

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УНИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ С РАЗБАВЛЕНИЕМ ТБФ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ НИТРАТОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ АКТИНИДОВ, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Е. А. Пузиков*, Б. Я. Зильберман, Н. Д. Голецкий, И. В. Блажева, А. С. Кудинов

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

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

Получена 16.02.2020, после доработки 21.03.2020, принята к публикации 22.03.2020

На основе литературных и собственных экспериментальных данных создана унифицированная математическая модель, описывающая распределение уранилнитрата, азотной кислоты и четырехвалентных элементов в ТБФ с учетом его разбавления при их распределении в нейтральных и кислых системах в широком диапазоне концентраций компонентов. В качестве базовых значений концентрационных констант равновесий приняты их величины, рассчитанные для чистого ТБФ. В этом случае увеличение концентрации разбавителя приводит к линейной зависимости логарифмов констант экстракции от концентрации ТБФ с параметром a , значение которого отражает влияние природы разбавителя. При этом предполагается параллельное протекание нескольких реакций комплексообразования в водной и органической фазах и нестехиометрического физико-химического взаимодействия компонентов. Значения констант равновесий реакций экстракции и соответствующих им параметров a определены для четырехвалентных тория, урана, плутония, нептуния, циркония и гафния, что позволило описать их экстракцию растворами ТБФ в углеводородном разбавителе в диапазоне концентраций экстрагента от 5 до 100 об%. Погрешность расчета коэффициентов распределения по модели не превышает 12%.

Ключевые слова: экстракция, актиниды(IV), цирконий, гафний, азотная кислота, трибутилфосфат, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0033831120040061

В работах [1–3] был предложен унифицированный мультиреакционный подход к описанию межфазных равновесий с участием трибутилфосфата (ТБФ) любой концентрации при экстракции трех- и шестивалентных элементов из азотнокислых растворов. 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

сольватаобразования от концентрации ТБФ, что делает возможным сопоставить действие различных разбавителей.

Целью данной работы является распространение унифицированной модели на описание экстракции в ТБФ различной концентрации четырехвалентных тория, урана, нептуния, плутония, циркония и гафния из азотнокислых растворов, в том числе в присутствии уранилнитрата. Четырехвалентные актиниды и цирконий являются традиционными участниками Пурекс-процесса, а для разделения циркония и гафния при их промышленном производстве также используют концентрированные растворы ТБФ [4, 5]. Экспериментальные

Таблица 1. Систематизированные уравнения и параметры математической модели экстракции четырехвалентных актиноидов в ТБФ

№ уравнения	Уравнение	Константа						Параметр <i>a</i>					
		Th(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(IV)	Zr	Hf	Th(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(IV)	Zr	Hf
3.1	$\text{MeNO}_3^{3+}(\text{aq}) + 3\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{TBP}_{(\text{s})} \leftrightarrow \text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_{2(\text{s})}$	–	0.17	2.0	0.90	–	–	–	0.18	0.67	0.48	–	–
3.2	$\text{MeNO}_3^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} = \text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	1170	0.10	200	5.21	–	–	–	–	–	–	–	–
3.3	$\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{TBP}_{(\text{s})} \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_{2(\text{s})}$	0.35	7.00	5.6	3.5	1.02	–	–	–0.07	0.01	0.14	4.5	–
3.4	$\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{TBP}_{(\text{s})} = [\text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2]_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.0015	–	–	–	10^{-6}	4.5×10^{-5}	–	0.87	–	–	–5.1	–0.25
3.5	$\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{TBP}_{(\text{s})} = [\text{H TBP}]^+[\text{Me}(\text{NO}_3)_5]_{(\text{s})}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	1.2×10^{-5}	–	–	–	–	–	–1.96	–
3.13	$\text{Me}(\text{OH})_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 6\text{NO}_3^- + \text{TBP} = \text{H}_2[\text{Me}(\text{NO}_3)_6] (\text{TBP}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-6}	–	–	–	–	5×10^{-8}	–	–	–	–	–	–1.5
3.6	$\text{MeNO}_3^{3+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2 [\text{HNO}_3\text{TBP}]_{(\text{s})} = [\text{H TBP}]^+[\text{Me}(\text{NO}_3)_5(\text{TBP})]_{(\text{s})}^- + \text{H}^+(\text{aq})$	–	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3.7	$2\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) = [\text{Me}_2\text{O}(\text{OH})_2]^{4+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	–	314	–	–	4	43	–	–	–	–	–	–
3.14	$2\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) = [\text{Me}_2\text{O}(\text{OH})_3]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	–	–	6×10^5	0.57	–	–	–	–	–	–	–	–
3.8	$\text{Me}(\text{NO}_3)^{3+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) = \text{Me}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^{3+}(\text{aq})$	–	15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3.9	$\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) = [\text{MeNO}_3\text{OUO}_2]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	3.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3.10	$2\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) = \text{Me}_2\text{O}_2\text{UO}_2^{6+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	–	–	16.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3.11	$\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) = \text{MeOUO}_2(\text{OH})^{3+}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	–	60	–	0.6	–	–	–	–	–	–	–	–
3.12	$\text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_{2(\text{s})} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_{2(\text{s})} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_5(\text{Me}(\text{NO}_3)_5)(\text{TBP})_2]_{(\text{s})} + 2\text{TBP}_{(\text{s})}$	0.12	0.06	0.02	–	–	–	–	–	–	–	–	–

