

УДК 542.61+546.791+661.718.1

ХИМИЯ

В. Г. ТОРГОВ, Т. В. УС, В. А. МИХАЙЛОВ, академик А. В. НИКОЛАЕВ

**О СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ СОЛЕЙ
УРАНИЛА СМЕСЯМИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
С ТРИБУТИЛФОСФАТОМ И ДИ-*n*-ОКТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

Общеизвестный синергетический эффект, наблюдающийся при экстракции урана смесями диалкилфосфорных кислот с ТБФ при низких концентрациях урана и кислотности водной фазы, независимо от природы аниона, обусловлен образованием в результате катионного обмена смешанного комплекса состава $UO_2(NH_2)_2 \cdot TBF$ (¹). С увеличением концентрации урана этот эффект сохраняется лишь для нитрата уранила (²⁻⁴) и исчезает или сменяется антагонистическим для хлорида (⁵) и сульфата уранила (^{6, 7}). Обнаруженный нами новый синергетный эффект для смесей Д2ЭГФК(NH) + ТБФ в области высоких концентраций сульфата уранила сопровождается извлечением урана по координационному механизму в форме UO_2SO_4 , при этом в качестве экстрагента фактически выступает ди-2-этилгексилфосфат уранила (^{8, 9}). Аналогичный эффект, как будет показано ниже, наблюдается и для других солей уранила (нитрат, хлорид) при их высоких концентрациях в водной фазе и использовании в качестве донорных добавок ТБФ и ди-*n*-октилсульфоксида (ДОСО).

С целью установления областей существования отмеченных выше и принципиально различающихся синергетических эффектов исследована экстракция сульфата, хлорида и нитрата уранила смесями Д2ЭГФК с ТБФ и ДОСО в широкой области концентраций солей уранила (от $4 \cdot 10^{-2}$ до 3 *M*). Данные об экстракции смесями Д2ЭГФК + ДОСО получены впервые (литературные сведения об использовании сульфоксидов в качестве компонента синергетных смесей с β -дикетонами касаются экстракции индикаторных количеств урана (¹⁰⁻¹²)).

Общий вид изотерм экстракции сульфата (рис. 1) и хлорида (рис. 2) уранила смесями Д2ЭГФК + ТБФ и Д2ЭГФК + ДОСО подобен. На изотермах можно выделить три области.

В области низких концентраций урана (область I) добавка нейтрального экстрагента (В) оказывает синергетическое действие, несмотря на падение термодинамической активности Д2ЭГФК за счет взаимодействия кислого экстрагента с донорной добавкой (¹³). Синергетический эффект обусловлен присоединением В к $UO_2(NH_2)_2$ по месту водородной связи в этом соединении. Для обеих солей уранила при использовании в качестве донорной добавки ДОСО, как и для смесей $NH + TBF$, наиболее высокие коэффициенты распределения (*D*) наблюдаются для эквимоллярных смесей. Сверхэквимоллярные количества В приводят к снижению *D* вследствие снижения активности NH . В соответствии с более высокими электронодонорными свойствами атома кислорода в ДОСО (¹⁴), при прочих равных условиях ДОСО является более сильным синергистом, чем ТБФ. Катионообменный синергетический эффект сохраняется до исходных концентраций урана в водной фазе ниже 0,11 *M* в случае смесей с 0,5 *M* Д2ЭГФК и 0,08 *M* в случае смесей с 0,3 *M* Д2ЭГФК, т. е. лишь до предельных для образования $UO_2(NH_2)_2 \cdot В$ концентраций урана.

