

10. Б. П. Никольский, Е. И. Ильенко, А. М. Трофимов. «Труды комиссии по аналитической химии АН СССР», 9, 12, 148 (1958).
11. В. И. Парамонова. «Ж. неорган. химии», II, вып. 3, 523 (1957).
12. В. И. Парамонова. Там же, III, 212 (1958).
13. В. И. Парамонова, А. С. Керейчук, Б. А. Шишляков. «Радиохимия», I, 650 (1959).
14. В. И. Парамонова, А. С. Керейчук, А. В. Чижов, Там же, V, 63 (1963).
15. В. И. Парамонова, С. А. Бартенов. «Ж. неорган. химии», VIII, вып. 2, 74 (1963).
16. В. И. Парамонова, А. Н. Мосевич, Ма-Цы гуан. «Радиохимия», VI, 682 (1964).
17. Б. П. Никольский, В. Б. Колычев. Там же, XII, 89 (1970).
18. Б. К. Преображенский, А. В. Калямин, О. М. Лилова. Там же, II, вып. 2, 239 (1960).
19. Б. К. Преображенский, О. М. Лилова. Там же, VIII, 73 (1966).¹
20. Б. П. Никольский, Н. Б. Высокоостровская, И. В. Мурыгина. Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Неорганические ионообменные материалы», Л., 1970, стр. 48.
21. В. И. Парамонова и др. «Радиохимия», XII, 127 (1970).

Экстракционные исследования

М. Ф. ПУШЛЕНКОВ

УДК 66.06

Экстракционный метод выделения веществ нашел широкое применение в различных областях химической промышленности. В то же время экстракция является методом исследования состояния элементов и соединений в водных растворах как при обычных, так и при индикаторных концентрациях, что особенно важно для теоретической и прикладной радиохимии.

Развитие ядерной энергетики поставило перед радиохимией задачу разработки технологии регенерации облученного горючего. При этом могут быть использованы два метода: метод сухой химии — очистка газообразных фтористых и хлористых соединений и метод водной химии — экстракция солей. Методы сухой химии в настоящее время не получили практического применения, в то время как экстракционная технология широко используется для переработки облученных твэлов.

Преимущества экстракционного метода: извлечение ценных компонентов за одну операцию составляет 99,99%; минимальное количество радиоактивных отходов;

непрерывность процессов и использование только жидких реагентов, что облегчает дистанционное управление процессами.

возможность создания заводов-автоматов по переработке облученного горючего, эксплуатируемых минимальным числом людей.

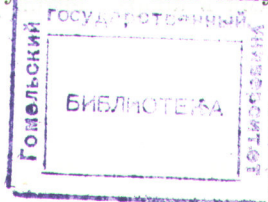
Разработка и применение экстракционной технологии в радиохимическом производстве — логичное продолжение научных работ В. Г. Хлопина и его школы (Б. А. Никитина, В. М. Вдовенко и др.).

Основное направление работ Радиевого института с момента его организации — изучение

закономерностей распределения микроколичеств радиоэлементов между фазами (твердыми, жидкими и газообразными) [1, 2]. В 1946 г. Б. А. Никитин и В. М. Вдовенко с группой сотрудников начали первые в Советском Союзе работы по экстракции расщепляющихся материалов [3–5]. Были изучены свойства многих органических веществ, как экстрагентов, так и разбавителей; среди них — простые эфиры (этиловый, изопропиловый, бутиловый), кетоны. Определены закономерности распределения урана, плутония и продуктов деления между водными и органическими растворами [6, 7]. Исследовано влияние высаливателей — солей нитратов различных металлов — на распределение элементов между фазами [8–12]. На основании полученных данных предложена технологическая схема переработки облученного горючего с использованием в качестве экстрагента дибутилового эфира. Схема доложена В. М. Вдовенко и М. П. Ковальской на II Железновской конференции [13]. Последние 10–20 лет в Институте исследуются свойства двух классов экстрагентов: алифатических аминов (В. М. Вдовенко, А. А. Липовский и др.) и фосфорорганических производных (М. Ф. Пушленков с сотрудниками).