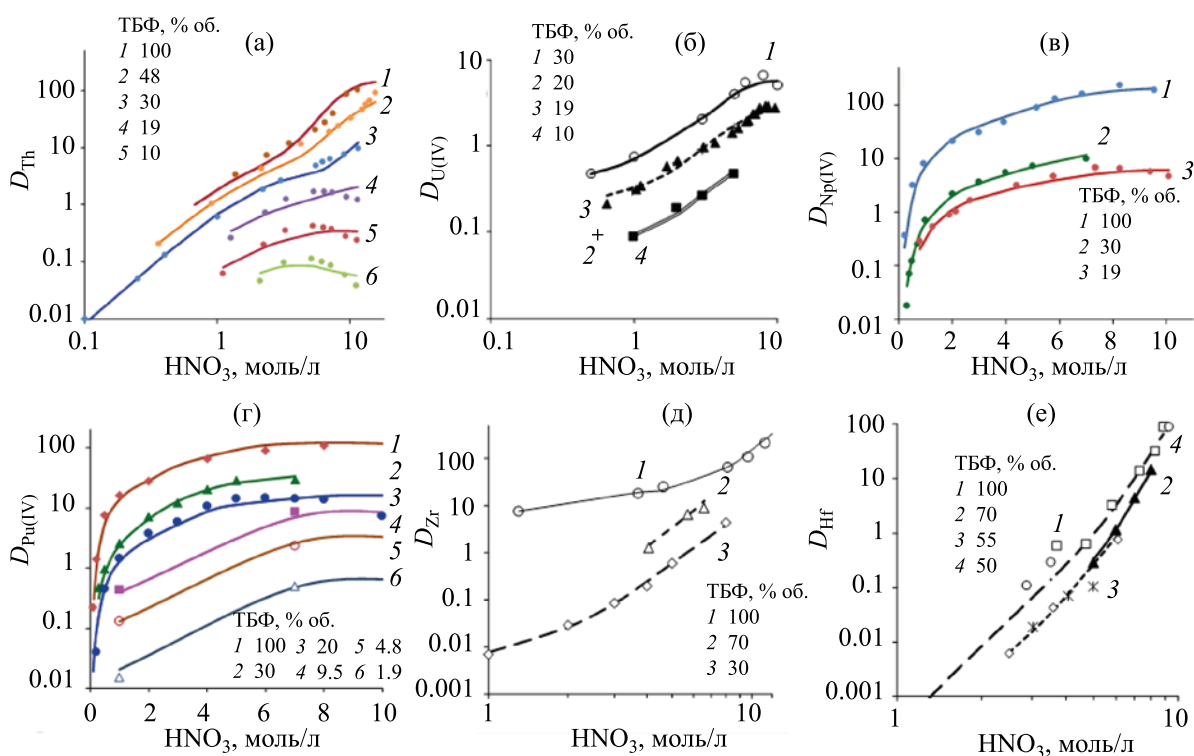


Рис. 1. Влияние азотной кислоты на распределение четырехвалентных Th (а), U (б), Np (в), Pu (г), Zr (д) и Hf (е) в ТБФ различной концентрации.

