

Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

На правах рукописи

Пузиков Егор Артурович

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ОЯТ АЭС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ**

1.4.13 - Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: доктор технических наук

Зильберман Борис Яковлевич

Санкт-Петербург - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Базы данных экстракционных равновесий разбавленным ТБФ в парафинах из азотнокислых растворов	11
1.1.1. Экстракция азотной кислоты и воды	11
1.1.2. Экстракция шестивалентных актинидов	13
1.1.3. Экстракция четырехвалентных актинидов и циркония	16
1.1.4. Экстракция трехвалентных актинидов и редкоземельных элементов	18
1.1.5. Экстракция примесных кислот и анионов	19
1.1.6. Влияние высаливателей на экстракцию компонентов ОЯТ	25
1.1.7. Роль разбавителя при экстракции компонентов ОЯТ	25
1.2. Программное обеспечение физико-химических и технологических расчетов	30
1.2.1. ПО для расчета экстракционных равновесий	30
1.2.2. ПО для расчета стационарных и динамических режимов работы экстракционных каскадов.....	31
1.3. Заключение по литературному обзору.....	32
Глава 2. Методика расчетов.....	34
2.1. Способы нахождения констант экстракционных равновесий	34
2.2. Описание лабораторного экстракционного стенда.....	36
2.3. Описание стенда смесителей-отстойников в горячих камерах	37
Глава 3. Описание экстракционных равновесий по модели А.М. Розена.....	38
3.1. Математическое описание экстракции азотной кислоты, актинидов и циркония с использованием усовершенствованной модели А.М. Розена.....	38
3.2. Математическое описание экстракции примесных кислот в 30% ТБФ из нитратных сред в присутствии уранилнитрата	46
3.3. Описание влияния разбавителей ТБФ.....	50
3.4. Выводы по главе 3	59
Глава 4. Новые подходы к моделированию экстракционных равновесий	60
4.1. Поиск подхода к описанию экстракционных равновесий	60
4.2. «Гидролизная» модель экстракции актинидов (IV, VI) в 30% ТБФ	61
4.2.1. Экстракция азотной кислоты 30% ТБФ в парафинах	61
4.2.2. Общий подход к экстракции многовалентных элементов разбавленным ТБФ .	62
4.2.3. Экстракции многовалентных элементов в ТБФ в присутствии U(VI)	65

4.3. Унифицированная химическая модель экстракции.....	66
4.3.1. Экстракция азотной кислоты и воды	67
4.3.2. Описание экстракции уранилнитрата и других шестивалентных актинидов.....	72
4.3.3. Описание влияния высаливателей на экстракцию	74
4.3.4. Описание экстракции четырехвалентных элементов.....	82
4.3.5. Описание влияния температуры на экстракцию азотной кислоты и актинидов	93
4.3.6. Описание экстракции трехвалентных элементов	99
4.3.7. Взаимное влияние комплексообразования четырехвалентных элементов и анионов пертехнециевой и хромовой кислот на их экстракцию.....	117
4.3.8. Описание влияния разбавителей на экстракцию в ТБФ	130
4.4. Выводы по главе 4.....	130
Глава 5. Расчет противоточных экстракционных процессов	132
5.1. Расчет распределения компонентов по ступеням экстрактора в стационарном режиме	132
5.2. Расчет переходных процессов при изменении режимов для оценки безопасных условий работы экстракторов	137
5.2.1. Расчетно-экспериментальная часть.	142
5.2.2. Накопление плутония в ступенях каскада.....	143
5.2.3. Особенности экстракции циркония	146
5.2.4. Эксперимент на стенде смесителей-отстойников	152
5.2.5. Эксперимент на стенде центробежных экстракторов.....	157
5.2.6. Моделирование Импурекс-процесса	163
5.2.7. Примеры расчета и верификация модели процесса при проведении реэкстракции и карбонатной промывке экстракта.....	165
5.3. Выводы по главе 5.....	173
Выводы:.....	175
Список литературы	176
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	201

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

В настоящее время в основе переработки отработавшего ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС) и производства ядерных материалов лежат экстракционные методы, среди которых главную роль играют процессы с использованием трибутилфосфата (ТБФ), разбавленного парафинами (фракция $C_{11} - C_{14}$) или галогенированными низкомолекулярными соединениями до концентрации ТБФ (5-40% об). С повышением выгорания производственные растворы такой переработки содержат все большее число компонентов в значимых концентрациях ($>0,02$ моль/л по нитрат-иону) и имеют переменный состав, что заставляет квалифицировать такие системы как открытые.

При фракционировании (разделении) долгоживущих радионуклидов в целях обеспечения экологической безопасности после переработки ОЯТ (трансплутониевые и редкоземельные элементы) или наработке сырьевых материалов ядерного топливного цикла, таких как цирконий и гафний, используют неразбавленный ТБФ или его концентрированные растворы (70-80%).

Эти производства индустриальной направленности являются одними из самых узконаправленных и высокотехнологичных в мире при относительно небольшом объеме дорогостоящей продукции. Для них характерны, с одной стороны, способность адаптироваться к различным видам сырья и соответствующим изменениям его состава, а с другой – недопустимость получения бракованной продукции или возникновения аварийного режима. В таких условиях к квалификации персонала предъявляются повышенные требования. Также возрастает цена ошибки в управлении параметрами технологического процесса.

Одним из способов снизить вероятность ошибки при принятии решений является создание программных комплексов типа «советчик оператора», способных оперативно моделировать последствия внесения изменений в параметры технологического процесса, учитывая влияние этих изменений не только на данной операции, но и на смежных узлах процесса.

Влияние компонентов на распределение целевого компонента между водной и органической фазами может быть как независимым, так и с взаимным влиянием. Кроме того, наблюдаются эффекты взаимного усиления экстракции среди компонентов ОЯТ, например, таких, как цирконий и технеций. Данные эффекты выявляются при наработке обширной базы

данных по коэффициентам распределения (отношения концентрации компонента в органической фазе к таковой в водной). Как правило, коэффициенты распределения рассчитывают с использованием закона действующих масс, а зависимость концентрационных констант равновесий от состава водной фазы выражают в виде полиномов от концентрации азотной кислоты, уранилнитрата, нитрат-иона или ионной силы раствора, как обобщенного параметра, характеризующего влияние его состава.

Разработка и оптимизация процессов экстракционной переработки ОЯТ требуют проведения большого числа экспериментов на лабораторных и полупромышленных стендах с продолжительностью от нескольких часов до нескольких суток. Сокращение их числа в несколько раз возможно за счет применения математических моделей, называемых «цифровыми двойниками», адекватность которых должна быть подтверждена экспериментально с корректировкой модели по результатам стендовых испытаний. Таким образом, разработка таких моделей является **актуальной задачей**.

Степень разработанности:

Существует значительное число разрозненных оригинальных баз данных по коэффициентам распределения основных компонентов ОЯТ, не всегда согласующихся между собой, что требует анализа методики их получения с проведением контрольных опытов.

Математические модели, разработанные на основе этих данных, ограничены как по числу компонентов, так и по диапазону их концентраций. В основе большинства этих моделей лежат представления о доле несвязанного в стехиометрические сольваты ТБФ.

Целью работы является оптимизация условий проведения процессов экстракционной переработки ОЯТ путем построения открытой математической модели, описывающей распределения компонентов растворов ОЯТ между водной и органической фазами в широком диапазоне их концентраций с учетом их взаимодействия между собой и позволяющей рассчитать концентрации компонентов на каждой ступени в многоступенчатых противоточных экстракционных процессах как в стационарном, так и в динамическом (переходном) режиме. При этом под открытой моделью понимается модель, в которой добавление новых компонентов в систему не требует пересмотра определенных ранее констант и параметров, а влияние новых компонентов учитывается с помощью дополнительных уравнений взаимодействий.

Задачи работы:

Для проведения оптимизационных расчетов экстракционных узлов радиохиических производств необходимо разработать математическую модель, учитывающую:

1. изменение концентрации ТБФ в парафиновых или галогенированных разбавителях в диапазоне от 5 до 100% об;
2. валентное состояние элементов;
3. влияние концентрации протона азотной кислоты, включая подавление гидролиза катионов металлов и образование гидратированных сольватов;
4. высаливающее и комплексообразующее действие нитрат-иона;
5. специфическое комплексообразование компонентов ОЯТ с реагентами (фторид-, хлорид-, пертехнетат-, ацетат-, формиат-, хромат-, азид-, нитрит-ионами);
6. образование полядерных комплексов многозарядными катионами (Zr^{4+} , Hf^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+}) и реагентами.

Для построения математической модели требуется собрать и обработать экспериментальные данные, полученные на протяжении ~70 лет различными авторами с различной точностью по различным методикам и содержащие не менее 5-50 экспериментальных точек для каждого взаимодействия. При этом следует учесть, что многие экспериментальные данные имеют ограниченный характер и не всегда согласуются между собой, что требует рассмотрения методики их получения для оценки их достоверности.

Научная новизна

Настоящая работа развивает направление математического моделирования экстракционных процессов переработки ОЯТ на основе закона действующих масс.

Наиболее существенные результаты, полученные в результате исследований:

1. Обработаны и сведены в единую систему данные по распределению основных компонентов ОЯТ между органической и водной фазами на основе их молярных концентраций.
2. Оценена точность и совместимость оригинальных данных, полученных из различных источников. Пробелы в данных восполнены за счет целенаправленных экспериментов квалифицированными сотрудниками Радиового института.
3. Предложено математическое описание распределения компонентов в экстракционных системах на основе представлений о параллельно протекающих межфазных стехиометрических равновесиях, причем константы этих равновесий не зависят от состава водного раствора. Добавление в экстракционную систему нового компонента не приводит к изменению констант взаимодействий, полученных в его отсутствие, а его возможное влияние на распределение других компонентов учитывается дополнительными уравнениями взаимодействий.

4. Показано, что влияние на экстракцию различных высаливателей может быть корректно описано через учет изменения концентрации «свободной» воды, не связанной с гидратированным протоном или катионом высаливателя.
5. Разработан алгоритм расчета противоточных экстракционных процессов, протекающих в стационарном или в переходном режиме работы, отличающийся от известных алгоритмов способом нахождения начальных приближений концентраций экстрагируемых компонентов и автоматическим подбором шага итераций.

Теоретическая значимость работы

Применение модели позволяет:

1. Оценить стехиометрический состав образующихся комплексов в органической и водной фазах и диапазон их существования.
2. Выявить область слабых нестехиометрических взаимодействий (с энергией взаимодействия менее 20 кДж/моль) и дать их параметрическое описание.
3. Учитывать возможное стационарное пребывание элемента в различных валентных состояниях без учета кинетики окислительно-восстановительных реакций.

Практическая значимость работы:

На основе предложенной модели разработано программное обеспечение (ПО) для расчета распределения более 20 компонентов ОЯТ и реагентов в многоступенчатых (с числом ступеней до 50) противоточных экстракционных каскадах сложной структуры (с наличием байпасов) в стационарном и динамическом (переходном) режимах.

На основе проведенных с помощью данного ПО расчетов оптимизированы последовательность операций и структура экстракционных каскадов (количество ступеней в каждой части каскада) для переработки ОЯТ применительно к технологии Опытного-демонстрационного центра (ОДЦ) ГХК и МП «ОДЭК».

Модель дает возможность рассматривать камеру расслаивания как на основе представлений о полном смешении или идеальном вытеснении, так и в комбинированном режиме (с учетом заданной относительной «толщины» равномерного эмульсионного слоя).

Расчет переходных режимов работы позволяет предсказывать возникновение аварийных ситуаций, связанных с нарушением расходов потоков и концентраций компонентов в отдельных ступенях каскада, и пути выхода из них. С помощью расчетов можно выбрать оптимальный режим переработки ОЯТ различных реакторов с различным выгоранием и решать задачи комплектации партий ОЯТ для оптимизации их переработки, а также приблизиться к режиму оптимально высокого насыщения экстрагента с целью обеспечения максимальной производительности производства, определять места с максимальным накоплением

делящихся материалов с целью установки в них датчиков нейтронного контроля. Таким образом, сравнивая рассчитанные по модели концентрации компонентов с показаниями датчиков он-лайн контроля, можно осуществлять оперативное управление технологическим процессом.

Методология и методы исследования:

Отбор и анализ экспериментальных данных осуществлялся с учетом аналитических методов их получения. При этом принималось во внимание возможность гидролиза компонентов с образованием частично гидролизованных (кислотно-дефицитных) растворов. Титрование водных растворов, содержащих гидролизующиеся ионы, проводилось в среде избытка фторида натрия. Для предотвращения окисления элементов в низших степенях окисления азотной кислотой и кислородом воздуха в растворы вводились небольшие количества гидразиннитрата с учетом его высаливающего действия.

Для нахождения наиболее вероятных значений констант равновесий параллельно протекающих реакций применялся метод поиска минимума суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных значений коэффициентов распределения с использованием надстройки «Поиск решения» («Solver») в программном пакете MSExcel вместо классического графо-аналитического метода в логарифмических координатах. Оптимизация проводилась при числе одновременно изменяемых параметров не более 3. Относительная погрешность расчета коэффициентов распределения по модели не превышала 10%. При превышении данной величины вводились дополнительные взаимодействия или ограничивалась область допустимых концентраций со стороны минимальных значений, где велика вероятность аналитической ошибки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Уточненные базы данных по экстракции растворами ТБФ различной концентрации в парафинах при насыщении экстракта уранилнитратом вплоть до полного:

- азотной кислоты и U(VI) в диапазоне концентраций HNO_3 от 0,05 до 10 моль/л;
- трехвалентных Pu, Am, Cm и PЗЭ;
- четырехвалентных Th, U, Np, Pu, Zr и Hf
- шестивалентных U, Np, Pu, Am
- реагентов и продуктов их разрушения кислотного характера (уксусной, муравьиной, азотистоводородной, азотистой, технециевой, хромовой и плавиковой кислот) и соэкстракции анионов этих кислот с U(VI), а также соэкстракции пертехнетат-иона с четырехвалентными и шестивалентными элементами.

2. Расширенная область применения и уточненные коэффициенты уравнений

математической модели А. М. Розена, базирующейся на использовании концентрационных констант химического равновесия и позволяющей описать экстракцию в 15-40% ТБФ с углеводородными разбавителями актинидов и отдельных продуктов деления, а также ряда кислот и их анионов в широком диапазоне концентраций и при любом наборе из 20 компонентов в растворе.

3. Описание влияния галогенированных разбавителей различной природы на экстракцию в 30-40% ТБФ азотной кислоты и уранилнитрата на основе модели А.М. Розена.

4. Алгоритм и результаты расчета стационарных режимов работы экстракционных циклов модифицированного Пурекс-процесса (1-й цикл, цикл аффинажа урана и плутония, одноциклическая схема ОДЦ) применительно к действующим (ПО «Маяк») и строящимся (ОДЦ «ГХК», МП «ОДЭК») производствам по усовершенствованной модели А.М. Розена

5. Динамическая модель расчета возмущений технологических режимов (включая запредельные) с расчетом выхода из них и определения степени максимального накопления плутония, а также обоснование схемы с отрывом зоны промывки экстракта с превращением ее в блок реэкстракции циркония и/или технеция.

6. Анализ результатов расчета запредельного режима реэкстракции урана.

7. Унифицированная модель экстракции компонентов ОЯТ на базе представлений о параллельно протекающих реакциях одного компонента и ее применение к описанию действия высаливателей и других компонентов ОЯТ, а также упомянутых выше компонентов кислотного характера в диапазоне концентрации ТБФ 5-100%.

Степень достоверности результатов научных исследований. Оценка достоверности результатов экспериментов проводилась путем сопоставления различных баз экспериментальных данных с учетом методики их получения и выбором совпадающих значений в контрольных точках. Собственные измерения проводились на аттестованном оборудовании, обработка результатов измерений была проведена с усреднением параллельных измерений при расхождении данных не более 10%; таким образом, экспериментальные данные, представленные в работе, имеют систематический характер и хорошую воспроизводимость. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Личный вклад автора в работу

Разработка алгоритмов и программного обеспечения для проведения расчетов выполнена автором лично. Экспериментальные данные по экстракции и стендовые испытания

проведены с участием сотрудников Радиевого института, являющихся соавторами соответствующих публикаций, которым автор выражает свою благодарность за сотрудничество. Автор выражает глубочайшую признательность своим наставникам А.К. Пяртману и Б.Я. Зильберману, развитием идей которых является данная работа.

Апробация работы:

Результаты работы доложены в 16 докладах на Российских и международных конференциях: XI Российская конференция по экстракции (1998), XII Рос. конф. по экстракции (2001), «50 лет Российской экстракции» (2002), XIII Рос. конф. по экстракции (2004), Actinides'2005, I-я научно-практическая конференция «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (2009), VI Рос. Конференция по радиохимии (2009), Радиохимия 2010. (Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям), IV Всероссийская конференция по химической технологии (2012), VII Рос. конференция по радиохимии (2012), 2-ой Рос. конф. конф. с междунар. участ. «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (2013), Научная конференция «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке» (2013), VIII Всероссийская конференция «Радиохимия – 2015», Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ'16, Научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья, технологии и оборудования» (2018), Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2018», XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Симпозиум «F-Block Elements» (2019)).

Публикации:

Результаты работы опубликованы в 21 статьях в реферируемых журналах, 2 зарегистрированных программах для ЭВМ и 1 препринте.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 239 страницах машинописного текста, содержит 81 таблиц и 145 рисунков. Список литературы включает 314 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Базы данных экстракционных равновесий разбавленным ТБФ в парафинах из азотнокислых растворов

Большая часть экстракционных процессов при переработке ОЯТ АЭС с использованием трибутилфосфата в качестве экстрагента является равновесными, поэтому основой для моделирования данных процессов являются экспериментальные значения коэффициентов распределения, полученные в равновесных условиях. Значительная часть этой базы данных приведена в справочниках по экстракции [1, 2, 3].

Наибольшее влияние на экстракционную переработку компонентов ОЯТ АЭС оказывают уранилнитрат и азотная кислота, распределение которых между водной и органической фазами изучено достаточно подробно.

1.1.1. Экстракция азотной кислоты и воды

Вода и трибутилфосфат взаимно растворяются друг в друге, причем в 100% ТБФ (3,65 моль/л) содержится практически такое же количество воды (3,42 моль/л), в то время как в воде содержится менее $2,6 \cdot 10^{-3}$ мол. %, что может объясняться большим различием мольных объемов воды и ТБФ (H_2O – 18 мл/моль, ТБФ – 274 мл/моль). Разбавление ТБФ приводит к снижению относительной концентрации воды, которое определяется природой разбавителя. В логарифмических координатах угол наклона зависимости коэффициента распределения воды от концентрации ТБФ равен $\sim 1,7$ [4 -6] (рис. 1.1).

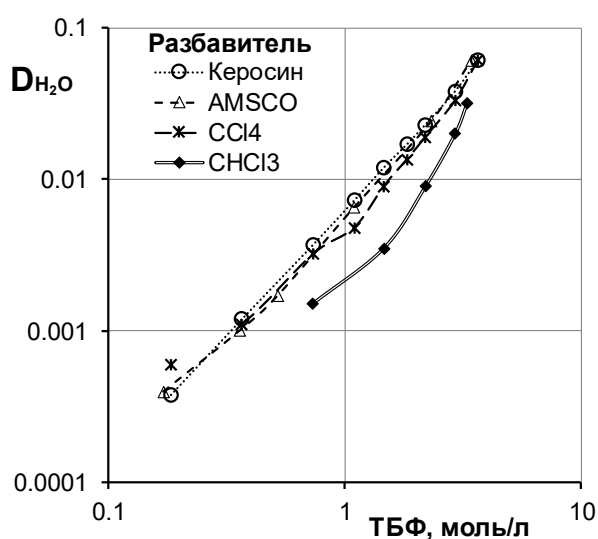


Рис. 1.1. Зависимость коэффициента распределения воды от концентрации ТБФ для различных разбавителей [4, 6].

Экстракция азотной кислоты в ТБФ и его растворы в разбавителях достаточно подробно описана в ряде обзорных работ [7, 8, 9, 10]. Экспериментальные значения коэффициентов распределения азотной кислоты как функция от ее концентрации в водной фазе при различных концентрациях ТБФ в углеводородных разбавителях представлены на рис. 1.2, а соответствующие им зависимости концентрации воды в органической фазе – на рис. 1.3 [6]. Большинство исследователей признает, что экстракции азотной кислоты протекает с образованием в органической фазе соединений HNO_3 с ТБФ и H_2O различного состава. Наиболее изученным является моносольват $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, существование которого доказано различными физико-химическими методами [11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Вместе с тем, при концентрации азотной кислоты в водной фазе более 5 моль/л ее количество в органической фазе начинает превышать концентрацию ТБФ, что трактуется некоторыми авторами как образование соединений $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{ТБФ}$ [26, 27, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39], $(\text{HNO}_3)_3 \cdot \text{ТБФ}$ [20, 29, 40] или $(\text{HNO}_3)_4 \cdot \text{ТБФ}$ [8]. При экстракции азотной кислоты разбавленным ТБФ в области ее концентраций 1-2 моль/л наблюдается повышение экстракции воды (рис. 1.3), что некоторые авторы связывают с образованием гидратированных и/или ионизированных соединений [27, 30, 31], в частности гидратированного дисольвата $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{ТБФ})_2$ [29, 32], либо с диссоциацией HNO_3 в воде, содержащейся в органической фазе.

Изотерма экстракции азотной кислоты в области концентраций до 4 моль/л достаточно хорошо описывается уравнением:



Однако, значения константы равновесия данной реакции по данным разных авторов варьируются в диапазоне от 0.145 [12] до 0.19 [39].

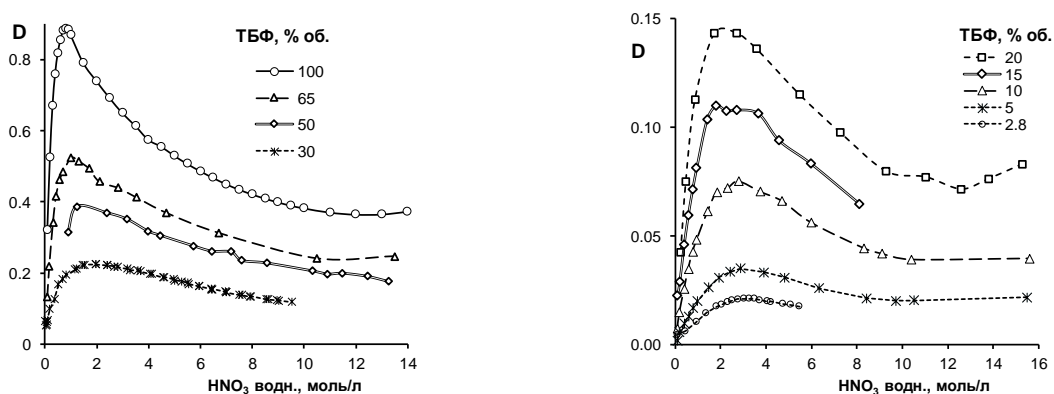


Рис. 1.2. Коэффициенты распределения азотной кислоты при ее экстракции растворами ТБФ в углеводородах.

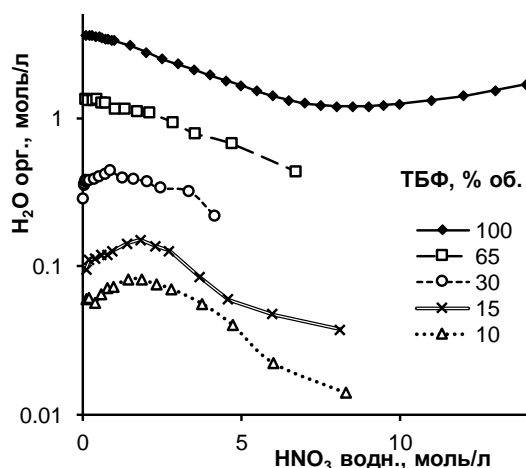


Рис. 1.3. Зависимость концентрации воды в органической фазе при экстракции азотной кислоты растворами ТБФ различной концентрации.

1.1.2. Экстракция шестивалентных актинидов

Среди всех шестивалентных актинидов наиболее подробно изучена экстракция уранилнитрата. Преобладающим соединением при его экстракции ТБФ считается негидратированный дисольват $UO_2(NO_3)_2 \cdot (ТБФ)_2$. Его существование подтверждено различными методами, в том числе зависимостями коэффициента распределения от концентрации экстрагента [41, 42], ИК-спектроскопией [43, 44], измерением вязкости и коэффициентов диффузии [45], изменению давления паров [46] и другими методами [47, 48, 49]. Вместе с тем, ряд авторов считают возможным образование трисольвата уранилнитрата [50, 51, 52].

Иная картина наблюдается при полном насыщении органической фазы уранилнитратом. Например, в работах [53, 54, 55, 56] показано, что это отношение ТБФ:U меняется от 2 до 1,26 с ростом температуры от 0 до $100^\circ C$, т.е. с увеличением температуры в органической фазе происходит рост концентрации урана в количестве, превышающем состав дисольвата. Одновременно в органической фазе увеличивается концентрация воды, что дает повод авторам [55] предполагать образование в органической фазе соединения состава $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot ТБФ$ или считать, что гидраты уранилнитрата способны растворяться в дисольвате уранилнитрата с ТБФ.

Экспериментальные зависимости коэффициентов распределения урана от степени насыщения экстракта при различной концентрации ТБФ в углеводородном разбавителе [57] в отсутствие азотной кислоты представлены на рис. 1.4.

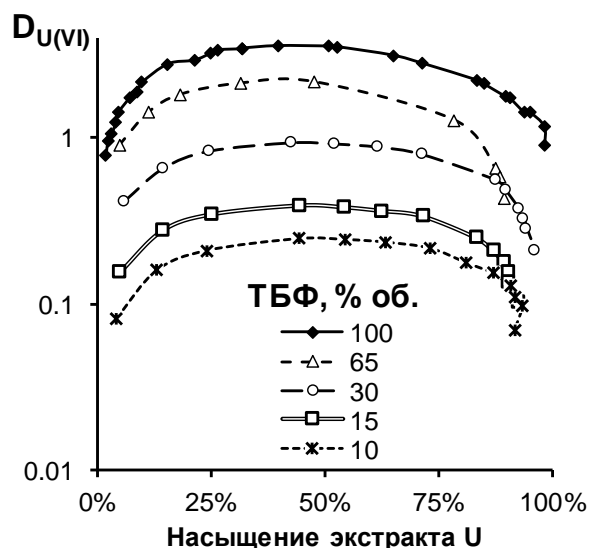


Рис. 1.4. Зависимости коэффициента распределения урана(VI) от насыщения экстракта ураном при различной концентрации ТБФ в углеводородах

Наиболее полная база данных по совместной экстракции уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ собрана в работе [58], однако, с момента ее опубликования было получено множество дополнительных данных [59,60, 61]. Следует отметить, что в большинстве исследований приводятся лишь коэффициенты распределения уранилнитрата, а коэффициенты распределения азотной кислоты не указываются, либо приводятся лишь данные об исходной концентрации азотной кислоты [1, 2]. В целом, в коэффициентах распределения азотной кислоты в присутствии уранилнитрата наблюдаются значительные расхождения (рис. 1.5), причем в более поздних работах [62, 63] получены существенно более высокие значения, что может быть связано с усовершенствованной методикой анализа концентрации азотной кислоты в обеих фазах в среде оксалатного буфера [63]. В более ранних работах, как правило, использовался метод насыщения органической фазы азотной кислотой [64], при этом считалось, что кислотность в равновесной водной фазе соответствует кислотности исходного раствора, что часто приводило к заниженным значениям коэффициентов распределения азотной кислоты. Более точные значения коэффициентов распределения азотной кислоты в присутствии уранилнитрата были получены нами [65, 66] с использованием титрования в среде фторида натрия (Табл. 1.1-1.2 Приложения).

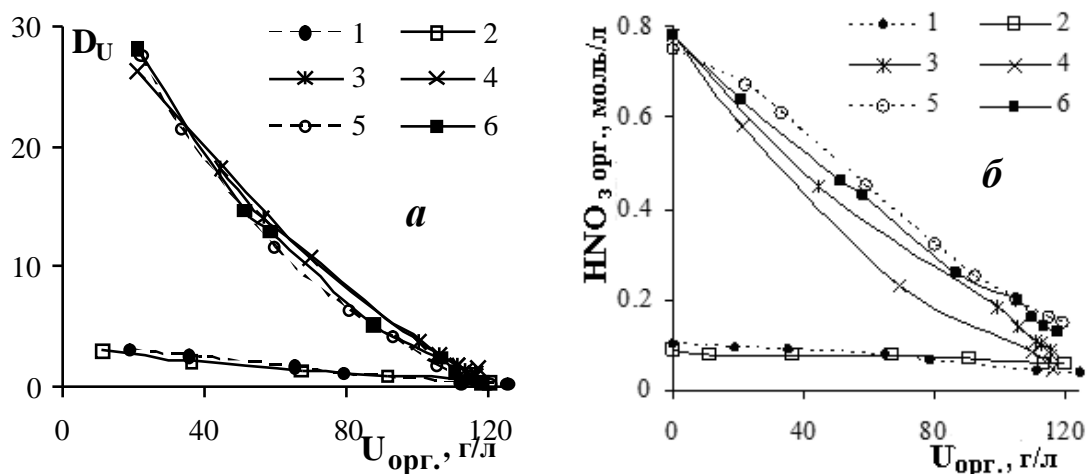


Рис. 1.5. Сопоставление литературных и экспериментальных данных по экстракции U (а) и HNO_3 (б) при концентрации последней 0,6 (1,2) и 4,0 (3-6) моль/л. 1, 5 – [66]; 2, 6 – [62, 63]; 3 – [58]; 4 – [67].

Вероятно, более высокая концентрация HNO_3 в экстракте объясняется тем, что между азотной кислотой и уранилнитратом в органической фазе могут происходить и другие взаимодействия помимо конкуренции за свободный экстрагент. Так, в работе [68] показано, что при экстракции уранилнитрата в 100% ТБФ находится до 8% $[UO_2(NO_3)_3]^-$ от общего количества уранила в органической фазе в зависимости от концентрации азотной кислоты. При образовании тринитратного комплекса уранил присоединяет третью нитратную группу бидентатно вместо двух молекул ТБФ, причем координационное число уранила сохраняется.

При высокой концентрации урана в органической фазе происходят изменения, также не укладывающиеся в представления о простой конкуренции урана и азотной кислоты за ТБФ. Так, при исследовании образования третьей фазы в системе U – HNO_3 – ТБФ – керосин [69] было обнаружено, что состав тяжелой органической фазы соответствует составу $HNO_3 - UO_2(NO_3)_2 - ТБФ$. Авторы предположили, что в этом случае образуется тринитратный комплекс уранила. Иначе интерпретирует «избыточную» растворимость азотной кислоты в ТБФ при высоком содержании уранилнитрата А.В. Николаев [70], который предполагает возможность растворения азотной кислоты в дисольвате уранилнитрата с ТБФ за счет образования цепеобразных структур, аналогичных предложенному механизму для азотной кислоты в работе [14]: $UO_2(ТБФ)_2(NO_3)_2 \dots HONO_2 \dots HONO_2$. При этом связь осуществляется за счет водородной связи атома водорода с кислородом нитратной группы уранила. Однако это предположение не подтверждено прямыми исследованиями.

Экстракция шестивалентных актинидов Pu и Np очень похожа на экстракцию уранилнитрата в ТБФ и другие экстрагенты [1, 2], хотя и менее изучена. База данных по экстракции Np(VI) и Pu(VI) в присутствии U(VI), составленная на основе литературных данных [71, 72, 73] и [63, 74, 75, 76, 77], соответственно, приведена в табл. 1.4-1.6 Приложения. Влияние температуры на экстракцию Np(VI) и Pu(VI) в присутствии U(VI) представлено в табл. 1.5 [78], таковое в отсутствие U(VI) – в табл. 1. [79].

1.1.3. Экстракция четырехвалентных актинидов и циркония

Многими исследователями показано, что при экстракции макрокonzентраций урана(IV) и микроkonzентраций четырехвалентных нептуния и плутония трибутилфосфатом из азотнокислых сред образуются соответствующие дисольваты четырехвалентных актинидов с ТБФ [41, 1, 80, 81, 82, 83]. Состав комплексов определялся, как правило, по тангенсу угла наклона логарифмической зависимости коэффициентов распределения элемента от концентрации разбавленного ТБФ при постоянном составе водной фазы. Однако при концентрации ТБФ более 10-15% об. тангенс угла наклона начинает отклоняться от значения 2, полученного для разбавленного экстрагента, в сторону уменьшения [7, 84], что может быть связано, например, с изменением состава сольвата или появлением нескольких типов сольватов.

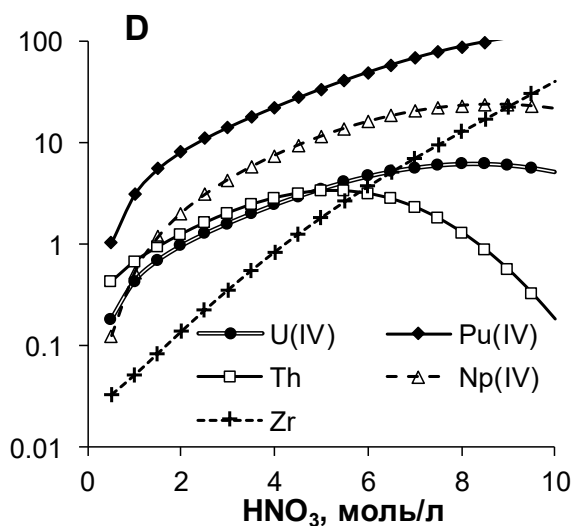


Рис. 1.6. Экстракция четырехвалентных элементов в 30% ТБФ с ПУВ.

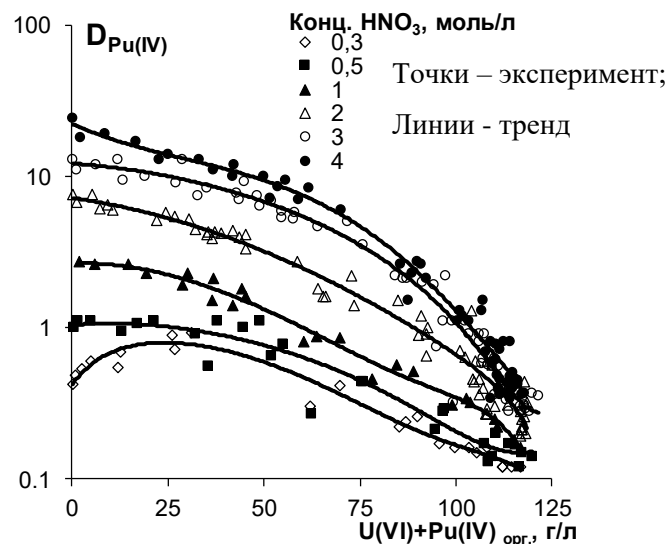


Рис. 1.7. Влияние насыщения экстракта U(VI) и Pu(IV) на экстракцию Pu(IV) в 30% ТБФ при различной кислотности.

Экспериментальные данные по экстракции тория в ТБФ из азотнокислых растворов взяты из работ [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92]. Экстракция Th важна в связи с присутствием дочернего ^{228}Th в ОЯТ. Вместе с тем, в литературе нет единого мнения

относительно сольватного числа для нитрата тория, которое по некоторым данным достигает значения 2,7.

Значения коэффициентов распределения U(IV) при его экстракции в присутствии азотной кислоты и уранилнитрата содержатся в работах [93, 94, 95, 96, 97] и обобщены в табл. 1.7 и 1.8 вместе с данными по экстракции Th.

Данные по экстракции Np(IV) при низких концентрациях в присутствии U(VI) (табл.1.9-1.10) взяты по литературным данным [72, 74, 78, 73, 98, 80].

Данные по экстракции Pu(IV) в присутствии U(VI) при концентрации HNO₃ до 4 моль/л взяты по данным [58, 62, 63], включая влияние температуры [99] (Табл. 1.11-1.15).

В работах [100, 101] (табл.1.1, 1.15 Прил.) показано, что экстракция Np(IV) и Pu(IV) неаддитивно зависит от их собственной концентрации при высоком насыщении экстракта U(VI), в отличие от Th и U(IV), причем для U(IV) начальные достоверно определяемые его концентрации в экстракте слишком велики для выявления данного эффекта. При высоком насыщении экстракта ураном $D_{Pu(IV)}$ линейно зависит от его собственной концентрации в водной фазе, причем эти данные хорошо увязываются с разнородными литературными данными. Следует отметить, что рост $D_{Pu(IV)}$ с его концентрацией еще резче проявляется при насыщении экстракта самим плутонием.

Для Np(IV) в области насыщения экстракта уранилнитратом наблюдается зависимость $D_{Np(IV)}$ от концентрации HNO₃, тогда как для Pu(IV) таковая в явном виде отсутствует.

Литературные данные по экстракции циркония трибутилфосфатом весьма немногочисленны [1, 2], хотя цирконий содержится в значительных количествах в растворах ОЯТ. Данные по экстракции циркония весьма противоречивы [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108], так как цирконий в водных растворах подвержен гидролизу с образованием полимерных цепочек [109, 110]. Коэффициент распределения циркония в 30% ТБФ зависит от концентрации азотной кислоты значительно сильнее, чем для четырехвалентных актинидов, а состав его форм в органической фазе при высокой кислотности остается дискуссионным [111, 112, 113, 114]. В частности, в [107] предполагается образование формы $Zr(NO_3)_4 \cdot HNO_3 \cdot 2TBP$, которая представляют собой сольват циркониевой кислоты $HZr(NO_3)_5$. Кроме того, для циркония характерна медленное установление равновесия в реакциях экстракции, вследствие чего его коэффициенты распределения при

экстракции и при реэкстракции часто различаются при одинаковой кислотности [64]. Уточненная база данных по экстракции «ионного» (неполимеризованного) циркония приведена в табл. 1.16 Приложения.

Данные по экстракции гафния также весьма немногочисленны [108, 115, 117]. Коэффициенты распределения гафния резко зависят от концентрации азотной кислоты вследствие полимеризации оксинитрата гафния в растворе.

1.1.4. Экстракция трехвалентных актинидов и редкоземельных элементов

Трехвалентные элементы значительно хуже экстрагируются трибутилфосфатом, поэтому значительную часть экспериментальных данных составляют коэффициенты распределения, полученные для 100% ТБФ, а также в присутствии высаливателей. Большинство авторов признает образование в органической фазе трисольвата тринитрата РЗЭ: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$, а для РЗЭ цериевой группы – тетрасольвата $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$ [102, 117, 118, 119, 120] при экстракции индивидуальных РЗЭ из нейтральных растворов.

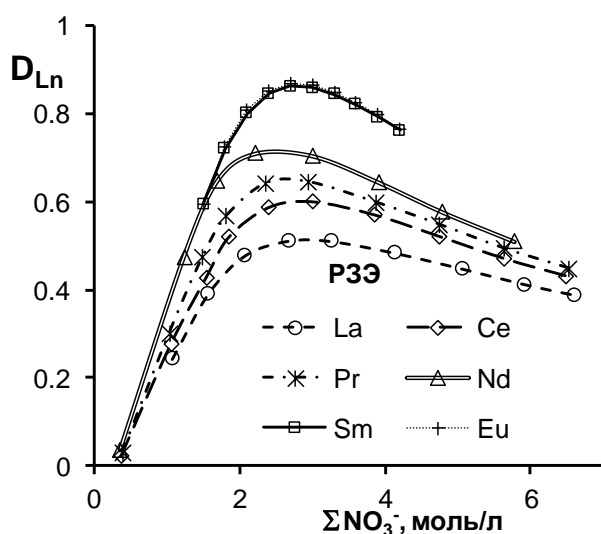


Рис. 1.8. Изотермы экстракции РЗЭ цериевой группы при их экстракции в 100% ТБФ из нейтральных растворов

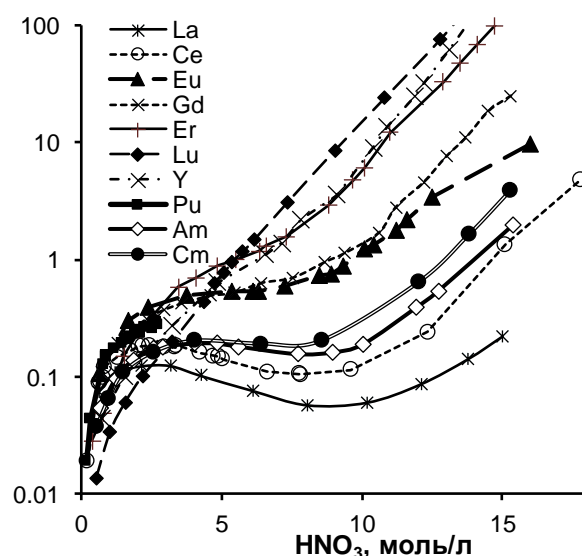


Рис. 1.9. Влияние концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения РЗЭ и ТПЭ при экстракции в 100% ТБФ.

При экстракции из растворов, содержащих азотную кислоту, в органической фазе могут образовываться комплексные кислоты состава $\text{H}_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n}(\text{ТБФ})_3]$, где n лежит в диапазоне от 1 до 3 [121, 122]. Наиболее полные данные по распределению индивидуальных нитратов РЗЭ в 100 и 50% ТБФ в отсутствие азотной кислоты содержатся в работах [123, 102, 118, 119, 122] (табл. 1.17 в Приложении). В присутствии азотной кислоты значения коэффициентов распределения легких РЗЭ в 100% ТБФ с ростом

кислотности водной фазы проходят через максимум при 3 моль/л HNO_3 , а затем вновь возрастают при кислотности выше 8 моль/л [123, 124, 125, 126, 127, 128, 129], в то время как для тяжелых РЗЭ характерно монотонное увеличение коэффициентов распределения с ростом кислотности. Экспериментальные данные по коэффициентам распределения РЗЭ при использовании разбавленного ТБФ взяты из работ [130, 131].

Большое практическое значение имеет экстракция РЗЭ из растворов, содержащих одновременно несколько элементов, поэтому вопросу взаимного влияния лантанидов при экстракции посвящено значительное число работ [122, 132, 133, 134].

С экстракционным поведением Pu(III) приходится сталкиваться при его восстановительной реэкстракции, однако информация по его распределению (табл. 1.18) является весьма скудной [135, 136, 137, 138, 139]. Экстракция Pu(III) , как и РЗЭ(III) , протекает по уравнению: $\text{Pu}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 3\text{TBP} = \text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$.

Экстракция трехвалентного америция изучена еще менее подробно, в основном, в присутствии азотной кислоты и высаливателей, причем, как правило, в сравнении с экстракцией европия [140, 141, 142, 143, 144]. Данные по экстракции трехвалентных плутония, америция и кюрия трибутилфосфатом в отсутствие уранилнитрата [1] приведены в табл. 1.19 Приложения.

1.1.5. Экстракция примесных кислот и анионов

Трибутилфосфат способен экстрагировать кроме азотной и другие кислоты. Некоторые из них могут присутствовать в растворах ОЯТ и оказывать влияние на экстракцию других компонентов.

В табл. 1.20 и на рис. 1.10 приведены данные по зависимости коэффициентов распределения ряда слабых и средней силы кислот в 30% ТБФ с парафинами от концентрации азотной кислоты. Данные по экстракции муравьиной и уксусной кислот в литературе [145, 146, 147] недостаточно точны и ограничены концентрацией азотной кислоты 1-1,5 моль/л; нами приводятся уточненные данные в диапазоне до 4-6 моль/л. Данные по щавелевой кислоте опубликованы в [148], по азотистоводородной - [149, 150], по азотистой [151, 152], по двухромовой - [153, 154, 155]; данные по технециевой кислоте являются обработкой ряда данных - [156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165]. Данные по плавиковой кислоте являются результатом обработки данных [166, 167, 168] с приведением их к концентрации 30% ТБФ в парафиновом разбавителе.

Из приведенных данных следует, что на начальном участке кривых имеется максимум, высота которого зависит от концентрации слабой кислоты (рис. 1.11). Для уксусной кислоты он, вероятно, связан с подавлением ее диссоциации в водной фазе, тогда как для других кислот его положение, возможно, определяется конкуренцией с растворенной водой.

Данные по влиянию концентрации ТБФ на экстракцию азотистоводородной, плавиковой, технециевой и двухромовой кислот (рис. 1.12) взяты из тех же источников [149-168]. Из рис. 1.12 следует, что при экстракции уксусной, муравьиной, плавиковой и азотистоводородной кислот образуются их моносолеваты по реакции: $HA + ТВР = HA \cdot ТВР$. Хромовая и технециевая кислоты являются сильными кислотами. Последняя может образовывать трисолеват по реакции: $H^+ + TcO_4^- + 3ТВР = HTcO_4 \cdot (ТВР)_3$. В случае Cr(VI) одновременно экстрагируются хромовая и двухромовая кислоты по сопряженным уравнениям:

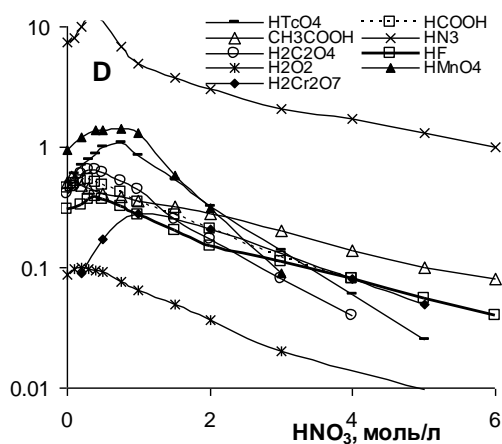
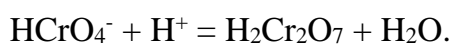


Рис. 1.10. Зависимость коэффициентов распределения различных кислот при экстракции в 30% ТБФ от концентрации HNO₃.

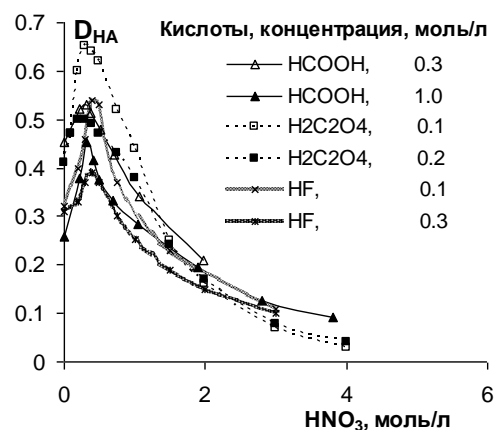


Рис. 1.11. Влияние собственной концентрации ряда кислот на их экстракцию в 30% ТБФ в зависимости от концентрации HNO₃.

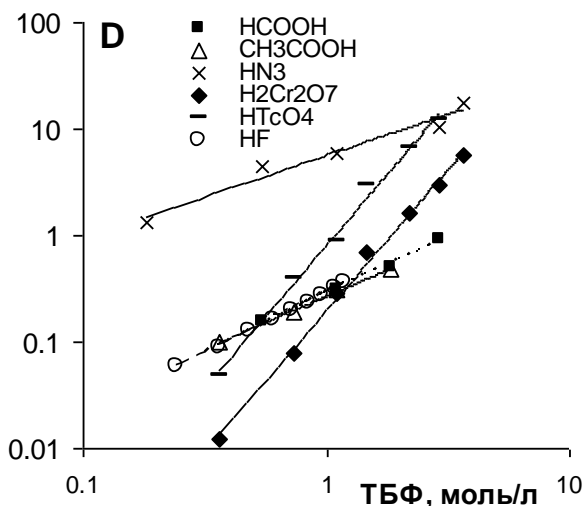


Рис. 1.12. Зависимость коэффициентов распределения кислот от концентрации ТБФ. Концентрация HNO_3 в водной фазе 1 моль/л.

Для системы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ данные отсутствуют, а из данных по экстракции одной щавелевой кислоты следует, что образуется ее дисольват с ТБФ [169].

Влияние U(VI) на экстракцию кислот отражено в табл.1.21- 1.27 и подробнее на рис.1.13-1.18; соэкстракция Cl^- взята из [170]. Предельным случаем соэкстракции анионов является их межфазное распределение в системе с предельным насыщением экстракта ураном в присутствии твердой соли уранилнитрата. Такие данные для различных анионов в диапазоне кислотности 0 – 8 моль/л HNO_3 представлены на рис. 1.18. Из него следует, что для некоторых анионов максимальная их соэкстракция достигается при кислотности 6-7 моль/л HNO_3 , тогда как для ряда других анионов, по-видимому, имеет место монотонный рост коэффициентов распределения с ростом концентрации HNO_3 , и лишь для F^- наблюдается падение соэкстракции.

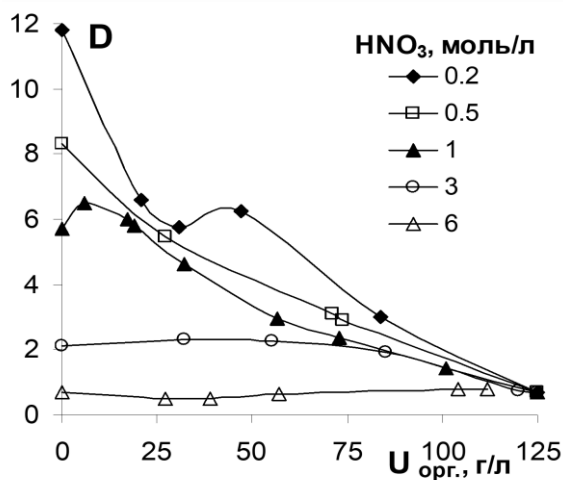


Рис. 1.13. Зависимость $D(\text{N}_3^-)$ от концентрации U(VI) в органической фазе.

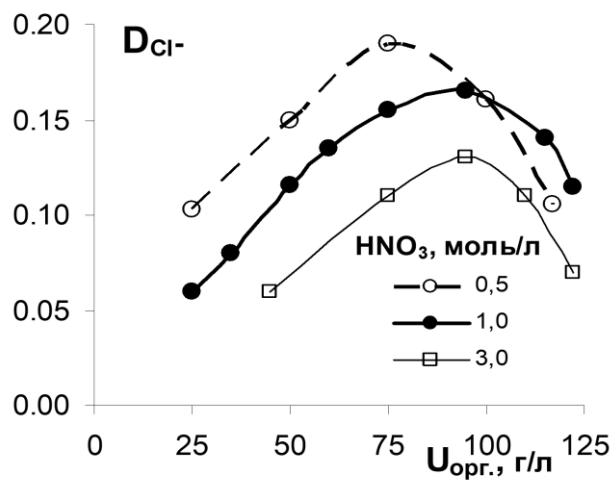


Рис. 1.14. Зависимость $D(\text{Cl}^-)$ от концентрации U(VI) в органической фазе.

Как правило, комплексообразование U(VI) с анионами понижает его экстракцию (табл.1.21-1.27), однако этот эффект отсутствует или его не удастся оценить для HCl и HTcO_4 .

Взаимное влияние уранилнитрата и анионов кислот на их экстракцию проявляется тройко: понижается их коэффициент распределения вследствие снижения свободной доли экстрагента, повышается коэффициент распределения аниона вследствие анионного обмена нитрат-иона и понижается коэффициент распределения уранилнитрата вследствие комплексообразования в водной фазе по реакциям:

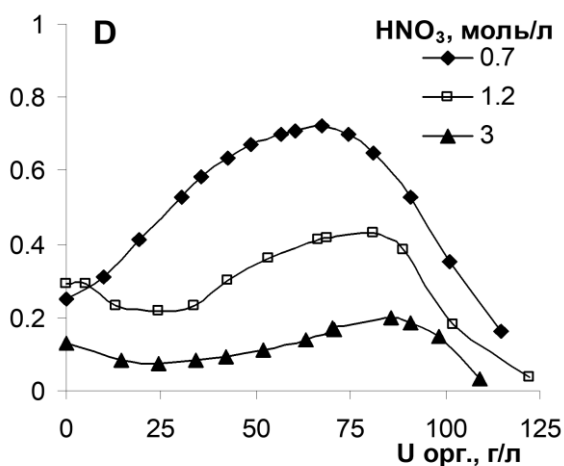
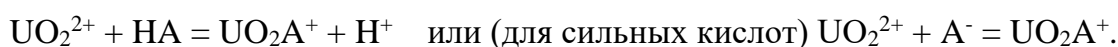


Рис. 1.15. Зависимость $D_{\text{Cr(VI)}}$ от концентрации U(VI) в органической фазе.

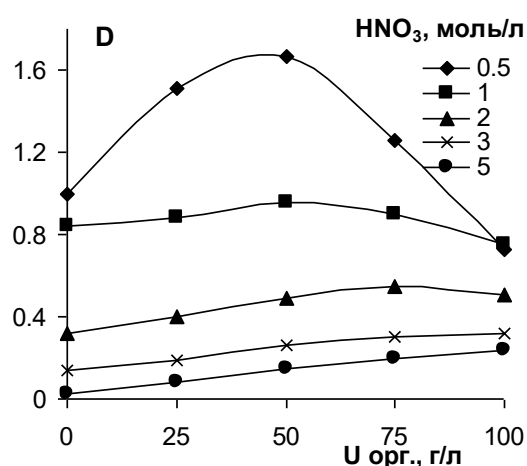


Рис. 1.16. Зависимость $D_{\text{Tc(VII)}}$ от концентрации U(VI) в органической фазе.

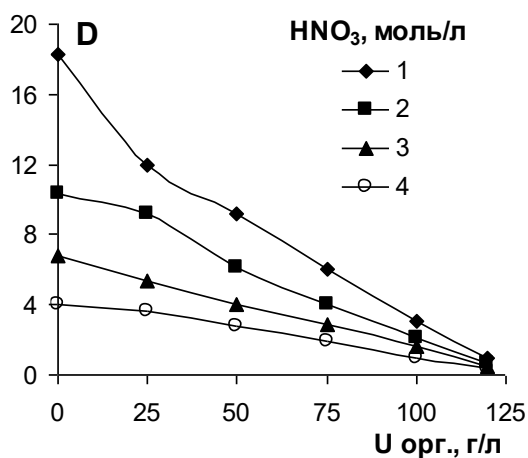


Рис. 1.17. Зависимость $D(\text{NO}_2^-)$ от концентрации U(VI) в органической фазе.

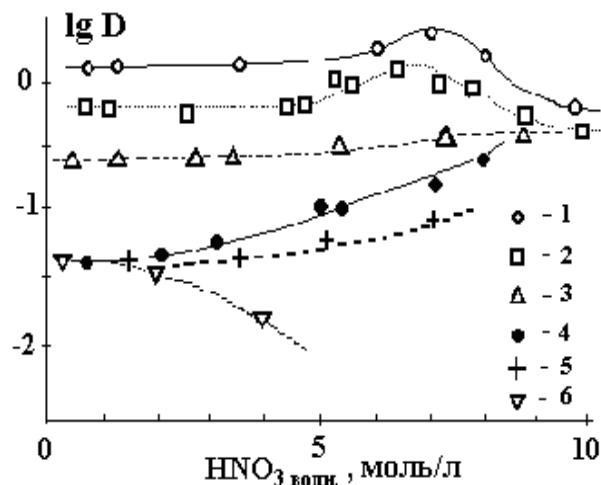


Рис. 1.18. Экстракция анионов в 30% ТБФ при максимальной загрузке ураном.
1-SCN⁻; 2-N₃⁻; 3-TcO₄⁻; 4-Cl⁻; 5-Br⁻; 6-F⁻.

Первый процесс в чистом виде характерен для экстракции муравьиной, уксусной и азотистой кислот, тогда как второй – для соэкстракции хлорид-иона. Во всех остальных рассмотренных случаях наблюдается то или иное сочетание обоих механизмов, что особенно ярко проявилось при экстракции марганцевой кислоты из 0,5 моль/л HNO_3 (рис. 1.19).

Напротив, в случае азотистоводородной кислоты соэкстракция аниона с ураном (рис. 1.13) менее выражена, причем объем информации оказывается недостаточным для однозначных выводов.

В литературе имеются указания, что имеет место соэкстракция ряда анионов (пертехнетат-, перхлорат- и хромат-ионы) с четырехвалентными элементами по анионообменному механизму [165, 170, 171, 172, 173]. Однако, систематические исследования на уровне баз данных фактически были получены нами только для взаимодействия Zr и Pu(IV) с Tc(VII) и с Cr(VI). Эти данные приведены в таблицах 1.52-1.56 Приложения. Имеются также некоторые данные по влиянию Pu(IV) на экстракцию Tc(VII) (рис. 1.20).

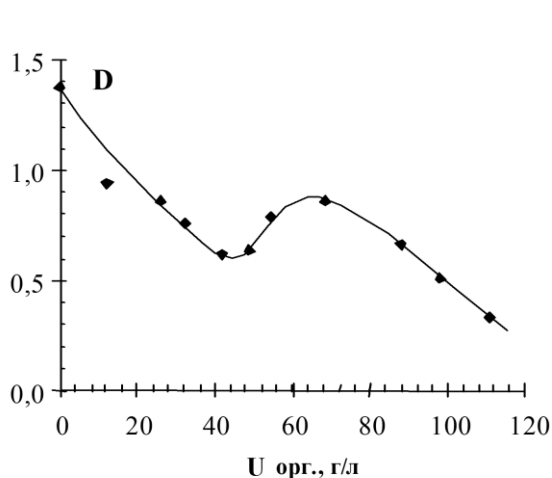


Рис. 1.19. Влияние U(VI) на экстракцию MnO_4^- в 30%ТБФ в додекане. Концентрация HNO_3 – 0,5 моль/л

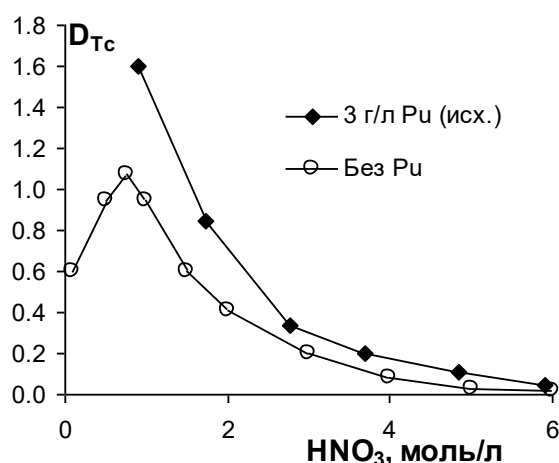


Рис. 1.20. Влияние Pu(IV) на экстракцию Tc(VII) в 30% ТБФ. Исходная концентрация Tc – 0,3 г/л.

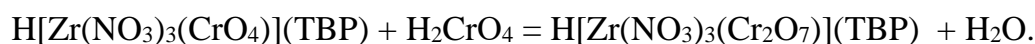
Данные по взаимному влиянию Zr и Tc(VII), в том числе в присутствии $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ приведены в работе [174], а по взаимодействию Zr с Cr(VI) – на рис. 1.21.

Из этих данных следует, что повышение экстрагируемости компонентов является взаимным, причем максимальный коэффициент распределения Cr(VI) приходится на общее соотношение Cr:Zr \sim 1, причем он нелинейно растет с концентрацией HNO_3 . При дальнейшем росте этого отношения увеличивается концентрация хрома в органической фазе на фоне полного извлечения Zr, достигая в пределе отношения Cr:Zr = 2 в

органической фазе, причем сам по себе Cr(VI) при такой кислотности уже не экстрагируется. При концентрации HNO_3 менее 1 моль/л сказывается гидролиз циркония, понижающий эффективность его соэкстракции с Cr(VI). Кроме того, может оказывать влияние переход форм Cr(VI) в водном растворе. Наиболее вероятной при кислотности > 1 моль/л представляется соэкстракция Zr с бихромат-ионом, т.е. при соотношении Cr:Zr = 1 имеет место формальная реакция:



При дальнейшем росте концентрации Cr(VI) имеет место его димеризация:



В присутствии уранилнитрата сохраняется сильное влияние Cr(VI) на экстракцию Zr, хотя величина коэффициента распределения Zr снижается. Одновременно при высоких концентрациях хрома(VI) несколько повышается коэффициент распределения урана при умеренном насыщении экстракта и далее снижается в области высокого насыщения. При этом можно предполагать, что эффект «сверхэкстракции» Zr в противоточном каскаде будет сохраняться.

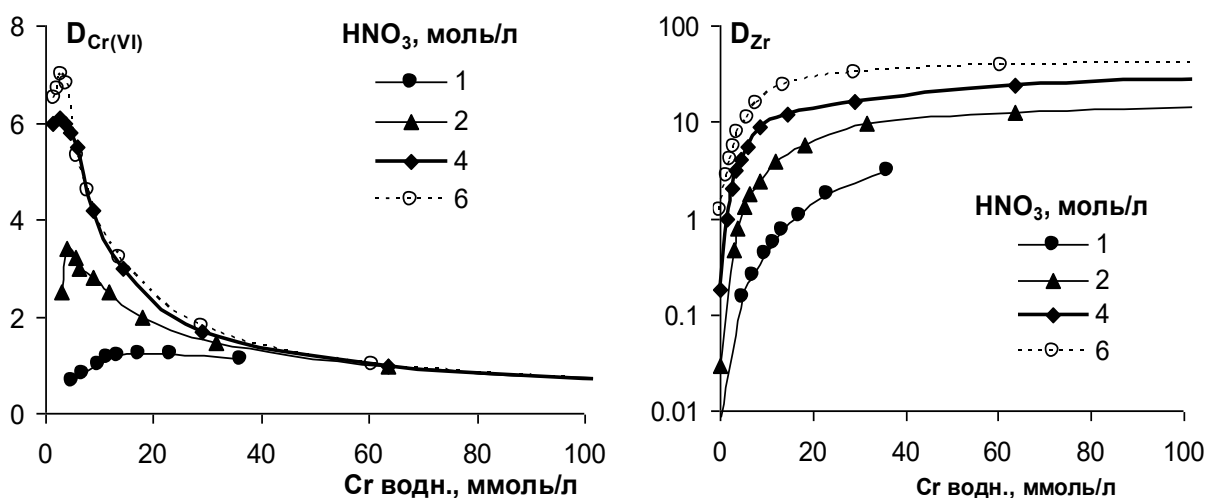


Рис. 1.21. Взаимное влияние Zr и Cr(VI) при их экстракции в 30% ТБФ, $n=0,5$.
Исходная концентрация Zr 2 г/л

1.1.6. Влияние высаливателей на экстракцию компонентов ОЯТ

Добавление в водную фазу неэкстрагируемых нитратных солей для повышения коэффициентов распределения экстрагируемых компонентов известно достаточно давно [175, 176]. Однако, в литературе содержится весьма немного систематических данных по влиянию высаливателей на экстракцию азотной кислоты и уранилнитрата разбавленным ТБФ; при этом отсутствуют какие-либо данные по концентрации азотной кислоты в урансодержащих экстрактах [177, 178, 179]. Весь массив полученных экспериментальных данных по экстракции урана(VI) и HNO_3 в 30% ТБФ приведен в табл. 1.28-1.32 Приложения для нитратов натрия, кальция, магния, железа и алюминия в качестве высаливателей при концентрации последних от 0,5 до 3,0 моль/л по нитрат-иону. При этом полученные данные охватывают область концентраций азотной кислоты 0,1-5,0 моль/л и насыщения экстракта ураном от 15 до 95%. Для нитрата алюминия в качестве высаливателя получены также данные по экстракции уранилнитрата и азотной кислоты в 15% ТБФ, но без низкокислотной области (табл. 1.33 Приложения).

Из экспериментальных данных следует, что значения коэффициентов распределения как азотной кислоты, так и урана при одинаковой концентрации нитрат-иона, азотной кислоты и уранилнитрата возрастают с увеличением зарядности катиона высаливателя.

Аналогичная картина наблюдается и при экстракции трехвалентных элементов. В литературе присутствуют данные по экстракции индивидуальных РЗЭ в присутствии нитратов лития [134], аммония [135,180,181], алюминия [182], натрия [183], железа и алюминия [184, 185, 186], а также данные по экстракции РЗЭ из их концентратов в присутствии нитрата аммония и азотной кислоты [187]. С увеличением температуры коэффициенты распределения РЗЭ снижаются [188, 189].

1.1.7. Роль разбавителя при экстракции компонентов ОЯТ

Наибольшее распространение в технологии переработки ОЯТ исторически получили предельные углеводородные разбавители (ПУВ). Однако, наряду с такими достоинствами, как дешевизна и достаточно высокая химическая устойчивость, они обладают рядом недостатков, они горючи и при радиоллизе дают продукты

конденсации, которые удерживают нуклиды в органической фазе и ухудшают гидродинамические свойства системы. Поиски альтернативы предельным углеводородам были начаты еще в 50-х годах прошлого столетия. В результате поисков был предложен и эксплуатировался многие годы гексахлорбутадиен (ГХБД) [190, 191]. Однако у него также имеется очень серьезный недостаток – высокая токсичность. Ранее широко исследовали четыреххлористый углерод [192, 193], но он оказался чрезмерно летучим. Поэтому поиск новых тяжелых разбавителей продолжается. Данные по коэффициентам распределения уранилнитрата и азотной кислоты при их экстракции 30% ТБФ в CCl_4 и ГХБД приведены в табл. 1.34-1.38 Приложения. В целом, они достаточно близки к соответствующим данным для ПУВ.

Для фракционирования ТПЭ с использованием карбамоилметилфосфиноксида (КМФО) были предложены различные фторированные разбавители: Ф-3 (метанитробензотрифторид) [194,195], ФС-13 (фенилтрифторметилсульфон), МДФГЭ (метилдодекафтогептиловый эфир) [196]. Наиболее известный из них Ф-3 использовали на ПО «Маяк» в технологии промышленного выделения цезия и стронция из хранимых высокоактивных отходов прежних лет деятельности с помощью хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) [197], а затем для комплексного выделения этих изотопов и смеси РЗЭ и ТПЭ с их групповым разделением в рамках технологии «Юнекс-процесс» [198,199]. Позже для фракционирования ТПЭ в качестве разбавителя КМФО был предложен Формаль-Н2 (бис-октофтораиметан) [200], который используется также на ПО «Маяк» на установке очистки урана [201, 202]. Опубликованные физические свойства разбавителей сведены в табл. 1.1, а значения коэффициентов распределения азотной кислоты и уранилнитрата при разбавлении ТБФ этими разбавителями приведены в таблицах 1.39-1.43. в Приложении.

Таблица 1.1. Физические свойства разбавителей ТБФ.

№ п/п	Наименование	Формула	Мол. масса	ρ , кг/м ³	η , мПа·с	t кип., °С	Растворимость, г/л	
							H ₂ O	3 моль/л HNO ₃
1	Хлороформ	CHCl ₃	119.5	1.48	0.54	61	8.2	
2	Четыреххлористый углерод	CCl ₄	154	1.59	0.96	77	0.77	
3	Гексахлорбутадие	C ₄ Cl ₆	261	1.68	2.6	215	0.20	
4	МНБТФ (Ф-3)	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ NO ₂	191	1.44	3.0	203	0.35	1.3
5	Формаль-Н2	(HCF ₂ (CF ₂) ₄ CH ₂ O) ₂ CH ₂	576	1.67	13.4	245		~0.01
6	ФС-13	C ₆ H ₅ -SO ₂ -CF ₃	210	1.41	3.6	205		0.65
7	МДФГЭ	H(CF ₂) ₆ -CH ₂ OCH ₃	346	1.65	-	260	-	?
8	Изопар Л	<i>i</i> -C ₁₁₋₁₄ H ₂₄₋₃₀	156-198	0.77	1.26	190-213	~0.01	
9	Бензол	C ₆ H ₆	78	0.88	0.65	80	1.8	
10	ТБФ	(C ₄ H ₉ O) ₃ PO	266	0.97	3.32	289	0.40	0.26

1.1. Подходы к моделированию экстракционных равновесий

Исторически сложилось два подхода к моделированию экстракционных процессов – эмпирический, где коэффициенты межфазного распределения (D) описываются параметрическими зависимостями от концентраций компонентов, и термодинамический, основанный на поправках к термодинамическим константам равновесий реакций экстракции в виде коэффициентов активности компонентов.

Интерполяционные и параметрические методы описания равновесий

Главным достоинством параметрических методов расчета коэффициентов распределения является их простота, а, следовательно, высокая скорость расчета. Поэтому такие методы часто используются в промышленных алгоритмах управления экстракционными процессами, так как они достаточно надежно предсказывают значения коэффициентов распределения основных компонентов ОЯТ, т.е. азотной кислоты, урана и плутония, в жестко заданных интервалах их концентраций. Такую систему, в которой жестко ограничено число компонентов и фиксирован диапазон изменения их концентраций, можно считать «закрытой», поскольку добавление любого компонента в сопоставимых с макрокомпонентами количествах может привести к недостоверности результатов расчета. В этом наиболее ярко выражаются недостатки параметрических методов.

Как правило, значения коэффициентов распределения выражают в виде полиномиальных или степенных функций от концентраций компонентов системы [94,

139, 157, 211], либо от обобщенного параметра водной фазы, в качестве которого используют, например, суммарную концентрацию нитрат-иона, либо ионную силу раствора [203, 204, 205, 207, 209]. В работе [210] предложено описывать изотерму экстракции уранилнитрата в виде изотермы Лангмюра с использованием трех эмпирических коэффициентов, отражающих влияние кислотности водного раствора.

Применение закона действующих масс

Экстракцию катионов металлов трибутилфосфатом можно рассматривать как реакцию образования стехиометрических сольватов в органической фазе по уравнению реакции:



Термодинамическая константа равновесия (K_{ex}) которой может быть выражена в виде:

$$K_{ex} = \frac{[MeA_z(TBP)_n]}{[Me^{z+}][A^-]^z[TBP]^n} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_{Me}\gamma_A^z\gamma_{TBP}^n}$$

где квадратные скобки обозначают равновесную концентрацию компонентов в моль/л, а γ_i – коэффициенты активности компонентов в водной и органической фазах.

Значения коэффициентов активности азотной кислоты в ее водных растворах были экспериментально получены по данным о давлении ее паров [213], тем не менее в значениях разных авторов наблюдаются существенные различия, особенно при концентрациях выше 3 моль/л.

Коэффициента активности в растворах электролитов сложного состава могут быть рассчитаны с использованием правила Микулина-Здановского [214] на основе данных о бинарных системах. Однако теоретический расчет коэффициентов активности представляет собой сложную задачу. Если для разбавленных растворов можно успешно использовать теорию сильных электролитов Дебая-Хюккеля [215], то для концентрированных растворов, как правило, используют эмпирические модели (включая модель Питцера [216]), полуэмпирические модели (модель Chen [217] и UNIQUAC [218]) и модели, основанные на уравнении состояния [219]. Следует отметить, что эмпирические модели не пригодны для экстраполяции вне диапазонов концентраций, для которых они испытаны, а теоретические модели состояния слишком сложны для применения [220]. Поэтому в последнее время наиболее

популярным является метод Питцера, который был применен для описания экстракционных систем в работах [221, 222, 223], и метод eNRTL [224].

В большинстве моделей экстракционных равновесий органическая фаза рассматривается как идеальный раствор с коэффициентами активности, равными 1. Однако еще в работах Шувалова О.Н. [225] по давлению паров были измерены коэффициенты активности ТБФ и сольватов уранилнитрата с ТБФ в различных разбавителях.

Для системы вода - азотная кислота – уранилнитрат наиболее полное описание коэффициентов активности дано в работах Очкина А.В. [226, 227], а для экстракционных систем с участием ТБФ рассчитаны коэффициенты активности в органической фазе [228, 229]. Более сложные системы с участием других компонентов не могут быть рассчитаны данным методом.

Исторически наибольшую распространенность получил подход, основанный на расчете значений концентрационных констант экстракции в зависимости от ионной силы раствора. Такой подход позволял рассчитать концентрацию различных форм, образованных трибутилфосфатом в органической фазе, с использованием уравнения закона действующих масс. Как правило, авторы предполагают образование стехиометрических сольватов металлов в органической фазе по уравнению реакции:



Уравнение материального баланса по экстрагенту:

$$C_{TBP} = [TBP] + \sum n [Me A_z (TBP)_n] = [TBP] + \sum n K_{ex} [Me^{z+}] [A^-]^z [TBP]^n$$

может быть решено относительно концентрации свободного ТБФ ($[TBP]$), после чего из уравнения закона действующих масс могут быть рассчитаны концентрации всех сольватов в органической фазе.

Для учета изменения свойств водной фазы, влияющих на значения концентрационных констант экстракционных равновесий было предложено использовать ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

где C_i – молярная концентрация i -го компонента раствора, z – заряд иона. В частности, для раствора, содержащего азотную кислоту, уранилнитрат и Pu(IV) выражение для ионной силы принимает вид:

$$I = [H^+] + 3[UO_2^{2+}] + 10[Pu^{4+}]$$

В модели, предложенной Horner [212], эти зависимости выглядят так:

$$K_H = 0.4076 - 0.1660 I + 0.03319 I^2$$

$$K_U = 12.22 + 3.810 I - 4.798 I^2 + 2.477 I^3$$

$$K_{Pu} = 2.415 - 0.7010 I + 0.05271 I^2 + 0.03330 I^3$$

В модели А.М. Розена [1] учитывалось уже значительно больше компонентов, а аналогичные уравнения имели вид:

$$\ln K_{U(VI)} = 4.8 - 5.7 I^{1/2} + 4.7 I - 0.712 I^{3/2}$$

$$\ln K_{U(IV)} = 8.74 - 15.49 I^{1/2} + 7.11 I - 1.032 I^{3/2}$$

$$\ln K_{Pu(III)} = 4.00 - 11.06 I^{1/2} + 5.17 I - 0.71 I^{3/2}$$

$$\ln K_{Pu(IV)} = 9.44 - 13.02 I^{1/2} + 5.71 I - 0.76 I^{3/2}$$

$$\ln K_{Pu(VI)} = 2.16 - 3.75 I^{1/2} + 2.64 I - 0.415 I^{3/2}$$

$$\ln K_{Np(IV)} = 6.33 - 11.5 I^{1/2} + 5.61 I - 0.833 I^{3/2}$$

$$\ln K_{Np(VI)} = 4.69 - 9.07 I^{1/2} + 8.35 I - 2.67 I^{3/2} + 0.289 I^2,$$

причем в качестве макрокомпонентов рассматривались только уранилнитрат и азотная кислота, т.е. $I = [H^+] + 3[UO_2^{2+}]$. Модель изначально разрабатывалась для 20% ТБФ в керосине, однако, удовлетворительно описывала распределение вышеперечисленных компонентов в диапазоне от 10 до 30% ТБФ.

1.2. Программное обеспечение физико-химических и технологических расчетов

1.2.1. ПО для расчета экстракционных равновесий

Исторически решение уравнений материального баланса совместно с уравнениями закона действующих масс проводилось численными методами с использованием итераций разного уровня в пределах возможностей вычислительной техники того времени. Так как для четновалентных актинидов характерно образование дисольватов нитратов металлов с ТБФ, то уравнения материального баланса являются квадратными и могут быть решены аналитически. Для трехвалентных РЗЭ и ТПЭ возможно образование три- и тетра-сольватов, что требует решения уравнений 3-й и 4-й степени.

Для упрощения вычисления коэффициентов распределения в многокомпонентных системах часто используется метод линеаризации уравнений материального баланса, приводя их к логарифмическому виду [231, 232]. Данный подход к расчету равновесий был реализован в программном комплексе MULCON Афонина М.А. [40]. Аналогичный алгоритм использовал позже Славинский К. А. [230] в программном комплексе EXTREQ-2. Схожие подходы использованы в зарубежных программных продуктах [233].

1.2.2. ПО для расчета стационарных и динамических режимов работы экстракционных каскадов

Исторически расчет многоступенчатых противоточных экстракционных процессов, проводимых в дифференциально-контактных экстракторах, осуществляли графо-аналитическим методом по диаграммам McCabe-Tiele. Одним из первых его применил для расчета Пурекс-процесса А.М. Розен [234]. В дальнейшем метод был компьютеризирован Шуваловым О.Н. [235], в частности, было выведено уравнение для концентрации компонента на любой ступени каскада при известных значениях коэффициентов распределения в каждой ступени и соотношении потоков фаз.

Обзор программного обеспечения, разработанного для расчета экстракционных процессов к середине 60-х годов прошлого века, представлен в работе MillsA. [236]. Первыми программными комплексами, исходный код которых был опубликован, были SEPHIS [212] и SOVEX [237]. Они позволяли рассчитывать как стационарные профили компонентов в каскаде, так и переходные режимы для уранилнитрата, плутония(IV) и азотной кислоты. Программный комплекс SEPHIS в дальнейшем был усовершенствован [238, 239, 240, 241] и распространен на другие экстракционные процессы [242, 243, 244, 245, 246].

Аналогичный программный комплекс EXTRA-M, позволяющий производить расчет распределения 18 компонентов по ступеням экстракционного каскада, был разработан TachimoriS [205, 206]. Однако, для расчета коэффициентов распределения использовались параметрические уравнения, что существенно ограничивало диапазон применения данной модели.

Сходные полуэмпирические модели разработаны в США [247], Индии [248], Японии [249, 250], Великобритании [251, 252]. Основное внимание в них уделено

гидродинамическим параметрам процесса массопереноса, а зависимости коэффициентов распределения компонентов от параметров процесса представлены эмпирическими выражениями.

Отечественные модели в основном основывались на модели Розена А.М. - Зельвенского [253]; дальнейшее развитие этого подхода сделано Рубисовым В.Н. [254, 255], а также Пяртманом А.К. [256, 257] для редкоземельных элементов.

Аналогичные упрощенные модели (не отображающие реально протекающие химические взаимодействия) разработаны в Томском политехническом университете Горюновым А.Г. для автоматизации управления как экстракционной колонной [258], так и каскадом центробежных экстракторов [259] применительно к регенерации урана. Модели учитывают только распределение макрокомпонентов – уранилнитрата, плутония и азотной кислоты. Такой упрощенный подход резко сокращает длительность расчета и позволяет управлять процессом в режиме реального времени.

1.3. Заключение по литературному обзору

Накоплен и проанализирован на предмет сходимости большой массив экспериментальных данных (около 1000 точек) по экстракции ТБФ различной концентрации в двух-четырёхкомпонентных системах при различных температурах с выбором наиболее согласующихся массивов данных с учетом опыта предыдущих работ по моделированию экстракционных процессов применительно к различным объектам ЯТЦ на всех его стадиях. На основе этого анализа выявлены области значений, требующие проведения контрольных экспериментов, в том числе с расширением этих областей в сторону более высокого насыщения экстракта сольватами металлов вплоть до полного в присутствии твердой соли гидратов уранилнитрата.

Большинство имеющихся моделей являются эмпирическими и основываются на полиномиальных выражениях для расчета коэффициентов распределения и во многих случаях не имеют самоограничений по предельному насыщению экстракта суммой компонентов. При этом число компонентов в системе является жестко детерминированным, а изменение их числа приводит к изменению параметров модели. Таким образом, существующее описание экстракционных процессов на основе

эмпирических выражений адекватно работает лишь в узких диапазонах изменения параметров, что существенно сокращает область применения таких моделей в задачах проектирования технологических процессов.

В случае строгого термодинамического подхода (модели Здановского, Мак-Кея, Питцера, Очкина) расчет коэффициентов активности резко усложняется с ростом числа компонентов, реально ограничивая их число тремя компонентами, что исключает учет макроконцентраций компонентов помимо воды, азотной кислоты и уранилнитрата. Это приводит к невозможности проведения расчетов за разумный промежуток времени для оператора (10-15 минут).

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

2.1. Способы нахождения констант экстракционных равновесий

Для определения значений констант экстракционных равновесий экспериментальные данные в виде зависимости коэффициентов распределения от различных экспериментальных характеристик системы (концентраций компонентов, экстрагента, общей концентрации нитрат-иона и т.д.) заносились в таблицу программного продукта Microsoft Excel. Рядом в другую таблицу на этом же листе заносили предполагаемые значения констант равновесий. Затем, на языке Visual Basic for Applications пакета Microsoft Excel создавалась функция, которая на основе данных о составе водной фазы, концентрации экстрагента и предполагаемых значениях констант равновесий, решала систему уравнений материального баланса, выраженных через закон действующих масс. Таким образом, данная функция рассчитывала для каждой экспериментальной точки доленое распределение форм компонентов как в водной, так и в органической фазах, т.е. возвращала массив значений концентраций каждой формы. Затем общая концентрация форм в органической фазе складывалась для данного компонента и делилась на его концентрацию в водной фазе (экспериментальное значение) для получения расчетного значения коэффициента распределения.