Основное направление этих работ — исследование экстракционных свойств алифатических аминов, состава и строения экстрагируемых соединений урана, плутония и других элементов и состояния этих соединений в органических растворителях [14]. Экстрагентами являются соли аминов. Спектроскопические исследования водородной связи в солях ди- и триалкиламмония показали, что анионы в них могут быть расположены в ряд по их

347361



протонакцепторным свойствам [15]. В этот же ряд могут быть включены и анионы комплексных металлокислот, входящие в состав экстрагируемых соединений. Водородная связь между анионом и катионом в солях алкиламмония усиливается с ростом теплот гидратации и протонного сродства анионов и находится в обратной связи с молярным объемом аниона и силой соответствующей кислоты. Отсюда ясны физико-химические основания для расположения анионов в известном ряду их сродства к аминам.

Положение анионов в этом ряду позволяет объяснить и экстракцию кислот растворами солей аминов. Указанное явление, вызывающее уменьшение коэффициентов распределения, обусловлено взаимодействием молекул кислот с анионами солей путем образования водородных связей. Большая протонакцепторная способность фторид- и ацетат-ионов приводит к тому, что HF и CH_3COOH экстрагируются в количествах, в три-четыре раза превышающих необходимые для нейтрализации амина [16, 17]. Полученные сведения о протонакцепторных свойствах анионов позволили уточнить и некоторые детали образования ассоциатов солей аминов в органических растворителях. В соответствии с представлениями о диполь-дипольном механизме ассоциации соли четвертичного аммония оказываются более ассоциированными. Степень ассоциации солей триалкиламмония обратно пропорциональна силе водородной связи в этих солях [18]. Нежелательное явление образования второй органической фазы при насыщении экстрагента устраняется добавками спиртов. Этот эффект обусловлен сольватацией анионов солей аминов путем образования водородной связи [19], что также определяется протонакцепторными свойствами анионов.

При исследовании экстракции U(VI) из растворов различных кислот были установлены и рассмотрены разные типы зависимостей коэффициентов распределения от состава водной фазы. Исследования состава и строения экстрагируемых комплексных соединений показали, в частности, что в соединениях с анионами слабых кислот координированные лиганды сохраняют остаточный заряд. Это обстоятельство является причиной образования полимерных соединений при экстракции, которое в ряде случаев позволяет увеличить емкость органической фазы. Значительный практический интерес представляет экстракция аминами из смеси кислот, связанная с образованием комплексных соединений с разнородными лигандами в коор-

динационной сфере, что может приводить к резкому увеличению коэффициентов распределения [20]. Недавно было показано, что наряду с ацидолигандами гидроксил-ион также может входить в состав экстрагируемых соединений. С помощью солей четвертичного аммония оказывается возможным экстрагировать уран из растворов, в которых он находится в частично гидролизованном состоянии [21].

Большая экстракционная способность, хорошая избирательность, малая растворимость в водных растворах, относительно высокая радиационная стойкость и хорошие гидродинамические свойства n -трибутилфосфата в инертных разбавителях обеспечили ему всеобщее признание как экстрагента, отвечающему требованиям радиохимического производства. Широкое применение ТБФ в лабораторной практике и в промышленности выдвинуло ряд сложных задач, которые ранее не могли быть решены без проведения теоретических и экспериментальных исследований основных закономерностей распределения веществ между фазами (экстракционные равновесия), кинетики и механизма реакций экстракции. В связи с этим была изучена экстракция ряда неорганических кислот, циркония, европия, урана и трансуранических элементов (Np , Pu , Am) [22—30]. Г. П. Никитина и В. Г. Воден показали, что экстракционные свойства фосфорорганических соединений ряда фосфат — фосфиноксид обусловлены фосфорильной группой [23—25]. Прочность комплексов уранилнитрата с экстрагентом при замене алкоксильной группы на алкильную в молекуле последнего возрастает в 50—100 раз.

Аналогичные исследования проведены для солянокислых растворов циркония в системах $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - (\text{ТБФ} - \text{ТБФО}) - \text{CCl}_4$; $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - (\text{ТБФ} - \text{ТБФО}) - \text{CCl}_4$ [31, 32].

Методами распределения и инфракрасной спектроскопии показано, что экстракция солей металлов и кислоты реагентами этого ряда подчиняется правилу Гаммета и происходит за счет образования донорноакцепторной связи между атомами кислорода фосфорильной группы и атомом металла или протоном кислоты [31—33].