данные по экстракции вышеперечисленных элементов в 30% ТБФ взяты из работы [6], а для более высоких и более низких концентраций ТБФ – из работ [7–16], а также использованы собственные данные по экстракции Zr и Hf в 70%-ный ТБФ в Изопаре-L и в РЭД-3М.

Основные равновесия, имеющие место при экстракции четырехвалентных элементов, были предложены нами ранее в рамках мультиреакционной модели для 30%-ного ТБФ в предельных углеводородах [17], причем значения констант равновесий в водной фазе в настоящей работе не корректировались, за исключением констант равновесий реакций 3.2 и 3.14 для Pu(IV). Значения констант межфазных равновесий подбирали путем нахождения минимума суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных коэффициентов распределения с использованием инструмента «Поиск решения» пакета Microsoft Excel, варьируя не более двух констант одновременно. Полученные зависимости констант равновесий от общей концентрации ТБФ аппроксимировали уравнением $\lg K = \lg K_{100} - a \lg(C_{\text{ТБФ}}/C_{100})$, где $\lg K_{100}$ – константа экстракции для 100%-ного ТБФ, $\lg K$ – кон-

станта экстракции при концентрации ТБФ $C_{\text{ТБФ}}$ а C_{100} – концентрация неразбавленного ТБФ.

Значения констант равновесий $\lg K_{100}$ и параметры a , отражающие влияние разбавления ТБФ, приведены в табл. 1.

Использование параметра a позволило описать влияние азотной кислоты на экстракцию микроколичеств тория в ТБФ различной концентрации в диапазоне от 10 до 100% (рис. 1, а) со среднеквадратичной погрешностью ~8%. При этом следует отметить, что данные разных авторов, в частности, [8] и [11], различаются более чем на 40%. Предпочтение отдано более поздним данным [11], соответствующим более низким значениям коэффициентов распределения тория, вероятно, из-за более низкого содержания примесей дибутилфосфорной кислоты в ТБФ. Погрешность расчета коэффициентов распределения тория для 30%-ного ТБФ, для которого имеется наиболее подробная база данных, не изменилась и не превысила 7%. Кроме того, модель удовлетворительно описывает наиболее достоверные, на наш взгляд, данные работы [7] по влиянию собственной концентрации

Таблица 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения тория при его экстракции в 100%-ный ТБФ в присутствии азотной кислоты [7]

