

А. М. РОЗЕН, Б. В. МАРТЫНОВ, В. И. АНИКИН

**О МЕХАНИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ УРАНИЛНИТРАТА  
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ  
РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 21 XII 1970)

Известно, что при низких кислотностях экстракция уранилнитрата и других элементов диалкилфосфорными кислотами (ДАФК) идет по ионообменному механизму (<sup>1, 2</sup>). Мнения же относительно взаимодействия уранилнитрата и ДАФК в сильноокислых средах противоречивы (<sup>3-7</sup>). Предполагается (<sup>3-5</sup>) образование дисольвата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2HR$ , экстракция иона (<sup>6</sup>)  $UO^{4+}$  и синергетного димера (<sup>7</sup>)  $[UO_2NO_3(HR_2)]_2 \cdot 2HR$ . Цель данной статьи — выяснить механизм процесса на примере экстракции уранилнитрата ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д-2-ЭГФК) из сильноокислых сред, а также дать количественное описание процесса в широком интервале кислотности.

Была исследована экстракция урана (IV) при его исходных концентрациях 4,25 и 1,6 г/л из азотнокислых растворов в широком интервале кислотности, а также при введении высаливателей (нитратов лития, натрия и аммония) в 2 M азотную кислоту (рис. 1). Использовался 0,195 M раствор Д-2-ЭГФК в  $CCl_4$ . Для выяснения механизма экстракции в области концентраций  $HNO_3 > 2 M$  было изучено влияние концентрации водородных ионов при ионной силе  $\mu = 5$  (рис. 2). Постоянство ионной силы поддерживалось смесью нитратов лития и натрия при соотношении 7:5, что позволило сохранить уровень гидратации, характерный для азотной кислоты. Оказалось (рис. 2, кривая 1), что коэффициент распределения ( $D$ ) обратно пропорционален концентрации ионов водорода в первой степени. (При использовании  $LiNO_3$  или  $NaNO_3$ , не обеспечивающих поддержание постоянного уровня гидратации, мы получили соответственно  $D \sim [H^+]^{-1,17}$  и  $D \sim [H^+]^{-0,53}$ .)



Рис. 1. Зависимость  $D$  от  $NO_3^-$  при экстракции урана (VI) 0,195 раствором Д-2-ЭГФК в  $CCl_4$ : 1 — концентрация урана (VI) в исходной водной фазе 1,6 г/л; 2 — 4,25 г/л; 3, 4 и 5 — влияние высаливателей  $LiNO_3$ ,  $NaNO_3$  и  $NH_4NO_3$  в присутствии 2 M  $HNO_3$  и 4,25 г/л урана (VI)

Логарифмическая зависимость коэффициента распределения от концентрации  $NO_3^-$ -ионов (рис. 2, кривая 2) оказалась не вполне линейной; тангенс угла наклона кривой близок к единице, но возрастает от 1,0 до 1,5. Это объясняется изменением коэффициентов активности  $\gamma_{\pm}$  (постоянство ионной силы  $\mu = 5$  поддерживалось соляной кислотой, так как  $UO_2Cl_2$  экстрагируется Д-2-ЭГФК очень незначительно, а  $\gamma_{\pm}$  для  $HNO_3$  и  $HCl$  заметно отлича-

ются)\*. Из изложенного можно сделать вывод, что  $D \sim [\text{NO}_3^-]/[\text{H}^+]$ . Таким образом, отпадает представление о чисто сольватном механизме (ибо тогда коэффициент распределения не должен зависеть от концентрации водородных ионов); отпадает и предположение о наличии только ионообменного механизма, так как  $D \sim [\text{NO}_3^-]$ . Наконец, отпадает и предположение об образовании димерного комплекса  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HR}_2)]_2$ .

