис. 3. Экстракция HNO₃ в 30%-ный ТБФ в присутствии высаливателей: (а) различные высаливатели при постоянной концентрации нитрат-иона, (б) переменная концентрация высаливателей с трехзарядными катионами. Температура 20°C.

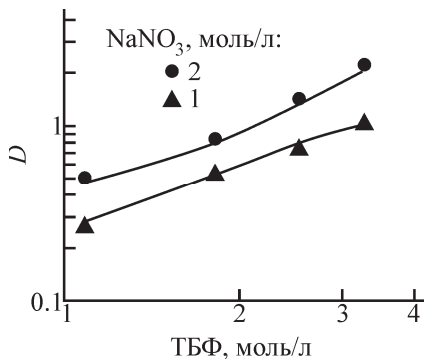


Рис. 4. Экстракция HNO₃ растворами ТБФ в предельных углеводородах различной концентрации в присутствии NaNO₃ при постоянной ионной силе раствора ~3 моль/л ([24], с. 38). Температура 20°C.

100 до 10% (рис. 6, а) показывает их хорошее совпадение.

Основной вклад в экстракцию уранилнитрата вносит реакция образования дисольвата по уравнению 2.2 в таблице (нумерация уравнений в таблице сохранена в соответствии с работой [3]). При высокой концентрации ТБФ, а, следовательно, и воды в органиче-

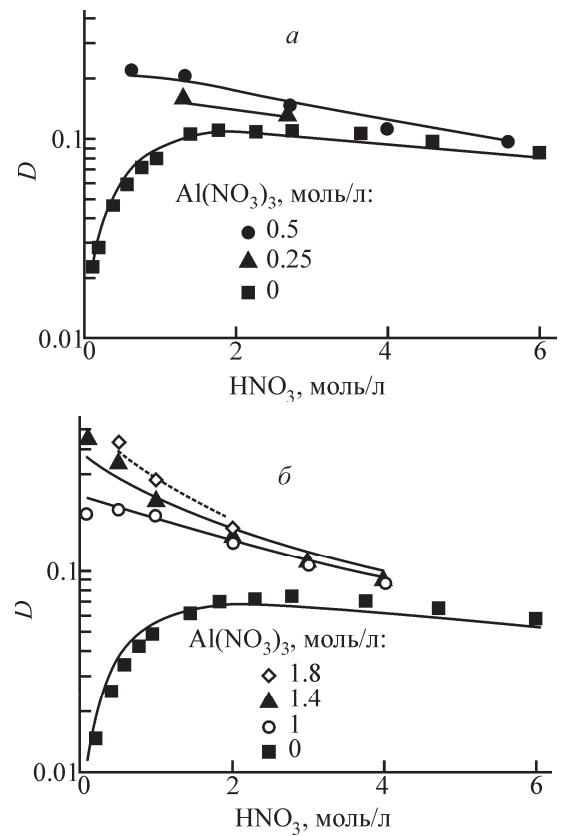


Рис. 5. Экстракция HNO₃ в 15%-ный (а) и 10%-ный (б) ТБФ в присутствии нитрата алюминия. Температура 20°C.

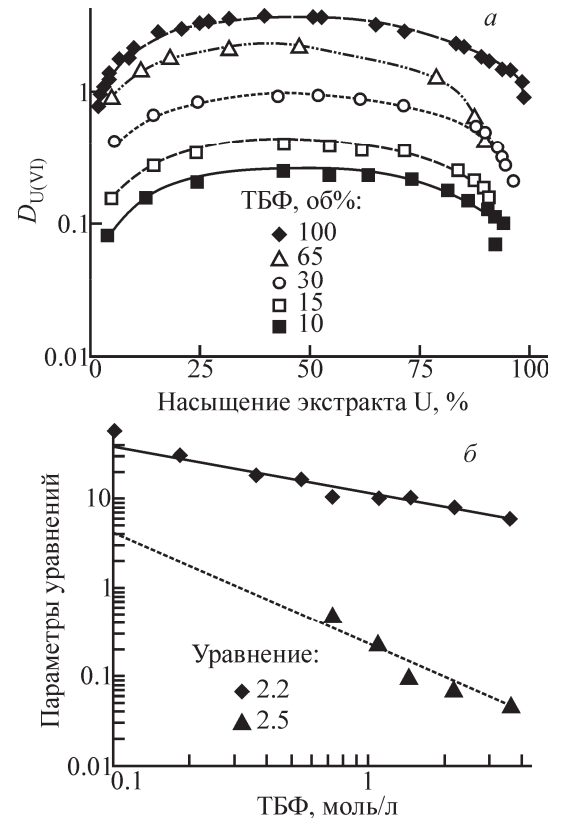


Рис. 6. Экстракция уранилнитрата из собственных растворов трибутилфосфатом при различной его концентрации. а – зависимость D_{U(VI)} от насыщения экстракта, б – зависимость параметров уравнений от общей концентрации ТБФ.