Концентрация, моль/л			Рассчитанные по модели концентрации в органической фазе, моль/л						Коэффициент распределения Th		Погрешность, %
Th _{водн}	HNO ₃ _{водн}	Th _{орг}	HNO ₃	ТБФ _{своб}	Th (3.3)	Th (3.4)	Th (3.13)	Th сумма	расчет	эксперимент	
0.5	0.5	0.80	0.48	1.472	0.758	0.0033	0.000	0.76	1.52	1.60	–5
	2.0	0.90	0.84	0.874	0.753	0.159	0.0007	0.91	1.82	1.80	1
	3.0	0.98	1.03	0.652	0.523	0.410	0.0037	0.94	1.87	1.95	–4
	4.0	1.00	1.21	0.504	0.300	0.626	0.0092	0.94	1.87	2.00	–6
	5.0	1.00	1.37	0.397	0.164	0.747	0.016	0.93	1.86	2.00	–7
	6.0	0.95	1.53	0.319	0.092	0.803	0.024	0.92	1.84	1.90	–3
	8.0	0.85	1.85	0.217	0.033	0.820	0.042	0.90	1.79	1.70	5
0.8	0.5	0.96	0.45	1.019	1.033	0.009	0.000	1.04	1.30	1.20	9
	2.0	1.04	0.79	0.651	0.798	0.266	0.0016	1.07	1.33	1.30	2
	3.0	1.12	0.99	0.508	0.486	0.549	0.0059	1.04	1.30	1.40	–7
	4.0	1.08	1.17	0.402	0.263	0.742	0.013	1.02	1.27	1.35	–6
	5.0	1.04	1.33	0.322	0.142	0.839	0.021	1.00	1.25	1.30	–4
	6.0	1.00	1.49	0.261	0.080	0.878	0.030	0.99	1.23	1.25	–1
	8.0	0.92	1.80	0.181	0.030	0.881	0.049	0.96	1.20	1.15	4
1.0	2.0	1.00	0.79	0.556	0.779	0.335	0.0022	1.12	1.12	1.00	12
	3.0	1.00	1.00	0.443	0.446	0.621	0.0075	1.07	1.07	1.00	7
	4.0	1.00	1.18	0.355	0.236	0.797	0.0149	1.05	1.05	1.00	5
	5.0	1.00	1.33	0.286	0.128	0.879	0.023	1.03	1.03	1.00	3
	6.0	1.00	1.48	0.234	0.073	0.910	0.033	1.02	1.02	1.00	2
	8.0	1.00	1.79	0.164	0.027	0.907	0.053	0.99	0.99	1.00	–1
	11.0	0.95	2.31	0.106	0.0083	0.852	0.088	0.95	0.95	0.95	0
1.5	2.0	1.13	0.86	0.410	0.671	0.487	0.0042	1.16	0.78	0.75	3
	3.0	1.13	1.07	0.337	0.347	0.754	0.0113	1.11	0.74	0.75	–1
	4.0	1.10	1.23	0.273	0.178	0.887	0.020	1.09	0.72	0.73	–1
	5.0	1.07	1.38	0.223	0.097	0.942	0.030	1.07	0.71	0.71	0
	6.0	1.05	1.52	0.185	0.056	0.958	0.040	1.05	0.70	0.70	0
	8.0	1.05	1.82	0.133	0.022	0.944	0.063	1.03	0.69	0.70	–2
Сумма квадратов отклонений											6

тория (от 0.5 до 1.5 моль/л Th) на его экстракцию в 100%-ный ТБФ при кислотности 0.5–11.0 моль/л (рис. 2). Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения тория также приведено в табл. 2. Расчеты показывают, что основной вклад в общий коэффициент распределения тория в 100%-ный ТБФ при кислотности ниже 8 моль/л HNO₃ вносят уравнения (3.3) и (3.4), а при более высокой кислотности является вклад уравнения (3.13).

Для четырехвалентного урана нами не были обнаружены экспериментальные данные по экстракции в 100%-ный ТБФ, а все найденные в литературе сведения относились к диапазону концентраций 30% и ниже (рис. 1, б) [16], что, вероятно, связано со склонностью четырехвалентного урана к образованию третьей фазы при экстракции более концентрированными растворами ТБФ. Следует отметить, что значения константы равновесия для реакции (3.3) практически не зависят от концентрации ТБФ (см. ниже).

Данные рис. 1, в, г свидетельствуют о том, что приведенные в табл. 1 значения K_{100} и a позволяют адекватно описать зависимость коэффициентов распределения микроколичеств Np(IV) и Pu(IV) от концентрации азотной кислоты в ТБФ в диапазоне его концентрации от 2 до 100%. Для циркония и гафния имеющиеся данные ограничены диапазоном концентраций 30–100% ТБФ (рис. 1, д, е), что связано более низкими значениями их коэффициентов распределения по сравнению с другими рассматриваемыми четырехвалентными элементами.

На рис. 3 показано влияние собственной концентрации четырехвалентного элемента в экстракте на его коэффициент распределения в ТБФ различной концентрации для Th , U(IV) , Pu(IV) , Zr и Hf . Для Np(IV) такие данные отсутствуют. Максимум на этих кривых обусловлен конкурирующим влиянием увеличения концентрации нитрат-иона (самовысаливанием) и сокращения доли «свобод-

