



К вопросу о механизме экстракции нитрата плутония моно- и дибутилфосфатами

В. Б. Шевченко, В. С. Селов

В предыдущем сообщении [1] рассматривалось влияние монобутилфосфата (МБФ) и дибутилфосфата (ДБФ) на экстракцию нитрата плутония трибутилфосфатом (ТБФ).

В данной работе выясняется механизм экстракции плутония МБФ и ДБФ. Исследовался механизм экстракции нитрата плутония МБФ и ДБФ с ионной силой, равной 6. Показано, что плутоний экстрагируется в виде PuK_4 , где $K = [(C_4H_9)_2PO_4]^-$ или $[C_4H_9HPO_4]^-$. Рассчитано, что константа равновесия реакции взаимодействия нитрата плутония с МБФ равна $(1,5 \pm 0,25) \cdot 10^3$, а с ДБФ — $(6,15 \pm 0,85) \cdot 10^3$.

Общие замечания и методика эксперимента. Методика проведения опытов и обработки результатов отчасти заимствована из работы [2], в которой изучался механизм экстракции циркония теноилтрифторацетонном. Для выяснения механизма экстракции были поставлены три серии опытов, в которых изучалась зависимость коэффициента распределения плутония (E) от концентраций МБФ, ДБФ, ионов H^+ и ионов NO_3^- . При этом вместо термодинамических активностей экстрагента и ионов H^+ использовались концентрации, а постоянство коэффициентов активности поддерживалось ионной силой, равной 6. Большое значение ионной силы позволяет в широком интервале изменять концентрации ионов H^+ и NO_3^- . Чтобы поддержать постоянство ионной силы, использовали химически чистый нитрат лития. Изменение активности воды при переходе от 6 M HNO_3 к 6 M $LiNO_3$ не учитывалось. При изучении влияния концентрации ионов NO_3^- ионная сила поддерживалась постоянной смесью азотной и хлорной кислот.

Азотная и хлорная кислоты очищались дополнительной перегонкой. Вода была дважды перегонана. В качестве разбавителя МБФ и ДБФ применялся бензол (без тиофена), очищенный перегонкой. Переход плутония в бензол не принимался во внимание ($E = 10^{-3}$). Экстрагирование проводилось в

стеклянных делительных воронках при встряхивании в течение 30 мин. Объемы фаз составляли 10 мл. Температура колебалась в пределах 20—22° С.

С целью поддержания постоянства состава водной фазы бензол предварительно насыщался раствором, сходным по составу с исследуемым.

В табл. 1—4 приводятся усредненные данные нескольких опытов. Плутоний находился в четырехвалентном состоянии с исходной концентрацией 50 мг/л.

Методика анализов. После суточного отстаивания или центрифугирования фазы разделялись и в них определялось содержание плутония по α -счету. В растворах с большим содержанием $LiNO_3$ учитывалось самопоглощение в слое. Расхождение в результатах определений двух параллельных проб составляло 5—7%. Анализы на МБФ и ДБФ выполнялись методами, описанными в работе [1], а также путем осаждения двойных фосфатов магния и аммония [3]. Погрешность определения МБФ и ДБФ составляла 7—12%. При расчетах учитывалось изменение объемов фаз во время экстракции.

Распределение МБФ и ДБФ между органической и водной фазами¹. Математическая интерпретация результатов опытов требует

¹ Здесь и в дальнейшем концентрации МБФ и ДБФ выражаются в моль/л.

Таблица 1

Распределение ДБФ между органической и водной фазами

Состав водной фазы, моль/л			Коэффициент распределения, E	
HNO ₃	LiNO ₃	HClO ₄	Исходная концентрация ¹ , 0,1 моль/л	Исходная концентрация, 0,01 моль/л
1	5	—	99,0	80,1
2	4	—	99,9	85,2
3	3	—	123,3	98,7
4	2	—	146,3	105,6
5	1	—	178,5	143,8
6	—	—	228,1	178,5
1	—	5	222,5	181,9
3	—	3	233,8	190,0
5	—	1	240,0	186,1

¹ Здесь и в дальнейшем под исходной и равновесной концентрациями ДБФ и МБФ понимаются концентрации их в органической фазе.

лития и азотную кислоту. Распределение МБФ между органической и водной фазами хорошо описывается уравнением (для данного состава водной фазы)

$$\frac{C_{\text{орг}}^{0,882}}{C_{\text{водн}}} = 2,52, \quad (1)$$

где $C_{\text{орг}}$ — концентрация МБФ в органической фазе, а $C_{\text{водн}}$ — в водной. С увеличением концентрации кислоты в водном растворе коэффициент распределения МБФ возрастает (табл. 3).