Далее для каждой экспериментальной точки вычислялась разница между экспериментальным и расчетным значением коэффициента распределения. Сумма квадратов этих разностей для всего массива экспериментальных точек являлась значением целевой функции, которую минимизировали с помощью надстройки «Поиск решения» (Solver) пакета Microsoft Excel, выбирая в качестве метода решения «Метод ОПГ» (метод обобщенного приведенного градиента). За один расчет подбирали не более 3-х значений констант, причем необходимость добавления очередного взаимодействия оценивалась по величине уменьшения значения целевой функции с учетом неоднородности в погрешности в различных экспериментальных точках. Оценку погрешности экспериментальных точек проводили на основе анализа методики получения данных с учетом чувствительности использованных методов.

В качестве примера в таблице 2.1 приведен расчет значений коэффициента распределения нитрата церия(III) в 100% ТБФ на основе констант равновесий реакций, представленных в таблице 2.2

Таблица 2.1. Пример расчета значений коэффициентов распределения

Эксперимент. данные			Расчетные данные										
Концентрация, моль/л			D	Концентрации компонентов, в том числе по реакциям								D	ΔD
				Водн. фаза		Органическая фаза							
HNO ₃	Се водн	Се орг.	NO ₃ ⁻	H ₂ O*	[S]св.	[H ₂ O]	(4.1)	(4.2)	(4.3)	Σ			
0,001	0,35	0,10	0,276	1,15	50,8	2,567	2,67	0,009	0,047	0,040	0,096	0,274	-1%
0,001	0,51	0,22	0,429	1,76	48,5	2,259	1,87	0,033	0,155	0,040	0,229	0,445	4%
0,001	0,62	0,32	0,521	2,19	47,1	2,017	1,39	0,056	0,235	0,031	0,321	0,519	0%
0,001	0,80	0,47	0,588	3,00	44,5	1,622	0,81	0,102	0,347	0,016	0,465	0,580	-1%
0,001	1,00	0,60	0,601	4,00	41,7	1,278	0,47	0,159	0,424	0,007	0,590	0,589	-2%
0,001	1,29	0,73	0,571	5,70	37,6	0,921	0,22	0,246	0,472	0,002	0,720	0,559	-2%
0,001	1,58	0,83	0,522	7,92	33,3	0,664	0,11	0,343	0,476	0,001	0,820	0,518	-1%
0,001	1,88	0,89	0,471	10,82	28,9	0,479	0,05	0,449	0,449	0,000	0,898	0,478	1%
0,001	2,16	0,93	0,432	14,57	24,7	0,346	0,03	0,558	0,404	0,000	0,962	0,445	3%
Сумма квадратов												0,4%	

Таблица 2.2. Значения констант равновесий реакций экстракции нитрата церия(III) в 100% ТБФ

№ реакции	Уравнение реакции	Константа
4.1	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_3_{(s)}$	0.00088
4.2	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 4TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_4_{(s)}$	0.037
4.3	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + mH_2O * TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(H_2O * TBP)_{m(s)}$	0.0049
4.5	$H^+_{(aq)} + Ln^{3+}_{(aq)} + 4NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = H[Ln(NO_3)_4(TBP)_3]_{(s)}$	4.00E-08

Уравнения реакций нумеровали в двух уровнях, первый из которых обозначал номер группы валентных состояний, а именно:

- 1 – экстракция воды и азотной кислоты;
- 2 – экстракция шестивалентных элементов;
- 3 – экстракция четырехвалентных элементов;
- 4 – экстракция трехвалентных элементов;
- 5 – экстракция кислот;
- 6 – соэкстракция анионов кислот с шестивалентными элементами;
- 7 – соэкстракция анионов кислот с четырехвалентными элементами.

При нумерации уравнений после номера группы (через точку) следует порядковый номер типа взаимодействия: уравнение реакции с концентрационной константой K и температурной поправкой b или уравнение нестехиометрического фактора F .

2.2. Описание лабораторного экстракционного стенда

Эксперименты проводили на автоматизированном стенде из блочных 12-ступенчатых центробежных экстракторов МЦЭ 30-12 (рис. 2.1) [315]. Диаметр ступени 40 мм, высота – 50 мм. Камера смешения одной ступени имеет объем $\sim 5 \text{ см}^3$; рабочий объем зоны расслаивания равен $\sim 15 \text{ см}^3$, объем перетока между ступенями $\sim 5 \text{ см}^3$ по каждой фазе. Частота вращения 60 с^{-1} . Температура в ступенях экстрактора самопроизвольно устанавливалась на уровне $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Производительность стенда по экстрагенту в опыте $850 \text{ см}^3/\text{ч}$. Продолжительность опытов составила 8-11 ч. Пробы водной фазы на перетоке между 2-3 ступенями отбирали через трехходовые краны. Принципиальная схема стенда представлена на рис. 2.1, а его фотографии – на рис. 2.2.

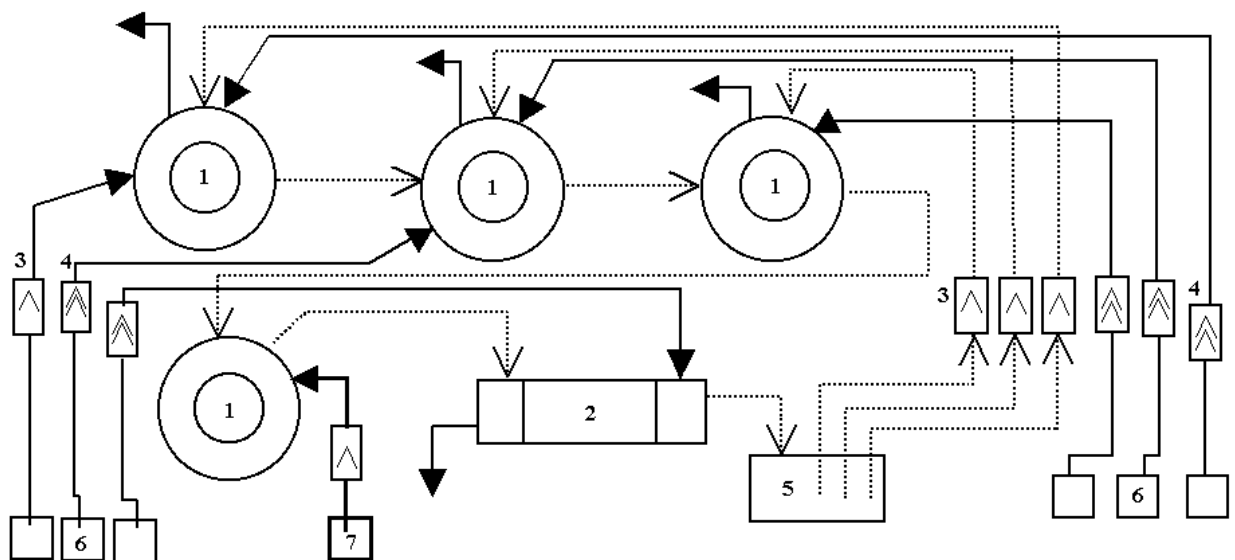


Рис. 2.1. Схема стенда центробежных экстракторов.

1 – центробежные экстракторы, **2** – блок смесителей-отстойников; **3** – весовые дозаторы радиоактивных растворов;
4 – весовые дозаторы реагентов; **5** – емкость оборотного экстрагента; **6** – емкости подаваемых водных растворов реагентов; **7** – емкость подачи подогреваемого исходного раствора;

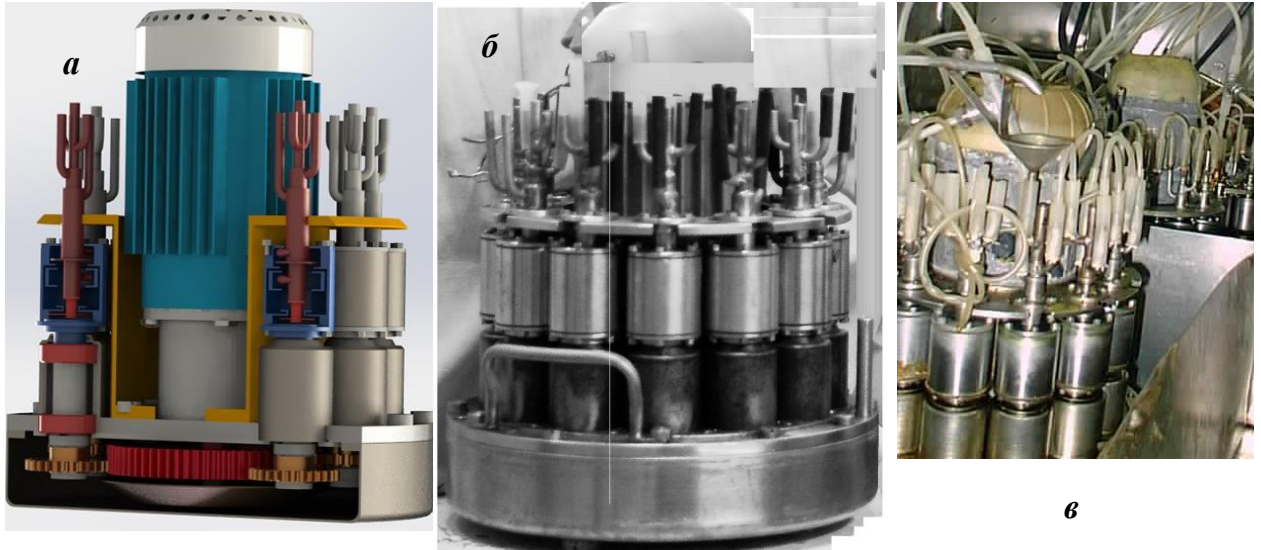


Рис. 2.2. Центробежный экстрактор МЦЭ 30-12: макет (а), отдельный экстрактор без монтажа (б), смонтированные экстракторы на стенде в боксе (в).

2.3. Описание стенда смесителей-отстойников в горячих камерах

На рис. 2.3 представлена фотография стенда в горячих камерах Гатчинского НЭК. Эксперименты проводили на автоматизированном стенде из 6 блоков пульсационных смесителей-отстойников. Диаметр ступени 44 мм. Камера смешения одной ступени имеет объем $\sim 100 \text{ см}^3$. Температура в ступенях экстрактора самопроизвольно устанавливалась на уровне $32 \text{ }^\circ\text{C}$. Производительность стенда по экстрагенту в опыте $700 \text{ см}^3/\text{ч}$. Продолжительность опытов составляла от 24 до 90 ч.

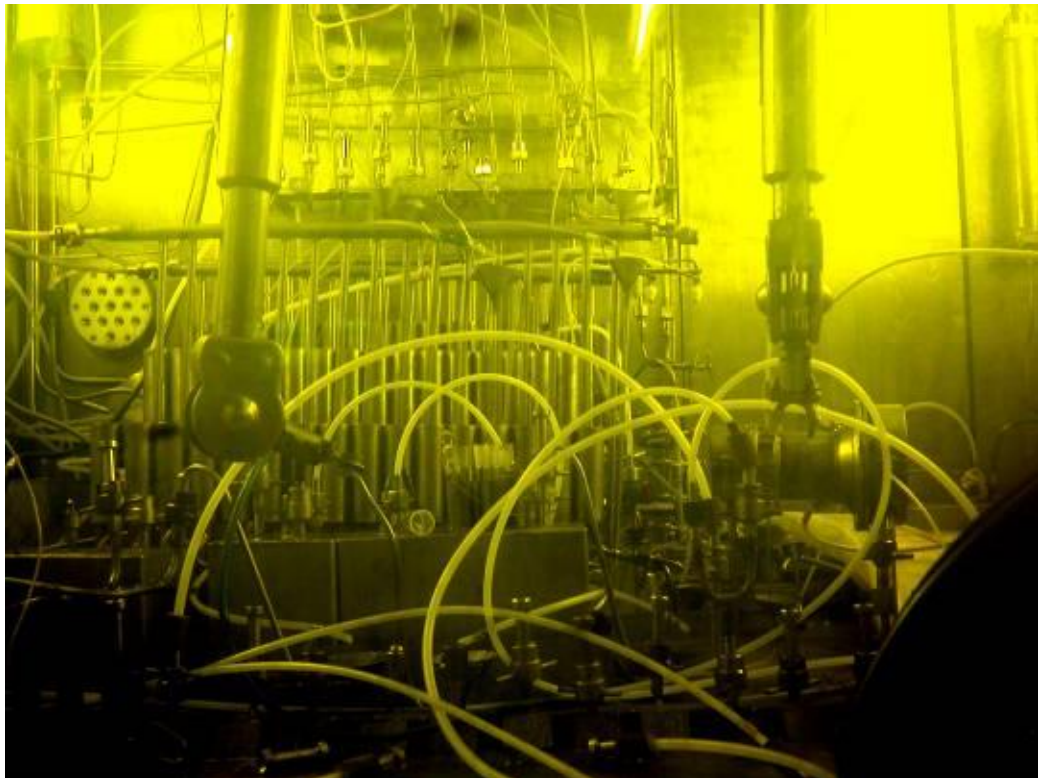


Рис. 2.3. Стенд смесителей-отстойников в горячей камере ГК-07.

ГЛАВА 3. ОПИСАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПО МОДЕЛИ А.М. РОЗЕНА

В главе 1 приведено описание модели А.М. Розена, которая используется во многих программных продуктах для расчета экстракционных равновесий. Однако, результаты расчетов с использованием полученных таким образом коэффициентов распределения азотной кислоты в присутствии уранилнитрата несколько отличаются от реально измеренных в опытах на многоступенчатых каскадах.

Как уже отмечалось в главе 1, в известных базах данных по совместной экстракции HNO_3 и нитратов актинидов в 30% трибутилфосфат (ТБФ) с предельными углеводородами (ПУВ) [1-3, 56] имеет место хорошее совпадение по экстракции урана, тогда как в данных по экстракции HNO_3 имеются значительные расхождения. Эти противоречия потребовали проведения экспериментов с уточнением методики определения HNO_3 в экстракте $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в среде фторидного или оксалатного буфера (табл. 1.1 и 1.2 Приложения).

Потребовали уточнения также поправочные функции к расчету распределения всех актинидов и циркония, особенно в присутствии уранилнитрата. Одновременно предпринята попытка отразить экстракцию примесных кислот и влияние их анионов на экстракцию урана в рамках модели А.М. Розена. Взаимодействие анионов этих кислот с другими компонентами не оценивалось. Методика эксперимента была опубликована ранее [66]. Информация по экстракции HNO_3 в этих условиях с определением концентрации нитрат-иона дана в табл. 1.3 Приложения.

3.1. Математическое описание экстракции азотной кислоты, актинидов и циркония с использованием усовершенствованной модели А.М. Розена

Строгая формальная модель экстракционных процессов подразумевает возможность их математического описания на основе закона действующих масс с использованием термодинамических констант равновесий, а отклонения от идеальности, неизбежные для концентрированных систем, учитываются с помощью среднеионных коэффициентов активности [174]. Однако, наличие большого числа компонентов в растворах, образующихся в процессах переработки ОЯТ, при изменяющемся числе компонентов делают такой подход технически неосуществимым, тем более в целях расчета экстракционных каскадов. Поэтому наиболее конструктивным

нам представляется использование концентрационных констант равновесия, предложенное А.М. Розеном [1] при предположении, что все компоненты находятся в растворе в виде ионов, в том числе многозарядных, причем это не осложнено в базовом состоянии комплексообразованием или гидролизом.

Расчет изотерм экстракции кислот, металлов, анионов в математической модели в общем виде можно представить как совокупность нескольких процессов, объединяемых изменением концентрации свободного (не связанного в комплексы с учтенными извлекаемыми компонентами) экстрагента (S).

Одним из наиболее важных моментов при расчёте режимов экстракции актинидов в 30% ТБФ в области высокого насыщения уранилнитратом является точный расчет общей концентрации ТБФ и концентрации свободного ТБФ. Для этого нами ранее было предложено учитывать изменение объема, происходящее при экстракции в органическую фазу азотной кислоты и уранилнитрата в качестве макрокомпонентов [263]:

$$V/V_0 = 1 + 0,076Y_U + 0,031Y_H \quad (3.1),$$

где Y_U , Y_H – концентрации $U(VI)$ и HNO_3 в моль/л.

Соответствующее снижение концентрации свободного ТБФ выражается в виде:

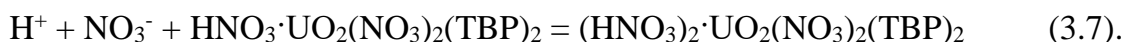
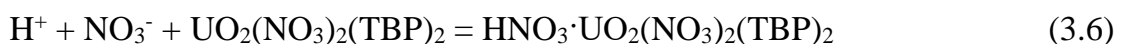
$$S = S_o / (1 + 0,041 \sum n Y_i), \quad (3.2),$$

где S и S_o – концентрации свободного экстрагента с учетом изменения объема и без него, соответственно; $\sum n Y_i$ – суммарная концентрация сольватов в органической фазе; $0,041$ – поправка на изменение объема экстрагента, связанная с концентрацией кислоты или урана в органической фазе.

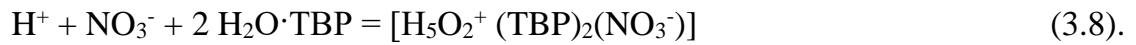
Для описания совместной экстракции урана(VI) и азотной кислоты предусматривается использование следующих уравнений реакций [174]:



Учитывалась также экстракция азотной кислоты ее сольватом и дисольватом уранилнитрата [67, 174]:



Однако, в отличие от описанного выше подхода, оказалось необходимым учитывать экстракцию азотной кислоты водой, растворенной в разбавленном ТБФ [264]:



Уравнения для расчета суммарной концентрации азотной кислоты в экстракте, уточненные по сравнению с [263], приведены в табл. 3.1. При этом необходимо отметить, что выявленная нами повышенная экстрагируемость азотной кислоты в присутствии уранилнитрата формально отнесена нами на ее соэкстракцию с уранилнитратом в виде:

$$Y_{H/U} = 0,004Y_U X_H^2 + Y_H (0,11 - 2,2(2Y_U - 0,2)^2 + 0,03(11 - X_H)4Y_U^2) \quad (3.9).$$

Сопоставление расчетов по экстракции HNO_3 в присутствии уранилнитрата с экспериментальными данными проведено на рис. 3.1 наряду с данными по урану на рис. 3.2.

Таблица 3.1. Уравнения для описания экстракции HNO_3 в присутствии $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

$Y_H = Y_{H/S} + Y_{H/H_2O} + Y_{H/H} + Y_{H/U} + Y_{2H/U}$ $Y_{H/S} = f_H S \cdot f_{H/S} = 0,18 X_H [\text{NO}_3]$ $Z = 0,018 f_{H/S} (1 + f_{H/S})$ $A_W = 1 - 0,0719 X_H, \quad \text{если } X_H < 10$ $A_W = 0,28, \quad \text{если } X_H \geq 10$ $Y_{H_2O} = 0,25 A_W^w S^2; F_d = 3,6 X_H^2$ $W_{H_2O} = \frac{Y_{H_2O}}{1 + \sqrt{1 + 8 F_d Y_{H_2O}}}; Y_{H/H_2O} = F_d W_{H_2O}^2$ $Y_{H/H} = 0,004 Y_H X_H$ $Y_{H/U} = 0,004 Y_U X_H^2 + Y_H \left[\begin{array}{c} 0,11 - 2,2(2Y_U - 0,2)^2 + \\ 0,03(11 - X_H)4Y_U^2 \end{array} \right]$ $Y_{2H/U} = 7 \cdot 10^{-5} (Y_H + Y_{H/U}) (980 - (X_H - 5,6)^4)$	<p>W_{H_2O} – несвязанная H_2O в экстрагенте; A_W – активность H_2O; F_d – функция диссоциированной HNO_3; $Y_{H/S}, Y_{H/H_2O}, Y_{H/H}, Y_{H/U}, Y_{2H/U}$ – концентрация HNO_3, связанной с ТБФ, водой в экстрагенте, сольватом $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, дисольватом $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТБФ})_2$ и второй молекулы HNO_3 дисольватом уранилнитрата; S – концентрация свободного ТБФ.</p>
---	---

Для описания экстракции актинидов и циркония в ТБФ использовали уравнения, аналогичные (3.5), а зависимости констант экстракционных равновесий от состава водной фазы выражали через полиномиальные зависимости, предложенные А. М. Розеном [1]:

$$\ln K = a_0 - a_1 I^{1/2} + a_2 I - a_3 I^{3/2} + a_4 I^2 \quad (3.10), \quad \text{где } I - \text{ионная сила водной фазы:}$$

$$I = 0.5 \sum z_i^2 C_i \quad (3.11), \quad \text{где } z_i - \text{заряд иона, } C_i - \text{концентрация иона в растворе.}$$

Коэффициенты уравнений полинома (3.10) для элементов в различных валентных состояниях приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Коэффициенты полиномиальных уравнений для расчета концентрационных констант равновесий экстракции элементов

Элемент	Коэффициенты полиномиальных уравнений				
	a0	a1	a2	a3	a4
Th(IV)	12,46	21,98	11,20	1,90	0,0035
U(VI)	4,8	6,18	4,85	1,025	0,025
U(IV)	11,85	19,17	8,67	1,25	0
Np(VI)	5,48	9,28	8,0	2,72	0,355
Np(IV)	6,5	11,5	5,57	0,873	0
Pu(VI)	2,16	4,0	2,64	0,415	0
Pu(IV)	10,6	16,1	7,95	1,23	-0,0144
Pu(III)	3,2	10,78	5,17	0,71	0
Zr	9,7	28,3	17,95	4,48	0,415

Для учета образования гидратированных форм уранилнитрата в органической фазе, экстракция которых максимальна при низком насыщении экстракта любым из сольватобразующих компонентов (уран, азотная кислота), введен эмпирический поправочный коэффициент к величине коэффициента распределения урана, предложенный в [263], который для экстрагента 30% ТБФ в ПУВ имеет вид:

$$\varphi_{U(VI)} = \exp(-0,12X_H^3 S^2(1 - 0,005X_H^2)) \quad (3.12),$$

где X_H – концентрация HNO_3 в водной фазе. Значения $\varphi_{U(VI)}$ стремятся к максимальному значению, равному единице, при понижении кислотности и/или повышении насыщения экстракта.

После внесения поправки на экстракцию U(VI) проводится расчет свободной доли экстрагента для корректного описания распределения микрокомпонентов.

Сопоставление наших экспериментальных данных по экстракции HNO_3 , U(VI) с рассчитанными по модели приведено на рис. 3.1, а для Np(VI) и Pu(VI) – на рис. 3.2, причем экспериментальные данные взяты из [264].

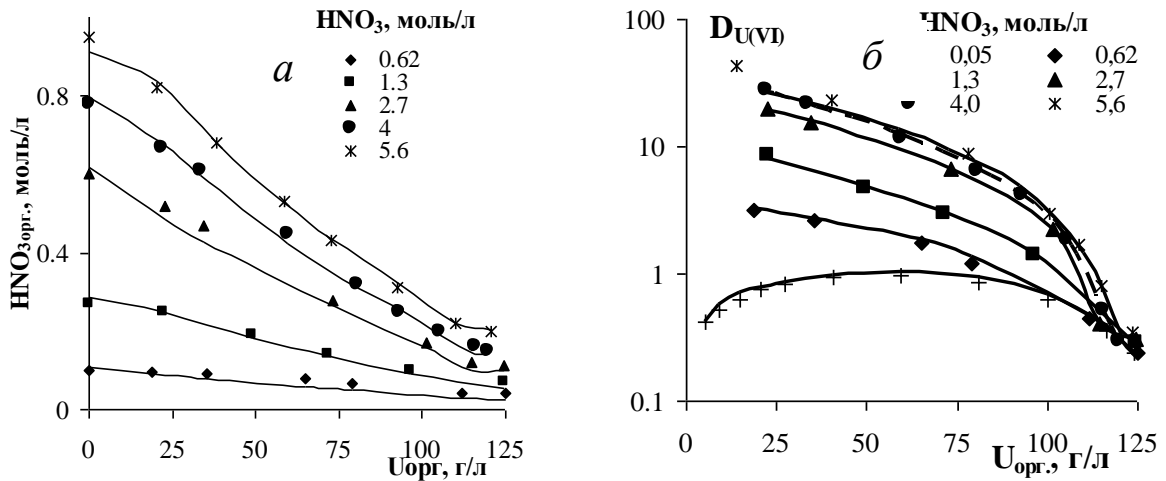


Рис. 3.1. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по экстракции HNO_3 (А) и $U(VI)$ (Б). Точки – эксперимент, линии – расчет по модели.

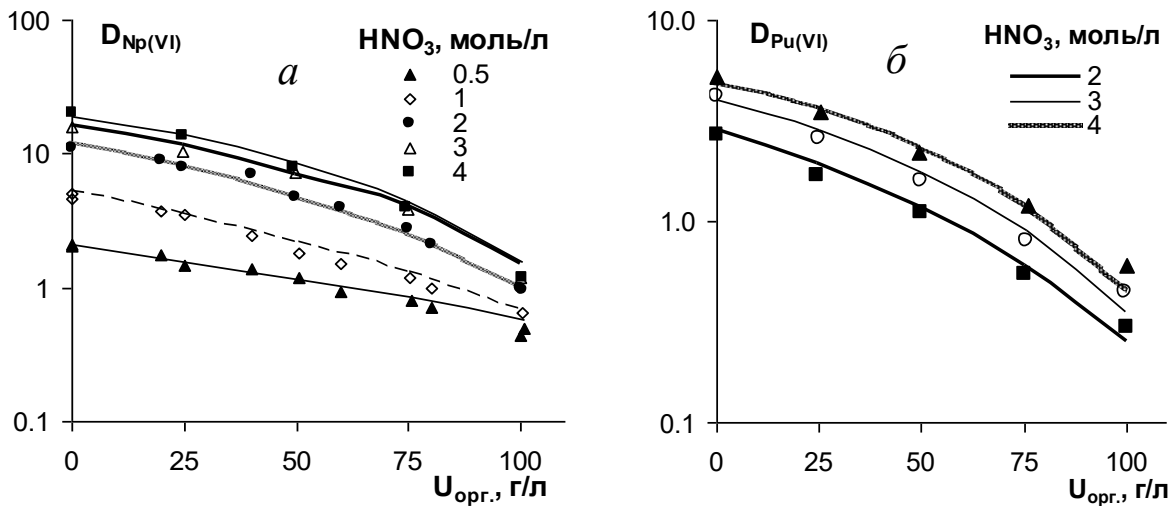


Рис. 3.2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по экстракции $Np(VI)$ (а) и $Pu(VI)$ (б) в присутствии уранилнитрата.

Для снижения отклонений между расчетными и экспериментальными данными по экстракции $Np(VI)$ и $Pu(VI)$ были введены следующие поправки (при концентрации $HNO_3 > 1$ моль/л):

$$\varphi_{Np(VI)} = 1 + 0.6(X_H - 1)Y_{U(VI)} \quad (3.13);$$

$$\varphi_{Pu(VI)} = 1 + 0.8(X_H - 1)Y_{U(VI)} \quad (3.14).$$

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции микроконцентраций четырехвалентных актинидов в присутствии $U(VI)$ приведено на рис. 3.3(а-г).

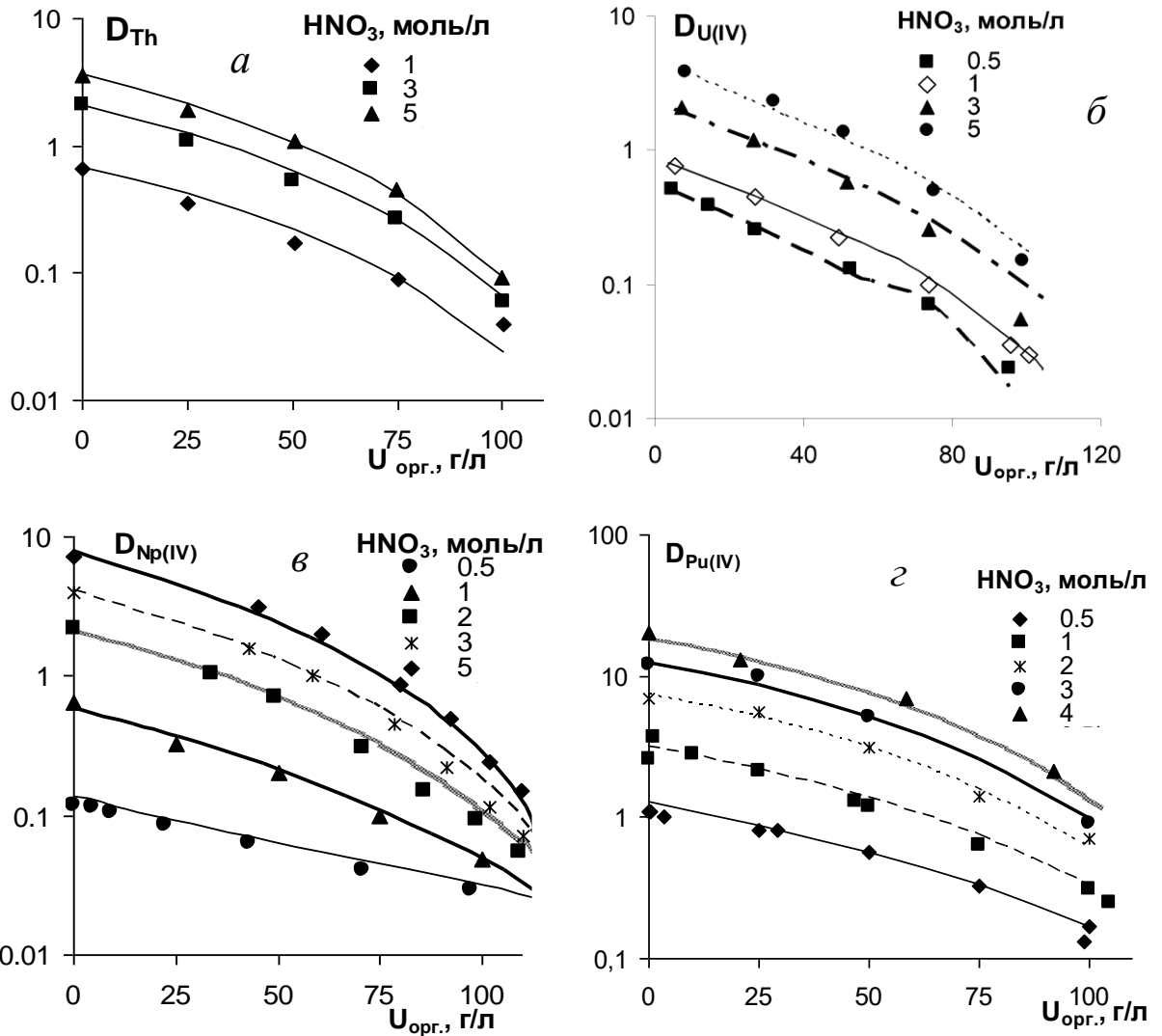


Рис. 3.3. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по экстракции микроконцентраций четырехвалентных Th(a), U(б), Np(в) и Pu(г).

Для учета особенностей экстракции An(IV) в 30% ТБФ в области высоких насыщений экстракта ураном [174,263] используются поправочные функции φ_{Th} , $\varphi_{U(IV)}$, $\varphi_{Np(IV)}$ и $\varphi_{Pu(IV)}$:

$$\varphi_{An(N)} = 1 - a_1 Y_{U(N)}^{d_1} (1 - b_1 \sqrt{X_N - c}) \quad \text{при } X_N > c, \quad (3.15)$$

$$\varphi_{An(N)} = 1 - a_2 Y_{U(N)}^{d_2} (1 - b_2 \sqrt{c - X_N}) \quad \text{при } X_N < c$$

коэффициенты которых приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Коэффициенты поправочных уравнений по экстракции An(IV)

An(IV)	Коэффициенты уравнений						
	a_1	a_2	b_1	b_2	c	d_1	d_2
Th	4,76	4,76	0,1	0,1	1	3	3
U	6,43	4,76	0,3	0,1	1	3	3
Np	3,0	3,0	0,2	0	1	3	3
Pu	-0,7	1	-0,6	0,3	1	1	3

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции Th, U(IV), Np(IV) и Pu(IV), а также для Zr приведено на рис. 3.4-3.5. Обработка данных учитывает взаимодействие Np(IV) и Pu(IV) с U(VI) с учетом кислотности водного раствора.

$$D_{Np(IV)}^* = D_{Np(IV)} + 27500X_{Np(IV)}X_H(S/C_S)^{2,8} \quad (3.16)$$

$$P_{Pu(IV)} = \frac{1}{(1 + 40Y_{Pu(IV)}^2 Y_{U(VI)})}, \quad (3.17)$$

где $K_{Pu(IV)}$, $K_{Np(IV)}$ – концентрационные константы экстракции плутония и нептуния; $X_{Pu(IV)}$, $X_{Np(IV)}$, $X_{U(VI)}$, X_H – равновесные молярные концентрации актинидов в водной фазе Pu(IV), Np(IV), U(VI) и азотной кислоты, соответственно, S – равновесная, а C_S – общая концентрация ТБФ.

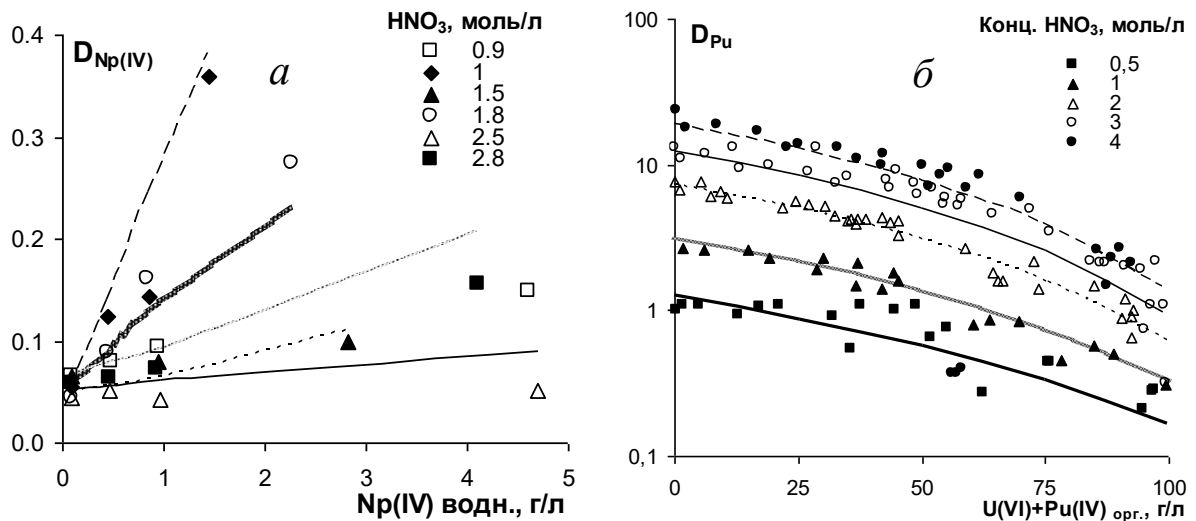


Рис. 3.4. Моделирование совместной экстракции макроколичеств Np(IV) (А) и Pu(IV) (Б) в присутствии U(VI).

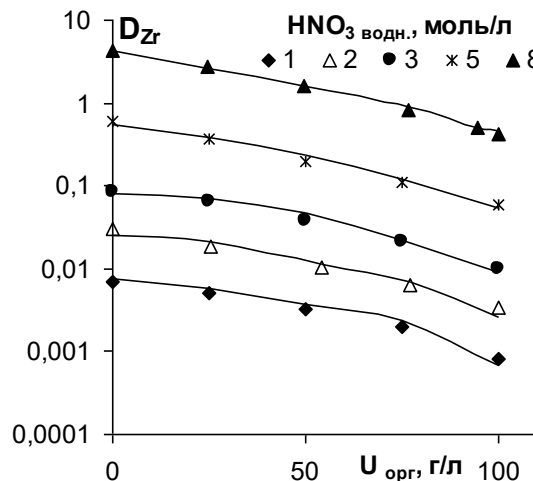


Рис.3.5. Моделирование совместной экстракции Zr и U(VI). 2 г/л Zr в исходном растворе.

В рамках модели А.М. Розена влияние температуры на константу экстракции плутония(IV) приходится описывать полиномом третьей степени от концентрации азотной кислоты:

$$K_t = K_{25} * [1+(t-25)(-0.0203 + 0.0349 X_H - 0.0111 X_H^2 + 0.001 X_H^3)], \quad (3.18)$$

где t – температура в градусах Цельсия, X_H – концентрация HNO_3 в моль/л.

В присутствии уранилнитрата в модель А.М. Розена необходимо вводить поправку на соэкстракцию плутония(IV) с ураном, которая также зависит от температуры:

$$D_{Pu(IV)}^* = D_{Pu(IV)} \left(1 + 0.6Y_{U(VI)} \left(1 + 0.6\sqrt{X_H - 1} \right) (1 + 0.02(t - 25)) \right) \text{ при } X_H > 1$$

$$D_{Pu(IV)}^* = D_{Pu(IV)} \left(1 + Y_{U(VI)} \left(1 + 0.3\sqrt{1 - X_H} \right) (1 + 0.02(t - 25)) \right) \text{ при } X_H < 1 \quad (3.19)$$

где $Y_{U(VI)}$ – концентрация уранилнитрата в органической фазе

Модель экстракции $Np(IV)$ в присутствии $U(VI)$ базируется на ограниченной базе экспериментальных данных (рис. 6А).

При экстракции Zr в области концентраций последнего менее 1 г/л использовали поправку $\varphi_{Zr} = \exp(2(1-91X_{Zr})/X_H)$. В присутствии уранилнитрата дополнительные поправочные коэффициенты для Zr рассчитывали по общим уравнениям:

$$\varphi_{Zr} = (1 + a Y_{U(VI)} - b Y_{U(VI)}^2 + c Y_{U(VI)}^3) (1 - 0.004(X_H - 4)^2) \quad \text{при } X_H > 4 \text{ моль/л}$$

$$\varphi_{Zr} = (1 + a Y_{U(VI)} - b Y_{U(VI)}^2 + c Y_{U(VI)}^3) (1 - 0.004(4 - X_H)^2) \quad \text{при } X_H \leq 4 \text{ моль/л,} \quad (3.20)$$

Значения параметров a , b и c приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Значения коэффициентов поправочного уравнения по экстракции Zr

Концентрация HNO_3 , моль/л	Значения параметров		
	a	b	c
< 1	0,018	0,00042	0,000008
от 1 до 4	0,018	0,00026	0,000003
≥ 4	0,018	0,00038	0,0000027

Экстракцию Zr рассчитывали с учетом динамического эффекта экстракции [174]. Поправочное уравнение, учитывающее эффект мицеллярной экстракции Zr в головном экстракторе имеет вид:

$$\lg D^* / D = 0,0017(6,8 - X_H) Y_U, \quad (3.21)$$

где D^* - динамический коэффициент распределения Zr; D - равновесный коэффициент распределения Zr, X_H - концентрация азотной кислоты в водной фазе, Y_U - концентрация уранилнитрата в экстракте.

Описание экстракции трехвалентных актинидов ограничивается таковым для Pu(III), причем поправочное уравнение для его экстракции в присутствии U(VI) имеет вид:

$$\varphi_{Pu(III)} = 1 + 2Y_U(1 + X_H)^2 \quad (3.22)$$

3.2. Математическое описание экстракции примесных кислот в 30% ТБФ из нитратных сред в присутствии уранилнитрата

Была проанализирована экстракция муравьиной, уксусной, азотистой, азотистоводородной, плавиковой, соляной, а также хромовой и пертехнециевой кислот, а также соэкстракция их анионов с ураном. Кроме того, была изучена соэкстракция анионов хромовой и пертехнециевой кислот с цирконием.

Экстракция слабых кислот по сольватному механизму протекает по уравнению



где S - концентрация свободного экстрагента, HA - концентрации катиона и аниона кислоты, соответственно. Экстракция сильных кислот, таких как H_2SO_4 , H_2CrO_4 , описывается уравнением:



Ввиду отсутствия данных по составу гидрато-сольватов экстрагированных кислот в области концентрации $HNO_3 < 1$ моль/л для описания коэффициентов распределения использовалось эмпирическое уравнение вида

$$D^* = \frac{b_0}{X_A^m} - b_1 (X_H - b_2)^k \quad (3.25).$$

Параметры уравнений приведены в табл. 3.5, а сопоставление экспериментальных и расчетных данных на примере плавиковой и пертехнециевой кислот - на рис. 3.6 (линии - расчет по модели).

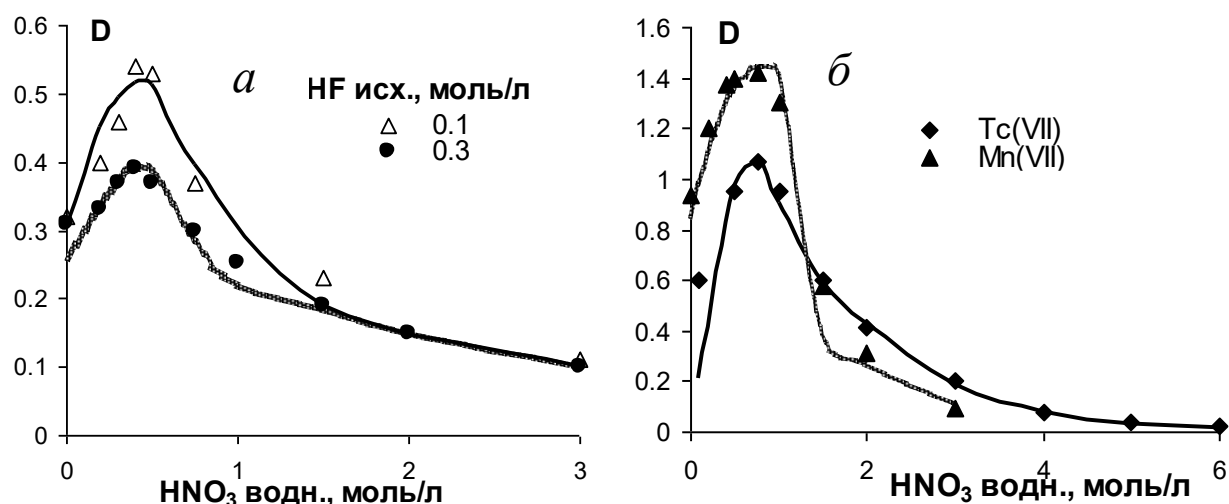
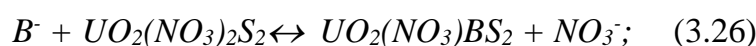


Рис. 3.6. Экстракция плавиковой (а) и пертехнециевой (б) кислот в 30%ТБФ с додеканом

Взаимодействие анионов кислот с ураном сводится к их соэкстракции по уравнению ионного обмена и их комплексообразованию с катионом уранила в водной фазе с понижением его зарядности, и описывается уравнениями:



Встречаются и более сложные случаи, например, с азотисто-водородной кислотой, когда приходится предполагать также образование ассоциатов с уранилнитратом. В целом, поправочные уравнения не удается привести к общему виду, и они для каждой кислоты и ее взаимодействия с ураном даются отдельно в строках табл. 3.6, а иллюстрации приведены на рис. 3.7 и 3.8 (линии – расчет по модели).

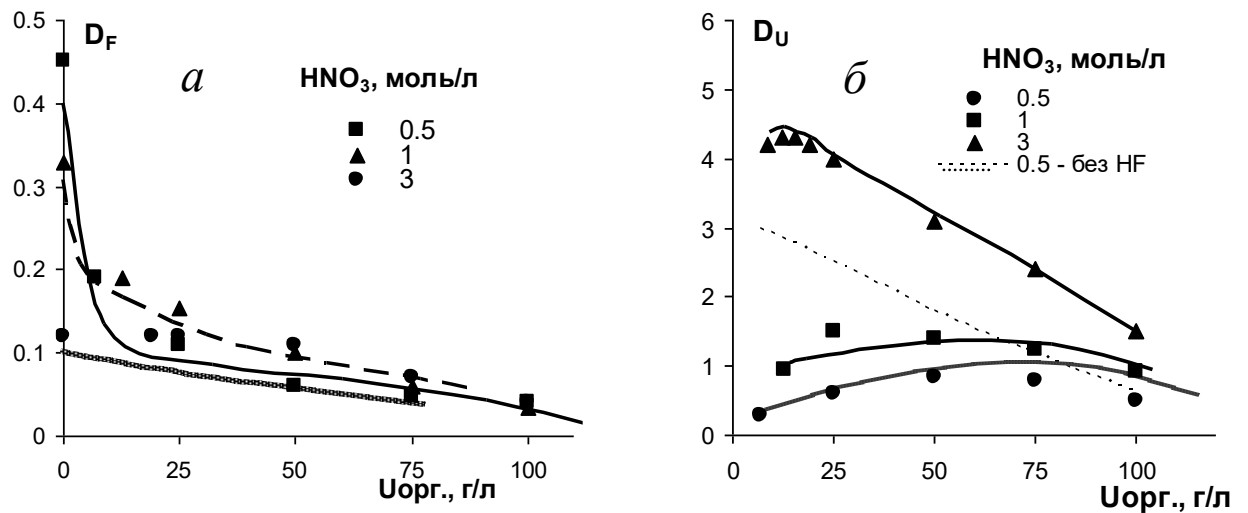
Таблица 3.5. Параметры уравнений экстракции кислот в 30% ТБФ

Кислоты	Параметры								
	Тип к-ты	n	K_n	b_0	b_1	b_2	b_3	m	k
Муравьиная	Слабая	1	0,35	0,1	0,5	0,35	-	0,3	2
Уксусная*	Слабая	1	0,5	0,08	0,45	0,04	-	0,15	2
Плавиковая	Слабая	1	0,25	0,066	1	0,45	-	0,5	2
Азотистоводородная	Слабая	1	6,5	6	180	0,4	-	0	4
Азотистая	Слабая	1	18,5	2,6	20	0,6	-	0	4
Щавелевая	Слабая	2	0,43	0,05	10	0,45	-	0,5	4
Марганцевая	Сильная	3	0,55	0,215	0,3	0,6	-	0,5	2
Технециевая	Сильная	3	1,0	0,46	1,5	0,6	-	0	2
Хромовая	Средняя	3	0,40	0,0036			0,002	0,8	
Двухромовая	Сильная	2	0,18						-

* – соэкстракция $CH_3COOH + HNO_3 \cdot TBP = CH_3COOH(HNO_3 \cdot TBP)$, $K = 0,002$

Таблица 3.6. Уравнения взаимного влияния кислот и урана(VI) при экстракции в 30% ТБФ

Кислоты	Уравнения экстракции анионов	Уравнения экстракции урана
HCOOH	При $X_H < 1,2$ $D^* = D (0,6 - X_H)$	$D_{U(VI)}^* = D_{U(VI)} \left[1 - 0,4 \left(1 - \frac{Y_{U(VI)}}{C_{ТБФ} / 2} \right) (1 - X_H) \right]$
CH ₃ COOH	$D^* = D / (1 + Y_U^3)$	не влияет
HF	$D^* = D + 0,6Y_U X_H^{1,4} / [NO_3^-]^3$	Комплексообразование в водной фазе $UO_2^{2+} + F^- = UO_2F^+$, $X_U = C_U - [UO_2F^+]$ $K_{UO_2F^+} = 50 / \sqrt{(X_H - 0,4)}$; ($X_U < 0,02$ моль/л) $K_{UO_2F^+} = 50 / (5X_U^{0,4} \sqrt{(X_H - 0,4)})$ ($X_U \geq 0,02$ моль/л)
HN ₃	$D^* = D + 2,8Y_U X_H^{0,4} / [NO_3^-]^3 + 32000Y_d X_{HN_3} X_H^{0,1} / [NO_3^-]^2$	не влияет
HNO ₂	не влияет	не влияет
HCl	$D = 0,65Y_U X_H^{0,38} / [NO_3^-]$	не влияет
HTcO ₄	$D^* = D + 4,4Y_U X_H^{0,7} / [NO_3^-]^2$	не влияет
H ₂ CrO ₄	$D^* = D + \frac{3,8Y_U [H_2CrO_4]}{(3,8[H_2CrO_4] + X_H [NO_3^-]^3) X_{Cr(VI)}}$	не влияет
H ₂ Cr ₂ O ₇	$D^* = D + \frac{6,6Y_U^{1,7} X_H^{1,5} [HCr_2O_7^-]}{(6,6X_H [HCr_2O_7^-] + [NO_3^-]^3) X_{Cr(VI)}}$	не влияет

Рис. 3.7. Экстракция HF (А) и урана (VI) (Б) при совместном присутствии в 30%ТБФ с додеканом. Пунктиром на (Б) дано распределение $U(VI)$ без HF (0,5 моль/л HNO_3).

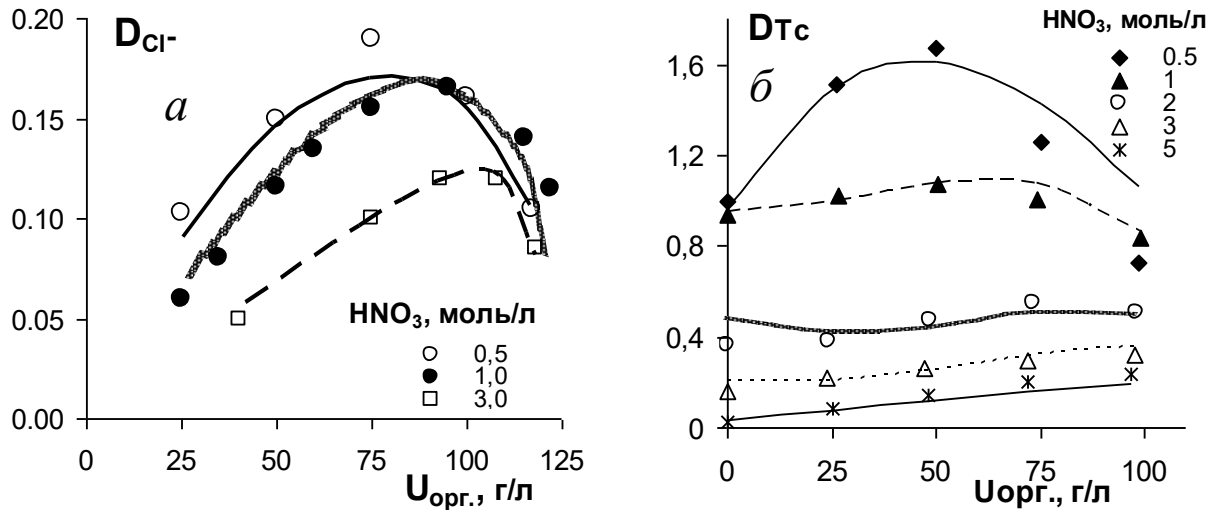
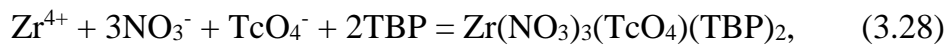


Рис. 3.8. Экстракция соляной (а) и пертехнециевой (б) кислот в 30%ТБФ с додеканом в присутствии U(VI).

Для описания соэкстракции Tc с Zr было использовано базовое уравнение:



где константа равновесия

$$\ln K = 13 - 27.1^{1/2} + 18.9I - 4.45I^{3/2} + 0.325I^2 \quad (3.29)$$

с поправкой для Tc:

$$D_{Tc}^* = D_{Tc} 3X_{Tc}^{0.2} / (1 + 0.04X_H). \quad (3.30)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных приведено на рис. 3.9, где отображено изменение коэффициентов распределения Zr и Tc при совместном присутствии относительно данных по распределению этих элементов по отдельности.

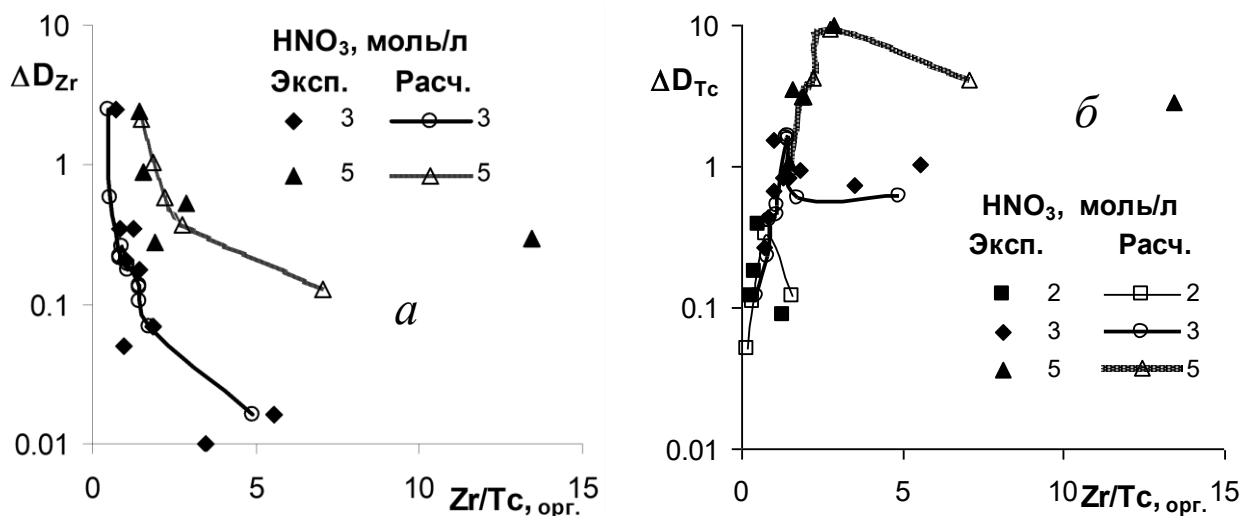


Рис. 3.9. Зависимость разности коэффициентов распределения Zr (а) и Tc (б) от их соотношения в органической фазе при различной концентрации HNO₃.

3.3. Описание влияния разбавителей ТБФ

Широко используемые в качестве разбавителей для ТБФ предельные углеводороды (ПУВ) наряду с такими преимуществами, как дешевизна и достаточно высокая химическая устойчивость, имеют два основных недостатка – они горючи и при радиоллизе дают продукты конденсации, которые удерживают нуклиды в органической фазе и ухудшают гидродинамические свойства системы. Поиски альтернативы предельным углеводородам были начаты еще в 50-х годах прошлого столетия. В результате поисков был предложен и эксплуатировался многие годы гексахлорбутадиен (ГХБД) [190]. Однако у него также имеется очень серьезный недостаток – высокая токсичность. Ранее широко исследовали четыреххлористый углерод [192], но он оказался чрезмерно летуч. Поэтому поиск новых тяжелых разбавителей продолжается.

Для фракционирования ТПЭ с использованием карбамоилметилфосфиноксида (КМФО) были предложены различные фторированные разбавители: Ф-3 (метанитробензотрифтормид) [195], ФС-13 (фенилтрифторметилсульфон), МДФГЭ (метилдодекафтогептиловый эфир) [196]. Наиболее известный из них Ф-3 использовался на ПО «Маяк» в технологии промышленного выделения цезия и стронция из хранимых высокоактивных отходов прежних лет деятельности с помощью хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) [197], а затем для комплексного выделения этих изотопов и смеси РЗЭ и ТПЭ с их групповым разделением в рамках технологии «Юникс-процесс» [198, 199]. Позже для фракционирования ТПЭ в качестве разбавителя КМФО был предложен Формаль-Н2 (бис-октофтораиметан) [200], который используется также на ПО «Маяк» на установке очистки урана [201,202]. Опубликованные физические свойства разбавителей сведены в табл. 1.1.

Для оценки возможности использования растворов ТБФ в ряде тяжелых разбавителей (ФС-13, Формаль Н-2, МДФГЭ) в базовой технологии переработки ОЯТ, в частности для ОДЦ ГХК, необходимо сопоставить экспериментальные данные по экстракции такими растворами уранилнитрата, азотной кислоты, четырехвалентных актинидов и циркония, а также пертехнециевой кислоты. Для сравнения приведены литературные и собственные данные разных лет для додекана или изопара Л [1, 260], а также для бензола [1], ГХБД [65, 98], CCl_4 [1, 65] и хлороформа [265], которые

даны с некоторыми дополнениями. Исследовалось также влияние насыщения экстракта ураном в этих системах. При этом не все разбавители исследовались в равном объеме.

Величины полиномиальных коэффициентов $a_0 - a_4$ и констант экстракционного равновесия определены по базам равновесных данных и для всех элементов приведены в табл. 3.7. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции U(VI) и HNO_3 дано на рис. 3.10 – 3.14. Соответствие экспериментальных данных и модели по экстракции U(VI) и HNO_3 в референсной системе 30% ТБФ – изопар-Л представлено в [174]. Экстракцию четырехвалентных элементов и Тс исследовали в меньшем объеме; данные представлены во второй части табл. 3.7 и на рис. 3.16.

Таблица 3.7. Константы экстракции HNO_3 и коэффициенты полинома (3.10) для расчета кажущейся константы равновесия экстракции U и Pu в 30% ТБФ с разбавителями.

№ п/п	Разбавитель	Константы экстракции						Коэффициенты полинома (3.10) для U(VI) и Pu(IV)										
		HNO_3				Тс		U(VI)					Pu(IV)					
		b_0	b_1	b_3	b_4	K_{Tc}	f_1	f_2	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	c	a_0	a_1	A_2	a_3
1	CHCl_3	0,024	0	0,17	0			2,98	7,47	3,17	0,002	0						
2	CCl_4	0,10	0,050	0,13	0,001	0,22	0,001	0,5	4,8	6,18	4,85	1,025	0,025	0,02	12,46	18,9	8,74	1,32
3	ГХБД	0,15	0,1	0,004	0,001	0,67	0,002	0,6	4,6	5,8	4,17	0,70	0	0,12	10,6	16,8	8,8	1,49
4	МНБТФ(Ф-3)	0,095	0,050	0,030	0,0001	1,15	0	0,6	2,43	4,6	3,65	0,73	0		12,06	16,27	6,83	0,91
5	Формаль-Н2	0,055	0	0,045	0,005	0,16	0,001	0,2	1,5	5,75	4,85	1,67	0,33		13,51	23,78	11,74	1,93
6	ФС-13	0,13	0,050	0,035	0,001	1,6	0,007	0,3	3,5	6,28	4,9	1,015	0,025		13,24	18,71	7,95	1,00
7	МДФГЭ	0,015	0	0,15	0	0,008	0,001	0,2	0,12	6,96	4,85	0,94	0		14,33	29,25	14,86	2,35
8	Изопар Л	0,17	0,250	0,035	0,004	1,0	-1,5	0,6	4,8	6,18	4,85	1,025	0,025	0,12	10,8	15,65	7,34	1,10
9	Бензол	0,2	0	0,015	0				4,1	2,55	1,65	0,11						

Продолжение таблицы 3.7.

№ п/п	Коэффициенты полинома (3.10) для четырехвалентных элементов																
	Th				U				Np				Zr				
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_0	a_1	a_2	a_3	a_0	a_1	a_2	a_3	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
1																	
2	4,75	9,7	4,3	0,63	-	-	-	-	-	-	-	-	8,8	27,4	17,25	4,09	0,30
3	7,8	16,3	9,1	1,64	7,71	14,3	6,75	1,0	8,9	15,85	8,36	1,51	8,7	29,2	18,45	3,93	0,188
4	11,25	17,6	7,13	0,92													
5	5,17	17,9	11,3	2,23	3,36	11,22	5,26	0,71	6,1	18,0	9,7	1,6	5,58	29,1	18,4	3,37	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	7,71	12,06	5,14	0,71	9,64	22,8	11,46	1,70	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	6,83	11,22	2,46	0,02	10,39	23,29	9,62	1,34	-
8	12,5	22,0	11,2	1,9	11,85	19,17	8,67	1,25	6,5	11,5	5,57	0,873	9,7	28,3	17,95	4,48	0,415

Наиболее полно из перечисленных разбавителей были исследованы представляющие практический интерес, а именно ГХБД и Формаль-Н2 [195], для последнего, несмотря на некоторые осложнения, связанные с гидродинамикой процесса и необходимостью повышения концентрации ТБФ в экстрагенте до 40% [194].

Сопоставление влияния разбавителей на экстракцию уранилнитрата и азотной кислоты в 30%-ный ТБФ в зависимости от их собственной концентрации без взаимного влияния представлено на рис. 3.10. Из представленных данных следует, что влияние разбавителей на коэффициент распределения азотной кислоты (D) наблюдается только в диапазоне ее концентрации в водной фазе менее 6–8 моль/л, причем максимальные значения D характерны для бензола и предельных углеводородов, а минимальные – для МДФГЭ. Вероятно, данные различия связаны с различной растворимостью воды в экстракте, и, следовательно, различной растворимостью азотной кислоты в ней. Данные по растворимости воды в разбавителях (рис. 3.11) весьма ограничены, однако, имеющиеся данные по экстракции HNO_3 в ТБФ с Формаль-Н2 и хлороформом подтверждают высказанное предположение, а коэффициент b_1 (табл. 3.7) для них равен 0. Нестандартный вид кривой растворимости воды в хлороформе коррелирует с невозможностью корректно описать экстракцию азотной кислоты в этой системе в широком диапазоне ее концентраций (рис. 3.10а), т.е. модель удовлетворительно описывает экстракцию только до концентрации ~ 5 моль/л HNO_3 .

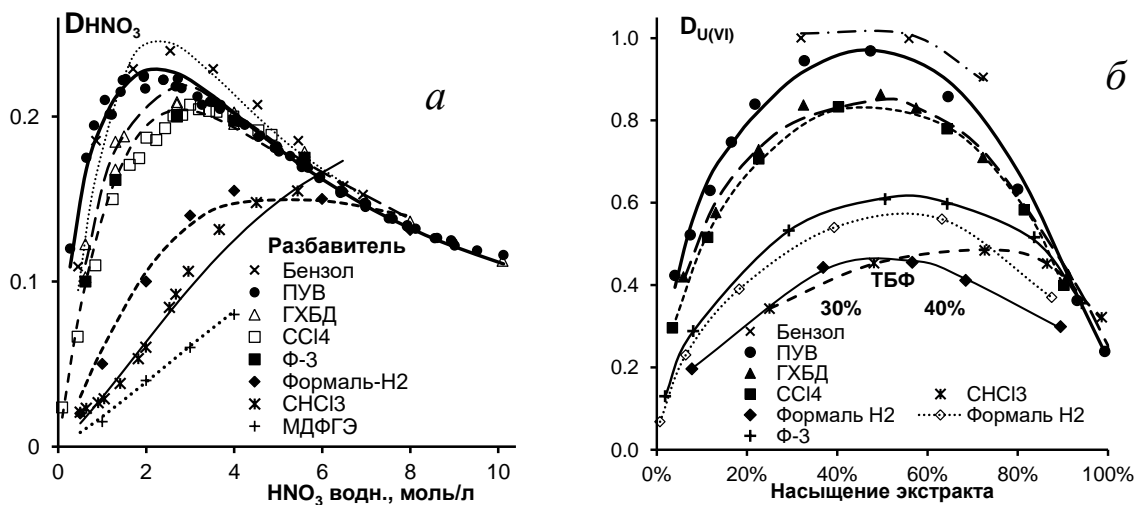


Рис. 3.10. Зависимость коэффициентов распределения HNO_3 от ее концентрации в водной фазе (а) и уранилнитрата от насыщения экстракта (б) при экстракции в 30% ТБФ в различных разбавителях.

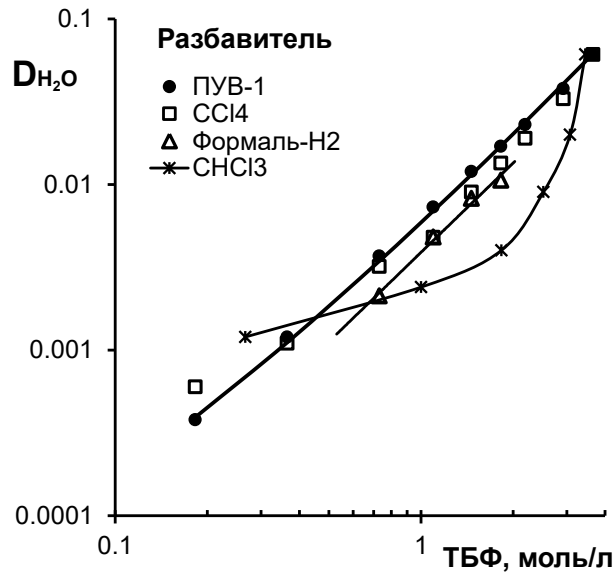
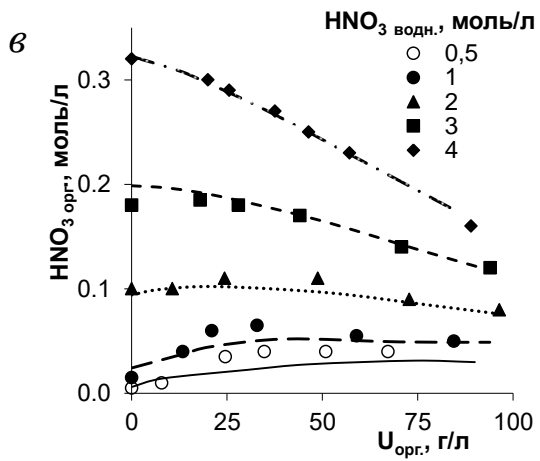
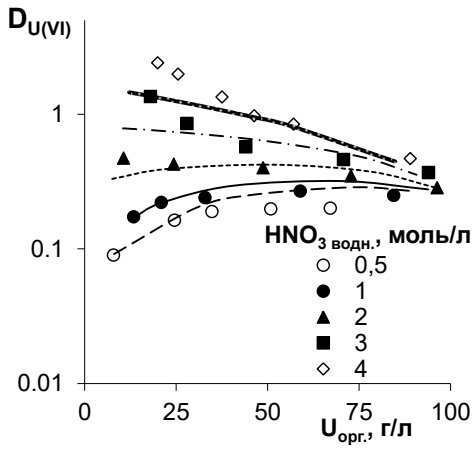
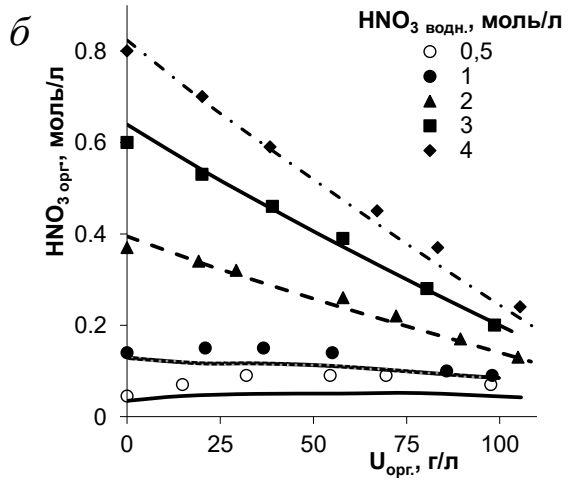
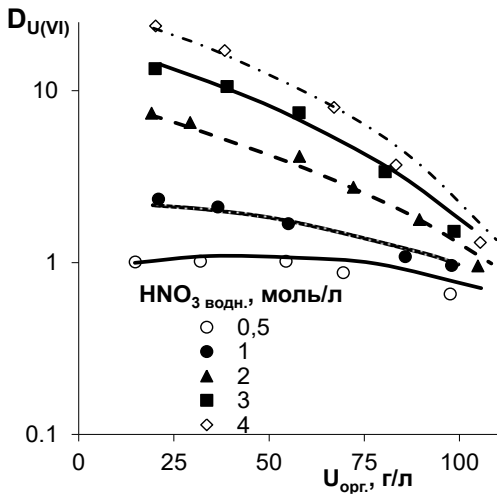
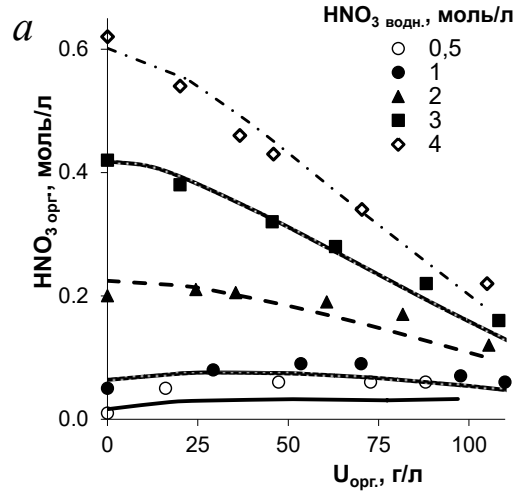
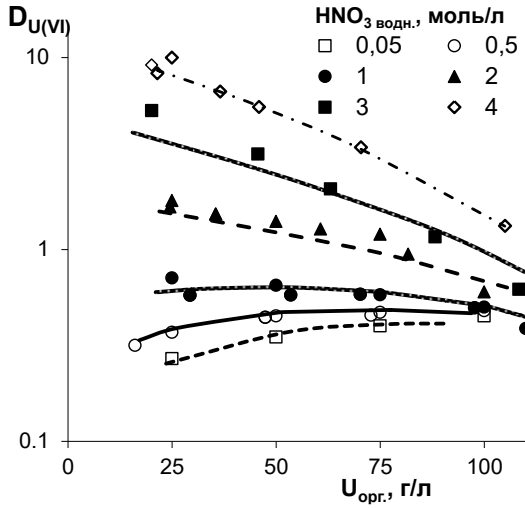


Рис. 3.11. Зависимость коэффициента распределения воды от концентрации ТБФ в различных разбавителях.

При экстракции уранилнитрата в 30-40% ТБФ (рис. 3.10б) из слабокислых растворов (0,05 моль/л HNO_3) значения коэффициентов распределения U(VI) также снижаются при переходе от парафинов к тяжелым разбавителям, однако данное влияние практически исчезает по мере насыщения экстракта уранилнитратом, что свидетельствует о различном характере взаимодействия разбавителя со свободным ТБФ и его дисольватом с уранилнитратом. Такое предположение уже было высказано ранее [266].

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции U(VI) и HNO_3 при их совместном присутствии дано на рис. 3.12.

Экстракция HNO_3 при равном насыщении экстракта не отличается от таковой для ПУВ. При концентрации HNO_3 1,3 моль/л разбавитель не оказывает существенного влияния на экстракцию урана. При $\text{HNO}_3 < 1,3$ моль/л извлечение урана проходит хуже с использованием тяжелых разбавителей, чем с ПУВ, тогда как в области $\text{HNO}_3 > 1,3$ моль/л D_{U} выше при использовании тяжелых разбавителей, чем ПУВ (рис. 3.13).



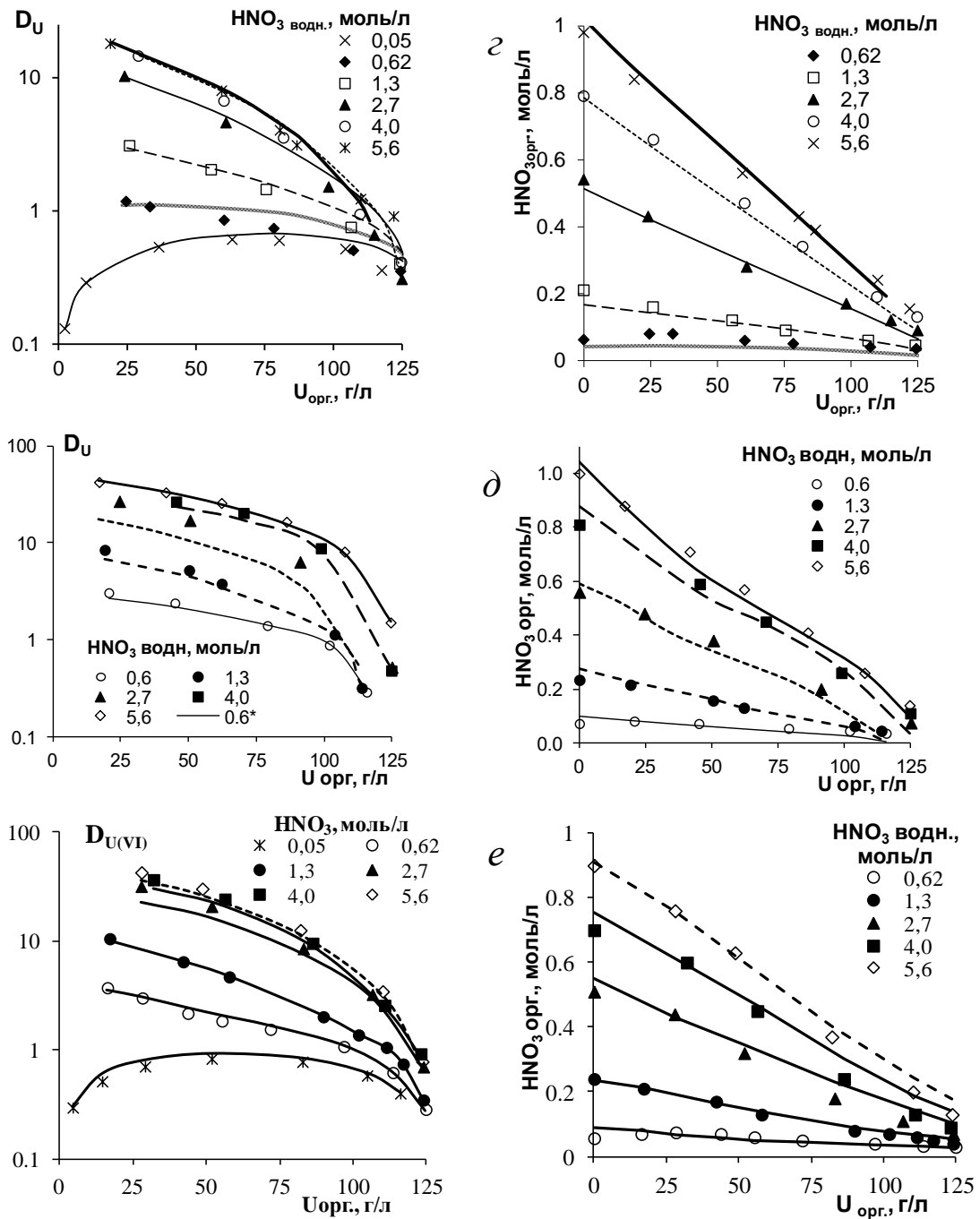


Рис. 3.12. Зависимость коэффициентов распределения урана(VI) и концентрации азотной кислоты от насыщения экстракта ураном при $20^{\circ}C$ для экстракционных смесей - 30% ТБФ в галогенированном разбавителе *а* - формаль Н-2; *б* - ФС-13; *в* - МДФГЭ, *г* - Ф-3, *д* - ГХБД, *е* - CCl_4

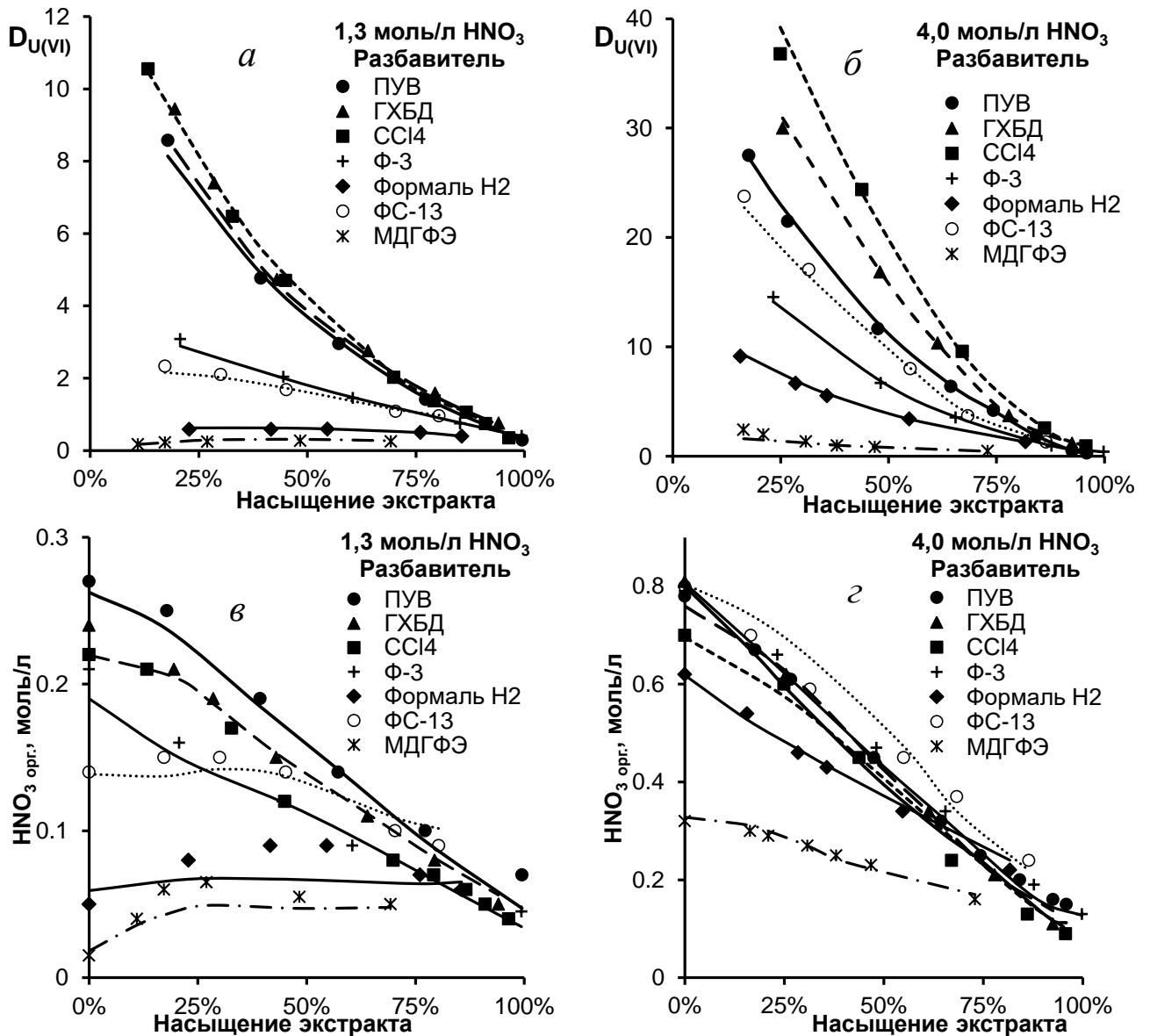


Рис. 3.13. Сопоставление влияния разбавителей на экстракцию уранилнитрата (*a*), (*б*) азотной кислоты (*в*), (*г*) в 30% ТБФ при 20 °С.

Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л: 1,3 (*a*), (*в*) и 4,0 (*б*), (*г*)

Для систем с ГХБД и Формаль- H_2 исследование экстракции $U(VI)$ и HNO_3 было еще более полным и включало получение температурных зависимостей (рис. 3.14 и 3.15). Сами базы данных достаточно обширны и в диссертации не приводятся. Как и для ПУВ, значения коэффициентов распределения уранилнитрата снижаются при повышении температуры, причем положение максимума на зависимости D_U от концентрации азотной кислоты смещается от 6 моль/л для 20°C до 3,0-3,5 моль/л для 60°C. Влияние температуры на экстракцию азотной кислоты в присутствии уранилнитрата остается весьма незначительным (рис. 3.14б) как и для системы с ПУВ.