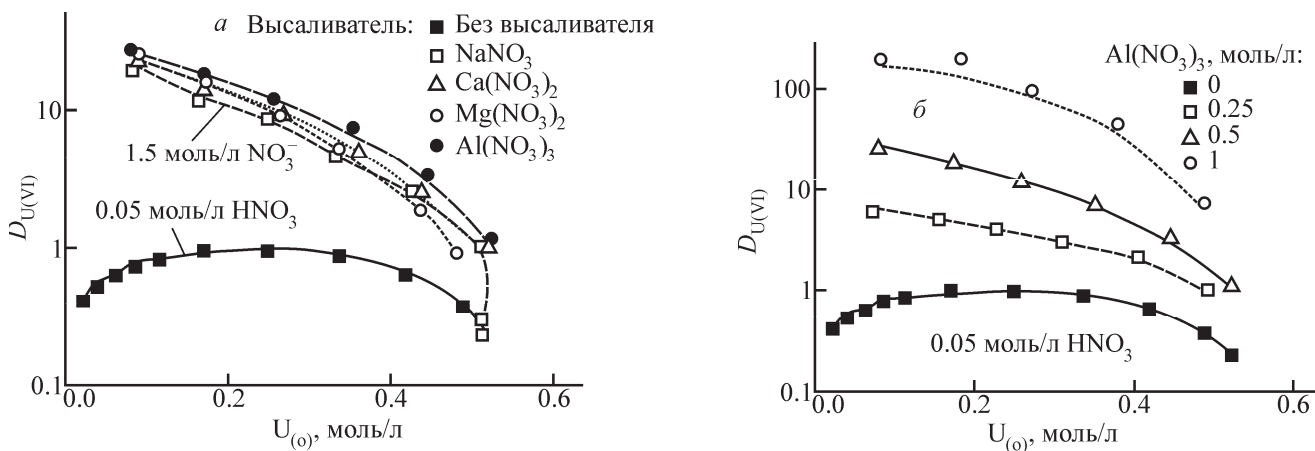


Рис. 7. Влияние различных высаливателей при постоянной концентрации нитрат-иона (а) и концентрации нитрата алюминия (б) на экстракцию уранилнитрата в 30%-ный ТБФ из раствора 0.05 mol/L HNO_3 .