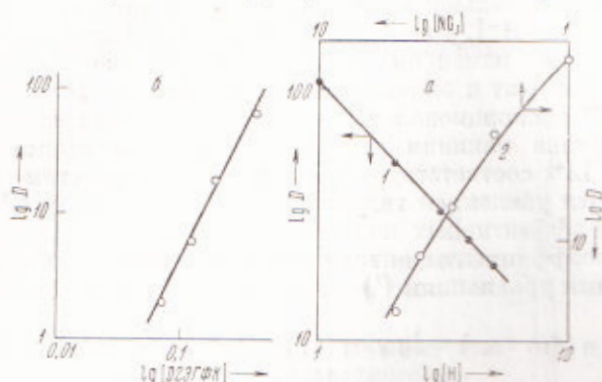


Рис. 2. Зависимость  $\lg D$ :  $a$  — от концентрации ионов; 1 —  $[\text{H}^+]$  и 2 —  $[\text{NO}_3^-]$  при полной силе  $\mu = 5$  и  $b$  — от концентрации экстрагента (Д-2-ЭГФК)

$\cdot 2\text{HR}$ , так как в таком случае коэффициенты распределения должны расти пропорционально концентрации урана (VI). Однако из рис. 1 следует, что при возрастании в исходном водном растворе концентрации урана (VI) коэффициент распределения падает (причем приблизительно пропорционально изменению квадрата концентрации свободного экстрагента).

Можно сделать вывод, что экстракция уранилнитрата в сильнокислой среде происходит по обменно-сольватному механизму с образованием смешанного комплекса, содержащего один неорганический и один органический анион. Учитывая, что сольватное число  $q = 2$  (тангенс наклона прямой рис. 2б равен двум), имеем



Тогда эффективная константа экстракции будет

$$\bar{K}_{12} = \frac{D [\text{H}^+] \gamma_{\pm \text{H}^+}^2}{[\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm \text{U}}^3} \frac{1}{S^2}, \quad (2)$$

где  $S$  — концентрация свободного экстрагента с учетом димерной формы экстрагента и экстракции азотной кислоты.

$$S = \frac{(S_0/2 - 2y_{\text{U}})}{1 + \bar{K}_{\text{H}^+} x_{\text{H}} [\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm \text{H}^+}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad (3)$$

где  $y$  и  $x$  — равновесные концентрации соответственно в органической и водной фазе,  $S_0$  — аналитическая концентрация экстрагента,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды,  $\gamma_{\pm}$  — коэффициенты активности в водной фазе, индексы U и H означает уранилнитрат и азотную кислоту\*\*.

\* Использование  $\text{HClO}_4$  для обеспечения постоянства ионной силы непригодно из-за значительной экстрагируемости  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ ; кривая получается с максимумом:  $D = 37$  при  $x_{\text{HClO}_4} = 3,5 M$  и  $x_{\text{HNO}_3} = 1,5 M$ .

\*\* Предварительно была изучена экстракция азотной кислоты Д-2-ЭГФК и найдено, что константа экстракции (моносольватадигидрата  $\text{HNO}_3$ )  $\bar{K} = 3,4 \cdot 10^{-3}$ , т. е. в 60 раз меньше, чем при экстракции ТБФ.

Тогда

$$D_{12} = \bar{K}_{12} \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\pm\text{U}}^3}{\gamma_{\pm\text{H}}^2} S^2. \quad (4)$$

Из соотношения (4) ясно, почему возрастание кислотности влияет на изменение  $D$  незначительно: если в водной фазе присутствует только кислота, то  $[\text{NO}_3^-] \approx [\text{H}^+]$ , множитель  $[\text{NO}_3^-]/[\text{H}^+]$  сокращается и  $D$  меняется лишь за счет изменения  $\gamma_{\pm}$  и  $S$ . Добавка же высаливателя при  $[\text{H}^+] = \text{const}$  приводит к значительному увеличению  $D$  (рис. 1), так как в этом случае  $D$  пропорционален концентрации нитрат-ионов. Ясна и качественная картина влияния высаливателей. Возрастание  $D$  в ряду  $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{Li}^+$  соответствует общим закономерностям высаливания<sup>(8)</sup> и объясняется усилением гидратации катионов в ряду  $\text{NH}_4^+ - \text{Li}^+$ .