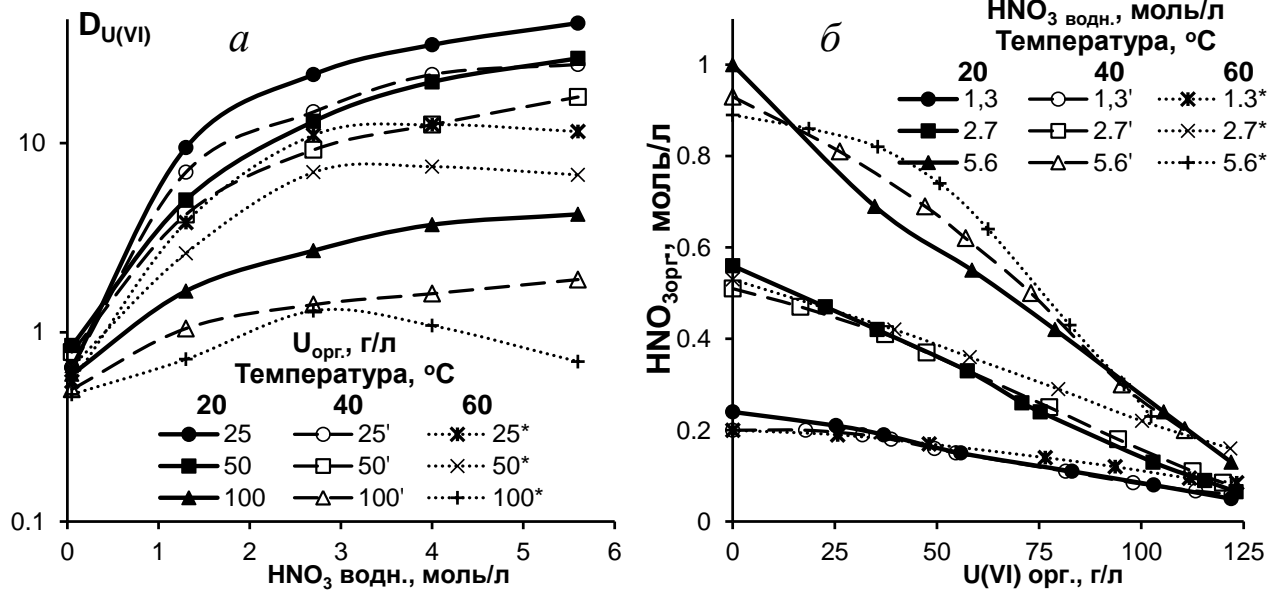


Рис. 3.14. Влияние температуры на экстракцию уранилнитрата (а) и азотной кислоты (б) в 30% ТБФ с ГХБД при их совместном присутствии.

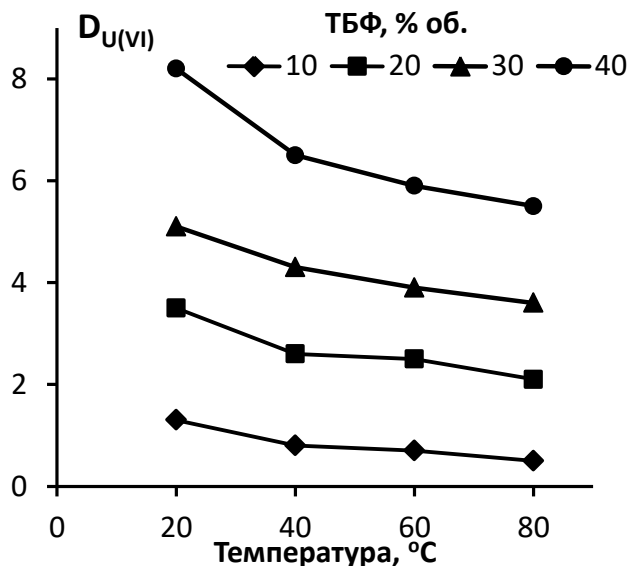


Рис. 3.15. Влияние температуры на экстракцию уранилнитрата из 3 моль/л HNO_3 в ТБФ с Формаль-Н₂. Концентрация $U(VI)$ менее 5 г/л.

Рис. 3.16 демонстрирует, что зависимости коэффициентов четырехвалентных актинидов и Zr от концентрации азотной кислоты при экстракции в 30% ТБФ в керосине лежат выше аналогичных зависимостей при экстракции в 40% ТБФ в Формаль-Н₂, причем угол наклона этих кривых достаточно близок для Np(IV) и Pu(IV), но существенно различается для U(IV) и Th. Наивысшие значения характерны для разбавителей Ф-3 и ФС-13, а самые низкие - для МДФГЭ и формаль-Н₂.

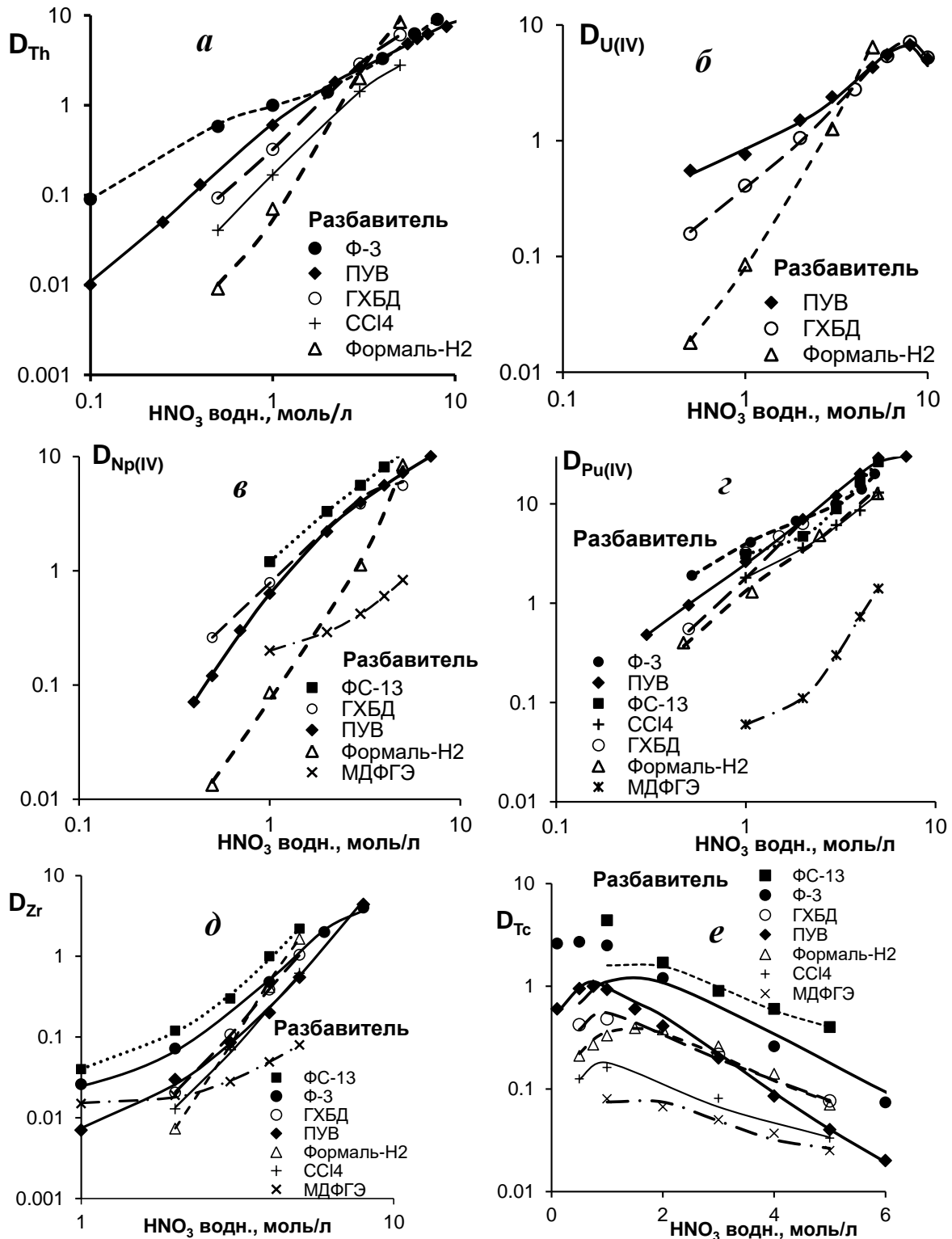


Рис.3.16. Зависимости коэффициентов распределения Th(a), U(IV)(б), Np(IV) (в), Pu(IV) (г), Zr (д) и Tc (e) от концентрации азотной кислоты при экстракции в 30% ТБФ в разбавителях (40% ТБФ в Формаль-Н2).

Как уже упоминалось выше, для описания экстракции Tc в виде HTcO_4 использовано уравнение $\text{H}^+ + \text{TcO}_4^- + 3\text{TBP} = [\text{HTcO}_4 \cdot (\text{TBP})_3]$. Из рисунка 3.16e следует, что для Tc наибольшие значения коэффициентов распределения также

наблюдаются для 30% ТБФ в ФС-13, а наименьшие – в системе с 30% ТБФ в МДФГЭ; при этом для 40% ТБФ в Формаль-Н2 наблюдается смещение максимума на этой зависимости в область более высокой кислотности. Следует отметить, что вид эмпирической поправки на экстракцию гидрато-сольватов технеция для Ф-3 и ФС-13, вероятно, должен отличаться от уравнения (3.30), так как точность описания экстракции технеция в области ниже 1 моль/л HNO_3 по предложенной модели является недостаточной. Возможно, что формальное координационное число технеция в сольвате с ТБФ в случае этих разбавителей выше 3, однако, скорее всего, следует использовать иной подход к описанию данного равновесия [267]. Учет взаимодействия разбавителя с ТБФ и его сольватами нитратов металлов решен нами в рамках разрабатываемой нами мультиреакционной модели [268, 269].

3.4. Выводы по главе 3

Усовершенствование модели А.М. Розена позволило существенно повысить ее точность, расширить диапазоны применения, а также включить в модель другие компоненты, присутствующие в значительных количествах в растворах ОЯТ, в частности, цирконий, технеций и анионы примесных кислот, образующихся за счет деградации экстрагента или разложения используемых реагентов.

Простота подбора коэффициентов полиномиальной зависимости концентрационных констант экстракции от ионной силы раствора позволила описать с помощью модели А.М. Розена влияние различных разбавителей на экстракцию азотной кислоты, уранилнитрата, плутония и других компонентов ОЯТ.

Вместе с тем, большое число эмпирических параметров и корректирующих функций, применяемых для учета взаимного влияния компонентов системы, создало большие трудности в дальнейшем развитии данной модели и сопровождении программного кода. Кроме того, данная модель оказалась неприменима в случае присутствия в растворе высаливателей. Это побудило нас искать иные подходы к моделированию экстракционных равновесий, описание которых приводится в следующей главе.

ГЛАВА 4. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

4.1. Поиск подхода к описанию экстракционных равновесий

Предыдущая глава была посвящена уточнению возможностей модели А.М. Розена для достоверного математического описания многокомпонентных равновесий при экстракции актинидов из растворов азотной кислоты разбавленным трибутилфосфатом (ТБФ), включая их возможное взаимодействие между собой в области высоких насыщений экстракта ураном, и экстракцию ряда анионов примесных кислот.

Большое количество эмпирических поправочных функций, предложенных нами в предыдущей главе, с невыявленными областями их перекрывания существенно ограничивает возможности проведения расчета распределения компонентов в экстракционном каскаде. Эти противоречия, как оказалось, обусловлены невозможностью одновременного применения простых ионных уравнений экстракции дисольвата уранилнитрата и моносольвата азотной кислоты с ТБФ без дополнительных корректирующих зависимостей. Как следствие, данная модель оказалась непригодной для описания распределения компонентов при наличии неэкстрагируемых нитратных солей в качестве высаливателей, особенно многовалентных.

Следует отметить также, что модель А.М. Розена не учитывает способность многовалентных катионов к гидролизу, не предполагая возможности их экстракции в частично гидролизованной форме. В то же время, в работах по кинетике экстракции актинидов эти представления достаточно широко используются [270], что, вероятно, должно быть учтено в описании равновесных процессов экстракции.

Это обусловило необходимость поиска иного подхода к описанию экстракционных равновесий в системах $Me(NO_3)_x - HNO_3 - H_2O - TBF$, исходя из предположения, что взаимодействия компонентов в системе носят более сложный характер и включают в себя ряд параллельно протекающих реакций с участием одной и той же катионной формы элемента. Это описывается системой химических уравнений известных реакций с соответствующими концентрационными константами равновесий взамен полиномиальных зависимостей констант базовых реакций от ионной силы водного раствора и/или иных эмпирических поправок к этим зависимостям.

4.2. «Гидролизная» модель экстракции актинидов (IV, VI) в 30% ТБФ

4.2.1. Экстракция азотной кислоты 30% ТБФ в парафинах

Разработка уточненной модели была начата с экстракции HNO_3 разбавленным ТБФ, для чего были еще раз рассмотрены имеющиеся данные по экстракции воды в ТБФ при различной кислотности (рис. 4.1). При этом было принято, что растворение воды в свободном ТБФ (за вычетом моносольвата $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$) описывается уравнением Нернста. Эта вода, в свою очередь, способна растворять диссоциированную азотную кислоту с образованием иона дигидрата гидроксония (гидратосольвата HNO_3), что определяет приращение экстракции HNO_3 по сравнению с экстракцией $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ (рис. 4.2). Экстракция воды и соотношение экстрагированных форм HNO_3 с учетом образования полусольвата $\text{TBP} \cdot (\text{HNO}_3)_2$ при более высокой кислотности приведены на рис. 4.3.

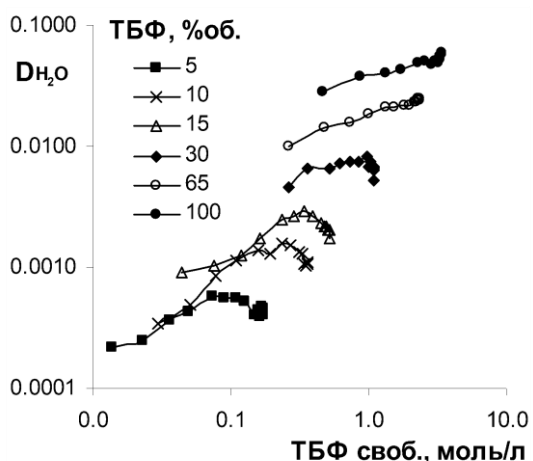


Рис. 4.1. Коэффициент распределения воды при экстракции HNO_3 разбавленным ТБФ (0,1 - 8 моль/л HNO_3)

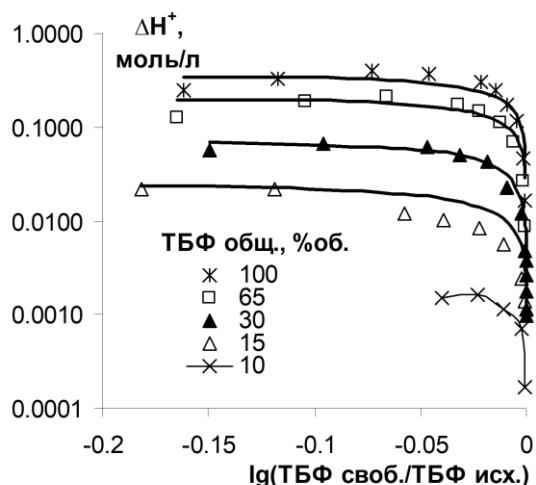
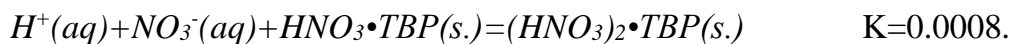
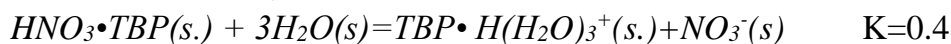


Рис. 4.2. Отклонение концентрации H^+ в экстракте от распределения моносольвата HNO_3 с ТБФ в зависимости от доли свободного ТБФ.

Полный блок уравнений можно записать как:

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.006 \text{ TBP}_{\text{free}}^{0.5} \cdot \text{TBP}_{\text{init}}^{0.62}$$



Приведенная выше модель удовлетворительно описывает экстракцию HNO_3 в ТБФ при различной его концентрации (рис. 4.4).

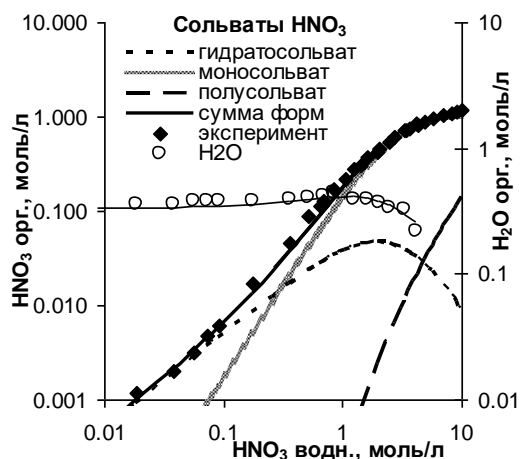


Рис.4.3. Расчетное распределение воды и форм HNO_3 при экстракции в 30% ТБФ.

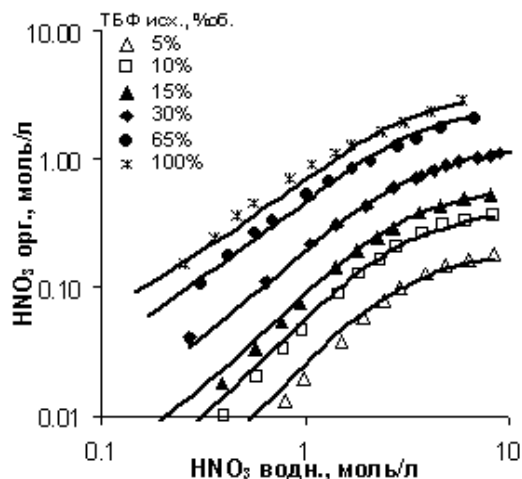
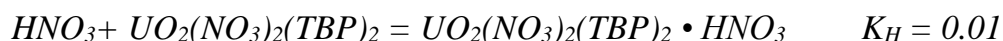


Рис.4.4. Изотермы экстракции HNO_3 разбавленным ТБФ при 20°C (линии - расчет по модели).

В присутствии U(VI) необходимо учесть изменение свободной доли ТБФ вследствие образования дисольвата уранилнитрата (см. ниже), а также присоединение к дисольвату молекулы HNO_3 по уравнению:



Результаты моделирования экстракции кислоты совместно с U(VI) отражены на рис. 4.5, демонстрируя хорошее совпадение с экспериментом до концентрации HNO_3 6 моль/л. При более высокой кислотности, по-видимому, следует учитывать соэкстракцию второй молекулы HNO_3 с дисольватом уранилнитрата.

4.2.2. Общий подход к экстракции многовалентных элементов разбавленным ТБФ

Участие воды в экстракции металлов ТБФ может проявляться как через образование гидрато-сольватов, так и через образование гидролизных форм. Нам представляется, что поливалентные катионы металлов могут присутствовать в водном растворе только в виде гидролизных форм или катионных комплексов с NO_3^- -ионом с общей зарядностью не выше +2, что легко описать, и, много реже, в виде Me^{3+} .

На рис. 4.6 показано, что в области пониженной кислотности с ростом концентрации ТБФ тангенс угла наклона зависимости $D_{\text{элемента}}$ от концентрации ТБФ отклоняется вниз от значения +2 в зависимости от природы элемента. В то же время, для Zr при 3 моль/л HNO_3 наблюдается $\text{tg}\alpha$ как 1,3 (для «ионного» циркония), так и 2,0 (для специально гидролизованного Zr при 1 моль/л HNO_3), и оценка влияния

воды на механизм экстракции требует более глубокого анализа. При этом зависимость D от концентрации HNO_3 (рис. 4.7) также не вносит ясности в этот вопрос, хотя обращает на себя внимание резкое отличие внешнего вида кривой для Zr.

Измененный подход к описанию экстракции элементов целесообразно начать с уранилнитрата [80] (рис.4.8). Он состоит в анализе зависимости отношения коэффициента распределения микроконцентраций элемента к концентрации «свободного» экстрагента, определяемой экстракцией HNO_3 , от ее концентрации в водной фазе.

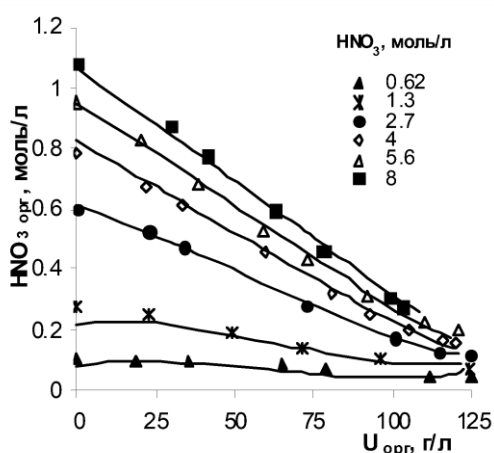


Рис.4.5. Зависимость концентрации HNO_3 в 30% ТБФ от концентрации в нем U(VI) (линии – расчет).

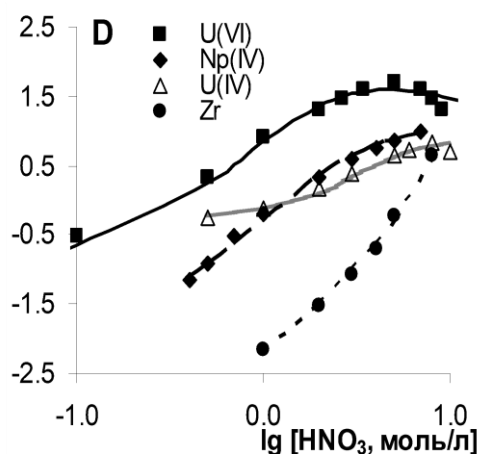


Рис. 4.7. Зависимость D ряда элементов от концентрации HNO_3 при экстракции в 30% ТБФ (линии – расчет)

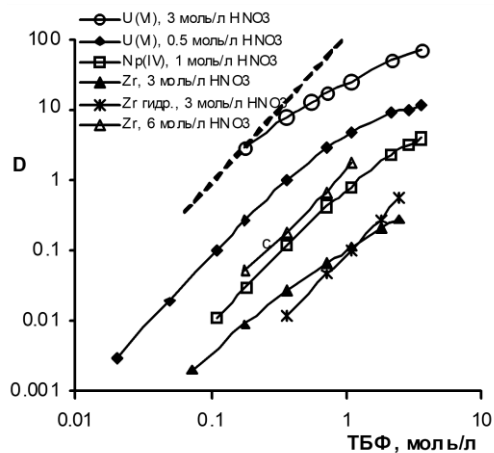


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента распределения (D) ряда элементов от общей концентрации ТБФ. ($\text{Zr}_{\text{гидр.}}$ - гидролизованная форма Zr)

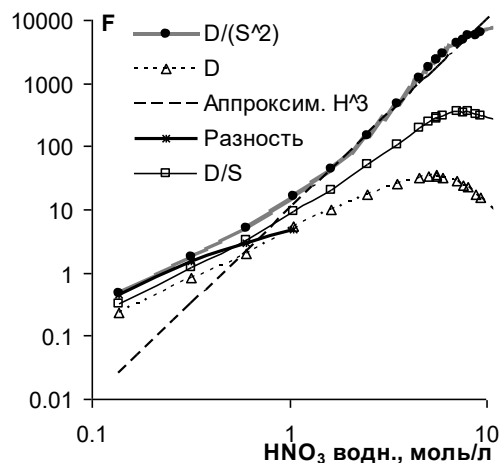


Рис.4.8. Расчетное распределение форм микроконцентраций U(VI) в 19% ТБФ от концентрации HNO_3 .

Из рис. 4.8 следует, что D_{U}/S^2 (где S – концентрация «свободного» ТБФ) для микроконцентраций U(VI) имеет кубическую зависимость от концентрации HNO_3 на участке 1,5-8,0 моль/л, т.е. использование стандартного уравнения $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^-$

$+ 2TBP = UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ с квадратичной зависимостью от NO_3^- не отражает химизма процесса, и его применение сопряжено с введением большого числа искусственных поправок. Формально более корректным выглядит уравнение для более гидролизованной формы урана как основного компонента раствора $UO_2OH^+ + 2NO_3^- + H^+ + 2TBP = UO_2(NO_3)_2(TBP)_2 + H_2O$, $K_1 = 7,0$.

Для описания экстракции U(VI) при пониженной кислотности вычтем из суммарной кривой линию кубической зависимости. Полученная разность имеет тангенс угла наклона от концентрации HNO_3 равный 1,0; при этом не удастся графически определить число молекул ТБФ, входящих в комплекс. Поэтому, для простоты можно записать $UO_2OH^+ + NO_3^- + 2TBP = UO_2(OH)(NO_3)(TBP)_2$ $K_2 = 1,8$. при этом в концентрацию H^+ входит протон от гидролиза UO_2^{2+} , т.е. X_U .

Такой подход правомерен, поскольку только спектр кристаллического гексагидрата уранил-нитрата достаточно близок к спектру дисольвата уранилнитрата в 5% ТБФ, тогда как спектр расплава уранилнитрата, его сольвата в 100% ТБФ и выявленной расчетным методом гидратированной формы в экстракте имеют расплывчатые контуры и свидетельствуют о достаточно глубоком взаимодействии с водой.

Совокупность двух уравнений описывает изотермы экстракции U(VI) при кислотностях 0,05-6,0 моль/л (рис. 4.9) с относительной погрешностью не выше 7%. Анализ распределения дисольватов уранилнитрата (Y_1) и уранилгидроксонитрата (Y_2) в экстракте, указывает на то, что 2-я форма играет существенную роль в области низкой кислотности, и/или низкой концентрации U(VI), например, при его реэкстракции до перегиба изотермы. При кислотности выше 6 моль/л требуется учет диссоциации HNO_3 .

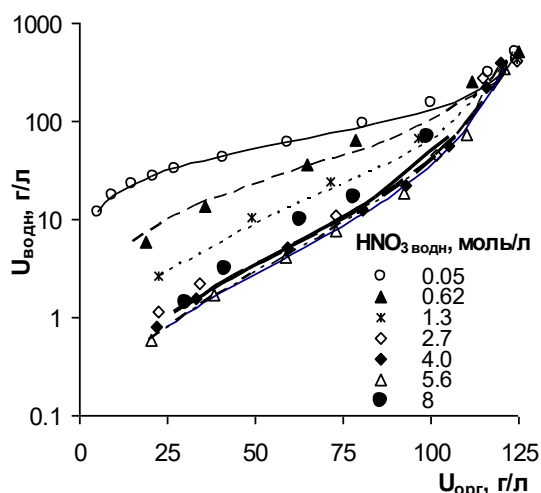


Рис.4.9. Изотермы экстракции U(VI) в 30% ТБФ при различной кислотности (линии – расчет).

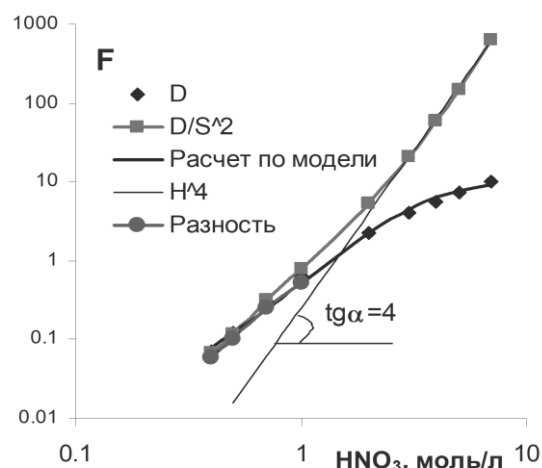
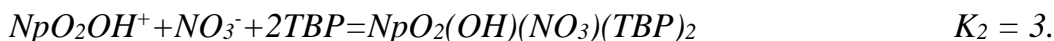
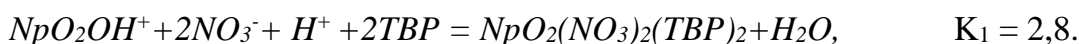


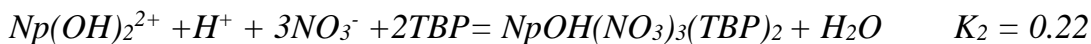
Рис. 4.10. Расчетное распределение форм микроконцентраций Np(IV) в 30% ТБФ от концентрации HNO₃

Аналогично описывается распределение Np(VI) и, по-видимому, Pu(VI):



Из обработки данных следует, что степень гидролиза Np(VI) несколько выше, чем U(VI).

Обработка зависимостей D/S^2 для U(IV) и Np(IV) от концентрации HNO₃ (рис. 4.10) по аналогии с U(VI) показывает наличие на этих кривых двух участков, описываемых уравнениями:



однако, для Np(IV) не требуется поправки на сдвиг гидролизных форм.

Результаты расчета $D_{U(IV)}$ и $D_{Np(IV)}$ в отсутствие U(VI) хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 4.7).

4.2.3. Экстракции многовалентных элементов в ТБФ в присутствии U(VI)

Экстракция Np(VI) в присутствии U(VI) хорошо описывается с применением приведенных выше констант для ненасыщенных систем (рис. 4.11).

Однако, приемлемое совпадение данных по экстракции U(IV) и Np(IV) в присутствии U(VI) (рис. 4.12, 4.13) достигается только при допущении взаимодействия U(IV) [65] и Np(IV) [266] с U(VI) в водной фазе с образованием ассоциата (включая и изменение степени окисления):

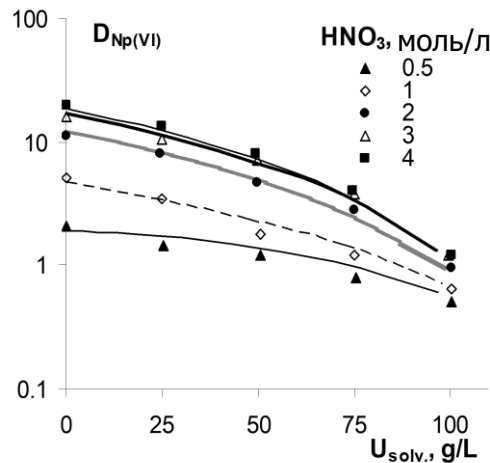
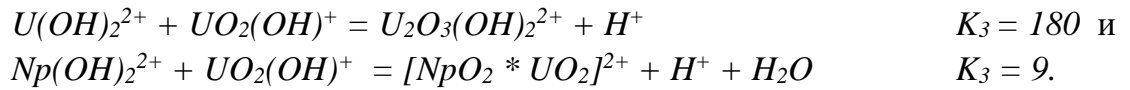


Рис. 4.11. Моделирование экстракции Np(VI) в 30% ТБФ в присутствии $UO_2(NO_3)_2$.

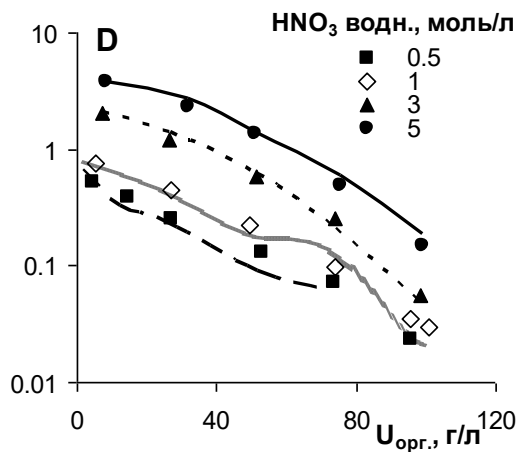


Рис. 4.12. Моделирование экстракции U(IV) в 30% ТБФ в присутствии уранил-нитрата (линии – расчет).

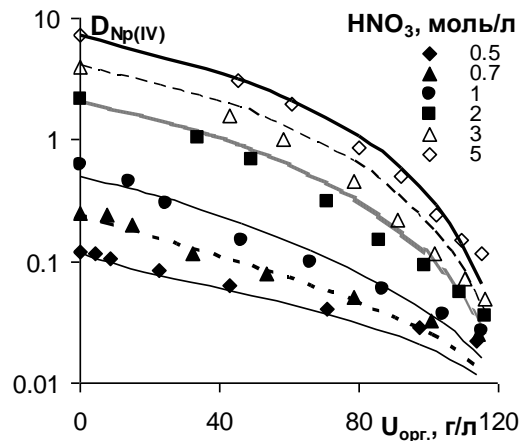


Рис. 4.13. Моделирование экстракции Np(IV) в 30% ТБФ в присутствии уранил-нитрата (линии – расчет).

4.3. Унифицированная химическая модель экстракции

Рассмотренная в предыдущем разделе «гидролизная» модель описывает распределение большого числа компонентов, однако она не применима к описанию

экстракции в присутствии высаливателей, так как рассчитанные по ней коэффициенты распределения существенно превышали экспериментальные значения. Поэтому была предложена аналогичная модель, но с другим набором базовых форм компонентов, а именно, было предложено считать базовым представлением об участии в экстракции преимущественно негидролизованного иона уранила при более сложном характере экстракции азотной кислоты.

4.3.1. Экстракция азотной кислоты и воды

Экстракция азотной кислоты в ТБФ носит более сложный характер, чем это предполагает модель А.М. Розена [1]. Такое предположение высказывалось нами и ранее [264], однако при этом не подвергалось сомнению значение константы экстракции моносольвата азотной кислоты



Вместе с тем, приняв константу экстракции дисольвата уранилнитрата равной $K_{U(VI)} = 10$, можно рассчитать долю «свободного» ТБФ на рис. 4.8 (кривая 2), что отражено на рис. 4.14 а. При этом концентрация экстрагента, связанного с азотной кислотой (ΔS_H), и найденная вычитанием из общей концентрации экстрагента его «свободной» доли и доли, связанной в дисольват уранилнитрата, линейно связана с концентрацией HNO_3 в экстракте (рис. 4.14 б) с угловым коэффициентом 0,75, что формально соответствует связи одной молекулы ТБФ с 1,3 молекулы HNO_3 . Для описания такого соотношения следует более глубоко проанализировать экспериментальные зависимости совместной экстракции азотной кислоты и воды, в том числе, и в присутствии уранилнитрата.

Экстракция воды (рис. 4.15) может быть описана уравнением Нернста с учетом димеризации ТБФ по уравнениям:



$$D_{H_2O} = K_{1,H_2O} [TBP] + K_{2,H_2O} [(TBP)_2] + K_{3,H_2O} (K_{2,H_2O} [(TBP)_2])^2; \quad (4.3)$$

$$K_{1,H_2O} = 0,0012; \quad K_{2,H_2O} = 0,11; \quad K_{3,H_2O} = 0,2.$$

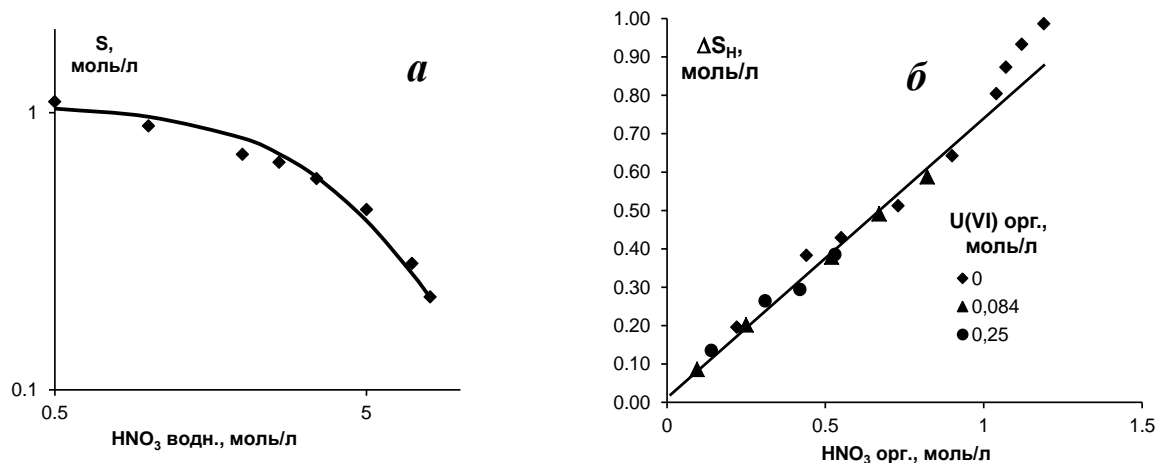
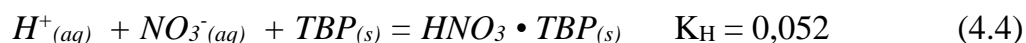


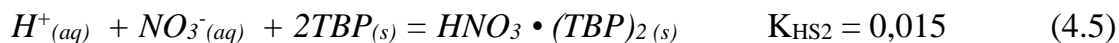
Рис. 4.14. Зависимость концентрации «свободного» ТБФ (S) от концентрации HNO_3 при $K_U=10$ (а) и зависимость концентрации экстрагента, связанного с HNO_3 (ΔS_H), от ее концентрации в экстракте (б). Концентрация ТБФ 1,09 моль/л.

Экстракция азотной кислоты (рис. 4.15), в том числе, совместно с водой, может быть описана следующей группой уравнений:

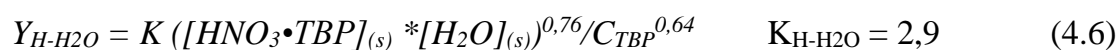
- образование моносольвата азотной кислоты



- образование дисольвата азотной кислоты



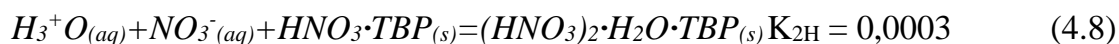
- растворение азотной кислоты в воде, содержащейся в органической фазе



- соэкстракция воды кислотой



- присоединение второй молекулы HNO_3 к моносольвату азотной кислоты



Следует обратить внимание, что при использовании этой группы уравнений значение константы экстракции моносольвата азотной кислоты ($K_H=0,052$) оказывается ниже в 3 раза по сравнению с первым подходом; при этом существенно возрастает доля гидратированных форм азотной кислоты в экстракте (рис. 4.15б) и, соответственно, повышается расчетное содержание воды в экстракте, обеспечивая удовлетворительное совпадение с экспериментом (рис. 4.15г) в широком диапазоне концентраций ТБФ.

Описание совместной экстракции азотной кислоты и воды (рис. 4.15а-г) потребовало уточнения уравнений (1.3 - 1.6 табл. 4.1). Все изменения выделены жирным шрифтом в сводной табл. 4.1. В уравнении экстракции моносольвата азотной кислоты (1.3 табл. 4.1) изменено значение константы равновесия; при этом введена зависимость константы равновесия от общей концентрации ТБФ через параметр **a**: $\lg K = \lg K_{100} - a \cdot \lg(C_{\text{ТБФ}}/C_{100})$, где $\lg K_{100}$ – константа экстракции для 100% ТБФ, а $\lg K$ – константа экстракции при концентрации ТБФ $C_{\text{ТБФ}}$.

Вместо экстракции азотной кислоты в виде дисольвата по реакции: $H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + 2TBP_{(s)} = HNO_3 \cdot (TBP)_{2(s)}$ было предложено описывать ее экстракцию димером ТБФ по уравнению: $H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + (TBP)_{2(s)} = HNO_3 \cdot (TBP)_{2(s)}$ (см. уравнение 1.4 в табл. 4.1). Кроме того, в функции, описывающей растворение азотной кислоты в воде, содержащейся в органической фазе (см. уравнение 1.5, табл. 4.1), были откорректированы показатели степеней и значение параметра $F_{\text{H-H}_2\text{O}}$. В уравнении реакции присоединения второй молекулы HNO_3 к моносольвату азотной кислоты (уравнение 1.6) несколько откорректировано значение константы $K_{2\text{H}}$. Для каждой реакции рассчитан параметр **a**, учитывающий изменение констант при разбавлении ТБФ, а также температурный коэффициент **b** зависимости константы равновесия $\lg K(t) = \lg K_{20} (1 + b (t-20)/(273+t))$ для реакции 1.6. Константа уравнения для реакции 1.3 оказалась независимой от температуры (коэффициент **b** равен 0).

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для экстрагента переменного состава и для 100% ТБФ представлено на рис. 4.15 а и г. Из них следует, что усовершенствованная модель более точно описывает экстракцию азотной кислоты и воды чистым ТБФ, а также разбавленным ТБФ вплоть до его объемной концентрации 10% в парафиновом разбавителе. При более низких концентрациях ТБФ, не имеющих практического значения, точность модели заметно ухудшается. По-видимому, здесь следует учитывать вклад экстракции компонентов разбавителем [279] по аналогии с [280].

Преимущество представленной выше модели по сравнению с предложенными ранее для разбавленного ТБФ [268], в том числе на основе модели А.М. Розена [299, 66], дано на рис. 4.16. Следует отметить, что модели А.М. Розена для разбавленного и неразбавленного ТБФ [299] различаются между собой, несмотря на введение

коэффициентов активности HNO_3 в водной фазе, а ее более ранняя версия [1], модифицированная нами для 30%ТБФ [274], оказывается неприменимой для 100% ТБФ вследствие отсутствия в ней корректного описания экстракции воды в зависимости от концентрации ТБФ.

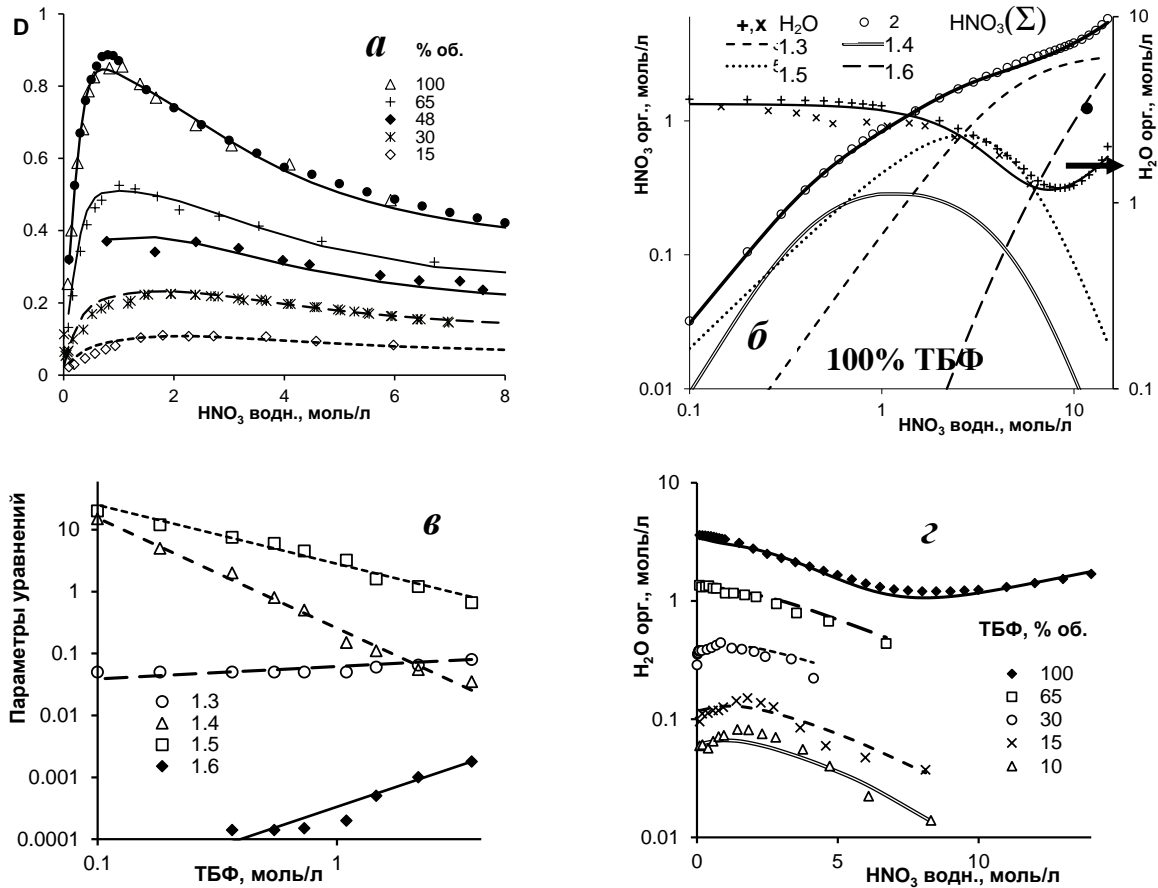


Рис.4.15. Экстракция азотной кислоты (а - в) [272] и воды (г) [6] растворами ТБФ в С13 различной концентрации при 20°C. Точки – эксперимент, линии – расчет по модели

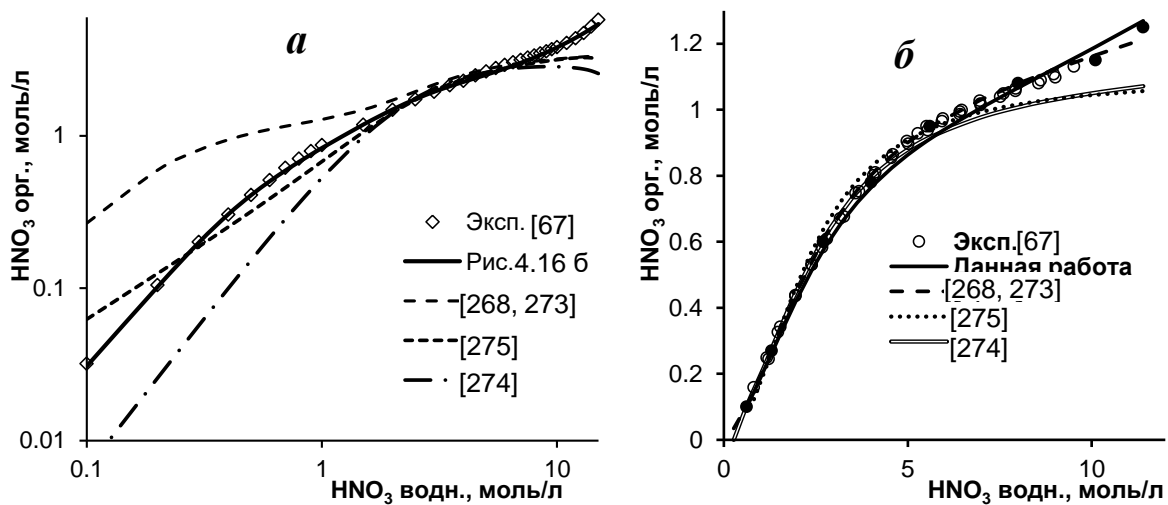


Рис.4.16. Сопоставление различных моделей экстракции HNO_3 100% (а) и 30% (б) ТБФ.

Таблица 4.1. Унифицированные уравнения модели экстракции азотной кислоты и шестивалентных актинидов в 100% ТБФ.

№ п/п	Уравнение	Константа (параметр)				Параметр a				Температурная поправка b				
		Обознач.	HNO ₃	U	Np	Pu	HNO ₃	U	Np	Pu	HNO ₃	U	Np	Pu
1.1	$2 TBP = (TBP)_2$	K _d	0,05											
1.2	$D_{H_2O} = \beta_{1,H_2O} [TBP] + \beta_{2,H_2O} [(TBP)_2] + \beta_{3,H_2O} (\beta_{2,H_2O} [(TBP)_2])^2$	β_{1,H_2O} $\beta_{2,H_2O}\beta_{3,H_2O}$ o	0,0012 0,11 0,2											
1.3	$H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + TBP_{(s)} = HNO_3 \cdot TBP_{(s)}$	K _H	0,085				0,2							
1.4	$Y_{H_2-TBP} = K_{2H} [H^+]^{2.5} Y_{H_2O} [TBP]^{1.5}$	K _{2H}	0,035				-1,6							
1.5	$Y_{H_2O-H} = F_{H_2O-H} Y_{H_2O} ([TBP]_{(s)})^{0.7}$	F _{H_{2O-H}}	0,66				-1,0							
1.6	$H_3^+ O_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + HNO_3 \cdot TBP_{(s)} = (HNO_3)_2 \cdot H_2O \cdot TBP_{(s)}$	K _{2H}	0,0018				1,3				3,0			
1.7	$C_{TBP}^*/C_{TBP} = (C_{TBP} \cdot V_{TBP} + C_{разб} \cdot V_{разб}) / (C_{TBP} \cdot V_{TBP} + C_{разб} \cdot V_{разб} + Y_{H_2O} \cdot V_{H_2O} + Y_H \cdot V_H + \sum Y_i \cdot V_i)$	Значения парамет- ров см. [281]												
1.8	$X_{H_2O}^* = (1/M_{H_2O}) \cdot (1000\rho - \sum X_i M_i - X_H M_H) - \sum n_i \cdot X_i$ (M _i - молярная масса, г/моль; X _i - концентрация, моль/л)													
2.1	$UO_2^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} = UO_2OH^+_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	K _{aqAn(VI)}		0,01										
2.2	$AnO_2^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)} + 2 TBP_{(s)} = AnO_2(NO_3)_2(TBP)_2_{(s)}$	K _{An(VI)}		6,0	3,8	0,60		-0,52	-0,38	-0,58		-2,8	-0,3	-11,8
2.3	$AnO_2OH^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)} + TBP_{(s)} + 2H_2O_{(s)} = AnO_2OH(NO_3)(H_2O)_2(TBP)_{(s)}$	K _{An-OH}		-										
2.4	$Y_{H-U(VI)} = F_{H-U(VI)} * ([HNO_3 \cdot TBP]_{(s)} * [AnO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_{(s)})^{0.3}$	F _{H-U(VI)}	0,218											
2.5	$Y_{An-H_2O} = F_{An-H_2O} * [AnO_2]_{(aq)} * [NO_3^-]_{(aq)} * [H_2O]_{(s)}^4$	F _{An-H_{2O}}		0,047	1,7	0,2		-1,3	-0,95	-2,5				

4.3.2. Описание экстракции уранилнитрата и других шестивалентных актинидов

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции уранилнитрата из собственных растворов трибутилфосфатом при его разбавлении от 100 до 10% (рис. 4.17а) показывает их хорошее совпадение.

Основной вклад в экстракцию уранилнитрата вносит реакция образования дисольвата по уравнению 2.2, табл. 4.1. При высокой концентрации ТБФ определенную роль играет растворение уранилнитрата в экстрагированной воде (уравнение 2.5), которая снижается с понижением концентрации ТБФ (рис. 4.17б). При этом оказывается возможным рассчитать параметр a для обеих реакций, что также отражено в табл. 4.1.

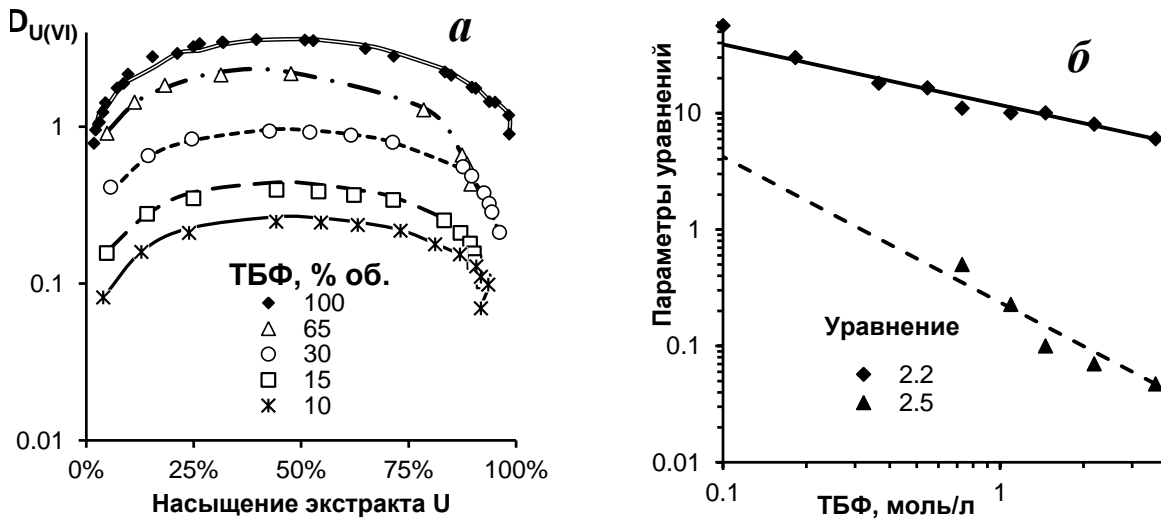


Рис. 4.17. Экстракция уранилнитрата из собственных растворов трибутилфосфатом при различной его концентрации. *a* - зависимость D_U от насыщения экстракта; *b* – зависимость параметров уравнений от общей концентрации ТБФ.

При низкой кислотности возможен частичный гидролиз катиона уранила (реакция 2.1), однако, вклад UO_2OH^+ в суммарную экстракцию уранилнитрата расчетами не выявляется, вследствие чего ранее предложенное уравнение 2.3 следует исключить. В целом, точность расчетов по модели по сравнению с моделью раздела 4.2 повысилась благодаря введению параметра a на 3-4%.

Данные рис. 4.18 и 4.19 свидетельствуют о том, что предложенные уравнения реакций (таблица 4.1) при использовании приведенных значений параметров a описывают с приемлемой точностью распределение шестивалентных урана, нептуния и плутония из растворов азотной кислоты (0,1 – 10 моль/л) в диапазоне концентраций ТБФ от 2,7 до 100%. При этом влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию

макроколичеств уранилнитрата при концентрациях ТБФ выше 40% об. не могло быть оценено ввиду отсутствия каких-либо экспериментальных данных.

Влияние насыщения органической фазы уранилнитратом на распределение шестивалентных нептуния и плутония (рис. 4.18 б, в, з) описывается без использования дополнительных уравнений, что свидетельствует об отсутствии взаимодействий между сольватами шестивалентных актинидов и дисольватом уранилнитрата.

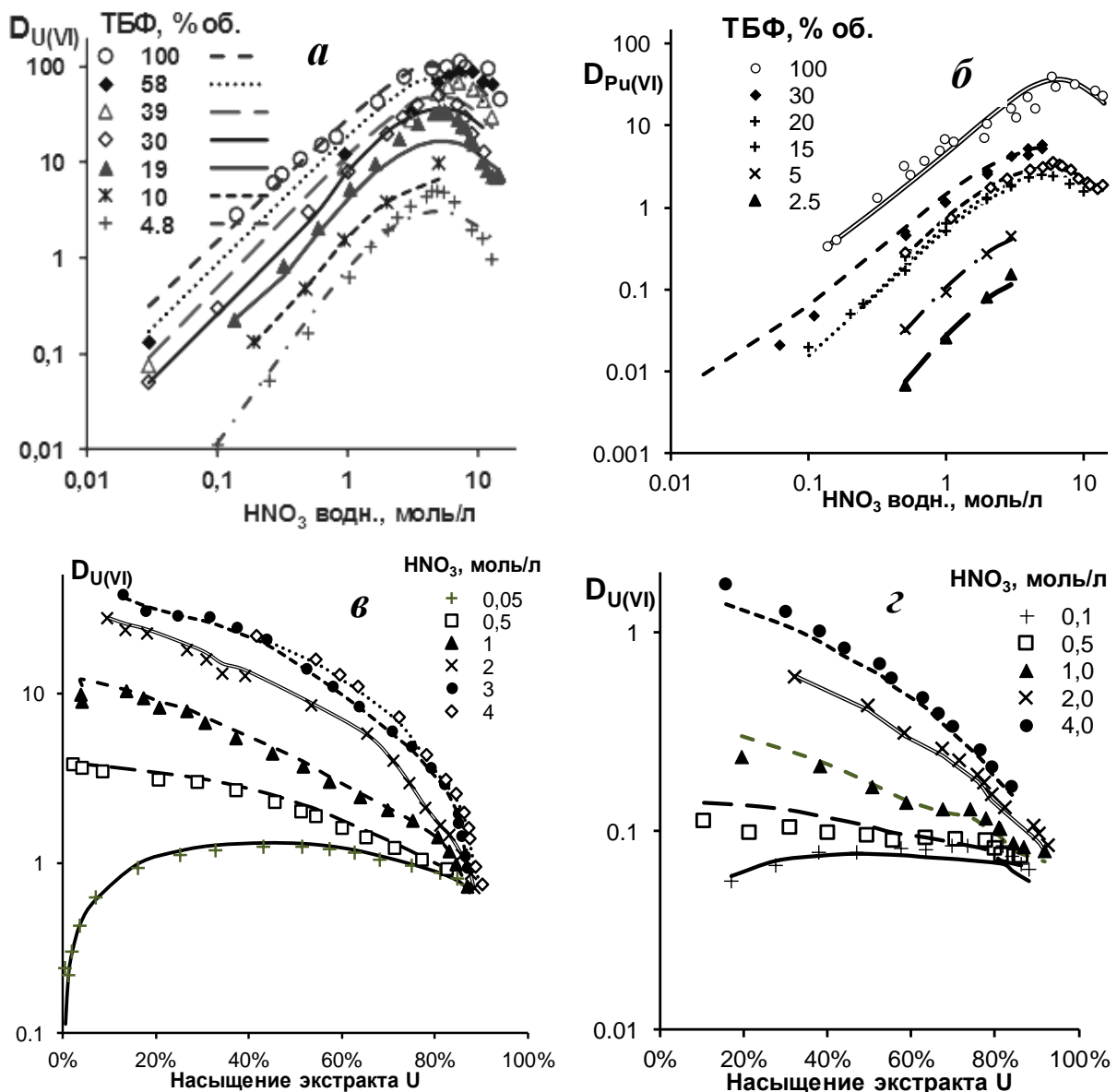


Рис. 4.18. Влияние концентрации азотной кислоты (а, б) и насыщения экстракта ураном (в, з) на экстракцию U(VI) (а) и Pu(VI) (б) в ТБФ различной концентрации (а – микроконцентрации уранилнитрата, в – 40% ТБФ, з – 2,7% ТБФ). Температура – 20°C.

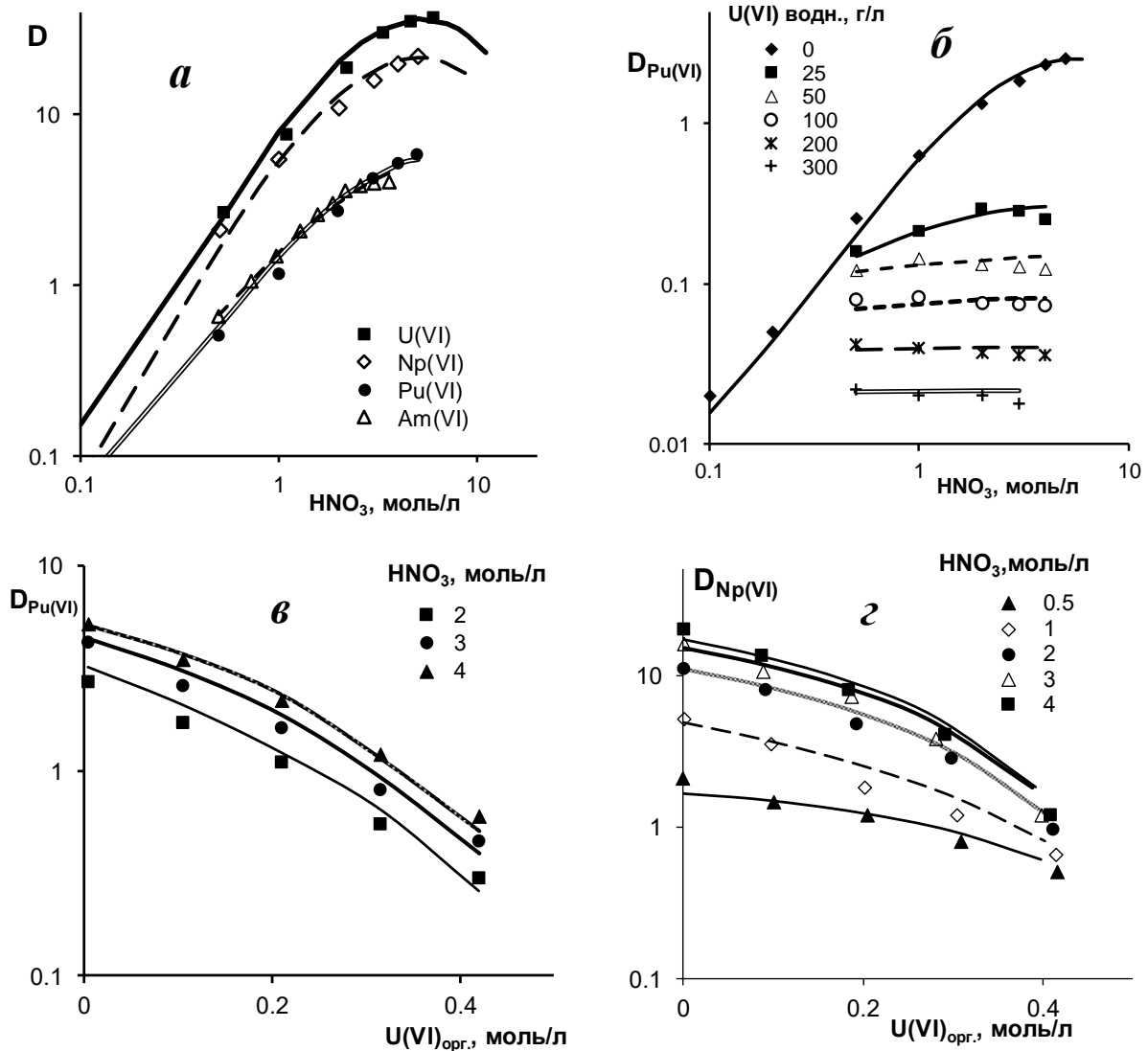


Рис. 4.19. Влияние азотной кислоты (а, б) и уранилнитрата (в, г) на экстракцию шестивалентных актинидов в 30% ТБФ.

4.3.3. Описание влияния высаливателей на экстракцию

В литературном обзоре показано, что существует весьма немного систематических данных по влиянию высаливателей на экстракцию азотной кислоты и уранилнитрата разбавленным ТБФ; при этом отсутствуют какие-либо данные по концентрации азотной кислоты в урансодержащих экстрактах, что мы попытались восполнить. В качестве высаливателей нами использовались нитраты лития, натрия, магния, кальция, железа и алюминия.

Весь массив полученных экспериментальных данных по экстракции урана(VI) и HNO_3 в 30% ТБФ приведен в Приложении для нитратов натрия, кальция, магния, железа и алюминия в качестве высаливателей при концентрации последних от 0,5 до

3,0 моль/л по нитрат-иону. При этом полученные данные охватывают область концентраций азотной кислоты 0,1-5,0 моль/л и насыщения экстракта ураном от 15 до 95%. Для нитрата алюминия в качестве высаливателя получены также данные по экстракции уранилнитрата и азотной кислоты в 15% ТБФ, но без низкокислотной области.

Из экспериментальных данных следует, что значения коэффициентов распределения как азотной кислоты, так и урана при одинаковой концентрации нитрат иона, азотной кислоты и уранилнитрата возрастают с увеличением зарядности катиона высаливателя, что наглядно демонстрирует рис. 4.19. Для учета этих закономерностей нами введены дополнительные уравнения и соответствующие им параметры (табл.4.2). Нумерация уравнений продолжает таковую в табл. 4.1.

Прежде всего нами был учтен собственный мольный объем высаливателя и гидратация его катиона. В отсутствие высаливателя концентрация воды в водном растворе рассчитывается по уравнению: $X_{H_2O} = (1000\rho - X_U M_U - X_N M_N) / M_{H_2O}$, где ρ – плотность водной фазы, M_U , M_N , M_{H_2O} , X_U , X_N , X_{H_2O} – молярные массы и молярные концентрации соответственно, уранилнитрата, азотной кислоты и воды, причем плотность водной фазы рассчитывали по эмпирическому уравнению $\rho = 0,998 + 0,0326 X_N + 0,318 X_U$. В присутствии высаливателя плотность раствора измеряли, а изменившуюся концентрацию воды ($X_{H_2O}^*$) пересчитывали по эмпирическому уравнению:

$$X_{H_2O}^* = (\rho 1000 - X_U M_U - X_N M_N - K_{Me} (X_U + X_N)^n M_{Me} X_{Me}) / M_{H_2O} \quad (4.13),$$

где M_{Me} , X_{Me} – молярная масса и концентрация высаливателя, а K_{Me} и n – эмпирические параметры (табл. 4.2). Это дает основание отнести эффективные концентрации азотной кислоты и уранилнитрата (X_N^* , X_U^*) к изменившейся концентрации воды:

$$X_N^* = X_N X_{H_2O}^* / X_{H_2O}$$

$$X_U^* = X_U X_{H_2O}^* / X_{H_2O}$$

Для солей поливалентных металлов мы сделали формальное допущение, что эти катионы могут быть гидролизваны по реакции



что может быть учтено в расчетах коэффициента распределения HNO_3 путем введения параметра, учитывающего кажущуюся дополнительную концентрацию иона водорода X_{aq} .

Таблица 4.2. Параметры взаимодействия высаливателя с водой.

№ п/п	Уравнение	Параметры						
		Обоз- начен.	Li	Na	Mg	Ca	Fe	Al
13	$X_{H_2O}^* = \frac{(1000\rho - X_U M_U - X_H M_H - K_{Me}(X_U + X_H)^n M_{Me} X_{Me})}{M_{H_2O}}$	K_{Me}	5,0	2,0	6,0	6,0	3,0	11,6
		n	0,9	0,7	0,3	0,43	0,23	0,54
14	$Me^{z+} + H_2O = MeOH^{(z-1)+} + H^+$, (расчет K_{aq} см. в тексте - уравнение 13а)	K_{aq}	0	0	0,008	0,002	0,1	0,07
		m	1	1	1	1	1	2

Учитывая, что для $m=1$ концентрация ионов водорода $[H^+] = X_H + X_{aq}$ и что азотная кислота почти полностью диссоциирует, то $[MeOH^{(z-1)+}] = X_{aq}$, а $X_{Me} = [MeOH^{(z-1)+}] + [Me^{z+}]$, откуда $[Me^{z+}] = X_{Me} - [MeOH^{(z-1)+}]$, причем $[H_2O] = X_{H_2O}^*$.

Введя «кажущуюся» константу гидролиза K_{aq} , получаем следующее уравнение:

$$K_{aq} = \frac{[MeOH^{(z-1)+}][H^+]}{[Me^{z+}][H_2O]} = \frac{[MeOH^{(z-1)+}](X_H^* + [MeOH^{(z-1)+}])}{(X_{Me} - [MeOH^{(z-1)+}])[H_2O]} = \frac{X_{aq}(X_H^* + X_{aq})}{(X_{Me} - X_{aq})[H_2O]}$$

Из этого уравнения получаем квадратное уравнение:

$$K_{aq} X_{Me} X_{H_2O}^* - K_{aq} X_{aq} X_{H_2O}^* = X_{aq} X_H^* + X_{aq}^2,$$

откуда по уравнению (4.15) может быть рассчитано значение X_{aq}

$$X_{aq} = -(K_{aq} X_{H_2O}^* + X_H^*) / 2 + \sqrt{(K_{aq} X_{H_2O}^* + X_H^*)^2 / 4 + K_{aq} X_{H_2O}^* X_{Me}} \quad (4.15),$$

где $X_{H_2O}^*$ – концентрация воды, а константа K_{aq} подбирается итерациями для сближения расчетных и экспериментальных данных.

С учетом X_{aq} формула для расчета коэффициента распределения азотной кислоты выглядит как: $D_{HNO_3}^* = \frac{Y_H}{(X_H^* + X_{aq})}$ (4.16).

Учитывая, что кажущийся гидролиз алюминия протекает в две степени ($m=2$), расчет X_{aq} ведется по второй степени гидролиза, а суммарная кажущаяся концентрация ионов водорода записывается как $[H^+] = X_H + X_{aq} + X_{Me}$ по аналогии с [3].

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по экстракции азотной кислоты и уранилнитрата в присутствии высаливателей в 30% ТБФ приведено на рис. 4.19-4.22. Из рис. 4.20 следует, что описанная выше модель адекватно описывает раздельное распределение как азотной кислоты, так и уранилнитрата. При этом экстракция азотной кислоты при совместном присутствии двух высаливателей является аддитивной (рис. 4.20а). Более того, их совместное распределение в широком диапазоне

концентраций описывается также вполне удовлетворительно (рис. 4.21-4.23). При этом без формального учета гидролиза нитратов магния, железа и, особенно, алюминия модель не дает адекватных результатов (рис. 4.23a). Действие нитратов лития и кальция является пограничными случаями.

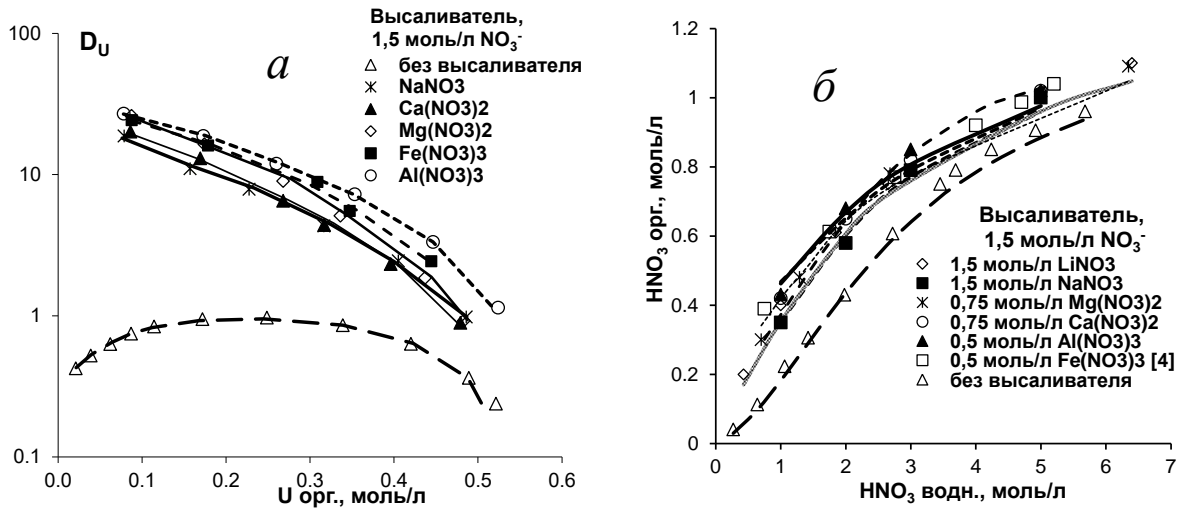


Рис. 4.20. Экстракция уранилнитрата (a) и азотной кислоты (б) в 30% ТБФ из их водных растворов, содержащих дополнительно 1,5 моль/л NO_3^- за счет неэкстрагируемого высаливателя

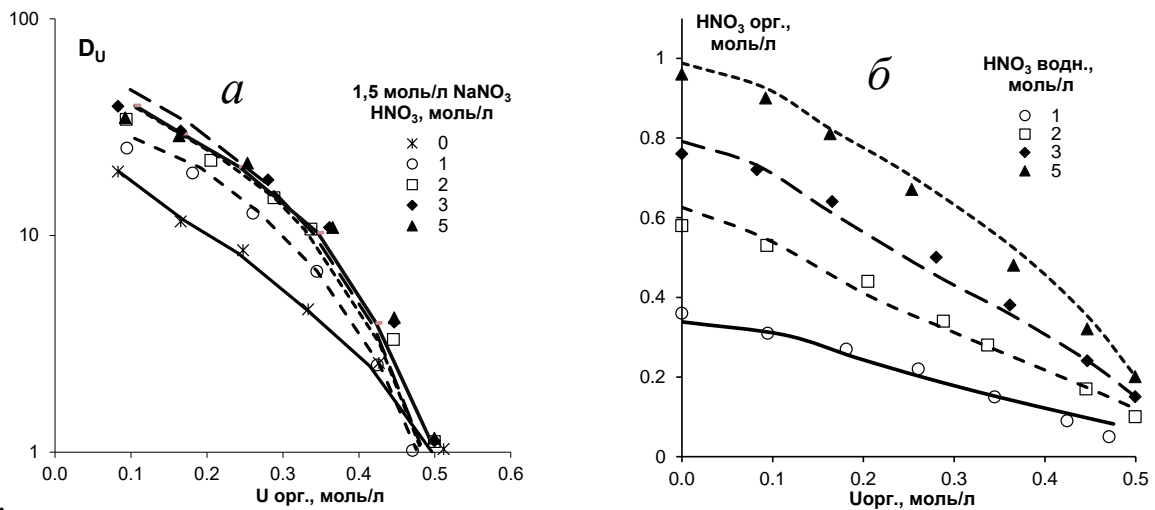


Рис. 4.21. Экстракция урана(VI) (a) и азотной кислоты (б) в 30% ТБФ из водных растворов, содержащих дополнительно 1,5 моль/л $NaNO_3$.

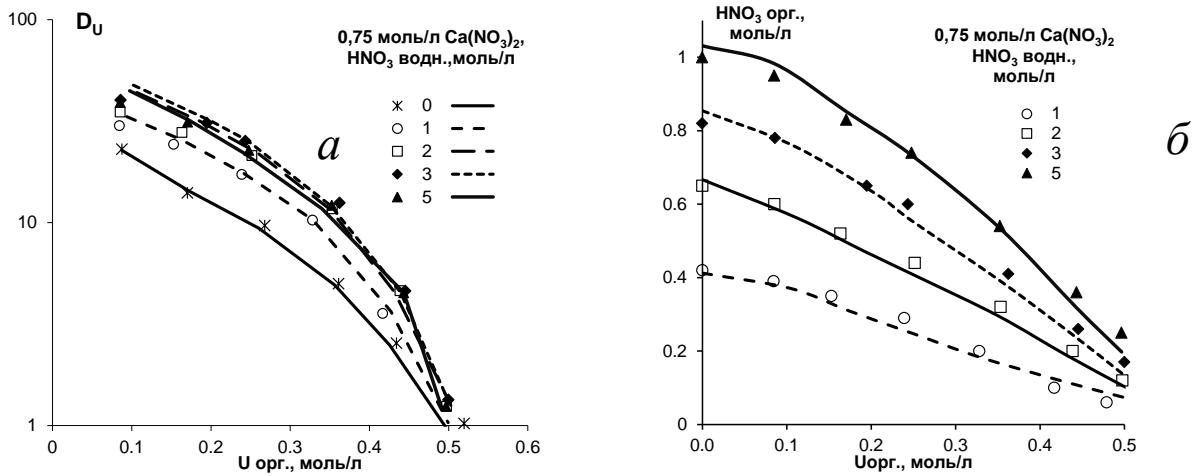


Рис. 4.22 Экстракция урана(VI) (а) и азотной кислоты (б) в 30% ТБФ из водных растворов, содержащих дополнительно 0,75 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

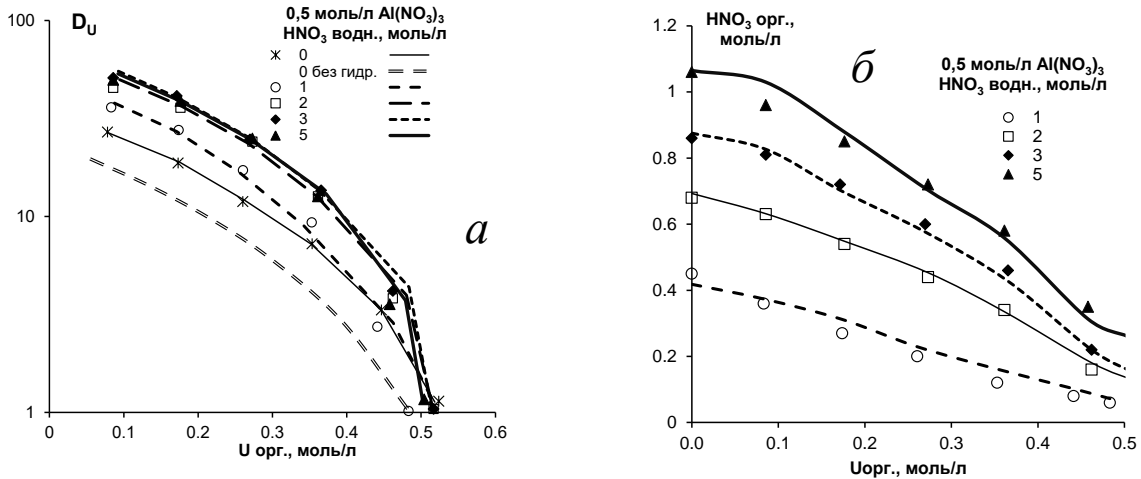


Рис. 4.23. Экстракция урана(VI) (а) и азотной кислоты (б) в 30% ТБФ из водных растворов, содержащих дополнительно 0,5 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Из рис. 4.24 следует, что модель пригодна для расчета распределения уранилнитрата и азотной кислоты в 15% ТБФ. При этом коэффициенты распределения уранилнитрата, как оказывается, мало зависят от концентрации азотной кислоты, поскольку максимум экстрагируемости урана смещается с 5 моль/л HNO_3 для 30% ТБФ к 2,5-3,0 моль/л HNO_3 для 15% ТБФ. Однако, экстракция азотной кислоты в области высоких насыщений экстракта ураном описывается несколько менее точно, чем для 30% ТБФ (рис. 4.24б).

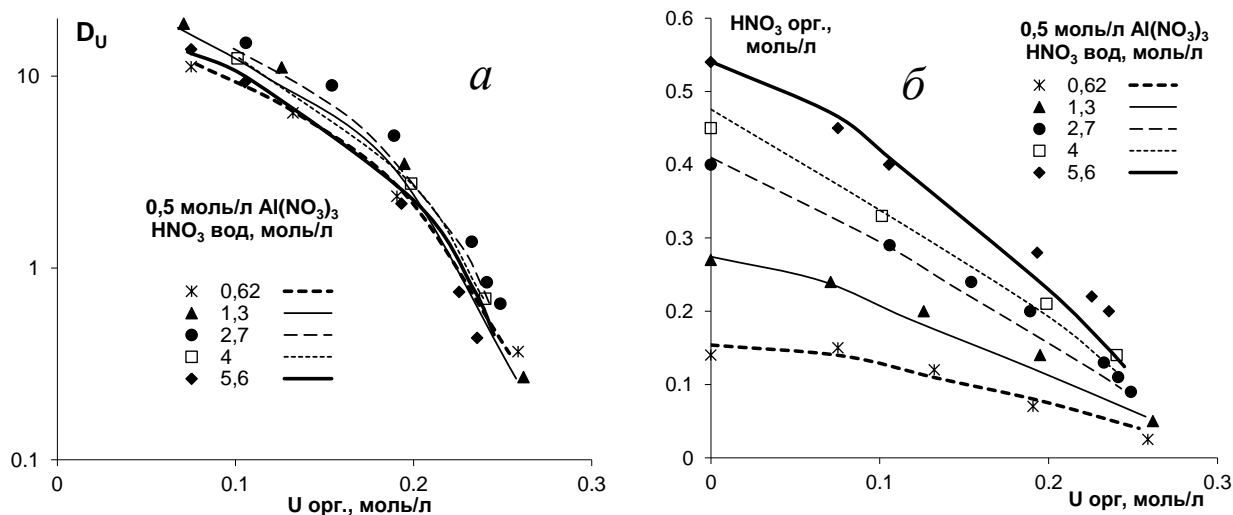


Рис. 4.24. Экстракция урана(VI) (а) и азотной кислоты (б) в 15% ТБФ из водных растворов, содержащих дополнительно 0,5 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Численное сопоставление расчетных и экспериментальных данных с оценкой погрешности расчета приведено в табл. 4.3. Из него следует, что в этом случае достигается вполне удовлетворительная точность при экстракции $\text{U}(\text{VI})$ и HNO_3 в присутствии высаливателей, в том числе гидролизующихся, чем расчеты по иным моделям [314].

Как показала проверка, указанная модель демонстрирует удовлетворительные результаты при концентрации высаливателя не более 1,5-2,0 моль/л по нитрат-иону. При более высокой его концентрации, в частности, в растворах 1,0 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, модель занижает коэффициенты распределения уранилнитрата в слабокислой области, что может быть связано с экстракцией гидролизной кислоты и образованием кислотно-дефицитных растворов, для описания которых пока отсутствует как достоверные экспериментальные данные, так и соответствующая модель. Исследование таких систем и их сопоставление с соответствующими негидролизующимися системами представляет собой самостоятельную задачу.

