

**ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МАЯК»
ФГУП «ПО «МАЯК»**

На правах рукописи

**КОННИКОВ
АНДРЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**ТРИБУТИЛФОСФАТ ВО ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ РАЗБАВИТЕЛЯХ ДЛЯ
ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ ИЗ
АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

02.00.14 – Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Член-корреспондент РАН

Тананаев Иван Гундарович

ОЗЁРСК – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 <i>Применение экстракции в процессе извлечения и очистки урана</i>	9
1.2 <i>Применение экстракции в процессе переработки облучённого ядерного горючего</i>	9
1.3 <i>Особенности экстракции</i>	10
1.4 <i>Экстрагенты в экстракции</i>	12
1.5 <i>Применение разбавителей в экстракционном процессе</i>	15
1.6 <i>Стабилизированные эмульсии в экстракционном процессе</i>	31
1.7 <i>Радиационно-химическая устойчивость экстракционных систем</i>	36
1.8 <i>Регенерация экстракционных систем на основе растворов ТБФ в разбавителях</i>	43
1.9 <i>Фторированные разбавители для ТБФ</i>	46
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 <i>Материалы и реагенты</i>	50
2.2 <i>Методики экспериментов и оборудование</i>	51
2.3 <i>Методы аналитического контроля</i>	61
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ТБФ – ФТОРИРОВАННЫЙ РАЗБАВИТЕЛЬ	65
3.1 <i>Эксплуатационные физико-химические свойства исследуемых разбавителей</i>	65
3.2 <i>Исследование экстракционных свойств системы ТБФ - формаль n2</i>	78
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭКСТРАГЕНТА ТБФ В ФОРМАЛЕ n2	94
4.1 <i>Изучение влияния дозы γ-излучения, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные по отношению к урану, торию и плутонию свойства</i>	94
4.2 <i>Изучение влияния дозы внутреннего α-излучения, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные по отношению к плутонию свойства</i>	105
ГЛАВА 5. СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ	110
5.1 <i>Проверка экстракционного процесса извлечения и очистки урана от плутония и тория с использованием в качестве экстрагента раствора трибутилфосфата с объёмной долей 40 % в формале n2 в динамическом режиме</i>	110

<i>5.2 Стабилизация гидродинамического режима экстракционного процесса извлечения и очистки урана от плутония с использованием в качестве экстрагента раствора ТБФ в формале n2</i>	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
ЛИТЕРАТУРА	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время в ядерном топливном цикле при переработке образующихся азотнокислых растворов с целью извлечения урана и других ценных компонентов в качестве экстрагента практически повсеместно применяется ТБФ, который не может быть использован в чистом виде и требует введения в процесс вспомогательного компонента – разбавителя. Несмотря на широкое применение, «лёгкие» (класс парафинов) и «тяжёлые» (гексахлорбутадиен, ГХБД) разбавители не лишены недостатков. Первые – пожаровзрывоопасны, в них недостаточно хорошо растворяются сольваты ТБФ с рядом элементов, а ГХБД является чрезвычайно токсичным веществом (ПДК в воздухе рабочих помещений – 0,0001 мг/м³), запрещённым в производстве. Поэтому поиск новых приемлемых для промышленного использования разбавителей ТБФ являлся перспективной задачей, которая не была решена до начала наших исследований. В рамках настоящей работы мы обратили пристальное внимание на фторированные соединения, представляющие собой привлекательную альтернативу известным разбавителям вследствие их высокой химической устойчивости, малых токсичности, пожаровзрывоопасности, а также приемлемыми для жидкостной экстракции величинами плотности, вязкости и растворимости в воде. При этом особый интерес вызвали формали производных низших спиртов-теломеров $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$: тетрафторпропилового (формаль n1), октафторамилового спирта (формаль n2), их смесь (формаль 21), а также октафторамилгексафторпропиловый эфир (гексол-26) $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{HCFCF}_3$ как недорогие, доступные соединения, производимые отечественной промышленностью в больших количествах. Изучение их основных физико-химических, экстракционных и других свойств, а также возможности применения в качестве разбавителей ТБФ в экстракционном извлечении урана и трансурановых элементов из азотнокислых сред определили актуальность темы работы.

Цель работы

- изучение возможности применения формалей как производных соединений фторированных спиртов-теломеров в качестве разбавителей ТБФ в экстракционном процессе извлечения актинидов из азотнокислых растворов с последующей разработкой техно-

логического процесса извлечения и очистки урана и внедрением на ФГУП «ПО «Маяк».

Задачи и направления работы

- изучить основные физико-химические и экстракционные свойства растворов ТБФ во фторорганических разбавителях формалах n1, n2, 21 и гексоле-26 применительно к экстракционному извлечению актинидов из азотнокислых сред;

- исследовать радиационную стойкость экстракционной системы «ТБФ - фторированный разбавитель», включая влияние продуктов радиолиза на процессы коррозии нержавеющей стали;

- разработать процесс экстракционного извлечения урана из азотнокислых сред раствором ТБФ во фторорганическом разбавителе в динамическом режиме, адаптировав его на производстве ФГУП «ПО «Маяк».

Научная новизна работы

- впервые предложена экстракционная система на основе раствора ТБФ в формале n2 как недорогого, доступного фторсодержащего соединения, производимого отечественной промышленностью, для экстракционного извлечения урана из азотнокислых сред;

- исследованы физико-химические (плотность, температура кипения, динамическая вязкость, скорость расслаивания фаз, растворимость в водных средах) и экстракционные по отношению к урану, плутонию, торию свойства раствора ТБФ в формале n2 в зависимости от соотношения объёма органической и водной фаз, концентрации экстрагента, извлекаемого металла и азотной кислоты;

- изучено влияние ионизирующего излучения на гидродинамические и экстракционные свойства раствора ТБФ в формале n2;

- определён порог поглощённой дозы (>370 кГр), ведущий к возможному коррозионному воздействию продуктами радиолиза раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 на оборудование из нержавеющей стали;

- разработан динамический режим процесса экстракционного извлечения урана раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 из азотнокислых сред на установке – каскаде с пульсационным перемешиванием фаз.

Практическая значимость работы

- впервые разработана и внедрена на ФГУП «ПО «Маяк» современная экстракционная технология, основанная на использовании растворов ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 для извлечения урана из азотнокислых сред;
- внедрение разработанной технологии на ФГУП «ПО «Маяк» позволило отказаться от экологически опасного разбавителя ГХБД, что улучшило санитарную обстановку в производственных помещениях.

Основные положения, выносимые на защиту

- результаты исследования основных физико-химических и гидродинамических свойств растворов ТБФ во фторорганических разбавителях на основе производных низших спиртов-теломеров, их смеси и эфира;
- величины коэффициентов распределения тория(IV), урана(VI), плутония(IV) при экстракции растворами ТБФ в формале n2 из азотнокислых сред в зависимости от состава экстракционной системы и условий протекания процесса;
- пороги радиационного воздействия на экстракционную систему «40% ТБФ - формаль n2» применительно к её гидродинамическим, экстракционным и коррозионным свойствам;
- оптимальный состав экстракционной системы «ТБФ – формаль n2» для динамического экстракционного процесса извлечения урана из азотнокислых растворов в промышленном варианте.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в виде 3 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, патента РФ, а также были представлены на российских или международных конференциях: Вторая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озёрск, 2006), Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006» (г. Дубна, 2006), Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодёжь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (г. Северск, 2008), Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009» (г. Москва, 2009), Седьмая Российская конференция по ра-

диохимии «Радиохимия-2012» (г. Димитровград, 2012), 17th Radiochemical conference (Mariánské Lázně, Czech Republic, 2014), Всероссийская конференция «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2017» по направлению «Инновационные ядерные технологии» (г. Снежинск, 2017).

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части проведения экспериментов и анализа, трёх экспериментальных глав, а также заключения, изложенных на 130 страницах машинописного текста. Список литературы содержит 110 наименований. Работа содержит 38 таблиц и 17 рисунков.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

На сегодняшний день человечество научилось добывать и преобразовывать энергию из нескольких источников: не возобновляемых – угля, нефти, газа, торфа, горючих сланцев, ядерного топлива и возобновляемых, глобальную эффективность использования которых ещё предстоит доказать – солнца, ветра, воды, приливов, биогаза, геотермальных источников.

Мировые запасы энергии в ядерном топливе – уране и тории – значительно превышают запасы её в угле, нефти и газах. Кроме того, ядерное горючее обладает значительно большей теплотворной способностью по сравнению с обычными горючими материалами, и во многих случаях получение энергии из ядерного горючего может быть экономически более выгодным, чем получение её сжиганием обычного топлива.

Проблема использования ядерной энергии потребовала создания новых отраслей промышленности по производству исходного ядерного горючего, материалов для реакторостроения, по получению ядерной энергии и делящихся материалов, по переработке отработавшего ядерного горючего. Для работы энергетических ядерных реакторов требуется ряд материалов, это главным образом уран, торий, бериллий, цирконий и др. Получение и переработка этих и других материалов потребовали использования ряда химико-технологических процессов, включая выделение ядерного материала из природного сырья, очистку металлов от сопутствующих примесей, разделение изотопов, разделение металлов путём экстракции растворителями, разделение и очистку высокорadioактивных материалов.

Экстракция нашла широкое применение во многих процессах ядерного топливного цикла. Расцвет экстракционных методов приходится на середину XX века. Именно в то время проявился особый интерес к выделению элементов, применяемых в атомной промышленности [1 - 9]. Экстракция – наиболее широко применяемый метод разделения плутония, урана, тория, продуктов деления, находящихся в облучённом ядерном топливе.

1.1 Применение экстракции в процессе извлечения и очистки урана

В США, Австралии, Испании, Португалии, ЮАР в процессе экстракции урана из урановородных растворов находили применение 3 % раствор аламина-336 в керосине с добавкой 3 % изодецилового спирта, также 3 % раствор ДДФК в керосине, смесь Д2ЭГФК и ТБФ в керосине.

В большинстве случаев для аффинажа урана применяется экстракция ТБФ. В США на аффинажных заводах в экстракционном процессе извлечения урана использовали растворы ТБФ в керосине или гексане. Применение гексана объяснялось его большей химической стойкостью, меньшей плотностью и вязкостью. Однако, работа с гексаном, имеющим более низкую температуру вспышки, значительно опаснее. Использование гексана вместо керосина вдвое повысило производительность, но при этом, вследствие необходимости проведения мероприятий по обеспечению пожаро- и взрывобезопасности, заметно увеличилась стоимость сооружений.

В Англии на первом этапе развития атомной промышленности аффинаж осуществляли по методу пероксидного осаждения. Затем была введена одна ступень экстракции диэтиловым эфиром перед пероксидным осаждением. В настоящее время применяют многоступенчатый непрерывный экстракционный процесс с использованием ТБФ в керосине.

На аффинажном заводе во Франции были реализованы все стадии исторического развития экстракционного метода. Последовательно применяли диэтиловый эфир с высаливателем; более безопасный, менее воспламеняемый и летучий по сравнению с эфиром, метилизобутилкетон (гексон); раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в керосине [10].

1.2 Применение экстракции в процессе переработки облучённого ядерного горючего

Выделяют два основных направления переработки растворов от облучённого ядерного горючего, а именно: гидрометаллургические (водные) и пирохимические (сухие) процессы. Наибольшее распространение в мировой практике получили водные методы переработки, в частности экстракционные процессы извлечения и очистки ценных компонентов.

Значение экстракции велико в связи с тем, что в этом процессе легко осуществляется многократное повторение операций без увеличения расхода тепла или реактивов.

Это делает экстракцию чрезвычайно полезной, в частности, когда необходима либо высокая очистка, либо когда металлы обладают настолько близкими свойствами, что одна операция осаждения или кристаллизации не даст необходимой степени разделения. При разделении больших количеств металлов экстракция является более эффективным методом, чем ионный обмен. Экстракционный метод более гибок и интенсивен. Применяемые экстрагенты обладают большей ёмкостью по урану, чем твёрдые сорбенты, и расход их много ниже. Обращение экстрагента в производственном цикле происходит намного быстрее обращения сорбента. Экстракция характеризуется высокой избирательностью и чистотой разделения, возможностью работы с малыми количествами вещества без носителей, отсутствием загрязнения продукта, связанного с окклюзией и адсорбцией. Процессы, протекающие только в жидких фазах, легче контролировать, проще автоматизировать, аппаратура производительнее [11].

К недостаткам экстракции можно отнести растворимость (потерю) экстрагента в водной фазе, образование в некоторых случаях труднорасщепляющихся эмульсий и иногда третьих фаз, опасность пожаров из-за присутствия значительных количеств горючих веществ (керосин).

Наглядным примером исключительно эффективного применения экстракции является извлечение и разделение урана, плутония и нептуния раствором трибутилфосфата в углеводородных разбавителях в России, Франции, Великобритании, Японии при регенерации облучённого ядерного топлива АЭС.

1.3 Особенности экстракции

Существует несколько систем классификации экстракционных процессов. Принято считать, что наиболее целесообразными являются системы классификации, основанные на химизме процесса. Одной из первых была выдвинута классификация В.И. Кузнецова (1954 г.). В.И. Кузнецов подразделил механизмы экстракционных процессов на три группы: 1) «ониевый» механизм (кислородсодержащие экстрагенты экстрагируют в кислой среде с образованием ионного ассоциата оксониевого катиона с металлосодержащим анионом); 2) экстрагирование, основанное на потере сродства к воде; 3) простое физическое распределение.

Классификация В.В. Фомина подразделяет экстракционные процессы на три группы:

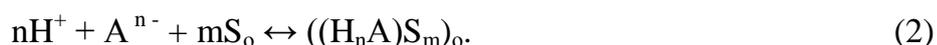
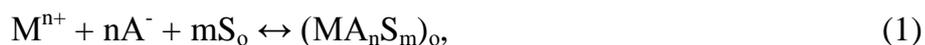
- 1) экстракция нейтральными экстрагентами;
- 2) экстракция органическими кислотами и их солями;
- 3) экстракция металлсодержащих анионов органическими основаниями и их солями.

А.М. Розен предложил три системы классификации экстракционных процессов. При этом в основу классификации предложил различные принципы:

- 1) характер диссоциации в фазах:
 - электролит-неэлектролит;
 - электролит-электролит;
 - неэлектролит-неэлектролит;
- 2) состояние растворённого вещества в водной фазе:
 - экстракция, при которой форма вещества в водной фазе не изменяется;
 - экстракция, при которой катионы за счёт комплексообразователей переходят в анионную форму;
- 3) характер взаимодействия экстрагируемого металла с экстрагентом:
 - действуют только ван-дер-ваальсовы силы;
 - взаимодействия за счёт образования водородной связи, а также донорно-акцепторные взаимодействия;
 - взаимодействия, связанные с образованием солей, причём экстрагентами являются кислоты и основания, например карбоновые кислоты, амины и др. [12].

В общем виде можно выделить четыре основных типа реакций экстракции: по сольватному, катионообменному, хелатосольватному и анионообменному механизмам.

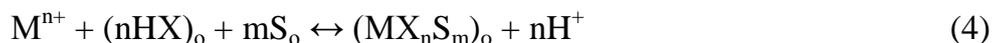
а) В случае образования сольвата соли металла (MA_n) или кислоты (H_nA) с нуклеофильным экстрагентом (S) процесс может быть схематически выражен соответственно уравнениями типа



б) При образовании хелата или соли извлекаемого металла с гидрофобной кислотой HX протекает реакция катионного обмена, описываемая уравнениями вида



в) При наличии в системе нуклеофильного экстрагента реакция (3) может дополняться образованием хелатосольвата в соответствии с уравнением



г) При образовании соли, включающей извлекаемый элемент в виде простого или комплексного аниона Y^{n-} , реакция экстракции описывается уравнением вида



В действительности, возможны более сложные разновидности экстракционных процессов, связанных, например, с существованием экстрагентов или экстрагирующихся соединений в виде ассоциатов или даже мицелл. Возможна также гидратация экстрагентов или извлекаемых соединений и неполное вытеснение молекулами экстрагента воды, гидратирующей извлекаемое соединение [13].

1.4 Экстрагенты в экстракции

Выделяют три класса экстрагентов: монодентатные, бидентатные, полидентатные. Для извлечения из нитратных растворов, например, плутония (IV) или урана (VI), катионы которых относительно легко образуют нейтральные комплексы с нитрат-ионами, достаточно использовать монодентатные экстрагенты, включающие в качестве функциональной группы одну фосфорильную или сульфоксидную группы, такие как трибутилфосфат или диоктилсульфоксид. Для извлечения из азотнокислых растворов трёхвалентных редкоземельных элементов находят применение бидентатные экстрагенты, например, дифосфиноксиды или фосфиноксидкарбамоилы, которые дают более прочные сольваты с солями металлов за счёт образования шестичленных циклов. Для извлечения из азотнокислых растворов менее склонных к комплексообразованию с NO_3^- -ионами катионов щелочноземельных или щелочных элементов требуется использование полидентатных экстрагентов, включающих более двух донорных групп или атомов, расположенных в виде цикла, чтобы создать пространственную возможность одновременного образования большого числа связей с извлекаемым катионом. К такому типу экстрагентов относятся краун-эфиры.

К экстрагентам предъявляются определённые требования: высокие коэффициенты распределения ценных компонентов, селективность в отношении ценных компонентов,

быстрота и чистота разделения фаз, малая взаимная растворимость в системе водный раствор – экстрагент, химическая и радиационная стойкость, возможно меньшие летучесть и токсичность, высокая температура вспышки, а лучше негорючесть экстрагента, доступность и простота синтеза, относительная лёгкость регенерации [14-16]. Плотность экстрагента должна отличаться от плотности водного раствора. Также одним из главных физических свойств органической фазы является вязкость. Знание характеристик вязкости, энергии межфазной границы, плотности сред крайне необходимо для суждения о кинетике процесса экстракции не только в смысле массопереноса, но и с точки зрения диспергирования фаз и скорости расслаивания приведённых в равновесие жидких фаз. Однако, органические экстрагенты, как правило, являются довольно вязкими средами. При этом вязкость органической фазы резко возрастает с увеличением насыщения её ионами металла. Повышение вязкости органической фазы выше определённого предела может резко затормозить процесс экстракции. Поэтому иногда нецелесообразно достигать значительного насыщения экстрагента металлами. Но даже при ограничении возможной насыщенности экстрагента в ряде случаев необходимо снижать вязкость органической фазы.

В качестве экстрагентов в процессе извлечения урана могут выступать кетоны, простые эфиры, сложные эфиры, спирты, альдегиды и нитропарафины. Углеводороды и галогенидные производные углеводородов практически не обладают экстракционными свойствами [14]. На этапе становления ядерной энергетики для переработки ядерного горючего в качестве экстрагентов применяли гексон (метилизобутилкетон), бутекс (дибутиловый эфир диэтиленгликоля) и амины. В России наибольшее распространение в урановой промышленности получили: ТБФ, кислые алкилфосфаты (в частности, Д2ЭГФК), алкилфосфонаты (ДАМФ, ДОМФ) и алкиламины (ТОА, ТЛА и др.).

Экстракционный метод с применением гексона был разработан в США (завод фирмы «Idaho Chemical») [3] и использовался на начальной стадии развития атомной науки и техники для разделения и очистки плутония и урана. Использование гексона было основано на хорошей экстрагируемости урана и плутония, в то время как для продуктов деления коэффициент распределения составляет несколько десятитысячных долей единицы. Однако, к существенным недостаткам гексона следует отнести: низкую температуру вспышки, большую растворимость в воде, химическая неустойчивость в растворах азотной кислоты, содержащих азотистую кислоту, использование в качестве

высаливателя нитрата алюминия, что создавало большие проблемы при последующем концентрировании отходов.

Для переработки облучённого горючего с небольшим временем выдержки применяли азотсодержащие органические экстрагенты, например третичные амины, обладающие высокой радиационной устойчивостью. Исследование радиационной стойкости растворов третичных аминов в ароматических разбавителях показало, что облучение не оказывает существенного влияния на поведение плутония в процессах экстракции и ре-экстракции, если доза не превышает $50 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$, накапливающиеся в экстрагенте первичные и вторичные амины практически не влияют на экстракцию плутония и его очистку. Однако, в случае использования в качестве разбавителя смеси сульфированного синтина и октилового спирта уже при дозе облучения $(5 - 10) \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ образуются продукты разложения, резко снижающие экстракцию плутония. Экстракция циркония и рутения растворами аминов увеличивается с ростом дозы облучения. В то же время очистка от присутствующего в исходных растворах палладия затруднена из-за высокой экстрагируемости его растворами аминов.

Более перспективными экстрагентами представлялись четвертичные аммониевые основания, преимущество которых перед третичными аминами состоит в их более высокой селективности [17].

Наибольшее распространение в экстракционных процессах извлечения и очистки металлов нашёл трибутилфосфат [18]. Экстракционный метод переработки облучённого ядерного горючего с применением ТБФ в качестве экстрагента в настоящее время стал классическим. Его используют в промышленных масштабах на большинстве радиохимических заводов [19]. Трибутилфосфат отвечает большинству требований, предъявляемых к экстрагентам.

К преимуществам ТБФ можно отнести:

- относительная дешевизна и доступность;
- высокая экстракционная способность по отношению к актиноидным элементам, коэффициенты распределения которых достаточно велики. Это позволяет осуществлять процесс экстракции в заметно меньших по объёму аппаратах, а, следовательно, и более экономично и получать при этом более хорошую очистку от осколочных элементов [20, 21];

- в качестве высаливателя используют азотную кислоту, которую можно легко ре-

генерировать с помощью простой дистилляции. Этим методом можно извлечь до 80 % кислоты, достаточно хорошо очищенной от продуктов деления;

- низкая летучесть и высокая температура вспышки [22].

Как любой экстрагент ТБФ имеет и недостатки:

- плотность близка к плотности воды;
- некоторые продукты деления (рутений, цирконий, ниобий) заметно экстрагируются наряду с ураном и плутонием;
- относительно высокая растворимость в воде (до 0,4 г/дм³);
- значительное снижение коэффициента распределения урана в присутствии анионов SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} и др.;
- сольваты четырёхвалентных актинидов недостаточно хорошо совместимы с углеводородными разбавителями (возможно образование третьей фазы);
- невысокая химическая и радиационная устойчивость и, как следствие, образование моно- и дибутилфосфорных кислот в процессе экстракции, что усложняет процесс и резко снижает аффинажный эффект [10].

1.5 Применение разбавителей в экстракционном процессе

Для устранения некоторых недостатков ТБФ: получения органической фазы с приемлемыми вязкостью, плотностью и поверхностным натяжением - применяют добавки к экстрагенту инертных разбавителей – несмешивающихся с водой жидкостей, хорошо растворяющих как экстрагент, так и сольваты извлекаемых металлов. Главные требования, предъявляемые при выборе разбавителя, – полная совместимость с экстрагентом и извлекаемыми соединениями металлов, химическая и радиационная стойкость, малая растворимость в воде, пожаровзрывобезопасность, нетоксичность.

Выделяют два класса разбавителей – «тяжёлые» и «лёгкие». К «тяжёлым» разбавителям, потенциально применимым в экстракционных процессах, относятся такие как: хлороформ, четырёххлористый углерод, тетрахлорэтилен, ГХБД, фреон-112, пентахлорэтилметилловый эфир. К «лёгким» разбавителям - керосин, синтин, н-додекан, н-парафины [17].

Физическими свойствами, определяющими пригодность разбавителя для практического использования, являются температуры кипения, замерзания и вспышки, вязкость, плотность, поверхностное натяжение, растворимость в водной фазе. Введение

разбавителя в экстракционную систему может привести как к снижению, так и к повышению указанных выше параметров физических свойств системы. Так, например, введение *n*-алканов в экстракционную систему снижает температуру вспышки и повышает температуру замерзания экстракционной смеси. Большое значение имеют свойства разбавителя, обуславливающие его взаимодействие с экстрагентом и влияющие на распределение экстрагента между водной и органической фазами, на распределение экстрагируемых компонентов системы, на совместимость с разбавителем сольватов экстрагируемых соединений [23]. Введение *n*-алканов в экстракционную систему приводит к ухудшению совместимости некоторых сольватов нитратов четырёхвалентных актиноидов с данными разбавителями. Также введение разбавителя может привести к изменению радиационно-химической устойчивости экстракционной системы. К основным показателям, характеризующим пригодность разбавителя, относится содержание примесей иной химической природы, поступающих в разбавитель из исходного сырья или образующихся при синтезе. Содержание примесей подлежит ограничению, поскольку они ухудшают свойства экстракционной системы. Так, жирные спирты и карбоновые кислоты снижают не только коэффициенты распределения извлекаемых компонентов вследствие сольватации функциональных групп нуклеофильных экстрагентов, но и радиационно-химическую устойчивость экстрагента. Некоторые ароматические соединения ингибируют разложение экстрагента за счёт передачи тем или иным путём энергии молекул от молекул последних к молекулам ароматических веществ. Однако, при большом содержании ароматических соединений в экстрагентах наблюдаются и существенные отрицательные явления: быстрое возрастание продуктов нитрования и задержание осколочных элементов (циркonia) органической фазой уже при малых дозах облучения [24, 25].

В качестве разбавителей, в основном, используются предельные углеводороды (синтин, нормальные парафины, изо-парафины (РЖ-3, Izopar)), реже углеводороды ароматического ряда (полиалкилбензол), галогенорганические соединения и другие. В США для разбавления ТБФ применяли смеси нефтяных фракций, известные под названием шелл-2342, амско-125-82, ультрасен. В Маркуле и Саванна-Ривере разбавителем ТБФ является *n*-додекан [25].

Низкие токсичность, растворимость в водных растворах, летучесть, вязкость выгодно отличают углеводородные разбавители от прочих разбавителей. Отрицательная

особенность углеводородов – склонность к нитрованию и окислению под действием азотной и азотистой кислот, возможность при определённых условиях образования второй органической фазы трибутилфосфата с плутонием (IV) и торием (IV). Основным недостатком предельных углеводородов является их пожароопасность – температура вспышки паров раствора 25 % ТБФ – 75 % синтина в смеси с воздухом – 63 °С. В системе ТБФ-синтин за счёт продуктов нитрования захват экстрагентом γ -излучателей в 50-60 раз выше, чем в системе ТБФ- CCl_4 .

Разбавление ТБФ четырёххлористым углеродом повышает его избирательность. Главное преимущество CCl_4 по сравнению с предельными углеводородами является его негорючесть и взрывобезопасность. К недостаткам CCl_4 можно отнести высокую летучесть, токсичность, значительную растворимость в водных растворах, образование вследствие радиолитического и гидролитического распада хлор-ионов (в кислых растворах соляной кислоты), вызывающих повышенную коррозию аппаратуры.

ГХБД негорюч и взрывобезопасен. По сравнению с CCl_4 ГХБД имеет меньшую летучесть, что позволяет проводить процессы с ГХБД без постоянной подпитки экстракционной смеси разбавителем, в том числе, при повышенных температурах. ГХБД имеет очень малую растворимость в воде ($\leq 5 \text{ мг/дм}^3$), что значительно уменьшает потери разбавителя с водными растворами.

ГХБД и растворы ТБФ в ГХБД имеют большую вязкость по сравнению с системами, содержащими CCl_4 . Однако, для системы ТБФ-ГХБД скорость расслаивания органической и водной фаз на стадиях экстракции, промывок и реэкстракции незначительно отличаются от результатов, полученных в сравнимых условиях для системы ТБФ - CCl_4 . Объясняется это большим поверхностным натяжением системы, которое играет значительную роль в скорости расслаивания фаз.

ГХБД обладает достаточной радиационно-химической устойчивостью. Основным продуктом радиолитического распада ГХБД является хлор-ион. Свободного хлора, а также кислородсодержащих соединений хлора в облучённых растворах обнаружено не было. Выход хлор-иона составляет 2,7 молекулы/100 эВ при интегральной поглощённой дозе $1,64 \cdot 10^{22} \text{ эВ/см}^3$ (для CCl_4 при тех же условиях - 11 молекул/ 100 эВ).

Недостатки ГХБД – высокая токсичность (ПДК ГХБД в атмосфере рабочих помещений – $0,0001 \text{ мг/м}^3$ воздуха), необходимость очистки сточных вод от ГХБД, осложнения в процессе упаривания, трудность эвакуации тяжёлого разбавителя из экстракци-

онной аппаратуры при производстве ремонтных работ.

Тетрахлорэтилен по ряду свойств занимает промежуточное положение между CCl_4 и ГХБД (летучесть и растворимость в воде), по вязкости ($0,93 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) и токсичности (ПДК ($0,01 - 0,02$) $\text{мг}/\text{м}^3$) он одинаков с CCl_4 . По гидродинамическим характеристикам (плотность, поверхностное натяжение, скорость расслаивания фаз, унос фаз) и экстракционной способности системы ТБФ-ТХЭ использование ТХЭ в качестве разбавителя ТБФ является вполне приемлемым [26].

Совершенная негорючесть фторхлоруглеродов (в частности, фреонов) делает перспективными работы с данными веществами. Отличительная особенность фреонов – химическая стойкость. При обычной температуре фреоны устойчивы к действию концентрированной серной кислоты и щелочей. Существенный недостаток – летучесть. По экстракционным характеристикам смеси фреонов и ТБФ близки к системам ТБФ- CCl_4 , ТБФ-ГХБД.

Особое место в номенклатуре разбавителей ТБФ занимают изо-парафины. По данным тестовых испытаний они несколько уступают по химической и радиационной стойкости углеводородам с прямой цепью, но превосходят последние по эффективности их регенерации от вредных продуктов радиолиза, спектр которых сдвинут в сторону низкомолекулярных соединений, сравнительно легко удаляемых из органического раствора водными промывками, предусмотренными технологическими схемами. Другим весомым преимуществом изо-парафинов перед н-парафинами является повышение растворимости сольватов Me (IV) (уран, плутоний, торий) с ТБФ. Исследования по образованию так называемой «третьей» фазы показали, что растворяющая способность разбавителя (определяется по критической концентрации металла до расслаивания экстракта (КК^{Me})) увеличивается с переходом от н-парафинов к изо-парафинам с присутствием в экстрагенте или в растворителе спиртов и ароматических углеводородов, а также с ростом температуры. Если раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в смеси н-парафинов $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ имеет КК^{Pu} около $22 \text{ г}/\text{дм}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, то для подобного раствора ТБФ в изо-парафине (гидрированном тетрапропилене) это значение приближается к $100 \text{ г}/\text{дм}^3$. К другим преимуществам изо-парафинсодержащих растворителей относятся: низкая температура замерзания, пониженная вязкость и образование продуктов разложения, например нитрования, с повышенной растворимостью в водной фазе. Неблагоприятным моментом является низкое содержание изо-парафинов в природной нефти ($0,25 - 0,5 \text{ %}$): $3,7 \text{ %}$ - в сур-

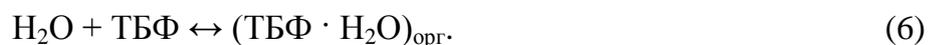
гутской, 3,8 % ромашкинской (Татария), 4,2 % - грозненской парафинистой [27].

Доля разбавителя в экстрагенте различна и колеблется в широких пределах – от 10 до 99,5 %. Степень разбавления ТБФ и тип разбавителя влияют как на растворимость ТБФ в воде и воды в ТБФ, так и на его экстракционные свойства. Для всех разбавителей имеет место снижение коэффициента распределения экстрагируемого соединения по мере снижения концентрации ТБФ. Кроме того, на величины коэффициентов распределения заметно влияет также природа разбавителя.

Влияние природы разбавителя на экстракцию связано как с его физическими свойствами, так и с различным характером его взаимодействия с молекулами ТБФ и сольвата экстрагируемого вещества [28, 29]. Наличие таких взаимодействий приводит к тому, что природа разбавителя существенно сказывается на характере отклонения коэффициентов распределения от идеального закона распределения [30].

В работе [31] на примере экстракции урана показано влияние различных разбавителей на экстракционную способность ТБФ. Установлено, что различие коэффициентов распределения урана при одной и той же его концентрации в водном растворе выражается влиянием природы разбавителя на экстракционное равновесие. Однако, по мере насыщения трибутилфосфата ураном влияние разбавителей на экстракционную способность ТБФ ослабевает, при этом коэффициенты распределения урана при использовании разных разбавителей ТБФ становятся практически одинаковыми. Это объясняется тем, что при больших концентрациях урана доля несвязанных молекул ТБФ становится очень малой, и те изменения активности ТБФ, которые вызываются заменой одного разбавителя другим, уже не могут существенным образом влиять на коэффициенты распределения урана.

Значительный интерес в экстракционных процессах извлечения металлов ТБФ представляет поведение воды [32]. Вода в органической фазе присутствует в виде гидратосольватов и свободном (не связанная в гидратосольваты) виде и оказывает влияние на активность экстрагента [33]. При низкой концентрации ТБФ в инертных разбавителях в органическую фазу переходит вода в соответствии со следующим уравнением:



При введении небольших количеств воды в ТБФ образуется комплекс $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТБФ}$. Состав комплексов в насыщенных растворах воды в ТБФ менее определённый [34].

В работе [35] показано, что при увеличении полярности органической фазы (за счёт введения различных разбавителей) возрастает концентрация воды в ней, при этом, чем выше полярность разбавителя, тем выше доля воды, переходящей в органическую фазу, что, в свою очередь, существенно сказывается на распределении урана.

Влияние различных разбавителей на экстракционную способность ТБФ хорошо просматривается на примере использования таких разбавителей, как хлороформ и дихлорэтан. Особенностью данных разбавителей является наличие в молекулах связей С-Н, расположенных по соседству со связями С-Cl. Атомы водорода в данных молекулах, за счёт смещения электронной плотности к атому хлора, оказываются локализованы. Следовательно, в этом случае можно ожидать образование водородных связей с фосфорильной группой молекулы ТБФ. Взаимодействие разбавителей с трибутилфосфатом можно проследить по изменению инфракрасного спектра ТБФ, в частности, по изменению полосы валентного колебания фосфорильной группы, лежащей в области $(1250 - 1300) \text{ см}^{-1}$.

Первоначально большинство авторов пыталось неудачно коррелировать влияние природы разбавителей на экстракционные свойства различных экстрагентов с их диэлектрическими постоянными и поляризуемостями. При этом не было выявлено однозначных зависимостей, так как было показано, что разбавители с одинаковыми диэлектрическими постоянными и поляризуемостями очень часто значительно различаются между собой по влиянию на экстракцию [36]. Более плодотворным оказалось рассмотрение влияния сольватирующей способности разбавителя [37].