При расчете эффективных констант экстракции по формуле (2) использовались коэффициенты активности в смешанной среде, найденные по приближенным уравнениям<sup>(8)</sup>

$$\lg \gamma_{\pm\text{H}}(x_{\text{H}}, x_{\text{выс}}) = \lg \gamma_{\pm\text{H}}(x_{\text{H}}, 0) + 0,5(\delta_{\text{H}}^* + \delta_{\text{выс}}^*)x_{\text{выс}}, \quad (5)$$

$$\lg \gamma_{\pm\text{U}}(x_{\text{U}}, x_{\text{выс}}) = \lg \gamma_{\pm\text{U}}(x_{\text{U}} = x_{\text{H}}/3) + 0,5(\delta_{\text{U}}^* + \delta_{\text{выс}}^*)x_{\text{выс}}. \quad (6)$$

Значения  $\delta_{\text{H}}^*$ ,  $\delta_{\text{U}}^*$  и  $\delta_{\text{выс}}^*$  являются тангенсом угла наклона прямых  $\lg \gamma_{\pm} = f(x)$ . По данным<sup>(9, 10)</sup> мы нашли  $\delta_{\text{H}}^* = 0,091$ ;  $\delta_{\text{U}}^* = 0,088$ ;  $\delta_{\text{Li}^+}^* = 0,091$ ;  $\delta_{\text{Na}^+}^* = -0,037$ ;  $\delta_{\text{NH}_4^+}^* = -0,069$ . Константы оказались практически постоянными и составили: в отсутствие высаливателей  $\bar{K} = 1,25 \cdot 10^4$ ; (табл. 1) при добавлении  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  соответственно  $\bar{K} \sim 1,4 \cdot 10^4$ ,  $\bar{K} \sim 1,1 \cdot 10^4$ ,  $\bar{K} \sim 0,72 \cdot 10^4$  (расхождения в значениях эффективных констант экстракции связаны с приближенным характером расчета коэффициентов активности). Постоянство констант свидетельствует о правильности механизма. Дополнительным указанием на правильность выбранного механизма является работа<sup>(11)</sup>, в которой показано, что при смешении сильно кислого раствора уранилнитрата с дибутилфосфорной кислотой осаждаются дибутилфосфаты состава  $\text{UO}_2\text{NO}_3(\text{HR}_2)$  и  $\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{HR}_2$ .

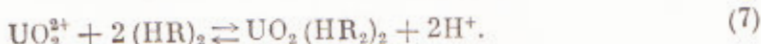
Таблица 1

Экстракция уранилнитрата 0,195 M раствором Д-2-ЭГФК в  $\text{CCl}_4$  из азотнокислых растворов

$\text{C}_{\text{HNO}_3}$ , M	Концентрация U (VI) в водной фазе, мг/л	Коэффициент распределения, D	Концентрация свободного экстрагента, S, мол/л	Каскающаяся константа равновесия, $\bar{K} \cdot 10^{-3}$	Коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (5), $\gamma_{\pm\text{H}^+}$	Коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (6), $\gamma_{\pm\text{U}}$	Эффективная константа равновесия, $\bar{K} \cdot 10^{-4}$
2	260	15,4	0,0635	3,84	0,86	0,602	1,30
3	248	16,2	0,0622	4,22	1,05	0,742	1,15
4	217	18,5	0,0592	5,25	1,31	0,890	1,29
5	205	20,0	0,0550	6,64	1,62	1,12	1,25
6	190	20,5	0,0497	8,34	1,97	1,35	1,32
7	205	20,0	0,0442	10,26	2,36	1,66	1,33
8	216	18,7	0,0385	12,70	2,78	1,98	1,26
9	230	17,5	0,0329	16,80	3,24	2,36	1,25

Наблюдаемое уменьшение коэффициента распределения урана (VI) при  $[\text{HNO}_3] > 7 \text{ M}$  объясняется уменьшением концентрации свободного экстрагента за счет экстракции азотной кислоты, поскольку  $D \sim (\gamma_{\pm\text{U}}^3 / \gamma_{\pm\text{H}}^2) S^2$ , а  $\gamma_{\pm\text{U}}$  возрастает с увеличением кислотности. В области низких кислотностей по нашим данным  $D \sim [\text{H}^+]^{2-}$ , т. е. экстракция идет по

уравнению



Коэффициент распределения будет тогда

$$D_1 = \frac{\bar{K}_1 S^2}{[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\pm\text{U}}^3}{\gamma_{\pm\text{H}}^4} \quad (8)$$

Расчетом эффективной константы для ионообменной области получено  $K_1 = 8100$ .