Исходя из данных, представленных в табл. 2 и 3, дальнейшие опыты с МБФ производились с учетом перехода его в водный раствор.

Влияние концентрации МБФ и ДБФ на коэффициент распределения плутония. На рис. 1 и 2 приводятся данные о влиянии концентрации МБФ и ДБФ на коэффициент распределения плутония.

Таблица 2

Распределение МБФ между органической и водной фазами
(Состав водной фазы HNO₃ и LiNO₃—по 3 моль/л)

Исходная концентрация, моль/л	0,001	0,003	0,005	0,008	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
Коэффициент распределения, E	1,22	1,32	1,38	1,47	1,56	1,78	1,90	2,03	2,12

Таблица 3

Распределение МБФ между органической и водной фазами
(Исходная концентрация МБФ—0,01 моль/л)

Состав водной фазы, моль/л			Коэффициент распределения, E
HNO ₃	LiNO ₃	HClO ₄	
1	5	—	1,41
2	4	—	1,48
3	3	—	1,56
4	2	—	1,61
5	1	—	1,69
6	—	—	1,76
1	—	5	1,77
3	—	3	1,75
5	—	1	1,77

точных данных о содержании экстрагента в органической фазе. Как мы установили ранее, МБФ имеет тенденцию к переходу в водный раствор. Поэтому прежде всего были установлены равновесные концентрации МБФ и ДБФ. Для этого растворы МБФ и ДБФ в бензоле встряхивались с водными растворами, содержащими различные количества HNO₃ и LiNO₃, HNO₃ и HClO₄.

Из табл. 1 видно, что ДБФ незначительно переходит в водную фазу, поэтому в дальнейших расчетах исходная концентрация ДБФ будет приравниваться равновесной.

Из данных табл. 2 видно, что значительная доля МБФ от исходной концентрации переходит в раствор, содержащий нитрат

В интервале равновесных концентраций ДБФ 0,0001—0,01 моль/л тангенс угла наклона кривых $\lg E - \lg C_{\text{ДБФ}}$ для раствора, содержащего 6 моль/л HNO_3 и 3 моль/л LiNO_3 , равен 0,94—

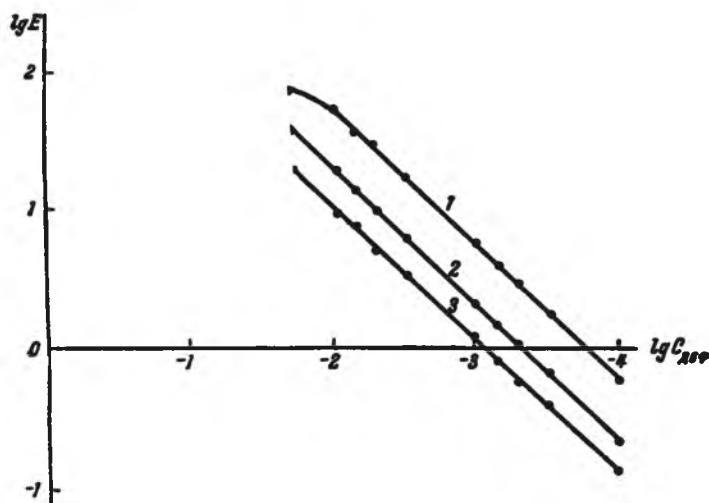


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения плутония E от концентрации ДБФ.

Исходный водный раствор содержал: 1—1 моль/л HNO_3 + 5 моль/л LiNO_3 ; 2—3 моль/л HNO_3 + 3 моль/л LiNO_3 ; 3—6 моль/л HNO_3 .

наклона кривой зависимости $\lg E - \lg C_{\text{ДБФ}}$ составил 0,98 при экстракции плутония из

раствора, содержащего 1,3 и 6 моль/л HNO_3 , а также соответственно 5; 3; 0 моль/л LiNO_3 , равен 0,96; 0,91 и 0,90. Зависимость коэффициента распределения плутония от концентрации ионов H^+ . Для этой серии опытов концентрации МБФ и ДБФ поддерживались постоянными. Что касается ДБФ, то, как уже было сказано выше, исходная концентрация его может быть принята за равновесную. Для МБФ коэффициенты распределения плутония пересчитывали для каждого отдельного опыта на определенную равновесную концентрацию, что нетрудно сделать, если известен коэффициент распределения МБФ между органической и водной фазами различного состава.