Положение равновесия реакции в растворе (в том числе и реакции экстракции) и растворимость реагирующих веществ в значительной степени определяются одними и теми же термодинамическими функциями. Так, более высокая растворимость данного вещества соответствует понижению его коэффициента активности в растворе. Снижение коэффициента активности экстрагента, растворённого в разбавителе, обуславливает также снижение его экстракционной способности. Вместе с тем, очевидно, что понижение коэффициента активности продукта реакции, например, экстрагируемого соединения, способствует сдвигу равновесия реакции в сторону образования этого соединения [38]. Влияние разбавителя на коэффициент активности растворённого вещества может иметь двоякую природу. С одной стороны, растворённые частицы взаимодействуют с электростатическим полем окружающих молекул разбавителя без преиму-

ществительного взаимодействиями с какими-либо из последних. Такое взаимодействие называется неспецифическим эффектом сольватации. Следует различать полярную и неполярную неспецифическую сольватацию. Первая имеет чисто электростатическую природу и осуществляется за счёт взаимодействия электрических зарядов, которые имеются у полярных молекул разбавителя и растворённого вещества (взаимодействие диполь-диполь или ион-диполь). Второе основывается на взаимодействии дисперсионных сил между неполярными компонентами раствора [39].

Общепринято считать, что наибольшее влияние на экстракцию оказывают сольватирующие разбавители, в частности, проявляющие специфическую сольватацию [40]. Специфическая сольватация – это сольватация определённых групп молекул экстрагента, обусловленная комплексообразованием, односторонними флюктуациями концентраций компонентов смешанного разбавителя около частиц растворённого вещества, а также образованием водородных или донорно-акцепторных связей с молекулами разбавителя.

Сольватация нуклеофильной функциональной группы молекулы экстрагента электрофильной молекулой разбавителя (спирта, CHCl_3 , карбоновой кислоты) приводит к значительному снижению экстракции и в общем виде может быть представлена уравнением типа



где D – молекула разбавителя.

Специфическая сольватация электрофильной части молекулы экстрагента (например, атом H, присоединённого к азоту во вторичном амине) нуклеофильным разбавителем (эфиром, кетоном) приводит к тому, что неподелённая пара электронов на электронодонорной части экстрагента остаётся несвязанной и электронная плотность на ней возрастает, что способствует росту экстракции. Данная реакция в общем виде может быть представлена уравнением типа



На примере экстракции плутония в степени окисления +4 (Pu^{4+}) из азотнокислых растворов в раствор аминов в различных разбавителях в работе [41] показано, что добавление электрофильного разбавителя (п-ксилол + октиловый спирт) не только снижа-

ет экстракцию, но и вследствие уменьшения экстракционной способности сдвигает максимум зависимости коэффициента распределения плутония от концентрации азотной кислоты в область высоких концентраций азотной кислоты; нуклеофильный разбавитель повышает экстракцию и соответственно сдвигает максимум в область низких концентраций азотной кислоты. Причина состоит в изменении нуклеофильности функциональной группы молекулы экстрагента. Однако, специфическая сольватация может оказывать благотворное влияние на экстракционную систему. Так, например, добавление жирных спиртов к солям триалкиламмония повышает растворимость последних в неполярных органических разбавителях. Повышение растворимости, по-видимому, обусловлено сольватацией молекул солей триалкиламмония молекулами спирта (специфическое взаимодействие между анионами солей алкиламмония и молекулами спирта путём водородной связи); ввиду хорошей растворимости спиртов в неполярных разбавителях образующиеся сольваты также должны лучше растворяться в этих разбавителях, чем несольватированные соли [42 - 44].

Особенно сильное влияние нуклеофильные разбавители могут оказывать в случае настолько высокой электроакцепторной способности не функциональной части молекулы экстрагента, что в отсутствие этих разбавителей происходит «самосольватация» (ассоциация) молекул экстрагента по реакции



Ассоциация такого типа приводит к связыванию неподелённых электронных пар молекул экстрагента и к снижению его экстракционной способности. Введение нуклеофильных разбавителей в такую систему связывает высокорекреационноспособные электроакцепторные группы экстрагента, тем самым препятствует ассоциации экстрагента и вследствие этого приводит к росту коэффициентов распределения. Примерами экстрагентов, молекулы которых включают сильные электроакцепторные группы, являются соли первичных и вторичных аминов, кислые соли, образуемые третичными аминами с многоосновными кислотами, и амиды. Во-первых, роль акцепторов играют атомы водорода, присоединённые к атому азота, во-вторых, несвязанные кислотные атомы водорода кислоты, в-третьих, атомы водорода амидогруппы.

Количественное прогнозирование влияние природы разбавителя на экстракционную способность экстрагента основано в основном на использовании принципа линей-

ных зависимостей между изменениями свободных энергий (ЛСЭ).

Наиболее значительный шаг к упорядочению информации в области экстракции был сделан впервые Фоминым [45] и его сотрудниками, заложившими основы нового научного направления – математического описания процессов экстракции, исходя из рассмотрения этих процессов как химических реакций, подчиняющихся закону действующих масс. Создание математической модели распределения на основе закона действующих масс, в принципе, позволяет для каждой данной серии типа экстрагент – растворитель – водный раствор кислоты (или соли) – соединение извлекаемого элемента заменить массив данных о коэффициентах распределения при различных концентрациях компонентов единственной величиной – константой экстракции в сочетании с уравнением математической модели. Однако, наличие в математической модели параметров, описывающих влияние на экстракцию, а также трудоёмкость аппроксимации экспериментальных данных для нахождения «кажущихся констант» экстракции делают её громоздкой и неудобной для практического применения. Работы, проводимые на следующих, более высоких, ступенях иерархии исследований, привели к использованию уравнений на основе линейных соотношений свободных энергий.

Количественной мерой реакционной способности в случае данной реакционной серии является либо свободная энергия ΔF_i реакции, если рассматривается равновесие, либо свободная энергия активации $\Delta F_{\neq i}$, если рассматривается скорость реакции.

Из термодинамики и теории активированного состояния известно, что

$$\Delta F_i = - 2,303 RT \lg K \quad (10)$$

и

$$\Delta F_{\neq i} = - 2,303 RT \lg k + 2,303 RT \lg kT/n, \quad (11)$$

где K – константа равновесия,

k – константа скорости реакции.

В связи с этим, удобной с точки зрения химии мерой изменения свободной энергии является логарифм константы равновесия или скорости реакции.

ЛСЭ выполняется, если между величинами $\lg k_i$ для различных реакционных серий существует линейная зависимость

$$(\lg k_i)_m = \alpha + \beta (\lg k_i)_n, \quad (12)$$

где m и n – индексы реакционных серий,

α и β – постоянные.

В настоящее время этот принцип может считаться весьма общей эмпирической закономерностью. Согласно данному принципу влияние разбавителя на экстракцию может быть описано следующим уравнением

$$\lg K = \lg K_0 + a \cdot \text{ВР}, \quad (13)$$

где K – константа экстракции с данным разбавителем,

K_0 – константа экстракции при использовании эталонного разбавителя – бензола,

a – коэффициент, характеризующий данную серию экстракционных систем (a именно: наличие у экстрагента одного и того же реакционного центра при постоянстве условий реакции (температура, разбавитель и т.д.)),

ВР – параметр, не зависящий от типа экстракционной системы и характеризующий количественно влияние разбавителя.

Впервые наличие линейной корреляции между логарифмами констант экстракции и параметрами, характеризующих природу разбавителя, показано в 1967 г. [46]. Однако большинство разбавителей, для которых к этому времени в органической химии были разработаны соответствующие параметры, растворимы в воде. Поэтому была разработана новая шкала параметров, приложимая к разбавителям, наиболее часто применяемым в процессе экстракции. Соответствующие параметры были названы ВР (сокращённо – влияние разбавителя).

Анализ линейных зависимостей $\lg K$ от ВР показывает, что они соблюдаются только для реакций присоединения или образования двойных солей (реакции типа (1)), не связанных со значительными изменениями полярности компонентов, но учитывающих в числе прочих эффектов способность разбавителя специфически сольватировать нуклеофильные функциональные группы экстрагента. Корреляция логарифмов констант экстракции от ВР показана в работе [47] на примере экстракции хлоридов уранила, цинка и кобальта растворами триалкилфосфатов, три- n -октиламмонийхлорида и

ди-н-октиламмонийхлорида, длинноцепочечных диалкилсульфоксидов в различных разбавителях; экстракции нитратов Pu (IV), Th (IV), Bi (III), трёхвалентных актиноидов и лантаноидов из нитратных водных растворов нейтральными фосфорорганическими соединениями, длинноцепочечными диалкилсульфоксидами, амидами карбоновых кислот, нитратами длинноцепочечных триалкиламинов и т.д. Значения $I_g K$ повышаются с ростом ВР и, следовательно, изменяются при изменении разбавителя во всех подобных системах в следующей последовательности: алканы > циклогексан > толуол > бензол > нитробензол > 1,2-дихлорэтан > хлорбензол > бромбензол > четырёххлористый углерод > хлороформ > н-октанол. Для этих систем характерно образование симметричных (т.е. относительно малополярных) сольватов; длина алкильных цепочек представленных экстрагентов обычно превышает $C_6 - C_8$, то есть для них и образуемых ими сольватов характерно очень высокое физическое распределение между водной и органической фазами.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что влияние ВР зависит от соотношения сольватных чисел экстрагируемых комплексов. При увеличении сольватного числа влияние природы разбавителя на коэффициент распределения увеличивается, что соответственно влияет на избирательность. Для систем, в которых влияние разбавителя может быть выражено зависимостью от ВР, при одинаковых сольватных числах двух извлекаемых элементов избирательность экстракции данным нуклеофильным экстрагентом растёт при уменьшении параметра ВР разбавителя, то есть при увеличении способности разбавителя сольватировать нуклеофильную функциональную группу экстрагента. Соблюдение этого правила подтверждено на большом числе экстракционных систем, в том числе включающих пары нитратов Pu (IV) – Th (IV), Pu (IV) – Bi (III), Nd (III) – Dy (III); роданидов Am (III) – Ce (III), хлоридов Zn (II) – Co (II), U (VI) – Mo (VI), Zn (II) – Mo (VI) и др.

В тех случаях, когда преобладающее влияние на экстракционные равновесия оказывает не специфическая, а общая сольватация, обеспечивающая совместимость относительно полярных молекул экстрагента с малополярным разбавителем, а экстрагент обладает только нуклеофильными свойствами и не является донором водородной связи, с сильным изменением полярности, например, при экстракции по реакциям нейтрализации или ионного обмена (реакции (2) и (3)), для количественного описания экспериментальных данных вводится другая шкала параметров разбавителей, так называемая шкала

VP^* . Установлена применимость шкалы VP^* и в тех случаях, когда экстрагент обладает электрофильными свойствами (например, является гидрофобной кислотой), но разбавитель не обладает заметными электронодонорными свойствами. Использование этой шкалы также позволило найти большое количество корреляций уравнения (5) [48, 49]. Найдены линейные корреляции, например, для экстракции аминами соляной, бромистоводородной, йодистоводородной, роданистоводородной, хлорной, азотной, рениевой и других кислот; для экстракции длинноцепочечными алкилфосфорными кислотами катионов трёхвалентных лантаноидов и актиноидов, U (VI), Cd (II), Co (II), Zn (II) и др. Для экстракции аминами извлечение в этих системах увеличивается с ростом VP^* , при экстракции длинноцепочечными жидкими катионами падает с ростом VP^* , то есть в такой последовательности: алканы > циклогексан > четырёххлористый углерод > бутилбензол > бензол > хлорбензол > трихлорбензол > 1,2-дихлорэтан > 2-нитротолуол > нитробензол > хлороформ > октанол.

Исследования влияния параметра VP^* на экстракцию привели к выявлению следующих закономерностей: а) при реакциях анионного обмена увеличение VP^* в большей степени благоприятствует протеканию реакций, приводящих к образованию более полярных соединений в органической фазе, то есть рост VP^* способствует повышению избирательности экстракции анионов более сильных одноосновных кислот из среды более слабых и извлечению однозарядных анионов из среды двух- и многозарядных; б) при реакциях катионного обмена увеличение VP^* препятствует протеканию реакций превращения кислот в соли и снижает избирательность извлечения последних [50].

Шкала VP^* применима для описания также физического распределения экстрагентов между разбавителем и водной фазой, что важно для оценки растворимости экстрагентов в равновесной с экстрактом водной фазе. Оказалось, что логарифм константы физического распределения экстрагента (и сольвата) между водной и органической фазами зависит линейно от VP^* разбавителя и растёт при увеличении этого параметра.

Существует также третий тип экстракционных систем, для которого реакции экстракции не приводят к значительному изменению полярности соединений в органической фазе, но экстрагенты и сольваты относительно гидрофильны, константы их физического распределения сравнимы с константами образования сольватов (или ниже их), так что равновесие экстракции является сложной функцией как физического распределения, так и равновесия реакции образования экстрагируемого сольвата. Примером мо-

жет служить влияние природы разбавителя на экстракцию америция из сернокислых растворов сульфатом первичного алкиламина в виде сольвата состава (Амин Н)Am(SO₄)₂. Этот сольват, имея несимметричное строение, является веществом полярным, включает гидрофильные группы SO₄²⁻, гидрофобность катиона алкиламмония также относительно невелика, поскольку он содержит только один алкильный радикал. Это обуславливает относительно плохую совместимость сольвата с разбавителем и ограниченную константу его физического распределения между органической и водной фазами. С другой стороны, константа устойчивости этого сольвата очень велика. Поэтому при некоторых условиях определяющее влияние на экстракцию может оказывать физическое распределение сольвата и его совместимость с разбавителем, что находит отражение в росте коэффициента распределения америция с увеличением содержания хлороформа в разбавителе (н-додекан - хлороформ) до (80 – 90) % в соответствии с ростом ВР* этого смешанного разбавителя. Когда содержание хлороформа доходит до 90 % достигается такая высокая совместимость сольвата и экстрагента с разбавителем, что при дальнейшем повышении концентрации хлороформа определяющее значение приобретают факторы, влияющие на равновесие образования сольвата, и коэффициент распределения америция начинает уменьшаться в соответствии со снижением ВР. Вероятно, для подобных систем влияние природы разбавителя может быть описано в виде функции $\lg K = f(VP, VP^*)$. Поскольку для рассматриваемого типа экстракционных систем рост ВР и ВР* способствует повышению экстракции, наиболее удобными разбавителями для таких систем являются те, у которых совпадают высокие значения ВР и ВР*.

Применимость ЛСЭ к прогнозированию влияния природы разбавителя на экстракцию для большого числа систем экспериментально установлено в работах [46, 51, 52].

Наряду с разработанными шкалами ВР и ВР* проводились работы, направленные на создание и обоснование физического смысла нескольких новых шкал влияния разбавителей, разработанных в области физической органической химии. В работе [53] проведена сопоставительная оценка шкалы ВР*, предназначенной для описания влияния на экстракцию неспецифической сольватации, с известными и вновь разработанными эмпирическими шкалами влияния разбавителей. Проведённые эксперименты подтверждают объективный характер шкалы ВР* и её пригодность для описания влияния разбавителей в системах без специфической сольватации на экстракцию. Правомерность ис-

пользования шкалы BP^* , показанная на примере сотен экстракционных систем, подтверждается тем, что она коррелирует с параметрами для аналогичных разбавителей, выведенными в других шкалах и проверенными на огромном экспериментальном материале из других областей химии. Однако, ценность параметров, учитывающих влияние разбавителей на экстракцию, других шкал заключается в возможности их использования в целях ориентировочного прогнозирования в тех случаях, когда используется разбавитель, для которого параметр BP^* ещё не определён.

Корреляционные уравнения, основанные на линейных соотношениях свободных энергий, могут служить средством количественного описания и прогнозирования влияния природы различных компонентов экстракционных систем на константы экстракционного равновесия [54].

Существуют и другие подходы [55] к описанию влияния разбавителя на экстракционное равновесие. Однако, строгое описание влияния разбавителя затруднено из-за сложности экстракционной системы.

Разбавители ТБФ, используемые в промышленных масштабах

Разбавители, о промышленном использовании которых в Purgex-процессе известно в настоящее время, делятся на два типа:

- предельные углеводороды;
- галогенированные непредельные углеводороды (ГХБД).

По первому типу можно выделить следующие виды разбавителей:

- нормальные парафиновые углеводороды – или индивидуальные соединения (например, додекан), или смеси длинноцепочечных (C_9-C_{14}) углеводородов (например, так называемый NPH);

- продукты алкилирования или полимеризации углеводородов (например, гидрированный полипропилен тетрамер, НРТ);

- насыщенные нефтяные фракции (например, керосин, используемый на заводе Селлафилд в Великобритании).

В таблице 1.1 приведены составы разбавителей используемых в разных странах в качестве разбавителей ТБФ в Purgex-процессе на заводах по переработке топлива.

Таблица 1.1 – Составы углеводородных разбавителей, используемых в Purex-процессе на различных заводах [56, 57]

Разбавитель	Массовая доля, %			
	<i>n</i> -парафины	Разветвлённые парафины	Циклопарафины (нафтены)	Ароматические соединения
<i>n</i> -парафины	95 – 98	1 – 5	-	< 0,1
алканы C ₁₀ -C ₁₃	96	-	-	< 0,1
гидрированный тетрамер полипропилена (НРТ)	-	100	-	-
сульфированный синтин	90	10	-	-
керосин без запаха (ОК)	60	10	30	-
шеллсол-Т	-	100	-	-
Недолгое применение:				
ультразин	40	25	32	3
адекан-12	99	-	-	0,1
шелл Е-2342	5 - 10	20 - 35	60 - 70	0,1
солтрол-170	> 90	< 10	-	-

Используемые разбавители не лишены недостатков, поэтому в настоящее время ведутся поиски новых химически- и радиационностойких инертных разбавителей для фосфорорганических экстрагентов, удовлетворяющих общим предъявляемым требованиям.

Разбавители ТБФ, использовавшиеся в истории «ПО «Маяк»

Мировая практика применения экстракционных систем обозначила преимущества использования в качестве разбавителя ТБФ предельных углеводородов – природных и синтетических, индивидуальных или смешанных.

На первом отечественном заводе по переработке облучённого ядерного топлива АЭС и ядерно-энергетических установок в качестве разбавителя ТБФ с 1977 по 1978 г.г. использовался синтин – синтетическая смесь предельных углеводородов фракции $C_9 - C_{14}$ в основном C_{11} (Новочеркасский завод синтетических продуктов). Отличительным недостатком синтина является низкая температура вспышки, существенно повышающая пожароопасность экстракционной системы. Поэтому были продолжены поиски нового разбавителя ТБФ.

Из всего разнообразия на тот момент веществ выбор остановился на высококипящей фракции *n*-парафинов $C_{11} - C_{15}$ в основном C_{13} (Уфимский нефтеперерабатывающий завод). Главное отличие *n*-парафинов от синтина – более высокая температура вспышки ($T_{всп} > 90$ °С), делает экстракционную систему менее горючей. По таким показателям как образование продуктов окисления и нитрования *n*-парафины, в отличие от синтина, ничем не уступали *n*-додекану, являющемуся своеобразным эталоном радиационно-химической устойчивости среди предельных алифатических углеводородов. Извлечение и удержание плутония и других радионуклидов также сопоставимо для *n*-парафинов и *n*-додекана. В результате цикла положительных лабораторных и опытно-промышленных испытаний *n*-парафины были рекомендованы в качестве разбавителя ТБФ. С 1978 г. в качестве разбавителя ТБФ начали использовать РЭД-1 (разбавитель экстракционный деароматизированный). Положительным эффектом использования РЭД-1 в качестве разбавителя ТБФ, по сравнению с синтином, явились более низкий коэффициент распределения палладия. Это повлекло за собой отмену операции осаждения палладия в «голове» процесса, а также привело к снижению потерь экстрагента. Отрицательным моментом использования РЭД-1 явилось снижение скоростей расслаивания фаз на стадии регенерации оборотного экстрагента. Проблема была решена введением в раствор карбоната натрия диссольвана-4411. В целом, *n*-парафины показали свою состоятельность и по большинству показателей превосходили использовавшийся ранее синтин.

С 1995 г. в технологии комплекса РТ в качестве разбавителя ТБФ использовался РЭД-2 (Мозырский нефтеперерабатывающий завод, Республика Беларусь), обладающий примерно теми же характеристиками, что и РЭД-1.

Отсутствие мощностей по наработке парафинов на указанных выше заводах привело к необходимости поиска других производителей данного продукта.

С 2004 г. в технологии комплекса РТ в качестве разбавителя ТБФ начали использовать n-парафин фракции C_{13} (ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши Ленинградской области). Данный углеводородный разбавитель близок по своим свойствам к ранее использовавшемуся разбавителю РЭД-2 и удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к разбавителям в экстракционной технологии переработки ОЯТ.

Вследствие существующих недостатков экстрагентов на основе предельных углеводородов, параллельно изучались другие типы разбавителей. Внимание исследователей привлекали разбавители на основе галогенуглеродов и галогенуглеводородов, а также производные фосфора, кремния, бора, олова, титана. По ряду выше указанных причин предпочтение было отдано галогенуглеводородам. Предложенный в 1970 г. ГХБД был впервые внедрён на отечественном производстве в качестве разбавителя ТБФ в экстракционном процессе по переработке стандартных блоков на основе металлического урана. Двухлетний опыт производственной эксплуатации показал высокую технологичность новой экстракционной системы. Подтвердились опасения по негативному влиянию коррозионно-опасного хлора, образующегося в результате радиационно-химического разложения ГХБД, на конструкционные материалы оборудования. Было проработано техническое решение по ликвидации «застойных» зон экстракционных аппаратов. Повышенная коррозионная опасность ГХБД, наряду с его высокой токсичностью, предопределили дальнейшие поиски нового разбавителя ТБФ [58].

1.6 Стабилизированные эмульсии в экстракционном процессе

В ходе проведения экстракционных процессов на производстве сталкиваются с нарушениями гидродинамики процессов за счёт образования на границе раздела фаз органического и водного растворов стабилизированных эмульсий [59].

Агрегативная устойчивость эмульсий может обуславливаться многими факторами. При определённых условиях образование этих систем возможно даже путём самопроизвольного диспергирования. Так, эмульсии самопроизвольно образуются в двухкомпонентной гетерогенной системе (без эмульгатора) при температуре смешения, близкой к критической. Например, гетерогенная система вода - фенол самопроизвольно переходит в термодинамически устойчивую эмульсию при температуре несколько ниже критической ($T_{кр} = 66,4 \text{ }^\circ\text{C}$). В этих условиях межфазное натяжение настолько мало (менее $0,003 \text{ Дж/м}^2$), что оно полностью компенсируется энтропийным фактором. Как из-

вестно, таким свойством ещё обладают коллоидные ПАВ и растворы ВМС. Сильное понижение поверхностного натяжения и увеличение энтропии при добавлении ПАВ (третьего компонента) в систему позволяет получить термодинамически устойчивые (самопроизвольно образующиеся) эмульсии и в обычных условиях, а не только при критических температурах смешения.

В термодинамически устойчивых и самопроизвольно образующихся эмульсиях частицы имеют очень высокую дисперсность. Большинство же эмульсий являются микрорегетерогенными, термодинамически неустойчивыми системами, что обусловлено наличием избыточной свободной энергии вследствие большой межфазной поверхности. Последняя уменьшается из-за коалесценции (слияния) капель дисперсной фазы. Коалесценция энергетически выгодна (особенно в бинарных системах) и происходит до тех пор, пока не образуются два слоя жидкости. Разделение эмульсий осуществляется, как правило, в две стадии. Сначала довольно быстро осаждаются (всплывают) и коалесцируют крупные капли. Значительно более мелкие капли остаются в виде «тумана», который отстаивается довольно долго.

Агрегативная устойчивость эмульсий количественно характеризуется скоростью их расслоения, или временем жизни отдельных капель в контакте с другими. Чаще пользуются первой характеристикой. Её определяют, измеряя высоту (объём) отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии. Скорость расслаивания зачастую определяет производительность аппаратуры всего экстракционного процесса. На практике для интенсификации разделения фаз используют центробежные силы и применяют различные устройства или насадки, которые располагают в отстойниках. В ряде случаев расслаиванию способствует электрическое поле. Без эмульгатора устойчивость эмульсии обычно небольшая. Стабилизация эмульсий с помощью ПАВ обеспечивается вследствие адсорбции и определённой ориентации молекул ПАВ, что вызывает снижение поверхностного натяжения и увеличение энтропии. Ориентирование ПАВ в эмульсиях следует правилу уравнивания полярностей Ребиндера: полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы - к неполярной фазе. В зависимости от типа ПАВ (ионогенные, неионогенные) капельки эмульсии приобретают соответствующий заряд или на их поверхности возникают адсорбционно-сольватные слои.

Эмульгирующая способность ПАВ характеризуется гидрофильно-липофильным

балансом (ГЛБ) или гидрофильно-олеофильным соотношением (ГОС). Если ПАВ лучше растворяется в воде, чем в масле, образуется прямая эмульсия м/в, если растворимость его лучше в масле, то получается обратная эмульсия в/м (правило Банкрофта). Прямую эмульсию дают эмульгаторы с числом ГЛБ, равным 8 - 13, а при числе ГЛБ 3-5-6 получают обратные эмульсии. Эффективность эмульгатора тем выше, чем больше сродство полярных и неполярных частей его молекул к соответствующим фазам эмульсии. Например, наиболее эффективными эмульгаторами для получения прямых эмульсий углеводородов являются натриевые соли жирных кислот (мыла) с числом углеродных атомов 8 - 10, а также алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др.

Замена эмульгатора может привести к обращению эмульсии. Так, если к эмульсии м/в, стабилизированной натриевым мылом, добавлять раствор хлорида кальция, то эмульгатор переходит в кальциевую форму и эмульсия обращается, то есть органическая фаза становится дисперсионной средой. Это объясняется тем, что кальциевое мыло значительно лучше растворимо в масле, чем в воде.

Стабилизация обратных эмульсий с помощью ПАВ не ограничивается факторами, обуславливающими уменьшение поверхностного натяжения. ПАВ, особенно с длинными радикалами, на поверхности капелек эмульсии могут образовать плёнки значительной вязкости (структурно-механический фактор), а также обеспечить энтропийное отталкивание благодаря участию радикалов в тепловом движении. Структурно-механический и энтропийный факторы особенно существенны, если стабилизацию обуславливают поверхностно-активные высокомолекулярные соединения типа полиэлектролитов. Структурно-механический фактор - образование структурированной и предельно сольватированной дисперсионной средой адсорбционной плёнки - имеет большое значение для стабилизации концентрированных и высококонцентрированных эмульсий.

Стабилизация эмульсий возможна и с помощью высокодисперсных порошков. Механизм их действия аналогичен механизму действия ПАВ. Порошки с достаточно гидрофильной поверхностью (глина, кремнезём и др.) стабилизируют прямые эмульсии. Гидрофобные порошки (сажа, гидрофобизированный аэросил и др.) способны к стабилизации обратных эмульсий. Частицы порошка на поверхности капель эмульсий располагаются так, что большая часть их поверхности находится в дисперсионной среде. Для обеспечения устойчивости эмульсии необходимо плотное покрытие поверх-

ности капли. Очевидно, что, если степень смачивания частиц порошка - стабилизатора средой и дисперсной фазой сильно различается, то весь порошок будет находиться в объёме фазы, которая его хорошо смачивает, и стабилизации не произойдет.

Установлено, что стабилизации микрогетерогенных эмульсий способствует самопроизвольное образование ультрамикрогетерогенных эмульсий (микроэмульсий) вокруг частиц. Микроэмульсии (размер частиц 10 - 100 нм) образуются вследствие турбулентности в приповерхностных слоях частиц основной эмульсии. Слои капелек микроэмульсий выступают в роле структурно-механического барьера, замедляющего коагуляцию основной эмульсии [60].

Основу стабилизированных эмульсий («медуз») при переработке облучённого ядерного топлива составляют кремний, цирконий, палладий, то есть элементы, склонные к гидролизу и образованию коллоидов. Постепенно разрушаясь, стабилизированная эмульсия выделяет органическую и водную фазы, а оставшаяся её часть представляет собой плёнку глубокополимеризованных скоагулированных коллоидных частиц. Большую роль в образовании «медуз» играет природа стабилизаторов эмульсий (лиофильные и лиофобные) и тип эмульсии.

Особенно большое влияние на гидродинамику процессов экстракции оказывают разность плотностей фаз, поверхностное натяжение и вязкость, влияющие на коалесценцию капель, размер и устойчивость вторичных капель эмульсии (микроэмульсии), которые возникают при коалесценции первичных капель, скорость осаждения дисперсий и, в конечном итоге, – на скорость и полноту расслаивания фаз.

В растворах, полученных в процессе переработки ТВЭЛ ВВЭР, возможно присутствие полимеризованной формы кремния [61, 62]. Коллоидные частицы кремневой кислоты следует рассматривать как соединение водородосодержащего кремнезёма с ионизированной кремневой кислотой. Кремневая кислота, как и любая другая кислота, в той или иной мере может сольватироваться ТБФ и ДБФ. Получившийся сольват – поверхностноактивное вещество, имеющее как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Именно поэтому его молекула располагается на границе раздела фаз, причём её гидрофобная часть – ТБФ (ДБФ) – сольватируется молекулами разбавителя, находясь в органической части, а гидратированная гидрофильная часть – коллоидная кремневая кислота – находится в водной фазе. В результате создаётся агрегатированный слой из этих молекул, препятствующий слиянию капель эмульсии. При наличии ТБФ (ДБФ) в системе

объём «медуз» зависит от вида разбавителя. Для предельных и непредельных углеводородов с открытой цепью наблюдается строгая зависимость объёма «медузы» от длины углеродной цепи разбавителя. С ростом углеродных атомов от 1 до 12 объём «медуз» монотонно повышается, достигая максимума, а затем – снижается. При увеличении длины молекулы разбавителя (то есть при увеличении углеродных атомов) размеры сольвата и его оболочки увеличиваются, соответственно, увеличивается олеофильная часть получаемого сольвата и улучшаются его поверхностно-активные свойства. Однако, с другой стороны, при увеличении молекулы при большой её длине электростатические и химические силы связи в сольвате уменьшаются. Поэтому при большой длине молекулы разбавителя устойчивость полученной мицеллы снижается, а с ней снижается и объём «медузы».

Присутствие в водном растворе полимеризованной формы циркония приводит к появлению стабилизированных эмульсий. Коллоидный цирконий может образовывать сольват как с ди- и трибутилфосфатом, так и с разбавителем. Образующееся поверхностно-активное вещество с достаточно хорошим олеогидрофильным балансом, располагаясь на границе раздела фаз, за счёт электростатических сил, притягивает своей олеофильной частью другие молекулы разбавителя и стабилизирует эмульсию. С увеличением длины молекулы разбавителя объём «медуз» монотонно повышается, достигая максимума, а затем – снижается. Так для ГХБД (C_4) объём «медузы» составляет 1,5 % от объёма фазы, для синтина (C_{10-11}) - 13 %, для парафина (C_{13-14}) - 7 %. При равных концентрациях ДБФ количество стабилизированных эмульсий, образующихся в случае использования экстрагента 30 % ТБФ в ГХБД, несколько больше и область их появления сдвигается в сторону более низких концентраций ДБФ в экстрагенте, чем для аналогичной системы с н-парафинами.

Помимо циркония и лиофильных коллоидов кремния в растворах, полученных в процессе переработки ТВЭЛ ВВЭР, содержится значительное количество палладия, содержание которого зависит от глубины выгорания топлива. Наличие палладия в экстракционной системе, как показал первый опыт эксплуатации комплекса РТ, приводит к образованию стабилизированных эмульсий, что осложняет нормальное течение технологического процесса [63]. Экспериментально установлено что, объём образующейся стабилизированной эмульсии для растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в н-парафинах, ГХБД и сульфированном синтине зависит от содержания палладия в исходном растворе

и ДБФ в экстрагенте, увеличиваясь с ростом концентраций последних.

Экспериментально установлено, что палладий значительно в меньшей степени извлекается растворами ТБФ в н-парафинах и ГХБД, по сравнению с раствором ТБФ в сульфированном синтине, что имеет важное значение для организации технологического процесса с точки зрения предупреждения образования стабилизированных эмульсий.

Таким образом, возникающая на поверхности раздела при контакте водной и органической фаз стабилизированная эмульсия в большей степени определяется совместным влиянием присутствующих в водном и органическом растворах стабилизаторов эмульсий, чем типом разбавителя. Поэтому невозможно предложить такой разбавитель ТБФ, применение которого полностью исключило бы образование «медуз» [64].

1.7 Радиационно-химическая устойчивость экстракционных систем

Существенным фактором эксплуатации экстракционных систем является поведение ТБФ и разбавителя при контакте с высокоактивными растворами. Молекулы ТБФ и разбавителя при контакте с высокоактивными растворами претерпевают определённые изменения в процессах гидролиза, радиолиза, окисления, нитрования и др.

ТБФ представляет собой сложный эфир фосфорной кислоты и бутанола и может гидролизироваться как в кислой, так и в щелочной среде, что является серьёзным недостатком ТБФ. В кислых растворах происходит разрыв углерод-кислородных связей ТБФ с постепенным отщеплением молекул бутанола и образование соответственно дибутилфосфата (ДБФ), монобутилфосфата (МБФ) и, в конечном счёте, фосфорной кислоты. Образуется главным образом ДБФ и в 6 – 10 раз меньше МБФ, причём эти реакции идут как в водной, так и в органической фазах. В двухфазной экстракционной системе экстрагент – азотная кислота гидролиз происходит как в органической фазе за счёт растворённых в ней воды и азотной кислоты, так и в водной – за счёт растворённого в ней экстрагента [65].

Скорость гидролиза ТБФ с повышением температуры заметно увеличивается. В то же время с повышением доли разбавителя в экстрагенте скорость гидролиза ТБФ уменьшается. Кроме того, на скорость гидролиза влияют и такие факторы, как тип разбавителя, присутствие воздуха, а также действие радиации.

Продукты гидролиза ТБФ вызывают некоторые осложнения в процессах экстракционной переработки облучённого ядерного горючего растворами ТБФ. В частности,

накопление продуктов гидролиза ТБФ может привести к снижению селективности экстракционного процесса, ухудшению расслаивания фаз, образованию осадков [66].

Присутствие ДБФ уже при молярной концентрации $\sim 10^{-4}$ моль/дм³ заметно способствует усилению экстракции циркония и в меньшей степени ниобия, которые образуют с ДБФ прочные комплексные соединения. Кроме того, ДБФ образует очень прочные комплексные соединения как с ураном, так и плутонием (IV), которые также обладают большим сродством к органической фазе, что приводит к потерям урана и плутония с органической фазой при реэкстракции. Плутоний и торий при взаимодействии с ДБФ в растворе ТБФ в керосине способны образовывать труднорастворимые соединения. Из растворов ТБФ в бензоле и четырёххлористом углеводе осадок дибутилфосфата плутония и тория не выделяется [67, 68].

МБФ образует с ураном соединение, которое обладает большим сродством к водной фазе, в результате чего возможны потери урана с рафинатом при экстракции [69]. С плутонием (IV) МБФ образует соединение, которое плохо растворимо и в органических, и в водных растворах, что может также стать причиной потерь плутония.