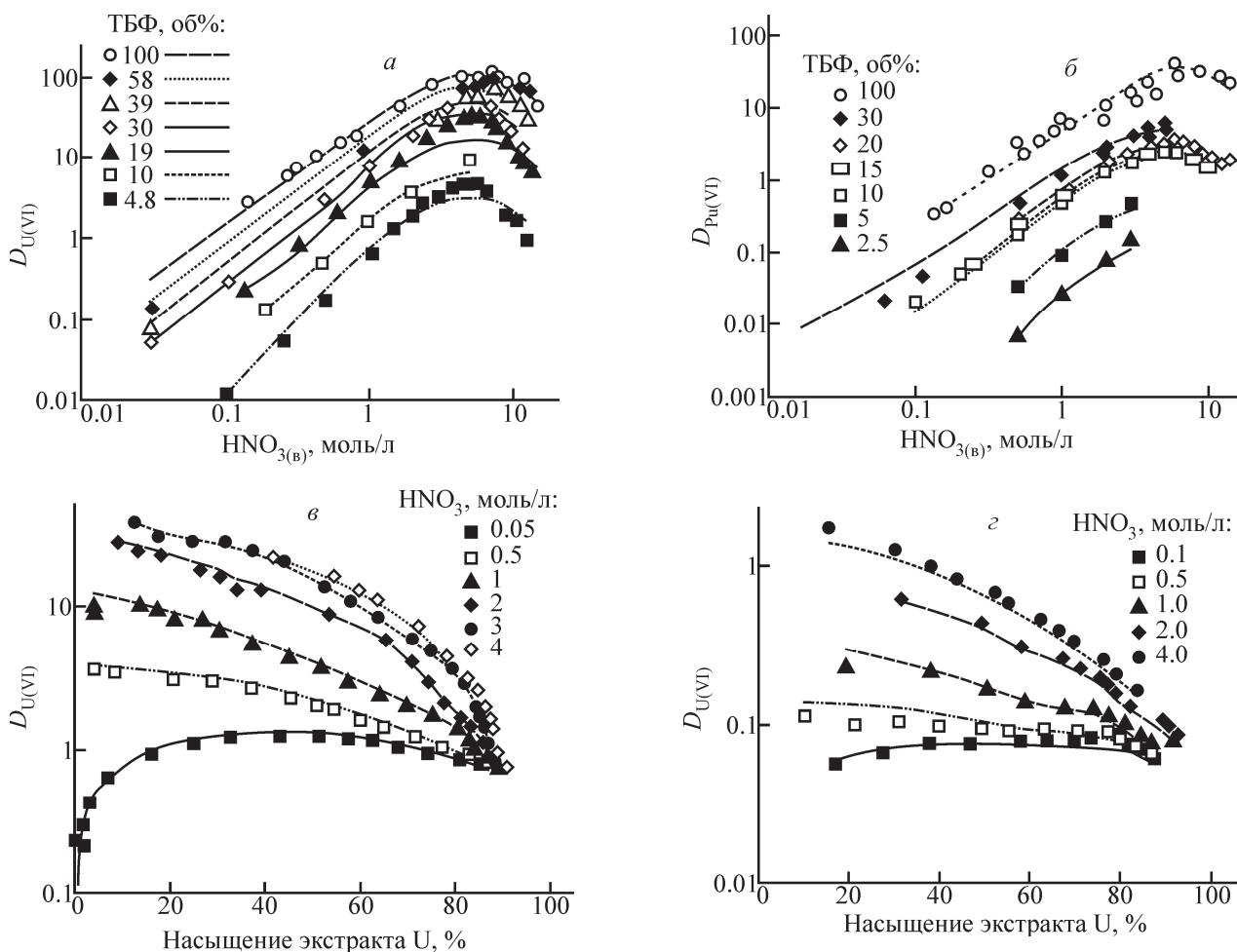


Рис. 8. Влияние концентрации HNO_3 (а, б) и насыщения экстракта ураном (в, г) на экстракцию $U(VI)$ (а, в, г) и $Pu(VI)$ (б) в ТБФ различной концентрации (а – микроконцентрации уранилнитрата, в – 40%-ный ТБФ, г – 2.7%-ный ТБФ). Температура 20°C .

ской фазе некоторый вклад вносит избирательная сольватация уранилнитрата этой водой (уравнение 2.5), которая снижается с понижением концентрации ТБФ (рис. 6, б). При этом оказывается возможным рассчитать параметр a для обеих реакций, что также отражено в таблице.

При низкой кислотности возможен частичный

гидролиз катиона уранила (реакция 2.1), однако вклад UO_2OH^+ в суммарную экстракцию уранилнитрата расчетами не выявляется, вследствие чего ранее предложенное уравнение 2.3 [2] следует исключить.

В целом точность расчетов по модели по сравнению с работой [2] повысилась благодаря введению параметра a .

