

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^{*a}, Б. Я. Зильберман^a, А. С. Кудинов^a, Н. Д. Голецкий^a

^a Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 197021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский 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 азотокислых 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 сольватообразования 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 слаживаются 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 | | | | | | | | | | | | | | | a |
|------------------------|----------------------|-------------------------------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| 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 | -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 | -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 | | | | | | | | 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 | 2.5 |

^a Уравнения: 4.1 – $\text{Me}^{3+}_{(aq)} + 3\text{NO}_3^-_{(aq)} + 3\text{TBP}_{(s)} = \text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_{3(s)}$, 4.2 – $\text{Me}^{3+}_{(aq)} + 3\text{NO}_3^-_{(aq)} + 4\text{TBP}_{(s)} = \text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_{4(s)}$, 4.3 – $\text{Me}^{3+}_{(aq)} + 3\text{NO}_3^-_{(aq)} + m\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}_{(s)} = \text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP})_{m(s)}$, 4.4 – $\text{Me}^{3+}_{(\Sigma aq)} + \text{Me}^{3+}_{(i, aq)} + 6\text{NO}_3^-_{(aq)} + 3\text{TBP}_{(s)} + 1.5\text{H}_2\text{O} = [\text{Me}_{(\Sigma)}(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}] [\text{Me}(\text{NO}_3)_4]_{(s)}$, 4.5 – $\text{H}^+_{(aq)} + \text{Me}^{3+}_{(aq)} + 4\text{NO}_3^-_{(aq)} + 3\text{TBP}_{(s)} = \text{H}[\text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_3]_{(s)}$.

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

| Уравнение ^a | Константа | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | a (Am) | a (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 – $\text{Me}^{3+}_{(aq)} + 3\text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_{2(s)} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{Me}(\text{NO}_3)_4)(\text{TBP})_2]_{(s)}$; остальные уравнения те же, что и в табл. 1.

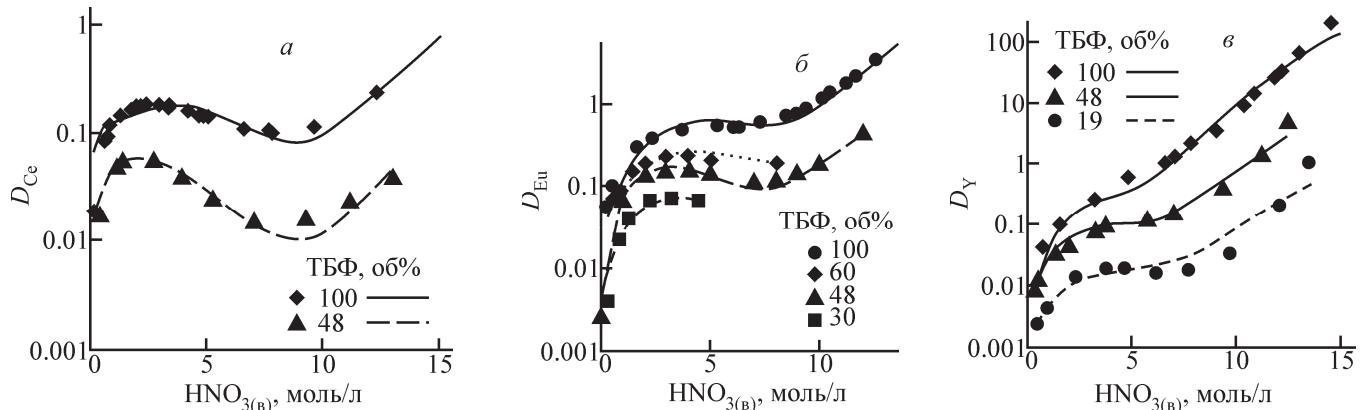


Рис. 1. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию Ce (a), Eu (б) и Y (в) в ТБФ различной концентрации.