В литературе практически отсутствуют данные по влиянию высаливателей на экстракцию азотной кислоты более концентрированными растворами ТБФ. Данные малодоступной работы (см. [2]) указывают на то, что в присутствии нитрата натрия в сериях с постоянной ионной силой значения параметра α не изменяются (рис. 4.25). При более низких концентрациях ТБФ имеются данные по влиянию нитрата алюминия на экстракцию азотной кислоты (рис. 4.26). Они показывают удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений коэффициентов

распределения с погрешностью, не превышающей 8-10% при концентрации азотной кислоты менее 1 моль/л. При более высокой кислотности и/или концентрации ТБФ погрешность расчета не превышает 3-4%.

Таблица 4.3. Сопоставление расчета распределения уранилнитрата и азотной кислоты в ТБФ с изопаром-Л в присутствии высаливателей с экспериментом

Концентрация ТБФ, % об.	Высаливатель		Состав фаз, моль/л							
	Наименование	Концентрация, моль/л	Экспериментальные данные				Расчет по модели			
			Водная фаза		Органич.фаза		Органич. фаза		Погрешность,%	
			U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃
30	-	-	0,257	0,05	0,249	-	0,244	0,029	-2	-
			0,067	1,0	0,231	0,12	0,236	0,12	2	1
			0,0084	3,0	0,172	0,47	0,167	0,46	-3	-2
			0,046	3,0	0,315	0,28	0,322	0,27	2	-3
			0,189	3,0	0,424	0,17	0,418	0,16	-1	-4
			0,029	5,0	0,298	0,43	0,295	0,42	-1	-1
			0,029	0,05	0,256	-	0,245	0,047	-2	-
	0,0093	1,0	0,181	0,27	0,19	0,25	4	-5		
	0,0055	3,0	0,166	0,64	0,18	0,61	6	-5		
	0,0155	3,0	0,28	0,5	0,28	0,48	-1	-4		
	0,112	3,0	0,45	0,24	0,43	0,24	-5	0		
	0,0118	5,0	0,253	0,67	0,25	0,70	-3	5		
	Ca(NO ₃) ₂	0,75	0,028	0,05	0,268	-	0,26	0,08	-3	-
			0,0139	1,0	0,239	0,29	0,25	0,26	5	-7
			0,0063	3,0	0,195	0,65	0,205	0,62	5	-5
			0,0097	3,0	0,244	0,60	0,247	0,56	2	-6
			0,0966	3,0	0,445	0,26	0,440	0,25	-1	-4
			0,0109	5,0	0,248	0,74	0,241	0,73	-3	-1
			0,022	0,05	0,260	-	0,263	0,13	1	-
	0,015	1,0	0,261	0,20	0,255	0,22	-2	7		
	0,004	3,0	0,171	0,72	0,170	0,70	-1	-2		
	0,011	3,0	0,270	0,60	0,272	0,58	1	-3		
	0,111	3,0	0,462	0,22	0,480	0,22	5	0		
	0,011	5,0	0,273	0,72	0,270	0,70	-1	-2		
15	Al(NO ₃) ₃	0,5	0,021	0,62	0,132	0,12	0,133	0,11	1	-7
			0,011	1,3	0,126	0,20	0,120	0,20	-5	1
			0,0071	2,7	0,106	0,29	0,099	0,30	-7	2
			0,017	2,7	0,154	0,24	0,143	0,24	-8	-2
			0,170	2,7	0,233	0,13	0,226	0,12	-3	-8
			0,011	5,6	0,105	0,40	0,109	0,40	3	1

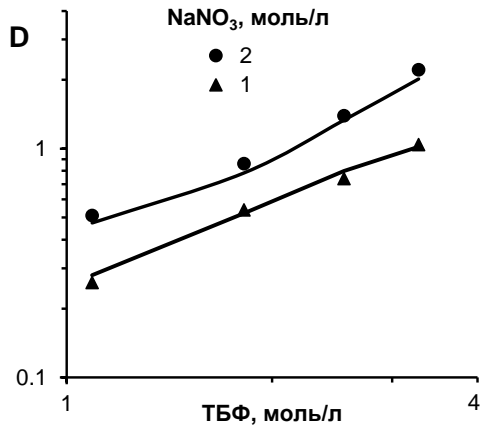


Рис. 4.25. Экстракция азотной кислоты растворами ТБФ в ПУВ различной концентрации в присутствии нитрата натрия при постоянной ионной силе раствора ~ 3 моль/л [2]. Температура 20°C

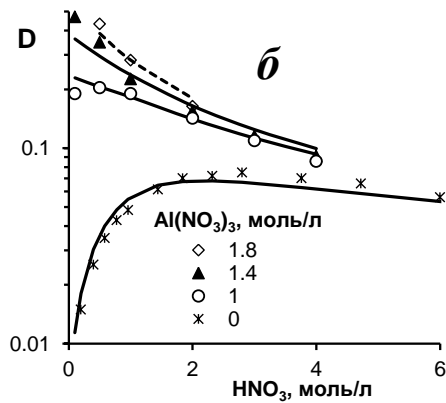
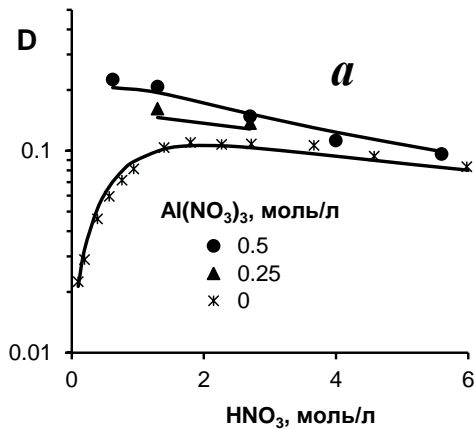


Рис. 4.26. Экстракция азотной кислоты в 15% (а) и 10% (б) ТБФ в присутствии нитрата алюминия. Температура 20°C .

В литературе отсутствуют систематические данные по экстракции уранилнитрата из нейтральных растворов концентрированными растворами ТБФ. Данные для 30% ТБФ в условиях подавления гидролиза ($0,05$ моль/л HNO_3) представлены на рис. 4.27. Параметры гидратации катионов высаливателей приняты такими же, как и для экстракции кислоты. Здесь также имеет место хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по предложенной модели.

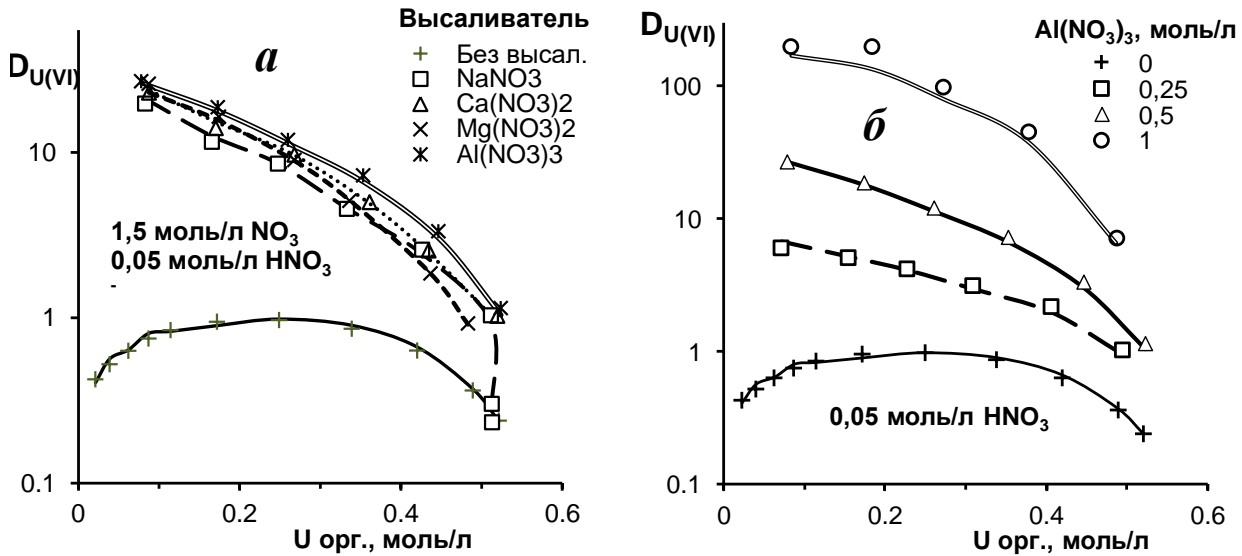


Рис. 4.27. Влияние различных высаливателей при постоянной концентрации нитрат-иона (а) и концентрации нитрата алюминия (б) на экстракцию уранилнитрата в 30% ТБФ из раствора 0,05 моль/л HNO₃.

4.3.4. Описание экстракции четырехвалентных элементов

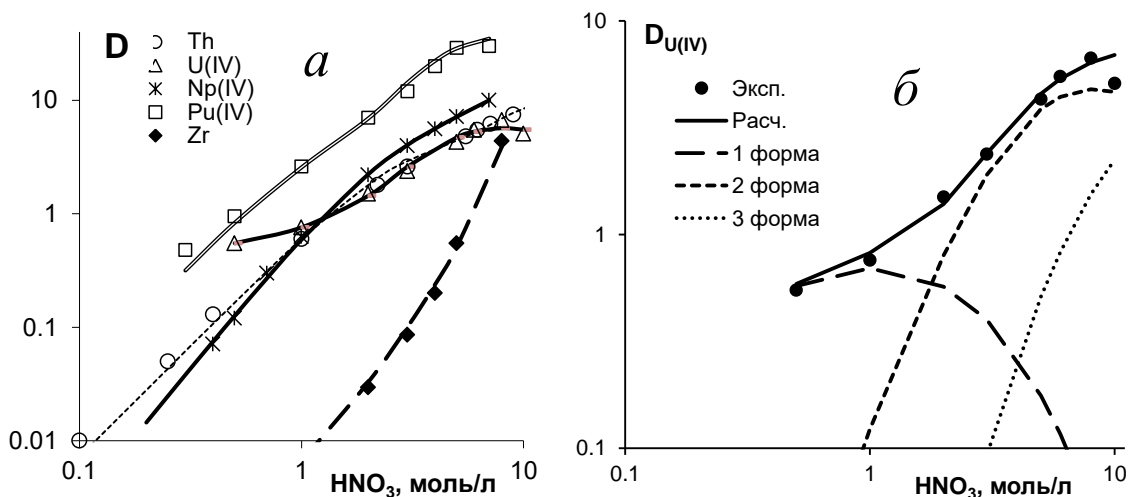
В предыдущем разделе была предложена «химическая» математическая модель для описания экстракции уранилнитрата и других шестивалентных актининов, азотной кислоты и воды при их совместном присутствии в 30% трибутилфосфат (ТБФ) в парафинах и изопарафинах C₁₀–C₁₂ (декан, Изопар-Л) на основе системы из 12 химических уравнений с использованием концентрационных констант равновесия взамен модели А.М. Розена, включающей в себя меньшее число химических уравнений, но с большим числом эмпирических поправок. При этом было показано, что предложенная унифицированная модель пригодна для описания экстракции этих компонентов в присутствии высаливателей. Уравнения этой модели в отсутствие высаливателей, концентрационные константы равновесий (К) и эмпирические параметры (F) приведены в систематизированном виде в табл.4.1; они используются в настоящем разделе без изменений.

В первую очередь нами были приняты во внимание реакции, аналогичные таковым для шестивалентных актининов, включая их кажущийся гидролиз (табл. 4.1).

Однако наличие четырехзарядных ионов (An⁴⁺) в растворе нам представляется маловероятным, и нам не удалось подобрать приемлемый набор реакций на этой основе. Поэтому за базовое состояние в кислых растворах нами принята форма An(NO₃)³⁺, которая при понижении кислотности сразу переходит в An(OH)₂²⁺, причем

для тория последняя форма является базовой, в отличие от других актинидов. Групповой расчет констант равновесия показывает, что для U(IV) необходимо также принимать во внимание экстракцию в виде комплексной кислоты $[\text{H}^*\text{TBP}]^+[\text{An}(\text{NO}_3)_5\text{TBP}]^-$. Эти реакции отражены в табл. 4.4 под № 3.5-3.6.

Общий вид зависимостей коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты и их сопоставление с экспериментом для всех рассматриваемых элементов представлено на рис. 4.28*a*, а распределение их экстрагированных форм на примере U(IV), Th и Zr – на рис. 4.28 (*б-г*). Из рис. 4.27*б* следует, что до концентрации 1 моль/л HNO_3 преобладает экстракция формы $\text{U}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, при более высокой концентрации (вплоть до 8 моль/л) доминирует экстракция формы $\text{U}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$, тогда как выше 6 моль/л HNO_3 нарастает концентрация комплексной кислоты $[\text{HTBP}]^+[\text{U}(\text{NO}_3)_5\text{TBP}]^-$. У трансурановых элементов эту форму проследить не удастся, ввиду того что литературные данные ограничены более низкой кислотностью. Для тория (рис. 4.28*в*) экстракция гидролизной формы оказывается смещенной в более кислую область (до 3 моль/л HNO_3). Цирконию (рис. 4.28 (*a* и *г*)) присуще изменение характера кривизны кислотной зависимости вследствие совмещения обоих типов распределения (*б* и *в*), где зона образования $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ оказывается сокращенной.



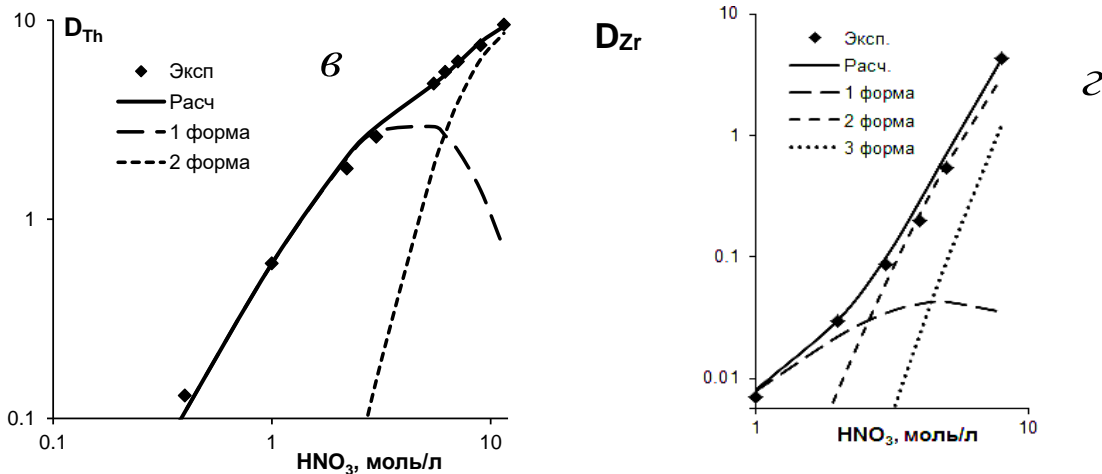


Рис. 4.28. Зависимость коэффициентов распределения четырехвалентных актинидов и циркония (а), а также их форм на примере U(IV) (б), Th (в) и Zr (г) от концентрации HNO_3 при экстракции в 30% ТБФ.

Для описания изотерм экстракции четырехвалентных актинидов в области до выпадения второй органической фазы приходится принимать во внимание реакции димеризации катионов в водной фазе в области низкой концентрации азотной кислоты с образованием $[An_2O(OH)_2]^{4+}$ (табл. 4.4, уравнение 3.7). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных приведено на рис. 4.29. Для всех изотерм наблюдается относительно слабое снижение коэффициента распределения от собственной концентрации элемента в области концентрации HNO_3 более 1 моль/л на фоне низкого насыщения экстракта вплоть до выпадения второй органической фазы. В области более низкой концентрации HNO_3 существенно выделяется зависимость для Th, имеющая восходящий характер, что, скорее всего, связано с тем, что для него менее характерна полимеризация в водном растворе, но существенную роль играет экстракция гидролизированных форм. При этом следует отметить, что для Zr не могут быть получены сколь-нибудь достоверные данные при концентрации HNO_3 менее 1 моль/л.

Использование параметра «а» позволило описать влияние азотной кислоты на экстракцию микроколичеств тория в ТБФ различной концентрации в диапазоне от 10 до 100% (рис. 4.29а) со среднеквадратичной погрешностью ~8%. При этом следует отметить, что данные разных авторов, в частности, [85] и [86], различаются более, чем на 40%. Предпочтение отдано более поздним данным [86], соответствующим более низким значениям коэффициентов распределения тория, вероятно, из-за более низкого содержания примесей дибутилфосфорной кислоты в ТБФ. Погрешность

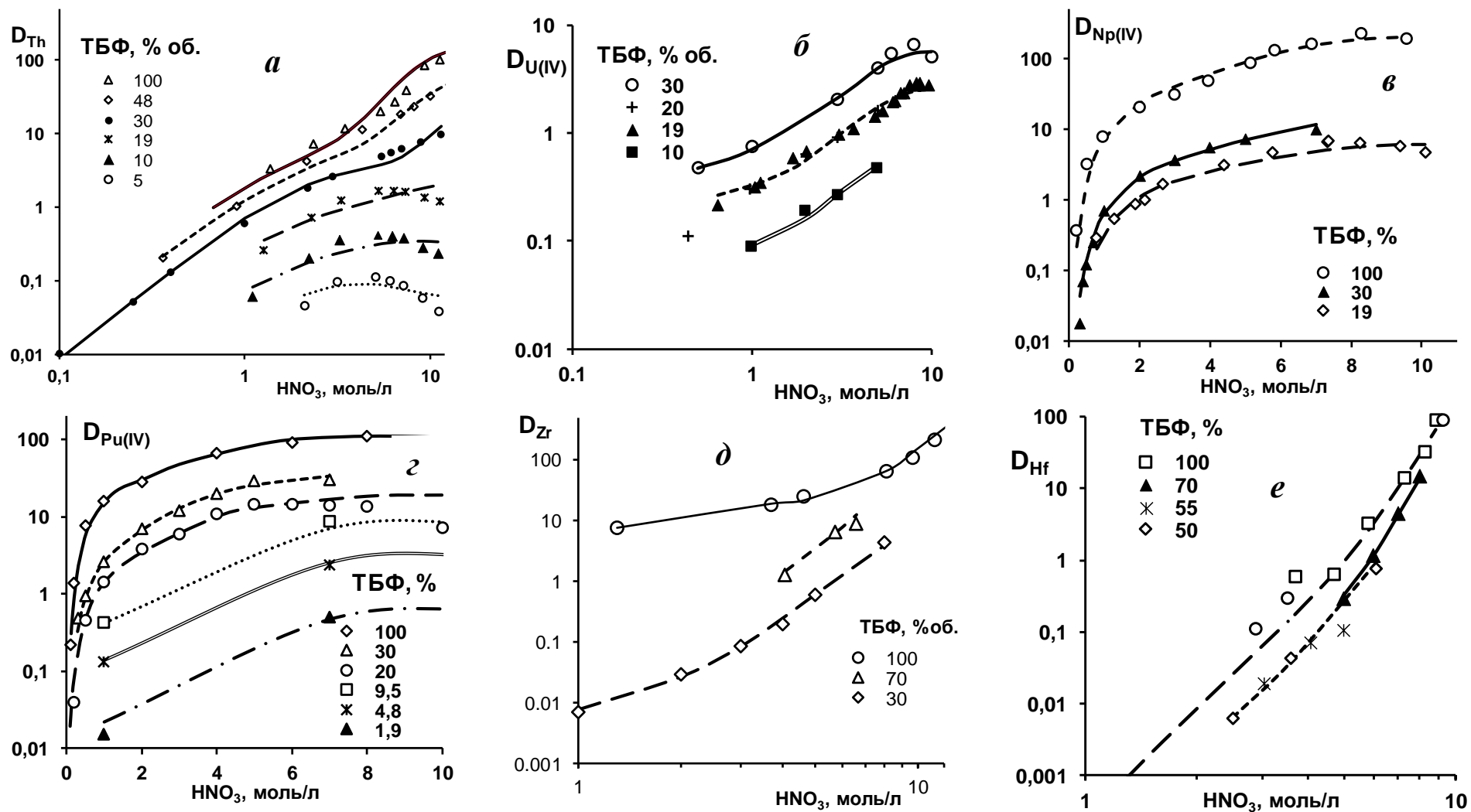


Рис. 4.29. Влияние азотной кислоты на распределение четырехвалентных Th (а), U (б), Np (в), Pu (г), Zr (д) и Hf (е) в ТБФ различной концентрации.

расчета коэффициентов распределения тория для 30% ТБФ, для которого имеется наиболее подробная база данных, не изменилась и не превысила 7%. Кроме того, модель удовлетворительно описывает наиболее достоверные, на наш взгляд, данные [128] по влиянию собственной концентрации тория (от 0,5 до 1,5 моль/л Th) на его экстракцию в 100% ТБФ при кислотности 0,5-11,0 моль/л (рис. 4.30). Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения тория также приведено в таблице 1.52 Приложения. Расчеты показывают, что основной вклад в общий коэффициент распределения тория в 100% ТБФ при кислотности ниже 8 моль/л HNO_3 вносят уравнения 3.3 и 3.4, а при более высокой кислотности выявляется вклад уравнения 3.13.

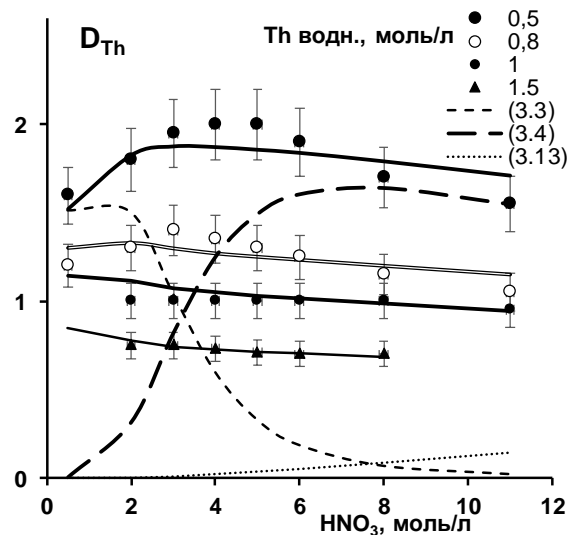


Рис. 4.30. Зависимость коэффициентов распределения тория в 100% ТБФ от концентрации HNO_3 при различной концентрации Th [128].

Для четырехвалентного урана нами не были обнаружены экспериментальные данные по экстракции в 100% ТБФ, а все найденные в литературе сведения относились к диапазону концентраций 30% и ниже (рис. 1б) [93], что, вероятно, связано со склонностью четырехвалентного урана к образованию 3-й фазы при экстракции более концентрированными растворами ТБФ.

Данные рис. 4.29(в, г) свидетельствуют о том, что приведенные в табл. 4.4 значения K_{100} и «а» позволяют адекватно описать зависимость коэффициентов распределения микроколичеств Np(IV) и Pu(IV) от концентрации азотной кислоты в ТБФ в диапазоне его концентрации от 2 до 100%. Для циркония и гафния имеющиеся данные ограничены диапазоном концентраций 30-100% ТБФ (рис. 4.29 д, е), что связано более низкими значениями их коэффициентов распределения по сравнению с другими рассматриваемыми четырехвалентными элементами.

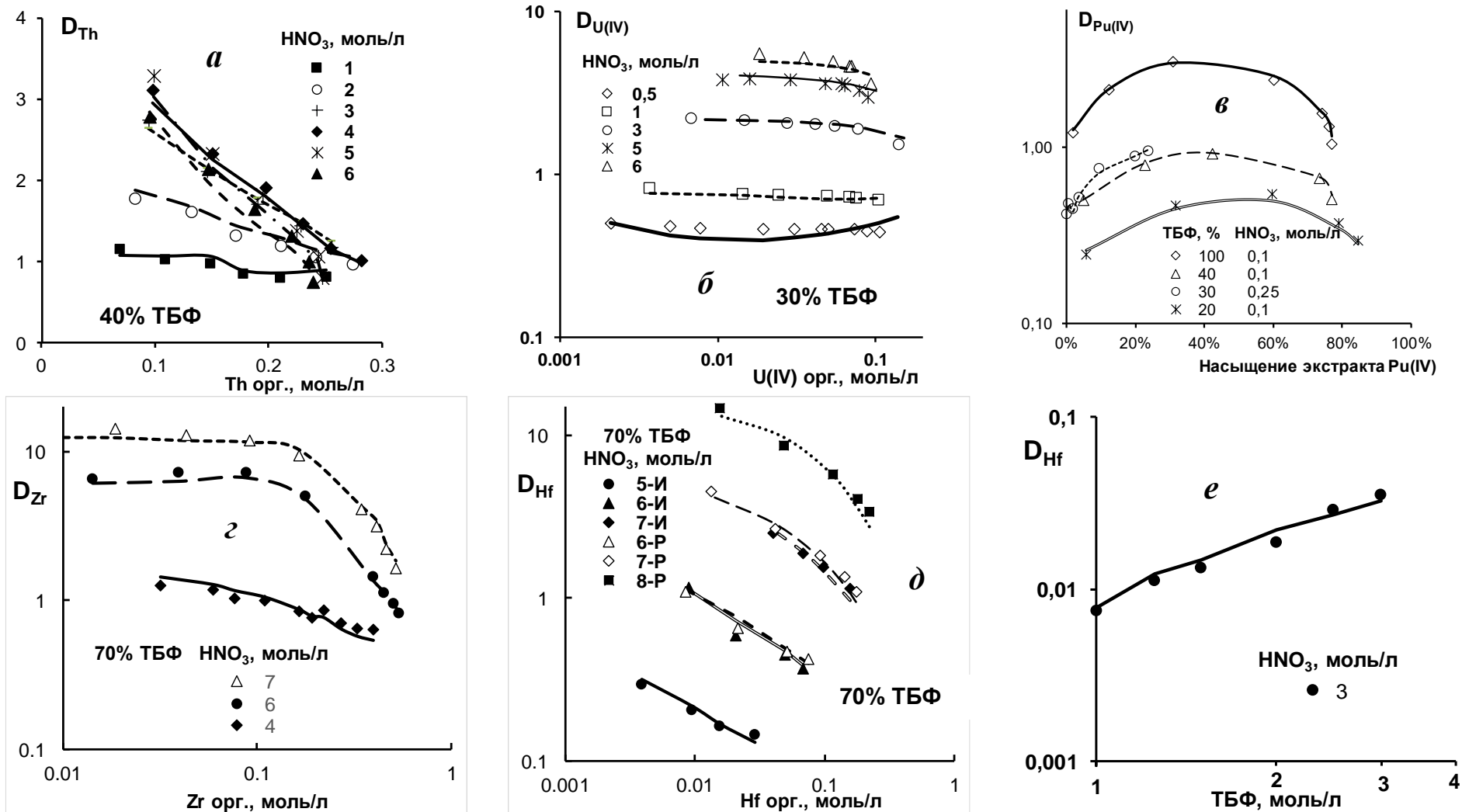
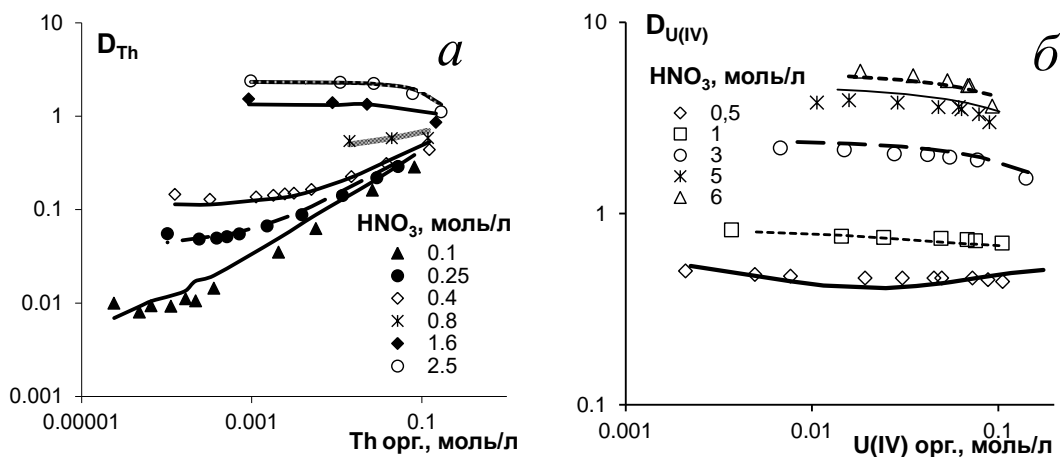


Рис. 4.31. Влияние насыщения органической фазы четырехвалентным элементом на его коэффициент распределения при экстракции в ТБФ различной концентрации при различной кислотности. а – Th [293], б – U(IV) [278], в – Pu(IV) [294], г – Zr, д – Hf и влияние общей концентрации ТБФ на коэффициент распределения Hf (е) [1].

На рис. 4.31 представлено влияние собственной концентрации четырехвалентного элемента в экстракте на его коэффициент распределения в ТБФ различной концентрации для Th, U(IV), Pu(IV), Zr и Hf. Для Np(IV) такие данные отсутствуют. Максимум на этих кривых обусловлен конкурирующим влиянием увеличения концентрации нитрат-иона (самовысаливанием) и сокращения доли «свободного» экстрагента. Для U(IV) области понижения коэффициентов распределения за счет насыщения экстракта достичь не удается из-за выпадения третьей фазы.

Зависимость коэффициентов распределения гафния от общей концентрации ТБФ при 3 моль/л HNO_3 [1] описывается моделью с погрешностью менее 7% (рис. 3е). В логарифмических координатах эта зависимость имеет угол наклона около 1,5.

Была также описана экстракция четырехвалентных элементов в присутствии уранилнитрата (рис. 4.32) при различном насыщении экстракта (20-95% емкости экстрагента). Для этого, помимо изменения концентрации свободного экстрагента за счет образования сольватов с уранилнитратом (табл. 4.1), учитывались различные виды катион-катионных взаимодействий в водной фазе (табл. 4.4, строки 3.9-3.11) с образованием как оксокомплексов, так и нитратных ионных пар, причем сочетание возможных реакций для разных элементов оказывается разным. Нитратное комплексообразование также может иметь место и в экстракте при высоком его насыщении, что, в принципе объясняет эффект соэкстракции четырехвалентных элементов с уранилнитратом вплоть до полного насыщения ими экстракта [100,101].



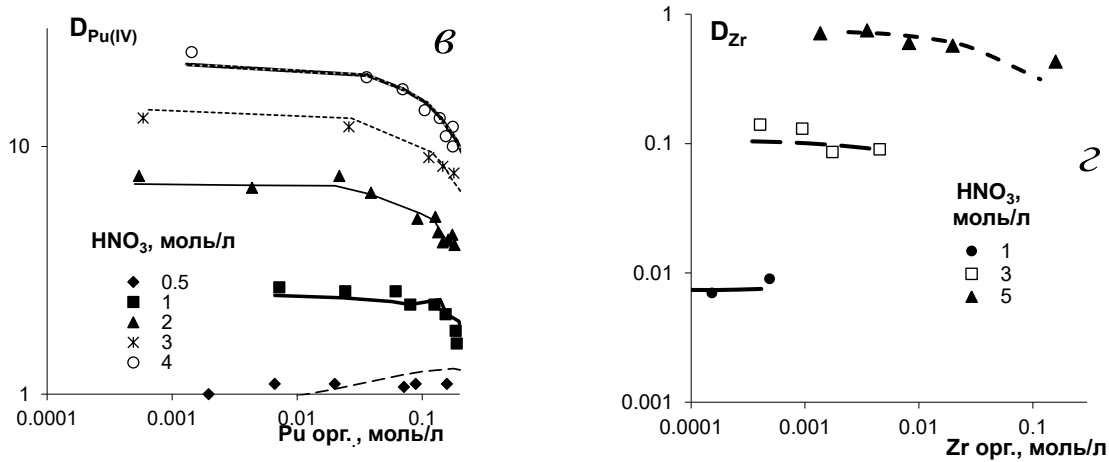


Рис. 4.32. Изотермы экстракции четырехвалентных Th (а), U (б), Pu (в) и Zr (з) в 30% ТБФ при различной концентрации HNO_3 в водной фазе.

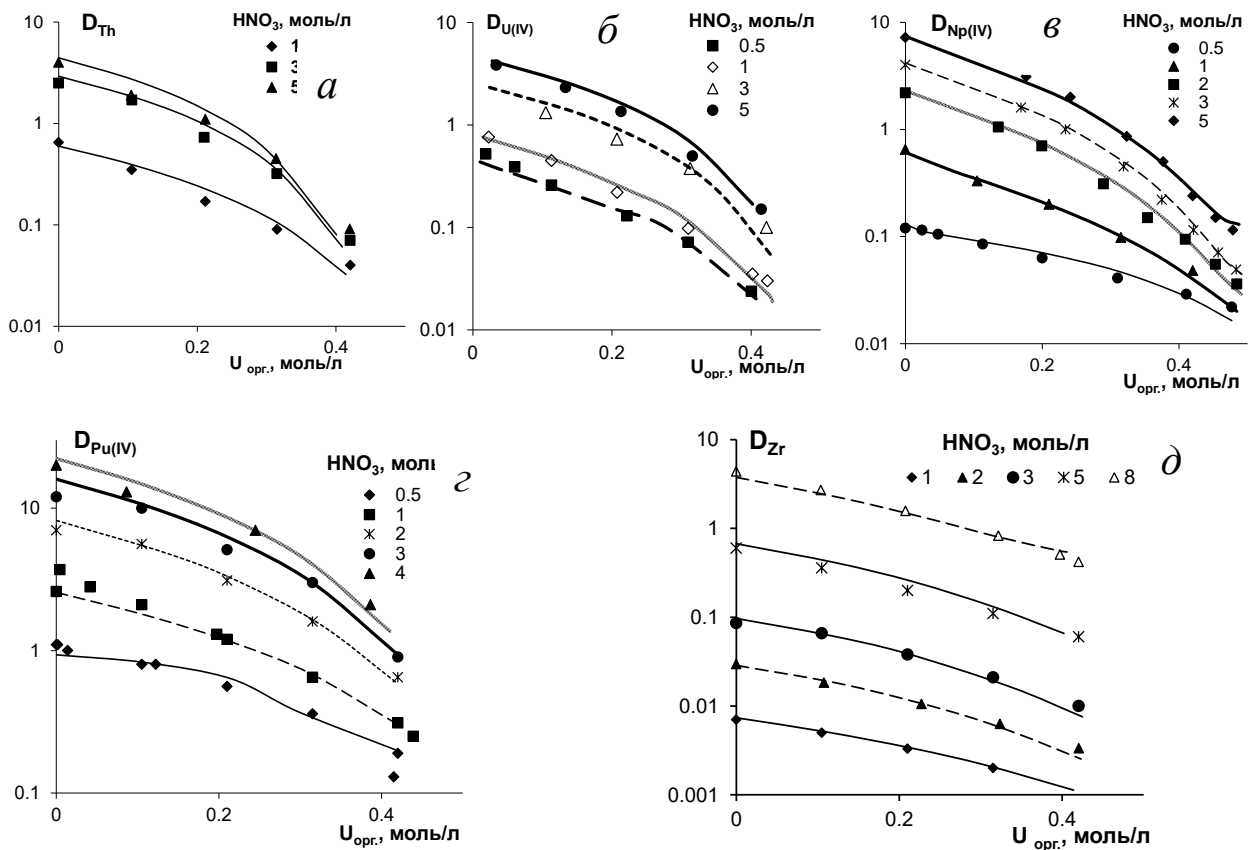


Рис. 4.33. Зависимость коэффициента распределения четырехвалентных актинидов Th (а), U (б), Np (в), Pu (з) и Zr (д) от насыщения экстракта уранилнитратом при различной концентрации HNO_3 в водной фазе.

Предложенная совокупность уравнений оказывается в достаточной мере справедливой в случае, когда четырехвалентные актиниды являются макрокомпонентами наряду с U(VI) (рис. 4.34) и оказывают высаливающее действие на U(VI) , аналогичное неэкстрагирующимся высаливателям. Такое высаливающее действие особенно

характерно для Th и U(IV), которые менее экстрагируемы по сравнению с уранилнитратом. В то же время растворимость и экстрагируемость нитрата циркония слишком малы, чтобы оказать заметное влияние на экстракцию уранилнитрата.

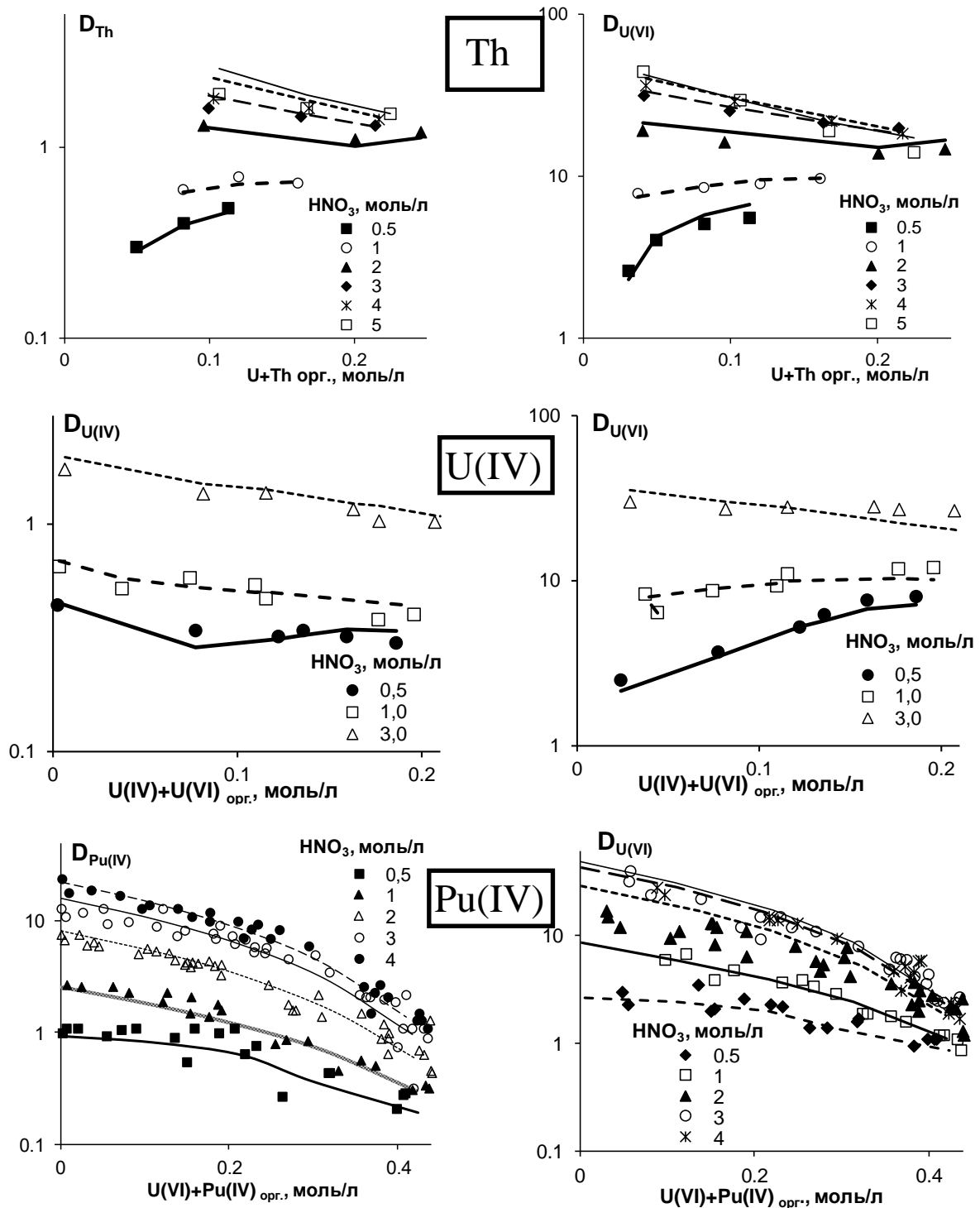


Рис. 4.34. Взаимное влияние четырехвалентных актинидов An(IV): Th, U, Pu и U(VI) на их коэффициенты распределения при их совместной экстракции в 30% ТБФ для различной концентрации HNO_3 в водной фазе

В целом, проведенные расчеты по известным литературным и собственным данным, показали, что «химическая» модель экстракции может быть применена для описания распределения четырехвалентных элементов между их водными растворами и разбавленным ТБФ, в том числе в присутствии уранилнитрата. Однако разнообразие возможных реакций при этом увеличивается, включая так называемые катион-катионные взаимодействия, которые, скорее всего, отражают образование оксокомплексов или нитратных ионных пар. Такой эффект был выявлен ранее путем спектрофотометрических исследований на примерах экстракции Th или Np(IV) в присутствии уранилнитрата [275, 276].

Для полноты картины следует в дальнейшем исследовать катион-катионные взаимодействия различных четырехвалентных элементов между собой, а также влияние высаливателей на их межфазное распределение.

4.3.5. Описание влияния температуры на экстракцию азотной кислоты и актинидов

В предыдущей главе была приведена база данных по влиянию температуры на экстракцию шести- и четырехвалентных элементов из растворов азотной кислоты, в том числе в присутствии макроконцентраций уранилнитрата, и дано математическое описание этого эффекта в рамках модели А.М. Розена с использованием различных уравнений для каждого элемента в определенных валентных состояниях. Простейшим из них было уравнение $\lg K(t) = \lg K_{20} (1 + b (t-20)/(273+t))$ (4.17) для экстракции U(VI) при концентрации HNO_3 менее 3 моль/л; в остальных случаях потребовались более сложные зависимости.

Аналогичная задача возникла перед нами в рамках нового подхода к моделированию экстракционных равновесий в Пурекс-процессе [66, 260], который базируется на допущении параллельного протекания ряда реакций для каждого компонента. Естественно было предположить, что каждая из этих реакций может иметь свою температурную зависимость, причем они могут оказаться разнонаправленными. Это дает принципиальную возможность использовать для реакций с константой, близкой к 1,0, линейное уравнение со своим коэффициентом пропорциональности **b**: $K(t) = K_{20}(1 + b_2 (t-20)/(273+t))$, однако, для унификации расчетов целесообразно пользоваться уравнением (4.17). Значения коэффициентов **b** к константам реакций компонентов, систематизированных в работе [273], для экстракции которых имеются опубликованные данные, сведены в табл.4.1.

Обработка данных по экстракции азотной кислоты (рис.4.35a) показывает, что она мало зависит от температуры, и в описываемых пределах 20–60°C требуется лишь поправка к параметру, характеризующему ассоциацию в экстракте второй молекулы азотной кислоты при ее концентрации более 5-6 моль/л (реакция 1.6).

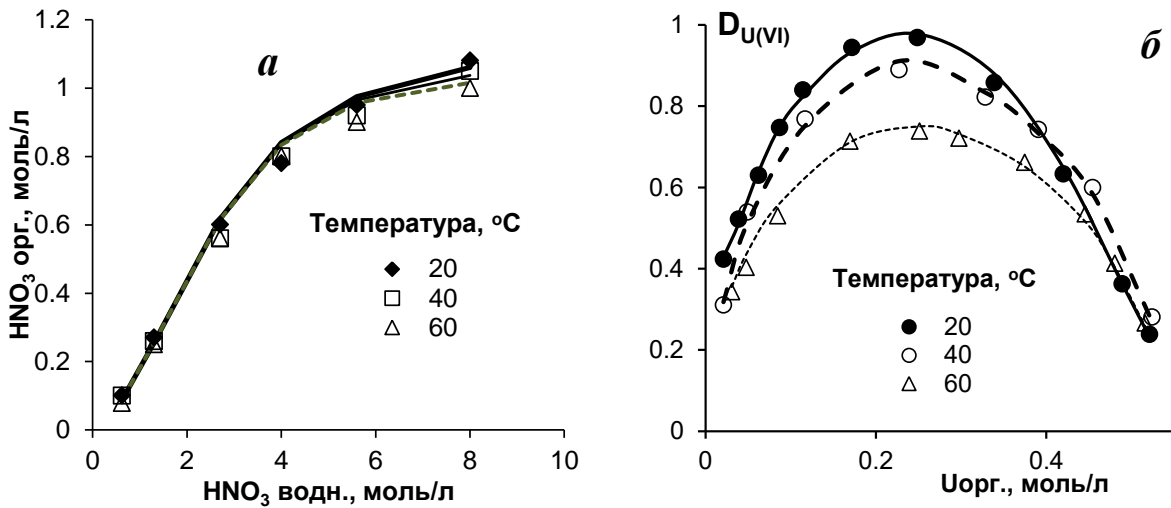


Рис. 4.35. Влияние температуры на экстракцию азотной кислоты (а) и уранилнитрата (б).
Точки – эксперимент, линии – расчет по модели.

Повышение температуры приводит к снижению коэффициентов распределения уранилнитрата во всем диапазоне его концентраций (рис. 4.35б), поэтому параметр b для уравнения 2.2, описывающего образование его дисольвата, имеет отрицательное значение. Снижение коэффициентов распределения при повышении температуры характерно для малых концентраций всех шестивалентных актинидов при любой концентрации HNO_3 (рис. 4.36), для чего требуется введение температурных поправок к константам в соответствующие уравнения табл. 4.1.

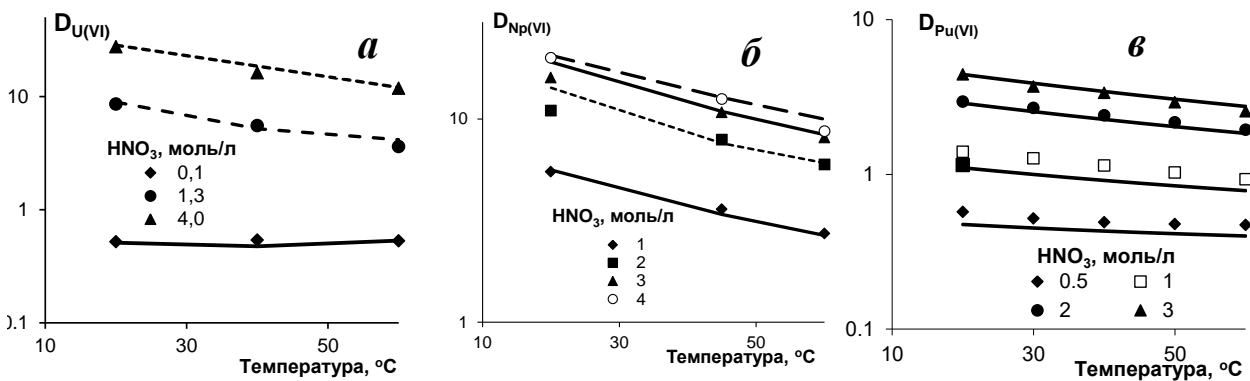


Рис. 4.36. Зависимость коэффициента распределения шестивалентных актинидов от температуры при различной кислотности при низком насыщении ими органической фазы.
а – U, б – Np, в – Pu

Для четырехвалентных нептуния и плутония характерно повышение значений коэффициента распределения, возрастающее с повышением кислотности раствора (рис. 4.37в,г), при этом число уравнений, требующих коррекции, оказывается различным. В то же время, для Th и U(IV) характерно падение коэффициентов

распределения с ростом температуры в широком диапазоне концентраций HNO_3 , что, возможно, связано в наибольшей степени с различной гидролизуемостью этих катионов.

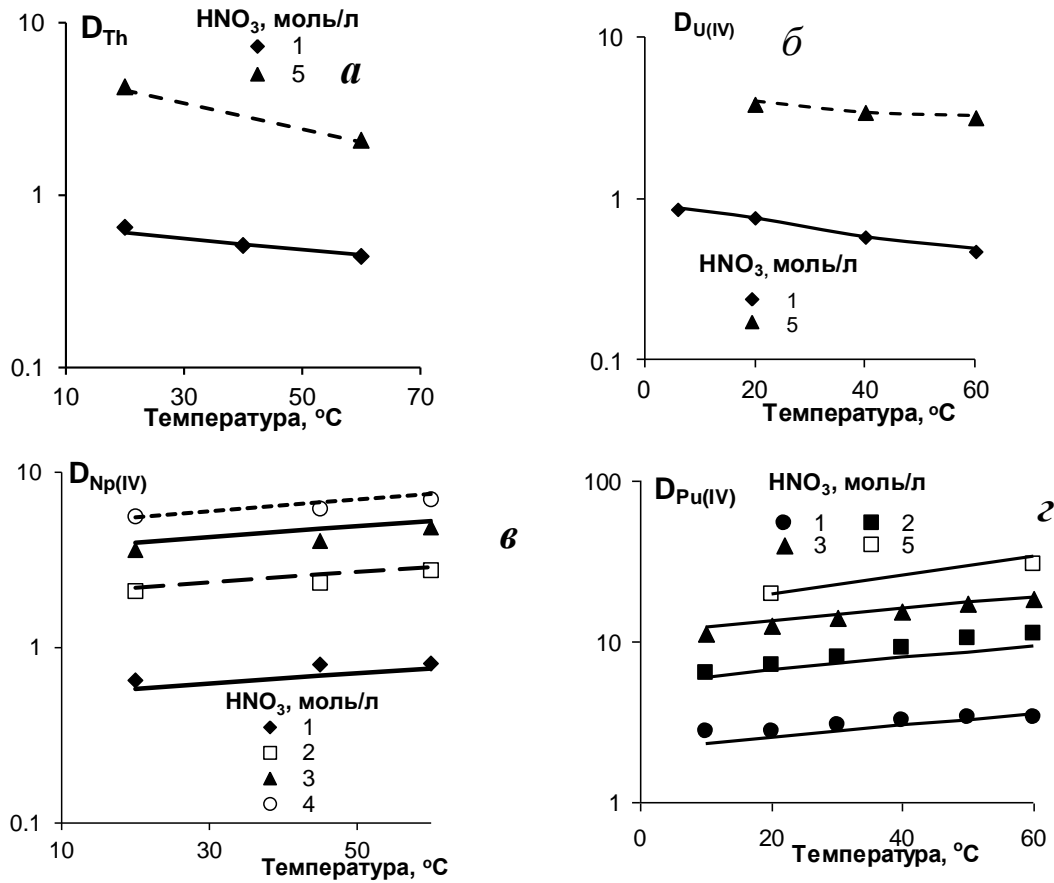


Рис. 4.37. Зависимость коэффициента распределения четырехвалентных элементов от температуры при различной кислотности при низком насыщении ими органической фазы. *a* – Th, *б* – U, *в* – Np, *г* – Pu

Изменение температурного коэффициента в зависимости от концентрации экстрагируемого компонента было исследовано только для U(VI) (рис. 4.38). Данные по экстракции U(VI) и HNO_3 при 20°C были приведены выше.

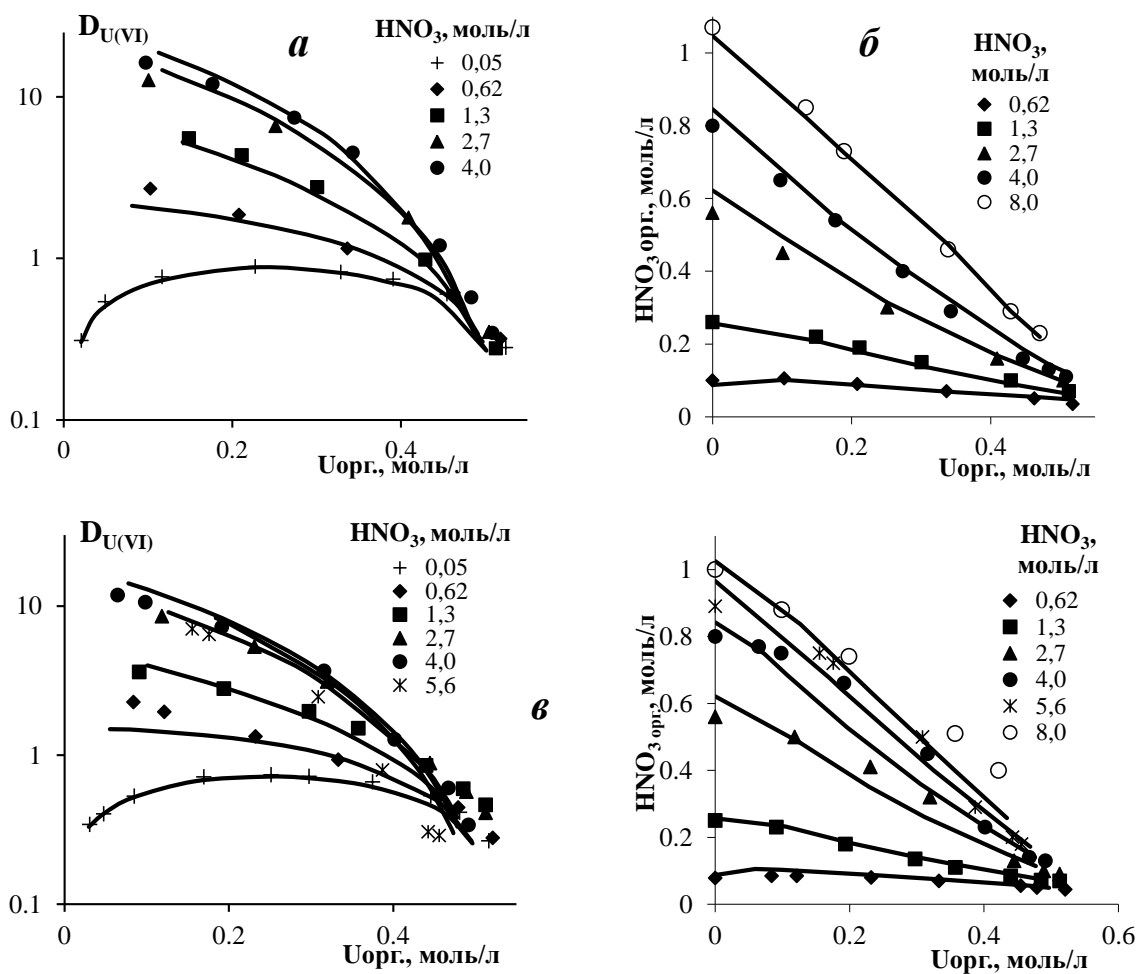


Рис. 4.38. Экстракция уранилнитрата (*a*, *в*) и азотной кислоты (*б*, *г*) в 30% ТБФ с парафинами при температуре 40°C (*a*, *б*) и 60°C (*в*, *г*).

Приведенные в литературном обзоре данные по влиянию насыщения экстракта уранилнитратом на экстракцию $Np(VI)$ при различной температуре для наглядности представлены в иных координатах (рис. 4.39). Они демонстрируют, что введенных температурных поправок (табл.4.1) в совокупности достаточно для описания экстракции в диапазоне температур 20 - 60°C, причем среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных коэффициентов распределения не превышало 6%.

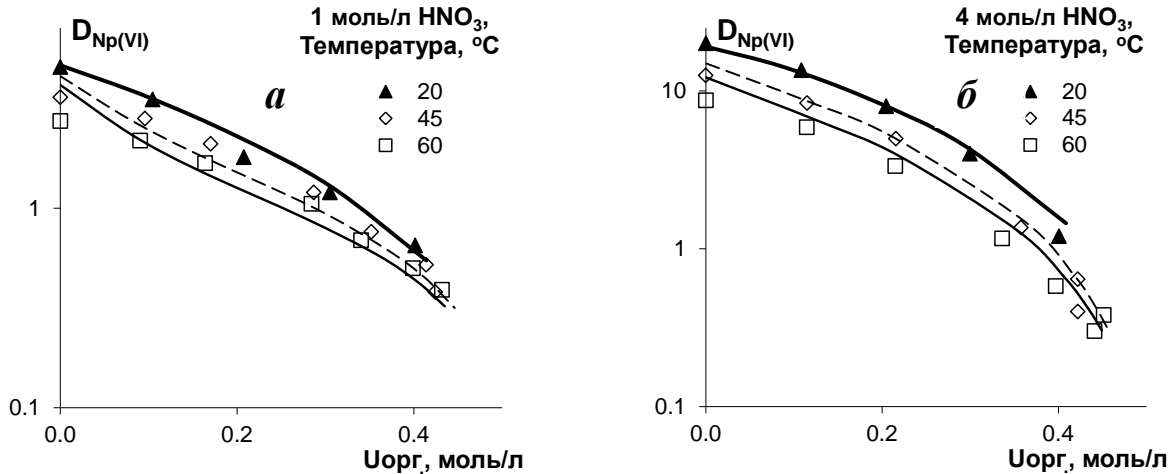


Рис. 4.39. Экстракция Np(VI) в 30% ТБФ с парафинами при температуре 20 – 60 °С при различной концентрации азотной кислоты (моль/л): *a* - 1; *б* - 4.

Данные по влиянию концентрации уранилнитрата на экстракцию четырехвалентных элементов при разных температурах показывают, что для тория и урана(IV) при низкой кислотности повышение температуры приводит к понижению коэффициентов распределения при низком насыщении экстракта уранилнитратом и к их повышению при высоком насыщении (рис. 4.40*a*, *б*). При кислотности 4-5 моль/л HNO_3 для Th и U(IV) с повышением температуры наблюдается понижение коэффициентов распределения во всем диапазоне насыщения экстракта уранилнитратом (рис. 4.40*a*, *б*). Для Np(IV) и Pu(IV) (рис. 4.40*в*, *г*) возрастающий характер температурной зависимости при низкой кислотности и умеренных насыщениях сохраняется, однако с ростом кислотности и насыщения температурный эффект нивелируется.

Проведенная работа показала, что в рамках «химического» подхода к моделированию равновесий в экстракционных азотнокислых системах с разбавленным ТБФ, характерных для Пурекс-процесса, влияние температуры описывается с использованием унифицированного экспоненциального уравнения с одним параметром. Эти уравнения отнесены не только к основному (основным) уравнению (-ям) экстракции, но и к изменению форм элементов в водной фазе, таких как гидратация, гидролиз, нитратное комплексообразование. Вместе с тем выявлено, что изменение температуры может указать на дополнительные взаимодействия, которые не проявляются при обычной температуре.

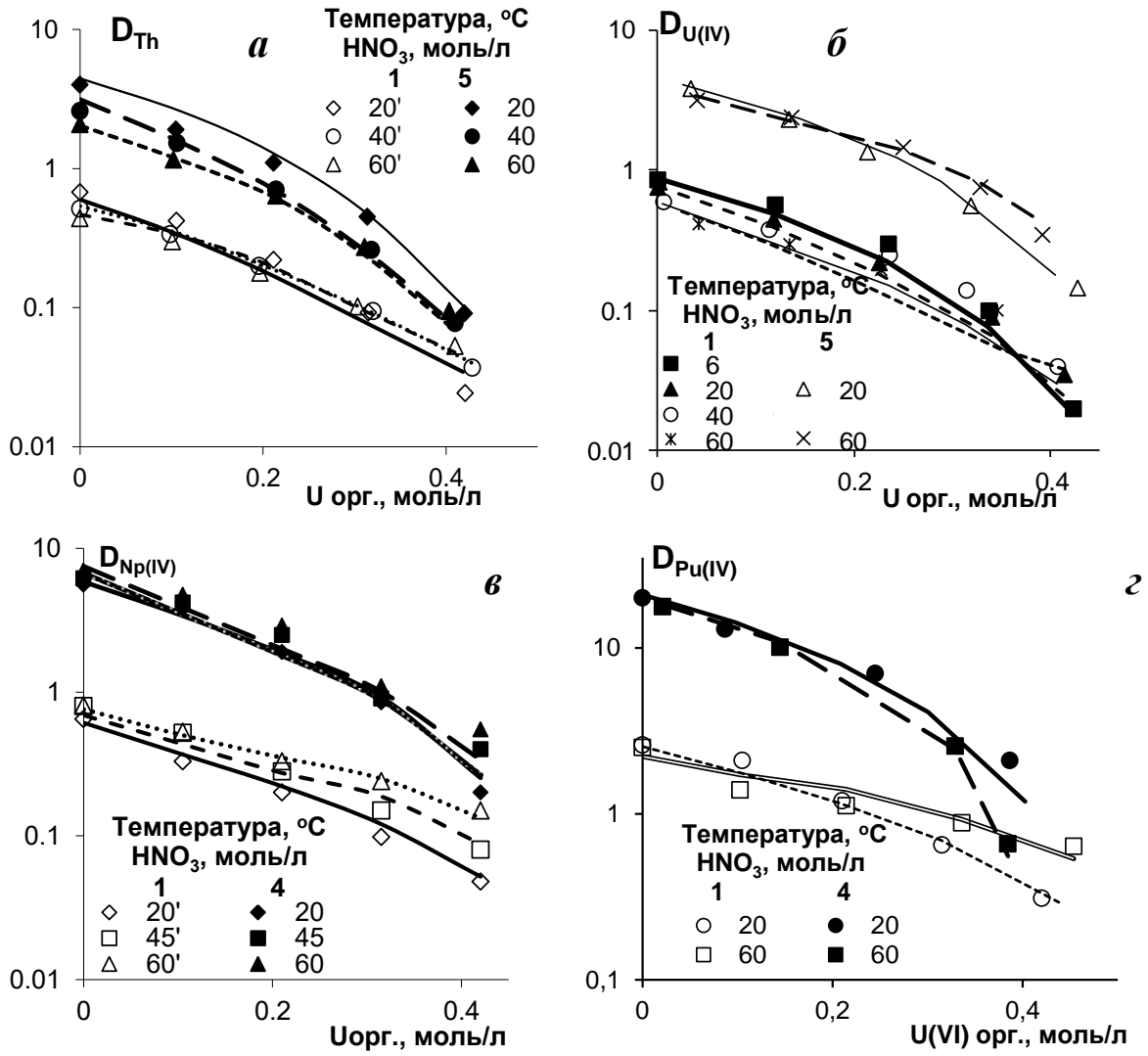
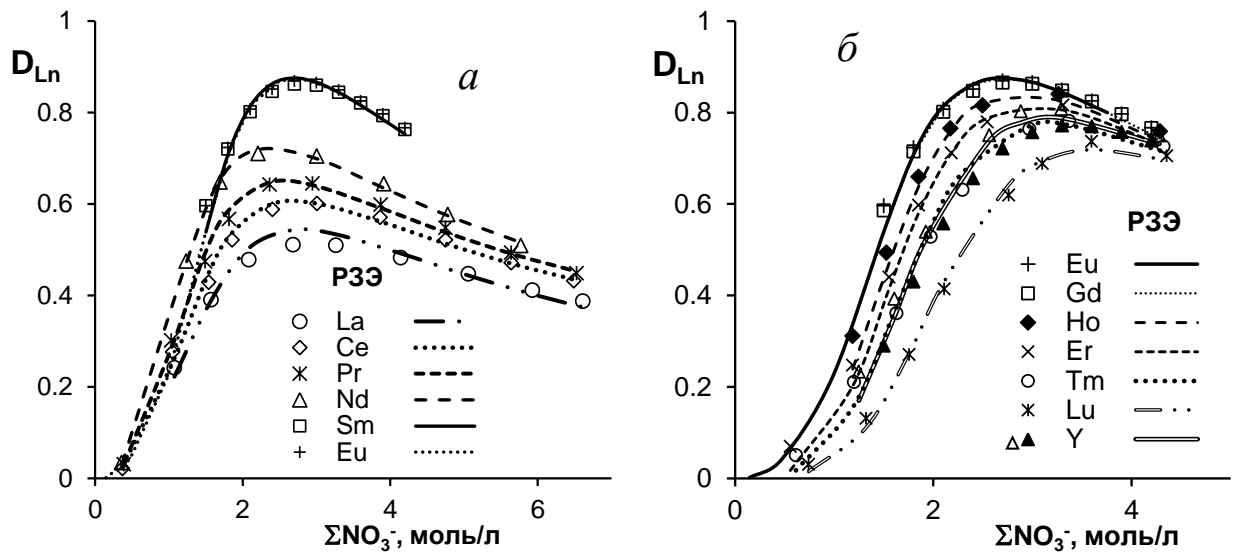


Рис. 4.40. Экстракция Th(*а*), U(IV) (*б*), Np(IV) (*в*), Pu(IV) (*г*) в 30% ТБФ с парафинами при температуре 20 – 60 °С при различной концентрации азотной кислоты.

4.3.6. Описание экстракции трехвалентных элементов

Экстракция нитратов индивидуальных РЗЭ из их нейтральных растворов

Основой для разработки модели послужили литературные данные [117-119]. На рис. 4.41 приведены изотермы экстракции нитратов индивидуальных РЗЭ из их водных растворов, подкисленных до $\text{pH}=2$, для которых имеется достаточно данных по экстракции растворами 50 и 100% об. ТБФ. Для наглядности и сопоставимости изотермы экстракции представлены как функции от концентрации нитрат-иона в водном растворе, которая в данном случае представляет собой утроенную концентрацию РЗЭ. Литературные экспериментальные данные нанесены на рисунок точками, а линиями - результаты расчетов по разработанной модели. При промежуточных и более низких концентрациях ТБФ достоверные данные отсутствуют. Наибольший объем информации относится к европию, который занимает среднее положение в ряду РЗЭ. К сожалению, такие данные, как правило, не охватывают область высококонцентрированных растворов ($>1,5$ моль/л $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$).



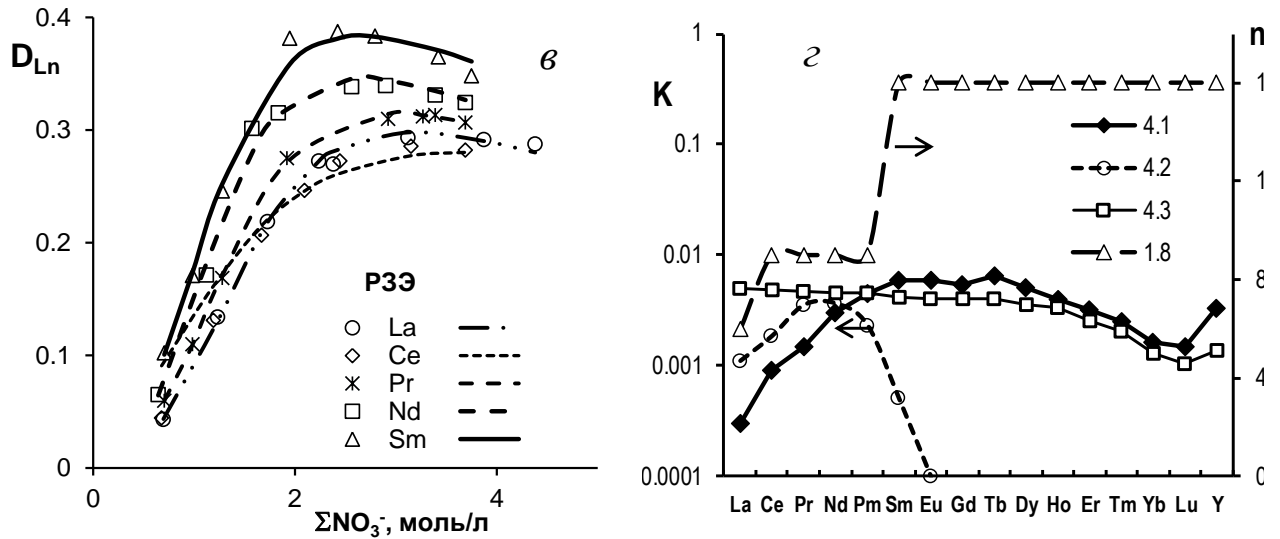


Рис. 4.41. Изотермы экстракции нитратов цериевых (а, в) и иттриевых (б) РЗЭ в 100% (а, б) ТБФ и в 50% ТБФ с С13 (в), а также значения параметров уравнений в табл. 4.5 для каждого элемента (г).

При описании экстракции индивидуальных РЗЭ приходится принимать во внимание не только классическое взаимодействие с образованием трисольвата нитрата РЗЭ, описываемое уравнением 4.1 (табл. 4.5), но и образование тетрасольвата (уравнение 4.2), роль которого снижается по мере роста атомного номера РЗЭ. Возможно, в этом взаимодействии участвует вода. Вклад реакции 4.3 с участием воды как растворителя заметен только при низкой концентрации металла и не превышает 10%. Последнее обусловлено низкими коэффициентами распределения РЗЭ, выходящими за пределы области достоверных значений. Существенную роль играет также связывание воды ионами РЗЭ в водной фазе, ранее введенное нами для высаливателей (уравнение 1.8); при этом эффективное число молекул воды (n), координируемое ионом металла, существенно выше, чем в кристаллогидрате. Значения плотности водной фазы (ρ) рассчитывали также с учетом мольных объемов растворенных компонентов [9]. Значения констант равновесий и параметров нестехиометрических взаимодействий представлены в сводной табл. 4.5 и на рис. 4.41г, а примеры изменения их вклада для нитратов Се и Еу с ростом концентрации элементов — на рис. 4.42. На нем видно, что для $Ce(NO_3)_3$ характерна форма тетрасольвата, а трисольват и гидратосольват существуют по краям области насыщения, тогда как для $Eu(NO_3)_3$ во всем диапазоне преобладает трисольват.

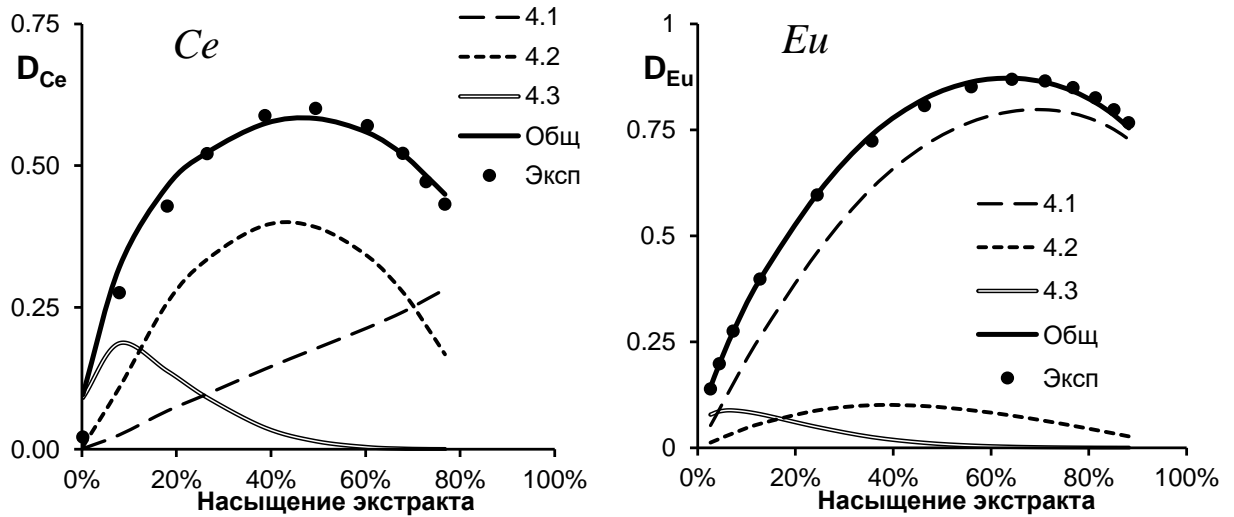


Рис. 4.42. Вклад различных реакций при экстракции нитратов Ce и Eu в 100% ТБФ из их водных растворов различной концентрации.

При разбавлении ТБФ за точку отсчета принимаются значения констант или параметров равновесия для 100% ТБФ, а экстракцию при его более низких молярных концентрациях рассчитывали через его разбавление по уравнению $\lg K = \lg K_{100} - a \cdot \lg(C_{\text{ТБФ}}/C_{100})$, где $\lg K_{100}$ – константа экстракции для 100% ТБФ ($C_{100} = 3,65$ моль/л – концентрация чистого ТБФ), а $\lg K$ – константа экстракции при концентрации ТБФ $C_{\text{ТБФ}}$, а параметр " a " отражает угол наклона зависимости логарифма константы от логарифма относительной концентрации ТБФ (рис. 4.43), причем значения параметра " a " совпадали для всех РЗЭ, для которых имелись соответствующие данные. Это делает модель потенциально пригодной для описания влияния различных разбавителей через параметр " a " в привязке к константе каждого базового уравнения равновесия. По смыслу он подобен коэффициенту активности сольвата металла [10], если принять чистый экстрагент за своего рода стандартное состояние, несмотря на его пребывание в виде жидкости, с тем отличием, что эффект смешения сухих экстрагента и разбавителя не принимается во внимание, что значительно упрощает расчеты.

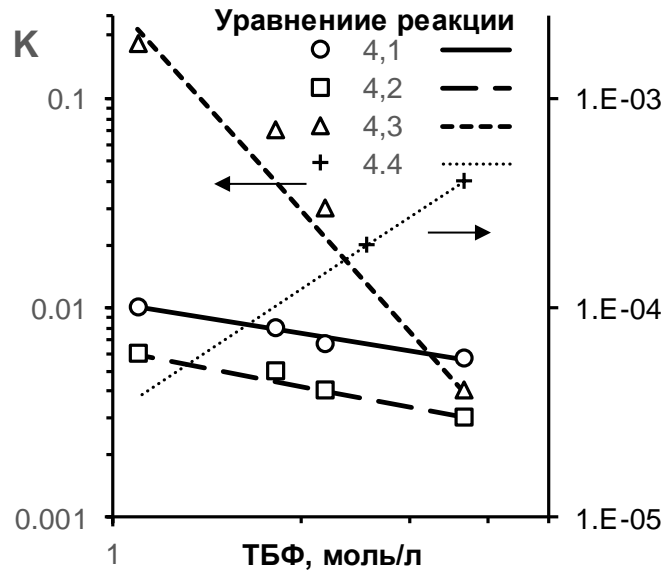


Рис. 4.43. Зависимость констант уравнений экстракции европия от концентрации ТБФ.

Экстракция нитратов РЗЭ из их концентратов

Более сложным случаем является экстракция РЗЭ при их совместном присутствии в виде концентратов, составы которых приведены в табл. 4.6. Имеется две группы таких данных [122, 132, 133], первая из которых касается в основном цериевых земель, а вторые две - иттриевых. Обработка этих данных приведена на рис. 4.44 и 4.45. Совместное распределение РЗЭ хорошо описывается приведенными выше уравнениями и их константами для индивидуальных РЗЭ при их сопоставимых концентрациях. Однако, когда элементы на стыке цериевой и иттриевой подгрупп оказываются в роли микрокомпонентов [122], а в концентрате лантан и церий составляют более 50% (табл. 4.6), извлечение микрокомпонентов в области концентраций, соответствующей максимальным значениям коэффициента распределения, оказывается заметно выше прогноза (рис. 4.44в), что указывает, по-видимому, на соэкстракцию РЗЭ середины ряда и иттриевых РЗЭ ($Ln_{(i)}$) с трисольватом цериевых РЗЭ ($Ln_{(\Sigma)}$) в виде ионной пары с включением воды (табл. 4.5, уравнение 4.4). Этот эффект требует уточнения с проведением тщательных дополнительных исследований с парами индивидуальных веществ для определения констант взаимодействий каждой пары. Для упрощения модели в данной работе рассчитаны значения $K_{4,4}$ для соэкстракции индивидуальных РЗЭ с суммой остальных более легких РЗЭ в водном растворе.

Таблица 4.5. Систематизированные уравнения математической модели экстракции трехвалентных РЗЭ в ТБФ и при его разбавлении парафинами. Параметр «а» отражает влияние общей концентрации ТБФ, а параметр «b» - влияние температуры на константы равновесий.

Уравнение №	Уравнение	Обозначен.	Константы (параметры) для РЗЭ														а			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		Lu	Y	
1.7	$C_{TBP}^*/C_{TBP} = (C_{TBP} \cdot V_{TBP} + C_{разб} \cdot V_{разб.}) / (C_{TBP} \cdot V_{TBP} + C_{разб} \cdot V_{разб.} + Y_{H_2O} \cdot V_{H_2O} + Y_H \cdot V_H + Y_{Ln} \cdot V_{Ln})$	V_{Ln}	~60 мл/моль																	
1.8	$X_{H_2O}^* = (1/M_{H_2O}) \cdot (1000\rho - \sum X_i M_i - X_H M_H) - \sum n_i \cdot X_i$ (M_i - молярная масса, г/моль; X_i - концентрация, моль/л)	$n_{Ln, 1.8}$	6	9	9	9	9	12	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16		
4.1	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_3(s)$	$K_{4.1} \cdot 10^3$ $b_{4.1}$	0,20 1,7	0,88 2	1,5 1,7	3,1 1,7	4,45 -	6,0 1,7	5,7 1,7	5,7 1,6	5,7 1,5	5,05 1,5	4,0 1,4	3,2 1,3	2,7 1,3	1,6 1,3	1,0 1,2	2,9 2,2	-0,48	
4.2	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 4TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_4(s)$	$K_{4.2} \cdot 10^3$ $b_{4.2}$	1,1 2,2	2,0 3,5	3,5 3,6	3,6 3,2	2,0	0,5	0,1											-0,57
4.3	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + mH_2O \cdot TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(H_2O \cdot TBP)_m(s)$	$K_{4.3} \cdot 10^3$ $b_{4.3}$	5,0 3,2	4,9 3	4,7 2,3	4,6 1,8	4,5 -	4,2 1,2	4,0 1,1	4,0 1,0	4,0 0,8	3,6 0,7	3,3 0,5	2,5 0,6	2,1 0,5	1,3 0,5	1,0 0,4	1,4 1,9		-3,3
4.4	$Ln^{3+}_{(\Sigma aq)} + Ln^{3+}_{(i, aq)} + 6NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} + 1.5 H_2O = [Ln_{(\Sigma)}(NO_3)_2(TBP)_3(H_2O)_{1.5}][Ln_i(NO_3)_4]_{(s)}$	$K_{4.4} \cdot 10^4$	-	0,8	1,0	1,2	-	5,3	4,0	3,7	Нет данных							2		
4.5	$H^+_{(aq)} + Ln^{3+}_{(aq)} + 4NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = H[Ln(NO_3)_4(TBP)_3]_{(s)}$	$K_{4.5} \cdot 10^7$	0,1	0,4	0,8	1,0	1,4	4,4	4,7	4,9	15	19	30	45	60	80	135	60		.5

Таблица 4.6. Составы концентратов РЗЭ

Ссылка	№ конц.	Высаливатель	Доля элемента в концентрате, % масс.																	
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y			
[117]	p.9,10	-	20	40	8.8	30	0.85	-	0.35											
	p. 11	-	26	52,7	3	15	1.7	-	1,0	-	0,4	-	0,2							
[127 - 128]	1	-					10	1	14.4	2.6	18.6	6	31							16.4
	2	-					17	1.8	21.8	4.6	31.7	7.6	15.4							0.1
	3	-					6.66	2.43	9.35	1.82	11.6	2.17	6.32	0.24	0.45	0.35				58.6
	5	-											10.8	0.72	5.43	0.63				82.5
[137]		NH ₄ NO ₃	28	52	5	13	1	0.5	0.3											0.2

Таблица 4.7. Параметры гидратации и экстракции высаливателей на 1 моль/л нитрат-иона в уравнениях 1.8.