В области умеренных концентраций урана (область II) смешанный экстрагент, независимо от природы В, оказывается хуже NH той же концентрации. Этот вывод согласуется с отрывочными данными (⁵⁻⁷). Вид

изотерм в области *II* обусловлен наложением антагонистического действия В и некатионообменного синергетного эффекта в области *III* на катионообменную экстракцию, а также недостатком НХ для образования синергетного комплекса $\text{UO}_2(\text{HX}_2)_2 \cdot \text{B}$. Протяженность области *II* приблизительно ограничивается отношением в органической фазе $\text{U} : \text{HX} = 1 : 2$. Конкретные границы между областями *II* и *III* определяются отношением В/НХ и природой синергиста. В связи с появлением нового синергетного

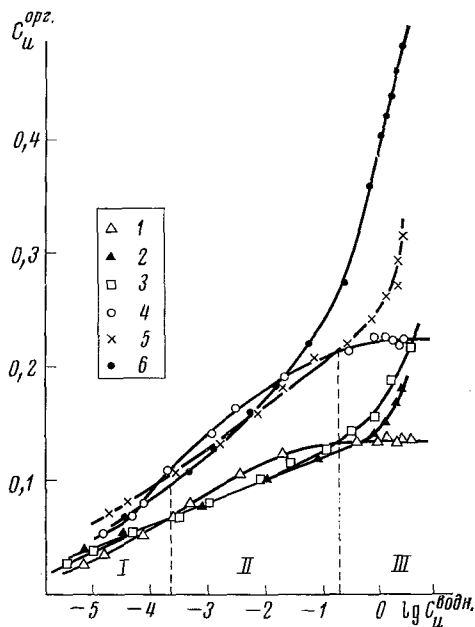


Рис. 1

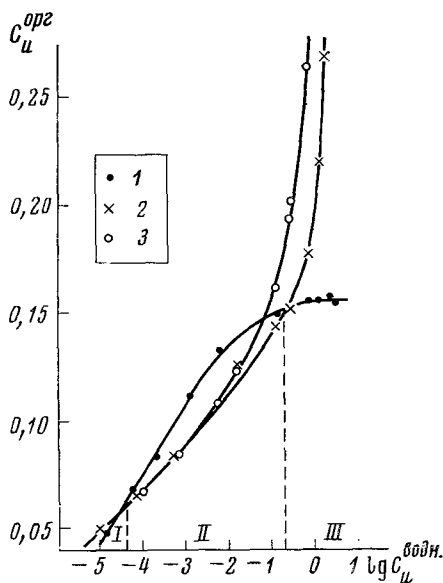


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы экстракции сульфата уранила Д2ЭГФК и ее смесями с ТБФ и ДОСО в бензоле при 25°С: 1 – 0,3 М Д2ЭГФК, 2 – 0,3 М Д2ЭГФК+0,3 М ДОСО, 3 – 0,3 М Д2ЭГФК+0,05 М ДОСО, 4 – 0,5 М Д2ЭГФК, 5 – 0,5 М Д2ЭГФК+0,5 М ТБФ, 6 – 0,5 М Д2ЭГФК+2,0 М ТБФ

Рис. 2. Изотермы экстракции хлорида уранила Д2ЭГФК и ее смесями с ТБФ и ДОСО в бензоле при 25°С: 1 – 0,3 М Д2ЭГФК, 2 – 0,3 М Д2ЭГФК+0,5 М ТБФ, 3 – 0,3 М Д2ЭГФК+0,5 М ДОСО

эффекта при высоких концентрациях солей уранила область *II*, как правило, сужается с увеличением отношения В/НХ и повышением реакционной способности донорной добавки.

В области высоких концентраций урана (область *III*) в отсутствие В отношение $\text{U} : \text{НХ}$ составляет 1:2,2 для сульфата уранила и 1:2 для хлорида. В случае смесей экстрагентов это отношение превышает 1:2, что невозможно при сохранении только катионообменного механизма экстракции. Добавление к НХ нейтрального экстрагента приводит к появлению в органической фазе хлорид- и сульфат-ионов, концентрация которых возрастает с ростом концентрации В в смеси *. Доля урана, извлекаемого в форме UO_2Cl_2 или UO_2SO_4 , увеличивается также при переходе от ТБФ к ДОСО, а при постоянной C_{B} — с ростом концентрации урана в водной фазе. Независимо от концентрации В в смеси и концентрации урана в водной

* Вклад UO_2SO_4 за счет экстракции чистыми ТБФ или ДОСО в общую концентрацию сульфата уранила в органической фазе не превышает нескольких процентов, в случае уранилхлорида он заметно выше.