Взаимодействие азотнокислого Am(III) с нейтральными и кислыми фосфорорганическими экстрагентами отражено в работах В. И. Землянухина и др. [34—37].

Исследование влияния растворителей на экстракционные свойства фосфорорганических соединений показало, что изменение коэффициентов распределения при замене одного разба-

вителя другим связано с различием энергии взаимодействия экстрагента и сольвата с разбавителями. О. Н. Шуваловым проведено прямое измерение давления паров разбавителя в системах разбавитель—экстрагент, разбавитель—сольват в присутствии водной фазы и без нее и найдена аналитическая зависимость коэффициентов активности ТБФ и его сольвата с уранил-нитратом от их концентрации в разбавителе. Показано, что исследуемые растворы не относятся к классу регулярных и сильно отклоняются от идеальных [38, 39]. Определены коэффициенты активности разбавителей и экстрагентов в системах разбавитель — ТБФ — ТБФО [40]. Коэффициенты активности U(VI), Pu(VI) и Pu(IV) в водных растворах различного солевого состава определены экстракционным методом [41].

На основании достигнутых успехов в исследовании экстракционных свойств фосфорорганических соединений, состава, строения и константы образования экстрагируемых комплексов, коэффициентов активности компонентов органической и водной фаз был разработан метод расчета равновесных концентраций распределяющихся веществ в зависимости от условий проведения экстракции. Метод был применен для расчета распределения веществ по ступеням противоточного экстрактора [42].

Исследовано влияние различных лигандов, связывающих Np(VI), Pu(VI), U(IV), Np(IV), Pu(IV), Zr(IV) в неэкстрагируемые комплексы, на экстракцию этих элементов из водных растворов трибутилфосфатом [43—48]. Использование определенных лигандов открывает широкие возможности повышения избирательности экстрагентов.

В Радиевом институте положено начало изучению кинетики перехода экстрагируемых элементов из одной фазы в другую как в гравитационных [49, 50], так и в центробежных [51] полях. Разработан импульсный метод прямого определения скорости реакций перехода экстрагированного элемента из органической фазы в водную [52, 53]. Этим методом найдены константы скорости реакции реэкстракции нитратов уранила и лантана в воду из фосфорорганических соединений. Определены термодинамические характеристики активации химической стадии реакций реэкстракции. Показана применимость правила Гаммета — Тафта к значениям констант скоростей реэкстракции уранил-нитрата из дисольвата, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2S$, где S — молекулы экстрагента ряда фосфат — фосфиноксид. Установление указанного правила по-

зволило высказать определенное заключение о строении переходного комплекса. Оценена энергия связи уранила с молекулой экстрагента в этих дисольватах. Высказано предположение о строении межфазного слоя в экстракционных системах и дан общий метод описания такого строения [54, 55].

Е. В. Комаровым и др. установлена связь между реакционной способностью фосфорорганических экстрагентов и их строением. Методами статистической термодинамики получены уравнения, в явном виде связывающие молекулярные параметры реагирующих веществ с константами равновесия реакции экстракции. Проверка уравнений на широком экспериментальном материале показала, что положенная в основу расчетов молекулярная модель верно учитывает основные вклады в свободную энергию реакции образования экстрагируемого комплекса. Полученные результаты позволили понять и проанализировать вопрос о границах применимости эмпирических уравнений Гаммета — Тафта и физический смысл их параметров [56—60].

Для описания свойств органической фазы с ассоциированным экстрагентом удалось разработать вариант молекулярно-статистической теории и обобщить формулу Гугенгейма для подсчета числа конфигураций в случае набора сложных молекул. Эти теоретические построения правильно передают концентрационный и температурный ход термодинамических функций смешения [61, 62].

Разработанный вариант молекулярно-статистической теории ассоциированных растворов с найденными генетическими связями между последовательными ступенями процесса образования молекулярных комплексов послужил базой для выявления основных закономерностей распределения кислот, солей и ионов в экстракционных системах с ассоциированными реагентами и для разрешения основных трудностей, которые существовали при описании этого обширного класса систем [63]. Полученные уравнения могут быть использованы для расчета термодинамических характеристик в системах с фосфорорганическими кислотами, аминами и т. д.