Наряду с ДБФ, МБФ и другими продуктами гидролиза ТБФ в экстракционной системе образуются также кетоны, карбоновые кислоты, нитроэфиры, алкилнитраты, гидроксамовые и нитриловые кислоты и пр. Кроме того, возможно образование полимеров, состав которых точно не установлен, а при очень больших дозах облучения – газообразных продуктов, которые включают водород, углеводороды с $C_1 - C_4$, окислы азота, оксид и диоксид углерода. При этом состав образующихся продуктов и их выход при радиолизе растворов ТБФ будет зависеть от использованного разбавителя, так как скорость разложения ТБФ в различных разбавителях различна.

Применяемые в радиохимических производствах соединения: экстрагенты, разбавители, органические восстановители и ряд других реагентов относятся, как правило, к горючим жидкостям. Их контакты с азотной кислотой и нитратами солей металлов сопровождаются окислительными реакциями, протекающими в определенных условиях с выделением газообразных продуктов и повышением температуры [70]. Скорости окислительных процессов зависят от многих факторов: температуры, концентрации компонентов, их устойчивости к окислению азотной кислотой, а также от наличия каталитических добавок. При экстракционной переработке облученного ядерного топлива на интенсивность окислительных процессов существенное влияние оказывают радиационные

и радиационно-термические воздействия. В зависимости от условий окислительные процессы в экстракционных системах могут протекать с относительно постоянными скоростями образования жидкофазных и газообразных продуктов или в автокаталитическом режиме с саморазогревом смеси, а также с резко ускоряющимся газовыделением. В обоих случаях указанные выше процессы представляют потенциальную опасность вследствие роста давления в аппаратах вплоть до их деформации или разрыва.

В Соединённых Штатах за всю историю зафиксировано четыре случая взрыва «красного масла» - в 1953 году в Хэнфорде, в 1953 и 1975 годах на площадке в Саванна-Ривер и в 1959 году в Окридже [71].

Под «красным маслом» понимается вещество, образующееся после контакта органического раствора - как правило, трибутилфосфат – с продуктами его разложения, насыщенного экстрагируемыми нитратами тяжёлых металлов, с концентрированной азотной кислотой при температуре свыше 120 °С и воздействии ионизирующих излучений. При росте температуры до (130 - 164) °С происходит взрывное разложение «красного масла» [72]. Большое влияние на термическое разложение оказывает тип разбавителя экстрагента. Не существует углеводородного разбавителя ТБФ, которого можно считать безопасным в процессе формирования «красного масла» [73], хотя нормальные парафиновые углеводороды более безопасны, чем разбавители, которые содержат циклические или ароматические углеводороды [74].

Углеводородные разбавители в контакте с азотной кислотой при повышенной температуре частично подвергаются окислению и нитрованию, в результате чего образуются соединения с карбонильными и карбоксильными группами и различные нитропроизводные углеводородов. Образование продуктов окисления и нитрования при облучении системы углеводород – водный раствор азотной кислоты происходит через взаимодействие углеводородных радикалов с кислородом и нитрующим агентом (главным образом, NO_2 , а также HNO_2 и NO). Образование некоторых нитросоединений, и особенно нитрозосоединений, нежелательно, так как их присутствие увеличивает экстракцию продуктов деления и ухудшает коэффициент очистки ценных компонентов.

В результате действия ионизирующего излучения в органическом и водном растворах экстракционной системы протекают разнообразные радиационно-химические превращения, приводящие к изменению начального состава системы и накоплению различных продуктов радиолиза, нитрования, окисления, конденсации, полимеризации.

Некоторые из них способны существенно повлиять на нормальный ход технологического процесса. Характер и степень влияния продуктов разрушения на процесс экстракции зависят от концентрации радионуклидов, продуктов радиолиза ТБФ и разбавителя. Накопление последних определяется мощностью и дозой излучения, природой излучения, природой разбавителя, концентрацией кислорода, составом водных растворов, температурой [75].

Разбавители могут оказывать ингибирующее или сенсibiliзирующее влияние на радиационное разложение ТБФ. Масштаб воздействия зависит от строения разбавителя и характера присутствующих в нём примесей.

В присутствии алифатических углеводов наблюдается, хотя и незначительное, уменьшение радиационной устойчивости ТБФ. В то же время присутствие ароматических углеводов оказывает защитное влияние на молекулы ТБФ и приводит к снижению выхода кислых алкилфосфатов.

Под действием излучения наряду с разложением ТБФ имеет место и разложение разбавителя. Основным продуктом разложения CCl_4 под действием излучения при контакте его с водными растворами является соляная кислота. Выход хлор-иона при облучении раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в CCl_4 составляет 25 – 50 атомов на 100 эВ. В основном хлор-ионы переходят в водную фазу, а последующая регенерация азотной кислоты с её очисткой от малых количеств соляной кислоты при правильной организации процесса не составляет большого труда [76]. Для фторированных разбавителей образование под действием ионизирующего излучения коррозионно-опасных фтор-ионов также сопровождается переходом их основного количества в водную фазу. Организация процесса, исключая образование застойных зон в оборудовании, позволяет избежать повышенной коррозии конструкционных материалов. Дальнейшее обращение с водными растворами предполагает очистку азотной кислоты от плавиковой кислоты [77]. Действие облучения системы ТБФ - фторорганический разбавитель наряду с уменьшением скоростей расслаивания фаз, увеличения вязкости сказывается на изменении коэффициента распределения плутония [78, 79]. Так, при имитации радиационно-химических реакций, протекающих в экстрагенте, под действием ускоренных электронов было установлено, что коэффициент распределения плутония стабилен в пределах (10-15) % слегка возрастающая с интегральной поглощённой дозой в результате радиолитического накопления экстракционно-активных примесей. При исследовании

влияния внутреннего α -облучения экстрагента было установлено, что коэффициент распределения плутония снижается по мере увеличения интегральной поглощённой дозы. Основной предполагаемой причиной снижения коэффициента распределения плутония представляется комплексующее действие фтор-ионов, которые должны накапливаться при радиоллизе фторированного разбавителя за счёт захвата электронов атомами фтора с отщеплением фтор-ионов. Этот процесс весьма вероятен, так как сродство атома фтора к электрону ($3,45 \cdot 10^5$ Дж/моль) близко к энергии связи углерод – фтор ($4,35 \cdot 10^5$ Дж/моль). Константы устойчивости комплексов Pu и F⁻ на 3-4 порядка превышают соответствующие величины для нитратных комплексов. Замещая нитрат-ионы в координационной сфере атома плутония, фтор-ионы затрудняют его растворение в органических средах, понижая коэффициенты распределения. Аналогичное действие фтор-ионы, подобно ионам SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, оказывают на экстракцию U и особенно Th более всего при низкой кислотности раствора [80]. Выявленные различия в результатах, полученных непосредственным внутренним облучением экстрагента и облучением ускоренными электронами, наводят на мысль о преобладании разных направлений действия облучения в зависимости от его природы. Результирующее действие различных видов излучения носит, по всей видимости, сложный характер.

Образование конечных продуктов радиолиза связано не только с поглощением энергии каждым компонентом смеси, но и с воздействием на каждый компонент радикалов распада другого компонента: если на ТБФ действуют радикалы $\cdot\text{Cl}$ и $\cdot\text{CCl}_3$, то на CCl_4 могут воздействовать радикалы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{CH}_3$. Непрореагировавшие радикалы быстро диффундируют к границе раздела фаз, где их связывают радикалы радиолиза воды, частично они успевают прореагировать друг с другом ранее с образованием неактивных соединений (например, гексахлорэтан). При этом растворённый уранил-ион ускоряет процесс деактивации радикалов и возбуждённых комплексов. В однофазном органическом растворе время жизни радикалов больше и они воздействуют на ТБФ гораздо эффективнее [81].

Из всех испытанных индивидуальных углеводородов (н-парафины, изо-парафины, ароматические углеводороды, олефины и др.) наиболее устойчивы к действию азотной кислоты и радиации н-парафины состава C_{12} – C_{14} .

Для удаления из углеводородного разбавителя непредельных соединений используют предварительную обработку его 96 % серной кислотой при температуре 50 °С. Не-

которые заводы используют разбавитель, состоящий из тщательно очищенной смеси *n*-парафинов. Такой разбавитель, получаемый, например, из нефтяных дистиллятов, значительно более устойчив, чем очищенный керосин. *n*-додекан считается одним из наиболее стабильных разбавителей из ряда предельных углеводородов.

Сульфированный синтин – синтезированная смесь парафинов, содержащих 90 % *n*-парафинов и 10 % изо-парафинов, с температурой кипения (170 – 270) °С, после обработки олеумом по стойкости к действию азотной кислоты приближается к *n*-додекану.

На некоторых заводах в качестве разбавителя ТБФ используют синтетический продукт – гидрированный тетрапропилен, состоящий в основном из *n*-додекана и обладающий хорошей радиационной стойкостью.

При действии излучения на углеводородный разбавитель наблюдается образование ненасыщенных углеводородов и их полимеризация, а при большой дозе облучения выделяются и газообразные продукты.

Продукты радиолиза разбавителя могут оказывать негативное влияние на избирательность, рекстракцию солей металлов и гидродинамические характеристики экстракционных систем. Облучённые в контакте с водными растворами азотной кислоты углеводороды приобретают способность к экстракции микроконцентраций U, Pu, Zr, Nb, Ru, Pd и некоторых других металлов. При этом начальные стабильные продукты радиолиза разбавителей не участвуют непосредственно в извлечении металлов, а связывающие вещества возникают во вторичных радиационно-химических процессах. Так, например, высокой экстракционной способностью к плутонию обладают α -нитрокарбоновые кислоты. Кетоксимы и оксимы карбоновых кислот – менее гидроксиминокетоны и гидроксиминокислоты – легко полимеризуются и образуют с плутонием, цирконием, палладием и рядом других элементов прочные хелатные комплексы [82].

Применение более стабильных разбавителей позволяет в значительной степени улучшить очистку ценных компонентов от продуктов деления. При действии излучения на растворы ТБФ в таких чистых разбавителях в присутствии азотной кислоты разложение ТБФ может более существенно влиять на процесс экстракции, чем радиолиз разбавителя, так как количество образующихся нитросоединений за счёт радиолиза ТБФ соизмеримо или даже превышает количество нитросоединений за счёт разложения, например, сульфированного синтина или *n*-додекана.

Для заметного радиационного повреждения растворов ТБФ в разбавителе требу-

ется большая доза облучения. Причём разложение будет зависеть как от интегральной дозы облучения, полученной экстрагентом, так и от мощности дозы.

Поведение урана и плутония при экстракции растворами ТБФ в керосине практически не изменяется при дозе облучения $(0,2 - 2,0)$ Вт·ч/дм³. При повышении дозы до $4,3$ Вт·ч/дм³ наблюдалось удержание урана ($0,02$ %) и плутония ($0,3$ %) в органической фазе. Облучение растворов ТБФ в сульфированном синтине показало, что проведение процесса экстракции возможно вплоть до интегральной дозы облучения 200 Вт·ч/дм³. Однако, накапливающиеся в органической фазе продукты разложения экстрагента вызывают образование весьма плотных эмульсий и существенно влияют на скорость расслаивания фаз.

Таким образом, образующиеся под действием излучения продукты разложения ТБФ и разбавителя существенным образом ухудшают гидродинамические и селективные свойства экстракционной системы: уменьшают коэффициенты очистки ценных компонентов от примесей, ухудшают разделение фаз, увеличивают потери ценных металлов и повышают уровень активности в рециркулирующем экстрагенте. Основную роль в этих явлениях играют продукты радиационно-химического разложения углеводородных разбавителей, среди которых главную негативную роль играют продукты нитрования, окисления и смешанные продукты взаимодействия с ТБФ [83]. В то же время для галогенированных разбавителей, в частности CCl_4 , главным оказывается накопление коррозионно-опасных веществ – промежуточных хлорорганических продуктов радиолиза и, в конечном счете, HCl .

Выходы продуктов радиолиза для растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в нафтеновом разбавителе примерно в $1,5$ раза выше, чем для аналогичных растворов в n -парафинах (кроме продуктов окисления). Однако, стационарные концентрации продуктов для растворов с нафтенами устанавливаются значительно раньше, а их предельный уровень в $(3 - 6)$ раз ниже для малополярных продуктов нитрования и окисления и более чем на порядок ниже для карбоновых кислот по сравнению с растворами ТБФ в n -парафинах.

Углеводородные разбавители значительно уступают ГХБД по гидродинамическим характеристикам. Растворы ТБФ в ГХБД на стадии содовой регенерации сохраняют устойчивые и близкие к исходным скорости расслаивания фаз и величины межфазного поверхностного натяжения до доз не менее 240 Вт·ч/дм³.

Между парафиновыми и нефтяными разбавителями наблюдается заметное различие в динамике изменения параметров агрегативной устойчивости эмульсий с дозой облучения.

Необлучённые растворы ТБФ в РЭД-1 имеют более высокую скорость расслаивания фаз по сравнению с растворами ТБФ в РЖ-13. Под действием облучения скорости расслаивания в случае парафинового разбавителя на стадии содовой регенерации резко падают, и при дозах >50 Вт·ч/дм³ образуют стойкие нераслаивающиеся эмульсии. Растворы ТБФ в РЖ-13 сохраняют приемлемые для экстракционных аппаратов скорости расслаивания фаз (0,4 – 0,5 мм/с) до доз (100 – 120) Вт·ч/дм³.

Воспрепятствовать этим нежелательным явлениям можно снижением активности исходного водного раствора, использованием более чистого экстрагента и удалением продуктов разложения экстрагента и разбавителя из органической фазы.

1.8 Регенерация экстракционных систем на основе растворов ТБФ в разбавителях

Накопление в облучаемом растворе экстрагента продуктов радиолиза, гидролиза, окисления, нитрования и т.д. вызывают изменения его гидродинамических, экстракционных и эксплуатационных свойств, что приводит к различному роду нарушениям экстракционного процесса. В экстракционных схемах, основанных на применении ТБФ, предусматривается периодическая очистка от данных продуктов оборотного экстрагента.

Наиболее распространённый метод регенерации экстрагента – щелочная или карбонатная промывка экстрагента – обычно является достаточной при низких дозах облучения. Щелочная регенерация сравнительно легко удаляет кислые продукты деструкции экстрагента – ДБФ и МБФ, часть низкомолекулярных продуктов радиолиза разбавителя. Однако, при повышенных дозах облучения полностью восстановить свойства экстрагента не удаётся, и постепенно в нём накапливаются продукты разложения ТБФ и разбавителя. Облучение растворов ТБФ в углеводородном разбавителе ведёт к тому, что при многократном контакте с водными кислыми растворами все продукты радиационного нитрования (нитросоединения, органические нитраты) и окисления углеводов (альдегиды и кетоны) с числом углеродных атомов в прямой цепи от 12 до 16 остаются в органической фазе. Карбоновые кислоты плохо удаляются при щелочных обработках при

длине углеродной цепи выше 13 – 14. Основным процессом при облучении ГХБД в присутствии ТБФ в двухфазных системах при контакте с водными кислыми и щелочными растворами является радиационно-химическое окисление ГХБД с образованием хлорангидридов хлоркислот (дихлорангидрид дихлормалоновой кислоты, дихлорангидрид дихлормалеиновой кислоты, дихлорангидрид пентахлорацетоуксусной кислоты), более 80 % которых сохраняют углеродный скелет материнского соединения, и соляной кислоты. Подавляющая часть хлорангидридов, генерируемых излучением, гидролизуются уже на стадии экстракции и переходит в рафинат, другая часть остаётся в органической фазе [76]. Поэтому при повышенных дозах облучения требуется проведение частичной или полной глубокой регенерации.

Наиболее полно исследованы кислотно-щелочные обработки, включающие последовательную промывку оборотного экстрагента водными растворами соды, азотной кислоты, гидроксида натрия. При низкой степени разложения экстрагента такая регенерация обычно достаточно эффективна. Имеет значение последовательность кислотно-щелочной обработки. Во избежание образования осадков гидроксидов некоторых металлов, образующихся в щелочном растворе, обычно на первой промывке используют растворы карбоната натрия. Промывка азотной кислотой необходима для избавления от эмульсии, которая возникает при карбонатной обработке. Щелочную обработку проводят при температуре (45 – 55) °С, так как при повышенной температуре достигается более высокая степень очистки, а также лучшее расслаивание фаз. Содово-щелочные обработки облучённого раствора экстрагента достаточно полно удаляют МБФ и ДБФ, вымывается значительная часть радионуклидов, связанных в комплексы с продуктами радиолиза ТБФ и разбавителя, однако продукты радиолиза углеводородных разбавителей лишь частично выводятся из органического раствора.

Для повышения эффективности очистки промывку экстрагента проводят щелочными или карбонатными растворами, содержащими перманганат калия (гипохлорит натрия), в результате которой бутиловый спирт разрушается до масляной кислоты и в виде её соли переходит в раствор. Кислые продукты ТБФ и значительное количество продуктов радиолиза разбавителя, вследствие их окисления и сорбции на выделяющемся твёрдом диоксиде марганца, выводятся из раствора. Препятствием широкого использования этого метода является трудность отделения и утилизации осадков MnO_2 с последующим образованием больших объёмов САО. При обработке растворами гипохло-

рита натрия комплексообразующие продукты деления лиганды удаляются из облучённых органических растворов ТБФ более эффективно, чем при содовых или щелочных промывках. В этом случае удаётся избежать образования стабильных эмульсий. Однако метод не нашёл практического применения из-за нежелательного хлорирования экстракционной смеси и образования коррозионно-опасных продуктов. Промывки облучённых растворов ТБФ в углеводородных разбавителях растворами щавелевой кислоты или её смеси с карбонатом натрия, а также растворами фторида натрия позволяют полностью очистить экстракт от остаточной активности, однако удаление комплексообразующих лигандов незначительно. Кроме того, эффективность очистки от продуктов деления уменьшается с увеличением степени разложения разбавителя.

Для очистки от остаточных радионуклидов, наиболее трудно удаляемых продуктов разложения ТБФ и разбавителя – нитросоединений предлагалось использовать промывку экстрагента этаноламином, который образует с нитропарафинами соли, достаточно хорошо растворимых в аминной фазе. Однако, существенными недостатками являются значительные потери ТБФ из-за его повышенной растворимости в этаноламине и образование эмульсии при последующих кислотных промывках.

Альтернативой карбонатной промывке может быть использование бессолевых щелочных реагентов, например, производных гидразина (гидразин-гидрат, гидразин-карбонат, гидразин-оксалат). Данные реагенты по эффективности регенерации экстрагента сравнимы с содой, однако, существенным недостатком является плохое удаление продуктов радиолиза разбавителя и некоторых продуктов радиолиза ТБФ.

Выделяют сорбционную очистку экстрагента с использованием неорганических сорбентов и ионообменных смол. Ионный обмен, или сорбцию, используют как самостоятельный метод регенерации, так и дополнительную очистку после промывок различными растворами. В качестве сорбентов возможно использование оксидов металлов, силикагелей, углей и др. Среди оксидов металлов наилучшими показателями обладает алюмогель. На оксиде алюминия достигаются значительная степень очистки от ДБФ и продуктов радиолиза разбавителя. Недостаток – быстрое уменьшение ёмкости при регенерации влажных экстрагентов, содержащих азотную кислоту, для чего необходимо проводить предварительную сушку экстрагента сухим паром и удаление растворённой азотной кислоты. Этот недостаток устраняется при использовании в качестве сорбента оксида свинца или оксида титана.

На ионообменных смолах (например, Дауэкс, Амберлит) можно достигать хорошей очистки оборотного раствора экстрагента от остаточной активности и кислых продуктов радиолитиза ТБФ. Поведение продуктов радиолитиза разбавителя изучено мало. К недостаткам ионообменных смол можно отнести прочное удержание сорбентом радиоактивных элементов, особенно рутения, и невозможность последующей регенерации. Поэтому сорбционную очистку экстрагента лучше рассматривать в комбинированных схемах, например, наряду с химическими методами.

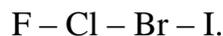
Отдельным методом регенерации экстракционных систем стоит дистилляция, являющейся наиболее эффективным. Возможность очистки обусловлена более низкой летучестью продуктов радиолитиза экстракционной системы, чем ТБФ и разбавителя. Опасность этого метода заключается в возможности термического разложения ТБФ. Поэтому чаще используют перегонку с водяным паром, вакуумной дистилляцией, над щёлочью, в токе азота и др. В зависимости от способа дистилляции, температуры процесса выход ТБФ и разбавителя может достигать (70 – 90) %, а коэффициент очистки от радиоактивных продуктов до 500. Недостатками являются сложность аппаратного оформления, потери экстрагента от термического разложения, неполнота очистки от некоторых продуктов радиолитиза, повышенная пожаро-взрывоопасность, а также сложность совмещения с непрерывным производственным процессом [84].

1.9 Фторированные разбавители для ТБФ

Отсутствие разбавителей, безусловно удовлетворяющих основным предъявляемым требованиям, обуславливает продолжение поиска более приемлемых соединений. Галогенуглеводороды представляют собой перспективные разбавители экстрагентов, используемых для процессов переработки радиоактивных растворов. Использование фторхлоруглеводородов (фреонов) в качестве разбавителей ТБФ и других фосфорорганических экстрагентов запатентовано ещё в 1952 г.

Фторированные разбавители представляют собой привлекательную альтернативу известным разбавителям. Большинство фторорганических соединений являются хорошими растворителями, существенное значение имеет их малая пожаро-, взрывоопасность, высокая химическая устойчивость, высокая плотность и относительно невысокие вязкость, растворимость в воде. Преимущество фторуглеводородов в химической устойчивости перед другими галогензамещёнными углеводородами заключается в прочности

связи углерод-галоген, уменьшающейся в следующем ряду:



Их стойкость согласуется с энергией разрыва связей атомов галоген-углерод $E_{C-F} = 107$ ккал/моль, $E_{C-Cl} = 72$ ккал/моль, $E_{C-Br} = 59$ ккал/моль, $E_{C-I} = 45$ ккал/моль. Подвижность соединения увеличивается с уменьшением прочности связи. Присоединение двух или трёх атомов фтора к атому углерода увеличивает энергию связи и стабильность соединения: $E_{C-F} = 107$ ккал/моль, $E_{C-F_2} = 110$ ккал/моль, $E_{C-F_3} = 115$ ккал/моль, $E_{C-F_4} = 116$ ккал/моль. При этом наблюдается одновременное уменьшение длины связи C – F от 0,142 нм для монофторзамещённых, до 0,135 нм для полифторзамещённых соединений.

Их общеизвестный недостаток – высокая цена – не является определяющим в радиохимии, где цена применяемых реагентов составляет не более нескольких процентов в общих затратах на переработку. В то же время возможности широкого варьирования структуры и, следовательно, свойств фторированных соединений (плотность, температура кипения и пр.) открывают широкие возможности поиска новых разбавителей с заданными свойствами. Успешное развитие химии фторорганических соединений привело к синтезу новых соединений. Несмотря на то, что первые работы по фторированным разбавителям были опубликованы ещё в начале 90-х годов [85], возможность применение фторированных разбавителей для ТБФ, в том числе полярных, предметно рассмотрена только в последнее время [86, 87]. Показано, что для полидентатных экстрагентов использование полярных разбавителей во многих случаях приводит к резкому увеличению экстракционной способности и растворимости сольватов металлов. Особенно существенный эффект замечен для краун-эфиров, бидентатных фосфорорганических соединений и диамидов дипиколиновой кислоты. Показано, что фторзамещённые гидроксилсодержащие растворители (фторированные спирты для краун-эфиров), апротонные биполярные разбавители (для бидентатных фосфорорганических соединений, хлорированного дикарболлида кобальта и диамидов кислот) имеют значительный потенциал для использования в промышленности.

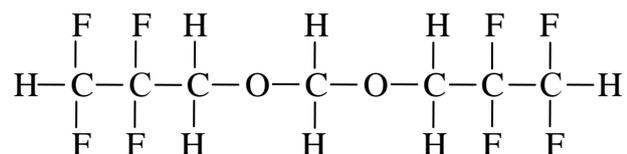
Особый интерес вызывают фторорганические продукты на основе спиртов-теломеров $N(CF_2CF_2)_nCH_2OH$. Это связано с тем, что низшие спирты теломеры – тетрафторпропиловый спирт ($n=1$) и октафторамиловый спирт ($n=2$), представляют собой доступные в больших количествах и относительно дешёвые фторорганические продук-

ты. Указанные спирты могут послужить основой для многочисленных производных – как простых, так и сложных эфиров, формалей и пр.

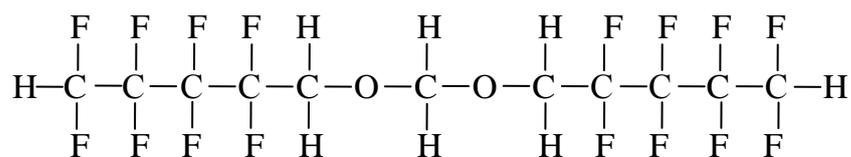
В Радиевом институте им. В.Г. Хлопина более двадцати лет занимаются поиском оптимального фторорганического разбавителя. По результатам предварительных исследований было предложено четыре потенциально пригодных для применения в экстракционном процессе новых разбавителя: формаль тетрафторпропилового спирта (формаль n1), формаль октафторамилового спирта (формаль n2), формаль 21 – смешанный формаль из смеси тетрафторпропилового и октафторамилового спиртов, октафторамилгексафторпропиловый эфир (гексол-26).

Структурная формула:

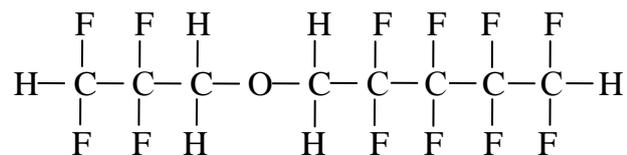
формаль тетрафторпропилового спирта



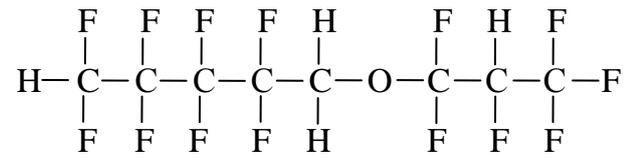
формаль октафторамилового спирта



формаль 21



октафторамилгексафторпропиловый эфир



Таким образом, представляло значительный интерес проверить возможность использования фторорганических соединений в качестве разбавителей ТБФ в экстракционном процессе извлечения актиноидов.

ГЛАВА 2

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реагенты

В работе использовали карбонат аммония, карбонат натрия, гидроксид натрия, щавелевую кислоту, ДТПА, азотную кислоту квалификации «х.ч.», нитрат алюминия квалификации «ч». Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Азотнокислые растворы уранил-нитрата готовили из кристаллического $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Азотнокислые растворы плутония готовили из десорбата плутония, полученного на ВП-1Ап, методом упаривания, стабилизацию плутония в степени окисления +4 в упаренном десорбате проводили гидразином.

Азотнокислые растворы тория и железа готовили из их нитратных солей квалификации х.ч.

Стандартные растворы готовили растворением точных навесок реактивов, которые взвешивали на аналитических весах GF-200.

Раствор β -оксиэтилгидразин-нитрата и гидразин-нитрата готовили из β -оксиэтилгидразин-гидрата и гидразин-гидрата квалификации х.ч., соответственно, путём нейтрализации требуемым количеством раствора азотной кислоты.

Формали синтезировали в «Радиовом институте им. В.Г. Хлопина» по методике [88].

Формаль n1 выпускался в количестве нескольких тонн в год в Пермском филиале ГИПХ, отличался высоким качеством. Содержание основного вещества по ТУ было более 97 %. Реально содержание формали в товарном продукте в зависимости от партии составляло (98,3 – 99,5) %.

В работе использовали ТБФ квалификации технический, ГХБД квалификации х.ч. Экстракционную смесь последовательно промывали раствором карбоната натрия с массовой долей 5 %, водой и азотной кислотой с соответствующей условиям опыта концентрацией. Для исследования экстракционных свойств ТБФ очищали химическим методом. На первой стадии очистки ТБФ обрабатывали раствором NaOH с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³, содержащем KMnO₄ с массовой концентрацией 5 г/дм³. На второй стадии ТБФ обрабатывали раствором HNO₃ с молярной концентрацией

0,5 моль/дм³, содержащем Н₂С₂О₄ с массовой концентрацией 5 г/дм³. На третьей стадии очистки ТБФ обрабатывали раствором карбоната натрия с массовой долей 5 %. На каждой стадии очистки обработку проводили трижды при объёмном соотношении органической и водной фаз равном 2 при комнатной температуре.

2.2 Методики экспериментов и оборудование

Измерение вязкости проводили при помощи капиллярного вискозиметра в термостатируемой ячейке. Измерение основано на определении времени истечения через капилляр определенного объёма жидкости из измерительного резервуара.

Динамическую вязкость $\dot{\eta}$, мПа·с, рассчитывали по формуле:

$$\dot{\eta} = t \cdot k_v \cdot \rho \cdot 100, \quad (14)$$

где t - время истечения жидкости, с;

k_v - постоянная вискозиметра, мм²/с²;

ρ - плотность исследуемой жидкости, г/см³.

Для качественной относительной оценки скорости движения сферической капли в жидкости использовали формулу Стокса:

$$U = (4/3\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - d) \cdot g) / (6\pi \cdot \eta \cdot r), \quad (15)$$

где $4/3 \pi r^3$ - объём капли;

ρ и d - соответственно плотности органической и водной фаз;

g - ускорение свободного падения.

η - вязкость.

Для измерения плотности использовали ареометры АОН-1.

Для определения относительной скорости испарения разбавителей образцы объёмом 2 см³ помещали в чашку Петри, оставляли на воздухе в вытяжном шкафу при линейной скорости потока воздуха (2 - 4) м/с и определяли убыль массы разбавителя через определенные промежутки времени.

Скорости расслаивания органической и водной фаз определяли в термостатируемой ячейке при контакте экстрагента с растворами азотной кислоты и карбоната натрия в делительной воронке диаметром 40 мм при значении n равном 1 и температуре (20±1) °С.

После перемешивания фаз в течение 3 мин фиксировали во времени моменты прохождения границы раздела отслоившейся фазы из эмульсии по высоте делительной

воронки. Такое определение проводили для каждой из фаз.

Скорость расслаивания водной и органической фаз v , мм/с, вычисляли по формуле

$$v = \frac{h}{t}, \quad (16)$$

где h - высота слоя водной (органической) фаз, равная 30 мм;

t - время расслаивания, с.

Влияние соотношения объёмов органической и водной фаз на тип образующейся в системах эмульсии определяли в термостатируемой делительной воронке при контакте раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 3,0 моль/дм³ при различных соотношениях объёмов фаз и температуре (20±1) °С.

Взаимный унос органической и водной фаз определяли в термостатируемой ячейке при контакте раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 с растворами азотной кислоты с молярными концентрациями 3,0 и 0,1 моль/дм³ и карбоната аммония с массовой долей 5 % при температуре (20±1) °С и различном соотношении фаз. Продолжительность перемешивания фаз в делительной воронке составляла 3 мин, продолжительность отстаивания – 15 мин. Раствор ТБФ в формале n2 и водный раствор после появления чёткой границы раздела фаз переносили в мерные цилиндры. После дополнительного отстаивания органического и водного растворов в течение 60 мин определяли величину уноса водной фазы с экстрагентом в процентах от объёма экстрагента и экстрагента с водной фазой в процентах от объёма водного раствора, соответственно.

Исследование экстракции азотной кислоты и металлов растворами ТБФ в формале n2 проводили в статических условиях при температуре в термостатированных делительных воронках при температуре (20±1) °С и соотношении объёмов органической и водной фаз n , равном 1. Продолжительность перемешивания фаз 3 мин, продолжительность отстаивания – 15 мин.

Перемешивание фаз в процессе проведения экспериментов осуществляли с помощью универсального экстрактора ППЭ-8М со скоростью вращения 1400 об/мин.

Коэффициент распределения азотной кислоты и металлов между водной и органической фазами D вычисляли по формуле:

$$D = \frac{Y}{X}, \quad (17)$$

где Y - массовая концентрация компонента в органической фазе после экстракции, г/дм³;

X - массовая концентрация компонента в водной фазе после экстракции, г/дм³.

Определение состава сольвата методом насыщения заключалось в определении числа молекул экстрагента и экстрагируемого соединения при максимальном насыщении органической фазы экстрагируемой солью.

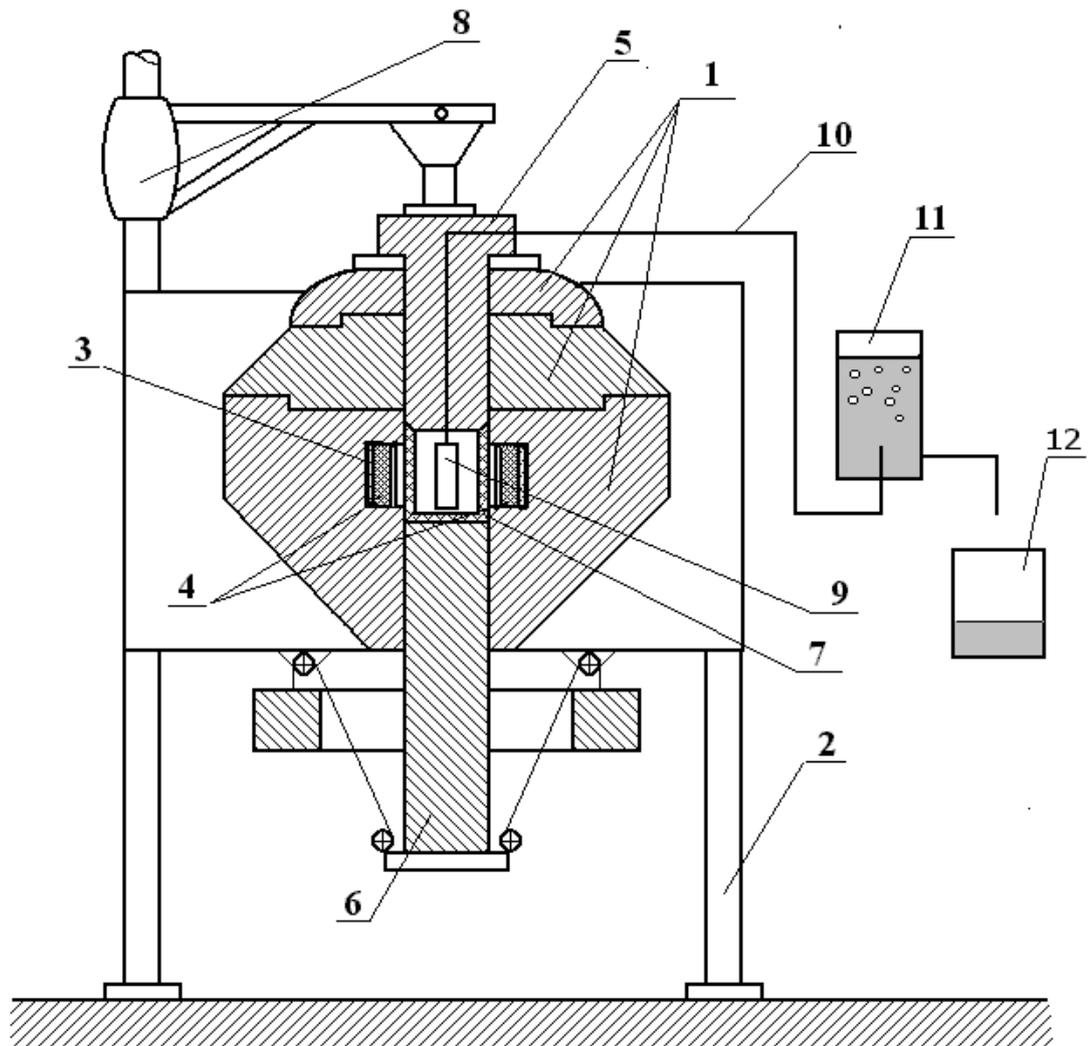
Раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2 насыщали ураном за четыре контакта свежими порциями азотнокислого раствора урана с массовой концентрацией урана 400 г/дм³ и молярной концентрацией азотной кислоты 1,0 моль/дм³.

