

Описание экстракции нитратов трехвалентных РЗЭ и ТПЭ трибутилфосфатом и его растворами в парафинах в присутствии азотной кислоты и высаливателей с использованием унифицированной модели

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

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

**e-mail: egor_puzikov@mail.ru*

Получена 12.07.2019, после доработки 18.08.2019, принята к публикации 18.08.2019 УДК (546.65+546.799):542.61

Дано математическое описание экстракции нитратов трехвалентных РЗЭ и ТПЭ трибутилфосфатом и его растворами в парафинах при комнатной температуре в присутствии HNO_3 с использованием унифицированной модели, предполагающей протекание нескольких параллельных равновесных реакций, ранее предложенной для моделирования равновесий с РЗЭ и ТПЭ в нейтральных системах, а также в кислых системах для экстракции нитратов шестивалентных актинидов. К ранее предложенному пакету уравнений добавлено уравнение образования в органической фазе комплексной кислоты путем присоединения молекулы HNO_3 к трисольвату элемента.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, трансплутониевые элементы, трибутилфосфат, азотная кислота, экстракция, математическое моделирование.

DOI: 10.1134/S0033831119060078

В наших предшествующих работах [1, 2] была предложена унифицированная модель экстракции компонентов азотнокислых растворов нитратов трехвалентных РЗЭ и ТПЭ, а также HNO_3 и нитратов шестивалентных актинидов трибутилфосфатом и его растворами в парафинах. Суть унифицированной модели состоит в том, что коэффициенты распределения компонентов привязываются к их концентрации, при этом для описания равновесия принимается, что компонент может участвовать в нескольких параллельно протекающих реакциях. За базовую концентрацию экстрагента принимается чистый ТБФ, а его разбавление учитывается введением линейной зависимости логарифма константы сольватобразования от концентрации ТБФ, что делает возможным сопоставить действие различных разбавителей. В обоих случаях системы были открытыми и, в частности, могли содержать высаливатели.

Результаты, достигнутые в работах [1, 2], позволяют перейти к описанию экстракции нитратов трехвалентных РЗЭ и ТПЭ 100%-ным ТБФ и его растворами в парафинах в присутствии HNO_3 и уранилнитрата с использованием унифицированной модели. Спецификой этого этапа работы является то, что подавляющее большинство данных получено на микроконцентрациях элементов, в большинстве случаев радиохимическими методами. Следует отметить, что такого рода данные характеризуются меньшей надежностью вследствие возможного влияния комплексообразующих микропримесей в экстрагентах и реагентах, а также

качества дистиллированной воды. При этом две группы данных стоят несколько особняком, а именно экстракция микроколичеств Am в присутствии высаливателей без HNO_3 [3] и экстракция микроколичеств РЗЭ и ТПЭ из растворов HNO_3 , описанная в работах [4, 5].

Мы использовали литературные базы данных, которые обрабатывали, как обычно, с помощью программы «Поиск решений» (Solver) пакета MS Excel для поиска минимума суммы квадратов отклонений расчетного и экспериментального логарифма коэффициентов распределения.

Результаты моделирования

Для описания экстракции трехвалентных РЗЭ и ТПЭ использован тот же набор уравнений реакций, что и в работах [1, 2], включающий образование трисольвата и тетрасольвата (характерно только для элементов цериевой группы) нитрата РЗЭ, экстракцию гидратосольвата, экстракцию в виде аниона или комплексной кислоты, т.е. в виде формы, которая проявляется при высокой кислотности раствора. Значения констант уравнений 4.1–4.7 представлены в табл. 1 для РЗЭ и в табл. 2 для ТПЭ.