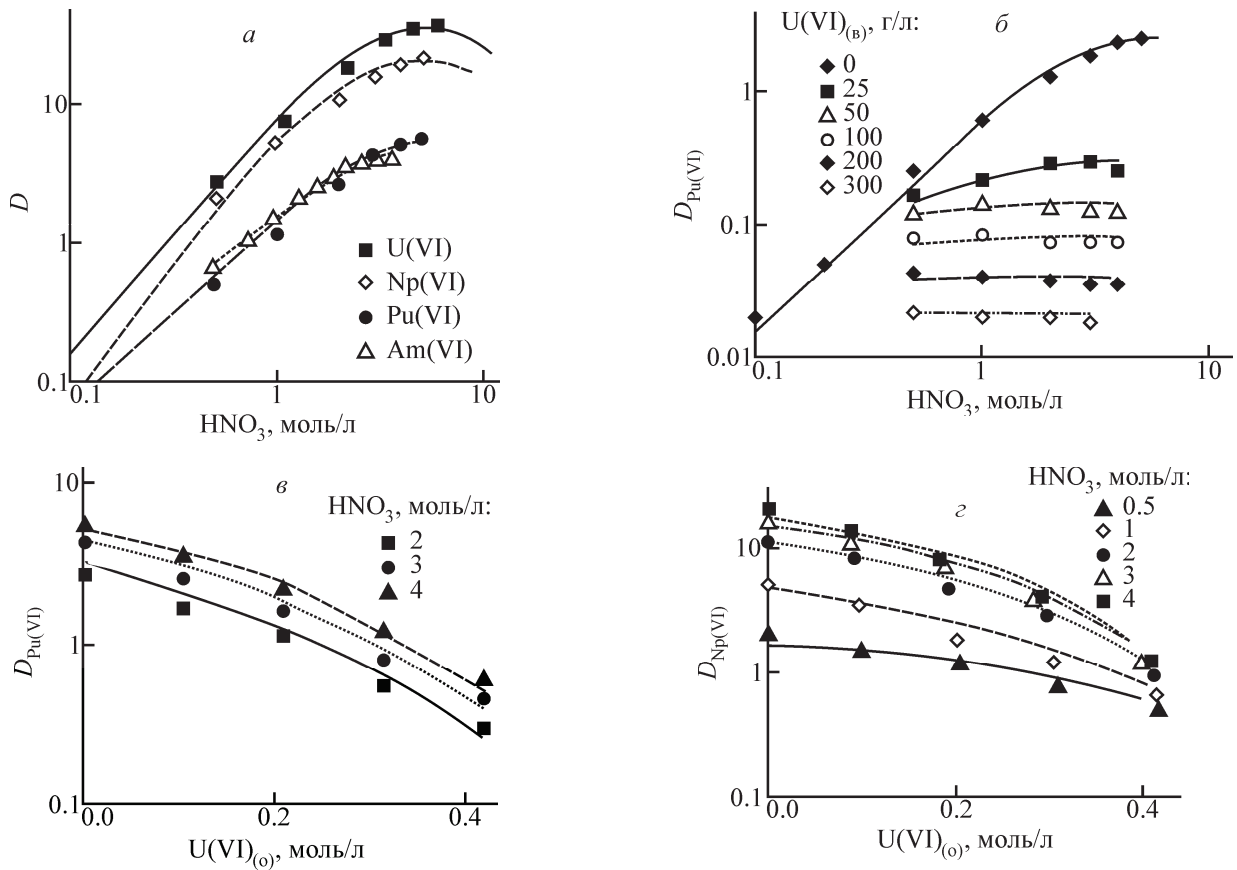


Рис. 9. Влияние HNO_3 (а, б) и уранилнитрата (в, з) на экстракцию Ас(VI) в 30%-ный ТБФ.

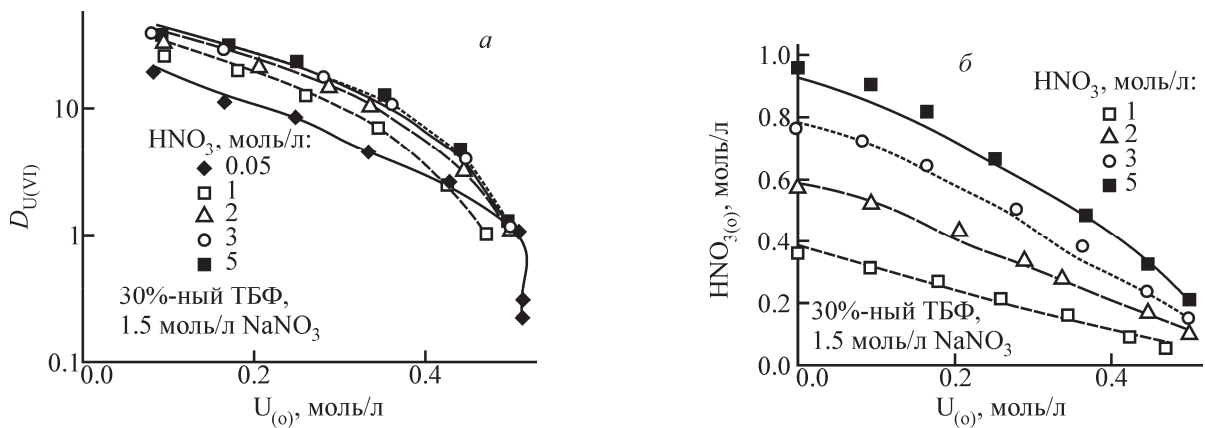


Рис. 10. Экстракция уранилнитрата (а) и HNO_3 (б) в присутствии 1.5 моль/л NaNO_3 в 30%-ный ТБФ. Температура 20°C.