Влияние температуры на процесс извлечения урана раствором ТБФ в формале n2 определяли при контакте растворов ТБФ с объёмной долей 10 %, 20 %, 30 %, 40 % в формале n2 и раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД с азотнокислым раствором урана с массовой концентрацией урана в исходном растворе 23,6 г/дм³ и молярной концентрацией азотной кислоты 2,5 моль/дм³ в термостатированной ячейке.

Исследование реэкстракции урана из растворов ТБФ в формале n2 проводили раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ в термостатированной делительной воронке при температуре (20±1) °С и соотношении объёмов органической и водной фаз равном 1. Продолжительность перемешивания фаз 3 мин, продолжительность отстаивания – 15 мин.

Исследование реэкстракции плутония из растворов ТБФ в формале n2 проводили раствором ОЭГ состава: молярная концентрация ОЭГ 1,1 моль/дм³, молярная концентрация азотной кислоты 0,4 моль/дм³, при температуре 50 °С в термостатированной делительной воронке при соотношении объёмов органической и водной фаз равном 2. Продолжительность перемешивания фаз 3 мин, продолжительность отстаивания – 15 мин.

С целью изучения радиационной устойчивости экстрагента на основе разбавителя формаль n2 проводили облучение образцов органики на установке «Исследователь» (рис. 2.1) с гамма-источником ⁶⁰Со при мощности дозы 0,57 Гр/с. Облучение осуществляли в статических условиях при комнатной температуре, на воздухе, без перемешивания.



- 1 - свинцовый контейнер;
- 2 - станина;
- 3 - кассета;
- 4 - источник;
- 5 - пробка;
- 6 - шток;
- 7 - рабочая камера;
- 8 - механизм подъёма и поворота пробки;
- 9 - капсула с исследуемым веществом;
- 10 - коммуникации для сбора газов;
- 11 - ёмкость для сбора выделяющихся газов методом вытеснения жидкости;
- 12 - ёмкость для сбора жидкости

Рис. 2.1 - Схема установки «Исследователь»

Для оценки влияния облучения на изменение качественного состава экстрагента образцы раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 облучали до поглощённых доз (далее по тексту ПДИ) 3,0; 49,0; 490,0 кГр, затем снимали инфракрасный спектр и определяли по характеристическим частотам функциональные группы.

Поскольку результаты радиационно-химических экспериментов в значительной степени зависят от условий облучения, в некоторых случаях выполняли сравнительные эксперименты в идентичных условиях для экстрагентов ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 и ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД.

Часть органических образцов перед облучением приводили в контакт с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 4 моль/дм³ и азотнокислым раствором урана с концентрацией 47 г/дм³, таким образом, в последнем случае облучению подвергался экстракт урана.

В процессе исследования радиационного выхода фтор-ионов образцы растворов ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 подвергали облучению до получения им ПДИ равной 1,2; 4,8; 12,0; 49,0; 490,0 кГр. Один из образцов экстрагента подвергали облучению дискретными дозами до интегральной дозы 12,0 кГр. После каждой дозы облучения 1,2 кГр проводили промывку образца раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % при комнатной температуре и значении n равном 1.

Из образцов облучённого экстрагента проводили реэкстракцию фтор-ионов дистиллированной водой при комнатной температуре и значении n равном 1.

Исследования влияния облучения на коррозию нержавеющей стали в растворе ТБФ с объёмной долей 40% в формале n2 и растворе ТБФ с объёмной долей 30% в ГХБД проводили на установке «Исследователь». Экстракционные смеси находились в равновесии с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 4,0 моль/дм³. Металлические образцы, изготовленные из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, прямоугольной формы размерами 10×20 (мм) и толщиной 2 мм размещали в подвешенном на нитке из политетрафторэтилена состоянии в органической и водной фазах. Системы облучали до получения поглощённых доз равных 48, 160, 370 кГр.

В ИФХЭ РАН проводили исследования по образованию и накоплению продуктов радиолиза формала n2. Образцы формала n2 деаэрировались и облучались в атмосфере аргона до ПДИ равной 1,76 МГр. Источником излучения служил линейный ускоритель У-003 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов

300 Гц, средний ток пучка ≤ 800 мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц). Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикальной оси сосуда с жидкостью. Мощность дозы составляла 1,2 кГр/с. Использовали дозиметр из полиметилметакрилата ДРД 0,4/4. Во избежание избыточного радиационного нагрева образцы облучались в прерывистом режиме – стадии облучения следовали через 12 мин одна за другой, и на каждой стадии облучения поглощённая доза составляла 9,5 кГр.

Перед определением скоростей расслаивания фаз, коэффициентов распределения урана, тория, плутония облучённые образцы экстрагента промывали раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % и раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³.

Извлечение урана, тория, плутония образцами органики с различными дозами облучения проводили из исходных растворов следующего состава: уран с массовой концентрацией 50 г/дм³ и торий с массовой концентрацией 100 мг/дм³ в растворе азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм³, плутоний с массовой концентрацией 470 мг/дм³ и молярной концентрацией азотной кислоты 4,1 моль/дм³.

Для оценки влияния облучения на эффективность реэкстракции урана, тория и плутония из раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 проведены статические эксперименты, в которых экстракты компонентов многократно обрабатывали реэкстрагирующими растворами. Для реэкстракции урана использовали раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³, а для реэкстракции тория раствор ДТПА с массовой концентрацией 1 г/дм³ и щавелевой кислоты с массовой концентрацией 1 г/дм³ в азотной кислоте с молярной концентрацией 0,3 моль/дм³. Процесс осуществляли при комнатной температуре и соотношении фаз равном 1. Эффективность реэкстракции плутония раствором ОЭГ определяли следующим образом. Проводили два контакта облучённых образцов экстрагента с азотнокислым раствором плутония с массовой концентрацией 51 г/дм³ и молярной концентрацией азотной кислоты 5,1 моль/дм³ при комнатной температуре и значении n равном 1. Из полученных экстрактов проводили реэкстракцию плутония раствором ОЭГ при температуре 50 °С и значении n равном 2. Долю урана, тория и плутония в реэкстрактах рассчитывали от массы урана, тория и плутония в экстракте.

Влияние азотной кислоты в процессе облучения на экстракционные свойства раствора ТБФ в формале n2 по отношению к урану и торию изучали на модельных

растворах в статических условиях с образцами органики, подвергшейся облучению в присутствии раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 4 моль/дм³. При определении коэффициентов распределения на стадии экстракции использовали раствор урана с массовой концентрацией 50 г/дм³ и тория с массовой концентрацией 100 мг/дм³ в растворах азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм³.

Влияние предварительной сольватации экстрагента на устойчивость раствора ТБФ в формале n2 к облучению изучали в статических условиях. Органические образцы перед облучением приводили в контакт с азотнокислым раствором урана с массовой концентрацией 47 г/дм³. Образцы облучали на установке «Исследователь» до получения поглощённых доз равных 3, 49, 490 кГр. После облучения проводили предварительную реэкстракцию поглощенного компонента раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ при комнатной температуре и соотношении фаз равном 1.

После реэкстракции урана из облучённых образцов проведена экстракция урана и тория из модельных растворов по выше описанной методике. С целью регенерации, после реэкстракции урана и тория, экстрагент был последовательно промыт растворами карбоната натрия с массовой долей 5 % и азотной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³. После чего снова повторили экстракцию урана и тория из исходного раствора.

Влияние дозы внутреннего α -излучения плутония, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные свойства изучали на модельных растворах в статических условиях.

Раствор ТБФ в формале n2 насыщали плутонием до массовой концентрации примерно 46 г/дм³ и выдерживали в течение времени для поглощения экстрагентом дозы излучения 12, 30, 50, 90, 112 кГр. Для сравнения изучили влияние ПДИ на гидродинамические свойства раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД. Доза излучения, поглощённая раствором ТБФ в ГХБД, составляла 90, 112, 156 кГр.

После выдержки из экстракта плутония проводили реэкстракцию плутония раствором ОЭГ при температуре 50 °С и соотношении органической и водной фаз n равном 2.

Экстрагент после реэкстракции плутония промывали два раза раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % при значении n равном 1, а затем определяли относительные скорости расслаивания органической и водной фаз.

Для определения влияния α -облучения на коэффициент распределения плутония облучённые образцы органических растворов приводили в контакт с азотнокислыми растворами плутония при значении n равном 1. Время перемешивания фаз составляло 3 мин, время расслаивания фаз составляло 15 мин.

Опыты по изучению влияния α -облучения на реэкстракцию плутония проводили по описанной выше методике.

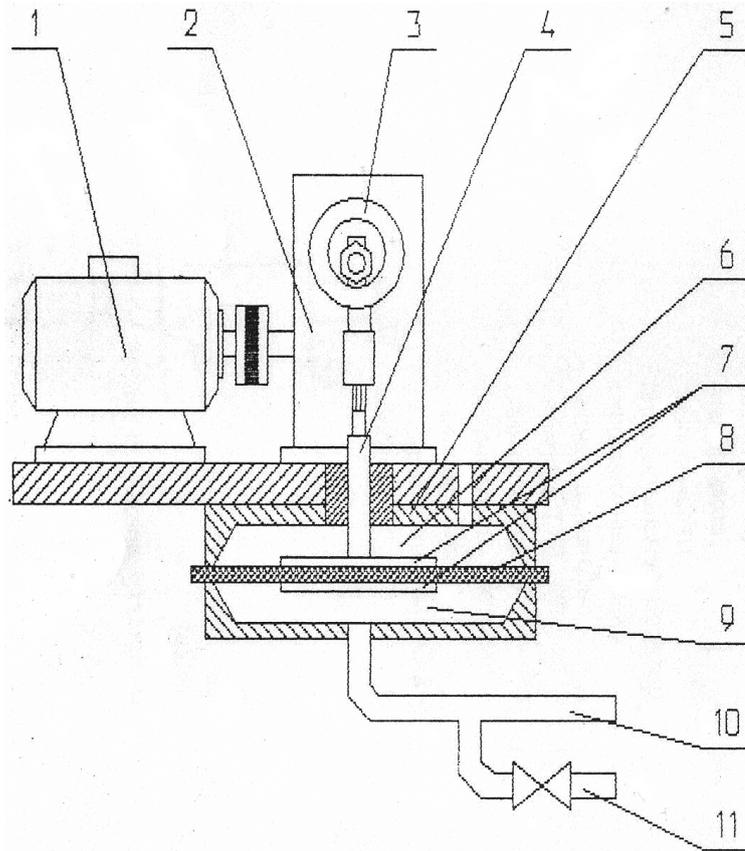
Проверку экстракционного процесса очистки урана с использованием в качестве экстрагента раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n_2 проводили на лабораторной установке, представляющей собой три экстракционных блока типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз с каскадом ступеней цилиндрической формы. Объём камеры смешения одной ступени экстрактора составлял 30 см^3 , а камеры отстаивания – 60 см^3 .

Стабилизацию гидродинамического режима экстракционного процесса извлечения и очистки урана от плутония с использованием в качестве экстрагента раствора ТБФ в формале n_2 проводили на второй лабораторной установке.

Экстракционная установка на начальном этапе работы включала в себя:

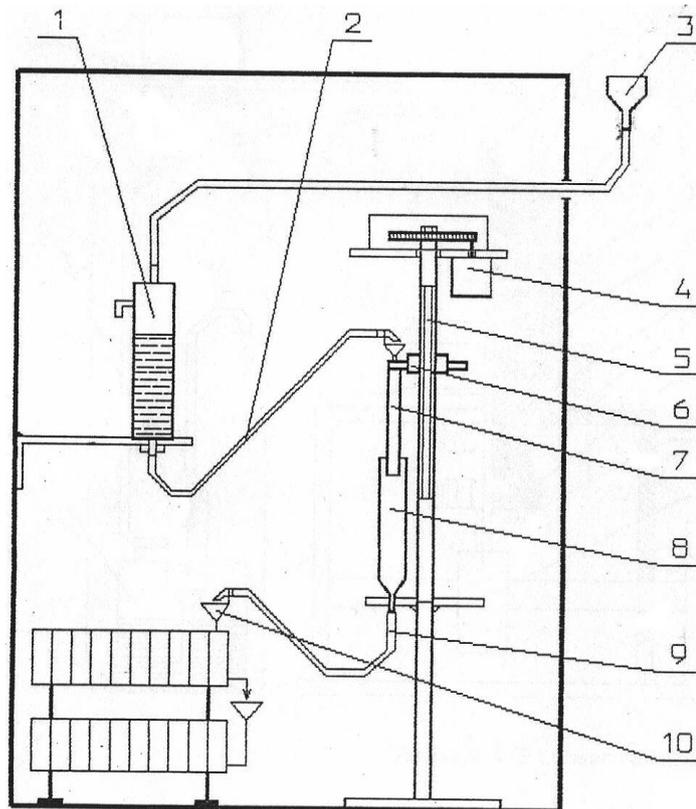
- четыре блока экстракторов типа «смеситель-отстойник» из 36 ступеней;
- два мембранных пульсатора для перемешивания фаз и транспортировки растворов по ступеням экстракторов (рис. 2.2);
- напорные бачки для подачи технологических растворов на ступени экстракторов при помощи пропорционального дозатора (рис. 2.3);
- насос СКД (рис. 2.4) для подачи исходного раствора в напорный бачок;
- термостат для обогрева зоны реэкстракции и регенерации (блоки 3 и 4).

Объём камеры смешения одной ступени экстрактора составлял $3,5 \text{ см}^3$, а камеры отстаивания – 50 см^3 .



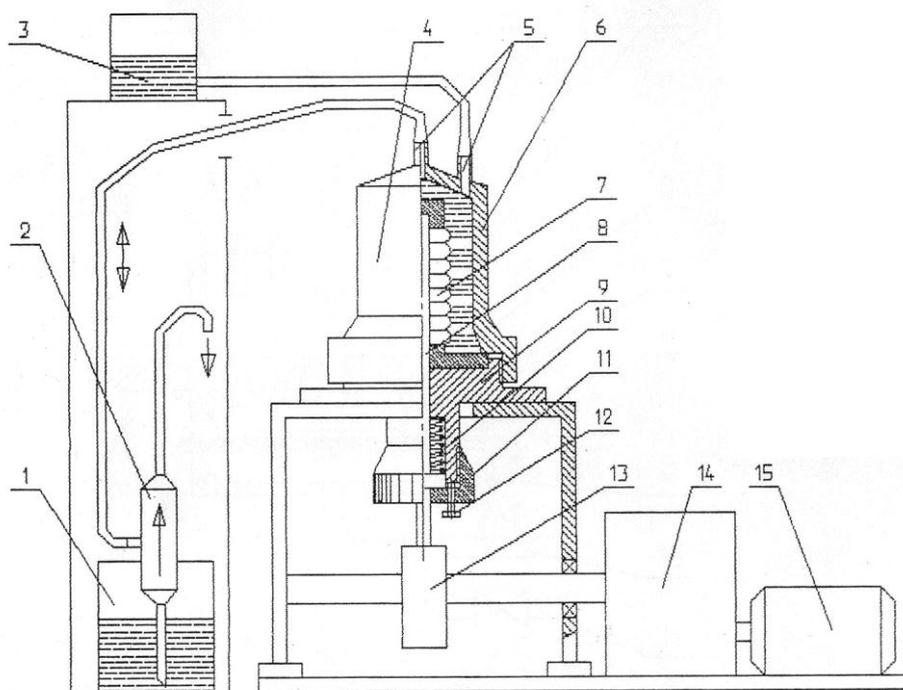
- 1 - привод;
- 2 - редуктор;
- 3 - эксцентрик;
- 4 - шток;
- 5 - корпус;
- 6 - сдувочная полость;
- 7 - удерживающие диски;
- 8 - мембрана;
- 9 - рабочая полость;
- 10 - пульсопровод;
- 11 - линия сдувки.

Рис. 2.2 - Мембранный пульсатор



- 1 - напорный бачок;
- 2, 7, 9 - трубки;
- 3, 10 - воронки;
- 4 - привод;
- 5 - вал с резьбой;
- 6 - подвижная планка с воронками;
- 8 - приёмные воронки.

Рис. 2.3 - Пропорциональный дозатор



- 1 - ёмкость с исходным раствором;
- 2 - шариковый клапан;
- 3 - ёмкость с рабочей жидкостью;
- 4, 6 - цилиндр;
- 5 - штуцеры;
- 7 - сифон;
- 8 - шток;
- 9 - корпус;
- 10 - пружина;
- 11 - лимб;
- 12 - стопорный винт;
- 13 - эксцентриковое устройство;
- 14 - редуктор;
- 15 - привод.

Рис. 2.4 - Сифонно-клапанный дозатор

Принципиальные схемы лабораторных экстракционных установок приведены в главе 5.

2.3 Методы аналитического контроля

Измерение концентрации азотной кислоты в водной и органической фазах проводили потенциометрическим методом с помощью автоматического титратора «Mettler DL-70». Границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm (3,7 - 9,0) \%$ в зависимости от объёма титранта.

Измерение концентрации плутония в исходном растворе, в водной фазе после экстракции и в карбонатном растворе после реэкстракции плутония из экстракта проводили радиометрическим методом с использованием радиометров на базе сцинтилляционного или полупроводникового блоков детектирования альфа-излучения (РИА-202, РИА-203), границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют в диапазоне измеряемых массовых концентраций плутония от 0,01 до 1,00 мг/дм³ - $\pm 16,0$ %, в диапазоне измеряемых массовых концентраций плутония от 10¹ до 10⁴ мг/дм³ - $\pm 17,0$ %; рентгеногамма-спектрометрическим методом на спектрометре энергии рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения с CdZnTe-детектором, границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют в диапазоне измеряемых массовых концентраций плутония от 0,5 до 1,0 мг/дм³ - $\pm 24,0$ %, в диапазоне измеряемых массовых концентраций плутония от 1,0 до 2,0 мг/дм³ - $\pm 20,0$ %, в диапазоне измеряемых массовых концентраций плутония от 2,0 до 10,0 мг/дм³ - $\pm 18,0$ %. Измерение концентрации плутония и анализ валентных форм плутония в водной фазе проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре «LAMBDA 35», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 10,0$ %.

Анализ концентрации урана в водной фазе проводили спектрофотометрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре «LAMBDA-2», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 10,0$ %, люминесцентным методом с помощью прибора «Люмоскоп», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 80,0$ %, фотометрическим методом с помощью фотоколориметра КФК-3, границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 8,0$ %; титриметрическим феррофосфатно-ванадатным методом количественного химического анализа, границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют в диапазоне измеряемых массовых

концентраций урана от 1 до 200 г/дм³ - $\pm 3,0$ %, в диапазоне измеряемых массовых концентраций урана от 200 до 300 г/дм³ - $\pm 1,5$ %.

Измерение массовой доли воды в органической фазе после экстракции проводили газохроматографическим методом на газовом хроматографе «Кристалл-2000М», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют ± 12 %.

Концентрацию тория в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III при длине волны 660 нм на спектрофотометре «LAMBDA-2», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 10,0$ %; методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе ЭРА-03, границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm (6 - 31)$ %.

Определение концентрации железа в водной фазе проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе «Сатурн 3-П1», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют ± 10 %.

Содержание фтор-иона в водной фазе определяли на жидкостном хроматографе «СТАЙЕР» по методике выполнения измерений массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов, фосфатов и сульфатов в пробах питьевой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии, границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm (10 - 15)$ %.

Анализ жидких продуктов радиолиза формалина выполняли с помощью хроматомасс-спектрометра «Q-Mass, Perkin Elmer AutoSystem XL» (носитель - гелий, колонка - стеклянная капиллярная длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мкм). Показатели преломления образцов измеряли на рефрактометре ИРФ-454 БМ при 20°C. Для определения кислотности использовали микропроцессорный иономер И-500.

Анализ функциональных групп экстрагента после его облучения на установке «Исследователь» проводили методом ИК-спектроскопии с помощью прибора Nexus фирмы ThermoNicolet (США).

Анализ ДБФК, МБФК и H_3PO_4 в растворах осуществляли по методике, основанной на экстракционном разделении алкилфосфорных кислот с последующим сжиганием в присутствии серной и азотной кислот до фосфат-ионов и определения фотометрическим методом по фосфорно – молибденовому комплексу с помощью фотоколориметра КФК-3. Границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений концентрации ДБФК находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 21 \%$, границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений концентраций МБФК и H_3PO_4 находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 30 \%$.

Определение концентраций формальдегида в водных продуктах осуществляли газохроматографическим методом с помощью хроматографа «Кристалл 2000», границы интервала, в котором относительная погрешность результата измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, составляют $\pm 17 \%$.

ГЛАВА 3

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ТБФ – ФТОРИРОВАННЫЙ РАЗБАВИТЕЛЬ

Использование нового разбавителя ТБФ в экстракционном процессе извлечения актинидов предполагает проведение предварительных исследований по изучению гидродинамических и экстракционных свойств.

3.1 Эксплуатационные физико-химические свойства исследуемых разбавителей

Определены основные физико-химические свойства исследуемых фторорганических соединений (табл. 3.1). Для сравнения приведены данные для ГХБД.

Таблица 3.1 - Плотность, температура кипения, динамическая вязкость растворов ТБФ в исследуемых разбавителях и индивидуальных компонентов

Система	Плотность при температуре 20 °С, г/см ³	Температура кипения при давлении 760 мм рт. ст., °С	Динамическая вязкость при температуре 20 °С, мПа·с
формаль n1	1,479	172 [89]	4,97
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n1	1,325	н.о.	4,88
формаль n2	1,664	222 [89]	13,40
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2	1,447	н.о.	11,23
формаль 21	1,609	210 [89]	10,60
гексол-26	1,679	146 [89]	2,76
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26	1,455	н.о.	5,50
ГХБД	1,674	215 [90]	3,26
раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД	1,465	н.о.	3,65
			4,03*
ТБФ	0,977	289 [91]	3,78
н.о. – значение параметра не определяли;			
* - раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД насыщенный водой.			

Плотность и вязкость являются основными показателями, определяющими гидро-

динамические параметры системы, в частности, скорость разделения фаз. Согласно известной формуле Стокса скорость движения сферической капли в жидкости прямо пропорциональна разности плотностей взаимодействующих жидкостей и обратно пропорциональна вязкости жидкости.

Для относительного сравнения рассматриваемых соединений по основным физико-химическим константам (табл. 3.1) можно рассчитать отношение плотности к вязкости для каждого индивидуального вещества. При условии одинакового линейного размера капли для каждого вещества, образующейся при его диспергировании, приблизительно равными величинами отношения плотности к вязкости обладают ГХБД и гексол-26. Наименьшей величиной отношения плотности к вязкости, отличающейся приблизительно в 4,2 раза по сравнению с ГХБД и гексолом-26, обладает формаль n2. Формаль n1 и формаль 21 занимают промежуточное положение. Разница между отношениями плотности к вязкости уменьшается для растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2, гексоле-26, ГХБД по сравнению с индивидуальными компонентами. Величина отношения плотности к вязкости для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2 приблизительно в 3,1 раза меньше по сравнению с раствором ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД и в 2,0 раза меньше по сравнению с раствором ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26. Можно ожидать, что скорости разделения фаз при использовании формала n2 в экстрагенте будут несколько ниже, чем при использовании ГХБД и гексола-26.

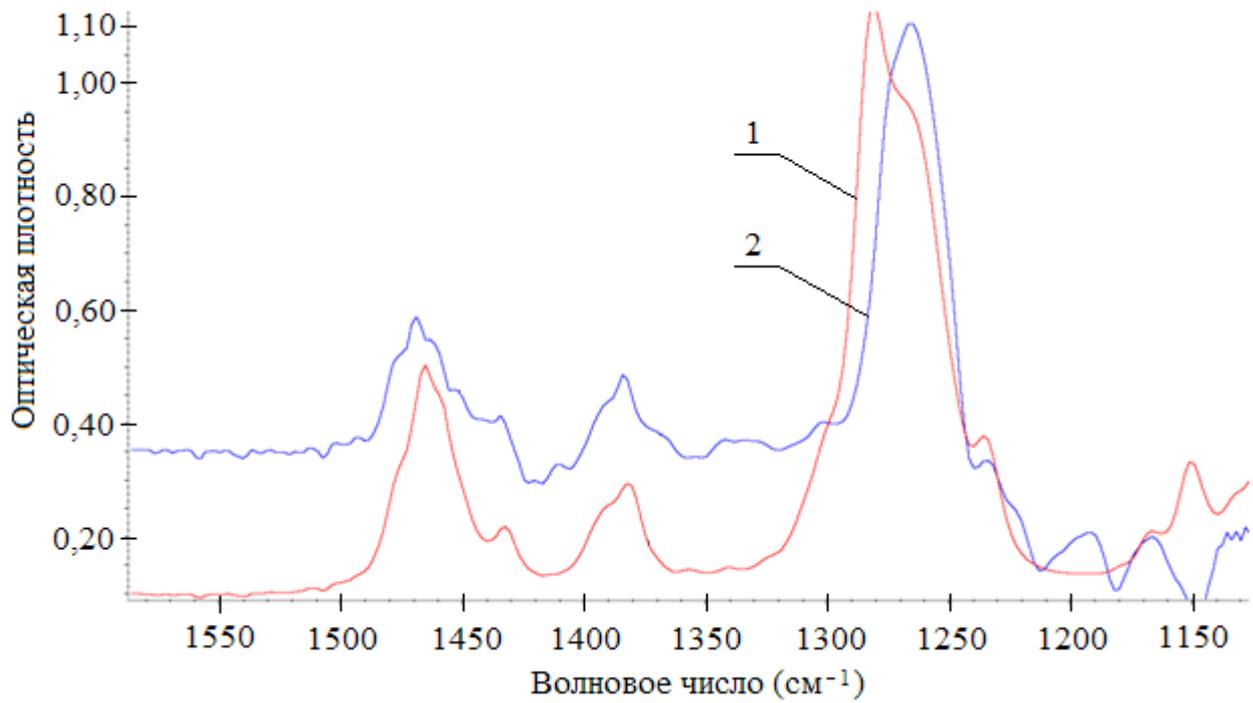
Анализ представленных данных (табл. 3.1) указывает на сложность функции динамической вязкости рассматриваемых систем. Основными факторами, оказывающими влияние на вязкость систем, являются как свойства, так и взаимодействия составляющих компонентов [92]. Значение вязкости системы ТБФ – ГХБД закономерно соотносится с данными работы [93]. Присутствие воды в растворе ТБФ – ГХБД заметно увеличивает вязкость системы. Характерное взаимодействие посредством водородной связи молекул воды с молекулами ТБФ [94] делают систему менее подвижной, что проявляется в увеличении вязкости. Наибольшее отклонение значения вязкости системы от значений вязкости индивидуальных компонентов, составляющих систему, наблюдается для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26. Вероятно, молекулы эфира проявляют большую склонность к образованию ассоциированного комплекса с молекулами ТБФ по сравнению с молекулами формалей. Сравнивая системы на основе формала n1 и форма-

ля n2, можно утверждать, что формаль n2 проявляет меньшую склонность к образованию ассоциированного комплекса с ТБФ.

Рассматривая температуру кипения исследуемых соединений как один из факторов оказывающий влияние на скорость испарения вещества, а, следовательно, и на стабильность состава экстракционной системы, можно отметить, что практически все соединения имеют близкие значения, исключение представляет гексол-26 с несколько меньшей температурой кипения. Однако, значение температуры кипения гексола-26 относительно существующих рабочих температур производственных систем не является критичным.

Таким образом, следует заметить, что рассматриваемые соединения обладают относительно близкими физико-химическими параметрами.

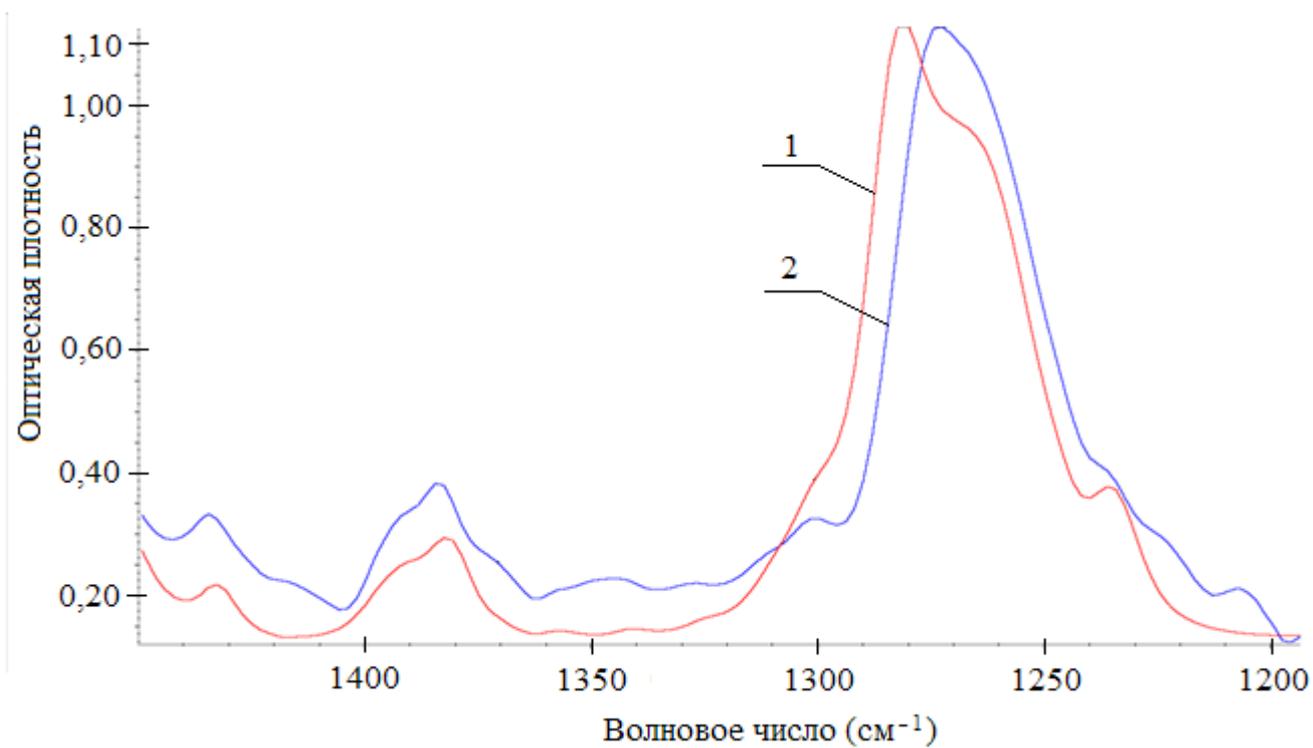
Для выявления взаимодействия молекул ТБФ с молекулами разбавителей снимали инфракрасный спектр поглощения растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в исследуемых разбавителях (рис. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4). Эффект взаимодействия отслеживали по полосе валентного колебания фосфорильной группы ТБФ, лежащей в области (1250 – 1300) см⁻¹.



1 – 100 % ТБФ;

2 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n1.

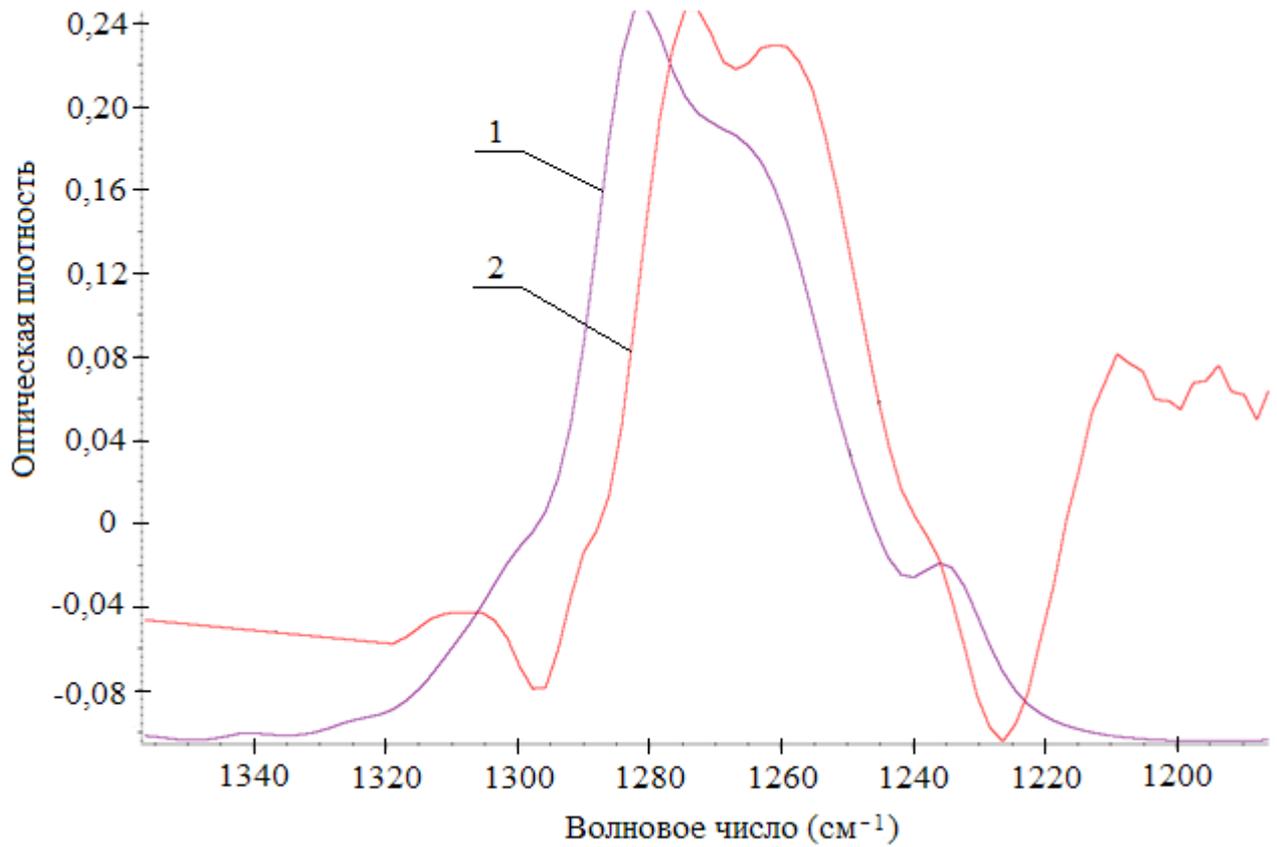
Рис. 3.1 - Инфракрасный спектр ТБФ для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n1



1 – 100 % ТБФ;

2 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2.