Уравнение №	Уравнение	Обозначение	1.81	1.82	1.83	1.84	1.85	1.86	1.87	
			LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Fe(NO ₃) ₃	
1.8	$X_{H_2O}^* = (1/M_{H_2O}) \cdot (1000\rho - \sum X_i M_i - X_H M_H) - \sum n_i \cdot X_i$	$n_{Me, 1.8}$	2.1	0.8	1.0			1.5	2.0	2.1

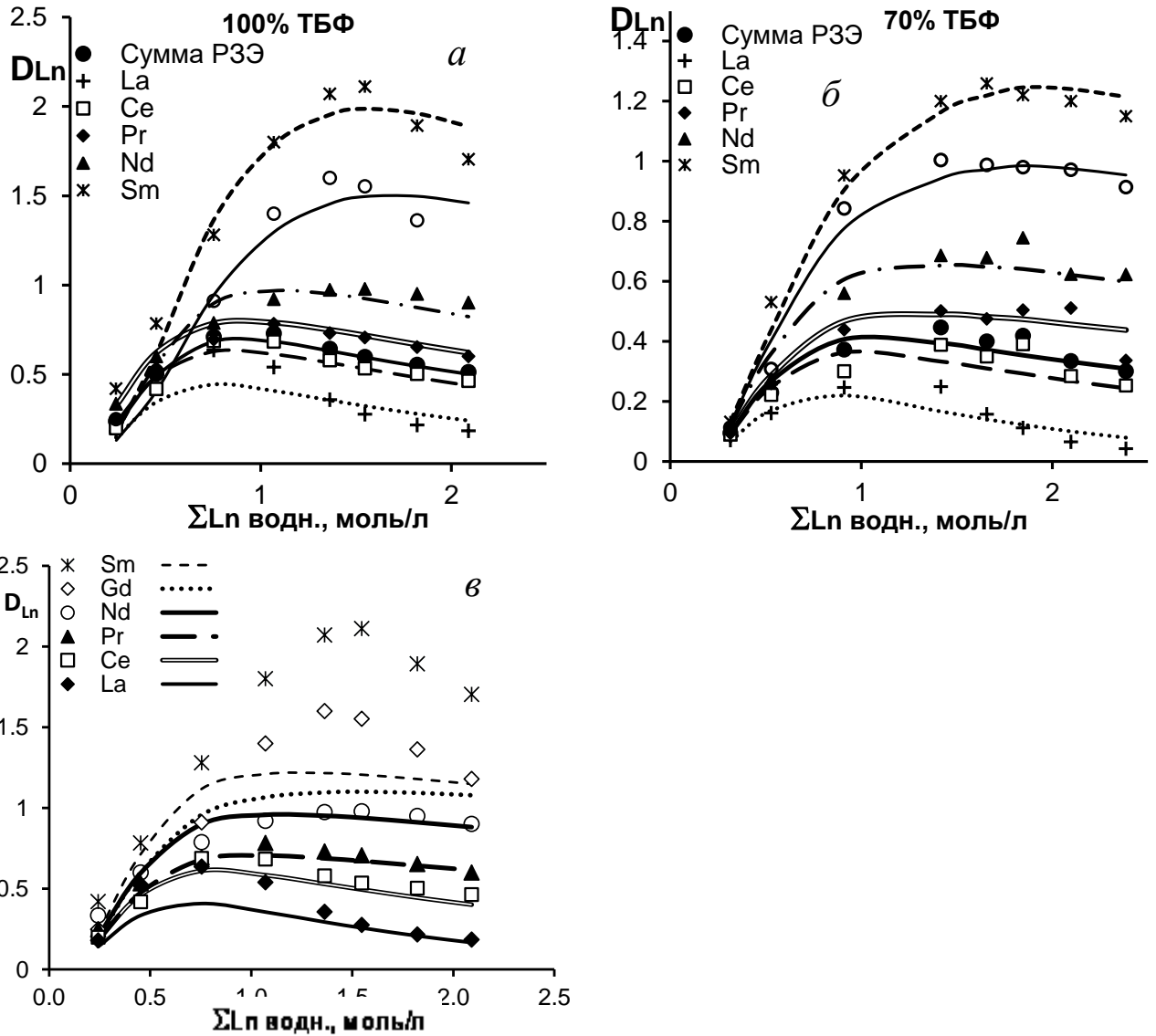
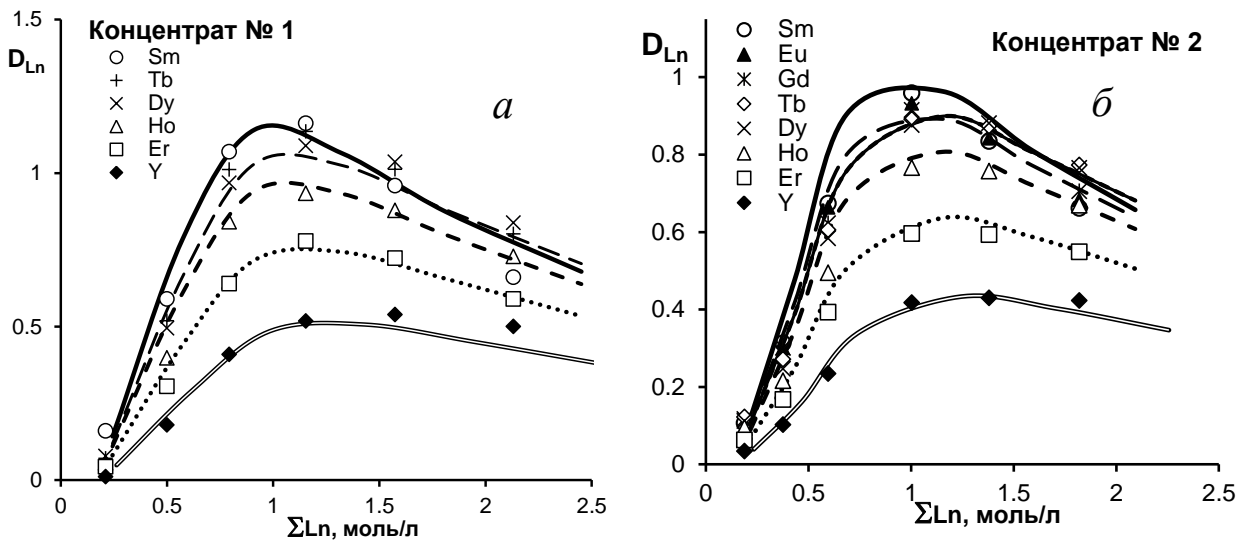


Рис. 4.44. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ цериевой подгруппы от их суммарной концентрации в водной фазе при их экстракции в 100% ТБФ (а, в) и 70% ТБФ (б) [122] при учете соэкстракции лантанидов (а,б) и без ее учета (в).



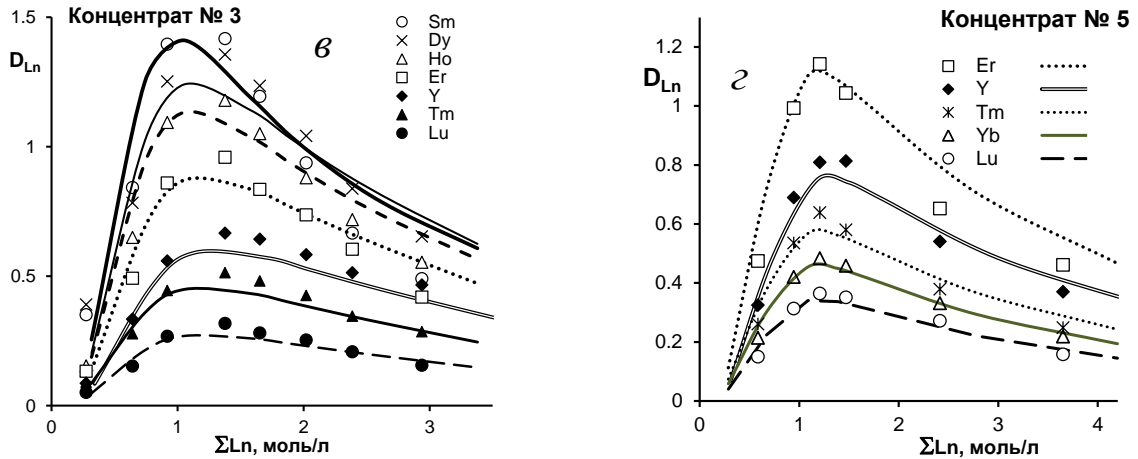


Рис. 4.45. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ иттриевой подгруппы от их суммарной концентрации в водной фазе [132, 133].

Экстракция РЗЭ из растворов высаливателей

Влияние высаливателей на экстракцию РЗЭ в ТБФ в чистом виде можно изучать только в области их малых концентраций, не вызывающих самовысаливания. Граница этой области по данным [134] при экстракции нитратов лантана, гадолиния и гольмия в 20, 40 и 60% ТБФ из раствора 4 моль/л нитрата лития приходится на диапазон их концентраций 0,005 – 0,05 моль/л (рис. 4.46) в соответствии с общей тенденцией изменения коэффициента распределения, который проходит через максимум при 0,0005-0,001 моль/л РЗЭ. Такой характер зависимости может быть связан с образованием плохо экстрагируемых полиядерных гидрокси-комплексов с повышением концентрации РЗЭ. Пока надо принять во внимание, что область достоверных коэффициентов распределения РЗЭ в присутствии высаливателей начинается с 0,002 моль/л Ln, тогда как при более низких концентрациях при указании микроконцентраций результат становится неопределенным.

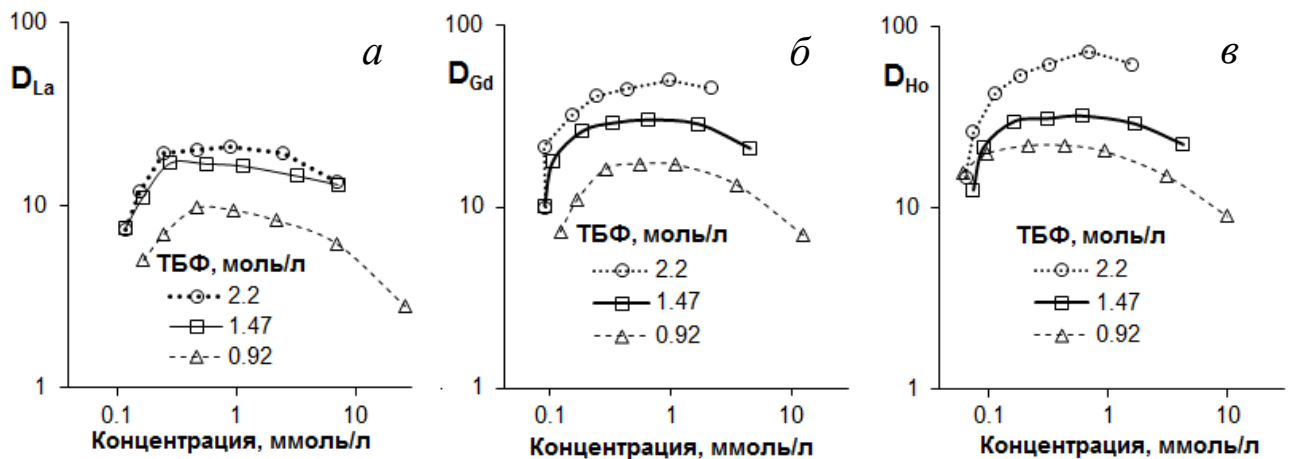


Рис. 4.46. Влияние малых концентраций лантана (а), гадолиния (б) и гольмия (в) в водной фазе на их экстракцию в 20, 40 и 60% ТБФ [129] из 4 моль/л LiNO_3 .

Совместное действие неэкстрагируемого нитрата высаливателя при наличии самовысаливания макроколичеств РЗЭ выборочно отражено на рис. 4.47 (а-г) [135, 182, 183]. В этих расчетах следует ориентироваться на суммарную концентрацию нитрат-иона в водной фазе и на способность высаливателей связывать в ней воду, повышая тем самым кажущуюся концентрацию экстрагируемого элемента (уравнение 4.6, табл. 4.5). Наибольшее влияние оказывает трехзарядный нитрат алюминия, который связывает более 6 молекул воды на 1 моль соли, тогда как однозарядные катионы связывают по 1 молекуле воды. Эти выводы не могут быть подтверждены для других концентраций ТБФ, поскольку такие данные практически отсутствуют.

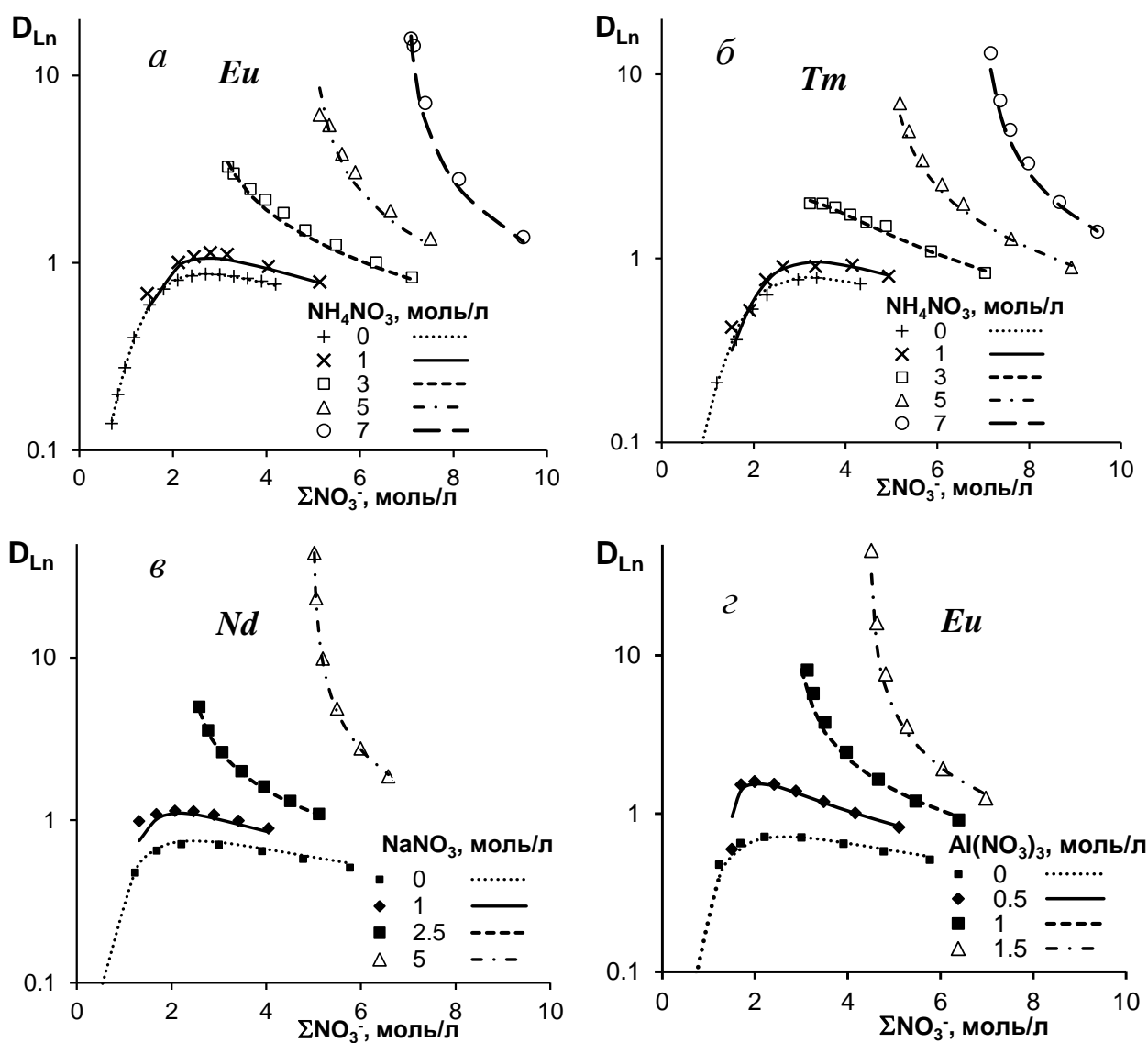


Рис. 4.47. Зависимости коэффициентов распределения макроконцентраций европия (а, г), тулия (б) и неодима (в) от суммарной концентрации нитрат-иона при их экстракции 100% ТБФ в присутствии нитратов аммония (а, б), натрия (в) и алюминия (г).

Особое внимание следует уделить экстракции РЗЭ при высаливании их нитратом лития, поскольку в этом случае, по-видимому, имеет место кажущаяся сверхстехиометрическая экстракция РЗЭ, поскольку соотношение ТБФ:Ln в органической фазе оказывается меньше 3 (табл. 4.8). Указанный эффект усиливается с уменьшением радиуса иона РЗЭ и со снижением общей концентрации ТБФ. Так, при экстракции иттрия в 20% ТБФ из 5,4 моль/л LiNO_3 с полным насыщением экстракта иттрием отношение ТБФ:Y ~ 1 . Вероятно, такая картина может быть обусловлена преобладанием в экстракте комплексной соли РЗЭ с литием [122] типа $\text{Li}[\text{Y}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})]$, аналогичной известной комплексной кислоте $\text{H}_x[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+x}(\text{ТБФ})_n]$ [116, 119]. При этом авторами [122] предполагалось, что $n=3$, как и в нейтральном сольвате. На наш взгляд, $n=1$, а значение x зависит от концентрации катиона высаливателя, в частности H^+ или Li^+ . При этом со снижением концентрации ТБФ достаточно круто падает концентрация экстрагированной воды, что резко снижает коэффициент распределения нитрата лития, который, вероятно, экстрагируется в виде гидрато-сольватов [120, 3] (рис. 4.48).

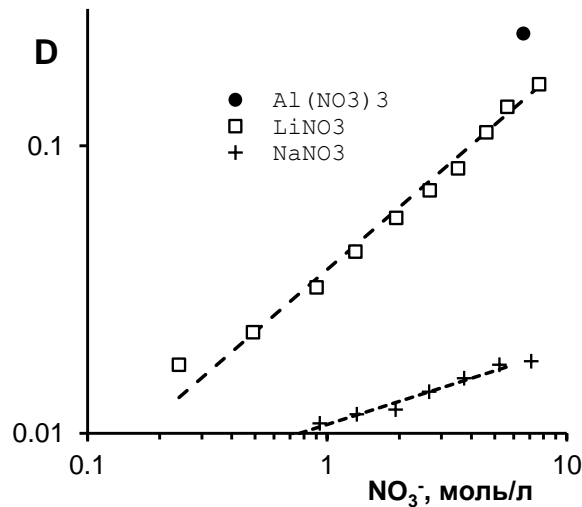


Рис. 4.48. Экстракция высаливателей в 100% ТБФ.

Таблица 4.8. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных при экстракции нитратов иттрия и церия(III) в ТБФ (разбавитель – бензол) на фоне 5,4 моль/л LiNO_3 .

Эле- мент	Конц. ТБФ об- щая, моль/л	Эксперимент			Расчет		Макс. конц. [Ln(NO ₃) ₃ (ТБФ) ₃]	ТБФ / Ln(орг)	
		Концентрация в фазе, моль/л		D	Концентр. в орг. фазе, моль/л	D		эсп.	расч.
		Водн.	Орг.						
Y	3.65	1.19	1.31	1.10	1.17	0.98	1.17	2.68	3.01
	2.56	1.19	0.85	0.92	0.81	0.68	0.82	2.89	3.03
	1.83	1.17	0.87	0.74	0.57	0.49	0.58	2.02	3.07
	0.73	1.22	0.65	0.54	0.22	0.18	0.23	1.07	3.15
Ce	3.65	0.88	0.72	0.81	1.05	1.19	1.17	4.90	3.34
	2.56	0.88	0.56	0.64	0.72	0.82	0.82	4.37	3.40
	1.83	0.88	0.48	0.55	0.51	0.58	0.58	3.65	3.47
	0.91	0.87	0.35	0.40	0.24	0.28	0.29	2.51	3.66

В свою очередь, снижение экстрагируемости нитрата лития при разбавлении ТБФ способствует переходу упомянутой выше комплексной соли РЗЭ и лития в экстракт из концентрированного раствора высаливателя в водной фазе, где имеет место сильное нитратное комплексообразование [121, 187].

«Сверхстехиометрическая» экстракция значительно слабее в случае цериевых РЗЭ, где она проявляется только в сильноразбавленном ТБФ, тогда как в чистом ТБФ и при относительно небольшом его разбавлении D_{Ce} заметно ниже расчетного для аналогичной системы с нитратом алюминия, характеризующейся примерной равным кажущимся коэффициентом гидратации. Известно, что нитратное комплексообразование у цериевых РЗЭ является более слабым в сравнении с иттриевыми РЗЭ, и поэтому сдвиг в сторону экстракции комплексного аниона является для них менее выраженным [121]. К сожалению, количественно эти эффекты не могут быть описаны моделью в настоящее время ввиду ограниченности экспериментальных данных.

Экстракция нитратов РЗЭ из их концентратов в присутствии высаливателей.

В работе [187] приводится математическое описание экспериментальных данных, полученных одним из авторов в дипломной работе, которая посвящена экстракции цериевых РЗЭ из Соликамского концентрата в 100% ТБФ (табл. 4.6). Высаливателем являлся нитрат аммония, причем его концентрация понижалась с ростом суммарной молярной

концентрации РЗЭ. Результат обработки этих данных с использованием вышеуказанных уравнений вполне удовлетворителен, что отражено на рис. 4.49. Данные для более сильных высаливателей [122] носят отрывочный характер и не могут быть однозначно интерпретированы.

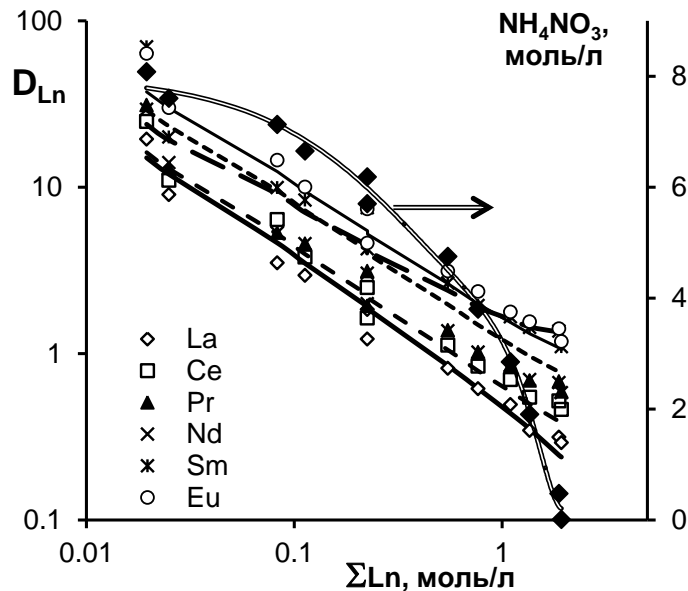


Рис. 4.49. Зависимости коэффициентов распределения РЗЭ цериевой и переходной подгрупп в 100% ТБФ от их суммарной концентрации в равновесной водной фазе в присутствии снижающегося количества нитрата аммония [187].

Влияние температуры на экстракцию РЗЭ из нейтральных растворов

Из данных, приведенных на рис. 4.47 [188] следует, что экстрагируемость лантана в ТБФ заметно падает с ростом температуры, причем эффект снижается с ростом концентрации элемента (рис. 4.50а). Температурные зависимости логарифмов констант уравнений 4.1 - 4.3 (рис. 4.47б) удовлетворительно описываются уравнением:

$$\lg K(t) = \lg K_{20} (1 + b (t-20)/(273+t)) \quad (4.17) [273] .$$

При этом с ростом температуры медленно снижается плотность органической фазы, и, соответственно, молярная концентрация ТБФ, однако, емкость экстрагента по лантану остается неизменной вследствие снижения роли экстракции в форме тетрасольвата (уравнение 4.2) при возрастании роли трисольвата (уравнение 4.1) (рис. 4.50б).

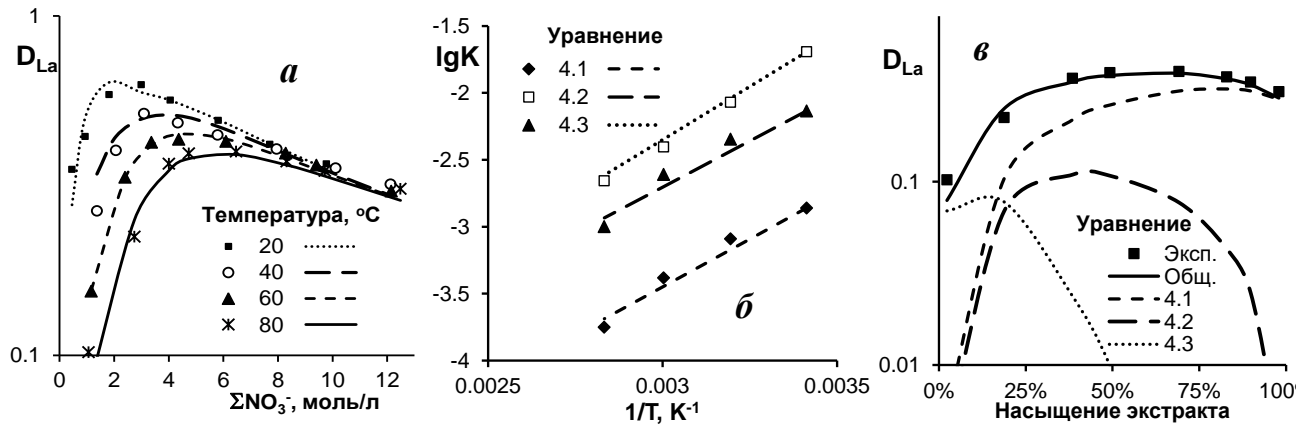


Рис. 4.50. Температурные зависимости коэффициентов распределения лантана (*a*) [182], констант равновесий 4.1-4.3 (*б*) при экстракции в 100% ТБФ, а также расчетное распределение экстрагированных форм от насыщения экстракта (*в*) при температуре 80°C.

В присутствии высаливателей (нитраты натрия и алюминия) [135, 182] характер температурных зависимостей при экстракции цериевых РЗЭ не изменяется (рис. 4.51).

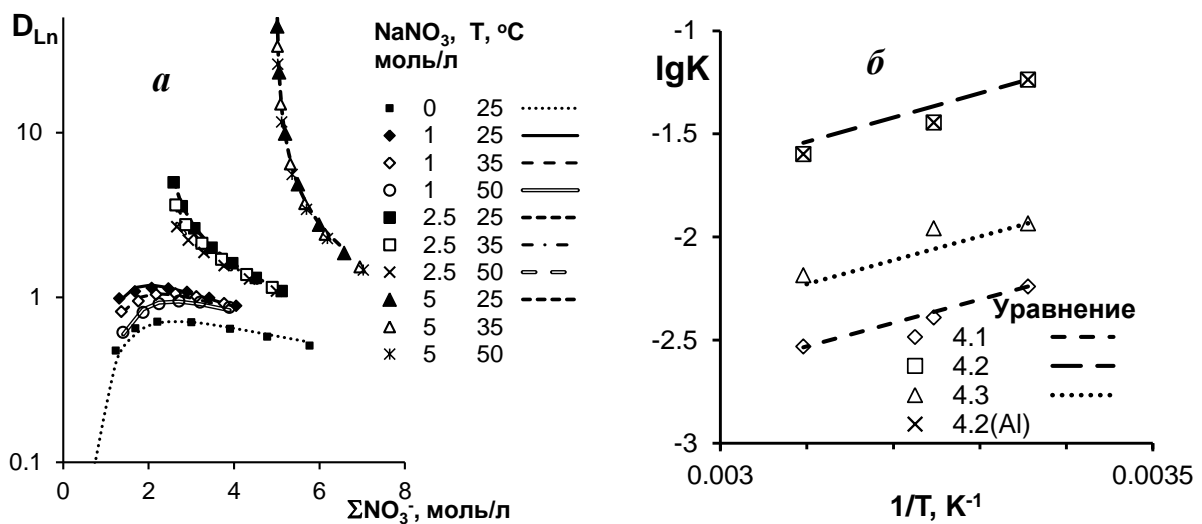


Рис. 4.51. Температурные зависимости коэффициентов распределения неодима (*a*) [183] и констант равновесий 4.1-4.3 (*б*) при экстракции в 100% ТБФ в присутствии нитратов натрия или алюминия.

Для иттриевых РЗЭ прямые экспериментальные данные приведены для гольмия (рис. 4.52). Однако для остальных они могут быть восстановлены с использованием так называемых термодинамических констант образования трисольвата РЗЭ при разных температурах, приведенных в [182, 183].

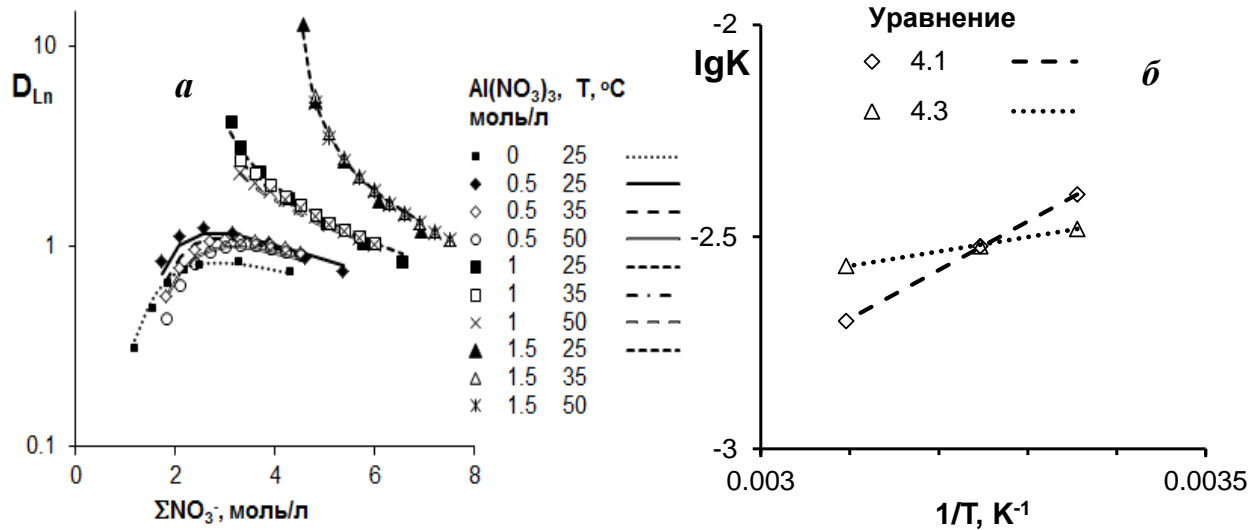


Рис. 4.52. Температурные зависимости коэффициентов распределения гольмия (а) [182], а также констант равновесий уравнений 4.1 и 4.3 (б) при экстракции в 100% ТБФ в присутствии нитрата алюминия.

Обработка всех данных показывает (рис. 4.53), что значения коэффициента **b** для констант уравнения 4.1 линейно снижаются от значения 1.9 до 1.3. Уравнение 4.2, как указывалось выше, вырождается для иттриевых РЗЭ. Для цериевых РЗЭ значения коэффициентов **b** для уравнения 4.2 лежат в интервале 2,2 – 3,5, проходя через максимум. Для констант уравнения 4.3 это значение нелинейно падает с атомным номером РЗЭ в интервале 3,2 – 0,5 (рис. 4.53). Для реакции 4.4 (соэкстракция иттриевых и цериевых РЗЭ) отсутствует база данных при различных температурах. Итоговые результаты отражены в сводной табл. 4.5.

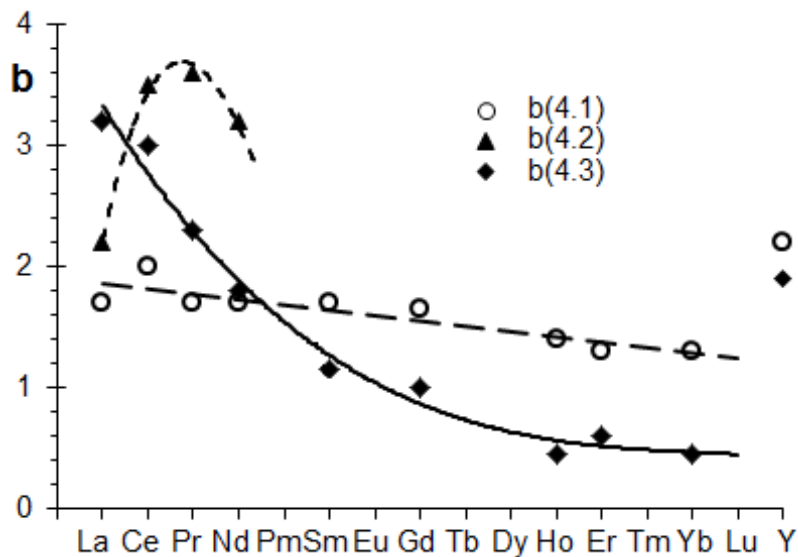


Рис. 4.53. Изменение температурного коэффициента **b** для уравнений 4.1 – 4.3 в зависимости от атомного номера (наименования) РЗЭ.

Таким образом, на примере РЗЭ предложена и применена к широкому массиву экспериментальных данных унифицированная математическая модель экстракции в ТБФ и растворы, полученные его разбавлением. Модель базируется на представлениях о параллельном протекании большого числа равновесных взаимодействий одного компонента в водной и органической фазах, причем эти взаимодействия связаны уравнениями материального баланса по каждому компоненту системы. В данной работе это описание ограничено нейтральными растворами нитратов чистых РЗЭ и их смесей, а также присутствием нейтральных нитратных солей в качестве высаливателей.

Показано, что экстракция макроконцентраций РЗЭ (выше 0,005 моль/л) в нейтральной среде при любой концентрации ТБФ описывается системой из трех уравнений параллельно протекающих экстракционных взаимодействий с образованием трисольвата, тетра-сольвата и гидратосольвата (уравнения 4.1, 4.2 и 4.3, соответственно) при учете кажущейся гидратации РЗЭ и высаливателей в водной фазе с помощью параметра 1.8. Уравнения применимы в присутствии различных высаливателей (в частности, нитраты аммония, натрия, кальция и алюминия), за исключением нитрата лития, где возможно образование солевых форм ацидокомплексов (ионных пар) в обеих фазах. Преобладающим взаимодействием, характерным для всех РЗЭ, является образование трисольвата и гидрато-сольвата, тогда как образование тетрасольвата, которое следует интерпретировать как сольватобразование лантанидов с участием димера ТБФ, заметно проявляется лишь у первых РЗЭ цериевой подгруппы.

Одновременно с ростом номера элемента возрастает склонность к экстракции в виде анионного комплекса, что проявляется в случае соэкстракции иттриевых РЗЭ с превосходящим количеством цериевых РЗЭ (уравнение 4.4) и соэкстракции РЗЭ в различной мере с нитратом лития. Этот эффект подлежит прямой экспериментальной проверке с отдельными парами РЗЭ. Вместе с тем, эффект экстракции РЗЭ в виде анионного комплекса не доходит до их димеризации в экстракте или соэкстракции с другими нейтральными высаливателями.

Разбавление ТБФ парафинами (в принципе, любым разбавителем) описывается показателем "а" зависимости логарифма константы реакции от логарифма относительной концентрации ТБФ.

Температурная зависимость констант равновесия описывается обычным уравнением для каждой реакции и каждого элемента с помощью параметра "b", значение которого для базовой реакции 4.1 (образование трисольвата РЗЭ) медленно снижается по ряду РЗЭ. Для

уравнения 4.2 кривая ограничивается фактически четырьмя элементами (La – Nd) и характеризуется наличием максимума (как и для самой константы), но далее вырождается сама реакция 4.2. Применительно к уравнению 4.3 соответствующая кривая имеет монотонно падающий характер, обусловленный, по-видимому, относительным ростом роли экстракции РЗЭ в виде гидратосольвата с повышением температуры.

Зависимости коэффициентов распределения для всех РЗЭ от концентрации нитрата (рис. 4.41), имеют максимум при 2-3 моль/л NO_3^- , однако взаимное расположение и вид этих зависимостей для последовательного ряда РЗЭ заметно отличаются от привычного вида таковых при экстракции микроконцентраций РЗЭ из растворов азотной кислоты. Последние имеют максимум и минимум для РЗЭ цериевой группы, тогда как для РЗЭ иттриевой группы экстремумы сглаживаются, и зависимость превращается в монотонно возрастающую. При этом кривые для почти всех цериевых РЗЭ (начиная с празеодима) и для все иттриевых РЗЭ пересекаются примерно в той же области 2-3 моль/л NO_3^-

Суммарная погрешность расчета коэффициентов распределения $\leq 10\%$.

Влияние азотной кислоты на экстракцию микроколичеств РЗЭ и ТПЭ

Результаты, достигнутые в работах [269, 281], позволяют перейти к описанию экстракции нитратов трехвалентных РЗЭ и ТПЭ 5-100% ТБФ и его растворами в парафинах в присутствии азотной кислоты и уранилнитрата с использованием унифицированной модели. Спецификой этого этапа работы является то, что подавляющее большинство данных получено на микроконцентрациях элементов, в большинстве случаев радиохимическими методами. Следует отметить, что такого рода данные характеризуются меньшей надежностью вследствие чистоты экстрагентов и реагентов по содержанию комплексообразующих микропримесей и даже качества дистиллированной воды. При этом две группы данных стоят несколько особняком, а именно экстракция микроколичеств Am в присутствии высаливателей без HNO_3 [140].

Экстракция микроколичеств РЗЭ из растворов азотной кислоты описана в работе [119].

Для описания экстракции трехвалентных РЗЭ и ТПЭ, использован тот же набор уравнений реакций, включающий образование трисольвата нитрата РЗЭ, тетрасольвата РЗЭ за счет экстракции димером ТБФ, которое характерно только для элементов цериевой группы, экстракцию гидрато-сольвата, экстракцию в виде аниона или комплексной кислоты, т.е. в

виде формы, которая проявляется при высокой кислотности раствора. Значения констант уравнений 4.1 - 4.7 представлены в таблице 4.5 для РЗЭ и в таблице 4.9 для ТПЭ.

Таблица 4.9. Уравнения математической модели экстракции трехвалентных актинидов в ТБФ при его разбавлении парафинами.

Уравнение №	Уравнение	№ п/п	Pu	Am	Cm	a (Am)	a (Pu)
4.1	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_3_{(s)}$	$K_{4.1} \cdot 10^3$	0.006	1.25	1.8	1.0	-0.08
4.2	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + 4TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(TBP)_4_{(s)}$	$K_{4.2} \cdot 10^2$	6.3	1.8	1.0	-1.9	-1.0
4.3	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + mH_2O \cdot TBP_{(s)} = Me(NO_3)_3(H_2O \cdot TBP)_m_{(s)}$	$K_{4.3} \cdot 10^3$	4.4	3.7	3.0	-3.7	-2,7
4.4	$Ln^{3+}_{(\Sigma aq)} + Ln^{3+}_{(i, aq)} + 6NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} + 1.5 H_2O = [Ln_{(\Sigma)}(NO_3)_2(TBP)_3(H_2O)_{1.5}][Ln_i(NO_3)_4]_{(s)}$	$K_{4.4} \cdot 10^4$	-	-	-	-	-
4.5	$H^{+}_{(aq)} + Ln^{3+}_{(aq)} + 4NO_3^{-}_{(aq)} + 3TBP_{(s)} = H[Ln(NO_3)_4(TBP)_3]_{(s)}$	$K_{4.5} \cdot 10^7$	-	0.7	1.4	0.51	-
4.7	$Me^{3+}_{(aq)} + 3NO_3^{-}_{(aq)} + UO_2(NO_3)_2(TBP)_2_{(s)} = [UO_2(NO_3)(Me(NO_3)_4)(TBP)_2]_{(s)}$	$K_{4.7} \cdot 10^2$	2.0	-	-	-	-

В качестве примера на рис. 4.54 представлены зависимости коэффициентов распределения Ce, Eu и Y от концентрации азотной кислоты при различной концентрации ТБФ. Для младших РЗЭ зависимости имеют вид кривой с максимумом и минимумом коэффициента распределения с увеличением концентрации азотной кислоты, которые сглаживаются с ростом атомного номера. Второй подъем на этих зависимостях обусловлен образованием комплексной кислоты по реакции 4.5, что видно из долевого распределения форм на примере европия (рис. 4.55).

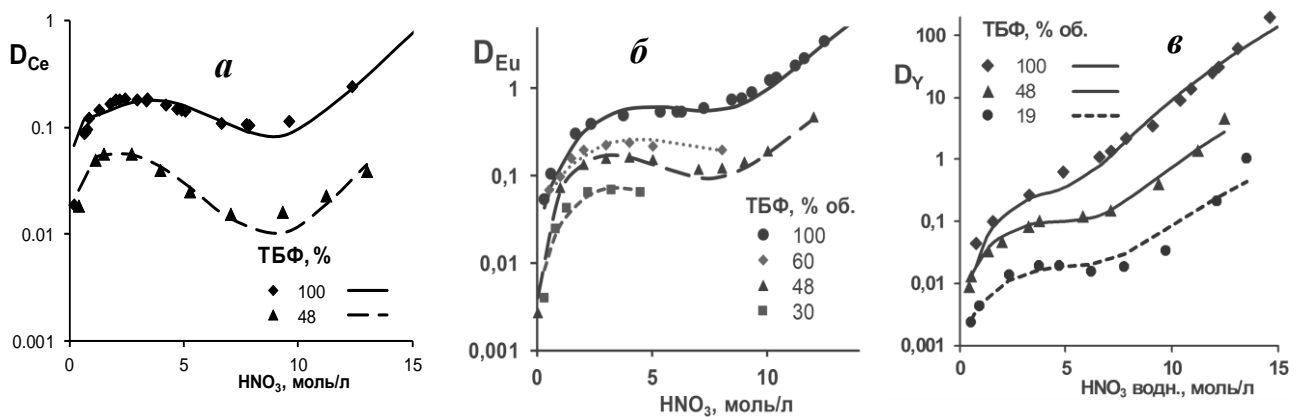


Рис. 4.54. Влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию Ce (а), Eu (б) и Y (в) в ТБФ различной концентрации.

Данные рис. 4.56 показывают, что увеличение концентрации иттрия в водной фазе приводит к росту его коэффициента распределения при низкой кислотности вследствие дополнительного самовысаливания, однако этот эффект сглаживается с ростом кислотности из-за снижения доли «свободного» ТБФ.

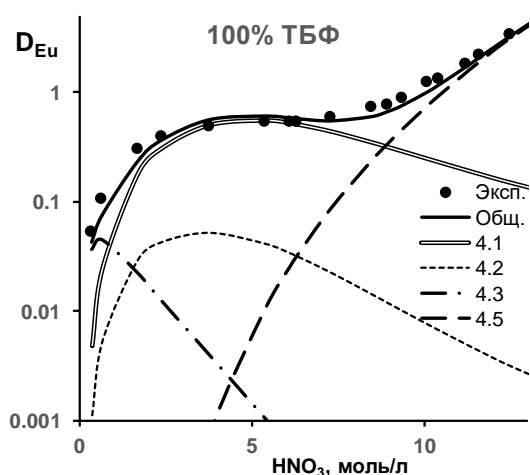


Рис. 4.55. Долевое распределение форм микроконцентраций Eu при экстракции в 100%

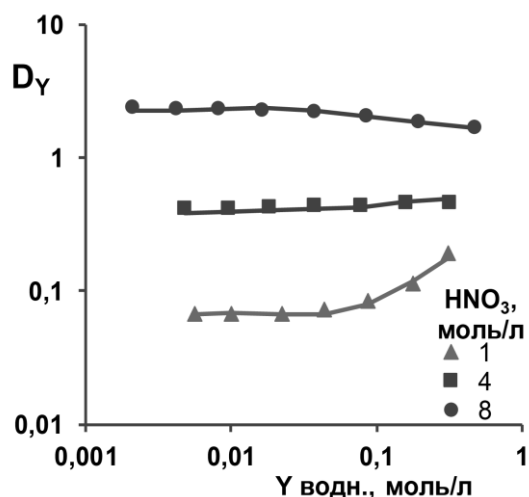


Рис.4.56. Изотермы экстракции Y в 100% ТБФ

Рисунок 4.57 демонстрирует, что значения коэффициентов распределения Am и Cm близки и лежат между соответствующими значениями для празеодима и прометия во всем диапазоне концентраций азотной кислоты.

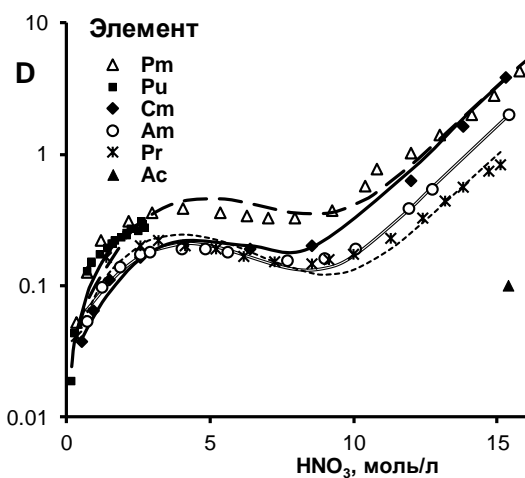


Рис. 4.57. Влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию трехвалентных элементов в 100% ТБФ

На рис. 4.58 данные для Pu(III) ограничены кислотностью 4 моль/л вследствие его окисления при более высокой концентрации HNO_3 .

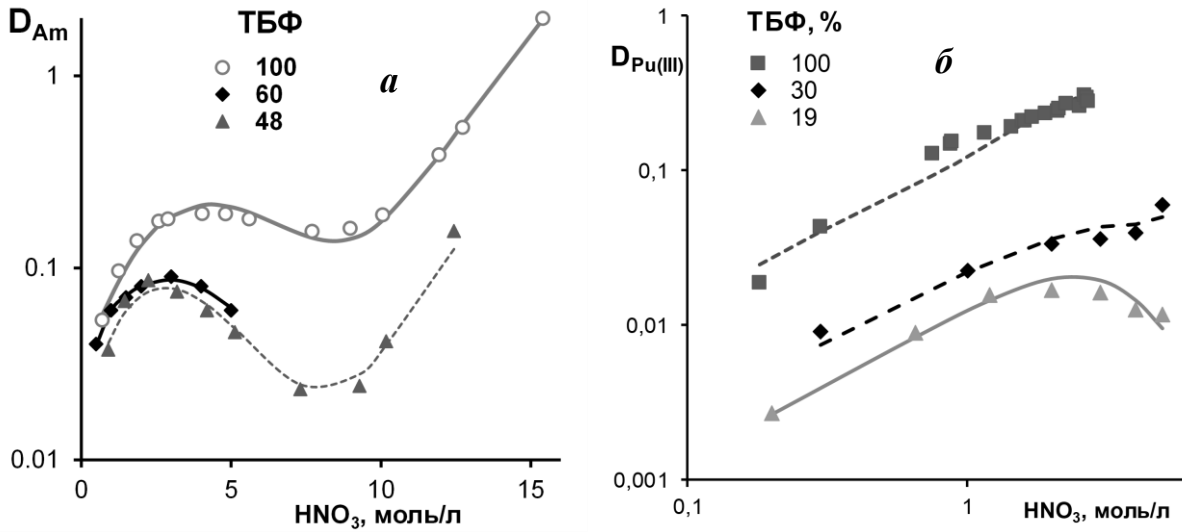


Рис. 4.58. Влияние азотной кислоты на экстракцию микроконцентраций трехвалентных америция (а) и плутония (б) трибутилфосфатом различной концентрации

Влияние различных высаливателей на экстракцию Am описывалось, как и в случае РЗЭ с помощью параметра гидратации n , определяющего количество молекул воды, как бы связанной с катионом высаливателя, влияние которых убывает в ряду $Al > Li > Fe > Ca > Na > NH_4$ (рис. 4.59).

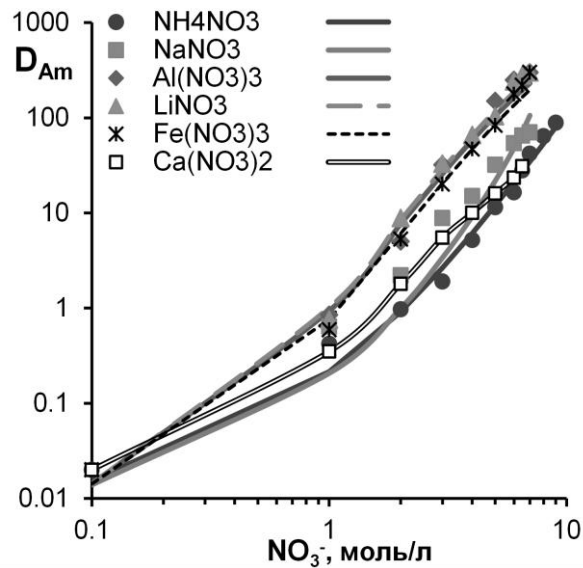


Рис. 4.59. Влияние высаливателей на экстракцию микроконцентраций актиноидов в 100% ТБФ

Имеется единственный пример совместного высаливающего действия азотной кислоты и нитратных солей на экстракцию РЗЭ, причем в 50% ТБФ (рис. 4.60). Увеличение кислотности приводит к резкому падению коэффициента распределения европия вследствие насыщения экстракта кислотой на фоне 6 моль/л нитрат-иона высаливателя. При этом с нитратом аммония высаливающий эффект выражен слабее.

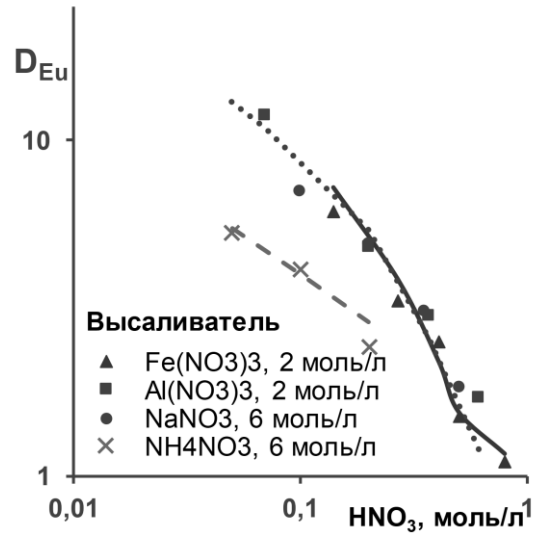


Рис. 4.60. Влияние азотной кислоты и высаливателя на экстракцию европия 50% ТБФ в Изапаре М

При совместной экстракции трехвалентного Pu с U(VI) приходится дополнительно вводить уравнение 4.7 (таблица 4.9), отражающее его соэкстракцию с уранилнитратом в виде ионной пары (рис. 4.61).

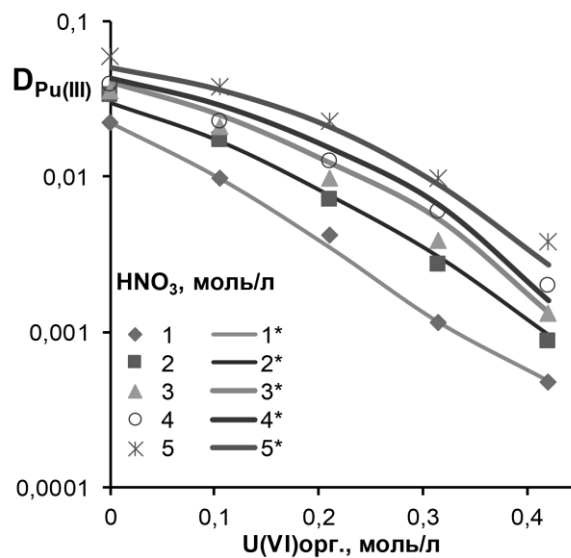


Рис. 4.61. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на экстракцию Pu(III) в 30% ТБФ

4.3.7. Взаимное влияние комплексообразования четырехвалентных элементов и анионов пертехнециевой и хромовой кислот на их экстракцию

Соэкстракция технеция и циркония.

Сильная соэкстракция пертехнетат-иона и нитрата циркония [282, 283,157] при извлечении в разбавленный ТБФ, оказывающая большое влияние на переработку ОЯТ АЭС,

известна достаточно давно. Она оказывает большое влияние на переработку ОЯТ АЭС на последующих стадиях процесса экстракции вследствие каталитического действия Тс на разложение гидразина при восстановительном разделении U и Pu в Пурекс-процессе [284].

В работе [285] было показано, что такая соэкстракция при концентрации азотной кислоты 1-5 моль/л обусловлена анионным обменом одnogонитрат-иона в сольвате циркония на пертехнетат-ион. Таков же механизм соэкстракции иона TcO_4^- дисольватом нитратов уранила [161], плутония(IV) [162] и тория [163] с ТБФ. Вместе с тем, позже было показано [287], что в области 8 моль/л HNO_3 соэкстракция усиливается, приводя к соотношению в экстракте $Tc:Zr > 1$, однако это явление тогда не нашло должного объяснения. При этом следует отметить, что ни в одной работе не отражено сколь-нибудь систематически влияние технеция на экстракционное распределение циркония.

В табл. 1.52 Приложения приведены данные по взаимному влиянию Zr и Tc при их экстракции в 30% ТБФ с парафинами при температуре 20 °С, из которых следует, что усиливающее действие является взаимным. Эта тенденция сохраняется и при насыщении экстракта уранилнитратом (табл.1.53 Приложения), хотя последнее несколько ослабляет этот эффект. В табл. 1.54 и 1.55 Приложения приведены данные по влиянию температуры на взаимодействие уранилнитрата с Tc при их экстракции и на соэкстракцию Zr и Tc в присутствии урана.

При обработке экспериментальных данных использованы ранее выведенные уравнения равновесия и их константы для экстракции HNO_3 и U, а новые уравнения (7.51-7.54), отражающие взаимодействие циркония и технеция, приведены в таблице 4.4.

Сопоставление экспериментальных данных с расчетом по модели представлено на рис. 4.62 – 4.69 параллельно для Zr и Tc. Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных коэффициентов распределения не превышало 6%.

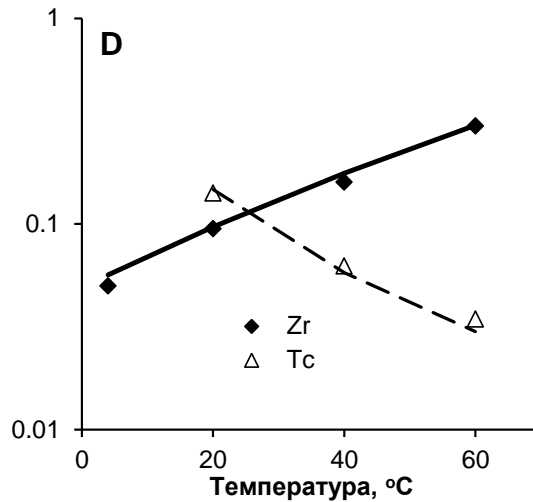
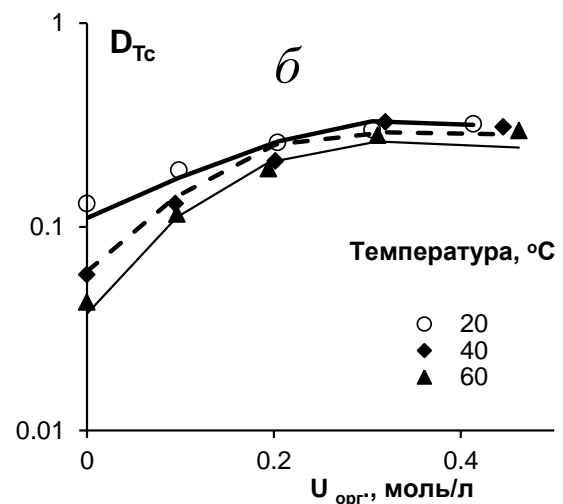
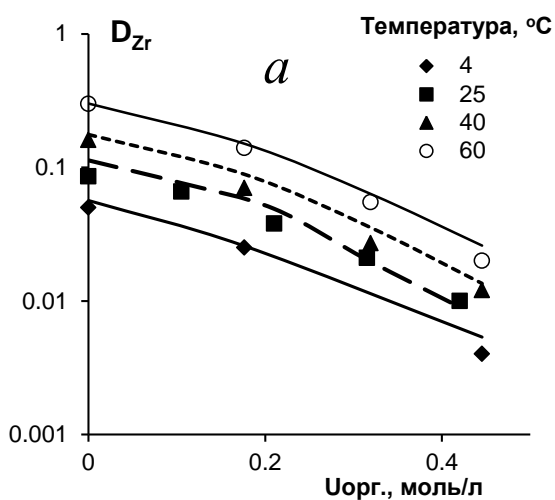


Рис. 4.62. Влияние температуры на экстракцию циркония и технеция в 30% ТБФ. Исходная концентрация циркония 0,022 моль/л, технеция 0,01 моль/л, 3 моль/л HNO_3 .

Рис. 4.62 демонстрирует разнонаправленное изменение коэффициентов распределения циркония и технеция при повышении температуры: для циркония, как и других четырехвалентных элементов, наблюдается повышение, в то время как для технеция наблюдается их заметное понижение.

Присутствие в экстракционной системе уранилнитрата не изменяет характер температурной зависимости коэффициентов распределения как циркония, так и технеция (рис. 4.63). При этом в ходе обработки данных по взаимодействию урана и технеция при экстракции была выявлена необходимость введения дополнительного уравнения (6.15) для охвата области низкой кислотности.



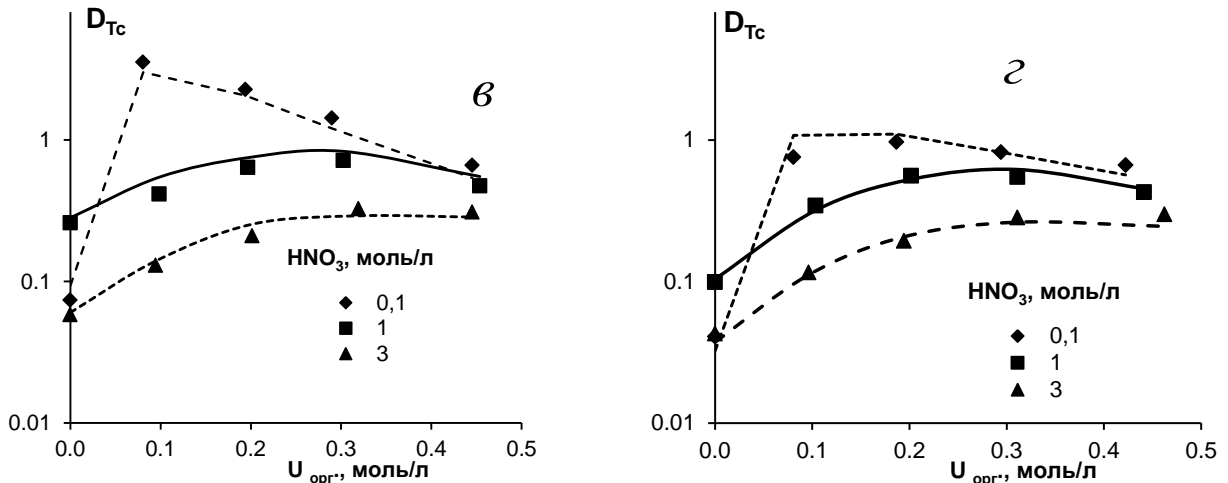


Рис. 4.63. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на экстракцию циркония (а) и технеция (б, в, з) при различной температуре и кислотности. Температура 40 (в) и 60 °С (з).

Рис. 4.64 демонстрирует взаимное влияние циркония и технеция на их экстракцию в ТБФ при совместном присутствии при комнатной температуре. Существенное увеличение коэффициентов распределения как циркония, так и технеция отражено в модели введением реакций (7.51-7.54). Следует отметить также, что помимо общепринятого обмена нитрат-иона на пертехнетат-ион в дисольвате нитрата циркония, в сильноокислой области имеет место образование в экстракте смешанной тетранитропертехнетатоциркониевой кислоты (уравнение (7.53)), аналогичной пентанитроциркониевой кислоты в бестехнециевой системе. Реакция димеризации циркония дополняется комплексообразованием гидролизного димера с технецием (уравнение (7.51)).

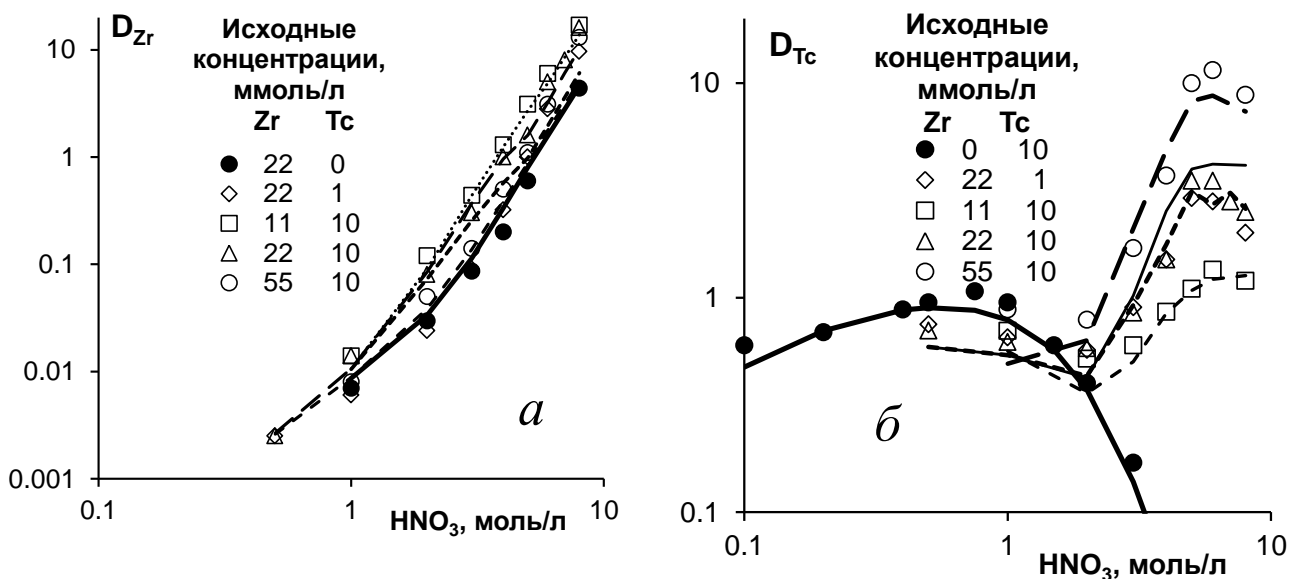


Рис. 4.64. Взаимное влияние циркония (а) и технеция (б) на их экстракцию в 30% ТБФ с парафинами из растворов азотной кислоты. Температура 20°С.

Для наглядности распределение форм циркония и технеция при их отдельной и совместной экстракции в 30% ТБФ представлено на рис. 4.65а-в, причем цифрами обозначены соединения согласно номерам уравнений из табл. 4.4. Из рис. 4.65б следует, что определяющий вклад в экстракцию циркония в присутствии технеция при концентрации азотной кислоты менее 5 моль/л вносит уравнение 7.52, а при более высокой кислотности – 7.53. Еще больший вклад эти формы вносят в экстракцию технеция в присутствии циркония (рис. 4.65в). При значительном превышении концентрации технеция над концентрацией циркония увеличивается доля соединения, образующегося по уравнению 7.54, которое содержит цирконий и технеций в соотношении 1 к 2. При обратном соотношении при высокой кислотности существенную роль играет экстракция комплексных кислотных форм циркония по уравнению 3.5.

Относительное распределение форм Zr и Tc, соответствующее рис. 5 а-в представлено на рис. 4.66а-в. Из него следует, что снижение концентрации циркония в водной фазе вследствие повышения кислотности приводит к быстрому исчезновению димерной формы (уравнение 3.7) циркония в водной фазе, в то время как для технеция с повышением кислотности наблюдается плавный переход из анионной формы в форму недиссоциированной технециевой кислоты. При совместном присутствии в водной фазе появляется ассоциат циркония и технеция по уравнению 7.51, однако его доля весьма незначительна.

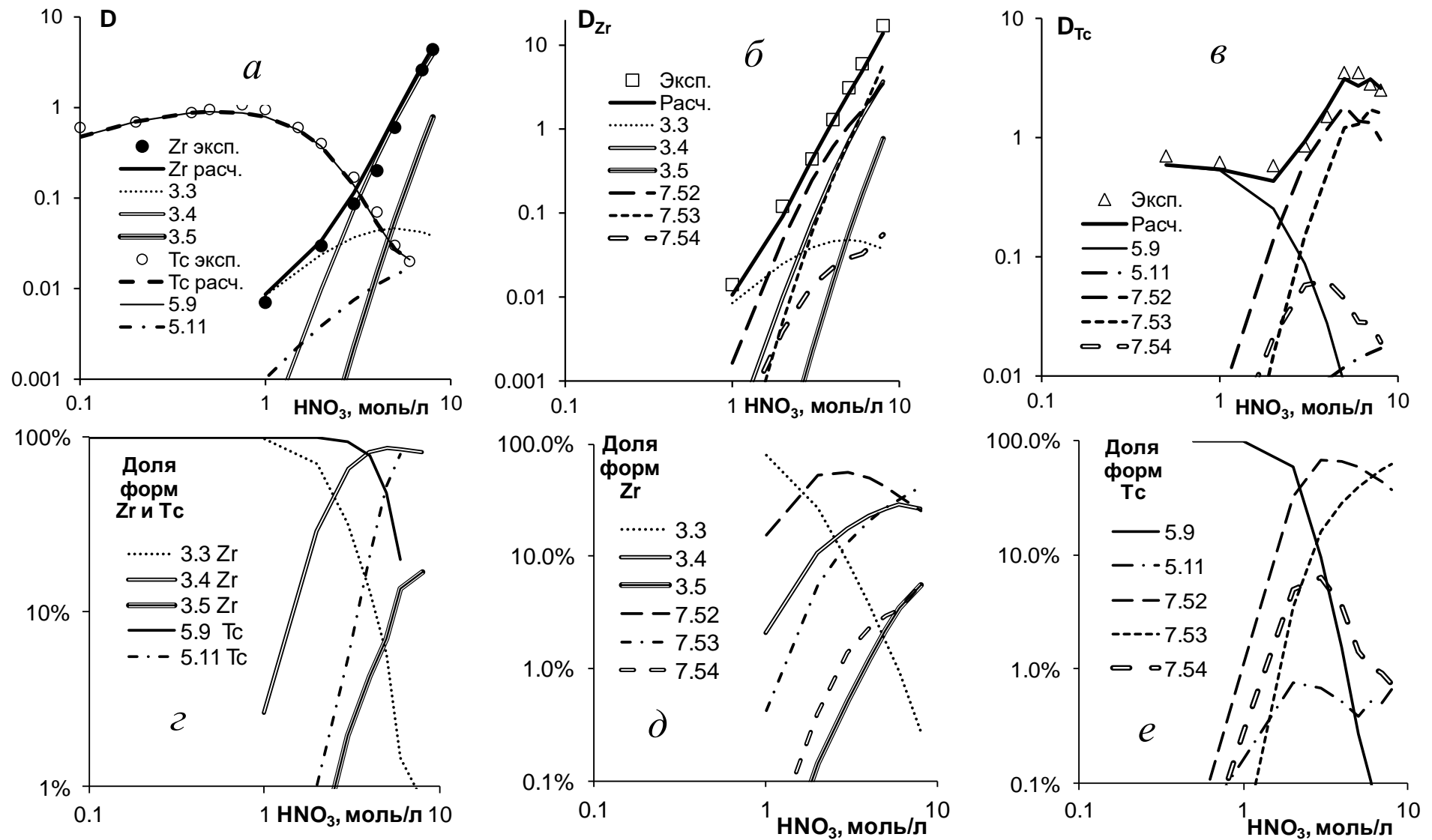


Рис. 4.65. Коэффициенты распределения форм Zr (а, б) и Tc (а, в) при отдельной и совместной экстракции в 30% ТБФ из растворов азотной кислоты и их относительное содержание в экстрактах (г, д) и (г, е), соответственно.
 Концентрация Zr 0,02 моль/л, Tc 0,01 моль/л, температура 20 °С.

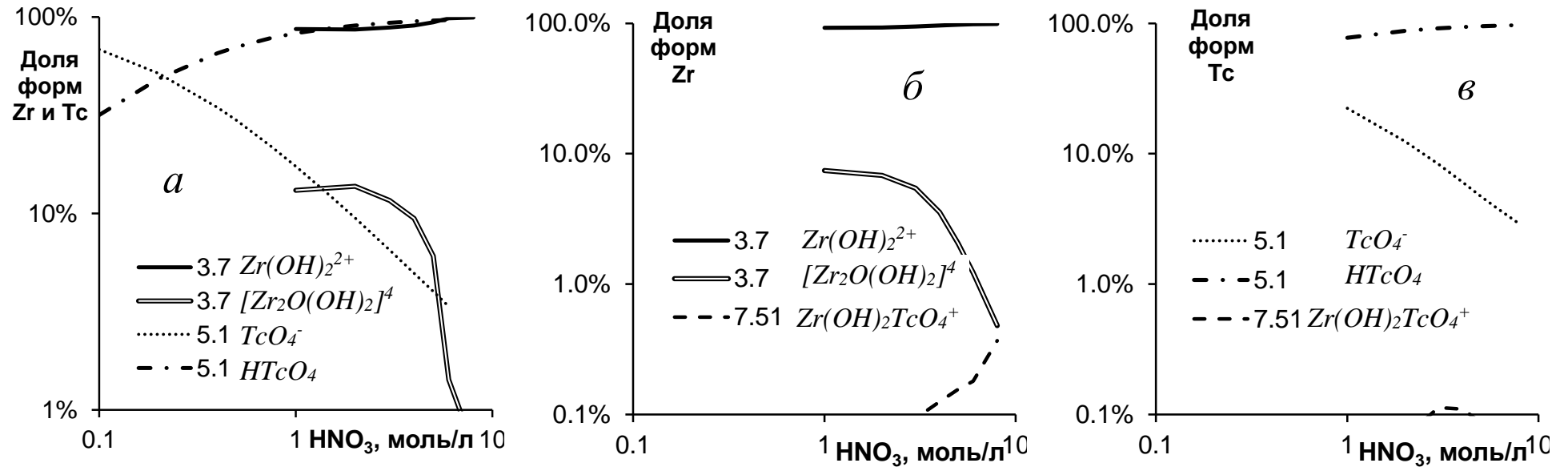


Рис. 4.66. Относительное содержание форм Zr и Tc в водной фазе при их экстракции, показанной на рис.4.62а–в.

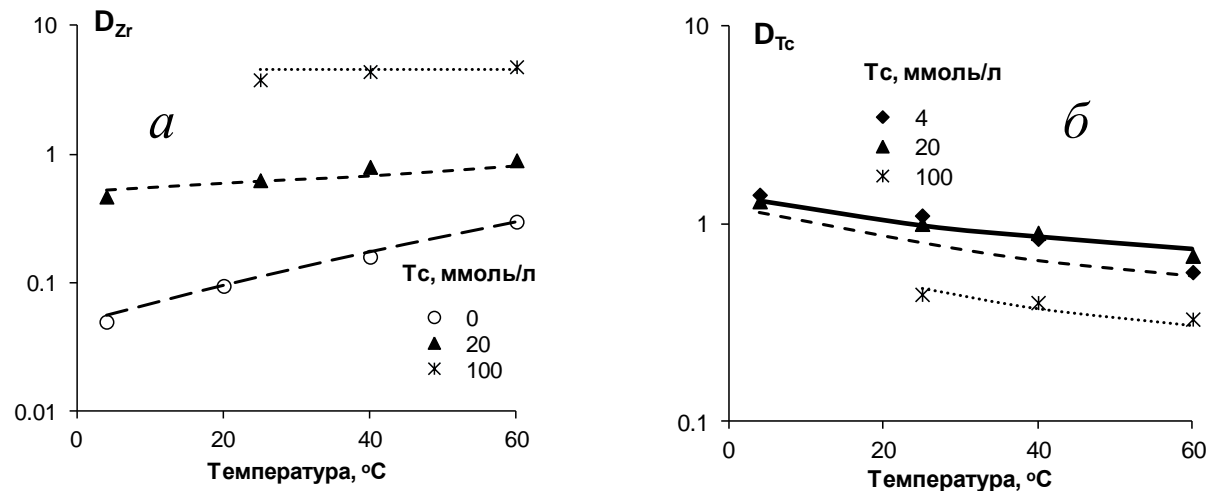


Рис. 4.67. Влияние температуры на экстракцию Zr (а) и Tc (б) в 30% ТБФ при их совместном присутствии.

Исходная концентрация циркония 0,022 моль/л, 3 моль/л HNO_3 .

В присутствии уранилнитрата в экстракте образуется ряд соединений последнего с цирконием (уравнение 3.12) и технецием (6.11-6.15), однако распределение всех форм трудно отобразить на двухмерном рисунке.

Данные рис. 4.67а свидетельствуют о том, что коэффициент распределения циркония в присутствии технеция гораздо слабее зависит от температуры, чем без технеция. При этом коэффициент распределения технеция в присутствии циркония продолжает слабо понижаться с ростом температуры (рис. 4.67б).

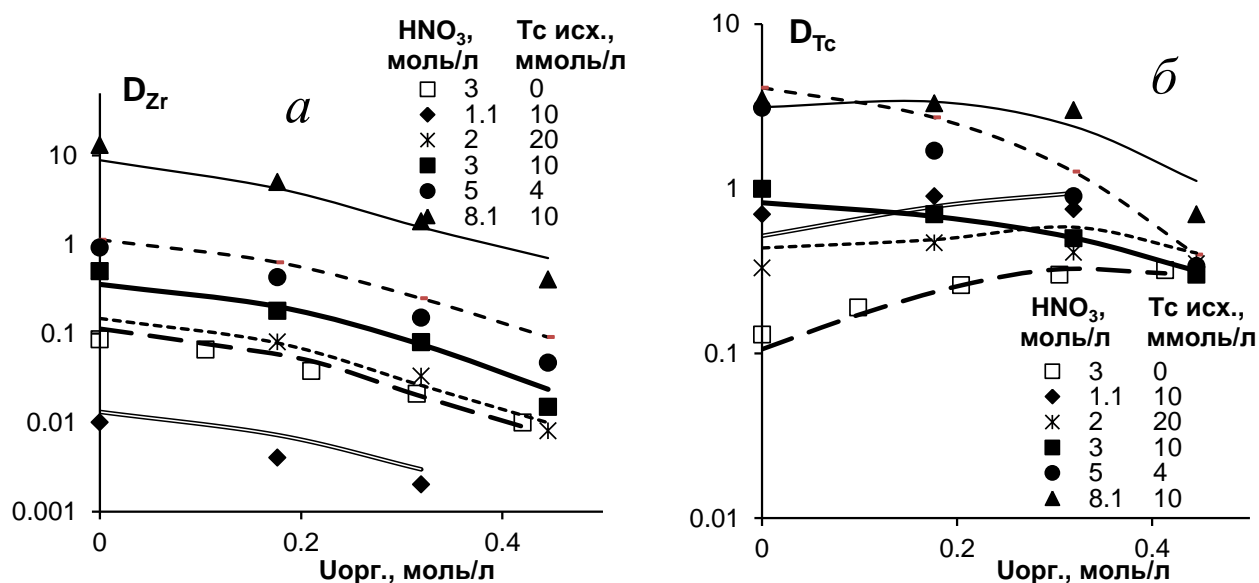


Рис. 4.68. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на экстракцию циркония (а) и технеция (б) при их совместном присутствии в 30% ТБФ с парафинами из растворов азотной кислоты. Исходная концентрация циркония 0,022 моль/л, 3 моль/л HNO_3 .

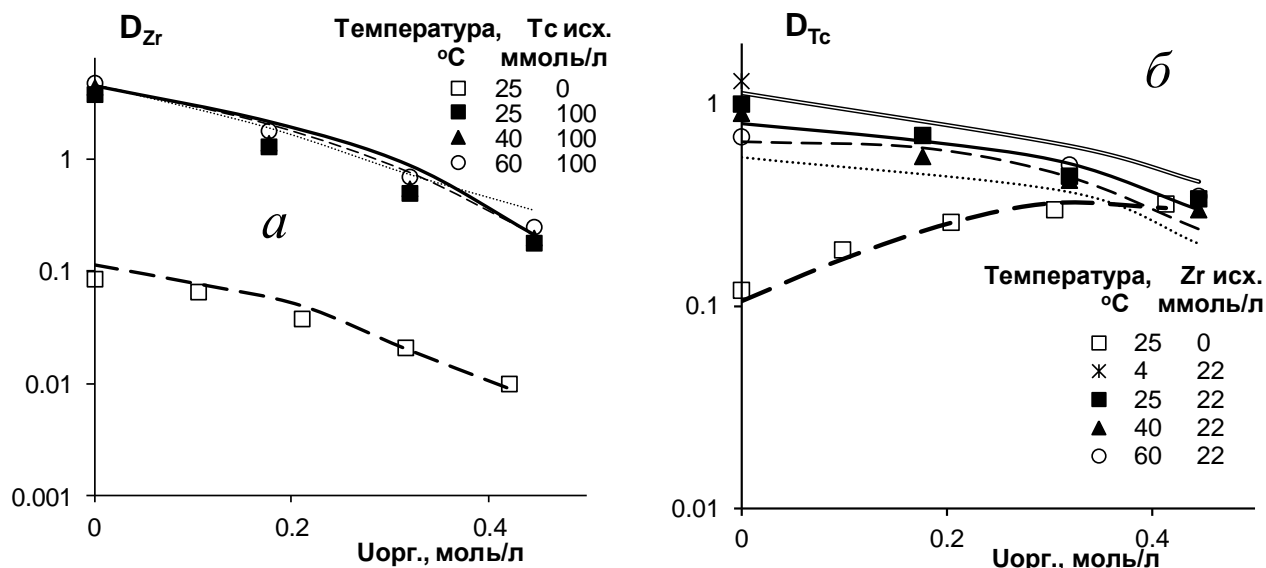


Рис. 4.69. Влияние температуры на экстракцию Zr (а) и Tc (б) в 30% ТБФ при их совместном присутствии в растворах уранилнитрата. Исходная концентрация циркония 22 ммоль/л, технеция 100 ммоль/л, 3 моль/л HNO_3 .

Влияние технеция на распределение циркония сохраняется практически вплоть до полного насыщения органической фазы уранилнитратом, в то время влияния циркония на экстракцию технеция в этом случае снижается (рис. 4.68*a* и *б*). Аналогичные тенденции наблюдаются и при повышении температуры (рис. 4.69*a* и *б*), т.е. коэффициент распределения циркония в присутствии технеция и урана не зависит от температуры, а коэффициент распределения технеция при этом немного снижается с повышением температуры и практически перестает от нее зависеть при высоком насыщении экстракта ураном

Созэкстракция технеция и тория.

При одновременном присутствии в водном растворе нитрата тория и пертехнетат-ионов наблюдается увеличение коэффициентов распределения технеция в 30% ТБФ, так же как и в присутствии нитрата циркония. При этом одновременно происходит повышение коэффициентов распределения тория, по-видимому, за счет созэкстракции с технецием. Для количественной оценки данного эффекта была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены в табл. 1.55 Приложения. Методика эксперимента совпадает с описанной ранее.

Экстракция нитрата тория в исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты описывается теми же тремя уравнениями, что и нитрата циркония (уравнения 3.3 - 3.5, табл. 4.4). Расчетное соотношение экстрагированных комплексов тория с ТБФ в зависимости от концентрации азотной кислоты для микроконцентраций тория представлено на рис.4.70. При этом математическая модель экстракции тория при кислотности выше 3 моль/л HNO_3 при высоких концентрациях тория в экстракте потребовала уточнения. Ее пришлось дополнить уравнением димеризации тория в водной фазе с образованием комплексного катиона оксонитрата (3.13). Полный набор уравнений уточненной модели экстракции нитрата тория представлен в табл. 4.4.

Сопоставление расчетных и экспериментальных [292, 293] данных по экстракции тория, приведенное на рис. 4.71, демонстрирует адекватность предложенной математической модели как для 30% ТБФ в парафинах, так и для 40% ТБФ в ксилоле.