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 HNO_3 . Данные по

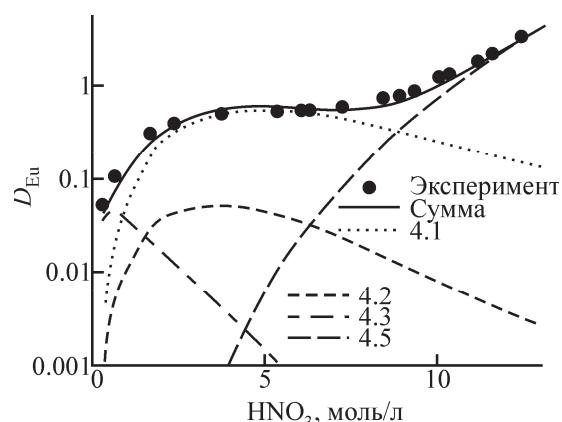


Рис. 2. Долевое распределение форм микроконцентраций Eu при экстракции в 100%-ный ТБФ.

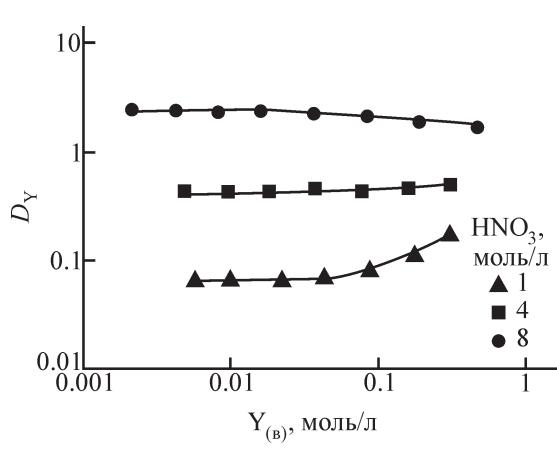
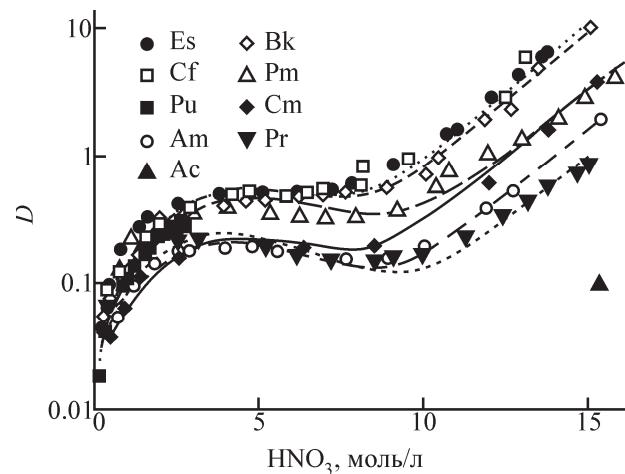
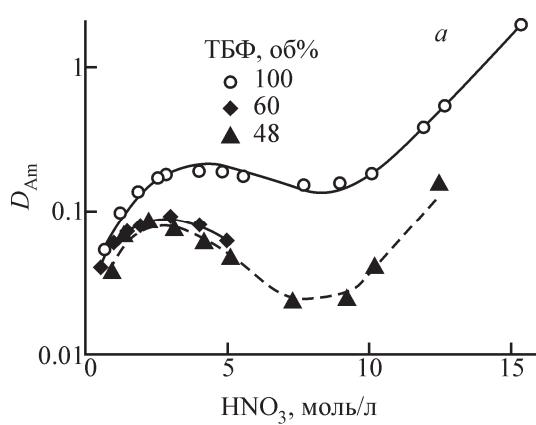
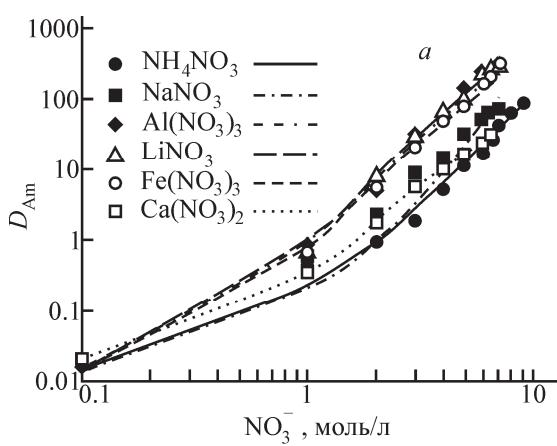
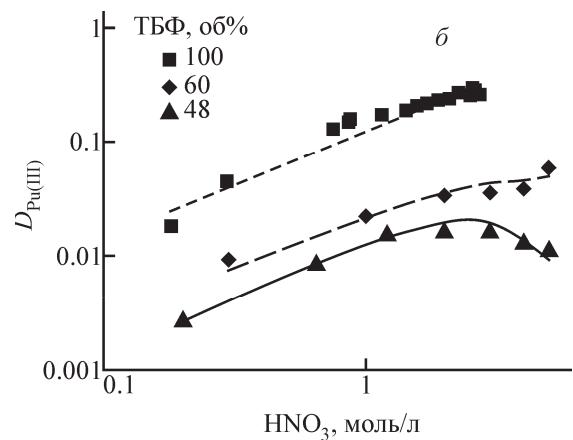