В интервале изученных равновесных концентраций ДБФ 0,0003—0,01 моль/л тангенс угла наклона кривых $\lg E - \lg [\text{H}^+]$

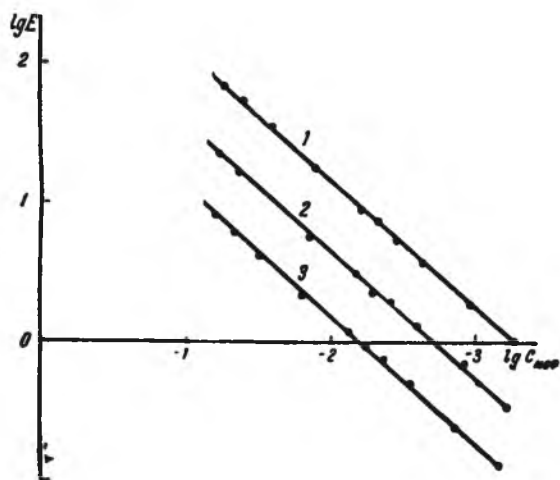


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения плутония E от концентрации МБФ.

Исходный водный раствор содержал: 1—1 моль/л HNO_3 + 5 моль/л LiNO_3 ; 2—3 моль/л HNO_3 + 3 моль/л LiNO_3 ; 3—6 моль/л HNO_3 . $\lg E$ относится к равновесной концентрации МБФ.

раствора, содержащего 1 моль/л HNO_3 и 5 моль/л LiNO_3 , 0,98 для—раствора, содер-

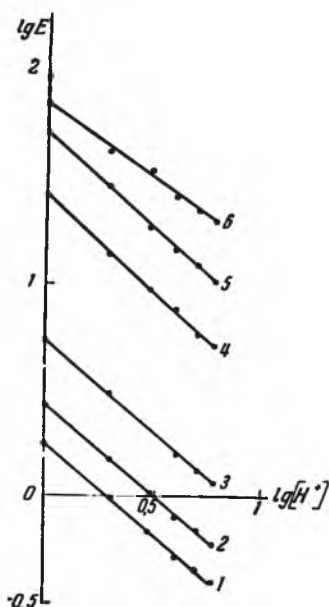


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения плутония E от концентрации ионов H^+ .

Равновесная концентрация ДБФ (в моль/л): 1—0,0003; 2—0,0005; 3—0,001; 4—0,005; 5—0,01; 6—0,02.

равен 0,9 (рис. 3). Для МБФ наблюдаемый наклон кривой равен 0,95—1,1 в пределах концентраций МБФ 0,001—0,10 моль/л (рис. 4).

Зависимость коэффициента распределения плутония от концентрации ионов NO_3^- . В этой серии опытов ионная сила поддерживалась постоянной смесью азотной и хлорной кислот. Из данных, представленных на рис. 5, следует, что коэффициент распределения плутония практически не зависит от концентрации ионов NO_3^- для изученной области содержания МБФ и ДБФ. Что касается небольшого уменьшения коэффициента распределения, наблюдаемого при переходе от раствора, содержащего 1 моль/л HNO_3 и 5 моль/л HClO_4 , к раствору 6 М по HNO_3 , это уменьшение, по-видимому, связано с изменением активности воды.

Вычисление константы равновесия экстракции нитрата плутония МБФ и ДБФ. В табл. 4 приведены константы равновесия

Таблица 4

Зависимость константы распределения от концентрации азотной кислоты

Концентрация азотной кислоты, моль/л	Константы равновесия, K_p			
	равновесная концентрация ДБФ, моль/л		равновесная концентрация МБФ, моль/л	
	0,01	0,001	0,01	0,001
1	$5,12 \cdot 10^3$	$5,37 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^3$
2	$5,64 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^3$	$1,29 \cdot 10^3$	$1,59 \cdot 10^3$
3	$6,2 \cdot 10^3$	$6,15 \cdot 10^3$	$1,29 \cdot 10^3$	$1,47 \cdot 10^3$
4	$5,76 \cdot 10^3$	$6,32 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$	$1,46 \cdot 10^3$
5	$6,1 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$	$1,31 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$
6	$6,12 \cdot 10^3$	$7,08 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^3$

реакций нитрата плутония с МБФ и ДБФ. В пределах изученных концентраций азотной кислоты средняя величина констант равновесия равна $(6,15 \pm 0,85) \cdot 10^3$ для ДБФ и $(1,5 \pm 0,25) \cdot 10^3$ для МБФ.