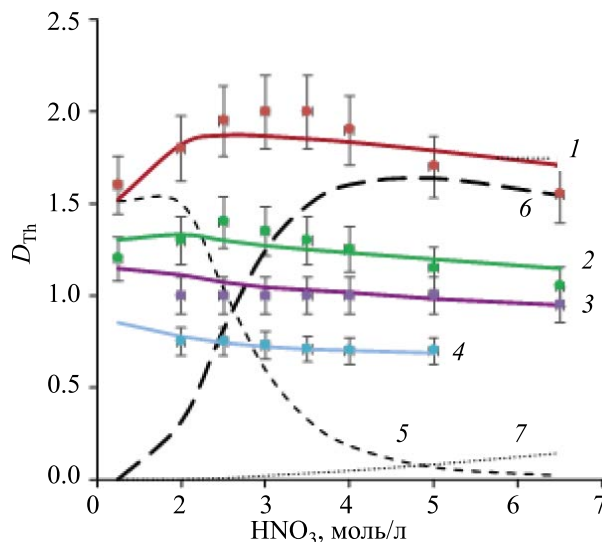


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения тория в 100%-ный ТБФ от концентрации HNO_3 при различной концентрации Th [7]. $\text{Th}_{\text{водн}}$, моль/л: (1) 0.5, (2) 0.8, (3) 1.0, (4) 1.5. Расчет для уравнения реакции: (5) 3.3, (6) 3.4, (7) 3.13.