В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распределения Ce, Eu и Y от концентрации HNO_3 при различной концентрации ТБФ. Для легких РЗЭ зависимости имеют вид кривой с максимумом и минимумом коэффициента распределения с увеличением концентрации HNO_3 , которые сглаживаются с ростом атомного номера. Второй подъем на этих зависимостях

Таблица 1. Систематизированные уравнения математической модели экстракции трехвалентных РЗЭ в ТБФ и при его разбавлении парафинами. Параметр *a* отражает влияние общей концентрации ТБФ

Уравнение ^a	Константа	Константы (параметры) для РЗЭ																<i>a</i>
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
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
4.5	$K_{4.5} \cdot 10^7$	0.1	0.4	0.8	1.0	1.4	4.4	4.7	4.9	15	19	30	45	60	80	135	60	2.5

^a Уравнения: 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 – $Me^{3+}_{(aq)} + Me^{3+}_{(aq)} + 6NO_3^-_{(aq)} + 3TBP_{(s)} + 1.5H_2O = [Me_{(2)}(NO_3)_2(TBP)_3 \cdot (H_2O)_{1.5}][Me(NO_3)_4]_{(s)}$, 4.5 – $H^+_{(aq)} + Me^{3+}_{(aq)} + 4NO_3^-_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = H[Me(NO_3)_4(TBP)_3]_{(s)}$.

Таблица 2. Уравнения математической модели экстракции трехвалентных актинидов в ТБФ при его разбавлении парафинами

Уравнение ^a	Константа	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	<i>a</i> (Am)	<i>a</i> (Pu)
4.1	$K_{4.1} \cdot 10^3$	0.006	1.25	1.8	4.6	4.6	4.7	1.0	-0.08
4.2	$K_{4.2} \cdot 10^2$	6.3	1.8	1.0	2.0	2.0	2.0	-1.9	-1.0
4.3	$K_{4.3} \cdot 10^3$	4.4	3.7	3.0	4.0	4.0	4.0	-3.7	-2.7
4.4	$K_{4.4} \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—
4.5	$K_{4.5} \cdot 10^7$	—	0.7	1.4	3.9	4.7	4.9	0.51	—
4.7	$K_{4.7} \cdot 10^2$	2.0	—	—	—	—	—	—	—

^a Уравнение 4.7 – $Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^-_{(aq)} + UO_2(NO_3)_2(TBP)_2_{(s)} = [UO_2(NO_3)(Me(NO_3)_4)(TBP)_2]_{(s)}$; остальные уравнения те же, что и в табл. 1.

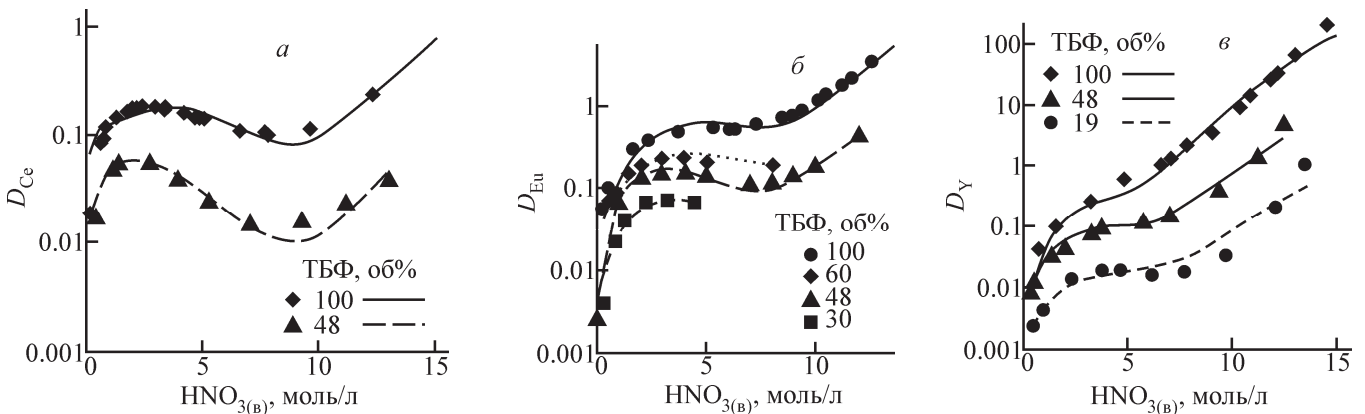


Рис. 1. Влияние концентрации HNO₃ на экстракцию Ce (а), Eu (б) и Y (в) в ТБФ различной концентрации.