В результате всесторонних лабораторных исследований была сформулирована технологическая экстракционная схема переработки облученного горючего с использованием в качестве экстрагента 30%-ного раствора ТБФ в четыреххлористом углероде. Схема доложена на III Женевской конференции [64]. Она обеспе-

чивает хорошее разделение ценных компонентов (U, Np, Pu) и высокую очистку их от продуктов деления, соответствующую современным требованиям.

В связи с необходимостью переработки высокоактивных твэлов АЭС с повышенным охлаждением и выгоранием и малым временем обогащения к экстракционному методу предъявляются дополнительные требования. Основное из них — стойкость экстрагента и разбавителя при контактировании с высокоактивными растворами. Известно, что все органические вещества под действием облучения претерпевают необратимые изменения с образованием продуктов разложения. По мере накопления продуктов радиоллиза ухудшается избирательность экстрагента и понижается полнота извлечения плутония и непутия вследствие их комплексообразования с продуктами радиоллиза экстрагента. Кроме того, это приводит к усиленному накоплению межфазных осадков, наличие которых в экстракционной системе неизбежно вызовет серьезные отрицательные последствия вплоть до прекращения работы экстракторов. Для исключения подобных явлений необходимо сократить время пребывания органической фазы в зоне облучения, что можно сделать, если вместо обычных гравитационных экстракционных аппаратов использовать центробежные, где продолжительность контактирования фаз в 30—50 раз меньше. В этом случае применение экстракционного метода будет ограничиваться радиационно-химическими превращениями не в органической, а в водной фазе.

В одной из совместных работ Научно-исследовательского института атомных реакторов и Радиевого института показаны преимущества работы с центробежными аппаратами [65]. Одно из этих преимуществ состоит в значительном сокращении захвата эмульсий, что приводит к увеличению очистки ценных компонентов от продуктов деления.

В центробежных аппаратах практически не наблюдается образования межфазных осадков. Это обусловлено не только уменьшением накопления поверхностно-активных веществ за счет продуктов радиоллиза экстрагента, но и тем, что за очень короткое время контакта фаз в системе не успевают произойти те структурные изменения, которые приводят к образованию межфазных осадков.

При переработке высокоактивных твэлов реакторов типа ВВЭР или быстрых возникают и другие трудности. С одной стороны, необходимо комплексное извлечение всех трансурани-

новых элементов (Pu, Np, Am, Cm) и ценных продуктов деления (Pm, Tc, Pd и др.). Методы их извлечения известны, но они неудобны для переработки больших объемов растворов и очень дороги. С другой стороны, необходимо полное растворение горючего, от чего зависит полнота извлечения из него ценных компонентов. Известно, что за время пребывания в реакторе горючее претерпевает значительные изменения в структуре и плохо растворяется. Вследствие высоких температур, развивающихся внутри твэлов (2000—2500°С), образуются интерметаллические соединения и сплавы за счет взаимодействия продуктов деления с ураном и плутонием.

Достигнутые результаты в изучении экстракции и ее применения позволяют надеяться на дальнейшие успехи в решении вопросов теоретической и прикладной радиохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Хлопцев. Избранные труды. Т. I. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 173.
2. Б. А. Никитин. Избранные труды. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 241.
3. В. М. Вдовенко и др. «Труды РИАНа», 8, 8 (1958).
4. В. М. Вдовенко и др. Там же, стр. 22.
5. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева. Там же, стр. 25.
6. В. М. Вдовенко, Л. А. Мальцева. Там же, стр. 28.
7. В. М. Вдовенко, В. И. Землянухин. Там же, стр. 30.
8. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева. Сборник работ по радиохимии. Л., Изд-во ЛГУ, 1957.
9. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева. «Ж. неорганич. хим.», 2, 1682 (1957).
10. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева. «Радиохимия», 4, 34 (1962).
11. В. М. Вдовенко и др. Там же, стр. 388.
12. В. М. Вдовенко и др. Там же, стр. 307.
13. В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская. II Женевская конференция (1958). Т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 34.
14. В. М. Вдовенко. Современная радиохимия. М., Атомиздат, 1969.
15. В. М. Вдовенко и др. «Укр. физ. ж.», 9, 453 (1964).
16. А. А. Липовский, С. А. Никитина. «Ж. неорган. химии», 10, 176 (1965).
17. А. А. Липовский, М. Г. Кузина. Там же, 2, 236 (1967).
18. А. А. Липовский, М. Г. Кузина. Там же, 12, 1240 (1967).