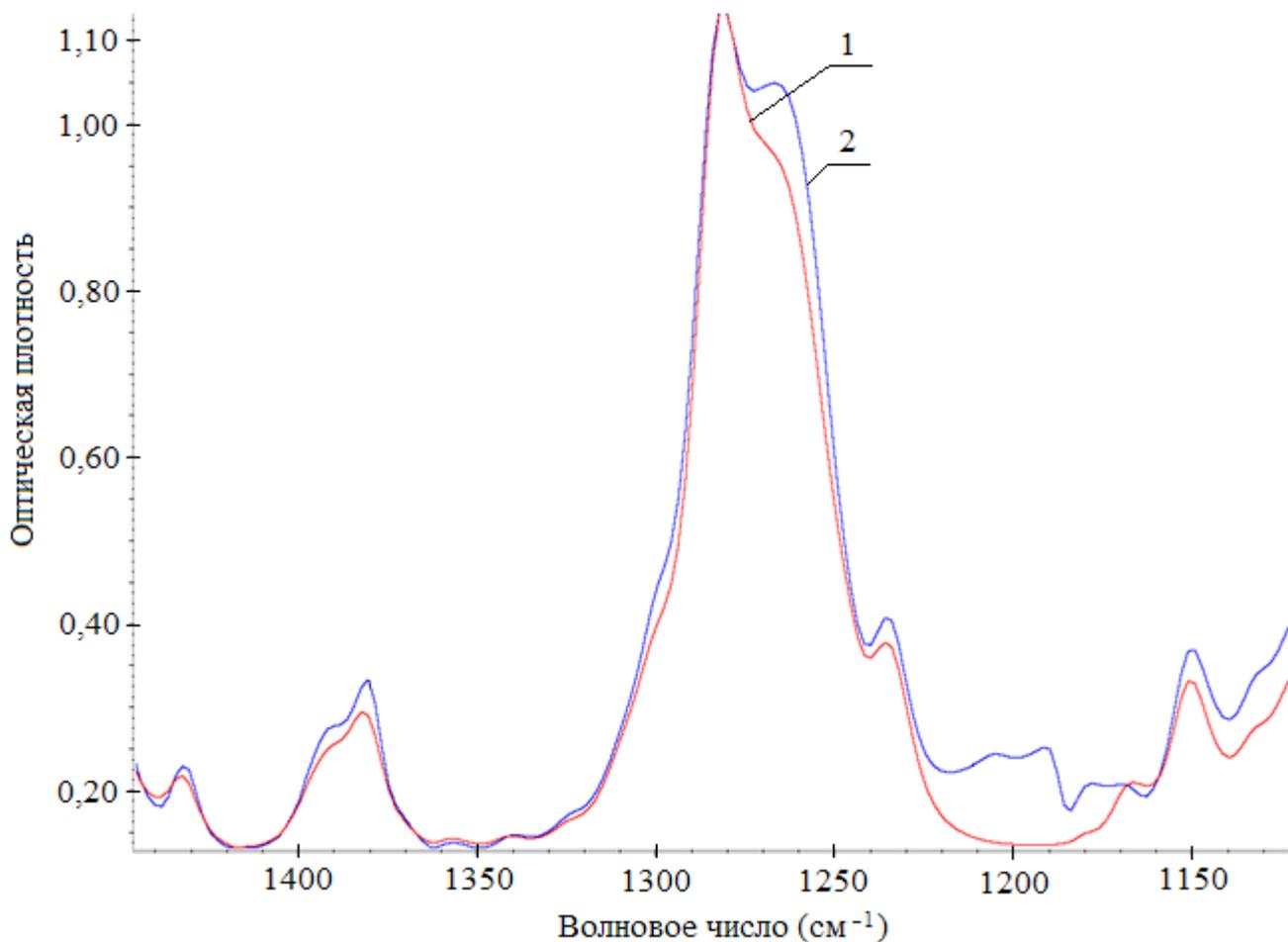
Рис. 3.2 - Инфракрасный спектр ТБФ для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2



1 – 100 % ТБФ;

2 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26.

Рис. 3.3 - Инфракрасный спектр ТБФ для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в гексоле-26



1 – 100 % ТБФ;

2 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД.

Рис. 3.4 - Инфракрасный спектр ТБФ для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД

На рисунках 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 видно, что при сохранении относительно равных интенсивностях поглощения наблюдается смещение максимума полосы поглощения фосфорильной группы для растворов ТБФ в исследуемых разбавителях. Величина смещения не одинакова и зависит от вводимого разбавителя.

Величины смещения максимума полосы поглощения фосфорильной группы в ТБФ при введении исследуемых разбавителей представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения смещения максимума полосы поглощения группы P=O в ТБФ на ИК-спектре в зависимости от разбавителя

Раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в	Величина смещения максимума полосы поглощения группы P=O, $\Delta\nu$, см^{-1}
формале n1	14,45
формале n2	8,16
гексоле-26	20,32
ГХБД	0,17

Наибольшее смещение полосы поглощения фосфорильной группы ТБФ наблюдается для растворов ТБФ в гексоле-26. В случае неполярного растворителя ГХБД, спектры ТБФ незначительно различаются. Вклад в смещение полос поглощения ТБФ могут вносить как специфические взаимодействия, например энергия ассоциированной пары растворитель – растворённое вещество даёт максимальное специфическое взаимодействие и наибольшие сдвиги частот, так и неспецифические, например объёмные диэлектрические эффекты и дисперсионные силы [95]. Изменения, происходящие в инфракрасном спектре ТБФ при введении исследуемых разбавителей, указывают на изменение взаимодействия молекул ТБФ со своим окружением, что может приводить к изменению химического потенциала ТБФ. Следовательно, свойства растворов ТБФ в исследуемых разбавителях могут отклоняться от свойств растворов ТБФ в инертных разбавителях, в частности, ГХБД.

Для практического использования важной характеристикой является относительная летучесть разбавителей. Естественно, чем ниже летучесть, т.е. чем меньше разбавителя испаряется, тем стабильнее состав экстракционной смеси и меньше потери. Летучесть вещества обусловлена как температурой кипения, так и теплотой испарения. В свою очередь теплота испарения связана с взаимодействием молекул вещества между собой. Чем выше самоассоциация молекул, тем больше теплота испарения и, соответственно, при одинаковой температуре, ниже летучесть. Точное определение теплоты испарения требует прецизионных калориметрических исследований. Для приблизительной оценки летучести провели сравнение скорости испарения исследуемых веществ и практически применяемого (табл. 3.3).

Таблица 3.3 - Относительная скорость испарения разбавителей на воздухе в вытяжном шкафу при температуре (23±2) °С

В процентах

Соединение	Убыль массы разбавителя от его исходной массы при времени выдержки, ч				
	2	5	21	24	48
ГХБД	3,8	11,0	30,5	37,8	64,1
формаль n1	16,5	28,8	72,2	82,1	99,4
формаль n2	1,2	1,8	4,0	4,8	11,8
формаль 21	4,7	12,3	27,0	31,2	35,2
гексол-26	17,3	30,1	75,5	86,8	99,6

По результатам проведённых измерений видно, что скорость испарения рассматриваемых фторорганических соединений отражает некоторую зависимость от индивидуальной температуры кипения. Формаль n2, имея более высокую температуру кипения из представленных соединений, является менее летучим веществом, скорость его испарения приблизительно в 6 раз ниже скорости испарения ГХБД при относительно равных температурах кипения. Вероятно, в данном случае существенную роль в наблюдаемом эффекте играет внутреннее взаимодействие молекул в веществе. При этом скорость испарения гексола-26 с самой низкой температурой кипения приблизительно в 15 раз выше скорости испарения формали n2.

Скорость расслаивания фаз является важной характеристикой применимости разбавителя в экстракционном процессе. Скорость расслаивания фаз зачастую определяет производительность аппаратуры всего экстракционного процесса. Проведена оценка относительных скоростей расслаивания фаз для рассматриваемых фторорганических соединений (табл. 3.4, 3.5, 3.6).

Таблица 3.4 - Относительные скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте растворов трибутилфосфата в разбавителе с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 3,0 моль/дм³

В мм/с

Разбавитель	Объёмная доля ТБФ в разбавителе, %					
	30		40		50	
	v_O	v_B	v_O	v_B	v_O	v_B
формаль n1	2,3	2,2	2,0	1,6	1,3	1,4
формаль n2	2,3	2,0	2,1	1,7	1,6	1,5
формаль 21	2,3	2,1	2,0	1,9	1,5	1,5
гексол-26	2,2	2,1	1,9	1,8	1,7	1,5
ГХБД	2,4	2,1	2,2	1,9	1,9	1,8

Примечание: v_O и v_B – скорости расслаивания органической и водной фаз, соответственно.

Скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте растворов трибутилфосфата в исследуемых разбавителях с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 3,0 моль/дм³ имеют относительно равные значения. Наблюдается некоторое более резкое снижение скорости расслаивания фаз для раствора ТБФ в формале n1 с увеличением объёмной доли ТБФ относительно других рассматриваемых систем.

Таблица 3.5 - Относительные скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте растворов трибутилфосфата в разбавителе с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³

В мм/с

Разбавитель	Объёмная доля ТБФ в разбавителе, %					
	30		40		50	
	v_O	v_B	v_O	v_B	v_O	v_B
формаль n1	2,1	2,9	1,9	2,3	1,5	1,6
формаль n2	2,2	2,6	2,1	2,2	1,9	1,7
формаль 21	2,2	2,6	2,0	2,3	1,8	1,8
гексол-26	1,5	1,4	1,4	1,3	1,4	1,3
ГХБД	2,3	2,1	2,2	2,0	1,9	1,8

Примечание: v_O и v_B – скорости расслаивания органической и водной фаз, соответственно.

Скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте растворов трибутилфосфата в гексоле-26 с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией

0,1 моль/дм³ заметно отличаются от скоростей расслаивания фаз других рассматриваемых систем. Так при объёмной доле ТБФ в разбавителе, равной 30 %, скорости расслаивания фаз для раствора ТБФ в гексоле-26 в 1,5 раза ниже, чем для раствора ТБФ в ГХБД. Однако, с увеличением объёмной доли ТБФ в гексоле-26 разница между скоростями расслаивания фаз становится меньше.

Для растворов ТБФ в формале n1 скорости расслаивания фаз с увеличением объёмной доли ТБФ в разбавителе с 30 до 50 % уменьшаются приблизительно в 1,5 раза больше, чем для системы ТБФ в ГХБД.

Скорости расслаивания фаз для растворов ТБФ в формале n2 и формале 21 сопоставимы со скоростями расслаивания фаз для растворов ТБФ в ГХБД.

Таблица 3.6 - Относительные скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте растворов трибутилфосфата в разбавителе с раствором карбоната аммония с массовой долей 5 %

В мм/с

Разбавитель	Объёмная доля ТБФ в разбавителе, %					
	30		40		50	
	v_O	v_B	v_O	v_B	v_O	v_B
формаль n1	2,6	2,3	2,0	2,0	2,0	1,8
формаль n2	2,5	2,2	1,8	2,0	2,1	1,8
формаль 21	2,6	2,2	1,9	2,1	2,1	1,8
гексол-26	1,4	1,3	1,8	1,7	1,1	1,1
ГХБД	2,0	2,0	1,8	1,9	1,7	1,8

Примечание: v_O и v_B – скорости расслаивания органической и водной фаз, соответственно.

Скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте растворов трибутилфосфата в исследуемых разбавителях с раствором карбоната аммония с массовой долей 5 % более всего отличались для системы ТБФ в гексоле-26. Скорости расслаивания фаз для системы ТБФ в гексоле-26 во всём исследуемом интервале концентраций ТБФ приблизительно в 1,5 раза ниже, чем для системы ТБФ в ГХБД.

Скорости расслаивания фаз для растворов ТБФ в формале n2 и формале 21 при относительно равных значениях, сопоставимых со значениями скоростей расслаивания фаз для растворов ТБФ в ГХБД, обладают лучшими показателями из исследуемых систем.

Согласно полученным результатам система ТБФ в формале n2 при относительно

близких физико-химических параметрах по сравнению с рассматриваемыми системами имеет преимущество в более длительном сохранении стабильного состава с точки зрения летучести. Снятые инфракрасные спектры растворов ТБФ в исследуемых разбавителях свидетельствуют о том, что формаль n2 менее всего склонен к образованию ассоциированного комплекса с ТБФ. Следовательно, наименьшее снижение активности ТБФ будет характерно для системы ТБФ – формаль n2.

Таким образом, предпочтение отдано системе с наиболее подходящими характеристиками на основе формала n2.

В процессе смешивания органической и водной фаз возможно образование как прямой, так и обратной эмульсии. В ходе проведения экспериментов наблюдали качественные различия в поведении системы при возникновении прямой и обратной эмульсии; в частности, время расслаивания в последнем случае может более чем на порядок превышать значения, фиксируемые для тех же систем при образовании прямой эмульсии. Тип получаемой эмульсии может зависеть от нескольких факторов: порядка смешения фаз, присутствия эмульгатора, техники эмульгирования, соотношения объёмов жидкостей. Создавая определённые условия в дисперсной системе, можно добиться получения желаемого типа эмульсии. Наиболее технологичным способом регулирования типа эмульсии является варьирование объёмов органической и водной фаз (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Частота образования прямой эмульсии при контакте раствора ТБФ с объемной долей 40 % в формале n2 с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 3,0 моль/дм³ при различных соотношениях объемов фаз («п» - прямая эмульсия, «о» - обратная)

№ опыта	Объемное соотношение органической и водной фаз, ОФ:ВФ				
	2:1	1,4:1	1:1	1:1,4	1:2
1	о	о	п	п	п
2	о	о	о	п	п
3	о	о	о	п	п
4	о	о	о	о	п
5	о	о	о	п	п
6	о	о	п	п	п
7	о	о	о	п	п
8	о	о	о	п	п
9	о	о	п	п	п
10	о	о	о	о	п
Доля образования прямой эмульсии, %	0	0	30	80	100

Тип образующейся эмульсии определяли по помутнению одной из фаз. В случае получения прямой эмульсии наблюдали помутнение водной фазы, для обратной эмульсии – органической фазы. Анализ полученной статистики позволяет заключить, что существенное преобладание случаев образования прямой эмульсии в рассматриваемой системе наблюдается, если объем ВФ превосходит объем ОФ не менее чем в 1,4 раза, что может быть использовано для повышения эффективности процесса расслаивания вследствие увеличения его скорости и снижения потерь экстрагента. На практике положительный эффект от увеличения объема водной фазы в процессе формирования прямого типа эмульсии можно осуществить при помощи устройства рециркуляции фаз.

Проведены опыты по определению взаимного уноса водной фазы с экстрагентом и экстрагента с водной фазой при контакте раствора ТБФ в формале n2 с водными растворами азотной кислоты и карбоната аммония.

Водный раствор после расслаивания фаз был прозрачным. Унос экстрагента с водным раствором не обнаружили.

Выделившийся из эмульсии органический раствор не был прозрачным, что свиде-

тельствует об образовании устойчивой микроэмульсии экстрагента с водным раствором (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Величина уноса водной фазы с экстрагентом при контакте раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 с растворами азотной кислоты и карбоната аммония

Объёмное соотношение фаз	Величина уноса водной фазы с экстрагентом при контакте раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 с раствором, %		
	азотной кислоты с молярной концентрацией		карбоната аммония с массовой долей 5 %
	3,0 моль/дм ³	0,1 моль/дм ³	
0,5	0,5	0,4	0,5
1	1,2	1,1	1,3
5	3,5	3,7	4,7

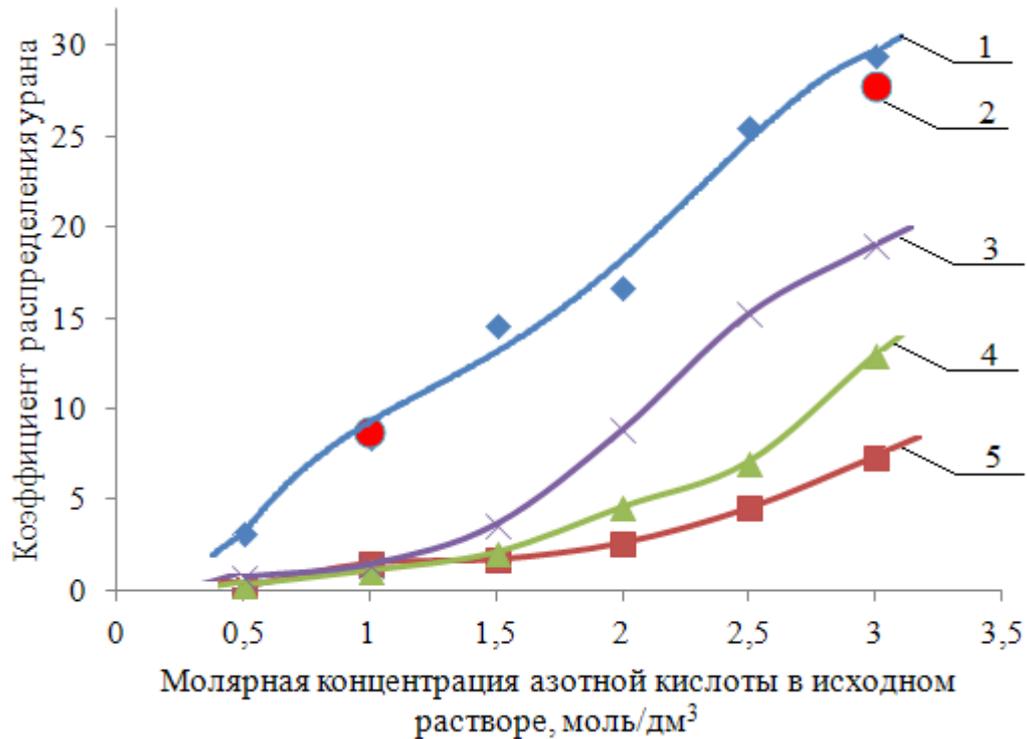
Значение уноса водной фазы с экстрагентом при объёмном соотношении фаз 0,5 находится на приемлемом с технологической точки зрения уровне. Однако, повышение соотношения фаз приводит к нежелательному увеличению значения уноса. В качестве возможных мер противодействия уносу могут послужить дополнительные отстойники на выходе органической фазы из крайних ступеней экстракционных блоков, сепараторы для разделения микроэмульсии или использование в качестве оборудования высокоэффективных с точки зрения разделения эмульсии центробежных экстракторов.

Достаточно высокие скорости выделения фаз из эмульсии, образовавшейся при смешивании раствора ТБФ в формале n2 с водными растворами, позволят проводить противоточный процесс в экстракторе типа смеситель-отстойник. Однако, при использовании в качестве экстрагента раствора ТБФ в формале n2 необходимо учитывать унос водной фазы с органической фазой на всех операциях переработки исходного раствора.

3.2 Исследование экстракционных свойств системы ТБФ - формаль n2

На следующем этапе работы была изучена зависимость коэффициентов распределения урана при его извлечении из растворов с массовой концентрацией урана $(5,0 \pm 0,1)$ г/дм³ в растворы ТБФ с объёмной долей от 30 до 50 % в формале n2 от концентрации азотной кислоты в исходном растворе (рис. 3.5).

Для сравнения приведены аналогичные зависимости коэффициентов распределения урана при его извлечении в раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД и раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в керосине.



- 1 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД;
- 2 – раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в керосине [96];
- 3 - раствор ТБФ с объёмной долей 50 % в формале n2;
- 4 - раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2;
- 5 - раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2.

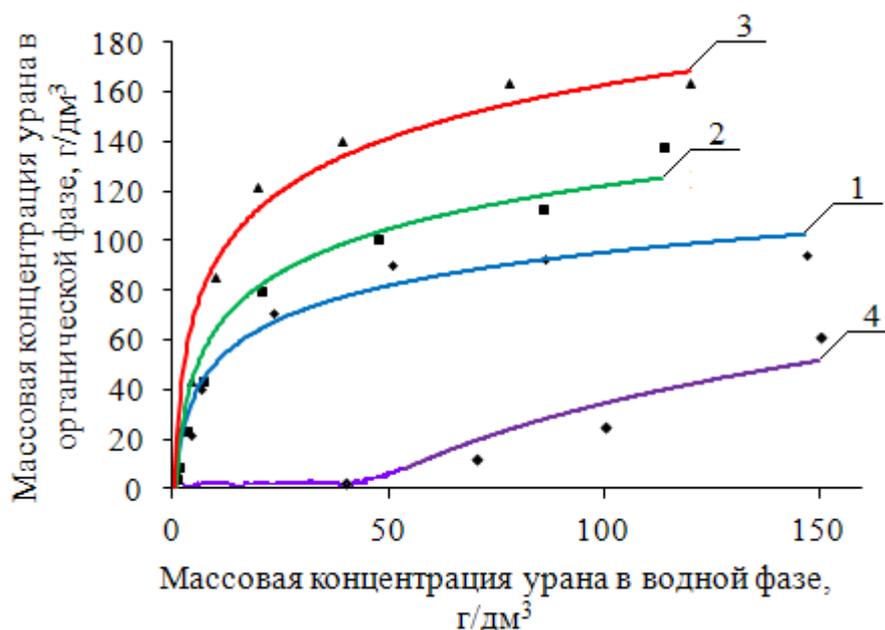
Рис. 3.5 - Зависимость коэффициентов распределения урана при его извлечении в раствор ТБФ в разбавителях от концентрации азотной кислоты в исходном растворе

Как и следовало ожидать, при повышении концентрации азотной кислоты в исходном растворе и объёмной доли ТБФ в растворе формала n2 коэффициенты распределения урана увеличиваются. Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании известных разбавителей ТБФ [96].

Следует отметить снижение экстракционной способности идентичных растворов ТБФ в формале n2 по сравнению с растворами ТБФ в инертных разбавителях, в том числе в ГХБД. Вероятно, полярные молекулы рассматриваемого фторорганического соединения координируются с функциональной группой ТБФ и, экранируя её, снижают сольватирующую способность [85]. Однако, коэффициент распределения урана при его извлечении в раствор ТБФ в формале n2 при молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе более 1,5 моль/дм³ достаточно высокий, что позволяет сделать вывод

о возможности использования этого раствора в экстракционном процессе извлечения урана из азотнокислых растворов.

На рисунке 3.6 представлены изотермы экстракции урана растворами ТБФ в формале n2 при равновесной молярной концентрации азотной кислоты в водной фазе $(3,0 \pm 0,1)$ моль/дм³ при температуре (20 ± 1) °С. Для сравнения приведены данные по экстракции урана раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в хлороформе.



- 1 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2;
- 2 – раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2;
- 3 - раствор ТБФ с объёмной долей 50 % в формале n2;
- 4 – раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в хлороформе [96].

Рис. 3.6 - Изотермы экстракции урана растворами ТБФ в формале n2 при равновесной концентрации азотной кислоты в водной фазе $(3,0 \pm 0,1)$ моль/дм³ при температуре (20 ± 1) °С

Снижение экстракционной способности ТБФ ещё больше прослеживается для растворов ТБФ в хлороформе. В данном случае не исключена возможность образования нестойкого молекулярного соединения ТБФ с хлороформом посредством водородной связи, так как фосфорильная группа является донором электронов и молекулярные соединения ТБФ с неорганическими кислотами и водой хорошо известны. С другой стороны, наличие сильно электроотрицательных атомов хлора в молекуле хлороформа приводит к лабильности протона, что создаёт благоприятные условия для образования водородной связи [31].

Для растворов ТБФ с объёмными долями 30, 40, 50 % в формале n2 при равновесной молярной концентрации азотной кислоты в водной фазе $3,0 \text{ моль/дм}^3$ в органической фазе была достигнута максимальная массовая концентрация урана, равная 95, 120, 160 г/дм^3 , соответственно.

Не отмечено образования осадков или третьей фазы при массовой концентрации урана в органической фазе от 90 до 160 г/дм^3 , то есть обеспечивается растворимость получающихся сольватов, что является одним из определяющих показателей пригодности формала n2 в качестве разбавителя ТБФ.

Для оценки полноты извлечения урана раствором ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2 было проведено пять последовательных контактов порции исходного раствора с массовой концентрацией урана примерно 250 г/дм^3 и молярной концентрацией азотной кислоты $3,0 \text{ моль/дм}^3$ с новой порцией экстрагента при соотношении фаз n равном 1. За пять ступеней экстракции было извлечено в органическую фазу до 99,9 % урана. Следовательно, в многоступенчатом процессе при использовании растворов ТБФ с объёмной долей от 30 % до 50 % в формале n2 можно проводить полное извлечение урана из растворов с молярной концентрацией азотной кислоты от 2,0 до $3,0 \text{ моль/дм}^3$ на 9-10 ступенях и получать экстракты с массовой концентрацией урана от 90 до 140 г/дм^3 . Массовая концентрация урана в экстрактах, приведённая для динамического процесса, ниже значений, достигаемых в статических условиях, и обусловлена тем, что равновесное состояние на реальных системах не достигается.

Для растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД ёмкость экстрагента достигает значения 120 г/дм^3 . Следовательно, согласно расчётным данным, для экстрагента ТБФ в ГХБД характерно образование дисольвата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$. Однако, исследования показывают, что введение в систему полярного разбавителя ТБФ может оказывать влияние на состав образующегося соединения в органической фазе в процессе экстракции урана трибутилфосфатом.

Определено сольватное число соединения, образующегося в процессе взаимодействия нитрата уранила с раствором ТБФ в формале n2, методом насыщения (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Массовая концентрация урана в экстракте за четыре последовательных контакта раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в формале n2 и ГХБД с раствором урана

Состав экстрагента	Массовая концентрация урана в экстракте, г/дм ³			
	первый контакт	второй контакт	третий контакт	четвёртый контакт
раствор ТБФ с объёмной долей 30% в ГХБД	110	115	118	119
раствор ТБФ с объёмной долей 30% в формале n2	78	93	104	106

Расчётное значение сольватного числа образующегося соединения в процессе экстракции нитрата уранила раствором ТБФ в ГХБД закономерно соотносится с литературными данными об образовании дисольвата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TB\Phi$ [97, 98]. Массовая концентрация урана в экстракте, полученном после четвёртого контакта раствора нитрата уранила с раствором ТБФ формале n2, ниже расчётного значения, характерного для образования дисольвата. Таким образом, формаль n2, в отличие от инертных разбавителей, оказывает влияние на процесс экстракции урана ТБФ. Вероятно, как уже отмечалось выше, полярные молекулы формаля n2 координируются с функциональной группой ТБФ и, экранируя её, снижают сольватирующую способность.

Изучена зависимость коэффициентов распределения урана при его извлечении в растворы ТБФ в формале n2 от температуры, для сравнения в сопоставимых условиях проводили извлечение урана в раствор ТБФ с объёмной долей 30% в ГХБД (табл. 3.10).

Таблица 3.10 - Зависимость концентрации урана в органической фазе при его извлечении в растворы ТБФ в формале n2 и ГХБД от температуры

Экстрагент	Коэффициент распределения урана при температуре, °С			
	20	40	60	80
Раствор ТБФ с объёмной долей 10% в формале n2	1,3	0,8	0,7	0,5
Раствор ТБФ с объёмной долей 20% в формале n2	3,5	2,6	2,5	2,1
Раствор ТБФ с объёмной долей 30% в формале n2	5,1	4,3	3,9	3,6
Раствор ТБФ с объёмной долей 40% в формале n2	8,2	6,5	5,9	5,5
Раствор ТБФ с объёмной долей 30% в ГХБД	28,5	25,2	22,6	21,3

Как для раствора ТБФ в формале n2, так и для раствора ТБФ в ГХБД характерно снижение коэффициентов распределения урана с повышением температуры, что говорит об однотипности реакции экстракции, протекающей, как установлено для растворов ТБФ в ГХБД, с отрицательным тепловым эффектом и являющейся экзотермичной. Экзотермичность реакции уранилнитрата с ТБФ и определяет, в основном, падение коэффициента распределения урана с ростом температуры [99].

При повышении температуры экстракция урана ухудшается, коэффициент распределения урана уменьшается, причём можно отметить, что увеличение концентрации ТБФ в экстракционной смеси приводит к уменьшению температурного градиента. Так, при извлечении урана раствором ТБФ с объёмной долей 10 % в формале n2 с ростом температуры от 20 до 80 °С коэффициент распределения урана уменьшается в 2,6 раза. При извлечении урана раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 в том же температурном интервале коэффициент распределения урана уменьшается в 1,5 раза. При извлечении урана раствором ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД рост температуры, как и в случае раствора ТБФ в формале n2, способствует ухудшению извлечения урана, но это влияние не является существенным.

Для обеспечения эффективного извлечения урана по результатам проведённых исследований предпочтение отдано системе ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2.

Дальнейшее увеличение объемной долей ТБФ в формале n2 повышает вероятность инверсии фаз.

Изучена реэкстракция урана раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ из раствора ТБФ с объемной долей 40 % в формале n2 (табл. 3.11).

Таблица 3.11 - Извлечение урана из экстракта раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ за семь последовательных контактов

В процентах

Массовая концентрация урана в экстракте, г/дм ³	Доля урана в реэкстракте от массы урана в экстракте						
	первый контакт	второй контакт	третий контакт	четвёртый контакт	пятый контакт	шестой контакт	седьмой контакт
86,4	72,5	96,0	99,0	99,5	99,7	99,9	-
87,6	70,4	94,7	98,5	99,2	99,5	99,7	99,9
109,6	66,6	92,7	98,5	99,3	99,8	99,9	-
111,6	62,0	90,5	98,4	99,3	99,7	99,9	-

Из полученных данных видно, что за семь последовательных контактов извлекается 99,9 % урана из экстракционной смеси. Аналогичные результаты получены и при соотношении фаз равном 1,2.

Выше было отмечено снижение экстракционной способности растворов ТБФ в формале n2 по сравнению с растворами ТБФ в ГХБД. Это является преимуществом формала n2 перед ГХБД на операции реэкстракции урана, поскольку значительно облегчает проведение процесса, что подтверждается приведенными данными (табл. 3.10) и даёт возможность получать концентрированные реэкстракты урана при комнатной температуре.

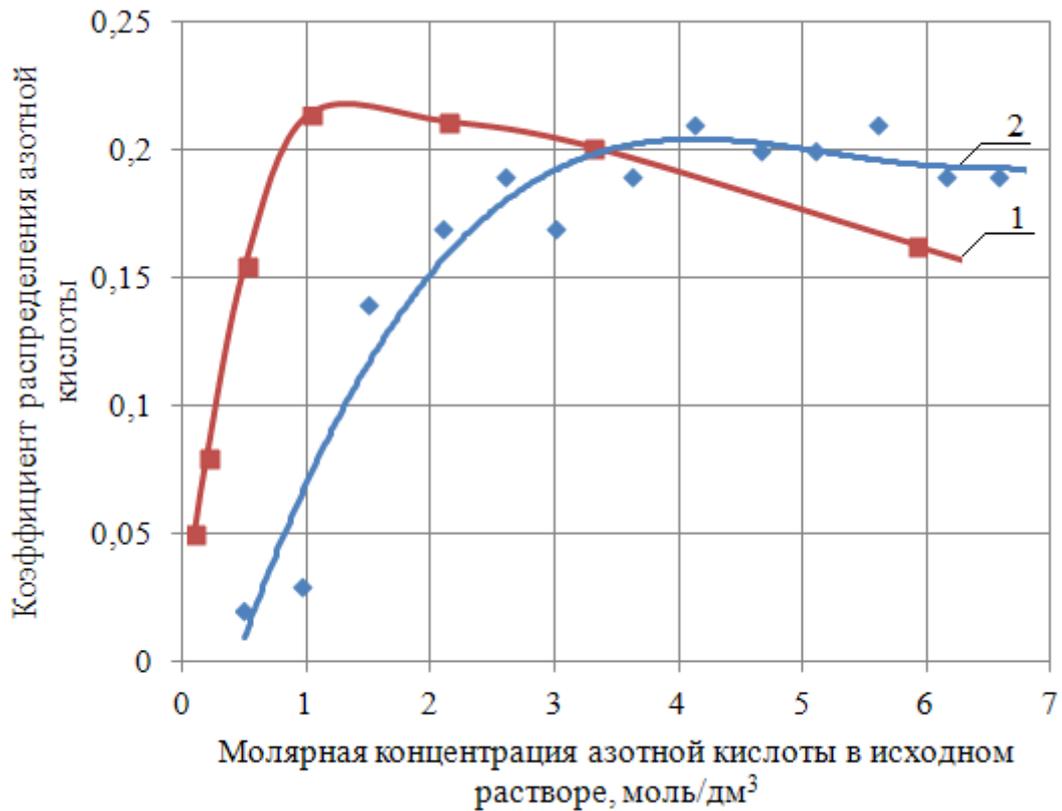
Азотная кислота является основным компонентом рассматриваемых водных растворов, поэтому представлялся интерес изучить её поведение в исследуемых системах. Изучена зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от её концентрации в исходном растворе при экстракции раствором ТБФ с объемной долей 40 % в формале n2 (табл. 3.12).

Таблица 3.12 - Распределение азотной кислоты между водной и органической фазами после контакта водного раствора азотной кислоты с раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2

Молярная концентрация азотной кислоты, моль/дм ³			Коэффициент распределения азотной кислоты
в исходном растворе	после экстракции		
	в водной фазе	в экстракте	
0,50	0,49	0,01	0,02
0,96	0,94	0,03	0,03
1,49	1,32	0,18	0,14
2,10	1,81	0,30	0,17
2,60	2,20	0,41	0,19
3,00	2,57	0,43	0,17
3,62	3,05	0,57	0,19
4,13	3,41	0,71	0,21
4,67	3,90	0,78	0,20
5,10	4,25	0,85	0,20
5,60	4,65	0,96	0,21
6,15	5,15	0,99	0,19
6,58	5,53	1,03	0,19

Заметное извлечение азотной кислоты в раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 происходит при её молярной концентрации в исходном растворе 1,5 моль/дм³, с дальнейшим увеличением молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе коэффициент распределения практически не изменяется (табл. 3.12).