обусловлен образованием комплексной кислоты по реакции 4.5, что видно из долевого распределения форм на примере Eu (рис. 2).

Данные рис. 3 показывают, что увеличение концентрации Y в водной фазе приводит к росту его коэффициента распределения при низкой кислотности вследствие дополнительного самовысаливания, однако этот эффект сглаживается с ростом кислотности из-за снижения доли «свободного» ТБФ.

Рис. 4 демонстрирует, что значения коэффициентов распределения Am и Cm близки и лежат между соответствующими значениями для Pr и Pm во всем диапазоне концентраций HNO₃. Данные по

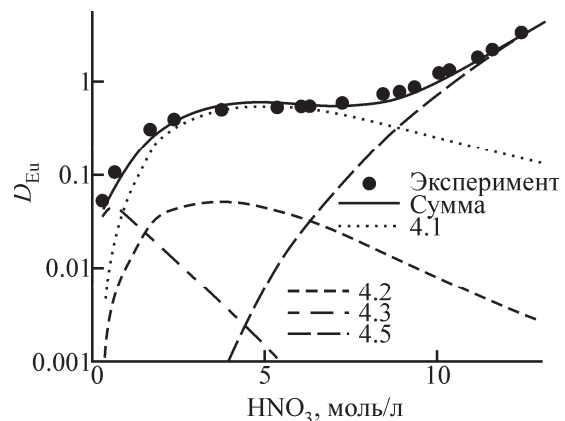


Рис. 2. Долевое распределение форм микроконцентраций Eu при экстракции в 100%-ный ТБФ.

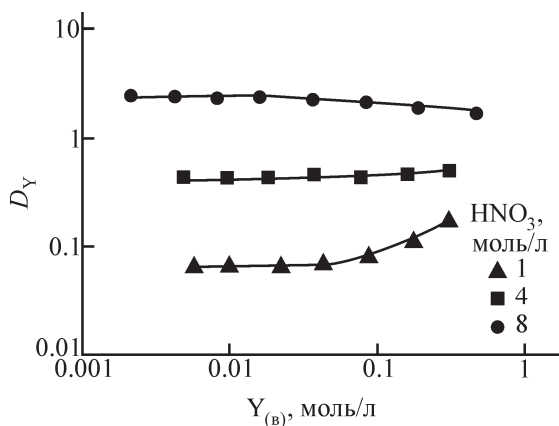


Рис. 3. Изотермы экстракции Y в 100%-ный ТБФ.

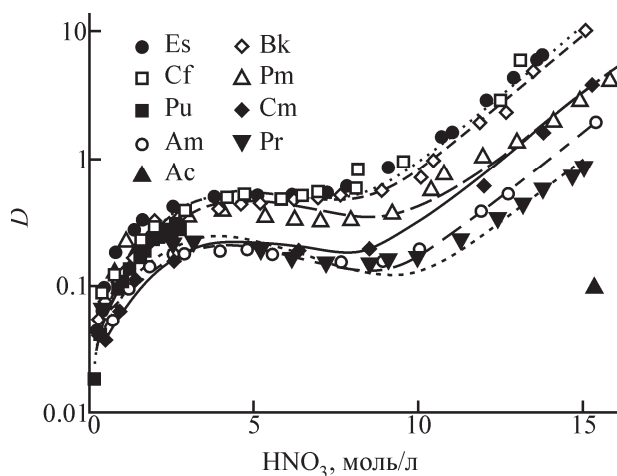


Рис. 4. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию трехвалентных элементов в 100%-ный ТБФ.