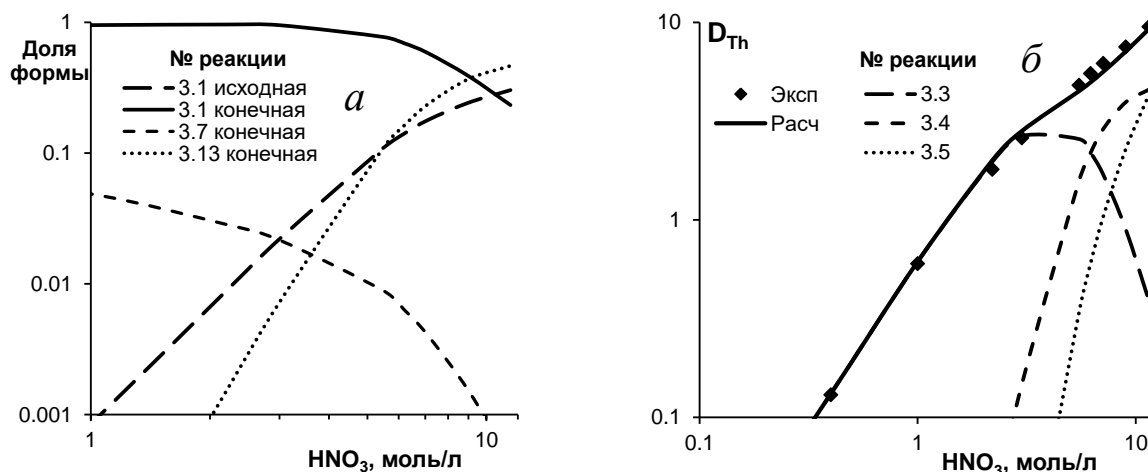


Рис. 4.70. Расчетное соотношение форм и коэффициента распределения нитрата тория в 30% ТБФ при различной кислотности по данным [294] при температуре 30 °С. *а* – водная фаза; *б* – коэффициент распределения. № реакции см. табл. 4.4.

Для описания экстракции тория и технеция при совместном присутствии предложены уравнения реакций, аналогичные соответствующим взаимодействиям для циркония (табл. 4.4, уравнения 7.51 и 7.52), а также дополнительные уравнения 7.55 и 7.56 для области высоких относительных концентрации технеция. Кажущиеся константы равновесия этих реакций также приведены в табл. 4.4. Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных (среднеквадратическое отклонение не превышало 10%) продемонстрировано на рис. 4.71 и 4.72.

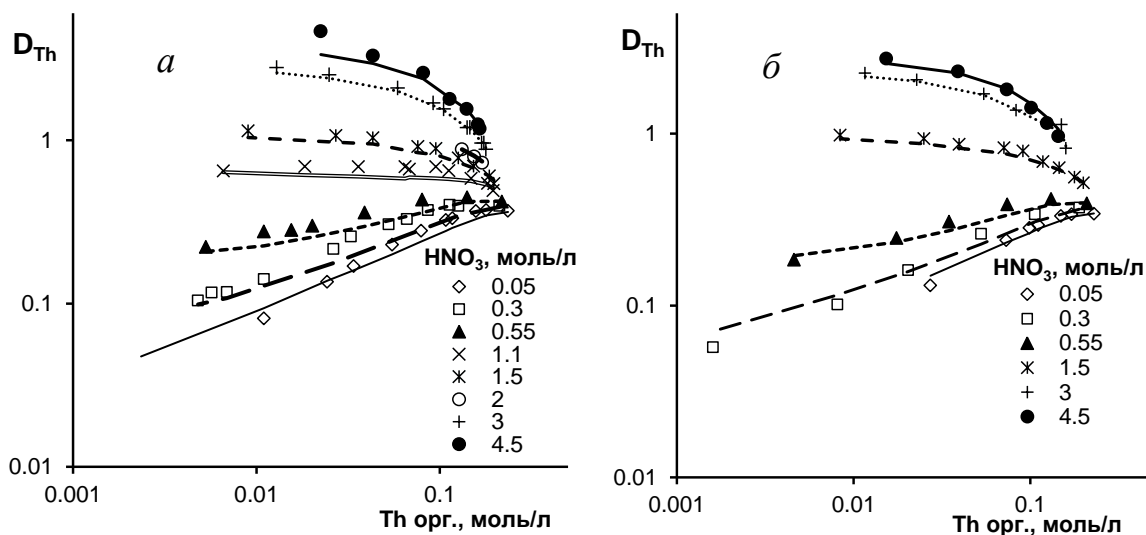


Рис. 4.71. Изотермы экстракции тория в 30% ТБФ при различной кислотности по данным [292]. Температура 30 (а) и 50 °С (б). Точки – эксперимент, линии – расчет по модели.

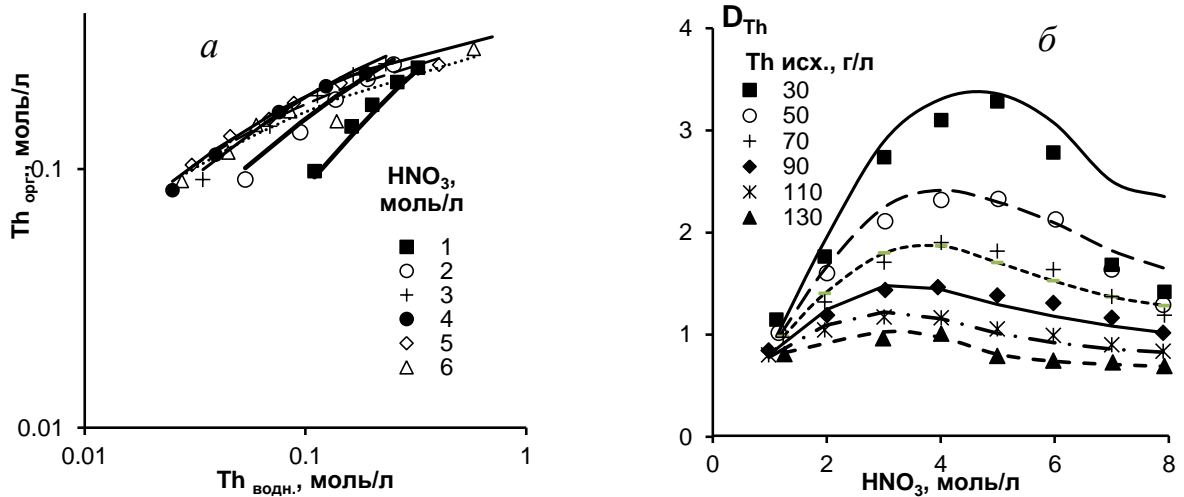


Рис. 4.72. Изотермы экстракции тория в 40% ТБФ в ксилоле при различной кислотности по данным [293]. *a* – изотерма экстракции при различной кислотности; *б*- разрез изотермы при различной исходной концентрации тория. Температура 25 °С..

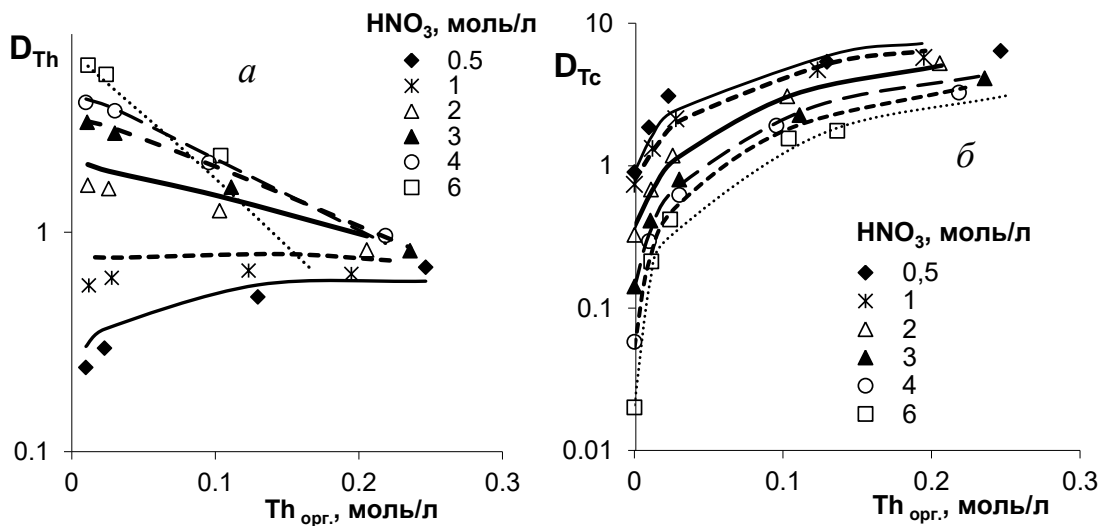


Рис. 4.73. Влияние кислотности водной фазы на экстракцию тория (*a*) и технеция (*б*) в 30% ТБФ при совместном присутствии по данным табл. 1.55 Приложения.

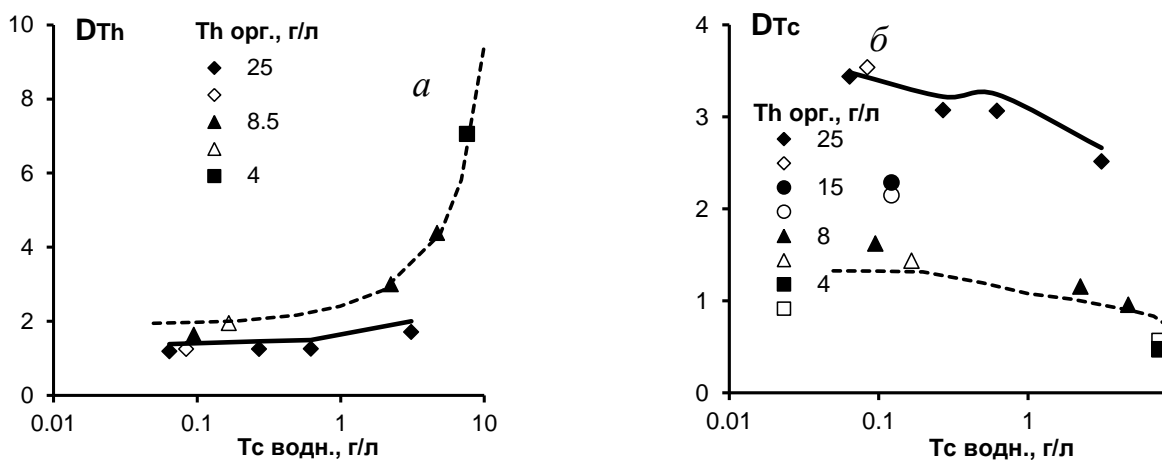


Рис. 4.74. Влияние равновесной концентрации технеция в водной фазе на коэффициент распределения тория (*a*) и технеция (*б*) при экстракции в 30% ТБФ из 2 моль/л HNO_3 - данные табл. 1.55 Приложения, - данные [295]

Созэкстракция технеция и плутония(IV).

Литературные данные по совместной экстракции технеция с плутонием(IV) довольно скудны [295-297]. Они охватывают диапазон кислотности от 0,4 до 4,0 моль/л HNO_3 и от 0 до 0,2 моль/л Pu(IV) в экстракте. При этом исходная концентрация технеция в растворе, как правило, не превышала 1 г/л, что не позволяет в настоящее время судить о влиянии технеция на распределение плутония(IV), которое в проведенных экспериментах удовлетворительно описывается ранее предложенными уравнениями (табл. 4.4).

Для восполнения этого пробела нами были получены дополнительные данные, которые вместе с малодоступными данными [296] приведены в табл. 1.56 Приложения. Оба компонента определяли радиометрически.

Зависимость коэффициента распределения Tc от концентрации кислоты (рис. 4.75) в присутствии плутония имеет вид, аналогичный данной зависимости без Pu(IV) , однако, значения коэффициентов распределения Tc лежат существенно выше, что свидетельствует о протекании процессов созэкстракции Tc в виде аниона TcO_4^- с Pu(IV) .

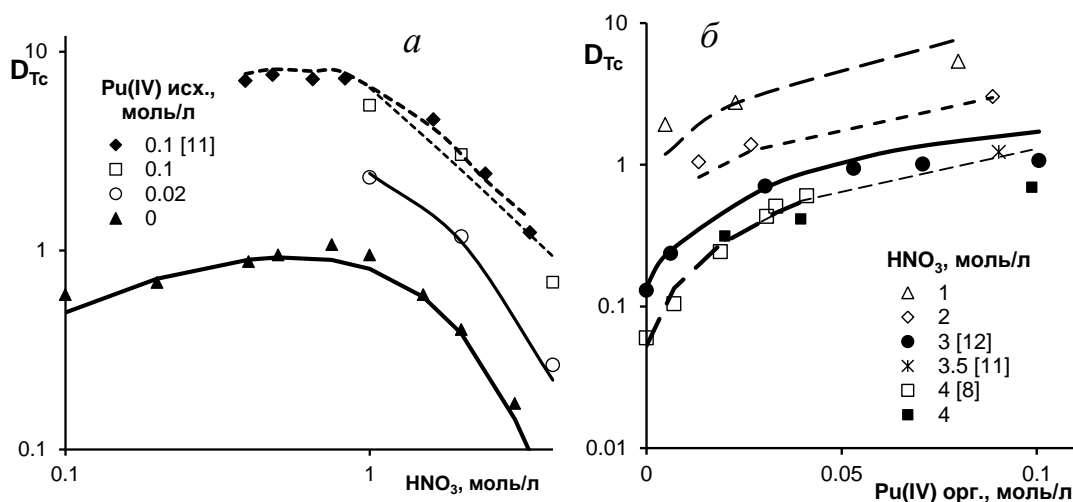


Рис. 4.75. Влияние концентрации азотной кислоты (а) в водной фазе и Pu(IV) (б) в органической фазе на коэффициент распределения технеция.

Максимальные значения коэффициентов распределения технеция лежат в области кислотности менее 1 моль/л HNO_3 , где доминирующей формой в водном растворе является Pu(OH)_2^{2+} , поэтому основным уравнением созэкстракции, как и в случае тория, выбрано уравнение 7.55. При более высокой кислотности, вероятно, протекает реакция замещения нитрата в дисольвате тетранитрата плутония (IV) на пертехнат-ион, которая может быть записана с использованием базовых форм компонентов в виде уравнения 7.58 (табл. 4.4). Линейный рост коэффициента распределения технеция с увеличением

концентрации плутония в органической фазе (рис. 4.64б) достаточно быстро прекращается, что может быть отражено в модели в виде

В целом, в исследованном диапазоне концентраций компонентов модель удовлетворительно описывает экстракцию плутония (IV) и технеция при их совместном присутствии, однако, вследствие ограниченности набора экспериментальных данных при выходе концентраций за пределы указанного диапазона могут наблюдаться расхождения экспериментальных и расчетных значений.

Необходимо отметить, что увеличение концентрации технеция в водной фазе приводит к росту коэффициентов распределения четырехвалентных металлов (рис. 4.76), поскольку смешанный нитратно-пертехнетатный комплекс этих металлов образует более прочные дисольваты с ТБФ, чем чисто нитратный комплекс. При этом влияние пертехнетат-иона тем сильнее, чем слабее экстрагируемость нитратного комплекса.

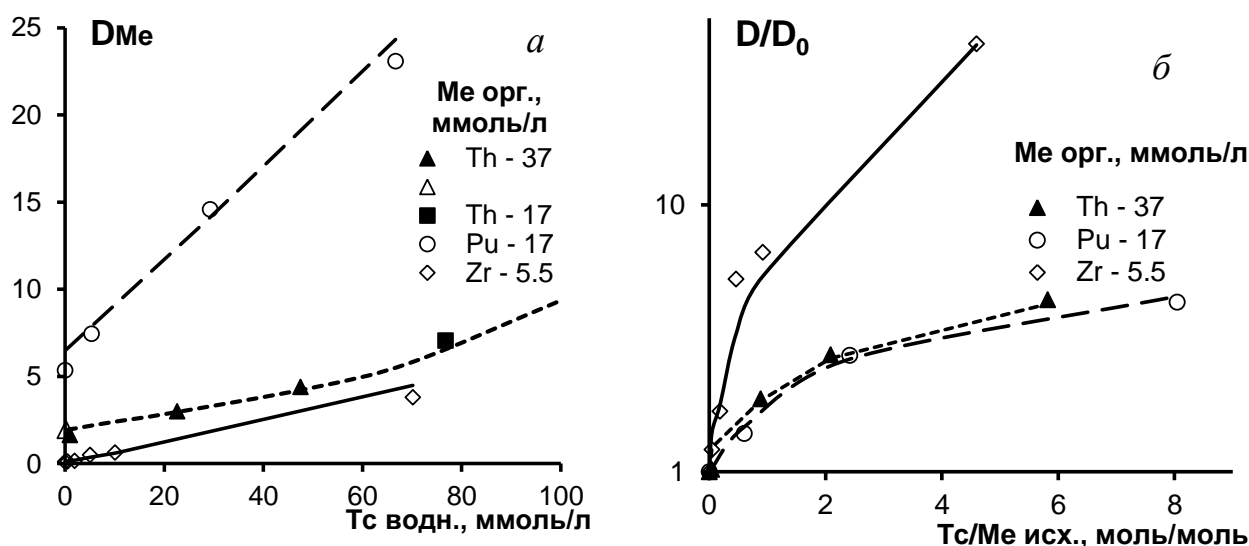


Рис. 4.76. Зависимости коэффициента распределения четырехвалентных металлов от концентрации Tc в водной фазе (а) и их относительного коэффициента распределения от исходного отношения пертехнетат-иона к катионам металлов (б).

Концентрация HNO_3 : Th, Pu - 2 моль/л, Zr - 3 моль/л HNO_3)

Экстракция Cr(VI) из азотнокислых растворов в 30% ТБФ.

Экстракция хромат- и бихромат-ионов не может быть описана с необходимой точностью ввиду многообразия форм Cr(VI) в водном растворе и их склонности к полимеризации в концентрированных растворах. По-видимому, наилучшие результаты получаются при использовании растворов хромового ангидрида, а не бихромата натрия из-за появления лишнего иона в растворе. Система может быть описана с примерно одинаковой точностью несколькими наборами констант равновесий, что не позволяет сделать

однозначный выбор в пользу одного из них и является своеобразным проявлением принципа неопределенности.

4.3.8. Описание влияния разбавителей на экстракцию в ТБФ

Экспериментальные данные представлены в главе 3 (рис. 3.12–3.16). Их обработка по унифицированной модели будет проведена позже, поскольку данные для «тяжелых» разбавителей имеются только при одной концентрации ТБФ (30 или 40% об.), а измерения осложняются их нестойкостью в присутствии циркония из-за исключительной прочности комплексов циркония с фторид-ионом, приводящей к росту концентрации ТБФ в ходе стендового эксперимента.

4.4. Выводы по главе 4.

На основе представлений о наборе параллельно протекающих реакций взаимодействия компонентов экстракционной системы с константами равновесий, не зависящих от параметров среды, т.е. без использования коэффициентов активности, разработана математическая модель, описывающая экстракцию азотной кислоты, уранилнитрата и других элементов, встречающихся в растворах ОЯТ, растворами ТБФ. Модель учитывает степень окисления каждого элемента, его формы в растворе, а также возможные взаимодействия компонентов между собой, приводящие к взаимному усилению или ослаблению экстракции в ТБФ.

Погрешности расчета по унифицированной химической модели не превышают погрешности расчета по модели А.М. Розена, при этом общее число параметров в новой модели ниже, чем в модели А.М. Розена.

Использование фактора гидратации, отражающего связывание молекул воды катионом высаливателя, позволило описать влияние высаливателей на экстракцию уранилнитрата и азотной кислоты, что было невозможно в рамках модели А.М. Розена.

Введение параметра **a**, учитывающего изменение констант экстракционных равновесий при разбавлении ТБФ, позволило расширить диапазон применимости модели на концентрации ТБФ от 5 до 100%, в то время как модель А.М. Розена адекватно работает в диапазоне 15-40% ТБФ. Кроме того, с помощью данного параметра можно учесть влияние природы разбавителя на экстракцию.

Главным достоинством предложенной химической модели является ее открытость, то есть отклонение от аддитивности при добавлении нового компонента в

экстракционную систему описывается за счет добавления уравнений новых взаимодействий, а прежние значения констант равновесий остаются неизменными. В частности, такой подход позволил описать соэкстракцию технеция с ураном, цирконием, торием и плутонием (IV).

ГЛАВА 5. РАСЧЕТ ПРОТИВОТОЧНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Рассмотренные в главах 3 и 4 подходы к описанию равновесий в экстракционных системах позволяют рассчитать значения коэффициентов распределения компонентов в зависимости от состава водной фазы. Это дает возможность предсказать концентрацию каждого компонента в любой ступени противоточного экстракционного каскада, открывая путь к оптимизации данного процесса за счет варьирования расходов любой из фаз, либо за счет изменения структуры каскада (переноса точек ввода потоков, организации байпасов и т.п.) в соответствии с целями и задачами, которые ставятся на данном этапе переработки ОЯТ АЭС. Данная задача может быть решена с помощью программного обеспечения, рассчитывающего распределение компонентов по ступеням экстрактора в стационарном режиме. Алгоритм такого расчета рассмотрен в данной главе.

Другой важной задачей является создание модели, описывающей переходные процессы, происходящие при изменении параметров проведения экстракционного процесса. С помощью этого инструмента можно предсказать вероятные последствия разных вариантов развития событий, исследовать пусковые и остановочные режимы, получить представление о реально работающем процессе и поведении целевых компонентов в нештатных ситуациях, связанных с внезапным изменением (возмущением) рабочих параметров, выбрать приемлемые методы оповещения персонала и заранее выработать противоаварийные мероприятия на производстве. В частности, на предприятиях ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), занимающихся гидрометаллургической переработкой ОЯТ, использование динамического моделирования позволяет сократить число дорогостоящих и, зачастую, опасных стендовых экспериментов и опытных операций на производстве.

Важной особенностью динамического моделирования является возможность визуализации переходных процессов, приводящих к относительно кратковременным скачкообразным локальным изменениям концентраций компонентов, в том числе плутония, нарушающих безопасность процесса, чего невозможно достичь с помощью расчета стационарных режимов.

5.1. Расчет распределения компонентов по ступеням экстрактора в стационарном режиме

В основе математической модели стационарного режима экстракционного каскада лежат представления о ячеечной модели экстракции (рис. 5.1).

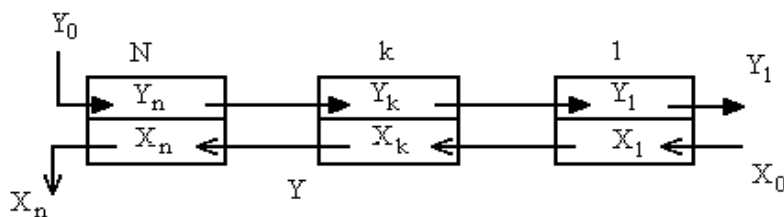


Рис. 5.1. Ячеечная модель экстрактора.

Уравнение материального баланса для одной ступени

$$X_0 V_{aq} + Y_0 V_s = X_1 V_{aq} + Y_1 V_s = X_1 V_{aq} + X_1 D_1 V_s, \quad (5.1)$$

где V_{aq} – поток водной фазы, V_s – поток органической фазы, X – концентрация компонента в водной фазе, Y – в органической фазе, D – коэффициент распределения.

Обозначив соотношение потоков $E = V_s / V_{aq}$, (5.2)

для i -й ячейки секции каскада из N ячеек получим:

$$X_i = \frac{X_0 \left[1 + \sum_{k=i+1}^N \prod_{k=i+1}^N (D_k E) \right] + Y_0 E \prod_{k=i+1}^N (D_k E) \left[1 + \sum_{k=1}^{i-1} \prod_{k=1}^{i-1} (D_k E) \right]}{1 + \sum_{k=1}^N \prod_{k=1}^N (D_k E)} \quad (5.3)$$

Полученное уравнение аналогично уравнению, представленному в работе [235], однако порядок проведения расчёта иной.

Упрощенная блок-схема алгоритма расчета представлена на рис. 5.2. На первом этапе расчета происходит сортировка потоков в соответствии с номерами ступеней ввода или вывода. Предусмотрена возможность обвода части каскада (байпаспотока); такой поток учитывается дважды – как выходящий и входящий в другую ступень. Каскад автоматически разбивается на секции, содержащие два входящих и два выходящих потока, а водные и органические потоки, входящие в крайние ступени секции, объединяются. Таким образом, к каждой секции каскада становится возможным применить уравнение (5.3). В качестве начального приближения для концентрации каждого компонента в водной фазе в каждой ступени каскада использовали его усредненную концентрацию во всех входящих потоках.



Рис. 5.2. Упрощенная блок-схема алгоритма расчета.

Алгоритм расчета предусматривает 3 уровня итерационных расчетов (снизу вверх): уровень секции каскада или одной ступени каскада (при учете изменения объема фаз), уровень каскада в целом и уровень уточнения расчета. В начальных итерациях верхнего уровня в расчет принимаются только концентрации макрокомпонентов, поскольку они играют наибольшую роль в связывании экстрагента, следовательно, от их концентрации

зависит распределение микрокомпонентов по ступеням каскада. К макрокомпонентам в расчетах относится азотная кислота, а в расчетах Пурекс-процесса еще и U.

Изменение концентрации макрокомпонентов по ступеням каскада приводит к изменению объема потоков водной и органической фаз. Поэтому в программе предусмотрена возможность производить расчеты с учетом изменения объема фаз по уравнениям

$$\begin{aligned} V_{aq}^* &= V_{aq} (1 + 0.076\Delta X_U + 0.031\Delta X_H) \\ V_{solv}^* &= V_{solv} (1 + 0.086\Delta Y_U + 0.040\Delta Y_H) \end{aligned} \quad (5.4),$$

где ΔX и ΔY – изменение концентрации компонентов в водной и органической фазах соответственно. Для ускорения расчета первые итерации верхнего уровня всегда производятся без учета изменения объема, затем корректируются объемы потоков, связывающих секции каскада и, наконец, потоки непосредственно между ступенями каскада. В последнем случае каждая ступень каскада рассчитывается как отдельная секция.

Для ускорения расчета и повышения сходимости итераций в программе используется переменный шаг итераций по коэффициентам распределения (α)

$$D_{j+1} = \alpha D_{j+1} + (1 - \alpha D_j) \quad (5.5), \text{ где } j - \text{ номер итерации.}$$

В случае превышения заданного числа итераций и отсутствии сходимости материального баланса значения α автоматически уменьшаются.

Значения коэффициентов распределения рассчитывали по уравнениям, описывающим изотермы экстракции каждого из компонентов. Расчет изотерм вынесен в отдельный модуль программы и может быть легко заменен на другой, что делает программу унифицированной.

Наибольшие затраты времени на расчет каскада наблюдаются в случае предельного режима по урану, т.е. такого режима, при котором небольшое увеличение водного или снижение органического потоков меняют полное балансовое извлечение урана с органической фазой на частичное выведение урана с водной фазой. В предельном режиме извлекается весь уран, а выше предельного – уже нет. В этом случае время расчета каскада из 16 ступеней и 12 компонентов составляет на компьютере РИИ до 5 мин, требуя расчета изотерм экстракции до 10^5 раз. В прочих случаях время расчета каскада не превышает 2 мин.

В настоящее время модель экстракции с помощью ТБФ может учитывать распределение следующих веществ и их валентных форм: HNO_3 , U(VI), U(IV), Pu(III), Pu(IV),

Pu(VI), Th(IV), Np(IV), Np(VI), Zr, Tc, а также анионов/кислот OH^- , CH_3COO^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , Cl^- , АГК, HN_3 , ДБФ, HCOOH .

Описанная выше модель распределения компонентов в Пурекс-процессе использовалась нами для моделирования стендовых опытов, в частности процесса совместной экстракции и реэкстракции Zr и Tc в присутствии урана. Технологическая схема представлена на рис. 5.3, а на рис. 5.4 приведено экспериментальное и расчетное распределение Zr и Tc по ступеням обоих экстракционных блоков. В блоке экстракции расчетные данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными для значимых концентраций компонента.

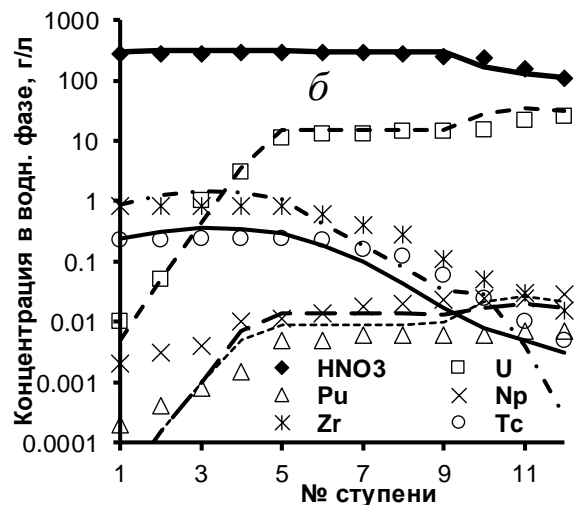
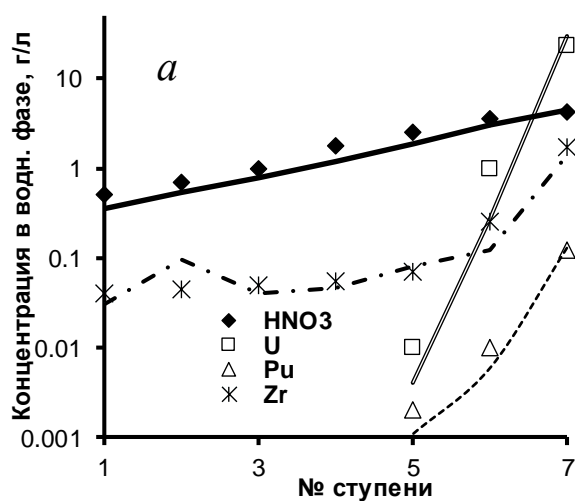
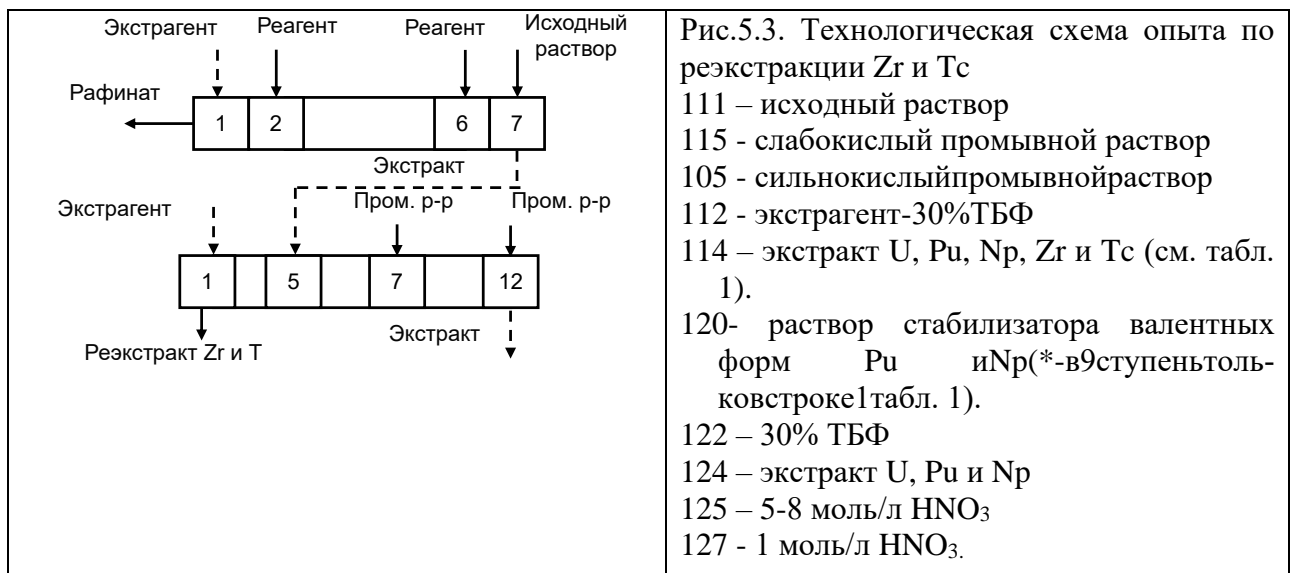


Рис. 5.4. Расчетное и экспериментальное распределение компонентов. (а) в водной фазе блока экстракции; (б) Zr, Tc в водной фазе блока реэкстракции.

В блоке реэкстракции по ходу экстрагента за вводом экстракта в 7 ступень расчетная и экспериментальная кривые совпадают удовлетворительно. Их расхождение в зоне отмывки реэкстракта Zr и Tc от U, Pu и Np связано с присутствием в водном растворе перекиси водорода, являющейся комплексо-образователем для Zr и вводимой в реальном опыте в 9 ступень в целях исследования разделения Pu и Np. Следует отметить, что в присутствии урана в ступенях 7 – 9 ее действие на Zr практически не проявляется.

Удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных позволяет провести расчетную оптимизацию режимов реэкстракции Tc с его концентрированием в зависимости от содержания Zr в экстракте, определяемого режимом в головном экстракторе. Сводные результаты расчетов приведены в табл. 1.54 Приложения. Из них следует, что степень концентрирования Tc определяется содержанием Zr. Так, при совместной экстракции обоих элементов поток реэкстракта не может быть менее 75% от потока входящего экстракта. при снижении концентрации Zr во входящем экстракте на 2 порядка (табл. 1.54 Приложения) концентрирование может быть удвоено, то есть поток реэкстракта Tc может быть доведен до расхода исходного раствора ОЯТ. В указанных пределах возрастает кислотность реэкстракта за счет изменения параметров сильнокислого реэкстрагирующего раствора, тогда как расход слабокислого раствора изменяется мало. При дальнейшем концентрировании поступление следовых количеств Zr приводит к неконтролируемому накоплению последнего, вследствие чего режим становится неустойчивым.

5.2. Расчет переходных процессов при изменении режимов для оценки безопасных условий работы экстракторов

Разработанное нами программное обеспечение (ПО), интерфейс которого представлен на рис. 5.5, позволяет проводить сопоставительный анализ протекания нестационарных (переходных) процессов, равновесных в каждый момент времени ввиду быстроты установления экстракционных равновесий по сравнению с задержкой фаз в ступени экстрактора, в том числе центробежного, а также длительности действия фактора возмущения режима, приводящего к движению фронта компонентов. Основное достоинство данного ПО состоит в том, что использован модульный принцип его построения, в частности, унифицированный со стационарной моделью блок изотерм экстракционного равновесия [66]. Интерфейс ПО позволяет вводить в качестве параметров расчета характеристики

оборудования, что позволит впоследствии учитывать в математической модели характеристики конкретных аппаратов с тем, чтобы поэтапно оптимизировать процесс производства в целом.

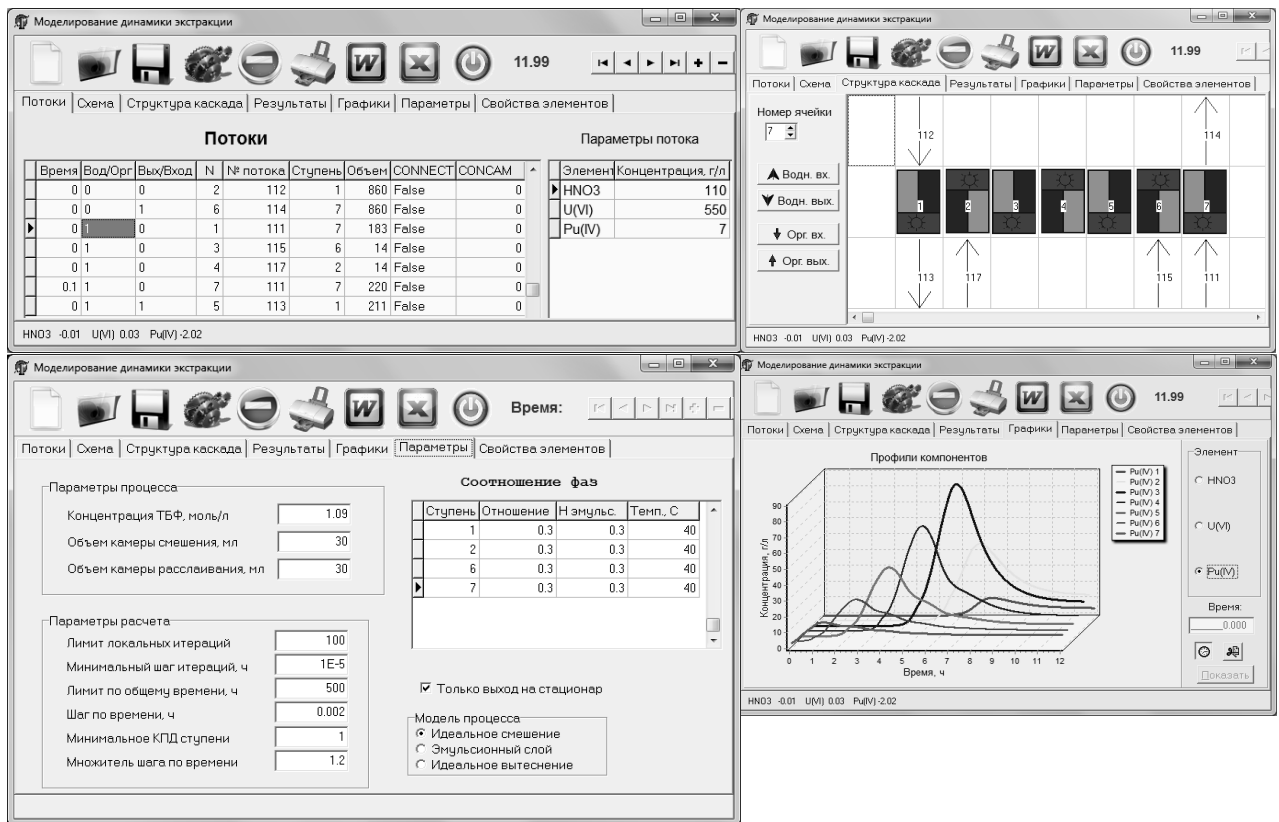


Рис. 5.5 - Интерфейс динамической модели.

Модель верифицирована для переработки ОЯТ тепловых реакторов, однако в модели имеется существенное ограничение: модель не позволяет делать точные прогнозы по изменению концентраций компонентов от времени из-за отсутствия достоверной гидродинамической модели камеры расслаивания.

Если для камеры смешения легко подобрать достаточно точную гидродинамическую модель, то для камеры расслаивания этого не сделать, так как не совсем понятно, как происходит процесс массопереноса и взаимного влияния потоков при расслаивании эмульсии. Таким образом, возникает необходимость решения системы нелинейных дифференциальных уравнений при отсутствии средств измерения градиента концентраций по толщине слоя фазы, или вводить эмпирические поправки.

Дополнительной проблемой динамического моделирования, проявляющейся при включении в расчет окислительно-восстановительных реакций, представляется описание индукционного периода, проявляющегося особенно при подавлении паразитного

взаимодействия, каковым является, например, каталитическое окисление гидразина азотной кислотой в присутствии технеция [285, 298].

Для расчета динамики экстракционных процессов в переходных режимах на данном этапе использовалась модель [290, 299], в которой камера смешения описывалась как звено идеального смешения, а камера расслаивания – как звено идеального вытеснения. Возможно также использование гибридной модели, учитывающей так называемый эмульсионный слой, в которой идеальное смешение и идеальное вытеснение в зоне расслаивания комбинируются между собой, однако такая модель требует верификации для конкретного аппарата.

В основе расчета лежит система уравнений нестационарного материального баланса, которая имеет вид:

$$\Omega_{x,i} \frac{dX_{i,j}}{dt} + \Omega_{y,i} \frac{dY_{i,j}}{dt} = L_{i-1} X_{i-1}(t - \tau_{i-1}^x) + V_{i+1} Y_{i+1,j}(t - \tau_{i+1}^y) - L_i X_{i,j}(t) - V_i Y_{i,j}(t), \text{ где}$$

Ω_X и Ω_Y - объемы водной и органической фаз в ступени, L и V - потоки водной и органической фаз в ступени, i - индекс ступени, j - индекс компонента, τ^X и τ^Y - времена пребывания водной и органической фаз в камере расслаивания, t - время, X – концентрация компонента в водной фазе, Y – концентрация компонента в органической фазе.

Эта система нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка приводилась к форме Коши с помощью преобразований вида: $\frac{dY_{i,j}}{dt} = \sum_{k=1}^m \frac{\partial Y_{i,j}}{\partial X_{i,k}} \frac{dX_{i,k}}{dt}$

Значения частных производных $\partial Y/\partial X$ рассчитывали численным дифференцированием.

Первым шагом при моделировании переходного процесса является расчет начального стационарного состояния, в котором в каждой ступени экстрактора выполняется сходимость материального баланса по каждому компоненту j :

$$L_{i-1}(X_{i-1} - X_{i,j}) + V_{i+1}(Y_{i+1,j} - Y_{i,j}) = 0 \quad ,$$

где L – поток водной фазы, V – поток органической фазы, X и Y – концентрации компонентов водной и органической фазы, соответственно. Перед началом расчета значения концентраций инициализируются усредненными значениями концентраций по каждому компоненту с учетом всех входящих потоков. Однако, эмпирическим путем установлено, что наиболее безопасно начинать расчет от более разбавленных концентраций, поэтому в модели принято для HNO_3 значение половины от ее средней концентрации, а для U(VI) – 0.1

от средней концентрации, а для остальных компонентов начальное значение принято равным нулю.

Для расчета распределения компонентов в стационарном состоянии с идеальным смешением в камере расслаивания, использовались упрощенные уравнения вида:

$$\Omega_{x,i} \frac{dX_{i,j}}{dt} = L_{i-1}(X_{i-1} - X_{i,j}) + V_{i+1}(Y_{i+1,j} - Y_{i,j}),$$

Для решения этого уравнения применяется метод Рунге-Кутты (4-го порядка), алгоритм которого состоит из следующих стадий:

1. Расчет коэффициентов ряда

$$k_1 = \Delta t f(X_m, t_m)$$

$$k_2 = \Delta t f(X_m + k_1/2, t_m + \Delta t/2)$$

$$k_3 = \Delta t f(X_m + k_2/2, t_m + \Delta t/2)$$

$$k_4 = \Delta t f(X_m + k_3, t_m + \Delta t),$$

где Δt – шаг по времени, $f(X, t)$ – правая часть уравнения, умноженная на $1/\Omega_x$

2. Изменение концентраций компонентов на следующей итерации:

$$X_{m+1} = X_m + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6$$

3. Расчет расходов потоков водной и органической фазы (L и V) с учетом изменения объема

4. Расчет коэффициентов распределения компонентов по изотермам экстракции в зависимости от состава водной фазы

5. Уменьшение шага $\Delta t = \Delta t / 2$

6. Повторение п. 1-5 до выполнения одного из условий:

а) значение шага Δt менее заданного минимального значения

б) максимальное относительное изменение концентрации по какому-либо компоненту менее 5%

в) превышено заданное число локальных итераций

7. Повторение п. 1-6 до выполнения одного из следующих условий:

а) сходимость материального баланса по каждому компоненту не превышает заданного значения

б) превышено максимальное заданное время для расчета

В результате расчета формируется стационарный профиль распределения компонентов по ступеням экстрактора, при этом точка отсчета времени обнуляется.

Далее начинается расчет переходного режима, который продолжается до выхода системы на квазистационарный режим. Общий алгоритм расчета переходного процесса состоит из следующих стадий:

1. Инициализация расходов потоков и их составов новыми значениями с учетом внесенных возмущений
2. Расчет времени пребывания τ в каждой ступени с учетом соотношения фаз в отстойной камере (высоты гидрозатвора) и высоты слоя эмульсии
3. В зависимости от выбранной модели отстойной камеры (модель идеального смешения, модель полного вытеснения или гибридной модели – модели эмульсионного слоя) инициализируются значения концентраций компонентов
4. Расчет матрицы частных производных по каждому компоненту: рассчитывается концентрация компонентов в органической фазе для текущей концентрации в водной фазе, которая затем увеличивается на 1% и вновь вычисляется соответствующая концентрация в органической фазе, отношение $\Delta Y_j / \Delta X_j$ рассчитывается для всех компонентов, образуя квадратную матрицу производных.
5. Рассчитываем невязки материального баланса по каждому компоненту.
6. Решаем систему линейных уравнений методом QR-разложения для нахождения вектора изменения концентраций (шага по концентрации).
7. Изменяем концентрации в водной фазе на найденные величины шага.
8. Рассчитываем концентрации в органической фазе по изотермам экстракции (см. главу 4)
9. Пересчитываем расходы потоков с учётом изменения объема при изменении концентраций компонентов в водной и органической фазах (4).
10. Повторяем п. 4 - 9 для всех ступеней экстрактора
11. Повторяем п. 4 - 10 до выполнения следующих условий:
 - а) Отношение суммы шагов по всем компонентам к шагу по времени меньше заданной величины (выход на стационарный режим)
 - б) Превышено заданное число итераций
12. Расчет баланса по всем компонентам
13. Сохранение результатов расчета для данного времени в базу данных

14. Увеличиваем время на величину шага по времени и повторяем п. 1 - 13 до сходимости баланса до заданной величины или превышения заданного времени.

Параметрами модели, влияющими на расчет, являются:

- 1) Максимальное число локальных итераций ($IntItLim = 100$) – предотвращает закичивание программы на этапе 6в при расчете стационарного состояния и на этапе 11б при расчете переходного режима.
- 2) Минимальное значение приращения времени при расчете стационарного состояния (dt_min) служит условием достижения стационарного состояния на этапе расчета 6а.
- 3) Максимальная продолжительность опыта в часах ($T_{max} = 100$) предотвращает закичивание расчета стационарного состояния на этапе 7б и закичивание расчета переходного режима на этапе 14.
- 4) Величина шага по времени в часах при расчете переходного режима ($DynStep = 0.01$) используется в качестве приращения по времени при расчете переходных процессов.
- 5) Множитель шага при расчете переходного режима

В данной работе ввиду отсутствия регулирования положения ГРФ в центробежных аппаратах на стенде принято допущение о постоянстве объема водной и органической фаз в камере расслаивания, а время пребывания рассчитывается исходя из расхода каждой из фаз с учетом изменения их объема при изменении концентрации компонентов. Целью моделирования является качественная оценка ожидаемого эффекта возмущения подачи исходного раствора в стендовом эксперименте.

5.2.1. Расчетно-экспериментальная часть.

С использованием динамической математической модели были проведены сопоставительные расчеты запредельных режимов в головном экстракторе РТ-1 и ОДЦ, создаваемого на площадке ФГУП «ГХК» (рис. 5.8 и табл. 1.55 Приложения). При этом принималось во внимание, что на заводе РТ-1 процесс осуществляется в смесителях-отстойниках с суммарной задержкой ~ 5 мин. на ступень, а в схеме ОДЦ – в центробежных экстракторах с задержкой ~ 20 с на ступень. При этом для ОДЦ необходимо рассматривать

головной экстрактор совместно с блоком реэкстракции Zr и T, который по существу является оторванной от экстракции кислотной промывкой экстракта.

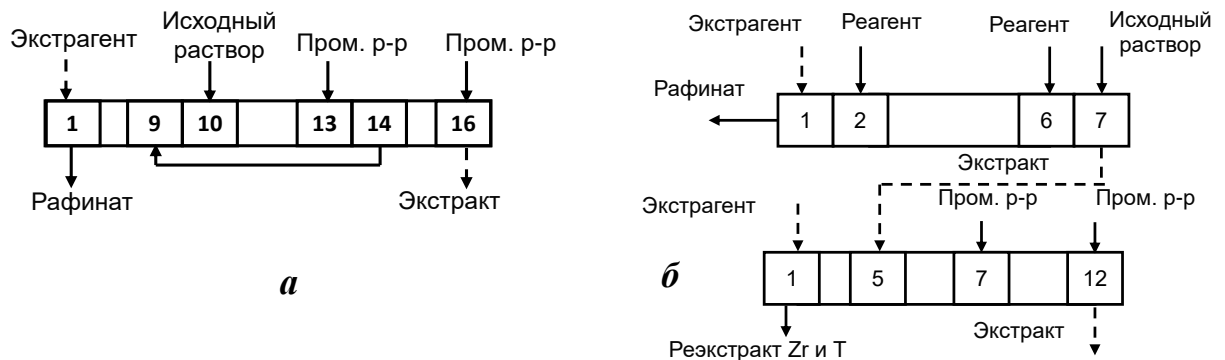
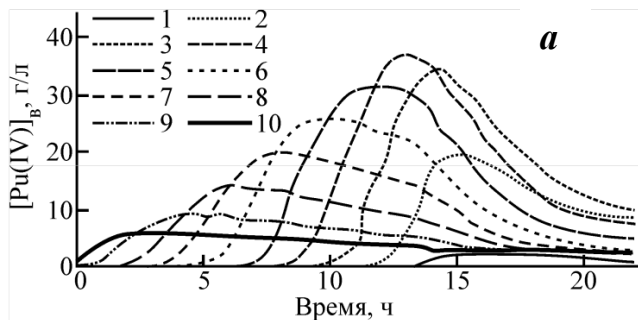


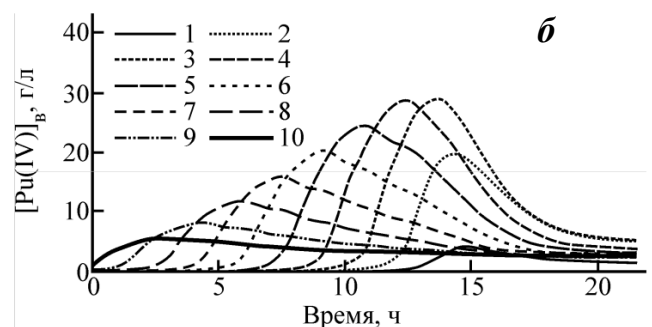
Рис. 5.8 - Схема операций экстракции и промывки экстракта экстрактора на комплексе РТ-1 ПО «МАЯК» (а) и ОДЦ ГХК (б).

5.2.2. Накопление плутония в ступенях каскада

Согласно расчетам, для РТ-1 накопление плутония в ступенях головного экстрактора и последующий сброс его в рафинат наступает при нарушении номинального режима (насыщение экстракта 90 г/л по урану) вследствие превышения дозировки исходного раствора на 16% (рис. 5.9а), а при его превышении на 25% сброс в рафинат наступает очень быстро (рис. 5.9б) с незначительным накоплением плутония в экстракторе. У головного экстрактора ОДЦ запас стабильной работы значительно больше, и запредельный режим не наступает в нем при превышении расхода ни на 16% (рис. 5.9в), ни на 25% (рис. 5.9г). Более того, первый случай (+16%) для ОДЦ можно рассматривать как границу штатного режима, а расчетное извлечение Pu во втором случае (+25%) даже возрастает из-за повышения концентрации в блоке концентрации HNO₃, вытесненной из экстракта, что рассматривается более подробно ниже и отражено на рис. 5.14б в связи с распределением циркония по ступеням экстракции.



в



г

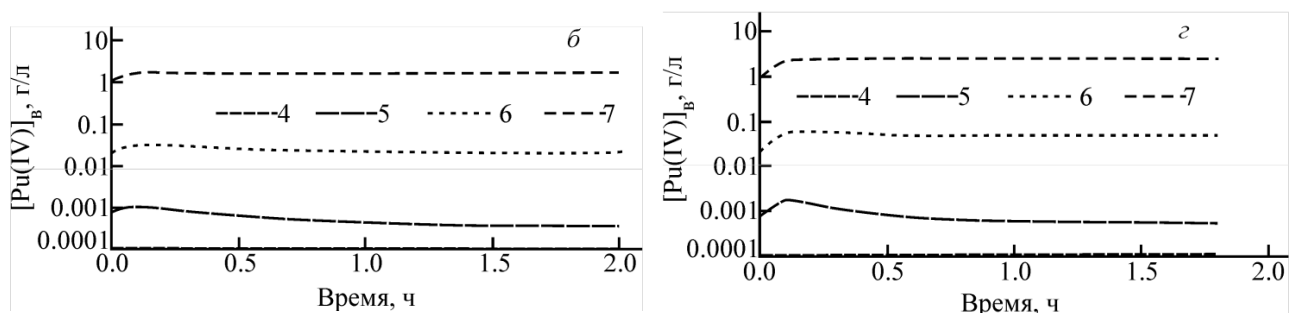


Рис. 5.9. Изменение концентрации Pu(IV) в водной фазе во времени по ступеням блока (зоны) экстракции при увеличении расхода питания на 16% для комплекса РТ-1 (а) и ОДЦ (б), а также на 25% для РТ-1 (в) и ОДЦ (г).

Следует, однако, отметить, что повышение концентрации HNO_3 в рафинате с 0,4 до 1,2 моль/л вызывает существенное повышение ее концентрации в кубовом растворе при его упаривании [300, 301] и может, в свою очередь, привести к выпадению осадка нитрата бария [301-303], что является серьезным технологическим нарушением. Более широкое рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного сообщения.

По расчету для наступления аварийного режима в головном экстракторе ОДЦ требуется превышение расхода исходного раствора на 35%, то есть практически до полного исчерпания емкости экстрагента, однако область достоверного расчета по модели ограничивается 95% от полного насыщения. При таком характере накопления Pu определение области запредельного режима в головном экстракторе ОДЦ представляет предмет отдельного исследования.

Вместе с тем, как уже отмечалось выше, для ОДЦ необходимо рассматривать блок экстракции целевых компонентов и блок реэкстракции Zr и трития совместно. Так, уже при увеличении нагрузки на головном экстракторе на 25%, которое не приводит к нарушениям в работе этого блока, по расчету происходит «горбление» плутония в ступенях блока реэкстракции Zr и Т с максимумом в районе ступени 3, причем в итоге наступает существенный сброс плутония (> 10 мг/л) в реэкстракт Zr и трития (рис. 5.10а).

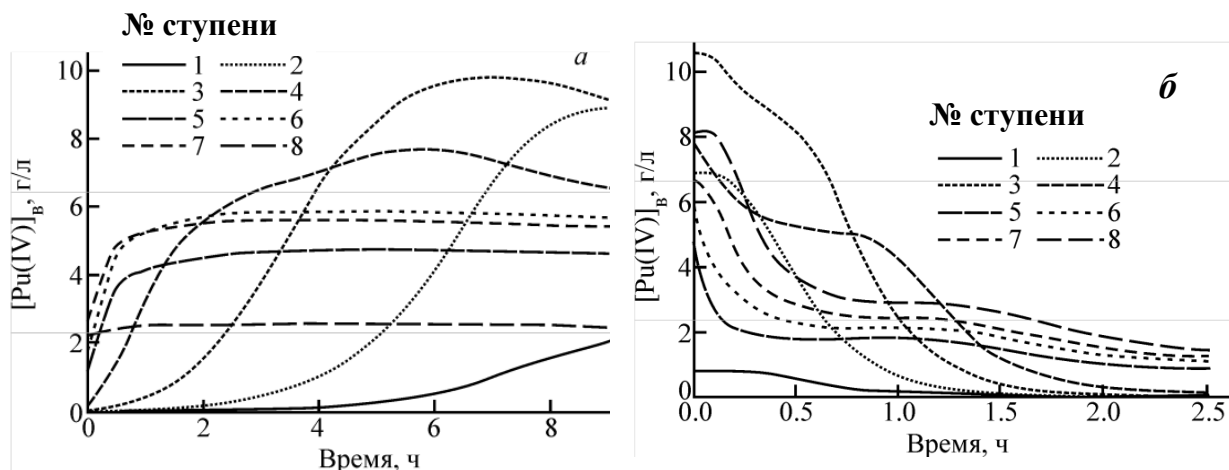


Рис. 5.10. – Изменение концентрации Pu(IV) в водной фазе по ступеням блока реэкстракции Zr и T во времени при увеличении расхода питания на головном экстракторе на 25% (а) и последующем его ступенчатом снижении до превышения 12% от номинала (б).

Показано распределение Pu в 8 ступенях 12-ступенчатого блока, см. рис. 5.8б.

Такое возмущение в головном блоке ОДЦ может быть на практике надежно зафиксировано датчиками нейтронного (α -n) контроля, расположенными в ступенях блока реэкстракции Zr и T, в отличие от РТ-1, где в зоне накопления Pu действует мощное α -излучение Cm и Am. При этом по расчету превышение дозирования в головном блоке ОДЦ на ~22% еще не вызывает сброса Pu в реэкстракт Zr и T при наличии возможности заблаговременно обнаружить возмущение такого рода.

Далее был произведен расчет стационарного режима работы экстракторов ОДЦ при превышении расхода питания в головном блоке на 12% с фиксацией выхода на другой стационарный безаварийный режим. При таком режиме работа экстракторов остается в допустимых пределах и не является нарушением. При переходе на этот режим от рассмотренного выше запредельного режима в блоке реэкстракции Zr и T произойдет плавное снижение концентрации плутония в водной фазе и полностью прекратиться сброс плутония в реэкстракт (рис. 5.10б).

Для подтверждения полученных с помощью динамической модели расчетов были проведены испытания на стенде центробежных экстракторов с проверкой переходных процессов, где в качестве возмущения был выбран режим превышения расхода исходного раствора в головном экстракторе ОДЦ на 25% при фиксированной производительности как достаточного для создания аварийной ситуации в блоке реэкстракции Zr и трития. Контроль осуществляли путем пробоотбора из ступени 3 блока реэкстракции Zr и трития, так как именно в этой ступени по расчету ожидалось максимальное накопление Pu. Следует отметить, что специфика работы центробежных экстракторов не позволяет

фиксировать изменение концентрации компонентов в каждой камере без существенного влияния на протекание процесса во времени.

Сопоставление расчетных данных с экспериментальными показывает хорошее совпадение с определением точки контроля и времени проявления возмущения (рис. 5.11).

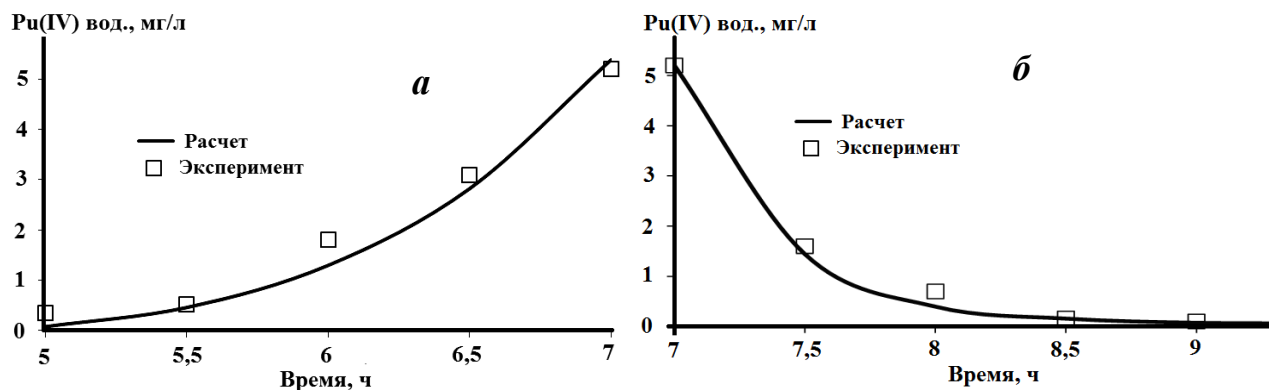


Рис. 5.11. Изменение концентрации Pu(IV) в водной фазе 3-ей ступени блока реэкстракции Zr и T во времени при ступенчатом увеличении расхода питания на головном экстракторе на 25% (а) и последующем ступенчатом снижении возмущения до 12% (б). Состав экстракта 1-го блока при возмущении 25%: 0,23 моль/л HNO_3 ; 0,46 моль/л U; 0,1 ммоль/л Pu; 4 ммоль/л Zr; 1,1 ммоль/л Tс.

Однако опыт не был доведен до сброса плутония ввиду нехватки исходного раствора, и для оценки максимальной высоты концентрационного пика требуется проведение большого объема стендовых испытаний с определением параметров запаздывания.

5.2.3. Особенности экстракции циркония

В качестве другого случая запредельного режима была рассмотрена ситуация с отключением подачи раствора Cr(VI) с низким расходом в блок экстракции целевых элементов на ОДЦ, что никак не может повлиять на распределение основных компонентов (HNO_3 , U(VI), Pu(IV, VI)) и гидродинамику процесса. Этот тест обусловлен тем, что в присутствии Cr(IV), применяемого обычно в качестве окислителя Np(V), происходит резкое усиление экстракции циркония вследствие соэкстракции с Cr(VI) [304], что использовано в технологии ОДЦ. Соответствующие данные представлены на рис. 5.12.

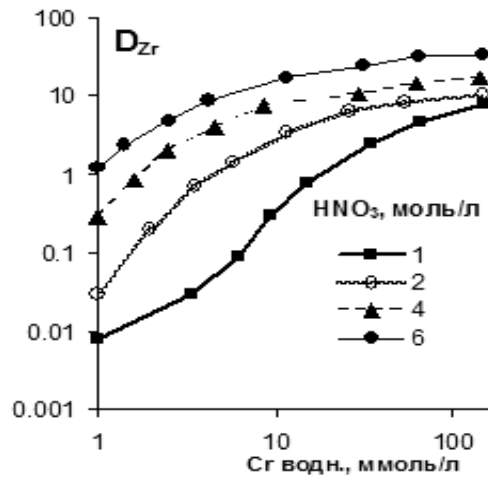


Рис. 5.12. Влияние Cr(VI) на экстракцию Zr из растворов азотной кислоты.
Концентрация Zr – 22 ммоль/л.

Ранее в ходе многочисленных стендовых испытаниях было установлено, что независимо от типа экстракционного аппарата (смесители-отстойники, центробежные экстракторы, пульсационные колонны) формальный коэффициент распределения циркония (D^*) в степени ввода питания многократно выше такового (D) в равновесных условиях в лаборатории (рис. 5.13). Сущность этого явления состоит в том, что экстракт, приходящий из безурановой зоны мало насыщен ураном, но содержит по равновесию достаточно высокие концентрации HNO_3 и Zr, реэкстракция которых оказывается затруднена наряду с пониженной экстракцией макроколичеств урана. Входя работ других исследователей [64] возникло предположение о мицеллярном характере подобных явлений.

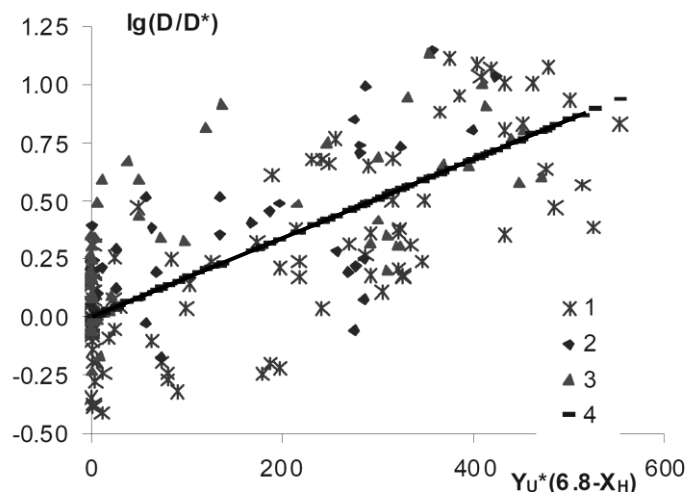


Рис. 5.13. Отклонение коэффициента распределения Zr в многоступенчатых контакторах от базовых как функция насыщения экстрагента ураном (Y_U , г/л) и водной концентрации HNO_3 (X_H , ммоль/л). $D = D_{\text{аппаратный}}$; $D^* = D_{\text{лабораторный}}$.
1 – центробежные экстракторы; 2 – смесители-отстойники; 3 – вибрационные колонны; 4 – корреляционная кривая: $\lg(D/D^*) = 0.0017 Y_U(6,8-X_H)$.

Тренд этого эффекта можно выразить для Zr в виде эмпирического уравнения связи $\lg(D^*/D)=0.0017Y_U(6.8-X_H)$ между отношением указанных коэффициентов распределения, насыщением экстракта ураном Y_U и концентрацией азотной кислоты в водной фазе ступени X_H . Для описания равновесия по урану и кислоте в ступени питания приходится вводить эмпирический КПД ступени (~70-80%). Указанные поправки введены в статическую и динамическую модели экстракции.

Наличие описанного эффекта позволяет при достаточном числе ступеней и повышенном соотношении потоков фаз $n=O:B \geq 3$ экстрагировать цирконий наряду с ураном и плутонием в 30% ТБФ (с насыщением экстракта металлами ~0.4 моль/л) [307] при содержании в питании не менее 3 моль/л HNO_3 и при условии отрыва зоны промывки экстракта, где мицеллярный эффект разрушается.

В схеме ОДЦ (рис. 5.8б) также используется схема с отрывом промывной зоны с проведением экстракции при $n=5$ и том же насыщении, но при содержании в питании 2 моль/л HNO_3 , что позволяет снизить концентрацию кислоты в рафинате до 0,4 - 0,7 моль/л для обеспечения его безопасного упаривания [306, 307].

Были проведены расчеты по распределению U, Pu(IV), Zr и HNO_3 в 1-ом экстракционном блоке ОДЦ без введения Cr(VI) с повышением насыщения на 16% и 25%; (рис. 5.14). При этом расчеты стационарного накопления Zr вблизи полного насыщения экстракта пришлось вести с помощью динамической модели в режиме идеального смешения. В первом случае цирконий полностью извлекается за счет мицеллярного эффекта вследствие накопления HNO_3 , однако во втором случае происходит его «накопление» с существенным сбросом в рафинат.

В связи с изложенным выше возникло представление, что при введении Cr(VI) механизм извлечения циркония изменяется с мицеллярного на механизм соэкстракции ацидокомплекса циркония с хромат- и/или бихромат-ионом. Соответственно, при отключении подачи раствора Cr(VI) должна произойти смена механизма экстракции Zr обратно на мицеллярный, и можно ожидать снижения коэффициентов распределения Zr по сравнению с его соэкстракцией с Cr(VI). Как результат, должно происходить падение извлечения Zr в ступенях головного экстрактора и/или его накопление в них, как указывалось выше.

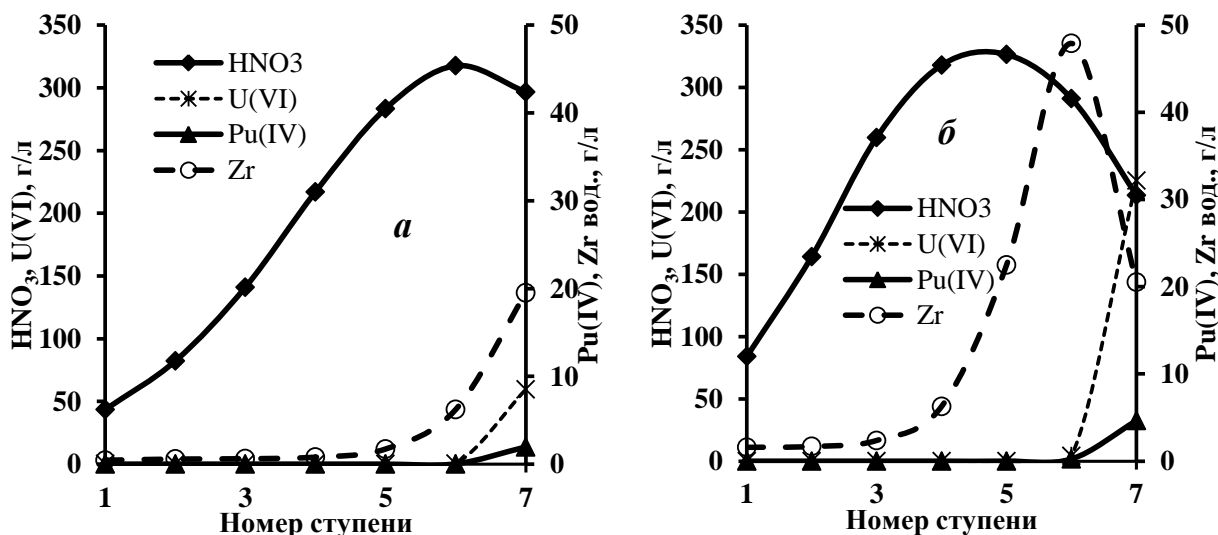


Рис. 5.14. Расчетное изменение концентрации Zr и других компонентов в водной фазе 1-го экстракционного блока ОДЦ в отсутствие подачи раствора Cr(VI).

а - с повышением насыщения на 16%; б - с повышением насыщения на 25%

Можно было также предположить, что с прекращением подачи Cr(VI) будет падать очистка целевых компонентов от неэкстрагируемых γ -излучающих нуклидов вследствие их захвата микроэмульсией при мицеллярной экстракции Zr. Для проверки этого предположения были проведены испытания на стендовой экстракционной установке. Эксперимент показал, что при таком нарушении режима практически сразу наступает падение отчистки целевых компонентов от неэкстрагируемых гамма-излучающих нуклидов (^{137}Cs) вследствие захвата микроэмульсии (рис. 5.15).

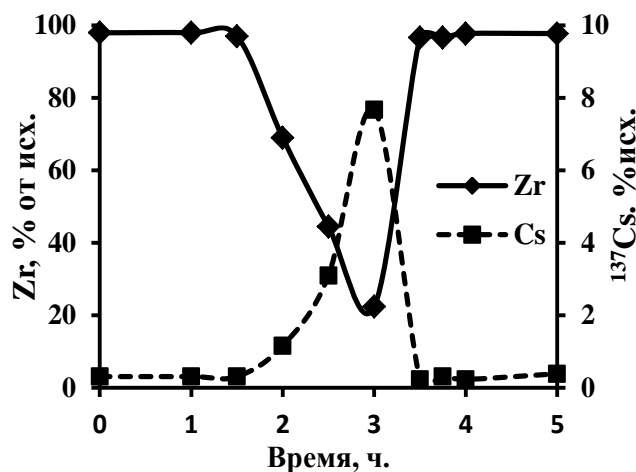


Рис. 5.15. Относительное содержание ^{137}Cs и Zr в экстракте головного экстрактора ОДЦ в зависимости от времени от начала стендового опыта.

Перерыв в подаче Cr(VI) между 1.5 и 3 ч. Состав модельного раствора: 2 моль/л HNO_3 ; 2.2 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 0.02 моль/л Zr; метка ^{137}Cs

Разрабатываемая нами модель принципиально позволяет описать эффекты соэкстракции [267], однако в данном случае необходимо проведение дополнительных лабораторных исследований для более строгого описания зависимости соэкстракции Zr и Cr(VI).

Опыт моделирования динамики экстракционных процессов показывает, что оно применимо преимущественно для качественного описания переходных процессов с целью прогнозирования аварийных ситуаций и определения точек непрерывного дистанционного контроля в протоке аппаратов для определения момента возникновения таких ситуаций. При этом комбинация моделей идеального смешения и чистого запаздывания для описания задержки в зоне расслаивания экстрактора недостаточна из-за разнонаправленных конвективных токов, вызванных изменением плотности той или иной фазы, и требует корректировки для каждого вида и геометрии экстрактора.

Переходные процессы в центробежных экстракторах протекают существенно быстрее, чем в смесителях-отстойниках ввиду меньшей задержки растворов в ступени, что необходимо учитывать при моделировании экстракционных процессов в аппаратах такого типа, причем точная величина относительного накопления Pu(IV) может быть установлена только в ходе проведения специальных стендовых испытаний.

Схема головных блоков ОДЦ гораздо более устойчива в противоаварийном отношении по сравнению со схемами РТ-1 по относительному превышению штатного насыщения экстракта уранилнитратом, причем возможные отклонения могут быть фиксированы имеющимся методами дистанционного on-line контроля ввиду очистки потоков в месте измерения от посторонних α -излучателей (Am, Cm); эта схема, по-видимому, может быть рекомендована и для переработки ОЯТ БН при разработке соответствующих головных операций для плотного топлива

В схеме ОДЦ с отрывом промывной зоны и превращением ее в блок реэкстракции Zr наиболее опасным является накопление последнего при отключении подачи Cr(VI) в качестве соэкстрагирующего агента, однако этот эффект пока трудно поддается моделированию.

По-видимому, динамическая модель идеального вытеснения в камере расслаивания в сочетании с идеальным смешением в смесительной камере может быть в достаточной мере применима к экстракционному процессу в центробежных экстракторах. Для более корректной адаптации этой модели требуется проведение специальной серии экспериментов.

С использованием динамической математической модели выше были проведены сопоставительные расчеты запредельных режимов в сходных схемах головных экстракторов РТ-1 и опытно-демонстрационного экспериментального комплекса (ОДЭК), создаваемого на площадке АО «СХК» (рис. 5.16а и б.). При этом на стенде по схеме ОДЭК процесс осуществляется в центробежных экстракторах с задержкой ~ 1 мин. на ступень, а на стенде завода РТ-1-в смесителях-отстойниках с суммарной задержкой ~ 5 мин. на ступень. Оба опыта проводились на модельных растворах, состав которых приводится в табл. 1.58 Приложения. Состав модельного исходного раствора в опытах на смесителях-отстойниках примерно соответствовал производственному исходному раствору, получаемому на заводе РТ-1 при растворении ОЯТ ВВЭР (PWR), с тем отличием, что в его состав не вводились продукты деления для упрощения анализов. Состав модельного раствора в серии экспериментов на стенде центробежных экстракторов имитирует продукт после растворения ОЯТ быстрых реакторов с заменой соответствующего количества плутония ураном, в то время как плутоний взят в количестве <100 мг/л в соответствии с классом помещения. В этой серии было проведено 2 опыта, в первом из которых плутоний не вводили. Различия в режимах опытов в каждой из серий рассмотрены более детально ниже в экспериментальной части работы.

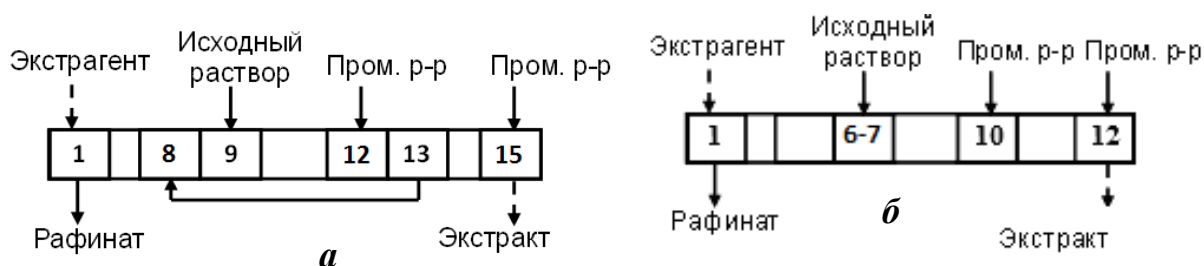


Рис. 5.16. Схема операций экстракции и промывки экстракта в данном эксперименте по варианту схемы на комплексе РТ-1 ПО «МАЯК» (а) и ОДЭК-2 проекта «ПРОРЫВ» (б)

В референтных опытах по схеме РТ-1 (рис. 5.16а) использовали экстракторы типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз в смесительной камере объемом 10 см^3 и с объемом камеры расслаивания 70 см^3 , включая объем перетока между ступенями $\sim 7 \text{ см}^3$ по водной (тяжелой) фазе. Дозировку растворов осуществляли с помощью пропорционального дозатора. Продолжительность опыта при производительности стенда по экстрагенту $650 \text{ см}^3/\text{ч}$ составила около 15 ч. Пробы водной и органической фаз отбирали непосредственно из ступеней. Данные этой серии опытов рассматриваются первыми.

Методика проведения расчетов подробно описана выше. Было показано, что существуют три подхода к описанию процессов, протекающих в отстойной камере

экстрактора: модель полного смешения, модель идеального вытеснения (без смешения водных и органических слоев) и гибридная модель, предусматривающая формальное наличие нерасслоившегося эмульсионного слоя на границе раздела фаз (ГРФ), выше или ниже которого находится зона полного вытеснения. Расчеты с помощью первых двух подходов дают примерно двукратное различие в длительности времени движения фронта макрокомпонента по ступеням экстрактора, тогда как экспериментальные данные, как правило, лежат в этом промежутке. Адаптация гибридной модели под реальное движение фронта, по-видимому, может быть проведена с помощью подбора расчетного параметра модели «высота эмульсионного слоя». Изменение положения границы раздела фаз вследствие изменения их плотности при движении фронта урана не учитывалось, поскольку представляет собой отдельную краевую задачу. Соответственно, соотношение объемов фаз в отстойной камере на данном этапе принималось одинаковым во всех ступенях и равным $n=O:B=3$.

5.2.4. Эксперимент на стенде смесителей-отстойников

На стенде смесителей-отстойников были выше исследованы три переходных режима с превышением на 10, 22 и 12%, соответственно, расхода потока исходного урана по отношению к номинальному режиму, который характеризуется насыщением экстракта 90 г/л урана на выходе из блока. Перед каждым из запредельных режимов осуществлялся выход на предельный режим. Относительные параметры всех изученных режимов приведены в табл. 1.60 Приложения.

Сопоставление экспериментального и расчетного распределения уранилнитрата и азотной кислоты в номинальном и предельном режимах приведено на рис. 5.17. Расчетные и экспериментальные концентрации уранилнитрата и азотной кислоты в ступенях, близких к ступени ввода исходного раствора, совпадают лишь при введении в расчеты по модели параметра $\eta = 0,90-0,92$, который применяется к ступени максимального изменения концентрации уранилнитрата (фронта) и соседних с ней ступенях. Указанные значения КПД ступени применялись и при расчете распределения урана по ступеням в 1-м запредельном режиме (рис. 5.18). При этом значения η по плутонию в этих ступенях (ступени 2-8) оказываются выше 1 (рис. 5.18 в, г) в силу обратного направления массопереноса вследствие его частичного вытеснения ураном вместе с азотной кислотой при переходе из безурановой зоны экстракции в ступень ввода исходного раствора с

преимущественной экстракцией урана, однако, подобрать значения этих величин с одновременным подбором η по урану нам не удалось. В промывной зоне (ступени 10-15) картина по плутонию противоположная ($\eta < 1$).

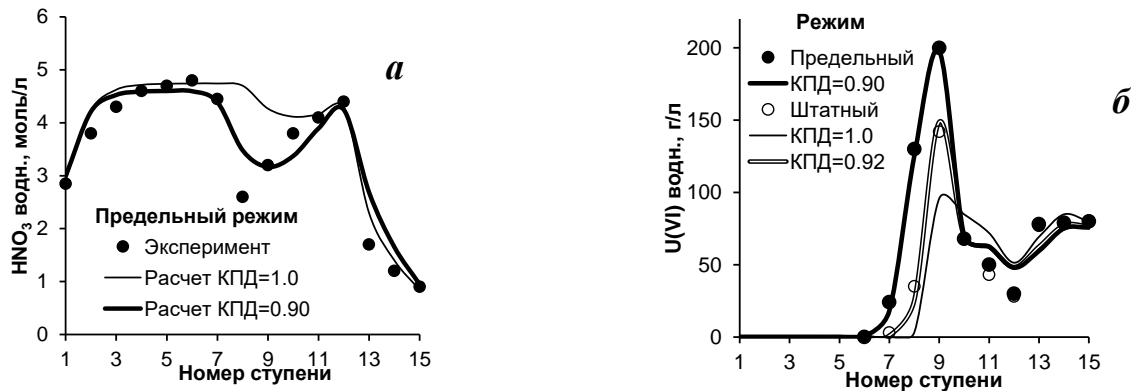


Рис. 5.17. Расчетные и экспериментальные профили распределения HNO_3 (а) и U(VI) (б) в водной фазе при расчетах с учетом КПД ступени фронта и соседних с ней ступеней. Точки – эксперимент, линии – расчет по модели. КПД ступени ввода по урану (VI) для штатного режима – 0,92; для предельного – 0,90. Тонкая сплошная линия – КПД = 1.