19. А. А. Липовский, Т. А. Демьянова. «Радиохимия», 8, 112 (1966).
20. А. А. Липовский, М. Г. Кузина. «Ж. не-
органич. химии», 14, 2474 (1969).
21. В. М. Вдовенко и др. «Радиохимия», 13,
705 (1971).
22. М. Ф. Пушленков и др. «Ж. структури-
хим.», 2, 682 (1961).
23. В. Г. Воден и др. «Радиохимия», 1, 121 (1959).
24. М. Ф. Пушленков и др. Там же, 2, 215 (1960).
25. В. Н. Усачев, А. А. Чайхорский. Там
же, 8, 48 (1966).
26. Г. П. Никитина, М. Ф. Пушленков. Там
же, 4, 137 (1962).
27. Г. П. Никитина, М. Ф. Пушленков. Там
же, 6, 347 (1964).
28. В. И. Землянухин и др. Там же, стр. 714.
29. М. Е. Обухова и др. Там же, 12, 687 (1970).
30. М. Е. Обухова и др. Там же, стр. 901.
31. Г. П. Никитина, М. Ф. Пушленков. Там
же, 5, 447 (1962).
32. Г. П. Никитина, М. Ф. Пушленков. Там
же, стр. 456.
33. Г. П. Никитина, М. Ф. Пушленков. Там
же, стр. 436.
34. В. И. Землянухин и др. Там же, 4, 655
(1962).
35. В. И. Землянухин и др. Там же, стр. 570.
36. В. И. Землянухин и др. Там же, 5, 674
(1963).
37. В. И. Землянухин и др. Там же, 6, 694
(1964).
38. М. Ф. Пушленков, О. Н. Шувалов. Там
же, 5, 536 (1963).
39. М. Ф. Пушленков, О. Н. Шувалов. Там
же, стр. 543.
40. М. Ф. Пушленков, О. Н. Шувалов. Там
же, стр. 55.
41. О. Н. Шувалов. Там же, стр. 536.
42. О. Н. Шувалов, М. Ф. Пушленков. «Радиохимия», 3, 667 (1961).
43. В. Н. Крылов и др. Там же, 10, 717 (1968).
44. В. Н. Крылов и др. Там же, стр. 719.
45. В. Н. Крылов и др. Там же, стр. 723.
46. В. Н. Крылов и др. Там же, 11, 103 (1969).
47. В. Н. Крылов и др. Там же, стр. 244.
48. В. Н. Крылов и др. Там же, стр. 460.
49. М. Ф. Пушленков, Н. Н. Щепетиль-
ников. Там же, стр. 19.
50. М. Ф. Пушленков, Н. Н. Щепетиль-
ников. Там же, 12, 23 (1970).
51. М. Ф. Пушленков и др. Там же, 14, 344
(1972).
52. М. Ф. Пушленков, В. С. Федоров. Там
же, 4, 443 (1962).
53. М. Ф. Пушленков, В. С. Федоров. Там
же, 7, 424 (1965).
54. В. С. Федоров, М. Ф. Пушленков. Там
же, стр. 136.
55. В. С. Федоров, М. Ф. Пушленков. Там
же, 8, 132 (1966).
56. Е. В. Комаров. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим.»,
№ 16, 89 (1968).
57. Е. В. Комаров, Л. Б. Шпунт. Там же, № 22,
85 (1968).
58. Е. В. Комаров, Л. Б. Шпунт. «Радиохимия»,
10, 729 (1968).
59. Е. В. Комаров, Л. Б. Шпунт. Там же,
стр. 729.
60. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров. Там же,
12, 297 (1970).
61. Е. В. Комаров. Там же, стр. 312.
62. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров. Там же,
стр. 291.
63. Е. В. Комаров и др. Там же, стр. 455.
64. М. Ф. Пушленков и др. (СССР). III Жене-
вская конференция (1964), доклад № 344.
65. Г. Н. Яковлев и др. «Атомная энергия», 28,
244 (1970).