В литературе отсутствуют систематические данные по экстракции уранилнитрата из нейтральных растворов концентрированными растворами ТБФ. Данные для 30%-ного ТБФ в условиях подавления гидролиза (0.05 моль/л HNO_3) представлены на рис. 7. Параметры гидратации катионов высаливателей приняты такими же, как и для экстракции кислоты. Здесь также имеет место хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по предложенной модели.

Экстракция актининов(VI) из растворов азотной кислоты

Данные рис. 8 и 9 свидетельствуют о том, что предложенные уравнения реакций (см. таблицу) при использовании приведенных значений параметров a описывают с приемлемой точностью распределение шестивалентных U, Np и Pu из растворов HNO_3 (0.1–10 моль/л) в диапазоне концентраций ТБФ от 2.7 до 100%. При этом влияние концентрации HNO_3 на экс-

тракцию макроколичеств уранилнитрата при концентрациях ТБФ выше 40 об% не могло быть оценено ввиду отсутствия каких-либо экспериментальных данных.

Влияние насыщения органической фазы уранилнитратом на распределение Np(VI) и Pu(VI) (рис. 9, б–г) описывается без использования дополнительных уравнений, что свидетельствует об отсутствии взаимодействий между сольватами An(VI) и дисольватом уранилнитрата.

Совместная экстракция уранилнитрата и HNO_3 в присутствии высаливателей (рис. 10) описывается с использованием тех же значений параметров гидратации n , что и при их экстракции из собственных растворов (таблица).

Список литературы

- [1] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Голецкий Н. Д., Кудинов А. С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 4. С. 324–333.
- [2] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. // Радиохимия. 2013. Т. 55, N 3. С. 236–241.
- [3] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 2. С. 119–123.
- [4] Пузиков Е. А., Блажева И. В., Зильберман Б. Я. и др. // Радиохимия. 2013. Т. 55, N 4. С. 302–308.
- [5] Marcus Y. Critical Evaluation of Some Equilibrium Constants Involving Organophosphorus Extractants: IUPAC Additional Publication. Part I: Organophosphorus Extractants. London: Butterworth, 1974. P. 29–40.
- [6] Землянухин В. И., Савоскина Г. П., Пушленков М. Ф. // Радиохимия. 1964. Т. 6, N 6. С. 714–724.
- [7] Sato T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 6, N 4. P. 334–337.
- [8] Davis W., Mrochek J. // Solvent Extraction Chemistry / Eds D. Dyrssen, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg. Amsterdam: North-Holland, 1967. P. 283–295.
- [9] Bernstrom B., Rydberg J. // Acta Chem. Scand. 1957. Vol. 11, N 7. P. 1173.
- [10] Magon L., McKay H. A. C., Wain A. G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, N 12. P. 3849–3851.
- [11] Mincher B. J., Martin L. R., Schmitt N. C. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, N 15. P. 6984–6989.
- [12] Kamoshida M., Fukasawa T. // J. Nucl. Sci. Technol. 1996. Vol. 33, N 5. P. 403–408.
- [13] Davis W. // Nucl. Sci. Eng. 1962. Vol. 14, N 2. P. 159–168.
- [14] Davis W., Mrochek J., Hardy C. J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28, N 9. P. 2001–2014.
- [15] Федоров Ю. С., Зильберман Б. Я. // Радиохимия. 1986. Т. 18, N 1. С. 33–37.
- [16] Наумов А. А., Голецкий Н. Д., Зильберман Б. Я., Мурзин А. А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 6. С. 525–533.
- [17] Puzikov E. A., Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 4. P. 362–384.
- [18] Розен А. М., Решетько Ю. В., Зельвенский М. Я. // Атом. энергия. 1974. Т. 37, N 3. С. 187–193.
- [19] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 2. С. 136–143.
- [20] Кудинов А. С., Пузиков Е. А., Блажева И. В. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 2. С. 127–134.
- [21] Burns P. E., Hanson C. // J. Appl. Chem. 1964. Vol. 14, N 3. P. 117–121.
- [22] Николотова З. И., Картацова Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / Под ред. А. М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. Т. 1.
- [23] Зильберман Б. Я., Рябков Д. В., Пузиков Е. А. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 3. С. 206–210.
- [24] Николотова З. И. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиноиды: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1987.