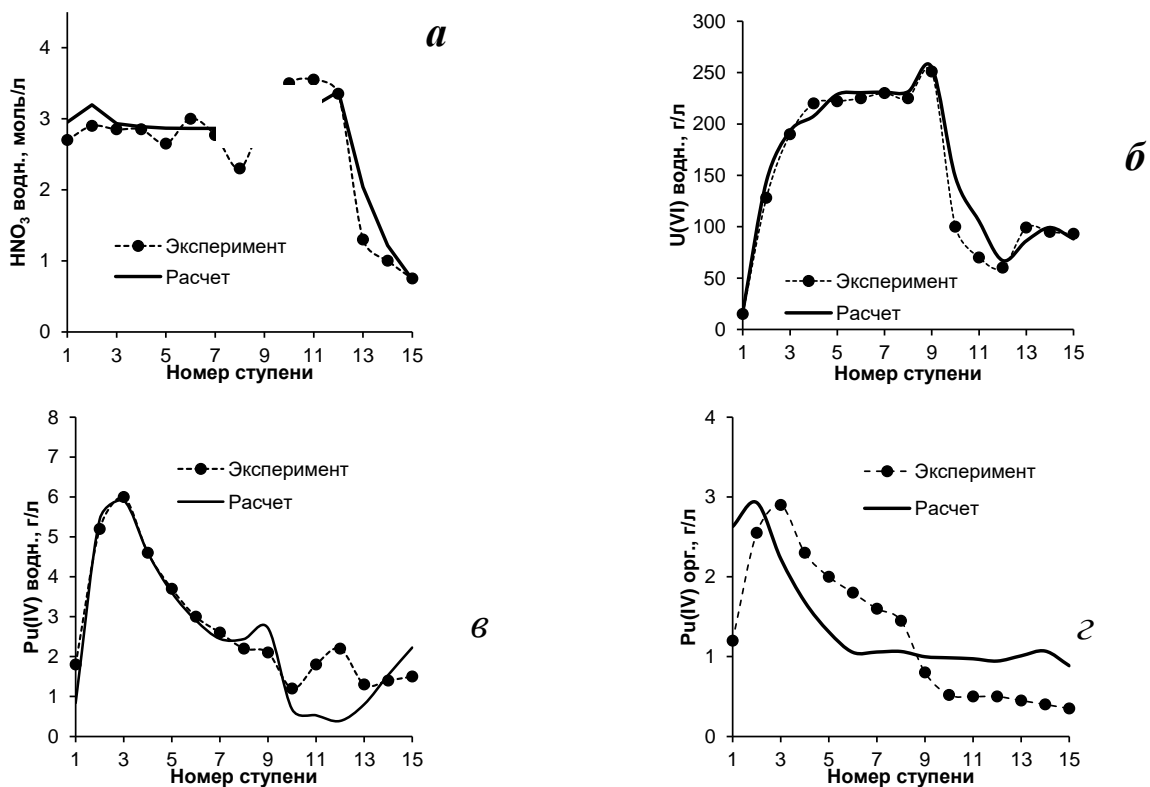


Рис. 5.18. Расчетные и экспериментальные профили распределения HNO_3 (а), U(VI) (б), Pu(IV) в водной (в) и органической (г) фазах в 1-м запредельном режиме

Некоторые отклонения в расчетном распределении азотной кислоты от экспериментальных значений наблюдались в области сильнокислой промывки, где расчетные значения в водной фазе ниже экспериментальных, и в 8-ой ступени, в которую подается байпасный поток от слабокислой промывки, а расчетная концентрация выше измеренной.

Аналогичные небольшие расхождения наблюдаются и в распределении U и Pu на ступенях сильноокислой промывки в 1-м запредельном режиме (рис. 5.18).

Максимум накопления плутония по расчету и эксперименту приходится на 3-ю ступень экстрактора. Сопоставление высоты концентрационного пика показало, что экстракция плутония с ураном выше расчетной [308]. Это, вероятно, связано с температурной зависимостью, что потребовало корректировки температурной зависимости коэффициентов распределения Pu(IV) в присутствии U(VI) и азотной кислоты, которая была введена в модель.

Анализ движения фронтов урана и плутония (рис. 5.19) выявил, что модель полного смешения в отстойной камере при принятой совокупности допущений удовлетворительно описывает изменение концентрации компонентов во времени в ходе экстракции компонентов, в то время как модель идеального вытеснения дает значительное отклонение от эксперимента в режиме повышения расхода исходного раствора по отношению к номинальному.

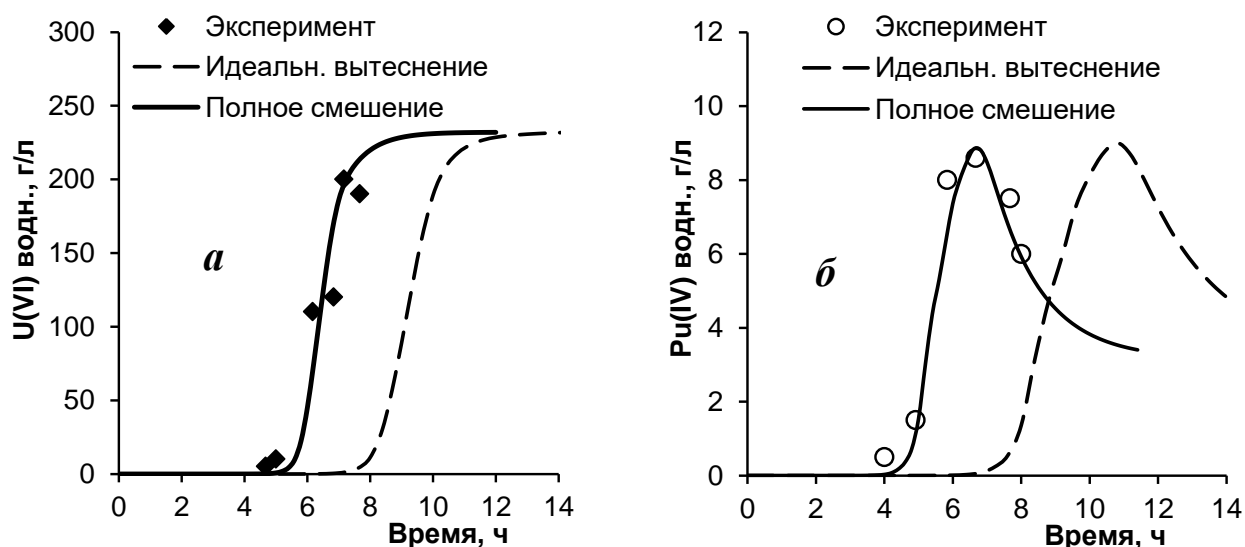


Рис. 5. 19. Расчетное и экспериментальное изменение концентрации U(VI) (а) и Pu(IV) (б) в водной фазе 3-й ступени блока экстракции в 1-м запредельном режиме

Для 2-го запредельного режима наблюдалось более точное совпадение расчетных и экспериментальных профилей распределения плутония по ступеням экстрактора, хотя в данном режиме имело место более высокое накопление плутония, связанное с относительно более низким отношением потоков на промывных частях, чем в 1-ом режиме (рис. 5.20). По-видимому, к концу опыта в этом режиме было достигнуто стационарное состояние процесса.

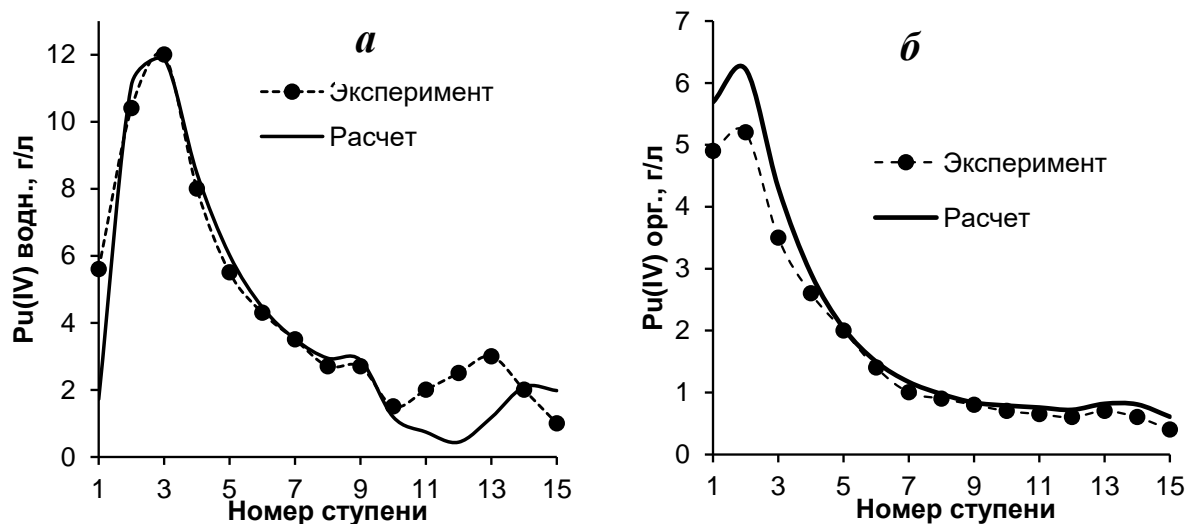


Рис. 5.20. Расчетные и экспериментальные профили распределения Pu(IV) в водной (а) и органической (б) фазах в 2-м запредельном режиме после остановки процесса.

В 3-м запредельном режиме (рис. 5.21) распределение урана по ступеням соответствует развивающемуся динамическому процессу, где движение фронта урана еще не достигло первой ступени, а накопление урана и плутония в экстракторе продолжается. При этом общий характер динамического распределения урана по ступеням отражается моделью достаточно правильно, однако имеет место существенный избыток урана по сравнению с его фактическим распределением по ступеням в экстракционной зоне, тогда как в сильноокислой промывной зоне наблюдается противоположная картина. Такое расхождение может быть вызвано отсутствием учета в модели сверхстехиометрической экстракции урана, например, за счет образования ацидокомплексов урана [264] при повышении концентрации азотной кислоты в области пересыщения экстракта ураном. Наблюдаемый эффект трудно объяснить с точки зрения изменения КПД ступени, поскольку влияние КПД ступени приводило бы к снижению коэффициента распределения урана в экстракционной зоне, а не к его повышению. Максимальная концентрация плутония наблюдается в 6-й ступени экстрактора и совпадает с расчетным значением (рис. 5.21г), однако экспериментальный профиль распределения плутония по ступеням является более размытым.

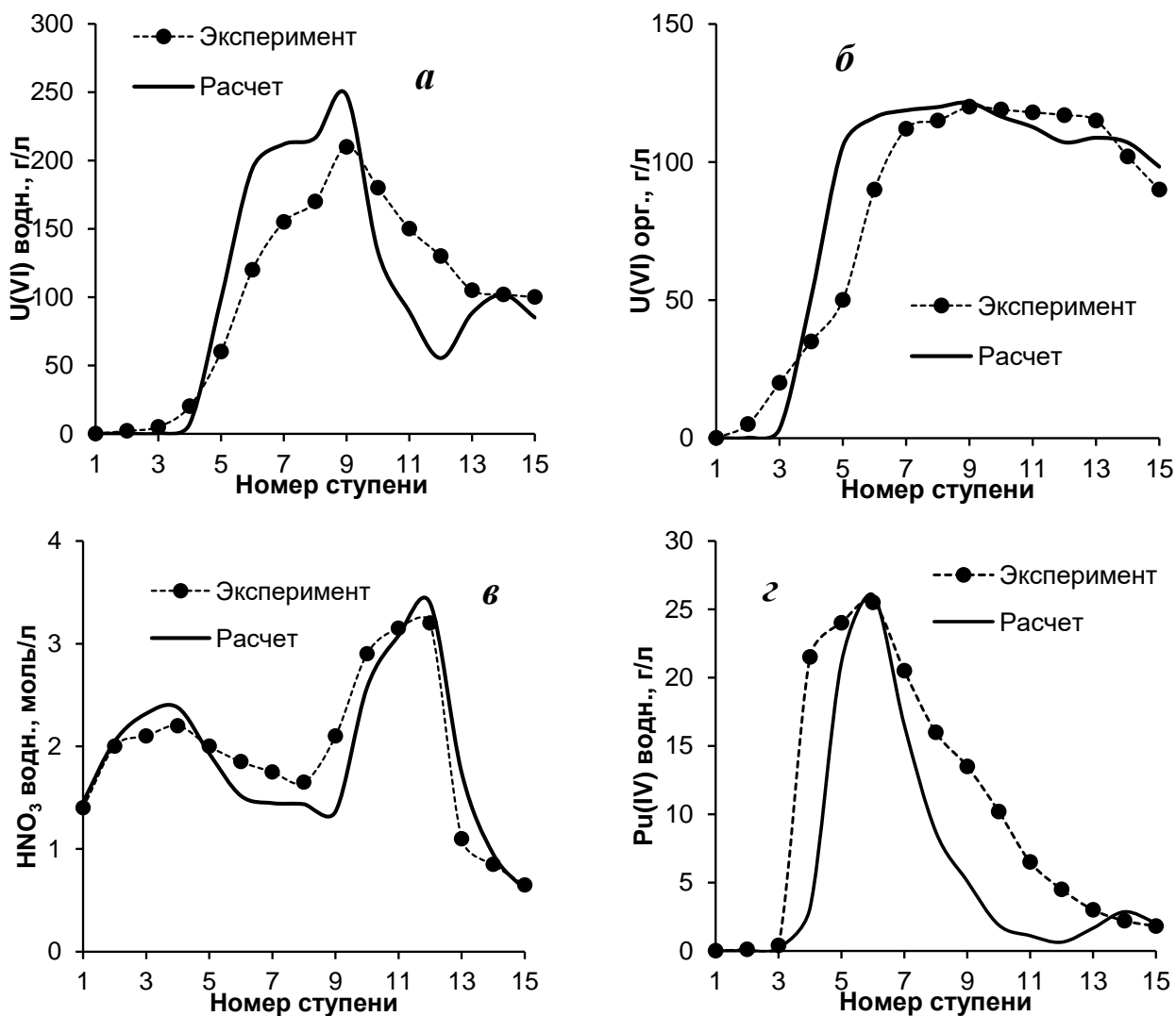


Рис. 5.21. Расчетные и экспериментальные профили распределения HNO_3 (а), $U(VI)$ (б), $Pu(IV)$ (в) в водной и органической (г) фазах в 3-м запредельном режиме.

По сравнению с приведенными выше расчетами, использование усовершенствованной модели переходных режимов позволило добиться адекватного описания изменения положения фронта концентраций урана и плутония по времени и уровню в экстракционно-промывном блоке смесителей-отстойников. Недостаточно точно описывается профиль концентраций в зоне сильноокислой промывки, что, однако, не сказывается существенно на совпадении концентрации компонентов по расчету и в эксперименте в крайних ступенях экстрактора. Используемая версия модели может быть применена для описания развития переходных процессов в дискретных противоточных контакторах, поэтому представляло интерес верифицировать модель в центробежных экстракторах, где гидродинамические процессы существенно интенсифицированы, вследствие чего технологическая задержка растворов в каскаде многократно снижается.

5.2.5. Эксперимент на стенде центробежных экстракторов

Как было отмечено в методической части, отбор проб непосредственно из ступеней центробежных аппаратов невозможен, а из перетоков между ними затруднен вследствие близко расположенных штуцеров смежных ступеней. При этом процесс является быстро текущим и при подходе фронта урана пробы приходится отбирать максимум через 10 мин, фиксируя время отбора. Поэтому на практике не удастся проследить движение фронта урана более чем в одной ступени по одной из фаз, наблюдая за изменением цвета раствора при прохождении фронта урана через полупрозрачные перетоки из полиэтилена между ступенями.

Эксперимент на стенде центробежных экстракторов проводился с использованием исходного раствора, состав которого представлен в табл. 1, и заключался в увеличении потока исходного раствора с 240 мл/ч в номинальном до 265 мл/ч (на 10,5%) при его подаче в 6-ю ступень. При сумме потоков промывных растворов, равной 260 мл/ч, данный режим становился запредельным по урану несмотря на незначительное повышение насыщения экстракта ураном (с 83 до 92 г/л). Сопоставление экспериментальных и расчетных профилей распределения компонентов по ступеням экстрактора (рис. 5.22) подтверждает адекватность математической модели. Изменение концентраций урана и технеция в водной фазе 1-й и 3-й ступени от времени приведено на рис. 5.23, который свидетельствует о том, движение фронта урана в центробежных экстракторах, как и в смесителях-отстойниках, описывается моделью полного смешения, однако в расчет необходимо включать объем перетоков между ступенями.

Попутно с ураном фиксировали прохождение фронта технеция (рис. 5.23 б). Было установлено, что в запредельном режиме экстракция технеция незначительна (<3%), несмотря на присутствие циркония, который в штатном режиме существенно увеличивает извлечение технеция. При этом технеций выводится в рафинат с небольшим опережением фронта урана (по-видимому, с фронтом циркония).

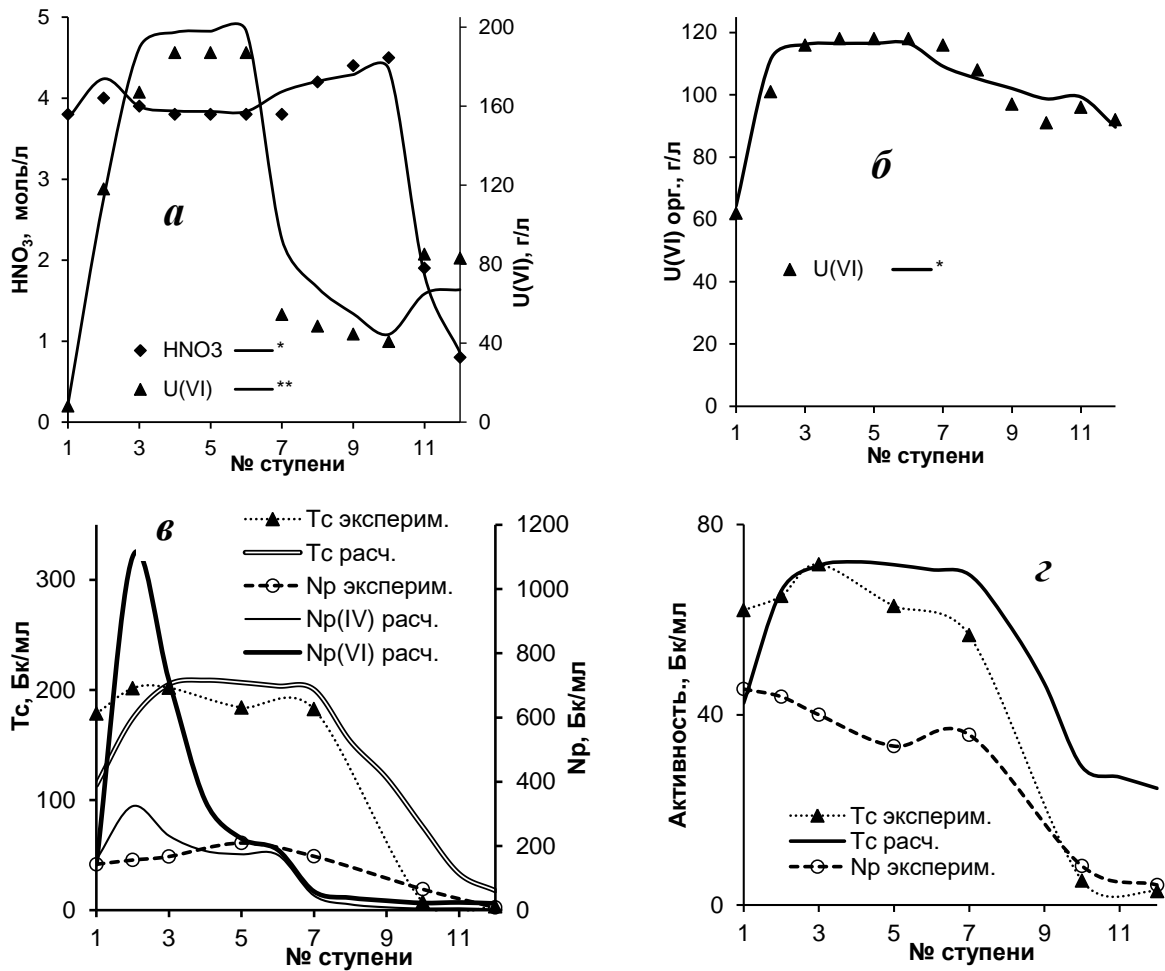
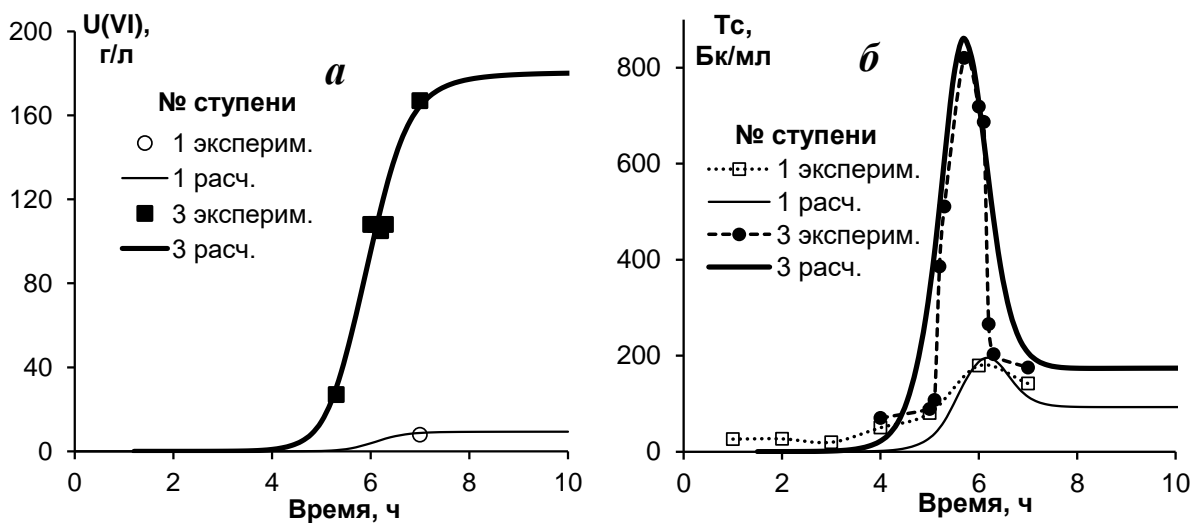


Рис. 5.22. Расчетные и экспериментальные профили распределения азотной кислоты и урана(VI) (а, б), а также Тс и Np (в, з) в водной (а, в) и органической (б, з) фазах по ступеням головного экстрактора в опыте с ЦБЭ в запердельном режиме. Расчетные профили – сплошная линия, экспериментальные – пунктир



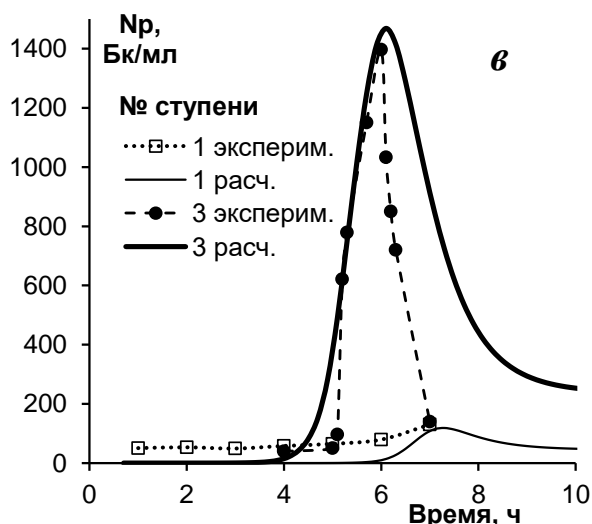


Рис. 5.23. Сопоставление расчетного и экспериментального изменения концентрации U(VI) (а), Tc (б) и Np(VI) (в) в водной фазе от времени опыта в различных ступенях экстрактора. Расчетные профили – сплошная линия, экспериментальные – пунктир

В 3-й ступени имеет место пятикратное накопление технеция, достаточно точно описываемое в рамках динамической модели. Аналогичная картина наблюдается и с нептунием (рис. 5.23в), однако, в этом случае не удастся корректно описать его распределение по ступеням, ввиду неопределенности его валентного состояния.

Для изучения распределения плутония(IV) и тестирования модели был проведен еще один опыт без отбора проб из промежуточных ступеней из-за опасности внешнего загрязнения оборудования плутонием. В опыте использовался исходный раствор, соответствующий приведенному в строке 2 табл. 1.56 Приложения. Раствор подавали в 7-ю ступень с расходом 265 мл/ч (при номинальном расходе 240 мл/ч).

На практике отклонения от штатного режима могут быть более сложными, например, при нестабильной работе оборудования. Поэтому был проведен анализ сложного запредельного режима с двухступенчатым изменением потоков при входе в запредельный режим. При этом на втором шаге имело место краткосрочное повышение расхода исходного раствора в 8 раз в течение 5-8 мин., после чего поток исходного раствора был отключен, а затем был осуществлен контролируемый выход из запредельного режима. Изменения расходов исходного раствора отражены в интерфейсе динамической модели (рис. 5.24), а также на рис. 5.25 вертикальными пунктирными линиями.

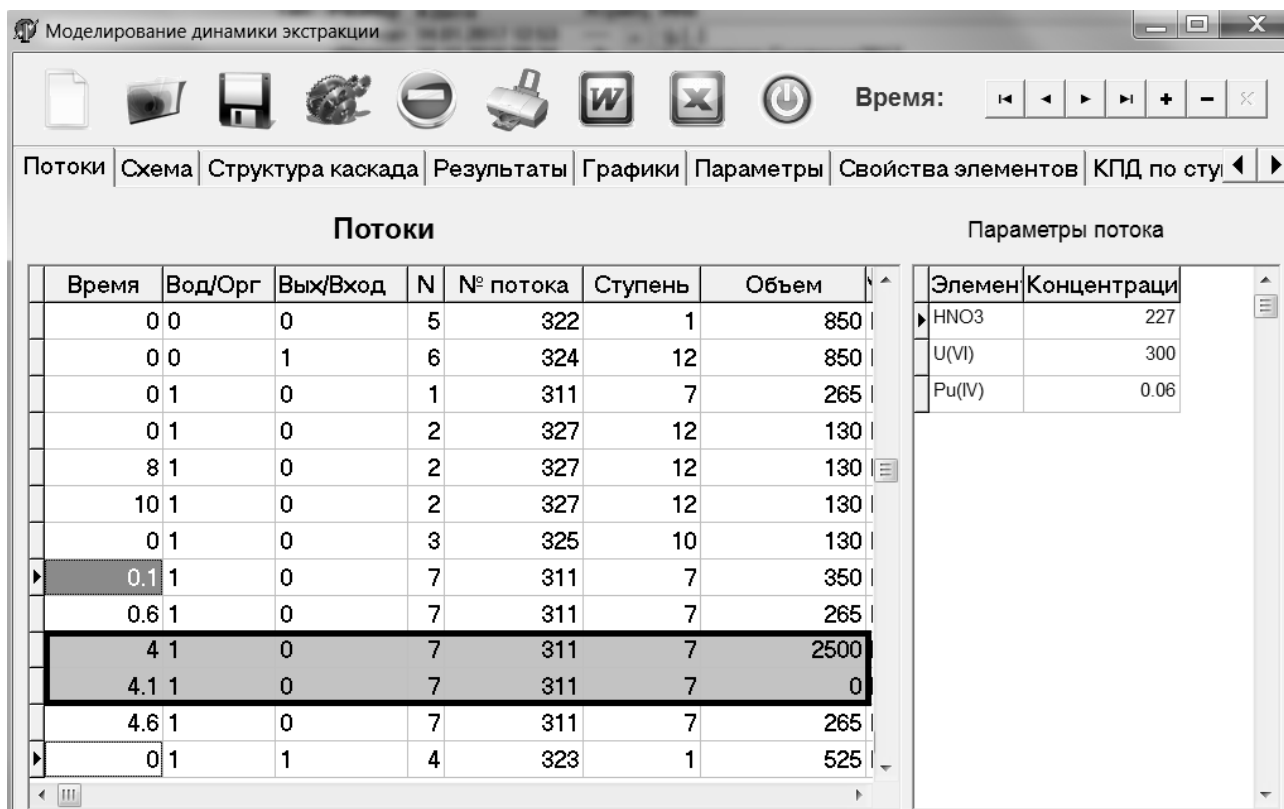
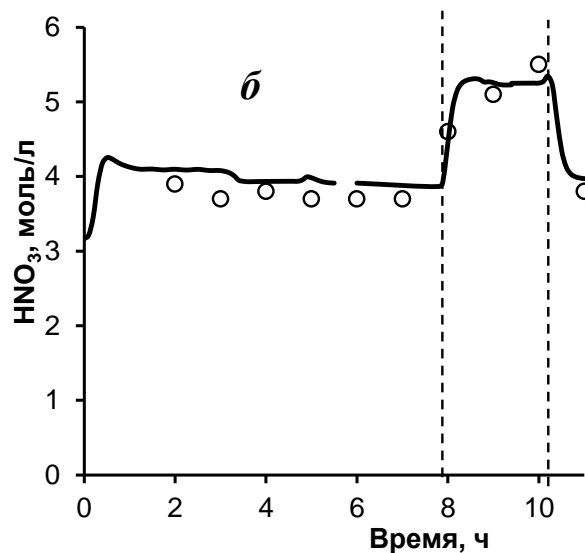
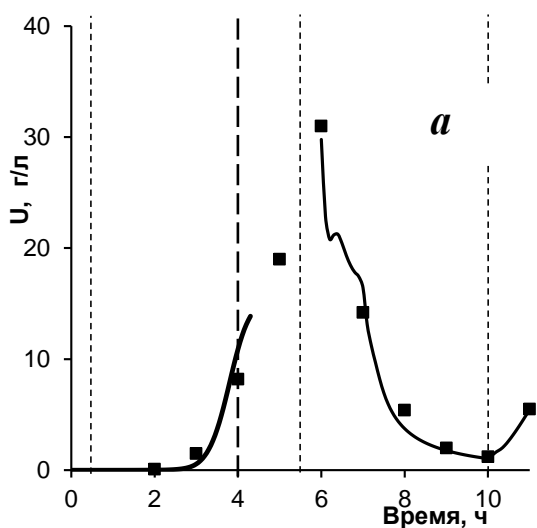


Рис. 5.24. Интерфейс динамической модели с исходными данными для опыта № 2 на стенде центробежных экстракторов.

Рамкой с бледно-серым фоном выделена область аварийного режима, не охватываемая математической моделью. Темно-серым фоном выделен текущий поток, для которого задается состав в правой части окна программы



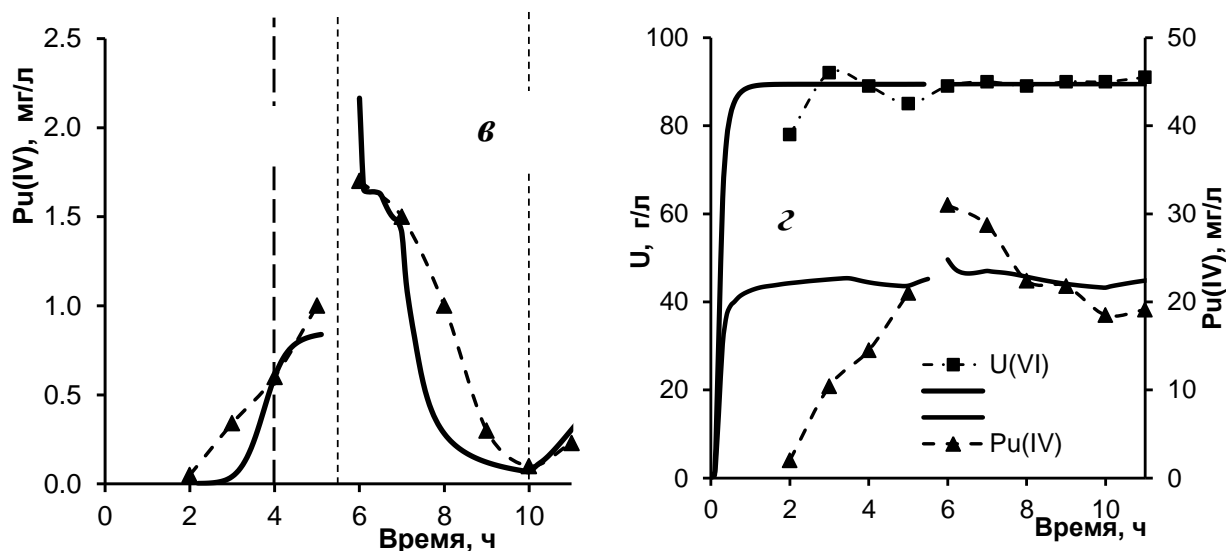


Рис. 5.25. Изменение концентрации компонентов в рафинате (а, б, в) и экстракте (з) от времени опыта в опыте с ЦБЭ. (Точки и пунктир – эксперимент, сплошные линии – расчет).

К концу опыта процесс самопроизвольно (в пределах точности управления) перешел в предельный режим, в котором проработал 1 ч до остановки вблизи стационарного состояния с проведением поступенчатого отбора. Кроме того, при выходе из аварийного режима через 8 ч от начала опыта было испытано еще одно технологическое отклонение, состоящее в замене слабокислого промывного раствора на сильноокислый на 2 ч, после чего слабокислая промывка была восстановлена.

Зоны переключения режимов отмечены на рис. 5.25а вертикальными пунктирными линиями. При этом на восходящей ветви при расчетах использовалась модель полного смешения, а на нисходящей - модель с вытеснением.

Как следует из представленных данных, с помощью вариантов динамической модели можно удовлетворительно описать выход урана в рафинат и экстракт (рис. 5.25 а, з) и азотной кислоты в рафинат во времени (рис. 5.25б) для сложного двухступенчатого за-предельного режима. Выход плутония в экстракт и рафинат описывается несколько хуже (рис. 5.25 в, з), однако наиболее существенным фактом оказывается то обстоятельство, что в эксперименте и по модели он с некоторым запаздыванием выводится с экстрактом (рис. 5.25 з) при незначительном (менее 5%) относительном содержании в рафинате (рис. 5.25 а).

Из приведенных данных следует также, что относительная концентрация Pu(IV) в рафинате может быть значительно ниже, чем относительная концентрация U(VI), поскольку в данном случае Pu(IV) экстрагируется лучше по сравнению с описанными выше

опытами в смесителях-отстойниках вследствие более высокой температуры и кислотности процесса. Об этом же свидетельствует и финальное распределение Pu(IV) по ступеням в состоянии, близком к стационарному (рис. 5.26), где отсутствует концентрационное накопление плутония в какой-либо ступени. Следует отметить, что эти явления адекватно описываются математической моделью в стационарном и динамическом режимах.

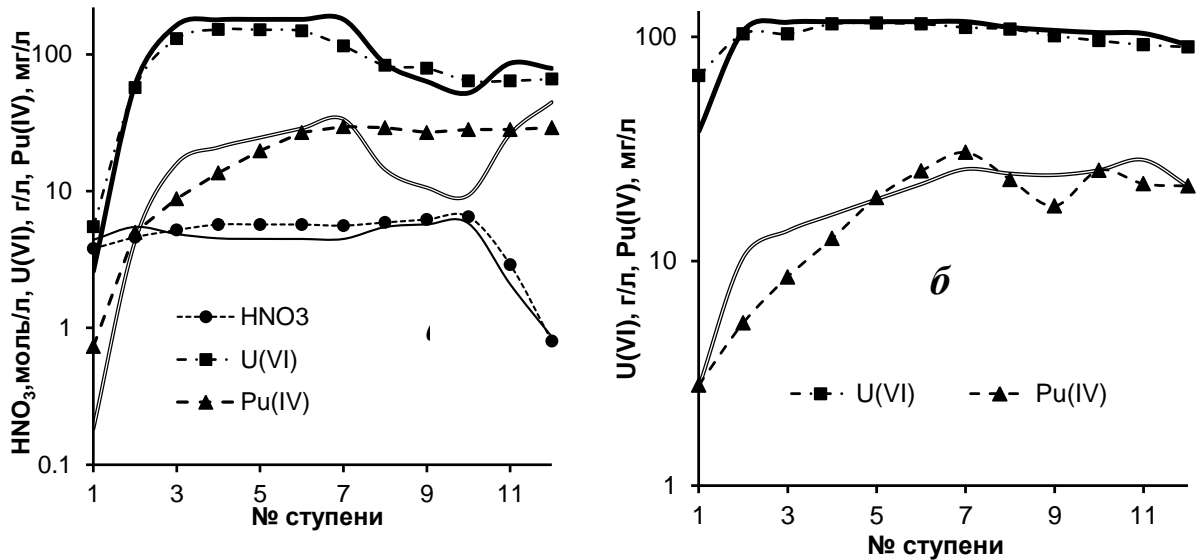


Рис. 5.26. Экспериментальные профили распределения азотной кислоты и урана(VI) в водной (а) и органической (б) фазах по ступеням головного экстрактора в опыте с ЦБЭ в запредельном режиме.

В целом, сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало, что модель хорошо описывает распределение уранилнитрата и азотной кислоты по ступеням центробежного экстрактора при нескольких последовательных возмущениях режима, в то время как расчетное распределение плутония в этом случае пока лишь качественно отражает тенденцию по изменению его концентрации от времени. Вероятной причиной этого является невозможность учесть значения кажущегося КПД ступени >1 при экстракции Pu(IV), о чем говорилось выше.

Таким образом, динамическая модель адекватно описывает однократное возмущение режима работы головного экстрактора Пурекс-процесса с отклонением от номинала до 20-25%. Более сложные запредельные режимы, с несколькими изменениями потоков, что может иметь место на практике при ошибочном выходе из запредельного режима, модель описывает менее точно, однако для оценки развития сложного динамического процесса она может быть использована в имеющемся виде.

Предложенный способ моделирования переходных режимов может быть применен и для производственного оборудования, как это показано в [309] для смесителей-

отстойников. Более подробное сопоставление результатов моделирования на лабораторных установках с экспериментами в опытно-производственном масштабе не входит в задачи данной работы. Можно отметить, что с этой задачей справляется гибридная модель, однако относительную высоту эмульсионного слоя надо подбирать экспериментально для каждого конкретного экстрактора.

5.2.6. Моделирование Импурекс-процесса

Попутным результатом данной работы оказалось выявление более легких, чем предполагалось ранее условий для экстракции плутония в насыщенный ураном экстракт при переработке ОЯТ БР. Приведенные выше данные по стационарному распределению в таком режиме компонентов по ступеням головного экстрактора (рис. 5.26) позволяют рассмотреть в предварительном порядке вариант процесса, именуемого ИМПУРЕКС (IMPUREX) [310], предназначенного для переработки ОЯТ БР с регулируемым сбросом малых количеств урана в рафинат.

Отмеченное выше достаточно эффективное извлечение Pu(IV) при полном насыщении экстракта уранилнитратом устойчиво имеет место при концентрации азотной кислоты в рафинате чуть выше 4 моль/л и температуре выше 40°C, т.е. в условиях, возникающих естественным образом в центробежных экстракторах, тогда как ранее предполагалось [310], что это возможно лишь при концентрации HNO₃ 5 моль/л и температуре выше 50 °C.

Ниже приводится расчет оптимизированного режима такого процесса, проведенный с помощью описанной математической модели. Как показывает табл. 3 и рис. 5.27, полное извлечение плутония в запредельном режиме достигается на 12 ступенях экстракции при двухзональной шестиступенчатой промывке с обычным соотношением расходов промывных растворов к потоку экстрагента (О:В = 10).

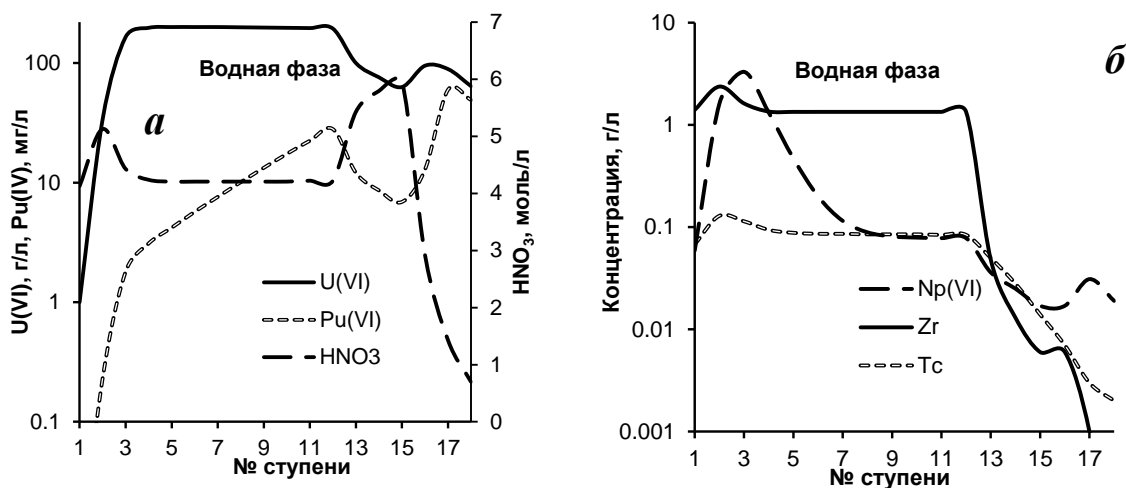


Рис. 5.27. Расчетные профили распределения компонентов с водной фазой по ступеням экстракционно-промывного блока экстракторов в режиме Импурекс.

Концентрацию урана в рафинате в таком режиме следует поддерживать на уровне $1 \pm 0,5$ г/л, что может быть достаточно легко обеспечено регулированием потока экстрагента при фиксированном расходе исходного раствора по плотности органической фазы в первой ступени экстрактора, поскольку концентрация урана в этой ступени будет находиться в интервале 20-80 г/л и практически не зависеть от выгорания ОЯТ. При этом, как по расчету, так и в соответствии с данными опыта № 1 в центробежных экстракторах, следует ожидать преимущественного сброса технеция в рафинат, тогда как поведение Np(VI) и Zr (а, следовательно, и Tc) в присутствии стабилизатора -Cr(VI) [268] - требует специального исследования на стенде.

Проведение процесса в условиях, гарантирующих эффект ИМПУРЕКС, то есть контролируемую работу в слабо запредельном режиме, повышает производительность на 10 - 15%, и, по крайней мере, гарантирует внутреннюю ядерную безопасность производства при аварийном возникновении запредельного режима, обеспечивая отсутствие аварийного сброса плутония в рафинат, тогда как регулируемый незначительный сброс обедненного урана не является критичным.

Было интересно рассчитать динамику плавного перехода в центробежных экстракторах от номинального режима к слабо запредельному режиму (ИМПУРЕКС) в оптимизированном процессе. Как следует из рис. 5.28, на смещение фронта экстракции актинидов в 3-ю ступень требуется около 35 ч, что обусловлено увеличением числа ступеней в экстракционной зоне, сокращением общего потока вследствие снижения расхода промывных растворов, и малым концентрационным напором. При этом видно, что волна

урана имеет практически постоянную высоту, тогда как волна плутония ожидаемо затухает, исчезая в 1-й ступени. Очевидно, что обеспечение стендовых испытаний такого режима требует использования более совершенной быстродействующей автоматики с управлением по внутреннему параметру, каковым может быть любая функция концентрации урана или суммы актинидов в экстракте 1-ой ступени (например, плотность или дифференциальная оптическая плотность).

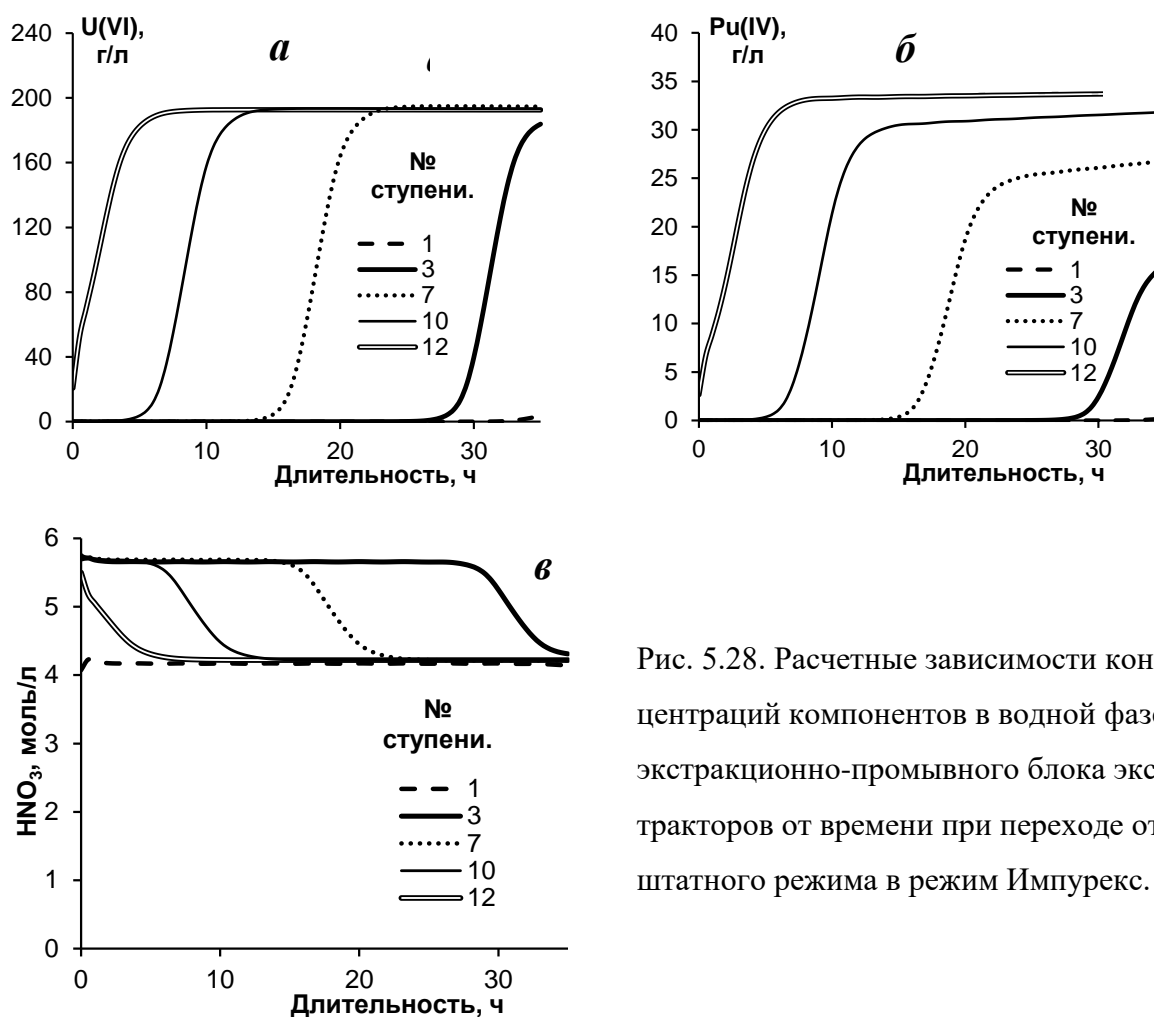


Рис. 5.28. Расчетные зависимости концентраций компонентов в водной фазе экстракционно-промывного блока экстракторов от времени при переходе от штатного режима в режим Импурекс.

5.2.7. Примеры расчета и верификация модели процесса при проведении реэкстракции и карбонатной промывке экстракта

Данная работа посвящена первичному изучению вопросов возникновения запредельного режима на хвостовых операциях Пурекс-процесса (проскок незакомплексованного урана в виде уранилнитрата в блок регенерации экстрагента). Запредельный режим в блоке реэкстракции уранилнитрата, по-видимому, может быть описан математической моделью А.М. Розена (Глава 3) на основе известных систематизированных равновесных данных по распределению уранилнитрата из азотнокислых растворов в разбавленный

ТБФ, однако, экспериментальной верификации данной модели в этих условиях ранее не проводилось. Целью данной работы являлось восполнить данный пробел.

Был реализован упрощенный вариант схемы Пурекс-процесса, включающий блоки экстракции урана с кислотной промывкой экстракта, реэкстракции урана и карбонатной регенерации экстрагента (рис. 5.29). Было проведено два опыта: в опыте 1 в качестве карбонатного регенерирующего раствора применялся раствор Na_2CO_3 , в опыте 2 – раствор NaHCO_3 [311]. Составы и расходы продуктов в опытах № 1 и № 2 приведены в табл. 1.59 Приложения.

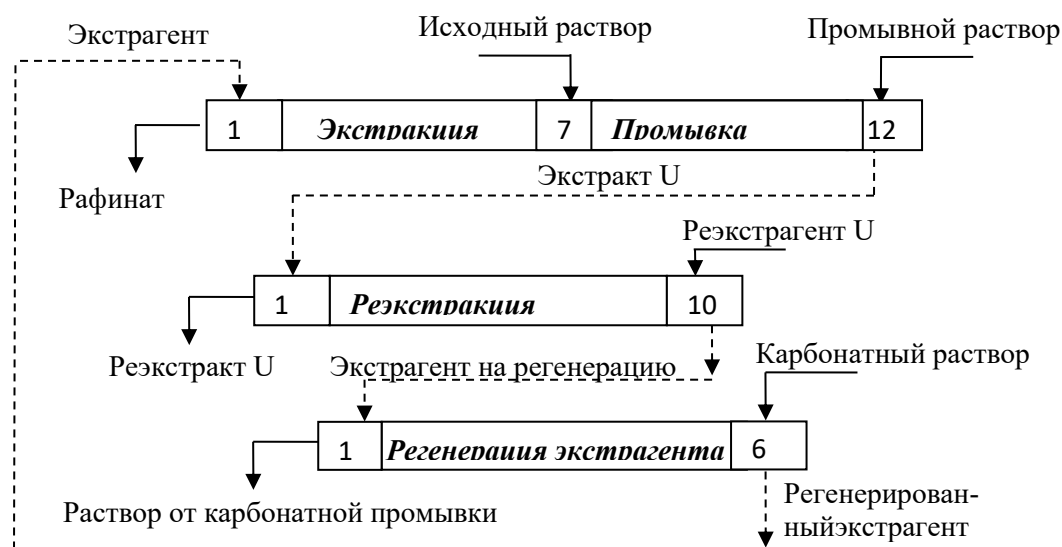


Рис. 5.29. Принципиальная технологическая схема станда

Опыт № 2 был проведен встык к опыту № 1. Опорожнение экстракционного и реэкстракционного блоков не проводилось, а также была исключена стабилизация базового режима. Поступенчатый отбор блока регенерации экстрагента был проведен после каждого опыта, тогда как по блоку реэкстракции он был проведен по окончании опыта № 2.

Ввиду отсутствия данных о протекании «пределного» и «запределного» режимов работы блока реэкстракции урана было принято решение о ступенчатом снижении расхода реэкстрагента урана каждые 2 ч исходя из кратности обмена в блоке, не дожидаясь результатов анализа. Интервалы снижения расхода были приняты на основании расчетного распределения урана в соответствующем стационарном режиме.

Для достижения поставленной конечной цели, а именно для изучения влияния неполноты реэкстракции урана на фазовую устойчивость экстракционной системы на карбонатной промывке оборотного экстрагента при снижении потока реэкстрагирующего раствора, были осуществлены поэтапные действия, отраженные в табл. 1.60 Приложения.

Время выхода стендовой установки на стационарный «штатный» режим в опыте № 1 составило около 2 ч. при общей продолжительности опыта № 1 8,25 ч., а опыта № 2 – 3 ч.

Результаты обработки регистрируемых спектров представлены на рис. 5.30. На эти же графики нанесены результаты проведенных независимых аналитических измерений проб, отобранных в ходе опытов, которые лишь частично совпадают с данными спектрофотометрии, по-видимому, вследствие выпадения гидролизованых форм уранила, налипающих на стенки пробирок.

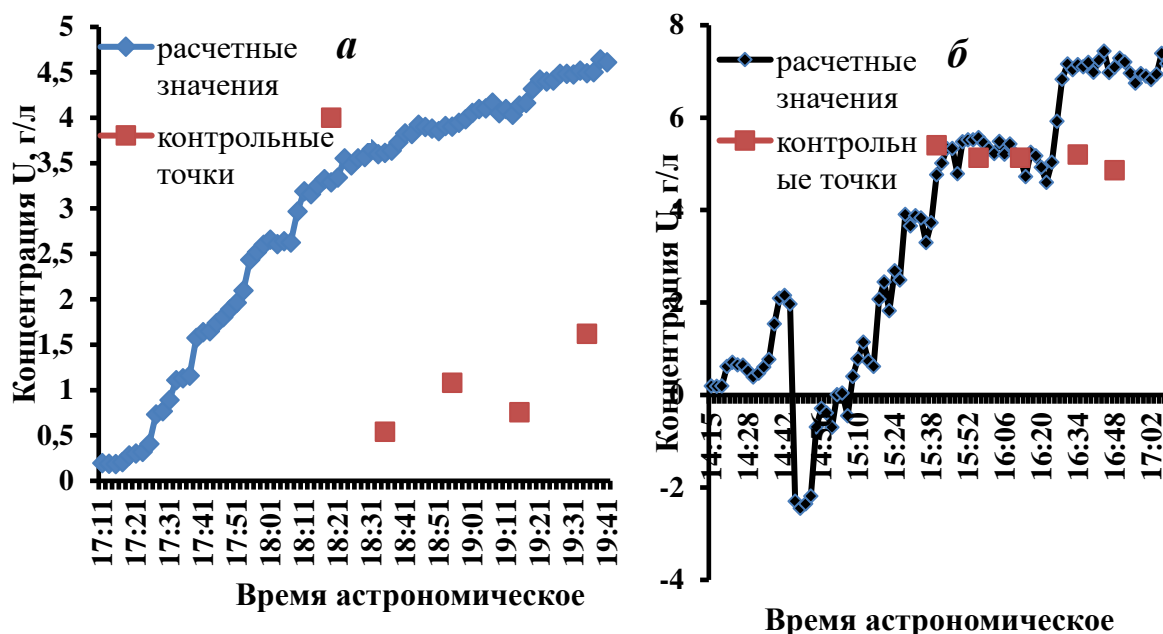


Рис. 5.30. Концентрация урана в экстрагенте на регенерацию по данным спектрометрических онлайн-измерений: а) опыт №1; б) опыт №2

Для получения более точных результатов спектроскопического он-лайн контроля и обеспечения соответствующей обработки полученных результатов необходимо проведение дополнительных экспериментов по калибровке спектроскопической установки в условиях, приближенных к условиям работы экстракционного стенда, которые позволят исключить или существенно уменьшить влияние посторонних факторов или скорректировать программу математической обработки результатов.

Для сверки результатов анализа проб, полученных в ходе поступенчатого пробоотбора блока регенерации экстрагента и содержащих менее 5 г/л по урану, были проведены сопоставительные измерения проб на спектрофотометре с построением калибровочной кривой и прямым определением ванадатометрией. Полученные результаты, представленные в табл. 1.64 Приложения, указывают на расхождение между методами в пределах

$\pm 10-20\%$, что позволяет использовать данный оптический метод для производственного он-лайн контроля содержания урана в карбонатном растворе после регенерации экстрагента.

Динамика проскока урана в карбонатный раствор от регенерации экстрагента в обоих опытах представлена на рис. 5.31. Из этих данных следует, что вопреки ожиданиям, при длительном поступлении урана в карбонатный промывной раствор с экстрагентом образования осадков карбоната уранила не наблюдается. Это свидетельствует о том, что картина запредельного режима на блоке реэкстракции урана и сопряженного с ним блока регенерации экстрагента является более сложной, чем предполагалось ранее, и требует отдельного рассмотрения.

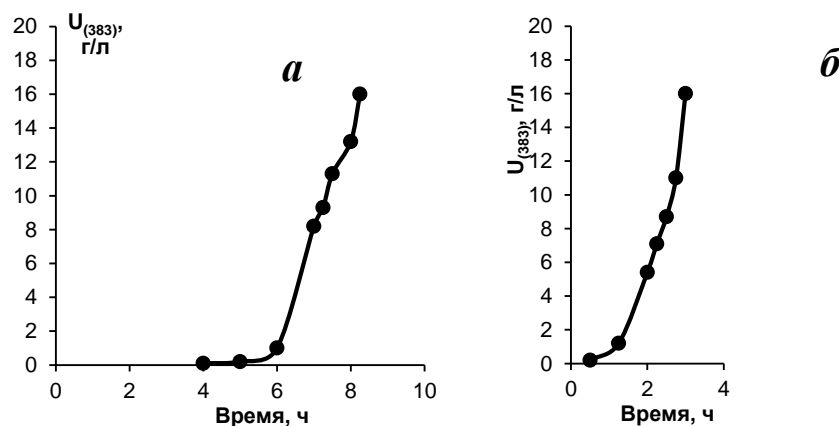


Рис. 5.31. Изменение концентрации урана в карбонатном промывном растворе в ходе опытов № 1 (а) и № 2 (б)

Перед проведением стендовых опытов были проведены расчеты распределения компонентов по ступеням реэкстракционного блока в стационарном режиме. Согласно расчету, снижение потока реэкстрагирующего раствора на 10% от номинального еще не приводит к появлению урана в экстрагенте (табл. 1.62), хотя такой режим, реализованный в опыте №1, близок к «предельному». Снижение потока реэкстрагента на 20-25% от номинального режима приводит к проскоку урана на стадию карбонатной регенерации в количестве 2-6 г/л в экстрагенте. Кроме того, происходит повышение концентрации азотной кислоты органической фазе в 3 раза.

Данные рис. 5.32, на котором приведено сопоставление расчетных и экспериментальных профилей распределения компонентов по блоку реэкстракции урана, свидетельствуют об адекватности математической модели данного узла. Несколько более высокое содержание азотной кислоты в реэкстракте урана по данным поступенчатого отбора, вероятно, связано с повышением кислотности экстракта урана, которое наблюдалось перед

остановкой блока наряду со снижением в нем концентрации урана. Таким образом, пропуск азотной кислоты на блок регенерации экстрагента мог быть больше, чем рассчитанный по модели.

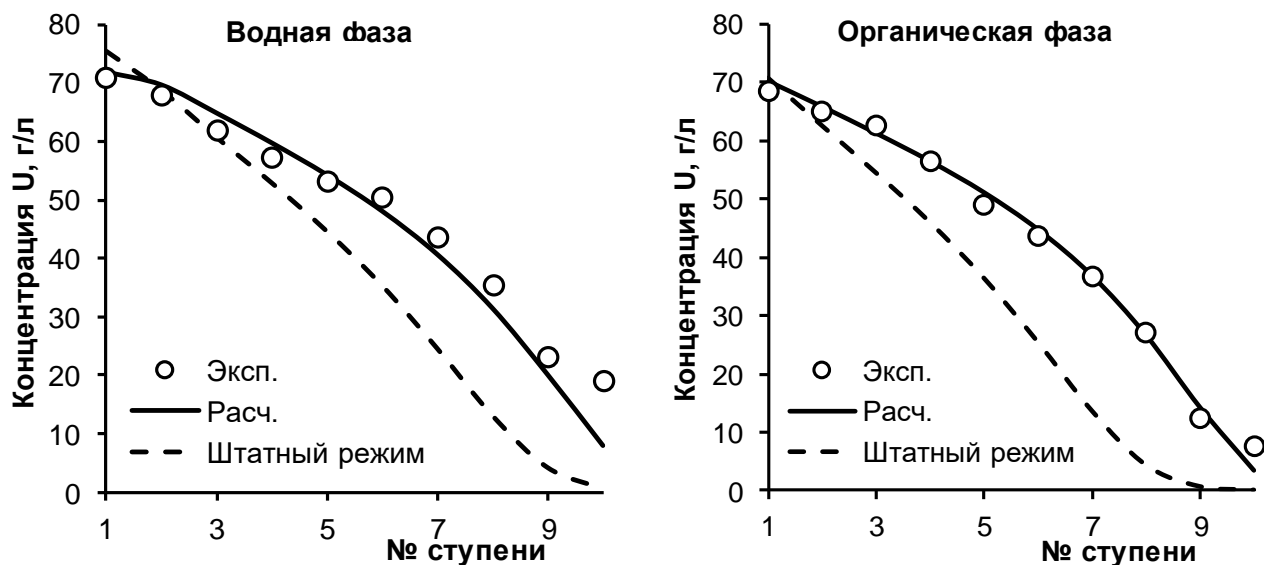


Рис. 5.32. Сопоставление расчетных (по модели) и экспериментальных профилей $U(VI)$ по ступеням блока реэкстракции в опыте №2

Оценка адекватности динамической модели для блока реэкстракции урана может быть проведена для опыта № 1 на базе спектрофотометрических измерений содержания уранилнитрата в экстрагенте после реэкстракции во времени (рис. 5.33а), поскольку данные опыта № 2 недостаточно монотонны по невыясненным причинам.

Удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных достигается при представлении о том, что процесс в камере расслаивания для центробежных экстракторов описывается моделью идеального смешения [313], как и для процесса экстракции. Время перехода от «штатного» (расход реэкстрагента U 660 мл/ч) к «запредельному» режиму по расчету составляет 4 ч (рис. 5.33б).

Результаты изменения профилей распределения урана и азотной кислоты во времени при более глубоком запредельном режиме (расход реэкстрагирующего раствора 540 мл/ч) представлены на рисунках 5.34 и 5.35, соответственно. Они демонстрируют, что содержание кислоты на выходе органической фазы блока реэкстракции начинает возрастать быстрее, чем концентрация $U(VI)$, и к концу опыта увеличивается более чем в 3 раза. Необходимо отметить, что стационарное состояние на блоке реэкстракции урана не было достигнуто, так как опыт был остановлен в связи с появлением кислоты в растворе от регенерации экстрагента, указывающего на исчерпание нейтрализующей способности промывного реагента.

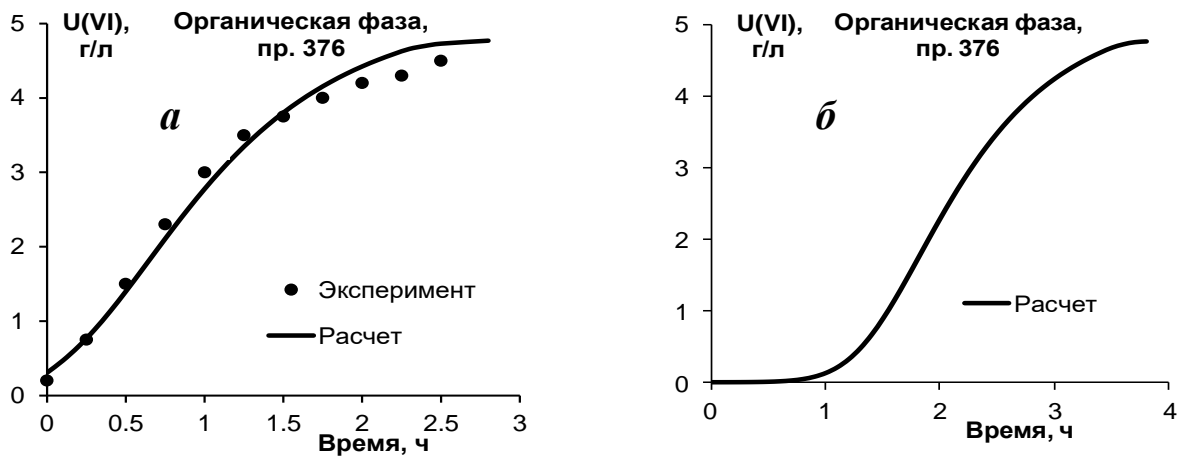


Рис. 5.33. Сопоставление экспериментального и расчетного содержания урана в экстрагенте при переходе от «предельного» (610 мл/ч) на «запредельный» режим (560 мл/ч) в опыте № 1 (а) и расчетное содержание урана в экстрагенте при переходе от «штатного» режима (660 мл/ч) к «запредельному» (б). *Время дано от начала возмущения (17:15).*

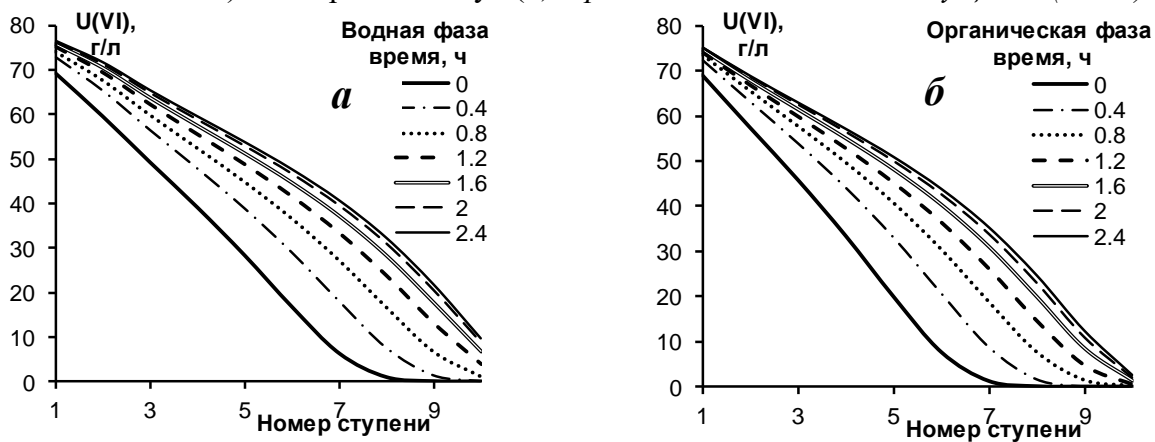


Рис. 5.34. Расчетные профили распределения $U(VI)$ по ступеням блока реэкстракции в опыте №1. *Содержание $U(VI)$ в экстракте – 80 г/л, расход – 600 мл/л, расход реэкстрагирующего раствора снижается с 670 мл/ч до 540 мл/ч*

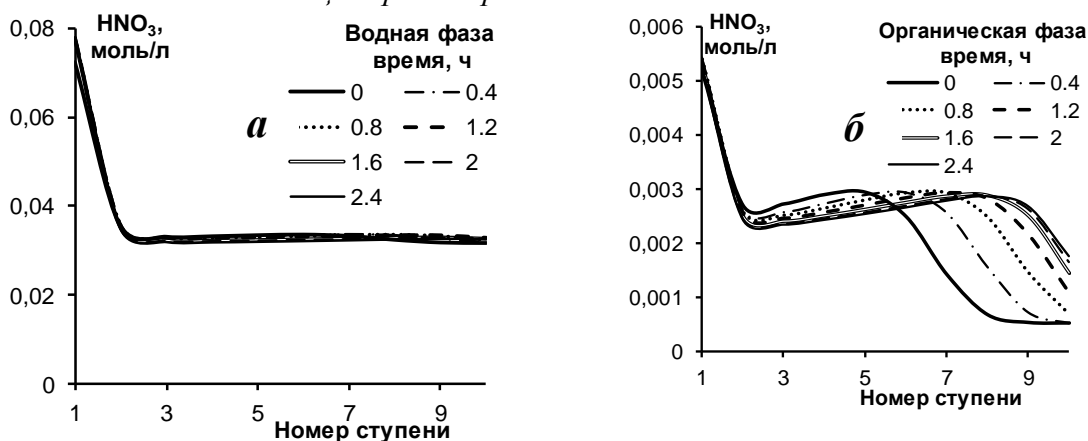


Рис. 5.35. Расчетные профили распределения HNO_3 по ступеням блока реэкстракции урана в опыте №1. *Содержание $U(VI)$ в экстракте – 80 г/л, HNO_3 – 0.05 моль/л, расход – 600 мл/л, расход реэкстрагирующего раствора снижается с 670 мл/ч до 540 мл/ч.*

На рис. 5.36 и 5.37 представлен расчет распределения урана по ступеням блока регенерации экстрагента, рассчитанный по уравнениям материального баланса и

коэффициентам распределения, полученным из данных поступенчатого отбора в опытах № 1 и 2. Эти данные свидетельствуют о том, что балансовый профиль по водной фазе близок к экспериментальному, тогда как анализ рис. 5.37 показывает, что для сходимости экспериментального и расчетного профилей по органической фазе в опыте №2 значения коэффициентов распределения должны быть несколько выше.

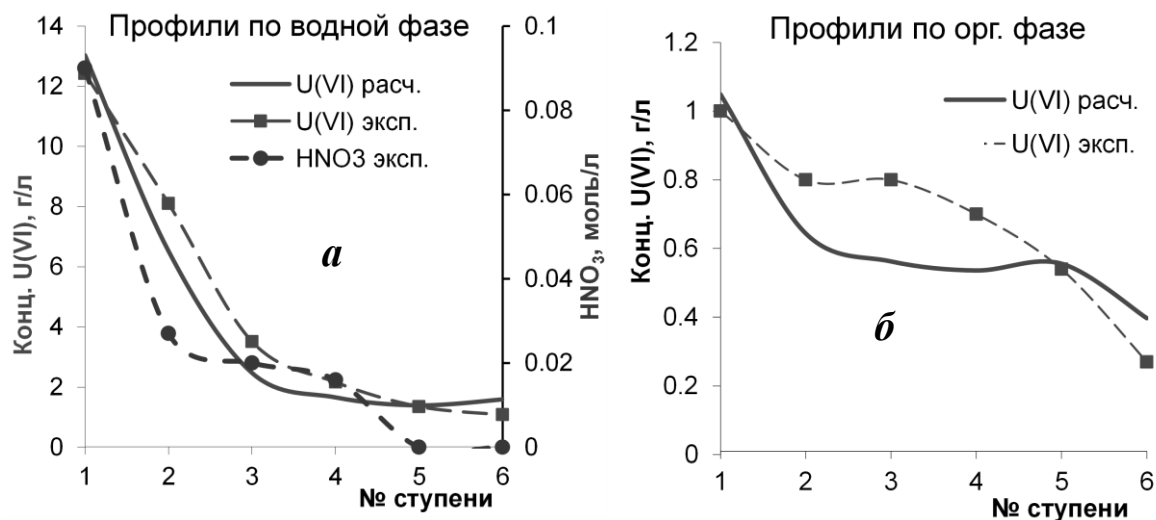


Рис. 5.36. Сопоставление расчетных по балансу и экспериментальных профилей U(VI) по ступеням блока карбонатной промывки в опыте №1. Содержание U(VI) в экстракте – 1,7 г/л, расход – 590 мл/л, расход карбонатного раствора – 60 мл/ч

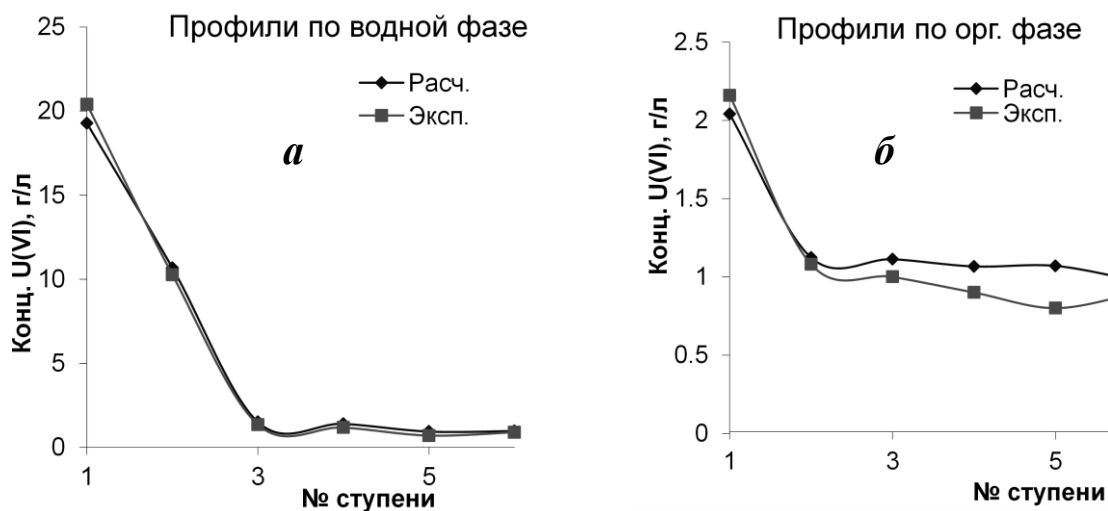


Рис. 5.37. Сопоставление расчетных (точки получены путем усреднения данных по с/ф и титрованию) и экспериментальных профилей U(VI) по ступеням содового блока в опыте №2. Содержание U(VI) в экстракте – 2,9 г/л, расход – 600 мл/л, расход карбонатного раствора – 60 мл/ч

Анализ данных по поступенчатому отбору в опыте № 1 в блоке карбонатной промывки свидетельствует о значительном превышении коэффициентов распределения урана(VI) над значениями, полученными ранее [312] в лабораторных опытах по

равновесной рекстракции урана. Причиной такого расхождения может являться недостаточная точность анализа урана(VI) в органической фазе в стендовых опытах, поскольку его содержание в диапазоне 0,1-1,5 г/л находится на уровне погрешности объемных методов анализа. Вероятно, данные анализа органической фазы нуждаются в подтверждении другими методами, например, спектрофотометрическим методом.

С другой стороны, полученные ранее данные о распределении урана относятся к области превышения концентрации реагента трех мольных концентраций уранилнитрата, а область с более низким отношением $\text{CO}_3^{2-}/\text{U}$, характеризующаяся выпадением осадка, подробно не исследовалась. В данной области при значительных концентрациях уранилнитрата (до 30 г/л), не превышающих его растворимости, существенно возрастает солевой фон за счет реакции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 2\text{NaNO}_3$, что также может приводить к повышению коэффициентов распределения уранилнитрата.

Присутствие азотной кислоты с концентрацией 0,1-0,01 моль/л в ступенях 1-4 блока регенерации экстрагента может также приводить к повышению коэффициентов распределения U(VI), за счет нейтрализации (разложения) карбонат-иона, дефицит которого не позволяет связать U(VI) в карбонатный комплекс. Таким образом, в следующих опытах необходимо контролировать кислотность рекстракта урана, не допуская ее повышения для предотвращения проскока значительных количеств HNO_3 в блок регенерации экстрагента. Отсутствие осадкообразования в блоке карбонатной промывки при значительных концентрациях урана может объясняется избыточной кислотностью экстрагента, поступающего на регенерацию, т.е. низкая концентрация карбонат-иона, выбранная как из соображений снижения содержания солеобразующих реагентов, так и из стремления к сокращению времени опыта для достижения более быстрого выпадения осадка, привела к нейтрализации реагента, повышению кислотности и отсутствию осадкообразования.

Значения коэффициентов распределения урана в опытах № 1 и № 2 существенно не отличаются, в то время как проведенные нами лабораторные эксперименты показали, что в присутствии NaHCO_3 $D_{\text{U(VI)}}$ должны быть выше, примерно, в 2 раза, чем в присутствии Na_2CO_3 . Это свидетельствует о том, что основной вклад в экстракцию урана при дефиците реагента вносит свободный UO_2^{2+} , не связанный в карбонатный комплекс, а коэффициент распределения урана близок к соответствующим по концентрации значениям на блоке рекстракции урана.

Для исследования запредельного режима на блоке регенерации экстрагента в первой области предлагается превышать предельный режим не более чем на 2 г/л в органической фазе, дожидаясь установления стационарного режима с учетом длительности выхода на режим (до 11 часов). Расход органической фазы определяется необходимостью 6-10 обменов по медленной фазе в каждой ступени. Начало выхода на запредельный режим необходимо контролировать оптическими методами в процессе проведения опыта. Предлагается также повысить концентрацию соды до 0,5 моль/л, а концентрацию бикарбоната натрия установить в 2 раза выше концентрации карбоната натрия, т.е. 1 моль/л для обеспечения сопоставимости результатов.

Таким образом, расчетом по модели показано и экспериментально подтверждено, что границей предельного режима на блоке реэкстракции урана в условиях эксперимента (температура ~ 40 °C) является отклонение расхода реэкстрагента -10% ($n=1$).

С помощью оптического датчика концентраций урана в протоке экстрагента после реэкстракции урана проведена экспериментальная верификация и адаптация динамической модели реэкстракции урана при ступенчатом отклонении на -20% от номинала расхода реэкстрагирующего раствора. Установлено, что запредельный режим развивается в этом типе оборудования в течение 4 часов при общей длительности испытаний более 8 часов.

В результате работы было выявлено, что запредельный режим регенерации экстрагента имеет две стадии: область стехиометрического избытка карбонат-иона над ионом уранила с риском осадкообразования и область избытка иона уранила над карбонат-ионом с закислением блока и проскоком урана с обратным экстрагентом, причем данные испытания по стечению условий эксперимента оказались во второй области. Запредельный режим на блоке регенерации экстрагента при пониженной до 0,3 моль/л концентрации карбонат-иона развивается во второй области достаточно быстро, однако динамическая модель для его описания отсутствует.

5.3. Выводы по главе 5

Разработаны два алгоритма расчета противоточных экстракционных процессов, протекающих, соответственно, в стационарном или в переходном режиме работы. Предложенные алгоритмы отличаются способом нахождения начальных приближений концентраций экстрагируемых компонентов, характеризуются высокой скоростью расчета и сходимостью итераций за счет автоматического изменения шага расчета. Блок расчета коэффициентов

распределения вынесен в отдельный модуль, который может быть заменен (например, модель А.М. Розена или унифицированная химическая модель).

На основе данных алгоритмов создано программное обеспечение, позволяющее в интерактивном режиме вводить исходные данные и задавать параметры расчета. Скорость расчета зависит от числа компонентов, ступеней экстракционного каскада и задействованных вычислительных мощностей, но не превышает нескольких минут для наиболее распространенных вариантов схем Пурекс-процесса.

Адекватность предложенной модели подтверждена сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными в ходе опытов по переработке модельных и реальных растворов ОЯТ на каскадах смесителей-отстойников или центробежных экстракторов.

Созданное программное обеспечение было использовано для оптимизации режимов работы и структуры экстракционных каскадов в технологиях переработки ОЯТ на ОДЦ ГХК и МП «ОДЭК» (проект «Прорыв»).

ВЫВОДЫ:

1. Создана открытая математическая модель, описывающая распределение 22 компонентов растворов ОЯТ между водной и органической фазами в широком диапазоне их концентраций с учетом их взаимодействия между собой без использования коэффициентов активности в диапазоне концентраций ТБФ от 5 до 100% об. при его разбавлении парафиновыми (C₁₀-C₁₄) или галогенированными разбавителями.
2. Модель представляет собой совокупность ~ 50 сгруппированных по степеням окисления элементов уравнений реакций с константами равновесия, остающимися неизменными при добавлении новых компонентов в экстракционную систему.
3. Предложенный набор уравнения реакций позволяет учитывать влияние концентрации протона азотной кислоты, включая подавление гидролиза катионов металлов и образование гидратированных сольватов, а также высаливающее и комплексообразующее действие нитрат-иона.
4. Учитывается также специфическое комплексообразование компонентов ОЯТ с реагентами (фторид-, хлорид-, пертехнетат-, ацетат-, формиат-, хромат-, азид-, нитрит-ионами) и образование полиядерных комплексов многозарядными катионами (Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, U⁴⁺, Pu⁴⁺, Th⁴⁺) и реагентами.
5. Разработан алгоритм расчета противоточных экстракционных процессов, протекающих в стационарном или в переходном режиме работы. Предложенный алгоритм отличается способом нахождения начальных приближений концентраций экстрагируемых компонентов, характеризуется высокой скоростью расчета и сходимостью итераций за счет автоматического изменения шага расчета.
6. Адекватность предложенной модели подтверждена сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными в ходе опытов по переработке модельных и реальных растворов ОЯТ на каскадах смесителей-отстойников или центробежных экстракторов.
7. Созданное на основе предложенного алгоритма программное обеспечение было использовано для оптимизации режимов работы и структуры экстракционных каскадов в технологиях переработки ОЯТ на ОДЦ ГХК и МП «ОДЭК» (проект «Прорыв»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николотова З.И., Карташова Н.А. *Экстракция нейтральными органическими соединениями* / Под ред. А.М.Розена. М.: Атомиздат, 1976. Т.1. 600 с.
2. Николотова З.И. *Экстракция нейтральными органическими соединениями. Actinides*. М.: Энергоатомиздат, 1987. 279 с.
3. Николотова З.И. *Экстракция нейтральными органическими соединениями. Справочник*. М.: Энергоатомиздат, 1999. 542 с.
4. Розен А.М., Хорхорина Л.П., Агашкина Г.Д., Тетерин Э.Г., Мальцева А.П., Воронежская Е.В. *Экстракция воды ТБФ и растворами ТБФ в разбавителях* // Радиохимия, 1970, т. 12, 345.
5. Михайлов В.А., Харченко С.К., Назин А.Г. *Исследование двойных систем вода три-н-бутил-фосфат и вод - ди-н-бутилфосфорная кислота* // Известия СО АН СССР. 1962. № 7. С. 50-54.
6. Davis W. Jr. *Thermodynamics of Extraction of Nitric Acid by Tri-n-Butyl Phosphate-Hydrocarbon Diluent Solutions: I. Distribution Studies with TBP in Amsco 125-82 at Intermediate and Low Acidities*, Nuclear Science and Engineering, 1962, vol. 14, N 2, p. 159-168, DOI: 10.13182/NSE62-A28115
7. Розен А.М. *Физическая химия экстракционных равновесий* // В сб.: Экстракция. М., 1962. Вып. 1. С. 6 – 87.
8. Marcus Y., Kertes A.S. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*. N.Y. Wiley-Interscience, 1969. 1037 с.
9. *Последние достижения в области жидкостной экстракции* / Под ред. К.Хансона. М.: Химия, 1974. 448 с.
10. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В., Очкин А.В. и др. *Основы жидкостной экстракции* / Под ред. Г.А.Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
11. Alcock K, Grimley S.S, Healy T.V. et all. *The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 1. The system TBP - diluent + H₂O + HNO₃* // Trans. Faraday Soc., 1956. Vol.52, p.1, № 397. P.39-47.
12. Olander D.R., Benedict D.M. *The distribution of nitric acid between water and tributyl phosphate - hexane solvent* // A.I.Ch.E. Journal, 1961. Vol.7, № 1. P.152-159.
13. Burns, P. E.; Hanson, C. *Distribution of nitric acid between tri-n-butyl phosphate and water*. // J. Appl. Chem. 1964, vol. 14, № 3, p. 117-121.
14. Пушленков М.Ф., Комаров Е.В., Шуренкова М.Е. *О межмолекулярном взаимодействии в системе (C₄H₉O)₃PO - HNO₃ - H₂O* // ЖПХ, 1961. Т.2, № 6. С.682-689.
15. Peppard D.F., Ferraro J.R. *An infra-red study of the systems tri-n-butyl phosphate - HNO₃ and bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid - HNO₃* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1960. Vol.15, № 3/4. P. 365-370.