Аналогичная зависимость наблюдается для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в углеводородном разбавителе, а порядок коэффициентов распределения азотной кислоты в системе ТБФ-формаль остаётся таким же, как и для раствора ТБФ в керосине (рис. 3.7) [100].



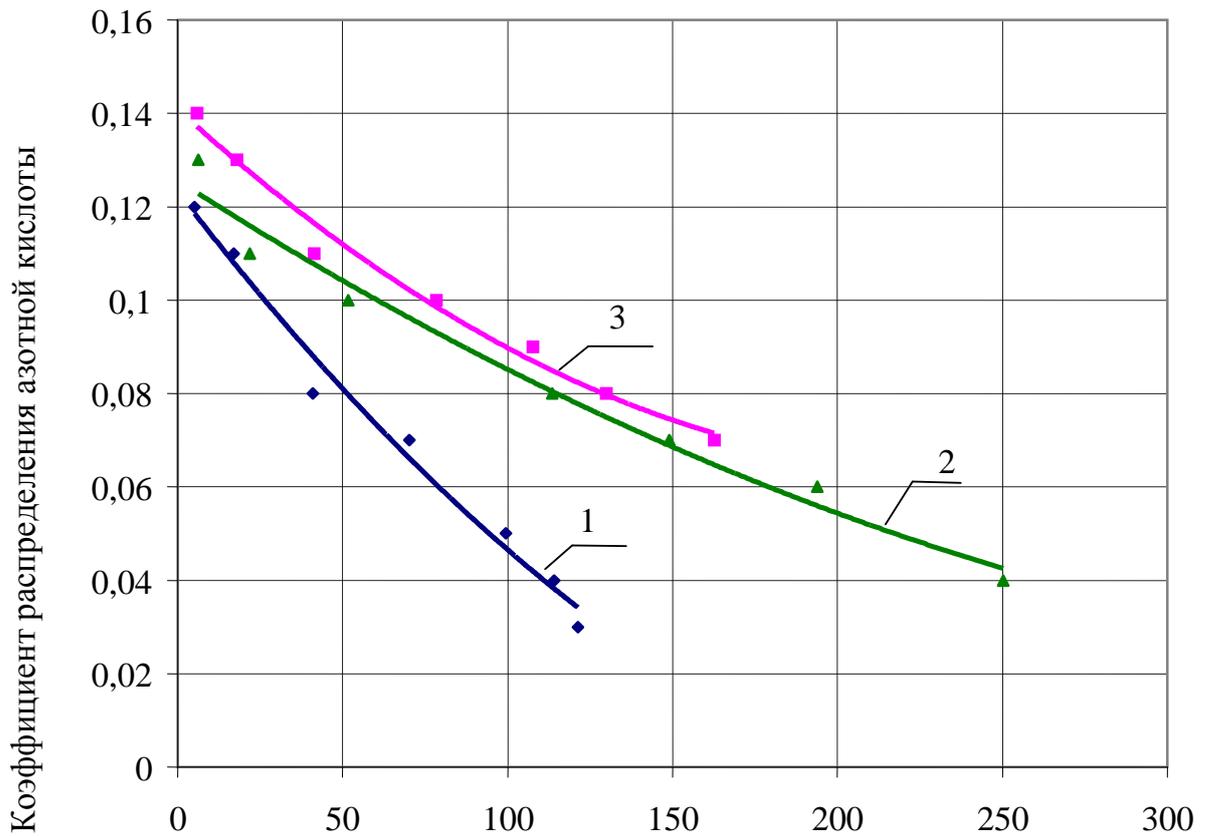
1 – раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в углеводородном разбавителе [100];

2 - раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2.

Рис. 3.7 - Зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от её концентрации в исходном растворе

Следовательно, формаль n2 не оказывает существенного влияния на экстракцию азотной кислоты.

Для раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 была изучена зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от её концентрации и концентрации урана в исходном растворе (рис. 3.8). Представлена зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от концентрации урана в органической фазе при извлечении азотной кислоты и урана из исходного раствора в раствор ТБФ в формале n2.



Массовая концентрация урана в органической фазе после экстракции, г/дм³

Молярная концентрация азотной кислоты в исходном растворе:

1 – (2,13±0,07) моль/дм³;

2 – (2,75±0,05) моль/дм³;

3 – (3,28±0,1) моль/дм³.

Рис. 3.8 - Зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от концентрации урана в органической фазе при извлечении азотной кислоты и урана из исходного раствора в раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2

Коэффициент распределения азотной кислоты уменьшается с увеличением массовой концентрации урана в органической фазе. Это объясняется уменьшением свободной доли ТБФ в экстракционной смеси при переходе урана в органическую фазу (рис. 3.8).

Уменьшение коэффициента распределения азотной кислоты происходит также при снижении молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе.

Имеющиеся в литературе [97] данные об экстракционной природе извлечения воды в органические системы с трибутилфосфатом сподвигли на изучение экстракции во-

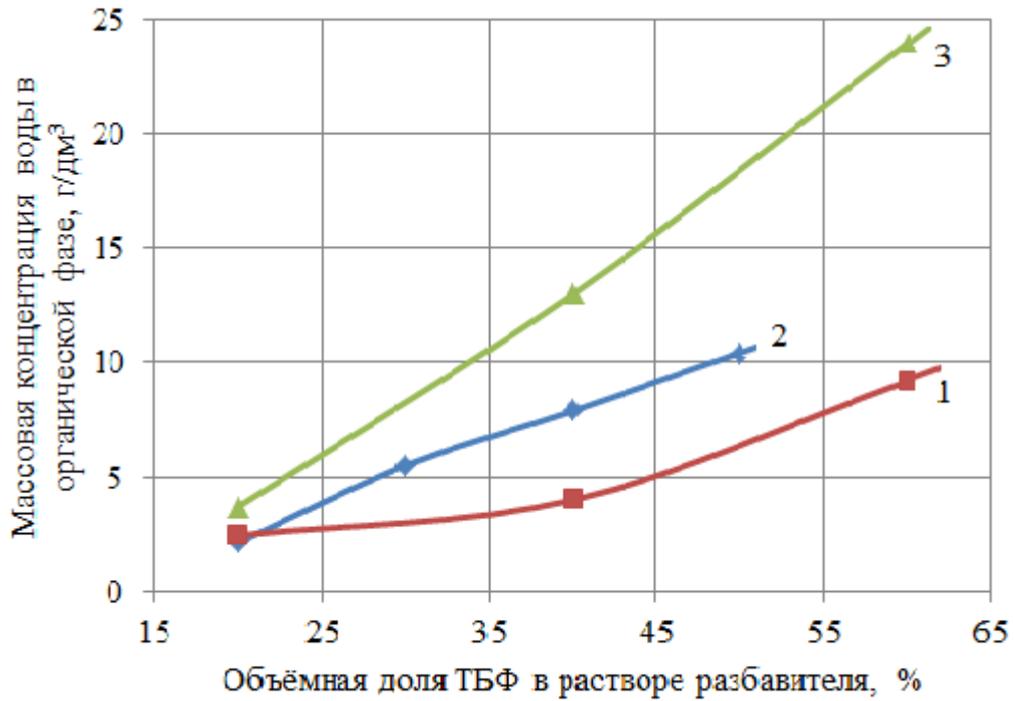
ды экстрагентом на основе разбавителя формаль n2. Объёмную долю ТБФ в формале n2 варьировали от 20 % до 50 % (табл. 3.13).

Таблица 3.13 – Зависимость содержания воды в органической фазе от объёмной доли ТБФ в формале n2

Объёмная доля ТБФ в формале n2, %	Массовая концентрация воды в органической фазе, %	Число молекул ТБФ на одну молекулу воды
20	0,14	6,2
30	0,38	3,4
40	0,57	3,2
50	0,79	3,1

На рисунке 3.9 представлена растворимость воды в системе ТБФ – формаль n2.

Согласно справочным данным [96], растворимость воды в системах ТБФ – разбавитель зависит от полярности разбавителя. Так, если для ТБФ в неполярных разбавителях (бензол, керосин, CCl_4) растворимость воды практически идентична, то для ТБФ в полярном разбавителе - хлороформе наблюдается иная зависимость. Представленная (рис. 3.9) кривая растворимости воды в системе ТБФ – формаль n2 занимает промежуточное положение между кривыми растворимости воды в системе ТБФ – полярный и системы ТБФ – неполярный разбавитель в полном соответствии с относительно небольшой полярностью формала n2.



- 1 – разбавитель – хлороформ [96];
- 2 – разбавитель – формаль n2;
- 3 – разбавитель – керосин [96].

Рис. 3.9 – Растворимость воды в системе ТБФ - разбавитель

Сопоставляя данные о влиянии полярности разбавителя на свойства ТБФ по отношению к экстрагируемым компонентам (например, урану) и представленные результаты о влиянии полярности разбавителя на растворимость воды, подтверждается вывод об экстракционной природе извлечения воды трибутилфосфатом.

Технология аффинажа урана предполагает очистку от сопутствующих примесей, в том числе от плутония и тория. Поэтому изучена зависимость коэффициентов распределения плутония при его извлечении в раствор ТБФ в формале n2 от исходной молярной концентрации азотной кислоты в водной фазе (табл. 3.14). Для сравнения приведена зависимость коэффициентов распределения плутония при его извлечении в раствор ТБФ с объемной долей 30 % в ГХБД от исходной молярной концентрации азотной кислоты в водной фазе.

Массовая концентрация плутония в исходном растворе составляла $(0,5 \pm 0,1)$ г/дм³.

Таблица 3.14 - Зависимость коэффициентов распределения плутония при его извлечении в растворы ТБФ в формале n2 и ТБФ в ГХБД от молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе

Молярная концентрация азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм ³	Коэффициент распределения плутония при его извлечении в раствор	
	ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2	ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД
0,5	0,5	0,7
1,0	2,1	2,4
1,5	3,9	4,3
2,0	7,1	7,9
3,0	8,3	9,7
4,0	16,4	19,5
5,0	23,7	29,7

Коэффициенты распределения плутония при его извлечении из растворов азотной кислоты в раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 сопоставимы с коэффициентами распределения плутония для раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД. При сравнении результатов табл. 3.14 и рис. 3.5, следует отметить, что коэффициент распределения урана при его извлечении в раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 существенно ниже, чем для растворов ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД, в отличие от коэффициентов распределения плутония для аналогичных растворов. Вероятно, в случае извлечения урана раствором ТБФ в формале n2 более существенное влияние, чем при извлечении плутония, вследствие специфического взаимодействия молекул экстрагента и разбавителя, оказывают стерические факторы.

Для раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 было изучено распределение плутония между водной и органическими фазами при различных концентрациях плутония и азотной кислоты в исходном растворе (табл. 3.15).

Таблица 3.15 – Коэффициенты распределения плутония и азотной кислоты при извлечении плутония раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 из азотно-кислых растворов

Массовая концентрация плутония в исходном растворе, г/дм ³	Коэффициент распределения при концентрации азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм ³					
	3,0		4,0		5,0	
	плутония	азотной кислоты	плутония	азотной кислоты	плутония	азотной кислоты
5,2	8,0	0,15	15,8	0,19	22,5	0,18
10,3	7,4	0,15	15,7	0,18	20,0	0,17
20,4	6,8	0,14	14,3	0,18	19,0	0,17
31,1	6,4	0,13	12,8	0,17	15,1	0,14
40,8	6,3	0,11	11,8	0,13	14,2	0,12

Коэффициенты распределения плутония, как следует из приведённых данных, с ростом массовой концентрации плутония в экстракте уменьшаются вследствие уменьшения свободной доли ТБФ в экстрагенте при извлечении плутония в органическую фазу, но остаются достаточно высокими, что позволяет сделать вывод о возможности использования раствора ТБФ в формале n2 для извлечения плутония из растворов азотной кислоты с высокой концентрацией плутония.

Одним из эффективных методов выделения плутония из органической фазы является восстановительная реэкстракция. Широкое применение в практике нашли высокоэффективные несолеобразующие восстановители. Такими восстановителями, как показали исследования [101], являются производные гидразина, в частности, β-оксиэтилгидразин (ОЭГ).

В статических условиях была изучена реэкстракция плутония раствором ОЭГ состава: молярная концентрация ОЭГ 1,1 моль/дм³, молярная концентрация азотной кислоты 0,4 моль/дм³, при температуре 50 °С и соотношении фаз равном 2,0 из раствора ТБФ в формале n2 с массовой концентрацией плутония 59,4 г/дм³ (табл. 3.16).

Таблица 3.16 - Извлечение плутония из экстракта свежими порциями раствора ОЭГ за четыре последовательных контакта

Номер контакта	Массовая концентрация плутония в реэкстракте, г/дм ³	Доля плутония в реэкстрактах от массы плутония в экстракте, %
1	58,2	48,8
2	35,2	78,4
3	24,6	99,1
4	0,5	99,5

Из полученных данных видно, что за четыре последовательных контакта извлекается 99,5 % плутония из экстракционной смеси.

В исходном растворе урана перед экстракцией всегда присутствуют примесные компоненты, образующиеся в результате радиационных превращений урана (например, торий) или коррозии оборудования (железо). Поэтому важным условием проведения экстракционного процесса является очистка целевого компонента от нежелательных сопутствующих примесей.

Изучена зависимость коэффициентов распределения тория при его извлечении в растворы ТБФ с объемной долей 40 % в формале n2 от концентрации азотной кислоты в исходном растворе. Кроме этого рассмотрено поведение тория в случае присутствия в системе урана (табл. 3.17). Концентрация тория и урана в исходном растворе составляла 0,1 и 50 г/дм³, соответственно.

Таблица 3.17 - Зависимость коэффициентов распределения тория от концентрации азотной кислоты и урана в исходном растворе

Молярная концентрация азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм ³	Коэффициент распределения		
	тория		урана
	в отсутствие урана	в присутствии урана	
0,05	0,07	-	-
0,5	0,07	-	-
1,0	0,15	-	-
2,0	0,35	0,14	2,61
3,0	1,15	1,02	5,96
4,0	2,29	1,55	10,3
5,0	4,65	3,50	15,4

Повышение концентрации азотной кислоты в водной фазе способствует увеличению коэффициентов распределения тория. Полученные экспериментальные данные

свидетельствуют об очевидном снижении экстракционной способности экстрагента по отношению к торию в присутствии урана. Для раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 в области концентраций азотной кислоты от 2 до 3 моль/дм³ коэффициенты распределения тория не превышают 1,0, тогда как уран при данных условиях извлекается достаточно эффективно (коэффициент распределения урана изменяется в пределах от 2,6 до 6,0), что позволяет обеспечить очистку урана от тория.

В экстракционной технологии переработки азотнокислых растворов урана вследствие коррозии оборудования возможно загрязнение исходных растворов железом. Известно [96], что ТБФ в азотнокислых средах не избирателен к железу. Однако, представлялось значимым оценить влияние формала n2 на данное качество ТБФ в рассматриваемой системе.

Изучена экстракция железа раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 из водных растворов с молярной концентрацией азотной кислоты от 0,5 до 5,0 моль/дм³ (табл. 3.18). Массовая концентрация железа в исходном растворе составляла 100 мг/дм³.

Таблица 3.18 – Извлечение железа раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2

Концентрация азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм ³	Коэффициент распределения железа
0,5	0,04
1,0	0,05
2,0	0,05
3,0	0,03
4,0	0,02
5,0	0,02

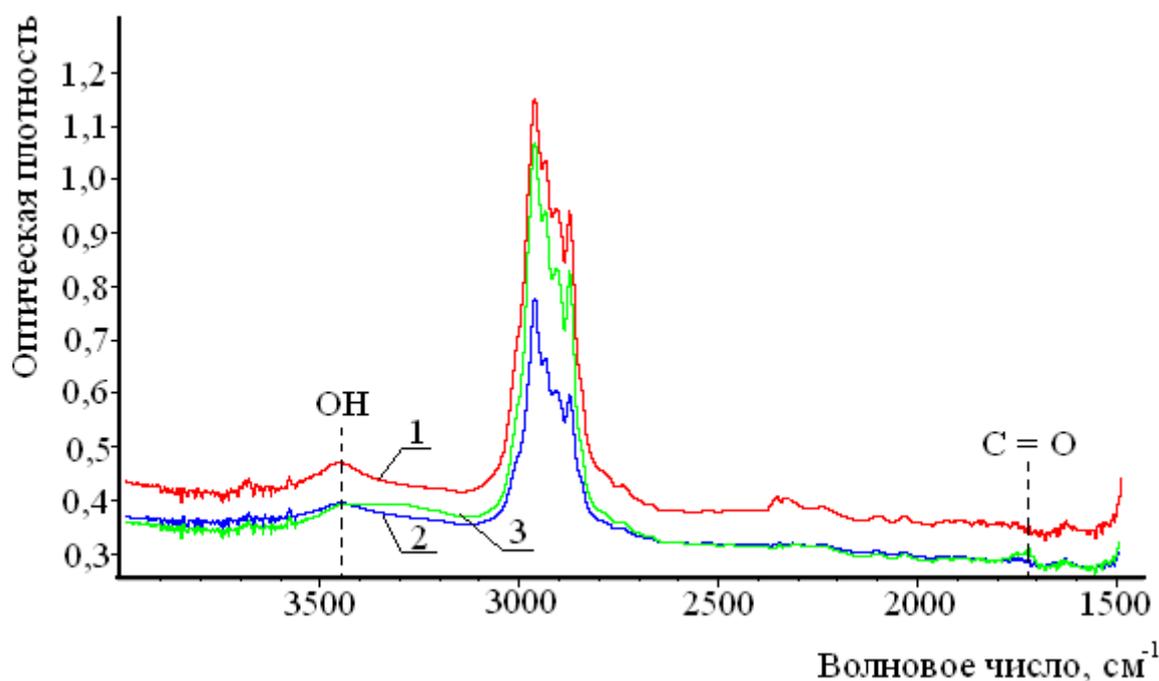
Экстрагент на основе формала n2 не извлекает железо.

ГЛАВА 4

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭКСТРАГЕНТА ТБФ
В ФОРМАЛЕ n2

4.1 Изучение влияния дозы γ -излучения, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные по отношению к урану, торию и плутонию свойства

Для идентификации функциональных групп облученных образцов раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 снимали инфракрасный спектр (рис. 4.1).



1 – доза облучения $3,0 \cdot 10^3$ Гр;

2 – доза облучения $4,9 \cdot 10^4$ Гр;

3 – доза облучения $4,9 \cdot 10^5$ Гр.

Рис. 4.1 – Инфракрасный спектр образцов раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 при различных дозах облучения

При дозах облучения до $4,9 \cdot 10^4$ Гр образования новых функциональных групп не происходит, а при дозе $4,9 \cdot 10^5$ Гр появляется новая функциональная группа -C=O.

От облучённых образцов экстрагента были отобраны пробы для определения накопления кислых продуктов радиолиза ТБФ (табл. 4.1).

Таблица 4.1 - Зависимость массовой концентрации кислых продуктов радиолиза ТБФ от дозы излучения, поглощённой экстрагентом (ПДИ)

Органический раствор	ПДИ, кГр	Массовая концентрация, мг/дм ³		
		ДБФК	МБФК	H ₃ PO ₄
Раствор ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД	3	131,7	96,6	Менее 2,0
Раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2	- *	19,5	14,1	Менее 2,0
	1,2	83,0	17,7	Менее 2,0
	4,8	94,0	18,0	Менее 2,0
	12	104,0	18,3	Менее 2,0
	12**	23,1	18,4	Менее 2,0
* Необлученный образец.				
** Проводили промывку образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.				

С ростом ПДИ массовые концентрации ДБФК и МБФК увеличиваются. При этом промывка облучённого образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой концентрацией 5 % позволяет вывести из экстрагента ДБФК, но не эффективна для удаления МБФК. Массовые концентрации кислых продуктов радиолиза ТБФ при облучении раствора ТБФ в формале n2 в сопоставимых условиях, существенно ниже, чем при облучении раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД. Таким образом, формаль n2 выполняет некоторую экранирующую функцию для ТБФ и может рассматриваться в качестве разбавителя ТБФ для переработки не только азотнокислых растворов урана, но и растворов с более высокой удельной активностью.

При облучении растворов ТБФ в формале n2 одним из основных продуктов радиолиза разбавителя является фтор-ион. Представляло интерес оценить радиационный выход фтор-иона. Образцы экстрагента подвергали облучению до получения им заданной ПДИ. Один из образцов экстрагента подвергали облучению до интегральной дозы 12,0 кГр. После каждой дозы облучения 1,2 кГр проводили промывку образца раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % при комнатной температуре и значении n равном 1.

Из образцов облучённого экстрагента проводили реэкстракцию фтор-ионов и определяли их концентрацию (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Зависимость массовой концентрации фтор-ионов в резкстрактах от дозы излучения, поглощенной раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2

ПДИ, кГр	Массовая концентрация фтор-иона в резкстрактах, мг/дм ³	Радиационный выход фтор-иона G, молекула/100эВ
1,2	12,3	3,8
4,8	21,6	2,4
12,0	103,2	3,1
12,0*	2,2	0,07
49,0	140,0	1,0
490,0	1200,0	0,9

* Проводили промывку образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.

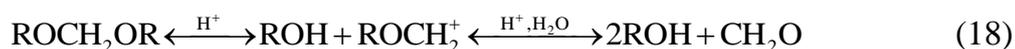
При условии, что в процессе резкстракции фтор-ионы количественно перешли в водную фазу, их массовая концентрация в облучённых образцах экстрагента такая же, как и в резкстрактах. Следовательно, увеличение ПДИ приводит к росту массовой концентрации фтор-иона в облучённых образцах экстрагента. В процессе проведения периодической промывки облучённого экстрагента раствором карбоната натрия фтор-ион переходит в водный раствор. Следовательно, предусмотренная регламентная межцикловая регенерация экстрагента раствором карбоната натрия должна предотвратить повышенную коррозию конструкционного материала оборудования.

Исследования, проведённые в ИФХЭ РАН [102, 103], показали, что при облучении формала n2 происходит повышение индекса рефракции, которое может указывать на снижение доли атомов фтора в жидкости в ходе радиолиза. Как правило, индекс рефракции органических соединений тем ниже, чем больше атомов Н заменено на атомы F. Снижение доли атомов фтора в облучаемом формале может происходить, в частности, за счёт элиминирования фторалкильных заместителей и их преобразования в легколетучие соединения. При облучении формала n2 наблюдали выделение газообразных продуктов радиолиза, которые представлены фторалкенами и фторалканами C₁–C₃. Среди алкенов преобладают C₃HF₅, C₂F₄ и C₂HF₃. Среди летучих продуктов также обнаруживаются фторированные простые эфиры (в основном, метилэтиловый и метилпропиловый) и фторметилловый спирт CH₂FOH. Вследствие улетучивания газообразных продуктов радиолиза относительное содержание атомов фтора в облучаемой жидкости уменьшается.

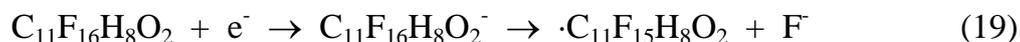
В процессе радиолиза происходит образование HF – кислотность облучённого

формальдегида увеличивается с ростом поглощенной дозы; при дозе 1,76 МГр накапливается почти 1 моль/дм³ HF. Фтористоводородная кислота частично расходуется в радиолитических процессах. Например, она может присоединяться по двойным связям [104], снижая наблюдаемый выход непредельных соединений.

Накопление HF является негативным с точки зрения стабильности формальдегида: кислота повышает вероятность его расщепления в процессах кислотного катализа [105]:



Фторуглеводороды, как и другая галогенорганика, являются эффективными электронными акцепторами [106]. При взаимодействии формальдегида со вторичным электроном вероятен диссоциативный захват с образованием иона фтора:



В последующих реакциях парной нейтрализации ионы F⁻ могут преобразовываться в HF или атомы ·F. Следует предположить, что полностью фторированный формальдегид был бы более устойчив к радиолитическому разложению, поскольку ·F не отщепляет атомы фтора от углеродного скелета с образованием F₂ (который имеет низкую энергию диссоциации). Однако атомы фтора легко отрывают водород с образованием HF (который обладает большей энергией связи). Молекулярный фтор, образующийся за счёт комбинации F атомов, быстро исчезает при взаимодействии со свободными радикалами (·R):



Таким образом, присутствие атомов H не способствует высокой радиационной стойкости формальдегида: механизм радиолитических превращений существенно усложняется, продукты разложения становятся более разнообразными и их выход возрастает.

Изучено влияние облучения на коррозию нержавеющей стали в растворе ТБФ в формальдегиде и в растворе ТБФ в ГХБД (табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Влияние облучения на коррозию нержавеющей стали

Раствор	Равновесная фаза	Масса образцов при поглощенной дозе, г			
		0 кГр	48 кГр	160 кГр	370 кГр
ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2	органическая	3,564	3,564	3,550	3,530
	водная	3,690	3,690	3,690	3,690
ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД	органическая	3,612	3,612	3,612	3,612
	водная	3,674	3,674	3,674	3,674

По окончании облучения образцы из нержавеющей стали визуально не претерпели каких-либо изменений. Следует отметить отсутствие язвенной и питтинговой коррозии.

Нержавеющая сталь подверглась коррозии только в растворе ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 в процессе облучения. В растворе ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 при поглощённой дозе 370 кГр с учётом радиационного выхода (табл. 4.2) образовалось за 180 ч приблизительно $0,9 \text{ г/дм}^3$ фтор-иона. Потеря массы пластинки в процессе облучения до поглощённой дозы 370 кГр составила $0,006 \text{ г/см}^2$. Полученная величина является индикаторной, но не существенной. Ранее было показано, что при промывке облучённого экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % фтор-ионы переходят в водную фазу. Таким образом, ожидать, что фтор-ионы будут приводить к повышенной коррозии технологического оборудования, не приходится.

Определение скоростей расщепления органической и водной фаз проводили при контакте облученных образцов экстрагента с растворами азотной кислоты и карбоната аммония (табл. 4.4).

Таблица 4.4 - Влияние ПДИ на скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте облучённых образцов экстрагента с растворами азотной кислоты и карбоната натрия

ПДИ, кГр	В мм/с					
	Азотная кислота с молярной концентрацией 4,0 моль/дм ³		Азотная кислота с молярной концентрацией 0,5 моль/дм ³		Раствор карбоната натрия с массовой долей 5 %	
	υ _О	υ _В	υ _О	υ _В	υ _О	υ _В
0	2,4	3,4	2,3	2,5	1,8	2,0
1,2	1,9	3,3	2,2	2,4	**	2,0
6	1,7	3,3	2,1	2,4	**	1,9
12	1,6	3,2	1,8	2,3	**	1,8
12*	2,0	3,3	2,1	2,5	**	1,8
24	1,4	3,1	1,5	2,4	**	1,6
30	1,3	3,1	1,4	2,3	**	1,5
50	1,2	3,0	1,3	2,3	**	1,5
100	1,1	2,9	1,2	2,2	**	1,2
150	1,1	2,8	1,1	2,1	**	1,1
200	0,8	2,7	0,9	2,0	**	1,0

* Проводили промывку облучённого образца раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.

** Определить скорость расслаивания органической фазы после контакта облученного экстрагента с раствором карбоната натрия не представлялось возможным из-за её помутнения.

П р и м е ч а н и е . υ_В и υ_О – скорости расслаивания водной и органической фаз, соответственно.

Увеличение ПДИ приводит к уменьшению скоростей расслаивания органической и водной фаз при контакте облучённого экстрагента с растворами азотной кислоты и раствором карбоната натрия с массовой долей 5 %. При непрерывном γ-облучении раствора ТБФ в формале n2 получение ПДИ, равной 200 кГр, приводит к значительному накоплению продуктов разложения экстрагента и разбавителя, которые способствуют стабилизации эмульсии и, следовательно, снижению скоростей расслаивания.

Определить скорость расслаивания органической фазы после контакта облучённого экстрагента с раствором карбоната натрия не представлялось возможным из-за её помутнения вследствие уноса водной фазы с органической фазой и неполного выделения водной фазы из отслоившейся из эмульсии органической фазы за время её прохождения по высоте аппарата. Органическую фазу с унесённой водной фазой переносили в мерную пробирку. Водная фаза полностью выделяется из органической

фазы после выдержки в течение примерно 3 ч. Объем выделившейся водной фазы не превышает 1 % от объема органической фазы.

Как упоминалось выше, исследования, проведенные в ИФХЭ РАН, показали, что радиационная нагрузка приводит к разложению формала n2 вследствие разрыва преимущественно связей С-О и С-С. В результате образуются более лёгкие спирты, эфиры и углеводороды. Лёгкие продукты частично являются непредельными, что стимулирует протекание процессов конденсации, ведущих к образованию высокомолекулярных соединений (ВМС). Образование ВМС приводит к изменению динамики расслаивания облучённого экстрагента после контакта с растворами азотной кислоты и помутнению органической фазы после контакта с раствором карбоната натрия, что свидетельствует о наличии в ней микроэмульсии.

Проведение периодической промывки облучённого экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % обеспечивает частичное вымывание продуктов разложения, что видно по восстанавливающимся скоростям расслаивания органической и водной фаз при контакте экстрагента с растворами азотной кислоты. При этом скорость расслаивания органической фазы при контакте облучённого экстрагента с раствором карбоната натрия не восстанавливается.

Следует отметить, что скорости расслаивания фаз остаются достаточно высокими и вполне приемлемым с технологической точки зрения является унос водной фазы с органической после контакта облучённого экстрагента с раствором карбоната натрия.

Использование дополнительных отстойников, сепараторов для отделения водной фазы от органической фазы на выходе из зоны регенерации реэкстрагента или применение центробежных экстракторов может обеспечить полноту расслаивания эмульсий. В последнем случае, кроме того, уменьшается время контакта фаз, а, следовательно, и доза α -излучения, поглощённая экстрагентом, что позволит увеличить срок его службы.

Изучено влияние облучения на экстракционные свойства раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 по отношению к урану, торию и плутонию (табл. 4.5).

Таблица 4.5 – Влияние облучения на экстракционную способность раствора ТБФ с объемной долей 40 % в формале n2

ПДИ, кГр	Коэффициент распределения		
	урана	тория	плутония
0	2,6	0,35	16,4
3,0	2,5	0,35	16,0
12,0	-	-	15,8
12,0*	-	-	15,8
49,0	2,4	0,35	14,8
490,0	2,3	4,37	-

* Проводили промывку образца экстрагента раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.

В ходе проведения эксперимента не обнаружено образования осадков или третьей фазы при экстракции урана, тория облучённым даже при дозе 490 кГр экстрагентом. Экспериментальные данные свидетельствуют, что с увеличением дозы облучения коэффициенты распределения урана остаются практически постоянными. Значения коэффициентов распределения тория при дозах облучения до 49 кГр также не изменяются и остаются близкими к значению коэффициента распределения, полученному на необлученном образце, а при дозе облучения 490 кГр резко возрастают до значения 4,4. Аналогичные свойства наблюдаются и у растворов ТБФ в углеводородных разбавителях. При получении экстрагентом ПДИ равной 12 кГр коэффициент распределения плутония уменьшается, но несущественно - с 16,4 до 15,8. Проведение промывки экстрагента в процессе облучения не позволяет восстановить коэффициент распределения плутония.

Изучено влияние облучения экстрагента на эффективность реэкстракции урана, тория и плутония из раствора ТБФ с объемной долей 40 % в формале n2 (табл. 4.6).

Таблица 4.6 - Результаты опытов по реэкстракции урана, тория и плутония из облучённых образцов экстрагента за шесть последовательных контактов

Компонент	Состав реэкстрагирующего раствора	ПДИ, кГр	Концентрация компонента в органической фазе, г/дм ³	Доля урана в реэкстракте, %					
				первый контакт	второй контакт	третий контакт	четвёртый контакт	пятый контакт	шестой контакт
U	0,02 моль/дм ³ HNO ₃	3,0	35,8	79,6	99,5	99,9	-	-	-
		49,0	35,4	77,9	99,7	99,9	-	-	-
		490,0	35,2	75,8	94,8	99,5	-	-	-
Th	0,03 моль/дм ³ HNO ₃ ; 1 г/дм ³ H ₂ C ₂ O ₄ ; 1 г/дм ³ ДТПА	3,0	0,0234	97,2	99,9	99,9	-	-	-
		49,0	0,0231	97,4	99,9	99,9	-	-	-
		490,0	0,0814	92,5	99,5	99,9	-	-	-
Pu	0,4 моль/дм ³ HNO ₃ ; 1,0 моль/дм ³ ОЭГ	0	89,0	52,7	86,6	96,7	97,8	98,9	99,9
		1,2	87,1	42,2	76,9	97,5	97,9	98,5	99,8
		4,8	85,5	40,4	75,9	97,2	97,7	98,3	99,8
		12,0	87,3	38,2	71,7	96,1	97,0	99,1	99,9
		12,0*	86,3	45,6	78,6	97,7	98,1	98,9	99,9
		100	47,1	51,2	82,7	94,2	96,3	97,7	99,7
		200	46,8	51,6	82,5	94,1	96,4	97,6	99,8

* Проводили промывку облучённого образца раствором карбоната натрия с массовой долей 5 % после каждой дозы облучения 1,2 кГр.

Ухудшения реэкстракции урана, плутония и тория из раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 с ростом дозы облучения не наблюдается. Аналогичные данные по реэкстракции компонентов получены в случае необлучённого экстрагента (см. таблицу 3.9, 3.13). Таким образом, в данном случае облучение не оказывает влияния на реэкстракцию компонентов.

Эксперименты по изучению влияния облучения на экстракционные свойства системы ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 по отношению к урану и торью были продолжены с образцами органики, подвергшейся облучению в присутствии раствора азотной кислоты (табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Влияние облучения на экстракционную способность раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 после облучения в присутствии азотной кислоты

ПДИ, кГр	Коэффициент распределения	
	урана	тория
0	2,60	0,35
3,0	2,60	0,45
49,0	2,57	0,60
490,0	2,54	8,45

При дозе облучения до 490,0 кГр коэффициент распределения урана изменяется незначительно и приблизительно равен значению, полученному на необлучённом образце органики. В этом же интервале дозовой нагрузки коэффициенты распределения тория плавно увеличиваются, а при максимальной дозе резко возрастают до значения 8,5. При сравнении полученных результатов с данными таблицы 4.5 можно предполагать, что присутствие азотной кислоты в облучаемой органике несколько усилило эффекты радиолиза.