Обсуждение результатов. Дать строгую интерпретацию полученных нами данных о механизме экстракции плутония моно- и дибутилфосфатами в настоящее время невозможно, поэтому приходится использовать ряд допущений. Процесс, протекающий при экстракции плутония экстрагентом, являющимся одноосновной кислотой (МБФ

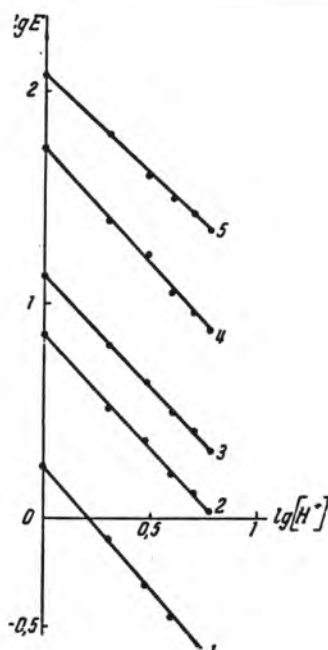


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения плутония E от концентрации ионов H^+ . Равновесная концентрация МБФ (в моль/л): 1—0,001; 2—0,005; 3—0,01; 4—0,05; 5—0,1.

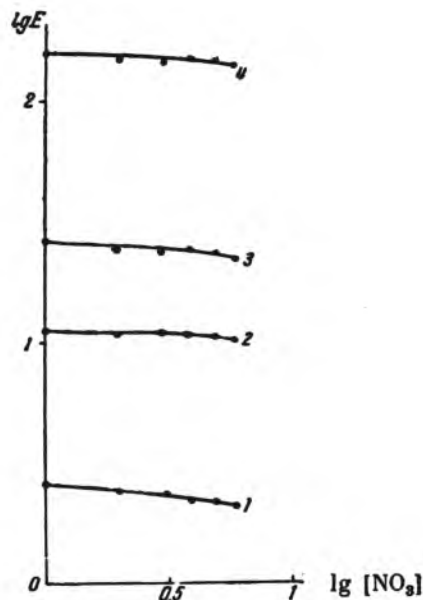
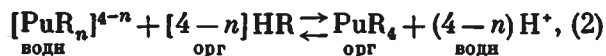
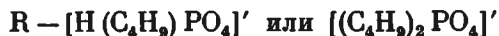


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения плутония E от концентрации ионов NO_3^- . Равновесная концентрация МБФ (в моль/л): 1—0,01; 3—0,1. Равновесная концентрация ДБФ (в моль/л): 2—0,01; 4—0,1.

также можно рассматривать как одноосновную кислоту), может быть записан в общем виде следующим образом:



где



(n может принять значения 1, 2, 3, 4).

Поскольку равновесная концентрация плутония в водном растворе менее $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, возможностью образования многоядерных и полимерных соединений можно пренебречь.

Константа равновесия этой реакции записывается так:

$$K_p = \frac{C_{\text{PuR}_4} \cdot C_{\text{H}^+}^{4-n}}{C_{\text{PuR}_n}^{4-n} \cdot C_{\text{HR}}^{4-n}}. \quad (3)$$

Индексы, обозначающие фазу, опущены. Наблюдаемый коэффициент распределения

плутония определяется выражением

$$E = \frac{C_{\text{PuR}_4}}{C_{\text{PuR}_n}^{4-n}}. \quad (4)$$

Так как влияние ионов NO_3^- на коэффициент распределения плутония незначительное, то мы пренебрегаем возможностью комплексообразования плутония с ионами NO_3^- , а также не учитываем существования смешанных комплексных соединений как с ионами R' и $[\text{NO}_3]'$, так и с ионами R' и $[\text{OH}]'$.

Ранее было показано, что логарифмическая зависимость коэффициента распределения плутония от концентрации МБФ, ДБФ и ионов H^+ выражается прямой с тангенсом угла, равным единице. Следовательно, уравнение (2) может быть записано так:



Таким образом, экспериментальные данные приводят к выводу, что экстрагент одновременно является комплексообразователем в водной фазе.

Поступила в Редакцию 7/V 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Шевченко, В. С. Смелов. Атомная энергия, 5, вып. 5, 542 (1958).
2. R. E. Connick, W. H. Mcvey, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3182 (1949).
3. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1948, стр. 406.