фазе, разница между общей концентрацией урана в органической фазе и концентрацией хлорида или сульфата уранила, отнесенная к концентрации НХ, для UO_2SO_4 составляет $0,448 \pm 0,003$ (ТБФ) и $0,440 \pm 0,008$ (ДОСО), а в случае UO_2Cl_2 $0,5 \pm 0,006$ (ТБФ и ДОСО), т. е. такое же значение, что и в отсутствие В. Наличие аниона минеральной кислоты в органической фазе, наряду с подкислением водной фазы эквивалентным по отношению к НХ количеством кислоты, свидетельствуют об одновременном извлечении урана в области III по катионообменному и координационному механизмам. Опыты по экстракции урана смесями В со специально синтезированным ди-2-этилгексилфосфатом уранила (UO_2X_2) показали, что координационная экстракция солей уранила смесями НХ+В в области III обусловлена образующимся в результате катионного обмена ди-2-этилгексилфосфатом уранила.

Экстракция UO_2SO_4 смесями UO_2X_2 +В (концентрация UO_2X_2 изменялась от 0,01 до 0,25 М, а В от 0,1 до 0,5 М) в бензоле количественно описывается одной константой, характеризующей процесс присоединения сольватированной одной молекулой В молекулы UO_2SO_4 к звену полимерной цепи UO_2X_2 . Рассчитанные по формуле $K = C_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^{\text{орг}} / (m\gamma_{\pm})^2 C_{\text{UO}_2\text{X}_2} C_{\text{В}}$ ($C_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^{\text{орг}}$, $C_{\text{UO}_2\text{X}_2}$ и $C_{\text{В}}$ — концентрации UO_2SO_4 , UO_2X_2 (в расчете на мономер) и В в органической фазе, мол/л; m и $\gamma_{\pm}$ — моляльность и моляльный коэффициент активности UO_2SO_4 в водной фазе), константы имеют значения 114 и 365 соответственно для ТБФ и ДОСО. Об экстракции смесями UO_2X_2 +ТБФ с более высоким содержанием ТБФ в смеси сообщалось в (8, 9).

Экстракция нитрата уранила Д2ЭГФК и ее смесями с ТБФ и ДОСО характеризуется рядом особенностей.

На основании исследований, выполненных с разбавленными растворами $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (до 0,1 М), принято считать, что насыщение НХ завершается образованием средней соли UO_2X_2 (15). В действительности же при высоких концентрациях урана в водной фазе даже в отсутствие В отношение $\text{U}:\text{НХ}$ превышает 1:2 (рис. 3, 3). Дополнительное извлечение урана преимущественно в форме $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ наблюдается после перехода НХ в UO_2X_2 .

В присутствии ДОСО (рис. 3, 1 и 2), как и в случае эквимольных смесей НХ+ТБФ (2-4), во всем изученном интервале концентраций $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ смеси НХ+ДОСО оказываются более эффективными, нежели взятые раздельно НХ и ДОСО (рис. 3, 6). Избыточная концентрация урана в органической фазе, обусловленная извлечением нитрата уранила, в области плато, где свободная НХ практически отсутствует, приблизительно пропорциональна концентрации ДОСО ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$: ДОСО=1:2). Средняя соль UO_2X_2 и ее смеси с ТБФ и ДОСО также способны извлекать значительные количества уранилнитрата (рис. 3, 4, 5, 8).

В отличие от UO_2SO_4 и UO_2Cl_2 , изотермы экстракции нитрата уранила смесями НХ+ДОСО нигде не пересекают изотерму для чистой НХ, т. е.