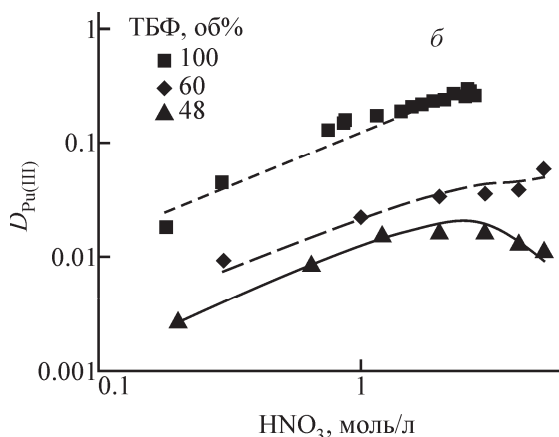
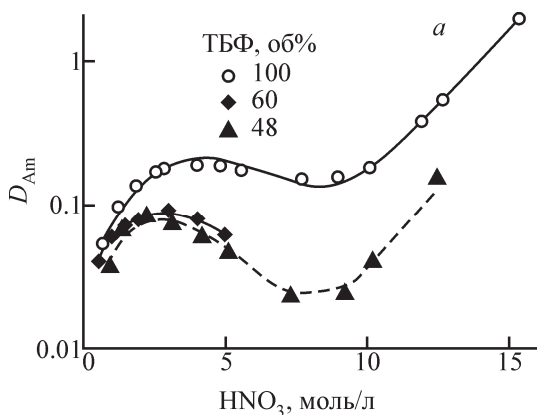


Рис. 5. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию микроконцентраций актинилов трибутилфосфатом различной концентрации. а – Am, б – Pu.

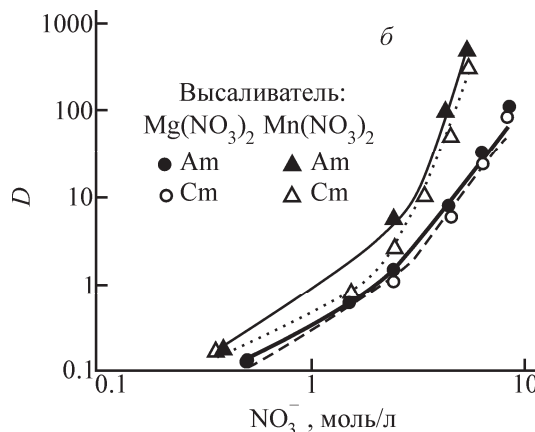
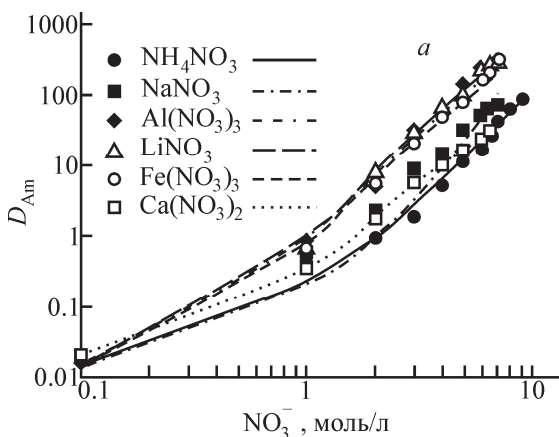


Рис. 6. Влияние высаливателей на экстракцию микроконцентраций Am и Cm в 100%-ный ТБФ. а – в отсутствие HNO_3 , б – в присутствии 0.5 моль/л HNO_3 .

экстракции Ac представлены одной точкой.

На рис. 5 данные для Pu(III) ограничены кислотностью 4 моль/л вследствие его окисления при более высокой концентрации HNO_3 .