Изучена реэкстракция урана и тория из раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2, облучённого в присутствии азотной кислоты (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Результаты эксперимента по реэкстракции урана и тория из экстрагента облучённого в присутствии азотной кислоты

Ком-по-нент	Состав реэкстрагирующего раствора	ПДИ, кГр	Концентрация компонента в органической фазе, г/дм ³	Доля урана в реэкстракте, %		
				первый контакт	второй контакт	третий контакт
U	0,02 моль/дм ³ HNO ₃	3,0	36,2	82,5	99,7	99,9
		49,0	36,0	81,1	99,6	99,9
		490,0	35,9	70,7	92,4	99,5
Th	0,03 моль/дм ³ HNO ₃ ; 1 г/дм ³ H ₂ C ₂ O ₄ ; 1 г/дм ³ ДТПА	3,0	0,0296	98,2	99,9	99,9
		49,0	0,0378	98,4	99,9	99,9
		490,0	0,0894	90,5	99,1	99,9

При сопоставлении данных таблиц 4.6 и 4.8 видно, что реэкстракция урана и тория из органического раствора, облучённого в присутствии азотной кислоты, существенно не изменяется.

Перед определением экстракционных свойств (коэффициентов распределения урана и тория) раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 после облучения

проводили предварительную реэкстракцию поглощённого компонента раствором азотной кислоты (табл. 4.9).

Таблица 4.9 – Извлечение урана из облученного экстракта за три последовательных контакта фаз

ПДИ, кГр	Концентрация урана в органической фазе, г/дм ³	Доля урана в реэкстракте, %		
		первый контакт	второй контакт	третий контакт
3,0	46,4	66,2	95,4	99,6
49,0	46,4	68,3	95,6	99,5
490,0	46,6	58,7	81,1	95,5

Реэкстракции урана из облучённой органической фазы насыщенной ураном с увеличением дозы облучения заметно ухудшилась. Тем не менее, на основании расчётных данных можно предполагать, что за семь последовательных контактов фаз возможно достижение полной реэкстракции урана.

После реэкстракции урана из облучённых образцов были продолжены эксперименты по изучению экстракционных свойств раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 по отношению к урану и торию и оценке эффективности их реэкстракции (табл. 4.10).

Таблица 4.10 – Экстракционные свойства системы после облучения в присутствии урана

Объект исследования	ПДИ, кГр	Коэффициент распределения	
		урана	тория
Облучённый экстрагент после предварительной реэкстракции урана	0	2,60	0,35
	3,0	2,60	0,35
	49,0	2,54	0,35
	490,0	2,57	4,79
Тот же экстрагент после повторной реэкстракции и регенерации	3,0	2,57	0,35
	49,0	2,60	0,35
	490,0	2,60	4,67

Присутствие урана в органике при облучении не оказало влияния на её экстракционные свойства, результаты эксперимента идентичны данным представленным в таблице 4.5.

Резэкстракцию компонентов осуществляли при тех же что и в предыдущих экспериментах условиях (табл. 4.11).

Таблица 4.11 – Результаты эксперимента по резэкстракции урана и тория из экстрагента облучённого в присутствии урана

Ком- по- нент	Состав резек- трагирующего раствора	ПДИ, кГр	Концентрация компонента в ор- ганической фазе, г/дм ³	Доля урана в резэкстракте, %		
				первый контакт	второй контакт	третий контакт
U	0,02 моль/дм ³ HNO ₃	3,0	36,2	84,8	99,7	99,9
		49,0	35,9	86,9	99,6	99,9
		490,0	36,0	83,3	99,4	99,9
Th	0,03 моль/дм ³ HNO ₃ ; 1 г/дм ³ H ₂ C ₂ O ₄ ; 1 г/дм ³ ДТПА	3,0	0,0256	98,2	99,9	99,9
		49,0	0,0261	98,4	99,9	99,9
		490,0	0,0288	98,5	99,9	99,9

Очевидно, что эффективность резэкстракции урана и тория из облучённой органической фазы остается такой же, как и для необлучённого раствора ТБФ в формале n2.

В целом, по результатам представленных экспериментов можно сделать вывод, что воздействие облучения на раствор ТБФ в формале n2 не оказывает существенно значимого влияния на его экстракционные свойства. Аналогичные свойства наблюдаются и для облучённого раствора ТБФ в углеводородных разбавителях [83]. Следовательно, раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 может использоваться не только для аффинажа урана, но и для переработки растворов с большей удельной активностью.

4.2 Изучение влияния дозы внутреннего α -излучения, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные по отношению к плутонию свойства

Перед определением гидродинамических и экстракционных по отношению к плутонию свойств раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 после облучения проводили предварительную резэкстракцию поглощённого компонента раствором ОЭГ (табл. 4.12).

Таблица 4.12 – Результаты опытов по реэкстракции плутония раствором ОЭГ из облучённого экстрагента за пять последовательных контактов

ПДИ, кГр	Массовая концентрация плутония в органической фазе, г/дм ³	Доля плутония в реэкстрактах, %				
		первый контакт	второй контакт	третий контакт	четвёртый контакт	пятый контакт
- *	46,5	55,7	86,6	95,1	96,5	97,3
12	46,4	55,5	86,8	93,4	95,6	98,1
30	46,2	55,4	87,0	92,6	94,2	94,7
50	46,7	55,5	86,1	94,4	95,6	96,8
90	46,5	51,6	86,3	96,3	99,2	99,8
112	46,3	45,5	82,4	94,4	96,2	97,8

* Проводили реэкстракцию плутония раствором ОЭГ из необлучённого экстрагента.

С увеличением ПДИ не происходит ухудшения реэкстракции плутония из облучённой органической фазы.

Изучено влияние дозы внутреннего α -излучения, поглощённой раствором ТБФ в формале n2, на скорости расслаивания фаз. Для сравнения изучили влияние ПДИ на гидродинамические свойства раствора ТБФ с объёмной долей 30 % в ГХБД (табл. 4.13 и 4.14).

Таблица 4.13 – Влияние ПДИ на скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте облучённого раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 с растворами азотной кислоты и карбоната натрия

ПДИ, кГр	В мм/с					
	Азотная кислота с мольной концентрацией 4,0 моль/дм ³		Азотная кислота с мольной концентрацией 0,5 моль/дм ³		Раствор карбоната натрия с массовой долей 5 %	
	v_{O}	v_{B}	v_{O}	v_{B}	v_{O}	v_{B}
0	1,4	2,0	1,3	2,0	1,2	1,7
12	1,3	1,8	1,1	1,7	0,9	1,6
30	1,2	1,6	*	1,6	*	1,5
50	1,1	1,5	*	1,2	*	0,8
90	1,1	1,4	*	0,9	*	0,7
112	1,0	1,4	*	0,7	*	0,6

* Органическая фаза непрозрачная, невозможно определить скорости её расслаивания при контакте экстрагента с растворами азотной кислоты и карбоната натрия.
Примечание – v_{O} и v_{B} – скорости расслаивания водной и органической фаз, соответственно.

Увеличение ПДИ до 112 кГр приводит к уменьшению примерно в три раза скоро-

сти расслаивания водной фазы при контакте облученного экстрагента с растворами азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³ и карбоната натрия с массовой долей 5 %.

Определить скорость расслаивания органической фазы при контакте облученного экстрагента, получившего ПДИ 30 кГр и более, с указанными растворами не возможно из-за её помутнения вследствие уноса водной фазы с органической фазой и неполного выделения водной фазы из отслоившейся из эмульсии органической фазы.

Скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте облученного экстрагента с раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 4,0 моль/дм³ также уменьшаются.

Таблица 4.14 – Влияние ПДИ на скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте облученного раствора ТБФ в ГХБД с растворами азотной кислоты и карбоната натрия

ПДИ, кГр	В мм/с					
	Азотная кислота с молярной концентрацией 4,0 моль/дм ³		Азотная кислота с молярной концентрацией 0,5 моль/дм ³		Раствор карбоната натрия с массовой долей 5 %	
	υ _О	υ _В	υ _О	υ _В	υ _О	υ _В
0	1,2	1,1	1,4	1,3	1,2	1,4
90	0,9	1,0	1,2	1,2	0,9	0,9
112	0,8	0,9	1,3	1,1	0,8	1,1
156	0,9	0,8	1,3	1,0	0,8	1,1

П р и м е ч а н и е - υ_В и υ_О – скорости расслаивания водной и органической фаз, соответственно.

Раствор ТБФ в ГХБД по радиационной устойчивости превосходит раствор ТБФ в формале п2. Скорости расслаивания органической и водной фаз при контакте облученного экстрагента с растворами азотной кислоты и карбоната натрия с ростом ПДИ снижаются в меньшей степени.

Органическая фаза, отслоившаяся из эмульсии, немутная, возможно определение скорости её расслаивания, то есть отсутствует унос раствора карбоната натрия с облученным экстрагентом.

Для изучения влияния ПДИ на экстракционные по отношению к плутонию свойства экстрагента провели извлечение плутония из азотнокислых растворов в облученные образцы экстрагента (табл. 4.15) и реэкстракцию плутония растворами ОЭГ из полученного экстракта (табл. 4.16).

Таблица 4.15 - Влияние ПДИ на экстракцию плутония из азотнокислых растворов облучённым экстрагентом

ПДИ, кГр	Массовая концентрация плутония, г/дм ³	Молярная концентрация азотной кислоты, моль/дм ³	Коэффициент распределения плутония
0	0,47	4,1	16,2
12			15,1
30			13,4
50			8,2
90			6,8
112			6,1

С ростом ПДИ коэффициенты распределения плутония уменьшаются, что объясняется, по-видимому, появлением в исходном растворе при контакте с облучённым экстрагентом комплексующих агентов - продуктов радиационно-химического разложения формала n2. При сопоставлении данных таблиц 4.5 и 4.15 следует отметить, что коэффициент распределения плутония при действии α -излучения на экстрагент с увеличением поглощённой дозы уменьшается сильнее по сравнению с действием γ -излучения. Так, при поглощённой дозе α -излучения 50 кГр коэффициент распределения плутония практически в 2 раза меньше, чем для γ -излучения. Вероятно, наблюдаемый эффект связан с более высокой ионизирующей способностью α -излучения по сравнению с γ -излучением. Однако, необходимо отметить, что коэффициент распределения плутония при поглощённой дозе α -излучения 112 кГр остаётся достаточно высоким.

Таблица 4.16 - Влияние ПДИ на реэкстракцию плутония раствором ОЭГ из облученного экстрагента за пять последовательных контактов

ПДИ, кГр	Массовая концентрация плутония в органической фазе, г/дм ³	Доля плутония в реэкстрактах, %				
		первый контакт	второй контакт	третий контакт	четвёртый контакт	пятый контакт
0	47,5	51,5	86,1	94,3	96,3	97,4
12	47,4	50,7	85,3	94,0	97,9	98,2
30	47,3	48,7	84,2	95,1	97,4	98,1
50	47,1	55,3	85,6	95,4	97,2	98,2
90	47,0	51,2	82,5	94,1	96,4	97,8
112	46,7	44,5	86,8	94,2	96,6	97,7

С ростом ПДИ эффективность реэкстракции плутония из облучённой органической фазы остается такой же, как и для необлучённого раствора ТБФ в формале n2.

Таким образом, при сравнении двух способов облучения растворов ТБФ в формале n2 были получены сопоставимые результаты.

Проведённые в статических условиях предварительные исследования гидродинамических, экстракционных свойств, а также радиационной устойчивости раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2 и полученные положительные результаты позволили перейти к лабораторным испытаниям в динамическом режиме.

Глава 5**СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ**

5.1 Проверка экстракционного процесса извлечения и очистки урана от плутония и тория с использованием в качестве экстрагента раствора трибутилфосфата с объёмной долей 40 % в формале n2 в динамическом режиме

Целью стендовых испытаний являлась проверка экстракционных и гидродинамических свойств, а также работоспособности системы ТБФ – формаль n2 в динамическом режиме.

Извлечение урана в экстрагент из исходного раствора с массовой концентрацией урана (230 ± 20) г/дм³, тория 400 мг/дм³, объёмной активностью плутония-239 10^6 Бк/дм³, молярной концентрацией азотной кислоты от 1,5 до 2,5 моль/дм³ проводили на 10 ступенях первого экстракционного аппарата А-1 при расчётной массовой концентрации урана в органической фазе от 70 до 120 г/дм³ (рис. 5.1).

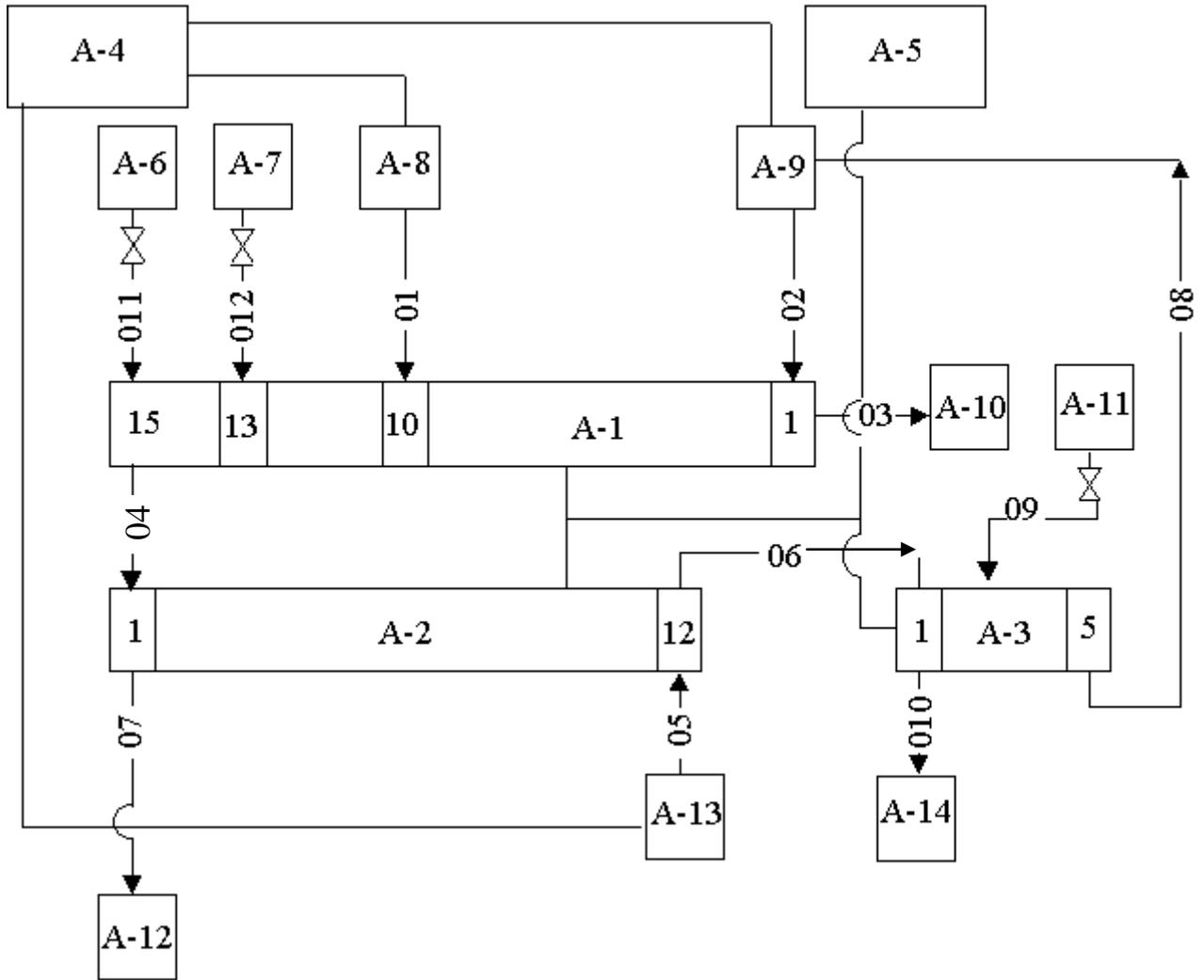


Рис. 5.1 - Принципиальная схема лабораторной установки

Исходный раствор из ёмкости A-8 сифонно-клапанным дозатором A-4 подавали в 10 ступень аппарата A-1. Экстрагент подавали в первую ступень аппарата A-1 из ёмкости A-9. Перемешивание и транспортирование фаз осуществляли пульсатором A-5.

Экстракт урана для восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} , который практически не экстрагируется ТБФ, промывали на трёх ступенях раствором состава: массовая концентрация Fe^{2+} ($5,0 \pm 0,2$) г/дм³, массовая концентрация гидразин-нитрата (25 ± 2) г/дм³, молярная концентрация азотной кислоты ($1,5 \pm 0,1$) моль/дм³ и на двух ступенях раствором азотной кислоты с молярной концентрацией ($1,0 \pm 0,1$) моль/дм³ [107].

Промывку экстракта урана восстановительным и промывным растворами проводили при соотношении фаз n равном 10 и 15, соответственно.

Восстановительный и промывной растворы поступали самотёком из ёмкостей A-7

и А-6, соответственно. Расходы растворов регулировали лабораторными игольчатыми вентилями. Рафинат направляли в ёмкость А-10.

Экстракт урана из 15 ступени головного аппарата вначале поступал в первую ступень аппарата реэкстракции урана А-2. Позже экстракт урана направляли в отстойник. После задержки в отстойнике примерно 60 мин экстракт урана поступал в первую ступень аппарата реэкстракции урана А-2. Водная фаза из отстойника поступала в 15 ступень аппарата А-1.

В 12 ступень аппарата А-2 для реэкстракции урана из ёмкости А-13 дозировали раствор азотной кислоты с молярной концентрацией $(0,10 \pm 0,02)$ моль/дм³. Затем ввод реэкстрагирующего раствора перенесли в 11 ступень. 12 ступень аппарата использовали, таким образом, как дополнительный отстойник («нулевая» ступень). Процесс реэкстракции урана проводили при комнатной температуре и при температуре (35 ± 2) °С. Реэкстракт урана поступал в ёмкость А-12.

Регенерацию экстрагента проводили раствором карбоната аммония с массовой долей 5 % при значении n равном 5. Раствор поступал самотёком в третью ступень аппарата А-3 из ёмкости А-11. Четвёртую и пятую ступени аппарата А-3 использовали как дополнительные отстойники. Расход раствора регулировали лабораторным игольчатым вентилем. Отработанный карбонатный раствор поступал в ёмкость А-14.

Экстрагент после регенерации вначале поступал в ёмкость А-9. Затем экстрагент после регенерации направляли в отстойник. После задержки в отстойнике примерно 60 мин экстрагент поступал в ёмкость А-9. Водную фазу из отстойника возвращали в третью ступень аппарата А-3.

Приведены результаты измерения удельной активности плутония в реэкстракте урана и массовой концентрации урана в технологических продуктах установки в зависимости от молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе, насыщения экстрагента ураном и значения n на операции реэкстракции урана (табл. 5.1). Приведена также величина уноса водной фазы с экстрагентом.

Таблица 5.1 - Массовая концентрация урана в технологических продуктах установки

Молярная концентрация азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм ³	Соотношение потоков экстракт урана : резэкстракт	Массовая концентрация урана, г/дм ³				Величина уноса водной фазы в % от объема органической фазы			Удельная активность плутония в резэкстракте урана, Бк/г урана
		Экстракт урана	Рафинаг	Резэкстракт урана	Карбонатный промывной раствор	с экстрактом урана	с экстрагентом после резэкстракции урана	с экстрагентом после регенерации	
1,6±0,1	1,0	75,1	0,00003	74,5	0,002	3,8	1,1	4,9	-
		76,2	0,00005	78,2	0,002	-	-	-	0,43±0,18
		77,8	0,00005	75,3	0,004	-	-	-	-
	1,07	80,4	0,00020	86,7	0,008	-	-	-	-
		81,2	0,00040	85,3	0,007	3,7	1,2	4,8	-
		80,6	0,00030	87,2	0,005	-	-	-	2,1±0,9
		81,0	0,00040	84,6	0,006	-	-	-	-
	1,11	83,4	0,00100	90,5	0,010	0,04*	0,03*	0,04*	-
		82,6	-	92,7	0,010	-	-	-	-
		83,1	-	93,7	0,010	-	-	-	-
		82,9	0,00100	90,2	0,010	-	-	-	-
	1,2	85,5	0,00200	104,2	0,100	-	-	-	-
		86,0	0,00400	101,7	0,150	-	-	-	-
		85,7	0,00800	103,4	0,140	-	-	-	1,9±0,8
		86,4	0,00900	104,1	0,200	-	-	-	-

Окончание таблицы 5.1

Молярная концентрация азотной кислоты в исходном растворе, моль/дм ³	Соотношение потоков экстракт урана : реэкстрагент	Массовая концентрация урана, г/дм ³				Величина уноса водной фазы в % от объема органической фазы			Удельная активность плутония в реэкстракте урана, Бк/г урана
		Экстракт урана	Рафинаг	Реэкстракт урана	Карбонатный промывной раствор	с экстрактом урана	с экстрагентом после реэкстракции урана	с экстрагентом после регенерации	
2,1±0,1	1,11	94,1	0,00005	102,4	0,015	-	-	-	-
		95,6	0,00003	108,2	0,012	-	-	-	-
		93,2	0,00010	105,2	0,010	-	-	-	-
		95,1	0,00005	102,6	0,015	-	-	-	-
		98,0	0,00010	110,8	0,020	0,04	0,03	0,04	-
		97,2	0,00020	105,6	0,015	-	-	-	-
		96,7	0,00010	104,3	0,015	-	-	-	-
		98,2	0,00040	112,0	0,012	-	-	-	-
2,1±0,1	1,11	103,1	0,00050	116,4	0,010	0,05	0,04	0,05	-
		101,3	0,00040	112,3	0,010	-	-	-	-
		102,6	0,00050	110,8	-	-	-	-	6,5±2,7
		101,8	0,00050	100,9	0,012	-	-	-	-
		108,2	0,00700	119,5	0,012	-	-	-	-
		110,1	0,01000	121,2	0,016	-	-	-	-
2,6±0,1	1,2**	109,6	0,01000	122,5	0,020	-	-	-	-
		110,6	0,00003	135,7	0,015	0,03	0,05	0,03	-
		109,5	0,00003	130,3	0,010	-	-	-	-
		108,7	0,00005	128,1	0,010	-	-	-	-
		110,4	0,00005	131,2	0,016	-	-	-	-
		115,2	0,00010	142,2	0,010	-	-	-	-
		114,7	0,00020	139,5	0,015	-	-	-	-
		113,8	0,00030	137,7	0,015	-	-	-	2,3±0,8
		115,0	0,00030	140,1	0,010	-	-	-	-
		121,2	0,00800	144,1	0,020	-	-	-	-
120,6	0,01000	141,7	0,020	-	-	-	-		
122,4	0,01000	147,9	0,015	-	-	-	-		
* Ввод реэкстрагента перенесли из двенадцатой в одиннадцатую ступень аппарата реэкстракции урана. Экстракт урана и экстрагент после регенерации поступали в отстойники.									
** Реэкстракцию урана проводили при температуре (35±2) °С.									

При молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе (1,6±0,1), (2,1±0,1), (2,6±0,1) моль/дм³ обеспечивается требуемое извлечение урана в экстрагент (массовая концентрация урана в рафинате меньше 1 мг/дм³) при насыщении экстрагента ураном до 83, 110 и 120 г/дм³, соответственно.

Удельная активность плутония в реэкстракте урана меньше 7 Бк/(г урана). Получена удовлетворительная очистка урана от тория. Массовая концентрация тория в рекс-

тракте урана составила менее 1,0 мг/дм³.

Оптимальное соотношение потоков фаз на операции реэкстракции урана при комнатной температуре, составляет от 1,07 до 1,11. При соотношении потоков фаз равном 1,2 ухудшается процесс реэкстракции урана и заметно увеличивается массовая концентрация урана в карбонатном растворе. При температуре (35±2) °С обеспечивается эффективная реэкстракция урана при соотношении фаз равном 1,2. Дальнейшее повышение значения n приводит к росту массовой концентрации урана в карбонатном растворе.

Снижение экстракционной способности раствора ТБФ в формале n_2 по сравнению с раствором ТБФ в ГХБД, как было указано ранее, является преимуществом формала n_2 перед ГХБД на операции реэкстракции урана, поскольку значительно облегчает проведение процесса и даёт возможность при комнатной температуре получить экстракты с более высокой концентрацией урана, чем в экстракте.

Следует сказать, что унос экстрагента с рафинатом, реэкстрактом урана, карбонатным раствором незначительный. Величина уноса экстрагента с водными растворами составляет (0,009±0,001) % от объёма водной фазы.

К достоинству экстрагента – раствора ТБФ в формале n_2 следует отнести возможность сохранения в течение длительного времени стабильного состава экстракционной смеси потому, что масса испаряющегося формала n_2 в сопоставимых условиях более чем в пять раз меньше массы испаряющегося ГХБД (табл. 3.2).

За время испытания технологии переработки урана (примерно 440 ч) не произошло заметного изменения объёмной доли ТБФ в экстракционной смеси.

Существенным недостатком экстрагента, приготовленного на основе формала n_2 , явился повышенный унос водной фазы с органической фазой. Водную фазу наблюдали в экстрагенте на выходе из аппаратов экстракции, реэкстракции и регенерации.

Этот недостаток устранили в ходе работы при использовании в качестве «нулевой» 12 ступени аппарата реэкстракции урана и дополнительной задержки в отстойниках экстракта урана и экстрагента после регенерации. Величину уноса водной фазы с экстрагентом снизили до приемлемого значения (0,04±0,01) % от объёма экстрагента.

Длительная задержка экстракта урана была необходима вследствие того, что при переносе промывного раствора из 15 ступени экстрактора в 14 ступень унос водной фазы с экстрактом урана не уменьшился.

Для выявления и устранения причин уноса водной фазы с экстрагентом был проведён динамический эксперимент на другой стендовой установке.

5.2 Стабилизация гидродинамического режима экстракционного процесса извлечения и очистки урана от плутония с использованием в качестве экстрагента раствора ТБФ в формале n2

С целью подбора оптимального гидродинамического режима экстракционного процесса был проведён эксперимент на установке с возможностью регулирования высоты гидрозатвора, уровня налива и рециркуляции фаз.

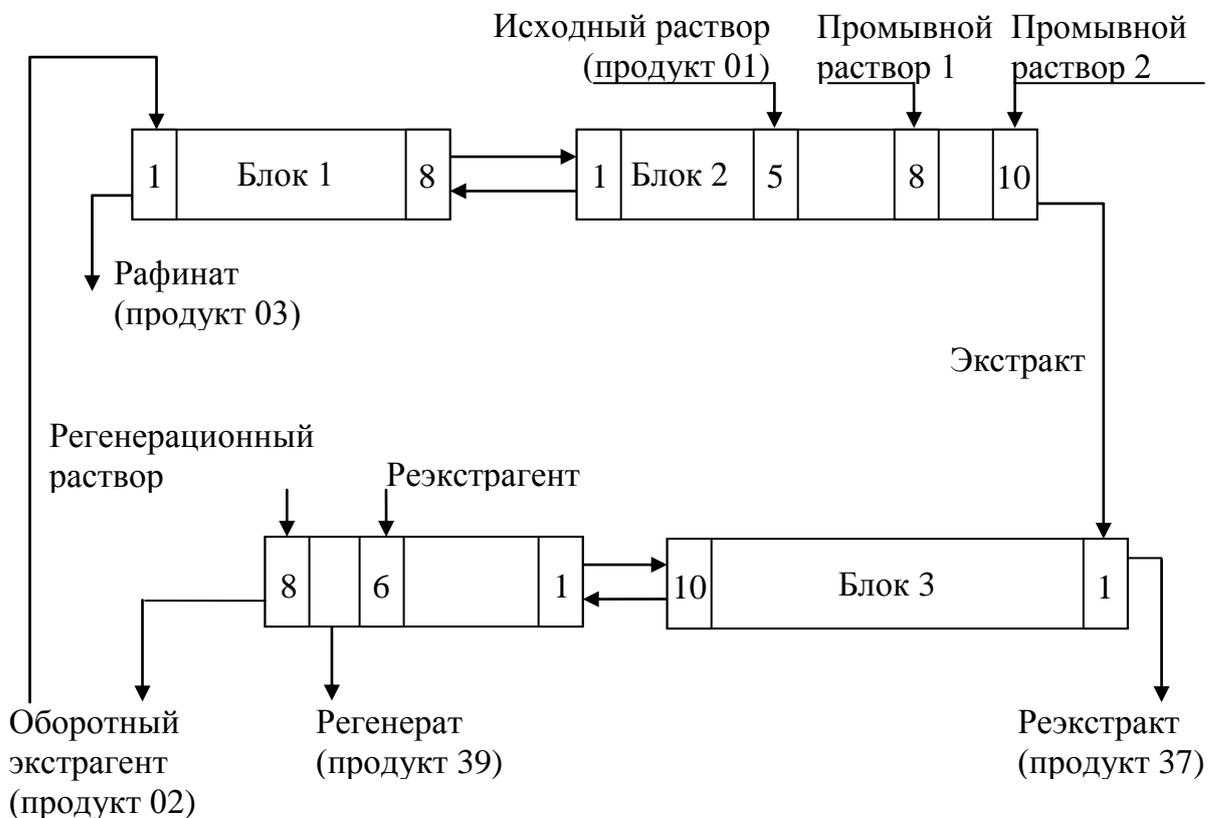


Рис. 5.2 – Принципиальная схема экстракционного стенда (начальный этап работы)

В качестве исходного раствора (продукта 01) использовали раствор урана с массовой концентрацией 200 г/дм^3 в азотной кислоте с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 . В процессе испытаний раствор два раза разбавляли для снижения концентрации урана. На заключительном этапе работы в исходный раствор вводили метку плутония-239 (примерно 10^6 Бк/дм^3).

Для проведения стендовых испытаний был приготовлен экстрагент, представляющий собой раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2.

Работа экстракционного стенда заключалась в следующем. Экстракция урана происходила на 13 ступенях первого и второго блоков. Исходный раствор поступал в пятую ступень второго блока с расходом $47 \text{ см}^3/\text{ч}$, поток оборотного экстрагента составлял $100 \text{ см}^3/\text{ч}$. Далее экстракт промывали раствором азотной кислоты с молярной концентрацией $1,5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ на следующих трёх ступенях второго блока и раствором азотной кислоты с молярной концентрацией $0,3 \text{ моль}/\text{дм}^3$ на последних двух ступенях второго блока. Потоки промывных растворов соответственно равнялись 13 и $11 \text{ см}^3/\text{ч}$. Реэкстракцию урана осуществляли на 10 ступенях третьего и шести ступенях четвёртого блоков раствором азотной кислоты с молярной концентрацией $0,05 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Реэкстрагирующий раствор поступал на шестую ступень четвёртого блока с расходом $100 \text{ см}^3/\text{ч}$. Регенерацию экстрагента проводили на двух ступенях четвёртого блока раствором карбоната аммония с массовой долей 5% , подачу которого осуществляли с расходом $50 \text{ см}^3/\text{ч}$, а к концу испытаний – $25 \text{ см}^3/\text{ч}$.

Работу на установке проводили круглосуточно (в четыре смены). В каждую смену осуществляли отбор проб продукта 03 и экстракта из потоков. Кроме этого, отбирали пробы продуктов 03, 37, 39 из собранных за одни сутки усреднённых объёмов. Дополнительно каждые сутки отбирали пробу накопленного за смену продукта 02 из ёмкости – сборника.

Как уже было отмечено, первоначально установка включала четыре экстракционных блока. Стенд работал нестабильно, отмечали наличие органики во всех водных продуктах, а также, в ряде случаев, воды в экстракте и оборотном экстрагенте. Предположительно отсутствие стабильности в работе блоков было связано с тем, что один пульсатор работал одновременно на два блока, и установить оптимальный режим пульсации одновременно на двух блоках было достаточно трудно.

Тем не менее, при данной компоновке оборудования и условиях проведения процесса была подтверждена возможность полного извлечения и реэкстракции урана.

В связи с этим, для стабилизации гидродинамических показателей при работе стенда было принято решение об исключении первого и третьего блоков, таким образом, чтобы один пульсатор обеспечивал работу одного блока. Такая модификация должна была существенно облегчить регулировку пульса.

Таким образом, после внесённых в схему изменений зона экстракции составила 5 ступеней, зона реэкстракции – 6 ступеней, а зоны промывок и регенерации (представ-

ляющие наибольший интерес) остались без изменений (рис. 5.3). Естественно, что такое уменьшение зоны экстракции и реэкстракции не могло не сказаться в негативную сторону на полноте экстракции урана и его реэкстракции, однако эффективность этих процессов при обеспечении соответствующего числа ступеней была показана ранее и не нуждалась в дополнительном подтверждении.

В общей сложности установка проработала 26 смен (156 ч). За время работы было рассмотрено влияние различных факторов и режимов настройки экстракционных блоков (высота перетока органической фазы, рециркуляция органической и водной фаз (ОФ и ВФ), расходы реагентов, температура) на гидродинамику процесса (время контакта фаз, величину пульса, качество эмульсии, унос органической фазы).

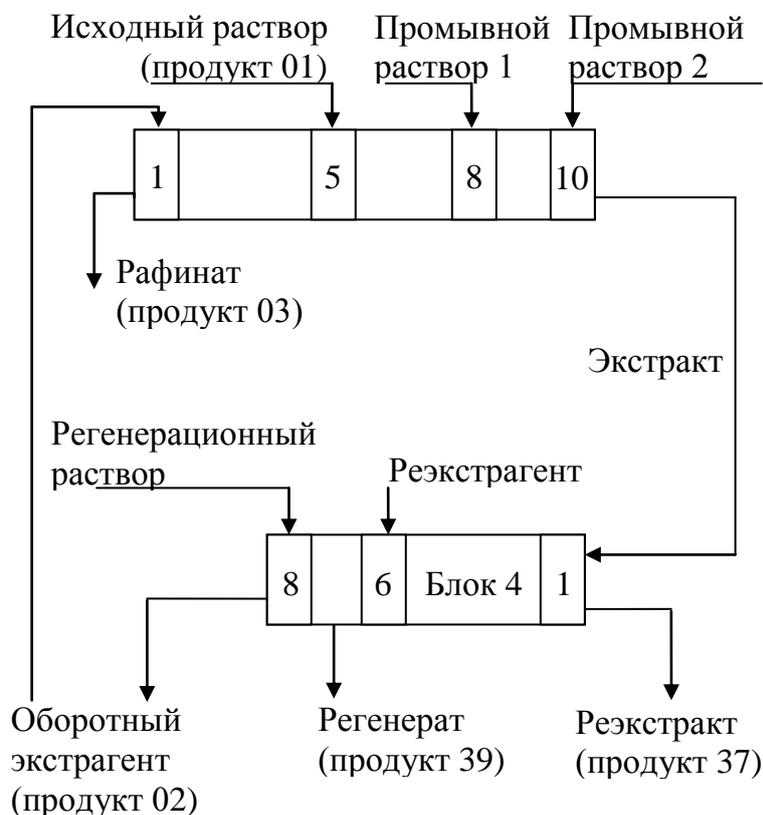


Рис. 5.3 – Конечный вариант компоновки стенда

Установлено, что для предотвращения уноса ОФ с водными продуктами, а также ВФ с оборотным экстрагентом необходимо изменение положения ГРФ на крайних ступенях в пользу той фазы, которая сходит с блока: 1 ступень 2 блока – в пользу воды (выход рафината), 10 ступень – в пользу органики (переток экстракта на 4-ый блок), 1 сту-

пень 4-го блока - в пользу воды (выход реэкстракта), 7 ступень – в пользу воды (выход регенерата), 8 ступень – в пользу органики (выход оборотного экстрагента). В этом случае достигается полное разделение фаз за счёт большего времени пребывания отходящей фазы в отстойной камере.