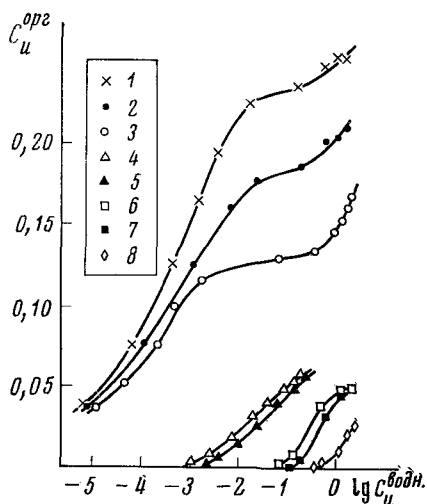


Рис. 3. Изотермы экстракции нитрата уранила ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, ди-2-этилгексилфосфатом уранила, ТБФ, ДОСО и их смесями в бензоле при 25°С: 1 — 0,28 М НХ+0,2 М ДОСО, 2 — 0,28 М НХ+0,1 М ДОСО, 3 — 0,28 М НХ, 4 — 0,09 М UO_2X_2 +0,1 М ДОСО, 5 — 0,09 М UO_2X_2 +0,1 М ТБФ, 6 — 0,1 М ДОСО, 7 — 0,1 М ТБФ, 8 — 0,09 М UO_2X_2 .

антагонистическая область II в этом случае отсутствует, что, вероятно, связано с предпочтительным переходом в органическую фазу менее гидратированного нитрат-иона при неизменных процессах взаимодействия НХ с донорной добавкой. Предельное отношение $U:X:NO_3:ДОСО$ в крайней точке на кривой 1 приблизительно соответствует составу $UO_2X_2 \cdot UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ДОСО$. Такой же валовый состав был обнаружен Быховцевым и сотрудниками (²⁻⁴) при насыщении уранилнитратом смесей НХ с ТБФ. Детальным анализом экстракции UO_2SO_4 смесями $UO_2X_2 + ТБФ$ показано (^{8, 9}) образование в органической фазе продуктов присоединения UO_2SO_4 и ТБФ к полимерным цепям $(UO_2X_2)_n$ состава $UO_2X_2 \cdot UO_2SO_4 \cdot 2ТБФ$.

Таким образом, при экстракции всех исследованных солей уранила смесями НХ+В при высокой концентрации урана в водной фазе обнаруживаются сильные синергетические эффекты. Действительными компонентами синергетных смесей являются UO_2X_2 и В. ДОСО превосходит ТБФ по своему синергетическому действию.

Авторы выражают благодарность А. Н. Глинской и А. Б. Шалину за участие в экспериментальной работе.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
6 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. Markus, A. S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, London - N. Y. - Sydney - Toronto, 1969, p. 836.
- ² В. Л. Быховцев, Г. Н. Мелихова, Радиохимия, т. 11, 619 (1969).
- ³ В. Л. Быховцев, Радиохимия, т. 12, 412 (1970).
- ⁴ В. Л. Быховцев, Т. Я. Зимица, Радиохимия, т. 12, 686 (1970).
- ⁵ T. Sato, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 27, 1853 (1965).
- ⁶ К. Б. Браун и др., Технология атомного сырья, Тр. II Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии, т. 7, М., Атомиздат, 1959, стр. 324.
- ⁷ T. Sato, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 26, 311 (1964).
- ⁸ В. А. Михайлов, В. Г. Торгов, Т. В. Ус, ДАН, т. 214, 1121 (1974).
- ⁹ В. А. Михайлов, В. Г. Торгов, Т. В. Ус, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 14, в. 6, 67 (1974).
- ¹⁰ M. S. Subramanian, A. Viswanatha, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 31, 2575 (1969).
- ¹¹ M. S. Subramanian, S. A. Pai, ibid., v. 32, 3677 (1970).
- ¹² M. S. Subramanian, S. A. Pai, Austr. J. Chem., v. 26, 77 (1973).
- ¹³ В. А. Михайлов, Э. Ф. Григорьева, С. К. Харченко, Радиохимия, т. 9, 2 (1967).
- ¹⁴ В. Г. Торгов, В. А. Михайлов, Экстракция неорганических веществ, Новосибирск, «Наука», 1970, стр. 222.
- ¹⁵ T. Sato, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 25, 109 (1963).