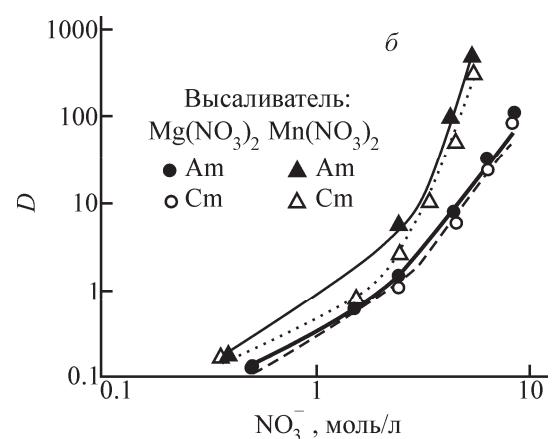
Рис. 3. Изотермы экстракции Y в 100%-ный ТБФ.

Рис. 4. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию трехвалентных элементов в 100%-ный ТБФ.Рис. 5. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию микроконцентраций актинидов трибутилфосфатом различной концентрации. a – Am, δ – Pu.Рис. 6. Влияние высаливателей на экстракцию микроконцентраций Am и Cm в 100%-ный ТБФ. a – в отсутствие HNO_3 , δ – 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 $Al > Li > Fe > Ca > Na > NH_4$ (рис. 6, a). Модель адекватна для $Mg(NO_3)_2$ в присутствии 0.5 моль/л HNO_3 , тогда как в случае $Mn(NO_3)_2$ коэффициент распределения Am и Cm возрастает

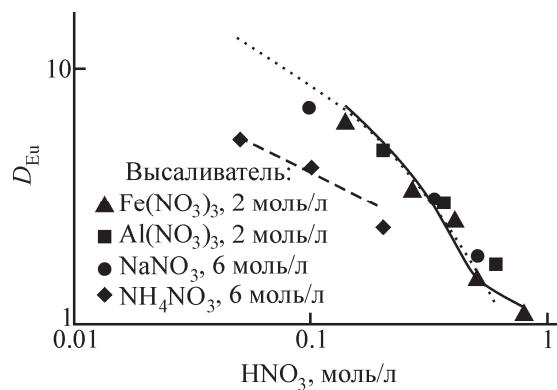


Рис. 7. Влияние HNO_3 и высаливателя на экстракцию Eu 50%-ным ТБФ в Изопаре М.

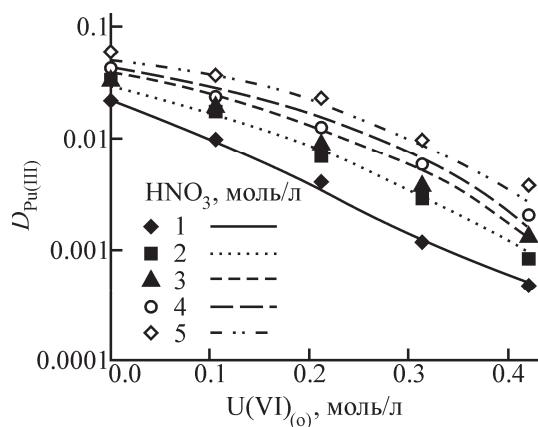


Рис. 8. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на экстракцию Ru(III) в 30%-ный ТБФ. Линии – расчет.

гораздо стремительнее с увеличением концентрации $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, что может свидетельствовать об образовании полиядерных 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 Ru(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, № 4. С. 324–333.
- [2] Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Голецкий Н. Д. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 397–403.
- [3] Землянухин В. И., Савоскина Г. П. // Радиохимия. 1961. Т. 3, № 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. ICHTE-2018. СПб., 2018. С. 152–155.