Уравнение

$$D = D_1 + D_{12} = \left[ \frac{\bar{K}_1}{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\pm\text{H}}^4} + \frac{\bar{K}_{12} [\text{NO}_3^-]}{[\text{H}^+] \gamma_{\pm\text{H}}^3} \right] S^2 \gamma_{\pm\text{U}}^3 \quad (9)$$

описывает наряду с ионообменным и обменно-сольватным механизмом также и переходную область (рис. 3).

Определенный интерес представляет вопрос о возможности существования чисто сольватного механизма, т. е. образование соединения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HR}$ . Нетрудно показать, что в случае образования этого сольвата с константой  $\bar{K}_2$  константа экстракции  $\bar{K}_{12}$ , рассчитанная по уравнению (2), должна возрастать с концентрацией азотной кислоты

$$\bar{K}_{12} = \bar{K}_{12\text{ист.}} + \bar{K}_2 x_{\text{H}}^2 \gamma_{\pm\text{H}}^3$$

Однако, такое возрастание не наблюдается. Если считать, что  $\bar{K}_{12}$  определена нами с точностью  $\pm 10\%$ , т. е.  $\pm 10^3$ , то поскольку при высоких концентрациях азотной кислоты ее активность также составляет  $10^2 - 10^3$ , можно заключить, что  $\bar{K}_2$  не может превышать нескольких единиц. Это означает, что сольватный комплекс практически не образуется, по-видимому, из-за стерических препятствий. При использовании диалкилфосфорной кислоты нормального строения  $\bar{K}_{12}$  уже заметно возрастает, т. е. наблюдается заметная экстракция по сольватному механизму ( $\bar{K}_{12} = 2,8 \cdot 10^4$ ,  $\bar{K}_2 = 4,0 \cdot 10^3$ ), хотя основным продолжает оставаться обменно-сольватный механизм. Найдено, что в ряду диалкил-фосфорные-фосфоновые-фосфиновые кислоты роль сольватного механизма повышается и для двух последних кислот в сильнокислой области ( $> 2M$ ) он становится основным; этот механизм является и наиболее структурно-чувствительным: при замене RO-группы на R значение  $\bar{K}_2$  возрастает в 20 раз, тогда как  $\bar{K}_1$  — в 4 раза.



Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных (точки) с расчетом по уравнениям: 1 — (9), 2 — (4) и 3 — (8)

Поступило  
15 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. V. Healy, J. Kennedy, J. Inorg. and Nucl. Chem., 10, 1—2, 128 (1959).  
<sup>2</sup> C. J. Hardy, J. Inorg. and Nucl. Chem., 21, 3—4, 348 (1961). <sup>3</sup> C. F. Baes, R. A. Zingaro, C. F. Coleman, J. Phys. Chem., 62, 2, 129 (1958). <sup>4</sup> T. Sato, J. Inorg. and Nucl. Chem., 25, 1, 109 (1963). <sup>5</sup> M. Asano, N. Kohsaka, T. Nishi, Bull. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ., 27, 49 (1965). <sup>6</sup> A. A. Немодрук, Л. П. Глухова, Радиохимия, 9, 3, 304 (1967). <sup>7</sup> В. М. Вдовенко, Н. Г. Вавилов, Радиохимия, 11, 2, 234 (1969). <sup>8</sup> A. M. Rozen, Solv. Ext. Chem. North—Holland, Amsterdam, 1967. <sup>9</sup> P. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, М., 1963. <sup>10</sup> W. Jr. Davis, H. I. Bruint, J. Inorg. and Nucl. Chem., 26, 1069 (1964). <sup>11</sup> П. Г. Крутиков, А. С. Соловник, ЖНХ, 15, 6, 1610 (1970).