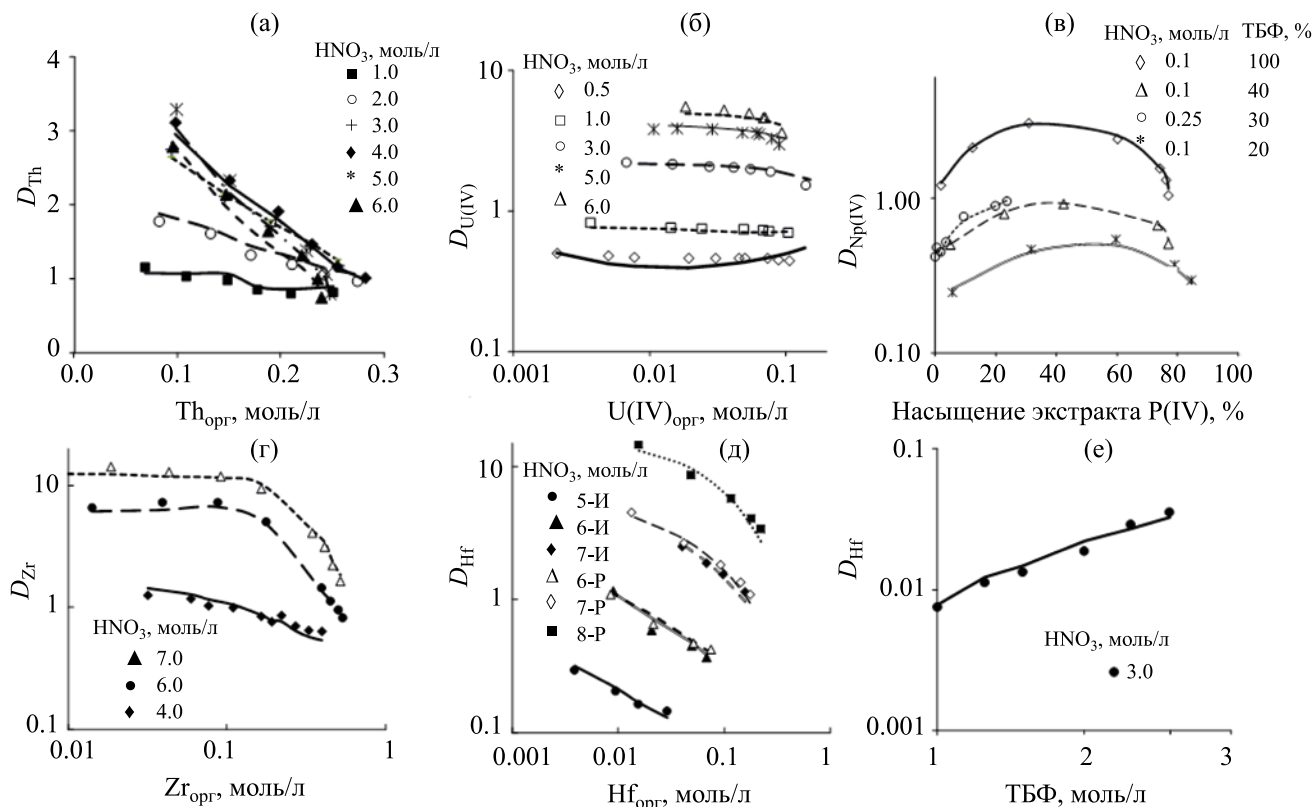


Рис. 3. Влияние насыщения органической фазы четырехвалентным элементом на его коэффициент распределения при экстракции в ТБФ различной концентрации при различной кислотности. а – Th [12], 40% ТБФ, б – U(IV) , 30% ТБФ, [17], в – Pu(IV) [13], г – Zr , 70% ТБФ, д – Hf , 70%; е – влияние общей концентрации ТБФ на коэффициент распределения Hf [18].

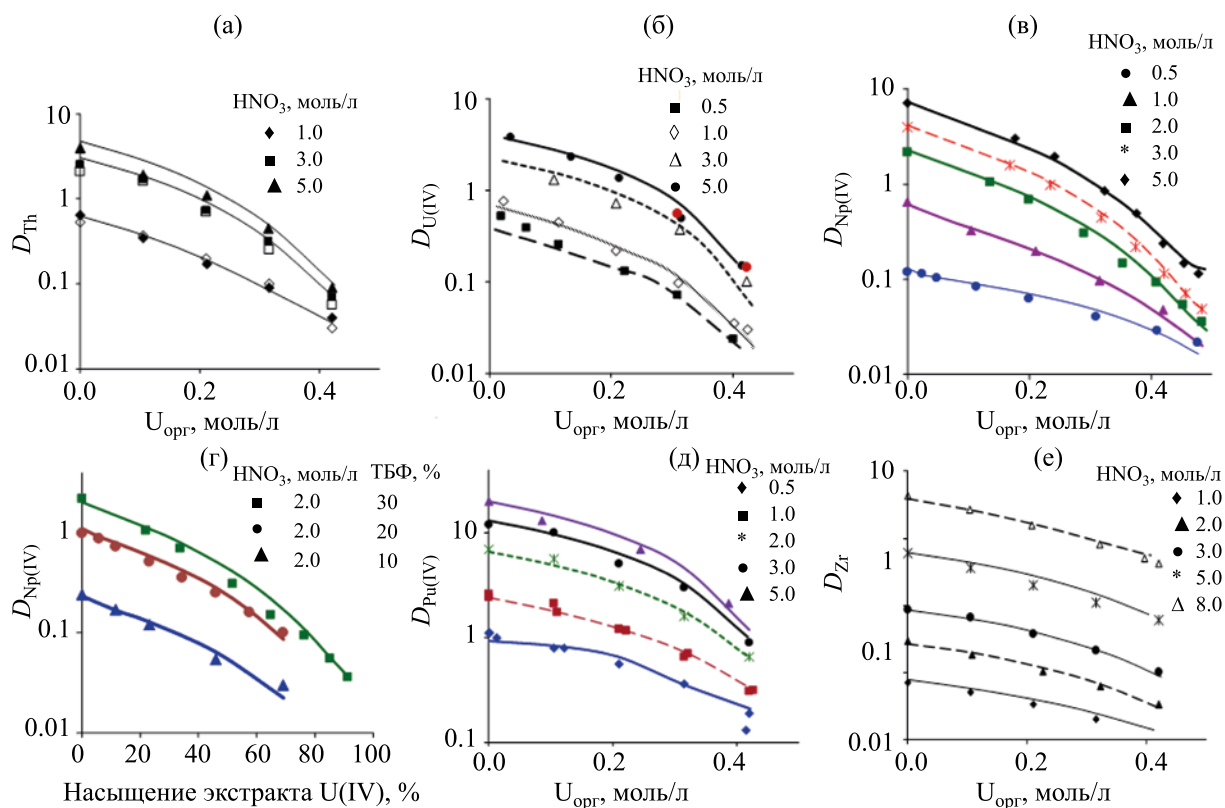


Рис. 4. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на распределение четырехвалентных элементов в ТБФ при различной кислотности. а – Th; б – U(IV); в, г – Np(IV); д – Pu(IV); е – Zr.