После проведения соответствующих изменений в настройке блоков, установка выведена в стабильный режим работы, заметных уносов фаз не наблюдалось.

На заключительном этапе работы для оценки распределения плутония в зонах экстракции, промывок и реэкстракции в исходный раствор была введена метка плутония-239 (примерно 10^6 Бк/дм³), кроме этого, для оптимизации процесса снижен поток регенерационного раствора в два раза.

В период проведения испытаний осуществляли анализ содержания разбавителя формаль n2 в водных продуктах, результаты которого показали, что растворимость формаль n2 не превышает 10 мг/дм³.

После остановки стенда проведён поячеечный пробоотбор (табл. 5.2, 5.3)

Таблица 5.2 - Результаты поступенчатого пробоотбора. Блок экстракции и промывки

Компонент	Номер ступени									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Водная фаза										
HNO ₃ , г/дм ³	119	131	133	120	125	91,6	77,7	75,9	59,9	28,5
U, г/дм ³	3,71	20,6	55,5	102	134	142	134	112	133	126
Pu, мкг/дм ³	668	744	1000	1300	1400	1000	1500	1250	1100	370
Органическая фаза										
U, г/дм ³	18,6	59,2	72,8	—	107	109	99,2	92,2	94,4	81,2
Pu, мкг/дм ³	220	389	134	572	160	124	128	462	60	290

Таблица 5.3 - Результаты поступенчатого пробоотбора. Блок реэкстракции и регенерации

Компонент	Номер ступени							
	8	7	6	5	4	3	2	1
Водная фаза								
HNO ₃ , г/дм ³	Н.о.*	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	7,8
U, г/дм ³	0,049	0,064	0,51	1,39	3,83	53,3	70,6	105
Pu, мкг/дм ³	4	3	2	3	5	80	84	293
Органическая фаза								
U, г/дм ³	0,078	0,100	0,146	0,148	1,18	9,30	17,1	41,8
Pu, мкг/дм ³	<8	<8	<8	<8	<2	6	6	138
* Н.о. – не обнаружено.								

Уран практически полностью экстрагируется на пяти ступенях экстракции. Отмывка экстракта от плутония азотнокислыми растворами проходит неэффективно, некоторое его количество попадает в зону реэкстракции. Реэкстракция компонентов осуществляется полностью уже на 4 ступенях зоны реэкстракции, при этом возможно получение концентрированного реэкстракта урана.

Таким образом, установлено, что можно подобрать такие параметры настройки оборудования, при которых с точки зрения гидродинамики экстракционный процесс с использованием раствора ТБФ в формале n2 будет протекать стабильно.

На основании проведенных исследований была составлена заявка и впоследствии получен патент на экстрагент раствор ТБФ в формале n2 (формале n1, формале 21) для извлечения актинидов в степени окисления +4 и +6 из азотнокислых растворов [108].

В НТЦ ЯРБ получено заключение по взрывопожаробезопасности процессов при использовании формали n2 в качестве разбавителя ТБФ [109].

Разработанная экстракционная система 40% ТБФ - формаль n2 была внедрена в 2011 г. [110] на ФГУП «ПО «Маяк» для извлечения урана из азотнокислых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 На основании результатов определения физико-химических (плотность, температура кипения, динамическая вязкость, скорость расслаивания фаз и растворимость в водных средах и ТБФ) и экстракционных свойств формалей как производных низших спиртов-теломеров, сделан вывод о перспективности новой экстракционной системы «ТБФ – формаль n2» для извлечения актинидов из азотнокислых сред вследствие достаточно высоких их коэффициентов распределения в отличие от солеобразующих элементов, отсутствия осадков, третьей фазы при насыщении экстрагента извлекаемым радионуклидом и существенного влияния на экстракцию азотной кислоты.

2 Обнаруженный эффект снижения коэффициентов распределения урана(VI) и плутония(IV) при замене разбавителя ГХБД на формаль n2 при экстракции раствором ТБФ из азотнокислых растворов при прочих равных условиях вызван, по-видимому, взаимодействием полярных молекул фторированного соединения с функциональными группами ТБФ и последующим снижением его сольватирующей способности, что является преимуществом за счёт облегчения рекстракции извлечённых радионуклидов с получением концентрированных рекстрактов (>100 г/дм³) при комнатной температуре.

3 Найдены условия разделения урана(VI) и тория(IV) на стадиях экстракции раствором ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2.

4 В ходе изучения воздействия ионизирующего излучения на растворы ТБФ в формале n2 обнаружено превышение поражающего воздействия α -излучения по сравнению с γ -излучением применительно к гидродинамическим и экстракционным свойствам системы, найден неожиданный эффект ингибирования процесса радиолиза ТБФ под воздействием γ -излучения в присутствии формале n2, оценён радиационный выход и концентрация фтор-ионов в зависимости от дозы от 1,2 до 490,0 кГр, составляющая от 12,3 до 1200 мг/дм³, а также показана эффективность удаления коррозионно-опасного продукта путём межцикловой регенерации экстрагента растворами карбоната натрия.

5 Результаты проведённых динамических испытаний экстракционного процесса извлечения урана из азотнокислых растворов раствором ТБФ в формале n2 показали, что обеспечивается требуемое извлечение урана в экстрагент с удовлетворительной очисткой урана от плутония и тория без заметного изменения объёмной доли ТБФ в экстракционной смеси с приемлемыми параметрами настройки оборудования.

После получения НТЦ «ЯРБ» заключение по взрывопожаробезопасности процессов с применением формаль п2 в 2011 г. успешно был внедрён и эксплуатируется на ФГУП «ПО «Маяк» экстракционный процесс извлечения урана раствором ТБФ с объёмной долей 40 % во фторсодержащем разбавителе. Проведённая замена ГХБД на биологически безопасный формаль п2 привела к улучшению санитарной обстановки на производстве при сохранении эффективности технологии и качества получаемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Фомин, В.В. Химия экстракционных процессов/ В.В. Фомин. - М.: Атомиздат, 1960. - 166 с.
- 2 Экстракция. Теория, применение, аппаратура: сборник статей, выпуск 1/ Под ред. А.П. Зефинова, М.М. Сенявина. - М.: Госатомиздат, 1962. - 216 с.
- 3 Ритчи, Г. М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии/ Г. М. Ритчи, А.В. Эшбрук. - М.: Металлургия, 1983. - 480 с.
- 4 Емельянов, В.С. Металлургия ядерного горючего/ В.С. Емельянов, А.И. Евстюхин. - М.: Атомиздат, 1968. - 484 с.
- 5 Сиборг, Г. Химия актинидных элементов/ Г. Сиборг, Д. Кац. - М.: Атомиздат, 1960. - 542 с.
- 6 Вольский, А.Н. Металлургия плутония/ А.Н. Вольский, Я.М. Стерлин. - 1967. - 252 с.
- 7 Вдовенко, В.М. Современная радиохимия/ В.М. Вдовенко. - М.: Атомиздат, 1969. - 544 с.
- 8 Шевченко, В.Б. Технология урана/ В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. - М.: Госатомиздат, 1961. - 331 с.
- 9 Несмеянов, А.Н. Радиохимия/ А.Н. Несмеянов. - М.: Химия, 1978. - 560 с.
- 10 Громов, Б. В. Введение в химическую технологию урана: учебник для вузов/ Б. В. Громов. - М.: Атомиздат, 1978. - 336 с.
- 11 Альдерс, Л. Жидкостная экстракция/ Л. Альдерс. - М.: Издательство иностранной литературы, 1957. - 216 с.
- 12 Гиндин, Л.М. Экстракционные процессы и их применение/ Л.М. Гиндин.- М.: Наука, 1984. - 144 с.
- 13 Шмидт, В.С. Некоторые вопросы развития физико-химических основ современной экстракционной технологии/ В.С. Шмидт// Успехи химии. - 1987. - Т. 56, № 8. - С. 1387 - 1415.
- 14 Бенедикт, М. Химическая технология ядерных материалов/ М. Бенедикт, Т. Пигфорд, перевод с английского. - М.; Атомиздат, 1960. - 528 с.
- 15 Зюлковский, З. Жидкостная экстракция в химической промышленности/ З. Зюлковский. - Ленинград: Госхимиздат, 1963. - 480 с.
- 16 Фомин, В.В. Основные проблемы регенерации отработавших ТВЭЛов АЭС/ В.В. Фомин, В.Б. Шевченко, В.И. Землянухин и др.// Атомная энергия. - 1977. - Т. 43, № 6. - С. 481 - 486.
- 17 Химическая технология облучённого ядерного горючего: учебное пособие для вузов/ Под ред. В. Б. Шевченко. - М.: Атомиздат, 1971. - 448 с.
- 18 Громов, Б.В. Химическая технология облучённого ядерного топлива/ Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 352 с.

- 19 Копырин, А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива/ А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – М.: Атомэнергоиздат, 2006. – 576 с.
- 20 Столер, С. Переработка ядерного горючего/ С. Столер, Р. Ричардс. - М.: Атомиздат, 1964. – 266 с.
- 21 Карпачёва, С.М. Некоторые данные об экстракционных свойствах трибутилфосфата (ТБФ)/ С.М. Карпачёва, Л.П. Хорхорина, А.М. Розен// Журнал неорганической химии. – 1957. - Т. 2, № 6. - С. 1441 – 1447.
- 22 Нейлор, А. Экстракционные системы с ТБФ. Химия продуктов деления при экстракции ТБФ. Переработка топлива энергетических реакторов: сборник статей/ Перевод с английского языка под ред. В.Б. Шевченко. - М.: Атомиздат, 1972. - 264 с., С. 49.
- 23 Вдовенко, В.М. О влиянии природы разбавителя на коэффициенты распределения/ В.М. Вдовенко, Т.В. Ковалёва, М.А. Рязанов// Радиохимия. – 1965. - Т. 7, № 2. - С. 133 – 139.
- 24 Никифоров, А.С. Физико-химические основы выбора органического растворителя для экстракционных процессов регенерации отработавшего топлива АЭС/ А.С. Никифоров, В.С. Шмидт, А.М. Розен, А.П. Иложев// Радиохимия. – 1982. - Т. 24, № 5. - С. 631 – 636.
- 25 Егоров, Г.Ф. Выбор органического разбавителя для экстракционной регенерации отработавшего топлива АЭС/ Г.Ф. Егоров, А.П. Иложев, А.С. Никифоров, В.С. Смелов, В.Б. Шевченко, В.С. Шмидт// Атомная энергия. – 1979. - Т. 47, № 2. - С. 75 – 79.
- 26 Захаркин, Б.С. Физико-химические и экстракционные свойства системы ТБФ – тетрахлорэтилен/ Б.С. Захаркин, Б.В. Никипелов, Е.И. Сапрыкина и П.П. Шевцев// Радиохимия. – 1974. - Т. 16, № 4. - С. 449 – 455.
- 27 Ренард, Э.В. Изопарафиновые разбавители для три-н-бутилфосфата. Химическая, радиационно-химическая устойчивость, влияние на экстракцию четырёхвалентных плутония и тория/ Э.В. Ренард, Ю.П. Пятибратов, Н.В. Неумоев, А.а. Чижов и др.// Радиохимия. – 1988. - Т. 30, № 6. - С. 774 – 787.
- 28 Розен, А.М. Влияние разбавителей на экстракцию/ А.М. Розен, В.Г. Юркин, Д.А. Федосеев. Химия процессов экстракции: сборник статей/ Под ред. Ю.А. Золотова, Б.Я. Спивакова. – М.: Наука, 1972. – 288 с., С. 88 – 96.
- 29 Розен, А.М. Экстракционные равновесия/ А.М. Розен, Г.А. Агашкина, Н.А. Константинова и др. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции: сборник статей/ Под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1966. – 376 с., С. 9 – 26.
- 30 Розен, А.М. Влияние разбавителей на экстракцию/ А.М. Розен, Л.П. Хорхорина, В.Г. Юркин// Журнал неорганической химии. - 1967. - Т. 12, № 1. – С. 244 – 260.
- 31 Пушленков, М.Ф. Влияние природы разбавителей на экстракцию нитрата уранила три-н-бутилфосфатом/ М.Ф. Пушленков, Е.В. Комаров, О.Н. Шувалов// Радиохимия. – 1960. - Т. 2, № 5. - С. 537 – 540.
- 32 Рудаков, А.М. Описание изотерм экстракции воды некоторыми нейтральными фосфорорганическими соединениями/ А.М. Гладилов, А.Г. Линшитц, В.В. Сергиевский// Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 518 – 521.

- 33 Гладиллов, Д.Ю. Термодинамическое описание распределения воды в системах H_2O – трибутилфосфат и H_2O – трибутилфосфат – разбавитель/ Д.Ю. Гладиллов, С.Ю. Нехаевский, А.В. Очкин// Журнал физической химии. – 2006. - Т. 80, № 12. - С. 2172 – 2177.
- 34 Мак Кей, Г. ТБФ в науке и технологии. Химия экстракции: сборник статей/ Пер. с англ. Под ред. А.А. Пушкова. – М.: Атомиздат, 1971. – 392 с., С. 123 – 132.
- 35 Пушленков, М.Ф. К вопросу о влиянии природы разбавителей на экстракцию уранилнитрата трибутилфосфатом/ М.Ф. Пушленков, Е.В. Комаров, О.Н. Шувалов// Радиохимия. – 1962. - Т. 4, № 5. - С. 543 – 550.
- 36 Меркин, Э.Н. Экстракция металлов/ Э.Н. Меркин. - М.: Центральный НИИ металлургии, 1968. - 31 с.
- 37 Розен, А.М. Изучение экстракции фосфорорганическими соединениями с помощью ядерного магнитного резонанса фосфора. I. Влияние сольватации/ А.М. Розен, П.М. Бородин, З.И. Николотова, Е.Н. Свентицкий, В.И. Чижик/ Радиохимия. - 1970. - Т. 12, № 1. - С. 69 – 76.
- 38 Шмидт, В.С. Растворимость солей аминов в малополярных растворителях и влияние разбавителей на экстракционные свойства солей аминов/ В.С. Шмидт, В.Н. Шестериков, Э.А. Межов// Успехи химии. – 1967. - Т. 36, № 12. - С. 2167-2194.
- 39 Пальм, В.А. Строение и реакционная способность органических соединений (количественные закономерности)/ В.А. Пальм// Успехи химии. – 1961. - Т. 30, № 9. - С. 1069 – 1123.
- 40 Шмидт, В.С. О влиянии кислотно-основных взаимодействий экстрагента и разбавителя (специфической сольватации) на экстракцию/ В.С. Шмидт, Э.А. Межов, С.С. Новикова// Радиохимия. – 1967. - Т. 9, № 3. – С. 317 – 321.
- 41 Шмидт, В. С. Современное состояние экстракционной химии плутония и нептуния/ В. С. Шмидт, В.Н. Шестериков// Радиохимия. – 1975. - Т. 17, № 5. - С. 729 – 743.
- 42 Шмидт, В. С. Исследование взаимодействий в системах н-октиловый спирт – три-н-октиламин и н-октиловый спирт – нитрат три-н-октиламмония/ В.С. Шмидт, В.Н. Шестериков// Журнал физической химии. - 1965. - Т. 39, № 2. - С. 440 – 442.
- 43 Шестериков, В.Н. Криоскопическое исследование взаимодействия алифатических спиртов различного строения с нитратом три-н-октиламмония в бензольных растворах/ В.Н. Шестериков, В.С. Шмидт// Журнал физической химии. – 1965. - Т. 39, № 12. - С. 3007 – 3010.
- 44 Липовский, А.А. О характере взаимодействия солей тридециламмония с молекулами алифатических спиртов/ А.А. Липовский, Т.А. Демьянова// Радиохимия. – 1966. - Т. 8, № 1. - С. 112 – 114.
- 45 Фомин В.В. Определение констант устойчивости ионов $\text{Th}(\text{NO}_3)_x^{4-x}$ при помощи экстракции трибутилфосфатом/ В.В. Фомин, Е.П. Майорова// Журнал неорганической химии. – 1956. - Т. 1, № 8. - С. 1703 - 1712.
- 46 Шмидт, В.С. Шкала для расчёта влияния природы разбавителей на экстракцию/ В.С. Шмидт, Э.А. Межов, С.С. Новикова// Радиохимия. – 1967. - Т. 9, № 6. - С. 700 - 704.

- 47 Шмидт, В.С. Прогнозирование влияния природы разбавителей на экстракционные равновесия/ В.С. Шмидт, К.А. Рыбаков// Атомная энергия. – 1981. - Т. 50, № 6. - С. 403 – 408.
- 48 Шмидт, В.С. О некоторых закономерностях влияния природы разбавителя на экстракцию кислот аминами и их солями при извлечении по реакциям присоединения, нейтрализации и анионного обмена/ В.С. Шмидт, Э.А. Межов// Радиохимия. – 1970. - Т. 12, № 1. - С. 38 – 47.
- 49 Шмидт, В.С. Влияние природы разбавителя на анионо- и катионообменную экстракцию/ В.С. Шмидт, В.С. Смелов, В.Н. Шестериков, В.В. Дробыш// Радиохимия. – 1970. - Т. 12, № 5. - С. 748 – 751.
- 50 Шмидт, В.С. Линейные соотношения свободных энергий как средство обобщения и анализа данных по экстракции/ В.С. Шмидт// Успехи химии. – 1978. - Т. 47, № 10. - С. 1730 – 1755.
- 51 Шмидт, В.С. Экстракция аминами/ В.С. Шмидт. – М.: Атомиздат, 1970. - 312 с.
- 52 Шмидт, В.С. Количественное описание с помощью двухпараметровых уравнений, основанных на линейных соотношениях свободных энергий (ЛСЭ), совместного влияния изменений строения экстрагента и природы разбавителя на экстракцию/ В.С. Шмидт, Э.А. Межов, К.А. Рыбаков// Радиохимия. – 1978. - Т. 20, № 2. - С. 265 – 268.
- 53 Шмидт, В.С. О сравнении эмпирических шкал полярности разбавителей и физическом смысле параметров VP^* / В.С. Шмидт, Н.Л. Хананашвили, Э.А. Межов// Радиохимия. – 1987. - Т. 29, № 4. - С. 519 – 528.
- 54 Межов, Э.А. Описание с помощью двухпараметрового линейного уравнения экстракции $Pu(NO_3)_4$ из растворов HNO_3 нейтральными фосфорорганическими соединениями/ Э.А. Межов, К.А. Рыбаков, В.С. Шмидт// Журнал неорганической химии. – 1980. - Т. 25, № 8. - С. 2224 – 2227.
- 55 Шадрин, А.Ю. Влияние разбавителя на экстракционные свойства бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений/ А.Ю. Шадрин, В.А. Бабаин, Р.Н. Киселёва// Радиохимия. – 1993. - Т. 35, № 1. - С. 45 – 50.
- 56 Koch, G., Gmelins Handbuch der Anorganischer Chemie Band 7B Transurane// Springer-Verlag. – 1974. - New York. - 216. With permission.
- 57 Землянухин, В.И. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС/ В.И. Землянухин, Е.И. Ильенко, А.Н. Кондратьев и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 280 с.
- 58 Исследование свойств n-парафинов фракции C_{13} как разбавителя ТБФ и анализ показателей качества оборотных экстрагентов отделений 4, 5, 7, 10 цеха 2 завода РТ, приготовленных на его основе: отчёт ЦЛ/7539 / Сахарова И.П., Неделина Л.В., Демченко Е.А. и др. – Озёрск: ФГУП «ПО «Маяк», 2005. – 39 с.
- 59 О механизме образования стабилизированных эмульсий («медуз») на основе коллоидных кремния и циркония: отчёт Ц/А 8546 н/с / Никипелов Б.В., Закирова Л.В., Гончарук Л.В. – Челябинск: ФГУП «ПО «Маяк», 1981. - 53 с.
- 60 Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы/ Ю.Г. Фролов. - М.: Химия, 1988. - 465 с.
- 61 Никипелов, Б.В. Образование стабилизированных эмульсий на основе полимери-

- зированной кремниевой кислоты в системах трибутилфосфата в разбавителях/ Б.В. Никипелов, В.И. Андреев, Л.В. Закирова и др.// Радиохимия, 1984. Т.26, №3. С. 299 – 303.
- 62 Марков, Г.С. Особенности поведения кремниевой кислоты в экстракционных системах с ТБФ/ Г.С. Марков, И.В. Рыжкова, Третьяков В.Е. и др.// Радиохимия, 1996. Т.38, №4. С. 375 – 380.
- 63 Шмидт, В.С. Химия палладия в экстракционных процессах регенерации отработавшего топлива АЭС/ В.С. Шмидт, Н.А. Шорохов// Атомная энергия. – 1988. - Т. 64, № 2. - С. 103 – 110.
- 64 Изучение влияния типа разбавителя трибутилфосфата на образование стабилизированных эмульсий: отчёт Ц/А 8241 н/с / Шевцев П.П., Уфимцев В.П., Елизаветская В.Г. – Челябинск: ФГУП «ПО «Маяк», 1980.
- 65 М.В. Владимирова, И.А. Куликов, А.А. Куприй Кислотный гидролиз триалкилфосфатов: Препринт ВНИИНМ 6-53. – М.: ЦНИИатмоинформ, 1989, с. 22
- 66 Синегрибова, О.А. Гидролиз трибутилфосфата под влиянием азотной кислоты/ О.А. Синегрибова, В.П. Ланин, Н.М. Чикирда, А.В. Савин// Радиохимия. – 1992. - Т. 34, № 1. - С. 162 – 169.
- 67 Сохина, Л.П. О дибутилфосфатах четырёхвалентного плутония, циркония и тория, образующихся в растворах три-н.-бутилфосфата (ТБФ)/ Л.П. Сохина, А.С. Соловкин, Э.Г. Тетерин, Ф.А. Богданов, Н.Н. Шестериков// Радиохимия. – 1978. - Т. 20, № 1. - С. 28 – 34.
- 68 Сохина, Л.П. О взаимодействии четырёхвалентного плутония с ди-н-бутилфосфорной кислотой в органической фазе/ Л.П. Сохина, Ф.А. Богданов, А.С. Соловкин, Э.Г. Тетерин, Н.Н. Шестериков// Журнал неорганической химии. – 1976. - Т. 21, № 9. - С. 2471 – 2478.
- 69 Соловкин, А.С. Моно- и ди-н-бутилфосфаты некоторых металлов, имеющих значение в процессах регенерации облучённого ядерного топлива/ А.С. Соловкин// Радиохимия. – 1982. - Т. 24, № 1. - С. 56 – 63.
- 70 Vasudeva Rao, P. R. A review of third phase formation in extraction of actinide ions by neutral organophosphorous extractants/ P. R. Vasudeva Rao, Z. Kolarik// Solvent Extr. Ion Exchange. – 1996. -14(6):955.
- 71 Усачёв, В.Н. Аварии на опытных и промышленных установках, вызванные образованием, накоплением и разложением «красного масла»/ В.Н. Усачёв, Г.С. Марков// Радиохимия. – 2003. – Т.45, № 1. – С.3 – 10.
- 72 Проект МОХ-завода в США пройдёт проверку на защищённость от взрыва красного масла/ [Электронный ресурс]// Атоминфо. – 2008. - Режим доступа <http://atominfo.ru/news/air3834.htm>
- 73 Srinivasan, T. G. Red Oil Excursions: A Review/ T. G. Srinivasan & P. R. Vasudeva Rao// Separation Science and Technology. – 2014. - 49:15. – P. 2315-2329.
- 74 Gordon, P. L. Synthesis and energetic content of red oil/ P. L.Gordon; C. O'Dell, J. G. Watkin// J Hazard Mater. – 1994. - 39(87):105.
- 75 Владимирова, М.В. Радиационно-химическое поведение актиноидов в экстракционных системах III. Осадки Pu (IV) в системе 30%-ный ТБФ + н-додекан при γ -

радиолизе/ М.В. Владимирова, Д.А. Федосеев, Э.Г. Тетерин, И.А. Бойкова, И.Е. Кузинец, А.С. Милованова, Н.Н. Шестериков, Т.К. Рагимов// Радиохимия. – 1985. - Т. 27, № 6. - С. 804 – 812.

76 Егоров, Г.Ф. Радиационно-химическое поведение растворов ТБФ в углеводородных и хлорорганическом разбавителях в условиях операций переработки ОЯТ АЭС/ Г.Ф. Егоров, О.П. Афанасьев, Б.Я. Зильберман, М.Н. Макарычев-Михайлов// Радиохимия. – 2002. - Т. 44, № 2. - С. 140 – 145.

77 Авторское свидетельство № 1111411 МПК C01B21/46 G21F9/08 Способ очистки азотной кислоты от плавиковой кислоты. Весновский В.С., Дзекун Е.Г., Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Сакулин С.В. № 3514213/26, заявл. 01.10.1982; опубл. 20.03.2001

78 Тхоржницкий, Г.П. Действие ускоренных электронов на экстракцию Pu 40%-ным раствором ТБФ в формале n2 в условиях циклического режима использования экстрагента/ Г.П. Тхоржницкий, Д.И. Данилин, А.В. Родин, Е.В. Белова, И.Г. Тананаев// Радиохимия. – 2013. - Т. 55, № 1, С. 50 – 54.

79 Тхоржницкий, Г.П. Влияние собственного α -облучения ^{239}Pu на его экстракцию 40%-ным раствором три-н-бутилфосфата в формале n2/ Г.П. Тхоржницкий, Д.И. Данилин, А.В. Родин, Е.В. Белова, И.Г. Тананаев// Радиохимия. – 2013. - Т. 55, № 1. - С. 55 – 57.

80 Волк, В.И. Экстракция урана и тория трибутилфосфатом из фторидно-азотнокислых сред/ В.И. Волк, А.Ю. Вахрушин, С.Л. Мамаев// Радиохимия. – 1999. - Т. 41, № 2. - С. 116 – 118.

81 Куртепов, М.М. Поведение экстрагента ТБФ + CCl_4 при облучении/ М.М. Куртепов, М.Ф. Пушленков, Б.Я. Зильберман, А.С. Грязнова, Т.И. Ефремова// Радиохимия. – 1967. - Т. 9, № 1. - С. 32 -37.

82 Егоров, Г.Ф. Радиационно-химические превращения углеводородных разбавителей в экстракционных процессах/ Г.Ф. Егоров, О.П. Афанасьев// Атомная энергия. – 1983. - Т. 54, № 5. - С. 347 – 350.

83 Адамов, В.М. Идентификация и механизм образования продуктов разложения экстракционных систем на основе растворов три-н.-бутилфосфата в алифатических углеводородах/ В.М. Адамов, В.И. Андреев, Б.Н. Беляев, Г.С. Марков, М.С. Поляков, А.Э. Риторы, А.Ю. Шильников// Радиохимия. – 1992. - Т. 34, № 1. - С. 189 – 197.

84 Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. – М.: Энергоатомиздат, 1986, 208 с.

85 Шадрин, А.Ю. Фторсодержащие простые эфиры-разбавители для бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений/ А.Ю. Шадрин, В.А. Бабаин, И.В. Смирнов, Р.Н. Киселёва, М.К. Чмутова, Г.А. Прибылова, Б.Ф. Мясоедов// Радиохимия. – 1993. - Т. 35, № 2. - С. 86 – 91.

86 Yamamura, T. Use of the nonflammable hydrofluorocarbon (HFC-43-10mee) and tri-n-butyl phosphate (TBP) for nuclear fuel reprocessing: Phase distribution of uranyl nitrate and irradiation effect of Co-60- γ -Ray/ T. Yamamura, S. Ohta, T. Mori, I. Satoh, T. Shikama, Y. Fujimoto, H. Tomiyasu// Journal of Nuclear Science and Technology. – 2010. - Vol. 47, № 6, p. 515–520.

- 87 Бабаин, В.А. Полярные разбавители для жидкостной экстракции в радиохимии/ В.А. Бабаин// Труды Радиевого института им. Хлопина. – 2007. -Т. 12. - С. 44 – 59.
- 88 Hill, М.Е. Патент США № 3526667 кл 260-615 (С07с43/00)/ М.Е.мHill, К.Ж. Shipp// Реферативный журнал «Химия». - 1971. - 12Н49 П.
- 89 Синтез и наработка образцов фторированных разбавителей для ТБФ: отчёт о НИР № ЦЛ/ 6787 / Бабаин В.А., Шадрин А.Ю. – Санкт-Петербург: Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 2002.
- 90 Коган, Л.М. Гексахлорбутадиен/ Л.М. Коган// Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 4. – С. 396 – 417.
- 91 Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И.Л. Кнунянц и др.: М. «Советская энциклопедия», 1967. – Т. 5. – с. 1184.
- 92 Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов/ Г.И. Фукс. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 328 с.
- 93 Исследование свойств галогеноводородов как разбавителей фосфорорганических экстрагентов: отчёт № Ц/А 2500 / Пушленков М.Ф., Шувалов О.Н., Воден В.Г. и др. – Ленинград: п/я Р-6710, 1972.
- 94 Кертес, А. Химия жидкостной экстракции. Последние достижения в области жидкостной экстракции. Под ред. К. Хансона. Пер. с англ. - М.: Химия, 1974. - 448 с.
- 95 Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия/ А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
- 96 Николотова, З.И. Справочник по экстракции: в 3 томах. – Т. 1. Экстракция нейтральными органическими соединениями/ З.И. Николотова, Н.А. Карташова; под ред. д-ра хим. наук А.М. Розена. – М.: Атомиздат, 1976. - 600 с.
- 97 Немодрук, А.А. О соединениях, образующихся при экстракции уранилнитрата трибутилфосфатом/ А.А. Немодрук// Радиохимия. – 1967. - Т. 6, № 6. - С. 704 – 706.
- 98 Сергиевский, В.В. Сольватация при экстракции нитрата уранила нейтральными эфирами фосфорной кислоты/ В.В. Сергиевский, Н.С. Смирнова, Г.А. Ягодин// Радиохимия. – 1981. - Т. 23, № 1. - С. 38 – 42.
- 99 Шевченко, В.В. Влияние температуры на экстракцию нитратов уранила, плутония, рутения и циркония трибутилфосфатом/ В.В. Шевченко, И.А. Фёдоров// Радиохимия. – 1960. - Т. 2, № 1. - С. 6 -12
- 100 Шевченко, В. Б. Технология урана/ В. Б. Шевченко. - М.: Госатомиздат, 1961. – 331 с.
- 101 Марченко, В.И. Химико-технологические аспекты применения редокс-реагентов для стабилизации валентных форм Pu и Np в процессах водной переработки ОЯТ/ В.И. Марченко, К.Н. Двоеглазов, В.И. Волк// Радиохимия. – 2009. - Т. 51, № 4. - С. 289-302.
- 102 Изучение радиационной устойчивости фторорганического соединения формаль n2 в качестве разбавителя трибутилфосфата для экстракционной технологии регенерации отработанных ядерных материалов: отчёт о НИР/ Белова Е.В., Тхоржницкий П.П., Данилин Д.И., Бывшева И.И. – Озёрск, Москва: ИФХЭ РАН, 2009. - Договор № 27-09 от 29.01.2009.

- 103 Изучение радиационно-химической устойчивости перспективных разбавителей ТБФ применительно к переработке концентрированных растворов плутония (топлива БН): отчёт о НИР ЦЛ/9876 / Белова Е.В., Тхоржницкий П.П., Данилин Д.И., Родин А.В.– Озёрск, Москва: ИФХЭ РАН, 2011. – Договор № 48-11 от 01.06.2011.
- 104 A. I. Rakhimov, *Khimiya i tekhnologiya ftorganicheskikh soedinenij* (Chemistry and Technology of Fluorinated Organic Compounds), *Khimiya*, Moscow, 1986 (in Russian); R. V. Djagaspanian and M. T. Filippov, *Radiatsionnaia khimiya galogensoderjashikh organicheskikh soedinenij* (Radiation Chemistry of Halogenated Organic Compounds), *Atomizdat*, Moscow, 1973 (in Russian).
- 105 C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in organic Chemistry*, Ithaca, New York, 1953; P. Sykes, *A guidebook to mechanism in organic chemistry*, Longman, London, 1971
- 106 Woods, R. J. *Applied radiation chemistry: radiation processing/* R. J. Woods and A. K. Pikaev// *Wiley Interscience Publication*. – 1994. - New York; Spinks, J. W. T. *Introduction to radiation chemistry/* J. W. T. Spinks and R. J. Woods// *Wiley Interscience Publication*. – 1990. -New York.
- 107 Патент № 2107959, МПК G21C19/44, G21C19/46, C01G43/00, C01G56/00, B01D11/04. Способ очистки урана от плутония. Уфимцев В.П., Шевцев П.П., Рамазанов Л.М., Суслов Ю.П., Ровный С.И., Суслов А.П., Кузменко В.И., Карлов В.А., Шевцов Н.А., Малышев С.В., Глаголенко Ю.В., Дрожко Е.Г., Дзекун Е.Г.; Заявитель и патентообладатель ФГУП «ПО «Маяк». - № 96114480/25; заявл.19.07.1996; опубл. 27.03.1998.
- 108 Патент № 2400281, МПК B01D 11/04 (2006.01). Экстрагент для извлечения актиноидов в степени окисления +4 и +6 из азотнокислых растворов. Бабаин В.А., Баторшин Г.Ш., Ворошилов Ю.А., Глухова А.В., Конников А.В., Логунов М.В., Пристинский Ю.Е., Рамазанов Л.М., Ровный С.И.; Заявитель и патентообладатель ФГУП «ПО «Маяк». - № 2009100324/15; заявл. 11.01.2009; опубл. 27.09.2010; Бюл. № 27.
- 109 Взрывопожаробезопасность технологических процессов получения порошка триураноктаоксида и переработки регенерационных растворов при использовании в качестве экстрагента раствора трибутилфосфата с объемной долей 40 % в формале октафторамилового спирта: заключение/ НТЦ по ядерной и радиационной безопасности; исполн.: Назин Е.Р., Рябова Е.В., Родин А.В. – М, 2009. – Исх. № 700-03-104/1438 дсп.
- 110 Акт внедрения ФГУП «ПО «Маяк» № 2.1.20/2058 от 09.04.2012.