Влияние различных высаливателей на экстракцию Am описывалось, как и в случае РЗЭ, с помо-

щью параметра гидратации n [1], определяющего количество молекул воды, условно связанной с катионом высаливателя, влияние которых убывает в ряду $\text{Al} > \text{Li} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{NH}_4$ (рис. 6, а). Модель адекватна для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии 0.5 моль/л HNO_3 , тогда как в случае $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ коэффициент распределения Am и Cm возрастает

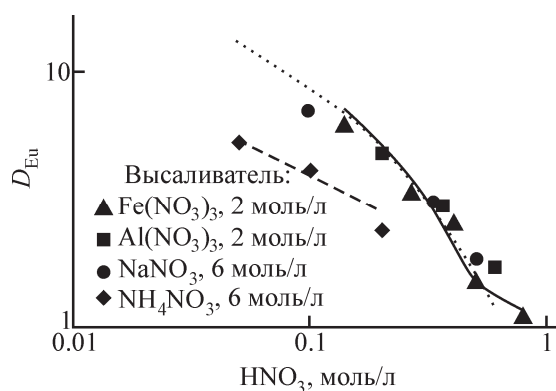


Рис. 7. Влияние HNO_3 и высаливателя на экстракцию Eu 50%-ным ТБФ в Изопаре М.

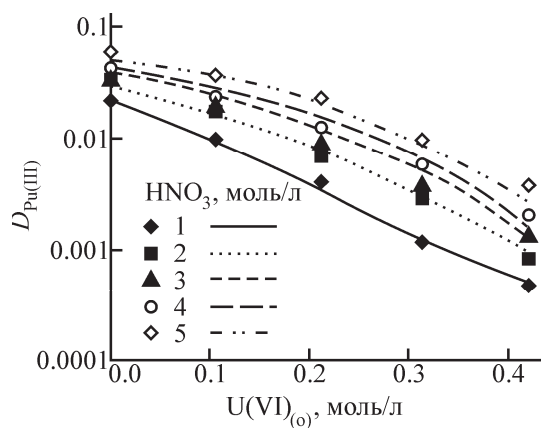


Рис. 8. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на экстракцию Pu(III) в 30%-ный ТБФ. Линии – расчет.

гораздо стремительнее с увеличением концентрации $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, что может свидетельствовать об образовании полядерных комплексных солей актинидов с $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 6, б). В этом случае зависимость $\lg D$ от концентрации нитрат-иона может быть эмпирически описана линейной зависимостью с угловым коэффициентом 0.65.

Имеется единственный пример [6] совместного высаливающего действия HNO_3 и нитратных солей на экстракцию РЗЭ, причем в 50%-ном ТБФ (рис. 7). Увеличение кислотности приводит к резкому падению коэффициента распределения Eu вследствие насыщения экстракта кислотой на фоне 6 моль/л нитрат-иона высаливателя. При этом с NH_4NO_3 высаливающий эффект выражен слабее.

При совместной экстракции Pu(III) с U(VI) (рис. 8) приходится дополнительно вводить уравнение 4.7 (табл. 2), отражающее его соэкстракцию с уранилнитратом в виде ионной пары. Данный процесс начинает проявляться при кислотности выше 2 моль/л HNO_3 .

Экспериментальных данных по влиянию температуры на экстракцию трехвалентных РЗЭ и ТПЭ трибутилфосфатом в кислых системах не найдено; приведенные в табл. 1 параметры взяты из работы [1].

В целом погрешность расчета коэффициентов распределения трехвалентных элементов по предложенной модели в исследованном диапазоне концентрации HNO_3 не превышает 7–10%.

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., Голецкий Н. Д. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 5. С. 397–403.
- [3] Землянухин В. И., Савоскина Г. П. // Радиохимия. 1961. Т. 3, N 4. С. 411–416.
- [4] Hesford E., Jackson E. E., McKay H. A. C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 9, N 3–4. P. 279.
- [5] Best G. F., Hesford E., McKay H. A. C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 12, N 1. P. 136–140.
- [6] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Голецкий Н. Д. и др. // Матер. Междунар. науч.-практ. конф. ИСНТЕ-2018. СПб., 2018. С. 152–155.