ного» экстрагента. Для U(IV) области понижения коэффициентов распределения за счет насыщения экстракта достичь не удастся из-за выпадения третьей фазы. Обработка данных по влиянию насыщения экстракта плутонием(IV) при кислотности ~ 0.1 моль/л HNO_3 (рис. 3, в) потребовала уточнить значения констант равновесий 3.2 и 3.14, так как ранее [17] данные в данной области моделью не охватывались.

Зависимость коэффициентов распределения гафния от общей концентрации ТБФ при 3 моль/л HNO_3 [18] описывается моделью с погрешностью менее 7% (рис. 3, е). В логарифмических координатах эта зависимость имеет угол наклона около 1.5.

Основной массив данных по влиянию насыщения органической фазы уранилнитратом на экстракцию четырехвалентных элементов получен

при концентрации ТБФ 30% (рис. 4) [17] и лишь для Np(IV) имеются данные для 20 и 10% ТБФ [19] (рис. 4, г). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показало, что погрешность расчета коэффициентов распределения четырехвалентных элементов в присутствии уранилнитрата и азотной кислоты по новой модели снизилась с введением параметра a в среднем на 2–3%.

Данные рис. 5, представленные в логарифмических координатах, указывают на линейную зависимость констант равновесий реакций экстракции четырехвалентных элементов от общей концентрации ТБФ, что подтверждает применимость предлагаемой унифицированной модели. Безусловно, введение нового параметра a усложняет модель, но при этом позволяет расширить границы ее применения, а также обеспечивает возможность учета влияния природы разбавителя на зависимость константы равновесия от концентрации ТБФ.

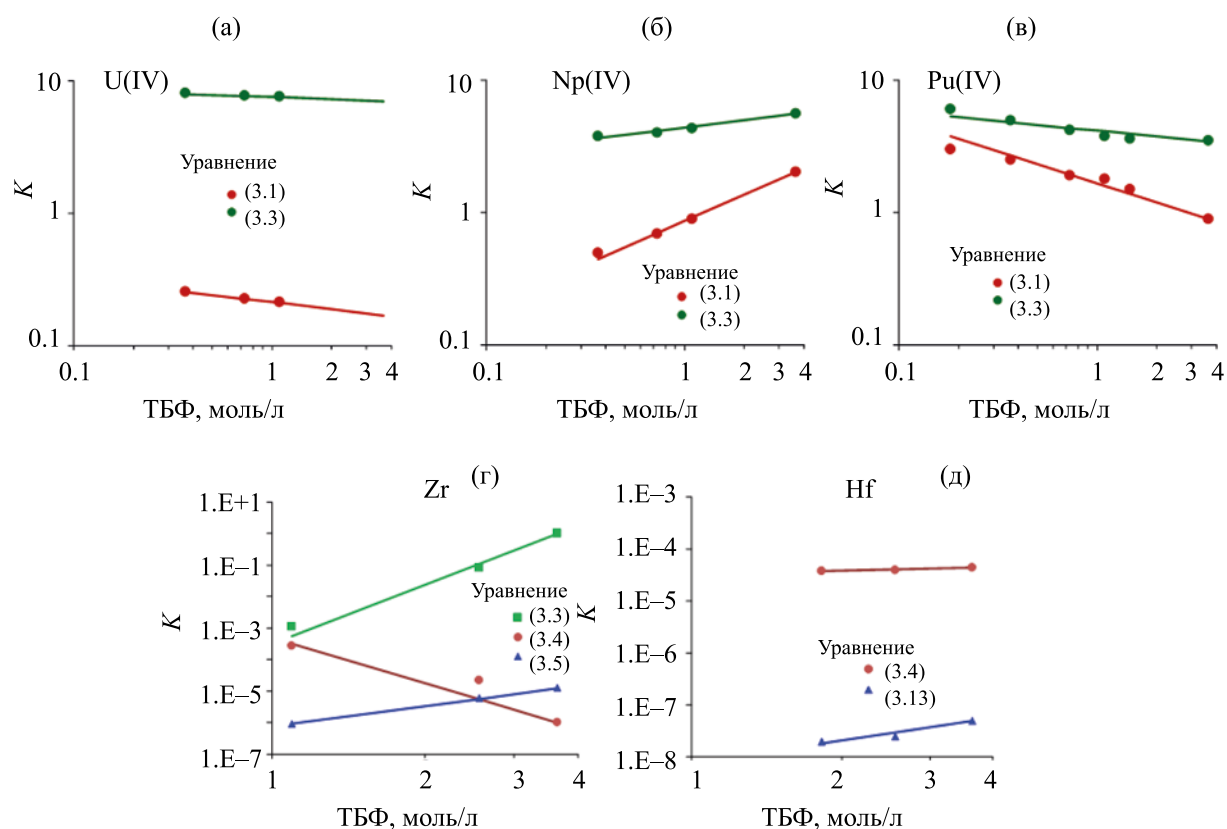


Рис. 5. Зависимость констант равновесий реакций экстракции четырехвалентных элементов от общей концентрации ТБФ. а – U(IV), б – Np(IV), в – Pu(IV), г – Zr, д – Hf.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019, т. 61, № 4. с. 324.
- Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. с. 397.
- Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 6. с. 485.
- Штуца М.Г., Филиппов В.Б., Копарулина Е.С., Бутя Е.Л., Копарулин И.Г., Федоров В.Д., Белозерова Л.А., Кузнецов Г.И., Трусилов Н.Н., Пушков А.А., Косогоров А.В. // Хим. технология. 2005. № 4. с. 26.
- Зильберман Б.Я., Кардаполов А.В., Копарулина Е.С., Лихачева О.Г., Москаленко О.П., Свиридов А.М., Старченко В.А., Штуца М.Г. Патент RU 2521561 // Б.И. 2014. № 18.
- Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А., Блажева И.В. Создание базы данных и адаптация математической модели Пурекс-процесса для условий переработки высоковыгоревшего ОЯТ АЭС: Препринт НПО РИ N 264. СПб.. 2009. 80 с.
- Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. с. 326.
- Hesford E., McKay H.A.C., Scargill D. // J. Inorg Nucl Chem.. 1957. Vol. 4, N 5/6. p. 321.
- Peppard D.F., Mason G.W., Maier J.L. // J. Inorg Nucl Chem.. 1956. vol. 3, N 3/4. p. 215.
- Germain M., Gouriss D., Sougner M. // J. Inorg Nucl Chem. 1970. Vol. 32, N 1. p. 245
- Sato T. // J. Appl. Chem. 1965. Vol. 15. N 11. p. 489-.
- Каплан Г.Е., Моисеев С.Д., Гаврилин В.М., Семенов Г.И., Воротилин В.П. // Экстракция (теория, применение, аппаратура): Сб. статей. Вып. 2. М.: Атомиздат. 1962, с. 154.
- Розен А.М., Моисеенко Э.И. Экстракция (теория, применение, аппаратура): Сб. статей. Вып. 2. М.:

- Атомиздат. 1962, с. 235.
14. *Брежнева Н.Е., Левин В.И., Корпусов Г.В., Богачева Е.К., Манько Н.М.* // Атом. энергия. 1963. Т. 15, вып. 1. С. 23.
 15. *Резник А.М., Розен А.М., Коровин С.С. и др.* // Радиохимия. 1963. Т. 5, № 1. С. 49.
 16. *McKay H.A.C., Streeton R.J.W.* // J. Inorg. Nucl. Chem.. 1965. Vol. 27, N 4. P. 879.
 17. *Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Кудинов А.В., Голецкий Н.Д.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, №. 5. С. 402.
 18. *Николотова З.И., Карташова Н.А.* Экстракция нейтральными органическими соединениями / Под ред. А.М.Розена. М.: Атомиздат. 1976. Т. 1. С. 255.
 19. *Николотова З.И.* Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиниды. М.: Энергоатомиздат. 1987. С. 143.