16. Чучалин Л.К., Гранкина З.А., Пещевицкий Б.И. и др. *О методах определения состава гидрато-сольватов, переходящих в органическую фазу при экстракции неорганических соединений* // В сб.: Химия процессов экстракции. М.: Наука, 1972. С.133-142.
17. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Чекмарев А.М. *Состав и строение ассоциатов азотной кислоты, экстрагируемых 100%-ным трибутилфосфатом из ее разбавленных водных растворов* // ЖНХ, 1990. Т.35, № 6. С.1442-1450.
18. Collopy N.J., Blum J.E. *Spectrophotometric evidence for complex formation in the tri-n-butyl phosphate - water - nitric - acid system* // J. Phys. Chem., 1960. Vol.64, № 9. P.1324-1328.
19. Burger L.L. *The neutral organophosphorus compounds as extractants* // Nucl. Sci. Eng., 1963. Vol.16, №4. P.428-439.
20. Шека З.А., Крис Е.Е. *О взаимодействии азотной кислоты с трибутилфосфатом* // ЖНХ, 1959. Т.4, №11. С.2505-2510.
21. Fletcher J.M., Hardy C.J. *Extraction of metal nitrates by TBP.HNO₃* // Nucl. Sci.Eng., 1963. Vol.16, №4. P.421-427.
22. Hesford E., McKay H.A.C. *The extraction of mineral acid by tributyl phosphate (TBP)* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1960. Vol. 13, №1/2. P.156-164.
23. Tuck D.G. *Solvent extraction studies. Part 4. Viscosity measurements on the system nitric acid + tri-n-butyl phosphate* // Trans. Farad. Soc., 1961. Vol.57, №463. P.1297-1304.
24. Афанасьев Ю.А., Николаев А.В., Дурасов В.Б. *Термохимия двойных систем. III. Система азотная кислота - экстрагент* // Радиохимия, 1966. Т.8, №6. С.702-704.
25. Зарубин А.И., Каневский Е.А., Белов М.В. *Термохимическое изучение ассоциации в системе трибутилфосфат - азотная кислота* // ЖОХ, 1978. Т.48, №8. С.1679-1682.
26. Розен А.М., Андруцкий Л.Г., Шаповалов М.Н. *Новая математическая модель экстракции азотной кислоты ТБФ в разбавителе* // ЖНХ, 1982. Т.27, №8. С.2059-2064.
27. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Чекмарев А.М., Чижевская С.В. *Состав и строение ассоциатов азотной кислоты, экстрагируемых трибутилфосфатом из ее концентрированных растворов* // ЖНХ, 1990. Т.35, №6. С.1451-1459.
28. Михайлов В. А., Морозова О. А., Чижевская С. В., Чекмарев А. М. *Молекулярное состояние HNO₃ в тройной системе HNO₃-ТБФ-H₂O вдоль изотермы экстракции кислоты при 25 градС* // ЖНХ. 2002. Т. 47, № 3. С. 483-491.
29. Розен А.М., Власов В.С. *Химизм и математическая модель экстракции азотной кислоты неразбавленным трибутилфосфатом* // ЖНХ, 1987. Т.32, №7. С.1661-1665.
30. Пронин И.С., Вашман А.А. *Ионизация азотной кислоты в органической фазе при экстракции ТБФ* // ЖНХ, 1983. Т.28, №6. С.1606-1610.

31. Очкин А.В., Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю. *Расчет состава органической фазы системы H_2O-HNO_3 -три-н-бутилфосфат.* // ЖФХ, 2009. Т. 83, № 10, с. 1988-1991.
32. Очкин А.В., Афолина М.А., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю. *Экстракция азотной кислоты растворами трибутилфосфата в н-додекане.* // ЖФХ, 2010, т. 84, № 9, с. 1-6.
33. S. Subbuthai, A. Nageswara Rao, P. Velavendan, N. K. Pandey, U. Kamachi Mudali, R. V. Subba Rao. *Study on Third Phase Behavior for the Nitric Acid-Tri-Butyl Phosphate System Using Conductivity Measuring Technique* // Indian Journal of Advances in Chemical Science 1 (4) (2013) 207-212.
34. Chaiko D. J., Vandegrift G. F. *A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-n-Butyl Phosphate*, Nuclear Technology, 1988, vol. 82, N 1, p.52-59, DOI: 10.13182/NT88-A34116.
35. Blaylock C. R. and Tedder D. W. *Competitive Equilibria in the System: Water, Nitric Acid, Tri-n-Butyl Phosphate, and Amsco 125-82*// Solvent Extraction and Ion Exchange, 1989, vol. 7, N 2, p. 249 — 271
36. Enokida Y., Yamamoto I. *Distribution Coefficient Correlations for Nitric Acid, U(VI) and Pu(IV) in Two-Phase System with Aqueous Nitric Acid and 30% Tri-n-Buthylphosphate Solutions*// Journal of Nuclear Science and Technology, 1997, vol. 34, N 7, p. 700-707, DOI: 10.1080/18811248.1997.9733729.
37. Čomor J. J., Kopečni M. M. and Petković D. M. *A chemical model of the solvent extraction system: nitric acid-uranyl nitrate-water - tri-n-butyl phosphate (TBP) –diluent* // Solvent Extraction and Ion Exchange, 1997, Vol. 15, N 6, p. 991 – 1006.
38. Bajoria, S. L., Rathod, V. K., Pandey, N. K., Mudali, U. K., & Natarajan, R.. *Equilibrium Study for the System Tri-n-butyl Phosphate, Normal Paraffin Hydrocarbon, and Nitric Acid* // Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, v. 56 № 6, p. 2856–2860. doi:10.1021/jc101346w
39. Collopy T. J., Cavendish J. H. *Equilibrium constants for the system tri-n-butyl phosphate - water-nitric acid* // J. Physical Chemistry, 1960, vol. 64, № 9, p. 1328-1330.
40. Афонин М.А. *Описание экстракции азотной, плавиковой и фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом* // Химия и химическая технология. Технология неорганических веществ. 2013, с. 1-8.
41. Мак Кэй Х.А.С. *Три-н-бутилфосфат как экстрагент для нитратов актиноидных элементов* // Межд. конф. мирн. использ. атомн. энергии. (Женева, 1955). М.: Госхимиздат, 1958. Т.7. С.388-391.
42. Карпачева С.М., Хорхорина Л.П., Розен А.М. *Некоторые данные об экспериментальных свойствах трибутилфосфата* // ЖНХ, 1957. Т.2, №6. С.1441-1447.

43. Комаров Е.В., Пушленков М.Ф. *О координационной химии соединений уранила с фосфорорганическими производными, содержащими группу P=O* // Радиохимия, 1961. Т.3, №5. С.567-574.
44. Николаев А.В., Шубина С.М. *Природа связи в комплексах уранилнитрата с бутилфосфорными соединениями по инфракрасным спектрам поглощения* // ЖНХ, 1961. Т.6, №4. С.799-803.
45. Friehnolt V., He A., Yang Z., Marx G. *The diffusion coefficients and viscosities of the $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ complex in organic solvents* // Inorg. Chim. Acta, 1986. Vol.111, №1. P.89-93.
46. Poczynailo A., Danesi P.R., Scibona G. *Solvation of uranyl nitrate by TBP in n-hexane by vapour pressure lowering measurements* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1973. Vol.35, №9. P.3249-3255.
47. Aarten J.J.V., Korvezee A.E. *The system uranyl nitrate + water + tributyl phosphate + carbon tetrachloride* // Trans. Farad. Soc., 1964. Vol.69, №495. Part 3. P.510-518.
48. Девис В., Мрочек Дж. *Активность ТБФ в системе ТБФ – уранилнитрат – вода* // В сб.: Химия экстракции. Докл. межд. конф. (Гетеборг, Швеция). 1971 / Под ред. А.А.Пушкова. М.: Атомиздат, 392 с.
49. Nealy T.V., McKay H.A.C. *The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 2. The nature of the TBP phase* // Trans. Farad. Soc., 1956. Vol.52, №5. P.633-642.
50. Сергиевский В.В., Смирнова Н.С., Ягодин Г.А. *Экстракция нитратов металлов и азотной кислоты. IX. Сольватация при экстракции нитрата уранила нейтральными эфирами фосфорной кислоты* // Радиохимия, 1981. Т.23, №1. С.38-43.
51. Бурцев И.А., Седов В.М., Копырин А.А. *Комплексообразование нитрата уранила с трибутилфосфатом.* // Третья всесоюзная конференция по химии урана. Москва. 12-14 ноября 1985. Тезисы докладов. М., 1985. С.36.
52. Афонин М.А., Комаров Е.В., Смирнов А.В. *Исследование комплексообразования три-н-бутилфосфата с уранилнитратом методом ИК спектроскопии* // Радиохимия, 1988. Т.30, №6. С. 830–833.
53. Teddy W.D., Davis W. *Alternative models for predicting the extraction of water and uranyl nitrate in the two-phase system: water – uranyl nitrate – tributyl phosphate – Amsco 125-83* // Solv. Extr. and Ion Exch., 1983. Vol.1, №1. P.43-75.
54. Николаев А.В., Дядин Ю.А., Яковлев И.И. *О растворимости воды и нитрата уранила в ТБФ в интервале 0 - 100 °С* // ДАН СССР, 1964. Т.158, №5. С.1130-1132.
55. Немодрук А.А. *О соединениях, образующихся при экстракции уранилнитрата с трибутилфосфатом* // Радиохимия, 1967. Т.9, №6. С.704-706.

56. Карякин А.В., Немодрук А.А., Петров А.В., Безрогова Е.В. *Инфракрасные спектры воды, содержащейся в гидратах уранилнитрата* // ДАН СССР, 1966. Т.168, №4. С.817-820.
57. Davis W., Jr., Mrochek J. and Judkins R. R. *Thermodynamics of the two-phase system: water-uranyl nitrate-tributyl phosphate-Amsco 125-82*// Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 32, № 5, 1970, P. 1689-1702.
58. Petrich G., Kolarik Z. *The 1981 Purex Distribution Data Index* //KFK-3080, Karlsruhe, 1981, 113 p.
59. Stas J., Dahdouh A., Shlewit H. *Extraction of uranium (VI) from nitric acid and nitrate solutions by tributylphosphate/kerosene* // Periodica polytechnica Ser. Chem. Eng. 2005. v. 49, N. 1, pp. 3–18.
60. Alibrahim M., Shlewit H. *Solvent extraction of uranium (VI) by tributyl phosphate/dodecane from nitric acid medium* // Per. Pol. Chem. Eng. Vol. 51. №2, 2007, pp. 57–60.
61. Sawada K., Enokida Y., Kamiya M., Koyama T. & Aoki K. *Distribution Coefficients of U(VI), Nitric Acid and FP Elements in Extractions from Concentrated Aqueous Solutions of Nitrates by 30% Tri-n-butylphosphate Solution* // Journal of Nuclear Science and Technology, 2009, v. 46, № 1, p. 83-89, DOI:10.1080/18811248.2007.9711510
62. Верещагин В. Е., Ренард Э. В. *Экстракционные равновесия в системах водно-экстракционной переработки уран-плутониевого топлива быстрых реакторов. Системы с кислотностью 0,15-1 моль/л HNO₃* // Атом. энергия. 1978. Т. 45, № 1, с. 45-49.
63. Верещагин В. Е., Ренард Э. В. *Экстракционные равновесия в системах водно-экстракционной переработки уран-плутониевого топлива быстрых реакторов* // Атом. энергия. 1978. Т. 44, N 5. С. 422–427.
64. Синегрибова О.А., Джо Ту Вин. *Межфазное распределение циркония при прямом и обратном массопереносе в системе Zr - HNO₃ - ТБФ - разбавитель.* // Химическая технология, 2007. № 3. С.129-133.
65. Puzikov E.A., Zilberman V.Ya, Blazheva I.V. et al. *New data on extraction of tetravalent uranium with 30% TBP from solutions containing uranyl nitrate* / Recent Advances in Actinide Science(Proc.Int.Conf.“Actinides’2005”)RSC Publ.,Cambridge,2006.p.518-520.
66. Е. А. Пузиков, Б. Я. Зильберман, Ю. С. Федоров, И. В. Блажева, А. В. Кудинов, Н. В. Рябкова. *Новые данные по совместной экстракции нитратов актинидов и ряда кислот трибутилфосфатом в смеси с парафинами и ее математическое описание по модели А. М. Розена* // Радиохимия, 2013, Т. 55, № 2, с. 144-155.
67. Codding J. W., Haas W.O., Neumann F.K. *Tributyl phosphate-hydrocarbon systems. Organizing equilibrium data.* Schenectady, NY: Knolls Atomic Power Lab // Ind. & Eng. Chem., 1958, 50, № 12, p. 145-152.

68. Woodhead J.L. *The ultra-violet absorption spectra of nitric acid and metal nitrates in tri-n-butyl phosphate solutions* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1965. Vol.27, №5. P.1111-1116.
69. Соловкин А.С., Повицкий Н.С., Луничкина К.П. *Образование третьей фазы в системе $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 -$ три-н-бутилфосфат – «керосин»* // ЖНХ, 1960. Т.5, №9. С.2115-2119.
70. Экстракция неорганических веществ / Под ред. А.В.Николаева. Новосибирск: Наука, 1970. 338 с.
71. Захаркин Б.С., Никипелов Б.В., Сапрыкина Е.И. и Шевцев П.П. *Физико-химические и экстракционные свойства системы ТБФ – тетрахлорэтилен*// Радиохимия, 1974, т. 16, № 4, с. 449-455.
72. Germain M., Gourisse D., Sougner M. *Extraction en milieu nitrique du thorium, du neptunium, du plutonium, par les solutions de phosphate de tributyle chargees en uranium* //J. Inorg & Nucl. Chem., 1970, v. 32, № 1, p. 245.
73. Конарев М.И., Ильяшенко В.С., Баранов С.М. и др. *Распределение Np(IV) и Np(VI) при экстракции ТБФ* // Радиохимия, 1975. Т.17, №5. С.759-765.
74. Tsuboya T., Nemoto S., and Hoshino T. *Neptunium recovery in the purex process. I. Study on the distribution of Np(IV) and Np(VI) in the system TBP-U-HNO₃*. 1971 NSA tech. rep, NSA-27-022331. OSTI ID: 4571401
75. Верещагин В.Е., Ренард Э.В. *Экстракция макроколичеств урана (VI) и плутония (IV) из 0,15 – 1 моль/л водных растворов азотной кислоты в 30%-й раствор три-н-бутилфосфата в н-декане* // Радиохимия, 1979, т. 21, № 4, с. 548.
76. Moore J. G. *The extraction of plutonium (VI) from nitric acid-uranyl nitrate solutions with tri-n-butyl phosphate*. Report ORNL-4348 (1969).
77. Ashok Kumar, Ashoke Chandra Deb, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya, D. D. Sood *Distribution of Pu(VI) from nitric acid to tri-n-butyl phosphate saturated with uranium(VI)* //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 240, No. 1 (1999) 375-377.
78. N. Srinivasan, M. V. Ramaniah, S. K. Patil, V. V. Ramakrishna, R. Swarup, A. Chadha, *Process Chemistry of Neptunium. Part I*. BARC-428, 1969.
79. Sajun M.S., Ramakrishna V.V., Patil S.K. *The effect of temperature on the extraction of plutonium(VI) from nitric acid by tri-n-butyl phosphate* // Thermochemica Acta, 1981,v.47,№ 3, p. 277-286.
80. Alcock K., Best G.F., Hesford E., McKay H.A.C. *Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1958. Vol.6, №4. P.328-333.
81. Ferraro J. R. *The nature of nitrate in the TBP solvates $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$, $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ and $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1959. Vol.10, №3/4. P.319-322.

82. Москвин А.И. О комплексообразовании нептуния (IV) и плутония (IV) в нитратных растворах // ЖНХ, 1971. Т.16, №3. С.759-764.
83. Смирнов-Аверин А.П., Коваленко Г.С., Крот Н.Н. *Экстракция урана (IV) из азотнокислых сред три-н-бутилфосфатом* // ЖНХ, 1963. Т.8, №10. С.2400-2406.
84. Siddal T.H. *The effects of altering alkyl substituents in trialkyl phosphates on the extraction of actinides* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1960. Vol.13, №1/2. P.151-155.
85. Hesford E., McKay H.A.C., Scargill D. *Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates—IV Thorium nitrate*// J. Inorg. Nucl. Chem. 1957, v. 4, № 5/6, p. 321-325.
86. Sato T. *Extraction of uranium and thorium from nitric acid by Tri-n-butyl phosphate*//J.Appl. Chem. 1965. V.15, № 11. P. 489-495.
87. Siekierski S. *The influence of diluent on extraction of europium and thorium nitrates by tri-n-butyl phosphate*// J. Inorg.Nucl.Chem. 1962. V.24, № 2. P. 205-214.
88. Nakashima T., Zimmer E. *Hydrolysis of Th(NO₃)₄ and its extractability by TBP*// Radiochem.Acta. 1984. V37, № 3. P. 165-167.
89. Розен А.М., Захаркин Б.С., Волк В.И. и др. *Изучение и моделирование равновесий при экстракции нитрата тория и уранилнитрата триалкилфосфатами* // Радиохимия. 1992. Т.34, №. 2. С. 41-57.
90. Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. *Взаимное влияние уранилнитрата и нитрата тория при совместной экстракции трибутилфосфатом*// Изв. СО АН СССР. 1984. №11. Серия Хим. наук, Вып. 3. С. 60-62.
91. Бурцев И.А., Копырин А.А., Прояев В.В. *Комплексообразование нитратов уранила, тория и празеодима с трибутилфосфатом*// Исслед. по химии, технологии и применению радиоакт. веществ: Сб. трудов. Л: ЛТИ им. Ленсовета, 1987.-С. 96-102.
92. Сергиевский В.В., Евдокимова Л.В., Ягодин Г.А. *Экстракция нитратов металлов и азотной кислоты. X. Экстракция нитрата тория из бинарных и тройных растворов три-н-бутилфосфатом*// Радиохимия. 1981. Т.23, №.4. С. 512-516.
93. McKay H.A.C., Streeton R.J.W. *Extraction of uranium (IV) nitrate by tri-n-butyl phosphate and by dibutyl carbitol* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, v. 27, № 4, p. 879-884.
94. Kolaric Z., Tachimori S., Nakashima T. *Extraction of uranium(IV,VI), plutonium(III) and nitric acid by 30% tributyl phosphate (TBP) in dodecane*//Solv. Extraction & Ion Exch., 1984, v. 2, № 4&5, p. 607-612.
95. Соловкин А.С., Рубисов В.Н., Смелов В.С., Дружеруков В.И. и др. *Моделирование равновесий в двухфазных системах: H₂O-HNO₃-H₂SO₄-An(IV)-трибутилфосфат-н-алканы*// Атомная энергия, 1987, т. 62, № 5, с. 334-338.
96. Tachimori S., Kolaric Z. // Proceedings Int. Conf. "ISEC-83" (Denver, USA), p. 487.

97. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Копырин А.А., Архипов С.А. *Формы сольватов U(IV) в трибутилфосфате при экстракции из азотнокислых растворов* // Радиохимия, 2001. Т. 43, № 2. С.149-154.
98. Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Копырин А.А. и др. *Экстракция U(IV) и U(VI) при образовании второй органической фазы* // Радиохимия, 2001, т. 43, № 2, с. 155-158.
99. Ramanujam A., Ramakrishna V.V., Patil S.K. *The effect of temperature on the extraction of plutonium(IV) by tri-n-butyl phosphate* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, v.40, №6, p.1167-1171.
100. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я. *Экстракция Np и Pu в ТБФ, максимально насыщенный уранилнитратом* // Радиохимия, 1988, т.30, № 4, с.572-576
101. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Дзекун Е.Г., Котович Л.И., Машкин А.Н. *Особенности экстракции Pu(IV) и Np(IV) из азотнокислых растворов уранилнитрата в 30% ТБФ*// Радиохимия, 2001, т. 43, № 4, с. 351-355.
102. Брежнева Н.Е., Левин В.И., Корпусов Г.В. и др. // в кн. *Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии*. Женева, 1958, Т.4, М.: Атомиздат, 1959, с. 57.
103. Соловкин А.С., Ягодин Г.А. // в кн. *Итоги науки. Неорганическая химия. Экстракционная химия циркония и гафния*. Ч. 1. М.: ВИНТИ АН СССР, 1969.
104. Никитина Г.П., Пушленков М.Ф. *Колебательные спектры комплексов циркония с фосфорорганическими производными*// Радиохимия, 1964, т. 6, № 3, с. 347-350.
105. Адамский Н.М., Карпачева С.М., Мельников И.Н., Розен А.М. *Распределение циркония при экстракции n-трибутилфосфатом* // Радиохимия, 1960, Т. 2, №2, С. 400-410.
106. Alcock K., Bedford F.C., Hardwick W.H. et al. *Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. I – zirconium nitrate*. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1957. Vol.4, №2. P.100-105.
107. Джо Ту Вин. *Состояние циркония в органической фазе экстракционной системы Zr - HNO₃ - ТБФ - октан при прямом и обратном массопереносе*. Дисс. Канд. Хим. Наук. 2007.
108. Егоров Г.Ф., Фомин В.В., Фролов Ю.Г., Ягодин Г.А. *О сольватных формах нитратов циркония и гафния с трибутилфосфатом* // Журн. неорг. химии, 1960, Т. 5, №5, С. 1044-1048.
109. Зайцев Л.М., Бочкарев Г.С. *Об особенностях поведения циркония в растворах* // Журн. неорг. химии, 1962, Т. 7, № 4, с.795-799.
110. Зайцев Л.М., Бочкарев Г.С., Коженкова В.Н. *Полиядерные соединения циркония* // Журн. неорг. химии, 1965, Т. 10, № 5, С. 1088-1096.
111. Стоянов Е.С., Чижевская С.В., Чекмарев А.М. *Состав и строение комплексов циркония в его экстрактах с трибутилфосфатом из концентрированных растворов азотной кислоты* // Журн. структурн. химии, 1993, Т. 34, №5, С.80-89.

112. Цветкова З.Н., Соловкин А.С., Повицкий Н.С., Давыдов Н.Н. *О механизме экстракции нитрата циркония три-н-бутилфосфатом из растворов с высокой кислотностью* // Журн. неорг. химии, 1961, Т.6, №2, С.489-492.
113. Ключников В.М., Зайцев Л.М., Коровин С.С., Апраксин И.А. *Об экстрагируемых трибутилфосфатом комплексах циркония из растворов с дефицитом азотной кислоты* // Журн. неорг. химии, 1972, Т. 17, №11, С. 3030-3035.
114. Резник А.М., Розен А.М., Коровин С.С., Апраксин И.А. *Экстракция циркония и гафния н-трибутилфосфатом из растворов, содержащих азотную и соляную кислоты* //Радиохимия, 1963, т.5, вып 1. С. 64-67.
115. Штуца М. Г., Филиппов В. Б., Копарулина Е. С., Бутя Е. Л., Копарулин И. Г., Федоров В. Д., Белозерова Л. А., Кузнецов Г. И., Трусилов Н. Н., Пушков А. А., Косогоров А. В. *Экстракционная схема циркония ядерной чистоты*// Химическая технология, 2005, № 4, с. 26-29.
116. Муравьева О.В., Синегрибова О.А., Копарулина Е.С., Копарулин И.Г., Штуца М.Г., Рубисов В.Н. *Взаимное влияние циркония и гафния при экстракции ТБФ из азотнокислых сред*// Тез. Докл. Конф. ХТ'07, 17-23 июня 2007, Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции, т. 4, с. 48-50.
117. Пяртман А.К., Копырин А.А. *Влияние концентрации воды в органической фазе на значения фазовых экстракционных равновесий в системах нитратов редкоземельных металлов(III) – вода - три-н-бутилфосфат*, Радиохимия, 1997, т. 39, № 2, с. 149-154.
118. Кудрова А.В. *Фазовые равновесия в системах нитраты редкоземельных металлов(III)-вода-три-н-бутилфосфат-разбавители (экстрагенты) различных классов*. Дисс. канд. хим. наук, СПб, СПбГТИ(ТУ), 2004, 211 с.
119. Bednarczyk, L. and Siekierski, S. *Extraction of Light Lanthanide Nitrates by Tri-n-butyl phosphate*, Solv. Extr. & Ion Exch., 1989, v. 7: № 2, p. 273-287.
120. Hesford E., Jackson E.E., McKay H.A.C. *Tri-n-butyl phosphate as extracting solvent for inorganic nitrates, VI. Futher results for rare earth nitrates* //J. Inorg. Nucl. Chem.1959. Vol. 9, №4, P. 279-289.
121. Шека З.А., Крисс Е.Е., Сенявская Э.И. *О роли комплексообразования при экстракционном выделении и разделении редкоземельных элементов и тория алкилфосфатами. Редкоземельные элементы*. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. «Наука», 1963, с. 240—245.
122. Корпусов Г.В., Ескевич И.В., Патрушева Е.Н., Ерченков В.В., Алексеева Л.Р. *Закономерности экстракционного распределения редкоземельных элементов в нейтральных растворах*. Экстракция. Теория. Применение. Аппаратура. Вып. II. Под ред. А.П.Зефирова, М.: 1962. с. 117-140.

123. Schoenherr R. U. *Prediction of equilibria for rare earth nitrate-nitric acid-tributyl phosphate systems*. Diss. Ph. D. Iowa State University, 1959, 83 p.
124. Михлин Е.Б., Корпусов Г. В. *Распределение Gd, Tb, Dy, Ho и Y в системе трибутилфосфат – азотная кислота*. ЖНХ. 1967, 12, № 6. 1633-1637.
125. Scargill D., Alcock K., Fletcher J.M., Hesford E., McKay H.A.C. *Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates—II Yttrium and the lower lanthanide nitrates*. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1957, v. 4, N 5/6, p. 304.
126. Sharp B. M., Smutz M. *Solvent Extraction Study of the System Monazite Rare Earth Nitrates – Nitric Acid – Water – Tributylphosphate*. Engineering and Equipment (UC-38), TID 4500, 1964. US Atomic Energy Commission Report. 150 p.
127. Buchalová M., Komorová E., Gálová M., and Lengyel J. *Separation of rare earth elements I. Extraction of Sm, Pr, and Nd with tributylphosphate from nitrate solutions* // Chem. Papers, 1990, Vol. 44, N 4, p. 557 – 565.
128. Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. *Результаты систематических исследований экстракции нитратов редких земель, тория и урана неразбавленным три-бутилфосфатом*. Обзор // Радиохимия, 1970, т. 12, № 2, с. 326.
129. Desigana N., Velavendan P., Pandey N. K., Subba Rao R. V., Vijayakumar V., Kamachi Mudali U., Natarajan R. *Solvent extraction studies of Gadolinium in tri-butyl phosphate* // Procedia Chemistry, 2012, Vol. 7. P. 295 – 301.
130. Siekierski S. *The influence of diluent on extraction of europium and thorium nitrates by tri-n-butylphosphate* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, Vol. 24, pp. 205-214.
131. Kraikaew J., Srinuttrakul W., Chayavadhanakur C. *Solvent Extraction Study of Rare Earths from Nitrate Medium by the Mixtures of TBP and D2EHPA in Kerosene* // Journal of Metals, Materials and Minerals. 2005. Vol. 15 No.2 pp.89-95.
132. Пяртман А.К., Копырин А.А., Кескинов В.А., Солодухин С.С. *Экстракция нитратов редкоземельных металлов и иттрия(III) три-н.-бутилфосфатом из многокомпонентных растворов*. Радиохимия, 1992, т. 34, № 6, с. 39-47.
133. Пяртман А.К., Копырин А.А., Кескинов В.А., Солодухин С.С. *Изучение взаимного влияния ионов редкоземельных металлов(III) при их экстракции три-н.-бутилфос-фатом из многокомпонентных нитратных растворов*. Радиохимия, 1992, т. 34, № 6, с. 48-55.
134. Прояев В.В., Копырин А.А., Бурцев И.В., Единакова В., Дворжак З., Блажек П. *Влияние макроколичеств лантаноидов на распределение микроколичеств европия при экстракции трибутилфосфатом в присутствии комплексонов*. Радиохимия, 1987, т. 29, № 6, с. 763-767
135. Solomon L., Lopez-Menchero E. *Optimization of the aqueous processing of irradiated fuel from nuclear power reactors* // Industr. Engin. Chem. Proc. Design. Dev., 1970. Vol.9, №3. P.345-359.

136. Best G.F., McKay H.A.C., Woodgate P.R. *Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates—III The plutonium nitrates* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, v.4, № 5/6, p.315.
137. Schmieder H., Petrich G., Hollmann A. *The salting-out effects of Pu(III) and hydrazine nitrate on Purex distribution equilibria* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v.42, №12, p.3373.
138. Sagar V., Chetty K.V., Sood D.D. *Extraction of plutonium (III) by TBP in presence of uranium*, Solvent Extraction and Ion Exchange. 2000, V. 18: N 2, 307 — 317.
139. S. Tachimori, T. Nakashima, Z. Kolarik, R. Schuler. *Distribution of U(IV), U(VI), Pu(III) and Nitric Acid between 30 vol. % Tributyl Phosphate in Dodecane and Aqueous Nitrate Solutions*, KFK-3637, 1983.
140. Землянухин В.И., Савоскина Г.П. *Экстракция америция трибутилфосфатом* // Радиохимия, 1961, Т. 3, № 4, с. 411-416.
141. Best G.F., Hesford E., McKay H.A.C. *Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for inorganic nitrates—VII: The trivalent actinide nitrates* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v.12, № 1-2, p.136-140. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80103-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80103-2)
142. Лазарев Л.Н., Любцев Р.И., Галкин Б.Я. и др. В кн. Материалы V Симпозиума СЭВ «Исследования в области переработки облученного топлива и обезвреживания радиоактивных отходов». Т. III. Марианске Лазне, Прага, 1981, с. 350.
143. Розен А.М., Никифоров А.С., Шмидт В.С. Николотова З. И., Карташева Н. А., Захаркин Б. С. *Оптимизация структуры молекулы экстрагента для регенерации отработавшего топлива АЭС* // Атомная энергия, 1985, т. 58, Вып. 1, с. 38.
144. Yu.M. Kulyako, D.A. Malikov, T.I. Trofimov, S.E. Vinokurov, K.S. Pilyushenko, E.A. Zevakin, V.F. Myasoedov, *Separation of Am and Cm by Extraction from Weakly Acidic Nitrate Solutions with Tributyl Phosphate in Isoparaffin Diluent.* // Radiokhimiya, 2018, Vol. 60, No. 1, pp. 19–23.
145. В.И.Волк, И.В.Шилин, С.Н.Веселов, А.И.Карелин, В.А.Белов, Ф.А.Дорда, *Экстракция муравьиной кислоты 30% ТБФ в додекане* // Радиохимия, 1983, т.25, № 3, с.321-324.
146. Arsene A., Germain M. *Partition of formic acid, U(VI) and Pu(IV) in the system TBP-Dodecane- HNO_3 - $HCOOH$ - H_2O* // Revue Roumain de Chimie, 1975, v.20, № 2, p.251-258.
147. Соловкин А.С., Захаров Ю.Н. *Применение метода экстракции три-н.-бутилфосфатом (ТБФ) для определения механизма и термодинамической константы комплексообразования четырехвалентного плутония с уксусной кислотой в водных азотнокислых растворах* // Радиохимия, 1980, т.22, № 2, с.225-231.
148. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., Shmidt O.V., Goletsky N.D., Blazheva I.V., Kukharev D.N., Ryabkova N.V., Choppin G.R. *Separation of precipitate-forming elements during high level waste treatment using acidic zirconium salt of dibutyl phosphoric acid* / B.Ya. Zilberman, // Journal of

- Nuclear Science and Technology. 2007. № 3. p. 423-430.
149. Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Машкин А.Н. *Взаимодействие HN_3 с актиноидами* // Радиохимия, 1988, т.30, № 6, с.837-840.
150. Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Лелюк Г.А., Машкин А.Н. *Экстракция HN_3 трибутилфосфатом из азотнокислых урансодержащих растворов* // Радиохимия, 1989, т. 31, № 5, с.53-57.
151. Marin B., Sellier J.-Y., Gourisse D. *Etude de la competition entre l'acide nitrique et l'acide nitreux dans les extractions par le phosphate de tributyle* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v.35, № 11, p. 2907-2915. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80522-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80522-6)
152. Gourisse D., Gautier A. *Comportement de l'acide nitreux dans les extractions par le phosphate de tributyl* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v.31, № 3, p. 839-850. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80032-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80032-1)
153. Шевченко В.Б., Шилин И.В., Жданов Ю.Ф. *Поведение шестивалентного хрома при экстракции нитратов уранила и плутония растворами трибутилфосфата* // ЖНХ, 1960. Т.5, №5. С.2832-2840.
154. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Блажева И.В. *Совместная экстракция Cr(VI) и U(VI) трибутилфосфатом из азотнокислых растворов* // Радиохимия, 2000, т. 42, №1, с.69-73.
155. Tuck D.G., Walters R.M. *The Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Tri-n-butyl Phosphate* // Journal of the Chemical Society, 1963, p. 1111-1120. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9630001111>
156. Зайцев А.А., Лебедев И.А., Пирожков С.В., Яковлев Г.Н. *Экстракция технеция производными фосфорной кислоты и триоктиламином из азотнокислых растворов* // Радиохимия, 1964, т. 6, №4, с.440-445.
157. Kolaric Z., Dressler P. *Extraction and coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV.VI), Pa(V) and Nb(V) with tributyl phosphate from nitric acid solutions* // Sol. Extr. and Ion Exch., 1989. v. 7, № 4. p.625-644.
158. Машкин А.Н., Лупека Н.А. // *Дипломная работа Н.А. Лупеки* / Филиал МИФИ №1. Озерск, 2002 (частное сообщение).
159. Leiser K.H., Kruger A., Singh R.N. *Extraction of Tc(VII) by Tri-n-butyl Phosphate* // Radiochim. Acta, 1981, v.28, N 2, p. 97. <https://doi.org/10.1524/ract.1981.28.2.97>
160. Pruet D.I. *The Solvent Extraction Behavior of Technetium. Part I — The Nitric Acid—Tri-n-butyl Phosphate System* // Radiochim. Acta, 1981, v.28, N 3, p. 153-158. <https://doi.org/10.1524/ract.1981.28.3.153>
161. Macásek F. *Co-extraction of technetium with uranyl nitrate tributylphosphate complex* // Radiochem. Radioanal. Letters, 1975. Vol.22, №3. P.175-183.

162. Macàšek F., Kadrobova J. *Extraction of pertechnetate anion as a ligand in metal complexes with tributylphosphate* // Radioanalyt. Chem., 1979. Vol.51, №1. P.97-106.
163. Kadrobova J., Macàšek F. *The modelling of technetium extraction in uranium cycle of Purex-type process* // Acta F.R.N. Univ.Comen – Chimia. XXX, 1982. P.55-63.
164. Kanellakopoulos B., König C.P. *On extraction behavior of technetium with respect to the Purex process* // Radioch. Acta, 1983. Vol.33, №2. P.169-175.
165. Акопов Г.А., Криницын А.П., Царенко А.Ф. *Влияние урана (VI) на экстракцию технеция и циркония (IV) трибутилфосфатом* // Радиохимия, 1989. Т.31. №6. С. 67-70.
166. Kuylenstierna U., Ottertun H. *Solvent extraction of HNO₃, HF from stainless steel pickling solutions.* //Proc. Int. Conf. "ISEC-74" (Lyon, France) In International Solvent Extraction Conference 1974. London: Society of Chemical Industry, 1974, Vol. 3, pp. 2803-2816.
167. Купрюнин Г.И., Ренард Э.В. *Экстракция фтористоводородной кислоты. V. Влияние Al(III) на распределение HF в системах три-н.-бутилфосфат-диэтилбензол-HNO₃-HF-Al(NO₃)₃-H₂O и три-н.-октиламин-диэтилбензол-HNO₃-HF-Al(NO₃)₃-H₂O* // Радиохимия, 1980, т.22, № 2, с. 386-394.
168. Купрюнин Г.И., Ренард Э.В. *Экстракция HF. Система ТБФ - диэтилбензол - HF - H₂O*// Радиохимия, 1980, т.22, № 1, с. 119-125, 126-131.
169. Алламуратов Д., Рахимов Х.Р., Богданова Г.В. *Экстракция щавелевой кислоты трибутилфосфатом*// Вестник Кара-Калпакского филиала АН УзССР, 1967, №2 (28), с.24-27.
170. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я. *Вторичные экстракционные свойства сольватов актинидов и циркония с ТБФ* // Радиохимия, 1999. Т. 41, № 6. С. 508-513.
171. Пушленков М.Ф., Никитина Г.П., Воден В.Г. *Изучение комплексообразования уранилнитрата с фосфорорганическими соединениями* // Радиохимия, 1960, т. 2, № 2, с.215-221.
172. Розен А. М., Захаркин Б. С., Вахрушин А. Ю., Власов В. С. *Математическая модель экстракции микроколичеств Tc(VII) трибутилфосфатом*// Атомная энергия, 1987, т.63, № 3, с. 175-178.
173. Srinivasan T.G., Ahmed M.K., Shakila A. et al. *Third Phase Formation in the Extraction of Plutonium by Tri-n-Butyl Phosphate* // Radiochim. Acta, 1986, v. 40, N 3, p.151.
174. Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. Пузииков Е. А., Блажева И. В. *Создание базы данных и адаптация математической модели Пурекс-процесса для условий переработки высоковыгоревшего ОЯТ АЭС: Препринт НПО РИ N 264. СПб, 2009. 80 с.*
175. Соловкин А.С. *Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий.* М.: Атомиздат, 1969.
176. Соловкин А.С. *Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий.* Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия, 1972. Изд. ВИНТИ, т. 3.

177. Захаркин Б.С., Румянцева Т.А., Адаев Д.П. *Влияние нитратов бериллия, алюминия и трехвалентного хрома на экстракцию уранилнитрата 10%-ным раствором три-н-бутилфосфата в н-парафинах* // Атомная энергия, Т. 57, Вып. 1, 1984, с. 34- 36.
178. Nguyen Trong Hung, Tran Ngoc Ha, Le Thi Bang, Le Ba Thuan and Nguyen Thi Thanh Thuy. *Study on effect of salting - out and impurities on uranium extraction process by TBP*. The VAEC - Annual Report for 2006, VAEC-AR 06—35, p. 245-254. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/036/39036749.pdf?r=1.
179. Naito Keiji. *On The Mechanism of the Extraction of Uranyl Nitrate by TBP (Partition Study)*// J. Chem. Soc. Of Japan, 1960, v. 33, № 3, p. 363-371.
180. Пяртман А.К., Копырин А.А., Солодухин С.С., Кескинов В.А., Просовикова И.Е. *Математическое моделирование фазовых равновесий в системе нитрат редкоземельного металла(III) – нитрат аммония – вода – три-н-бутилфосфат (иттриевая группа и иттрий(III))*. ЖПХ (Деп. ВИНТИ № 1116-В91), 1990, 46 с.
181. Majdan M. *The separation factors of the lanthanides in the $Ln(NO_3)_3-NH_4NO_3-TBP$ system. Effects of change in activity coefficients.* // Hydrometallurgy. 1994; 35(2):179-185. DOI: 10.1016/0304-386X(94)90050-7
182. Пяртман А.К., Копырин А.А., Шувалов А.Н. *Математическое и термодинамическое описание фазовых равновесий в экстракционных системах, содержащих нитраты редкоземельных металлов (III) и иттрия (III), нитрат алюминия(III) и три-н.-бутилфосфат*: учебное пособие – СПб.: СПбГТИ, 2001. – 36 с.
183. Пяртман А.К., Копырин А.А., Кескинов В.А., Шувалов А.Н. *Математическое и термодинамическое описание фазовых равновесий в экстракционных системах, содержащих нитраты редкоземельных металлов (III) и иттрия (III), нитрат натрия и три-н-бутилфосфат*. ЖПХ (Деп. ВИНТИ № 3611-В98 от 09.12.98), 1998, 36 с.
184. Норина Т.М., Михлин Е.Б., Никонов В.Н., Резник А.М., Афонина Т.А. *Распределение индивидуальных РЗЭ при экстракции три-н-бутилфосфатом из растворов сложного солевого состава*. Изв. Вузов. Химия и химическая технология, 1975, т. 18, Вып. 10, с.1560-1562.
185. Норина Т.М., Михлин Е.Б., Никонов В.Н., Резник А.М., Афонина Т.А. *Изучение влияния высаливателей на распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) при экстракции три-н-бутилфосфатом из растворов сложного солевого состава*. Изв. Вузов. Химия и химическая технология, 1975, т. 18, Вып. 10, с.1574-1577.
186. Тебелев А.Г., Мелкая Р.Ф. *О влиянии состава водной фазы на экстракцию неодима три-бутилфосфатом*. Радиохимия, 1976. т. 18, № 6, с. 864 - 869.
187. Родыгина Л.С., Афонин М.А. *Описание экстракции редкоземельных элементов три-н-бутилфосфатом в системе $NH_4NO_3 - H_2O - ТБФ$* . Сборник тезисов V научно-технической

- конференции «Неделя науки-2015» (25 – 27 марта 2015 г.) СПбГТИ(ТУ), СПб, 2015. с. 185 (<https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=877615>, дипломная работа).
188. Михлин Е.Б., Михайличенко А.И., Вдовина Л.В. *Влияние температуры на распределение редкоземельных элементов при экстракции нейтральными фосфорорганическими экстрагентами*. Радиохимия. 1981, т. 23. № 3, с. 347-353.
189. Jorjani E., Shahbazi M. *The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid*. Arabian Journal of Chemistry, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.002>.
190. Зильберман Б.Я., Романовский В.Н. *Исследования по экстракции в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина*. Радиохимия, **2003**, т. 45, № 3, с. 193-199.
191. Лазарев Л.Н., Галкин Б.Я., Любцев Р.И. и др. // Патент РФ № 1 432 953. Способ извлечения цезия и стронция из азотнокислых сред. (БИ №12, 1994)
192. Pushlenkov M.F., Shumkov V.G., Zemlyanukhin V.I., Zilberman B.Ya., Shuvalov O.N. Voden V.G., Shchepetilnikov N.N. *Extraction Processing of irradiated fuels using TBP in CCl₄*. Progr. Nucl. Eng., ser. III, Proc. Chem. v.4, Pergamon Press, London-NY-Toronto, 1970, p. 215-232.
193. Teruo Tanabe, Sanji Nishimura and Yoshio Kondo. *Studies of Solvent Extraction of Nitric Acid in Water by the System Tri-n-Butyl Phosphate-CCl₄* // Journal of the Japan Institute of Metals. Jan. 1971. DOI: 10.2320/matertrans1960.12.343
194. Дзекун Е.Г., Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Сытник Л.В., Шадрин А.Ю., Чмутова М.К., Нестерова Н.П., Смирнов И.В., Яковлев Н.Г. *Способ выделения редкоземельных и актинидных элементов из жидких высокоактивных отходов*. Патент RU 2047562, (БИ № 31, 1995).
195. Shadrin A., Kamachev V., Kvasnitsky I., Romanovsky V., Bondin V., Krivitsky Yu., Alekseenko, S. *Extraction reprocessing of HLW by modified SETFICS process*. Proc. Int. Conf. GLOBAL 2005 (Japan, 2005). Pap. № 129.
196. Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A., Todd T.A., Herbst R.S., Law J.D., Brewer K.N. *The universal solvent extraction (UNEX) process. I. Development of the UNEX process solvent for the separation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste*, Solv. Ext. & Ion Exch., **2001**, v.19: № 1, p. 1 – 21.
197. Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Есимантовский В.М. и др. Труды конф. молодых спец. ЦЗЛ. (Озерск, РФ, 1997). с. 28.
198. Law J.D., Herbst R.S., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.A., Smirnov I.V., Zaitsev B.N. *The universal solvent extraction (UNEX) process. II. Flowsheet development and demonstration of the UNEX process for the separation of cesium, strontium, and actinides from actual acidic radioactive waste*, Solv. Extr. and Ion Exch. **2001**, v.19: № 1, p. 23 – 36.

199. Романовский В.Н., Смирнов И.В., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Тодд Т.А., Хербст Р.С., Лоуд Д. *ЮНЕКС-процесс. Современное состояние и перспективы*. Вопросы радиационной безопасности, **2006**, № 2 (42), с. 3-9.
200. Mishina N., Babain V., Krasnikov L., Agafonova-Moroz M., Shadrin A., Shmidt O. *Extraction Behavior of REE and TPE in the CMPO – TBP – Formal N-2 System*. Proc. Int. Conf. "Global'2009" (France, 2009). CFEN, Paris, 2009. p. 1051-1055.
201. Конников А.В., Рамазанов Л.М., Глухова А.В. *Исследование возможности использования раствора трибутилфосфата в формале октафторамилового спирта в экстракционном процессе извлечения урана*. Вопросы радиационной безопасности, **2012**, № 3, стр. 39-45.
202. Конников А.В., Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю. *Динамические испытания новой экстракционной системы - трибутилфосфат – формаль октафторамилового спирта в экстракционном процессе извлечения урана из азотно-кислых растворов*. Вопросы радиационной безопасности, **2014**, № 4, с. 48-54.
203. Ochsenfeld, K., G. Baumgartel, H. Schmieder, and E. Kuhn. *Distribution data for Pu(IV) and U(VI) and their calculation in tributyl phosphate and metal nitrate/nitric acid systems*. U.S.-Euratom Report EHRFNR-453 (1967).
204. Ochsenfeld, M., G. Baumgartel, and H. Schmieder. *Empirical functions for the calculation of simultaneous Pu(IV) and U(VI) distribution in the system metal nitrates-nitric acid/tributyl phosphate-normal decane*. In: Solvent Extraction Research, A. S. Kertes and Y. Marcus, E., Wiley-Interscience, New York (1969),
205. Tachimory S., Ami N., Usuda S. et al. *Mathematical simulation and experimental verification for actinide accumulation in extraction stage of Purex process* // J. Nucl. Sci. Technol., 1989. Vol.26, №3. P.350-357.
206. Tachimori S. *EXTRA-M: A Computing Code System for Analysis of the Purex Process with Mixer Settlers for Reprocessing*// JAERI – 1331, JP9406199, 1993, 189 p.
207. Filcenco-Olteanu A., Panturu E., Ciocan V., Groza N., Flucus M. and Grigoras L. *Study the Influence of Process Variables on the Efficiency of Uranium Extraction* Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), Volume 54(68), 1, 2009, p. 54-56.
208. Ренард Э.В., Зельвенский М.Я., Верещагин В.Е. *Равновесия в системах с макроколичествами урана, плутония и ТБФ и математическое моделирование вытеснительной ректификации при переработке топлива реакторов на быстрых нейтронах* // Исследования в области переработки облученного топлива. Том II. Материалы IV Симпозиума СЭВ. Карловы Вары, Чехословакия, 28 марта - 1 апреля 1977 г, с. 118-161
209. Beyerlein A., Geldard J. *Nuclear Material Inventory Estimation in Solvent Extraction Contactors*

- // Department of Chemistry and Geology, Clemson University, Clemson, South Carolina, USA.
IAEA Report - 4086-M, 1986, 98 p.
210. Horng, J. S. *Semiempirical model for liquid-liquid extraction equilibrium of uranyl nitrate-TBP-kerosene system in acid medium*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1984, v. 23, № 3, p. 603–609. doi:10.1021/i200026a033
211. Kolarik Z. *The effect of temperature on the extraction of nitric acid and plutonium(IV) nitrate with 30 vol.% tributyl phosphate (TBP)*// Solvent Extraction and Ion Exchange, 1984, v. 2, № 4, p. 621 — 633.
212. Horner D.E. *A mathematical model and a computer program for estimating distribution coefficients for plutonium, uranium, and nitric acid in extractions with tri-n-butyl phosphate* // ORNL-TM-2711, 1970, Oak Ridge National Laboratory, 27 p.
213. Davis, W., De Bruin, H. J. *New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid*. // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964, v. 26 № 6, p.1069–1083.
214. Микулин Г.И. *Вопросы физической химии растворов электролитов*. Л.: «Химия», 1968, 420 с.
215. Robinson R.A., Stokes R.H., “*The Theoretical Interpretation Of Chemical Potentials*” in *Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, Butterworths Scientific Publications (1959).
216. Pitzer K.S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, CRC Press Boca Raton. 1991.
217. Chen C.C., Britt H. I., Boston J. F., Evans L. B. *Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems* // AIChE Journal, 28 (4), 588 (1982).
218. Thomsen K., *Aqueous Electrolytes: Model Parameters and Process Simulation*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark (1997).
219. Simon H.G., Kistenmacher H., Prausnitz J.M., Vortmeyer D., *An equation of state for systems containing electrolytes and nonelectrolytes* // Chemical Engineering Process, 1991, v. 29, p. 139.
220. Jaussaud C., Sorel C. *Overview of models allowing calculation of activity coefficients*. // Proc. Conf. ATALANTE 2004. June 21-25, 2004, Paper 2-27, p. 1-3.
221. Hlushak S.P., Simonin J.P., Caniffi B., Moisy P., Sorel C., Bernard O. *Description of partition equilibria for uranyl nitrate, nitric acid and water extracted by tributyl phosphate in dodecane* // Hydrometallurgy. 2011, v. 109. p. 97–105.
222. Wavada M. J. *Application of the extended Pitzer equation to nuclear fuel reprocessing*. Master of Science Thesis, The University of Utah, 2012.
223. Zongcheng, L., Tiezhu, B., Yuxing, S., & Yigui, L. *Determination of the thermodynamic equilibrium constant of the extraction system HNO₃-tributylphosphate (TBP)-n-C₇H₁₆*. // Fluid Phase

- Equilibria, 1989, v. 46, № 2-3, p. 281–293. doi:10.1016/0378-3812(89)80041-x
224. Balasubramonian S., Sivakumar D., Kumar S., Mudali U. K. *Modeling of speciation in aqueous solution of nitric acid using eNRTL model* // Chemcon 2013 66th Annual Session of Indian Institute of Chemical Engineers Hosted at Institute of Chemical Technology, Mumbai 400 019, 27-30 December 2013.
225. Пушленков М.Ф., Шувалов О.Н. *Характеристика межфазного равновесия при экстракции уранилнитрата фосфорорганическими производными с учетом коэффициентов активности компонентов в органической фазе* // Радиохимия, 1963, т. 5, № 5, С. 536-543.
226. Очкин А. В., Меркушкин А. О., Нехаевский С. Ю., Гладилов Д. Ю. *Моделирование активностей нитрата уранила и азотной кислоты в смешанных растворах* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 459–463.
227. Ochkin A. V., Gladilov D.Yu., Merkushevskii A. O., Nekhaevskii S. Y. *Activity coefficients of uranyl nitrate and nitric acid in aqueous mixtures* // Procedia Chemistry. 2016. V. 21. P. 87–92.
228. Очкин А. В., Нехаевский С. Ю. *Расчет равновесия при экстракции азотной кислоты 30 и 12% растворами три- и -бутилфосфата в додекане* // Теор. Основы хим. тех. 2015, т. 49, № 5, с. 555-562.
229. Ochkin A. V., Gladilov D.Yu., Nekhaevskii S. Y., Merkushevskii A. O., *Development of mathematical model of H₂O-HNO₃-UO₂(NO₃)₂-TBP-diluent system* // Procedia Chemistry. 2016.V. 21. P. 517–523.
230. Степанов С.И., Славинский К.А. *Программный комплекс EXTREQ-2 для математического моделирования многокомпонентных экстракционных равновесий* // Химическая технология. 2006. № 10. С.40-43.
231. Brinkley S.R.Jr. *Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents* // The Journal of Chemical Physics. - 1947. V. 15. No. 2. P. 107-110.
232. Бугаевский А.А. *Расчеты химических равновесий в растворе*. Харьков. Вища школа, 1980.
233. Lumetta G. J., McNamara B. K., Rapko B. M. *The SX Solver: A New Computer Program for Analyzing Solvent- Extraction Equilibria* // PNNL-12085, Report US DOE, 1999, 13 p.
234. Розен А.М. *Внутренняя циркуляция извлекаемых веществ и технологический расчет колонны при экстракции трибутилфосфатом* // Атомная энергия, 1959, Т. 7, вып. 3, с. 277-281.
235. Шувалов О.Н., Пушленков М.Ф. *Метод расчета распределения веществ при противоточной экстракции* // Радиохимия, 1961, т. 3, № 6, с. 667-675.
236. Mills A.L. *A review of computer programmes for solvent extraction calculations* // TRG Report 902 (D), United Kingdom Atomic Energy Authority, 1965.
237. Scotten W.C. *SOLVEX – A Computer Program for Simulation of Solvent Extraction Processes* // DP-1391, September 1975.

238. Groenier W. S., *Calculation of the Transient Behavior of a Dilute PUREX Solvent Extraction Process having Application to the Reprocessing of LMFBR Fuels*// ORNL-4746, April 1972.
239. Kyser E. A., *Validation of the SEPHIS Program for the Modeling of the HM Process* // Savannah River Site Report WSRC-TR-98-O0376, Aiken, South Carolina, October 1998.
240. Leonard, R. A., Regalbuto M. C. // *Spreadsheet Algorithm for Stagewise Solvent Extraction* // Sol. Extr. & Ion Exch., 1994. v. 12, № 5, pp. 909-930.
241. Mitchell, A. D., *A comparison between SEPHIS-MOD4 and previous models of the PUREX solvent extraction system* // Report QRNL/TM-6565, Oak Ridge, TN, February 1979.
242. Baes Jr., C. F., *Modeling Solvent Extraction Systems with SXFIT* // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001, v. 19, № 2, pp. 193-213.
243. Geldard J. F., Beyerlein A. L., Chiu H.-L., *PUMA-A New Mathematical Model for the Rapid Calculation of Steady-State Concentration Profiles in Mixer-Settler Extraction, Partitioning, and Stripping Contactors Using the Purex Process* // Nucl. Technol., 1986, v. 75, № 2, p. 160-167.
244. Hang T., *A Dynamic Model of the Actinide Removal Process at the Savannah River Site* //SCS Advanced Simulation Technologies Conference, Arlington, VA, April 18-22, 2004.
245. Richardson, G. L., *Effect of High Solvent Irradiation Exposures on TBP Processing of Spent LMFBR Fuels* // Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 73-51, June 1973.
246. Richardson, G. L., Swanson J. L., *Plutonium Partitioning in the PUREX Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate* // Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 75-31, June 1975.
247. DePaoli D. W. *Modeling and Simulation of Nuclear Fuel Recycling Systems* //ORNL-2011. Short Course of “Introduction to Nuclear Chemistry and fuel cycle separations”
248. Kumar S., Koganti S.B. *Development and application of computer code SIMPSEX for simulation of FBR fuel reprocessing flowsheets.* // Technical Report IGC-234, 2002.
249. Gonda K., Matsuda T. *Solvent Extraction Calculation Model for Purex Process in Pulsed Sieve Plate Column* // Journal of Nuclear Science and Technology, 1986, v. 23, № 10, p. 883-895, DOI: 10.1080/18811248.1986.9735072
250. Gonda K., Miyachi S., Fukuda S. *Stage Efficiency for Mixer-Settlers Process with Chemical Reactions.* //Journal of Nuclear Science and Technology, 1986, v. 23, № 3, p.279–281.
251. Bascone D., Angeli P., Fraga E. S. *Mathematical modelling of intensified extraction for spent nuclear fuelreprocessing*// Nuclear Engineering and Design, 2018, v. 332, p. 162-172. (<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2018.03.030>).
252. Bascone D. *Modelling And Optimisation Of Intensified Extraction In Small Channels For Spent Nuclear Fuel Reprocessing.* Ph. D. Thesis. University College London, 2018.

253. Розен А.М., Зельвенский М.Я. *Математическое моделирование процессов экстракционной переработки твэлов ВВЭР* // Радиохимия, 1976. Т. 18, № 4. С. 572-576.
254. Соловкин А.С., Рубисов В.Н. *Физико-химический подход к описанию распределения макроколичества $Pu(IV)$ при экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых растворов в присутствии комплексообразователей применительно к регенерации отработавшего ядерного топлива быстрых реакторов* // Атомная энергия, 1984. Т. 56, вып. 6., с. 406-411.
255. Рубисов В.Н. *Математические модели, алгоритмы и пакет прикладных программ для расчета стационарных режимов процесса переработки облученного топлива в колоннах первого экстракционного цикла* // Радиохимия, 2004, т. 46, № 1, с. 126-141.
256. Пяртман А.К., Копырин А.А., Пузиков Е.А. *Математическая модель квазиравновесных противоточных процессов разделения редкоземельных металлов методом жидкостной экстракции при вариации состава исходного сырья* // Журнал прикладной химии, 1994, т. 67. № 12. С. 1797-1801.
257. Пяртман А.К., Копырин А.А., Пузиков Е.А. *Математическая модель квазиравновесных противоточных процессов разделения редкоземельных металлов (III) методом жидкостной экстракции* // Радиохимия, 1994, т. 36, № 6, с. 481-486.
258. Чурсин Ю.А., Горюнов А.Г., Ливенцов С.Н. *Система автоматизированного управления экстракционной колонной* // Изв. Томского политех. универ. (Управление, вычисл. техника и информатика), 2007, т. 311, № 5. С. 35-39.
259. Горюнов А.Г. *Система автоматического управления каскадом центробежных экстракторов* // Управление большими системами, 2012, т. 40, с. 257-290.
260. Philips, C. / Development of THORP Chemical Separation Plant // АТОМ. 1989. № 394. P.13-20.
261. Paulenova A.L., Vandegrift G. F., Czerwinski K. R. *Plutonium Chemistry in the UREX+ Separation Processes* // Report DOE DE-FC07-05ID14652, 2009, Oregon State University.
262. Пузиков Е. А., Блажева И. В., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С., Кудинов А. С., Рябкова Н. В., Сысоева А. В., Голецкий Н. Д., Бирагова Я. В., Шадрин А. Ю. *Экстракция азотной кислоты и уранилнитрата разбавленным трибутилфосфатом в присутствии высаливателей и ее математическое описание* // Радиохимия, 2013, т. 55, № 4, с. 302-308.
263. Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С., Пузиков Е. А. и др. *Новые данные по совместной экстракции азотной кислоты, урана и четырехвалентных элементов разбавленным ТБФ и подходы к их описанию* // Химическая технология: Тез. докл. Междунар. конф. по химической технологии ХТ'07 (М., 17-23 июня 2007 г.). М.: ЛЕНАНД, 2007. Т. 4. С. 9-15.
264. Федоров Ю. С., Зильберман Б. Я. *Формы сольватов уранилнитрата в ТБФ* // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 3. С. 223-227.

265. Пушленов М.Ф., Комаров Е.В., Шувалов О.Н. *К вопросу о влиянии природы разбавителей на экстракцию уранилнитрата трибутилфосфатом*. Радиохимия, 1962, т. 4, № 5, с. 543-550.
266. Федоров Ю.С. *Взаимодействие актинидов, осколочных элементов и других компонентов в экстракционных системах с трибутилфосфатом при переработке ОЯТ АЭС*. Дисс./док./, Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, СПб, 2001, 273 с.
267. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Паленик Ю.В., Кудинов А.С., Голецкий Н.Д., Рябков Д.В. *Математическое описание экстракции примесных кислот разбавленным трибутилфосфатом и соэкстракции их анионов с уранилнитратом*. Радиохимия, **2014**, т. 56, № 2, с. 143–147.
268. Puzikov E.A., Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., Blazheva I.V., Kudinov A.S., Goletskiy N.D., Ryabkov D.V. *A New Approach to Simulation of Extraction Equilibria in Purex Process*. Solv. Ext. & Ion Exch. **2015**, v. 33, № 4, p. 362-384.
269. Е.А. Пузиков, Б.Я. Зильберман, Н.Д. Голецкий, А.С. Кудинов. *Описание экстракции нитратов редкоземельных элементов из нейтральных растворов концентрированными растворами три-бутилфосфата*// Радиохимия, 2019, т. 61, № 4, с. 324-333.
270. Колтунов В. С. *Кинетика реакций актиноидов*. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
271. Kamoshida M., Fukasawa T., Journal of Nuclear Science and Technology, **1996**, v. 33, N 5, p.403-408.
272. Davis W., Mrochek J., Hardy C.J. *The system: Tri-n-butyl phosphate (TBP)-nitric acid-water— I activities of TBP in equilibrium with aqueous nitric acid and partial molar volumes of the three components in the TBP phase*. J. Inorg. and Nucl. Chem. **1966**. v. 28. № 9. p. 2001 – 2014.
273. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Кудинов А.С., Рябков Д.В., Шмидт О.В. *Описание влияния температуры на экстракцию актинидов из азотнокислых растворов в 30% ТБФ в рамках новой модели*. Радиохимия. **2015**, т. 57, № 2, с. 119-123.
274. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Мишин Е.Н., Шмидт О.В., Голецкий Н.Д., Сытник Л.В. *Разработка математической модели для расчета стационарных режимов экстракционных каскадов при переработке ОЯТ АЭС с использованием ТБФ-совместимых процессов (Супер-пурекс)*. Радиохимия, **2004**, т.46, № 2, с. 136-143.
275. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., Puzikov E.A., Blazheva I.V. *New Data on Joint Extraction of Nitric Acid, Uranium(VI) and Tetravalent Elements by Diluted TBP and New Approach to Modeling of their Distribution* // Proc. Intern. Conf. "Atalanta'08" (Montpellier, 2008). CD. CEA, **2008**. Paris. Paper O1-17.

276. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S. *Interaction of nitric acid and tetravalent actinides with uranium in TBP-phase*. J. Radioanal. Nucl. Chem., **1990**, v.143, №2, p.373-379.
277. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S. *The influence of the extractants and diluents on the extraction of actinoids in the systems with high content of uranyl nitrate*. Solvent extraction 1990. Proceed. of the Intern. Solv. Extr. Conf. (ISEC' 90). Elsevier, Tokyo, **1990**. Vol. 1. P.285-290.
278. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Кудинов А.В., Голецкий Н.Д. *Экстракция четырехвалентных актинидов и циркония разбавленным трибутилфосфатом из растворов азотной кислоты в присутствии уранилнитрата и ее математическое описание в рамках нового подхода*. Радиохимия. **2013**, т. 55, № 5, с. 402–406.
279. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я. *О степени диссоциации HNO_3 в водных растворах, насыщенных уранилнитратом* // Радиохимия, **1986**. т.18, №1. с.33-37.
280. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А. *Особенности разложения гидроксамовых кислот в азотнокислых двухфазных системах со спиртами и ТБФ применительно к реэкстракции ^{99}Mo* . // Радиохимия. **2017**. т. 59. № 6. с. 525-533.
281. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. *Использование унифицированной модели с разбавлением ТБФ для описания экстракции азотной кислоты и нитратов шестивалентных актинидов в многокомпонентных нитратных системах* // Радиохимия, **2019**, т. 61, № 5. с. 397-403.
282. Garraway J., Wilson P.D. *Coextraction of pertechnetate and zirconium by tri-n-butyl phosphate* // J. Less-Common Met., **1985**. v. 106, p. 183-191.
283. Pruett D.J. *The solvent extraction of heptavalent technetium by tributylphosphate* // Separation Science and Technology, **1981**. V. 16. № 9. P. 1157-1179.
284. Kolarik Z., Petrich G., Bleyl H.J. *Behaviour of technetium in the extraction with tributyl phosphate in the Purex process* / Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'90, Kyoto (Japan), v. Perg. Ppress., Amst. 1990.
285. Garraway J., Wilson P.D. *The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid*. // J. Less-Common Metals, **1984**. № 97, p.191-203.
286. Розен А.М., Захаркин Б.С., Вахрушин А.Ю., Власов В.С. *Математическая модель экстракции микроколичеств Tc(VII) трибутилфосфатом* // Атомная энергия. **1987**. т 63, №3, с. 175-178.
287. Акопов Г.А., Криницын А.П., Царенко А.Ф. *Влияние урана (VI) на экстракцию технеция и циркония (IV) трибутилфосфатом* // Радиохимия, **1989**. т. 31. №6. с. 67-70.

288. Kolarik Z., Dressler D. *Uranium (VI) extraction by the presence of HDBP*// Solv. Extr. & Ion Exch., **1989**. v.7, № 4, p. 625-644.
289. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Криницын А.П., Сытник Л.В., Рябков Д.В., Голецкий Н.Д. *Взаимодействие циркония с технециевой кислотой при экстракции разбавленным трибутилфосфатом из азотнокислых растворов в присутствии уранилнитрата при различных температурах и его математическое описание* // Радиохимия. **2015**, т. 57, № 3, с. 233-240.
290. Розен А.М., Захаркин Б.С., Вахрушин А.Ю., Власов В.С. *Математическое моделирование процессов экстракционной переработки ядерного горючего. 1. Математическая модель. Некоторые характеристики Пурекс-процесса.* // Атомная энергия. **1987**. т 63, №3, с. 175-178.
291. Abiad L., Venault L., Moisy Ph. *Complexation and extraction of Pu(IV) in the presence of per-technetic acid*. 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization: Proceedings and selected lectures (La Baule-Pornichet, France, 29.09 – 03.10.2014). Nantes – Moscow – Las Vegas. Granica Publishing Group, 2014. p. 74-84.
292. Siddal T.H. *Extraction of Thorium Nitrate from Nitric Acid by TBP – “Ultrasene”*. US AECR DP-181. Savannah River Lab. 1956, 22 p.
293. Каплан Г.Е., Моисеев С.Д., Гаврилин В.М., Семенов Г.И., Воротилин В.П. *Разделение тория и редкоземельных элементов экстракцией трибутилфосфатом*. В кн.: Экстракция. Теория, применение, аппаратура. Выпуск 2. М., Атомиздат, 1962, с. 154-159.
294. Розен А.М., Моисеенко Э.И. *К термодинамике экстракционных равновесий плутония*. Сб. статей Экстракция (теория, применение, аппаратура) Вып. 2., М.: Атомиздат, 1962, с. 235-256.
295. Pruett D.J. *The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium and Rhenium by Tributyl Phosphate*. ORNL/TM-8668. Oak Ridge National Lab. 1984. 103 p.
296. Вахрушин А.Ю. *Экстракционная химия технеция (VII) и разработка метода его выделения применительно к условиям регенерации отработанного ядерного топлива*. Дисс. /канд. хим. наук/ ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, М. 1987. 127 с.
297. Vialard E., Germain M. *Technetium behavior control in the Purex process*. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC 86, (Muenchen, Germany, 11-16 Sept. 1986). p 7-14.
298. Зильберман Б.Я., Машкин А.Н. *Влияние процесса экстракции на каталитическое окисление гидразина азотной кислотой в присутствии актиноидов*// Радиохимия, **1992**, т.34, №4, с. 34-41.
299. Розен А.М., Решетько Ю.В., Зельвенский М.Я. *Математическое моделирование процессов экстракционной переработки ядерного топлива. 2. Исследование возможности*

- накопления Pu при аварийных режимах работы экстрактора для переработки твэлов ВВЭР // Атомная энергия, **1974**, т. 37, № 3, с. 194-198.
300. Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Рябков Д.В., Сапрыкин В.Ф., Торопилов И.С., Гузюк Н.Ю. Особенности распределения кислот между жидкостью и паром в системах HNO_3 - H_2O и HNO_3 – HA - H_2O в выпарных аппаратах. Химическая технология. **2009**, № 12, с.755-762.
301. Рябков Д.В., Андреева Е.В., Мишина Н.Е., Макарычев-Михайлов М.Н., Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я. Исследование процессов концентрирования модельных растворов PAO в прямоточных испарителях на лабораторном стенде // Химическая технология, 2011, №9, с. 556-563.
302. Мишина Н.Е., Ахматов А.А., Зильберман Б.Я., Шадрин А.Ю., Солярская Е.И. Растворимость и соосаждение нитратов бария и стронция в растворах HNO_3 и многокомпонентных системах// Радиохимия, **2010**, т. 52, № 5, с. 442-447.
303. Рябков Д.В., Андреева Е.Н., Мишина Н.Е., Зильберман Б.Я., Дулепов Ю.Н., Глушко В.В., Вишнев В.Г., Булатов Д.В. Исследования процессов концентрирования модельных PAO ОДЦ в прямоточных испарителях. Труды Свердловского научно-исследовательского института химического машиностроения. Выпуск 17 (81), Екатеринбург, **2010**, с. 217-232.
304. Зильберман Б.Я., Блажева И.В., Шадрин А.Ю., Пузиков Е.А., Голецкий Н.Д., Кухарев Д.Н., Боровиков Е.А., Федоров Ю.С. Способ переработки облученного ядерного топлива атомных электростанций. Патент RU № 2 454 741. Бюл. 18 (**2012**).
305. Зильберман Б.Я., Машкин А.Н., Нардова А.К., Сытник Л.В., Федоров Ю.С., Дзекун Е.Г., Родченко П.Ю., Стариков В.М. Способ переработки облученного топлива АЭС. Патент RU 2012075, Бюл. 8 (**1994**).
306. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Рябков Д.В., Шадрин А.Ю., Блажева И.В., Кудинов А.С., Кухарев Д.Н. Способ переработки ОЯТ АЭС. Патент RU № 2454742. Бюл. № 18 (**2012**).
307. Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Голецкий Н.Д., Алой А.С., Сапрыкин В.Ф., Рябков Д.В., Родионов С.А., Безносюк В.И., Мурзин А.А., Бибичев Б.А. Современное состояние переработки ОЯТ АЭС. Научн. конф. «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке». Сб. трудов. СПб, **2013**, с. 166-183.
308. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Е.А. Пузиков Е.А. и др. Особенности аварийных ситуаций в головном экстракторе при переработке ОЯТ БН. VIII Всероссийская конференция «Радиохимия – 2015»: Тезисы докладов (Железногорск, 28.09-02.10.2015). Железногорск. 2015. с. 154

309. Дзекун Е.Г., Мельников В.Д., Зильберман Б.Я., Стариков В.М., Федоров Ю.С., Машкин А.Н., Потапов В.П., Кухарев Д.Н. *Изучение условий накопления плутония в головном экстракторе при переработке ОЯТ АЭС* // Вопросы радиационной безопасности, 2000, № 1, с. 3-10.
310. Petrich G, Bleyl H.-J., Ertel D. et al. *Progress in the development of one-cycle Purex-process (Impurex)*. Proc. ISEC'90. Proc. ISEC'90, Kyoto, 1990, part A, p. 555-560.
311. Дживанова З.В., Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Данилин Д.И., Кадыко М.И., Мясоедов Б.Ф., Зильберман Б.Я., Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Мурзин А.А., Рябков Д.В. *Радиационная стойкость углеводородных разбавителей трибутилфосфата в двухфазной системе и карбонатная регенерация экстрагента*. Радиохимия, 2015, т. 57, № 1, с. 124-131.
312. Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. *Способ регенерации деградировавшего оборотного экстрагента*. Патент RU № 2 473 144, БИ № 2 (2013).
313. Пузиков Е.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Кудинов А.С., Наумов А.А., Кухарев Д.Н., Рябков Д.В., Шмидт О.В. *Моделирование динамических запредельных режимов экстракционно-промывного блока из смесителей-отстойников или центробежных экстракторов при переработке ОЯТ АЭС и Импурекс-процесс*. Радиохимия. 2017. т. 59, № 5, с. 411-422.
314. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Кудинов А.С. *Новый подход к математическому описанию экстракции HNO_3 , U(VI) и других шестивалентных актинидов трибутилфосфатом в смеси с парафинами* // Радиохимия, 2013, т. 55, № 3, с.236-241.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1.1. Результаты прямого определения HNO_3 в экстракте и по ее убыли в водной фазе.
Экстрагент – 30% ТБФ в додекане

№	Водная фаза						Органическая фаза						Конц. HNO_3 в экстракте по разности, моль/л	
	Исходная			Равновесная			Исходная			Равновесная				
	V мл	U г/л	HNO_3 моль/л	V мл	U г/л	HNO_3 моль/л	V мл	U г/л	HNO_3 моль/л	V мл	U г/л	HNO_3 моль/л	без изм. V	с изм. V
1	4,0	375	1,55	3,8	68,2	1,25	12,0	0	0	12,2	96	0,11	0,10	0,12
2	4,0	375	3,10	3,6	45,2	2,75	12,0	0	0	12,4	101	0,16	0,12	0,19
3	4,0	188	4,95	3,5	3,10	3,70	12,0	0	0	12,5	59	0,44	0,42	0,50
4	5,0	238	6,80	4,5	32,5	6,65	10,0	0	0	10,5	95	0,33	0,075	0,37
5	5,0	305	6,30	5,0	308	6,15	5,0	124	0,08	5,0	120	0,23	0,23	0,23
6	1,7	305	6,30	1,7	315	5,9	5,0	124	0,08	5,0	120	0,22	0,22	0,21

Таблица 1.2. Результаты прямого определения HNO_3 в экстракте и по разности через определение нитрат-иона и урана. *Экстрагент – 30% ТБФ в додекане*

Водная фаза					Органическая фаза				
U		ΣNO_3^-	HNO_3 , моль/л		U		ΣNO_3^-	HNO_3 , моль/л	
г/л	моль/л	моль/л	разн.	эксп.	г/л	моль/л	моль/л	разн.	эксп.
56	0,235	0,53	0,06	0,06	59	0,249	0,513	0,016	0,030
149	0,625	1,30	0,05	0,06	100	0,419	0,853	0,015	0,035
35	0,145	0,78	0,49	0,5	60	0,25	0,54	0,04	0,07
148	0,62	1,73	0,53	0,55	110	0,46	0,93	0,01	0,04
15	0,06	1,38	1,26	1,25	57	0,24	0,61	0,13	0,14
152	0,64	2,5	1,20	1,25	111	0,465	0,99	0,06	0,07
44	0,185	3,1	2,7	2,7	100	0,42	1,01	0,17	0,16
4,2	0,015	4,0	4,0	4,0	57	0,24	0,93	0,45	0,45
41	0,17	4,4	4,05	4,0	101	0,425	1,05	0,20	0,19
30	0,125	6,85	6,6	6,6	94	0,395	1,12	0,33	0,34

Таблица 1.3. Коэффициент распределения U(VI) и концентрация HNO_3 при их экстракции 30% ТБФ в декане при различном насыщении экстракта U(VI)

Температура °C	HNO_3 водн., моль/л	Показатели экстракции при концентрации U в экстракте, г/л									
		Коэфф. распределения U(VI)					Конц. HNO_3 в орг. фазе, моль/л				
		1-5	25	50	75	100	0	25	50	75	100
20	0,05	0,23	0,8	0,98	0,92	0,62	-	-	-	-	-
	0,5	3,2	2,5	1,8	1,2	0,68	0,07	0,077	0,07	0,065	0,06
	1	8,3	5,7	3,3	2	0,9	0,2	0,175	0,14	0,105	0,075
	2	20,1	13,6	8,3	4,6	1,8	0,45	0,385	0,3	0,205	0,13
	3	31,1	21	13	6,9	2,6	0,65	0,54	0,43	0,295	0,18
	4	33,4	27,7	16,5	8,66	3	0,78	0,65	0,52	0,35	0,22
	6	35,4	32,8	17,5	9	2,75	0,97	0,82	0,62	0,435	0,265
	8	30	26	10	3,9	1,3	1,08	0,91	0,7	0,48	0,295
40	0,05	0,2	0,7	0,88	0,84	0,72	-	-	-	-	-
	0,5	2,8	2,15	1,6	1,1	0,75	0,07	0,075	0,075	0,07	0,055
	1	7,0	4,8	3,25	2	0,95	0,19	0,175	0,14	0,11	0,08
	2	14,4	9,75	6,4	3,6	1,35	0,41	0,35	0,27	0,19	0,13
	3	20,6	13,9	8,8	5	1,8	0,63	0,5	0,39	0,265	0,16
	4	19,1	15,8	10,3	5,6	2	0,8	0,63	0,49	0,33	0,19
	6	14,7	13,6	8,9	4,8	1,6	0,96	0,8	0,61	0,43	0,25

Температура °С	HNO ₃ водн., моль/л	Показатели экстракции при концентрации U в экстракте, г/л									
		Коэфф. распределения U(VI)					Конц. HNO ₃ в орг. фазе, моль/л				
		1-5	25	50	75	100	0	25	50	75	100
	8	12,5	10,8	7,1	3,85	1,1	1,07	0,9	0,69	0,5	0,31
60	0,05	0,2	0,6	0,74	0,72	0,6	-	-	-	-	-
	0,5	2,0	1,6	1,25	0,9	0,68	0,05	0,06	0,065	0,065	0,052
	1	4,2	2,9	2,1	1,5	0,9	0,175	0,16	0,13	0,1	0,078
	2	9,8	6,6	4,4	2,6	1,2	0,405	0,37	0,3	0,225	0,13
	3	14,2	9,6	6,2	3,4	1,22	0,62	0,57	0,47	0,36	0,18
	4	12,4	10,3	6,6	3,7	1	0,8	0,74	0,63	0,45	0,2
	6	9,2	8,5	5	2,2	0,48	0,91	0,8	0,69	0,51	0,27
	8	5,8	5	3	1,7	0,4	1,00	0,87	0,72	0,57	0,4

Таблица 1.4. Экстракция Np(VI) и Pu(VI) в 30% ТБФс деканом в присутствии U(VI) при 20 °С

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л									
	Np(VI)					Pu(VI)				
	1-5	25	50	75	100	1-5	25	50	75	100
0,5	2,1	1,45	1,2	0,8		0,50				
1,0	5,5	3,5	2,6	1,2	0,65	1,15				
2,0	11	8	4,7	2,8	0,95	2,7	1,7	1,1	0,55	0,30
3,0	16	10,5	7,2	3,8	1,2	4,2	2,6	1,6	0,80	0,45
4,0	20	13,5	8,0	4,0	1,2	5,2	3,5	2,2	1,2	0,60
5,0	22					5,8				

Таблица 1.5. Экстракция Np(VI) в 30% ТБФ с деканом в присутствии U(VI) при 45 и 60 °С

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л									
	45 °С					60 °С				
	1-5	25	50	75	100	1-5	25	50	75	100
1,0	3,6	2,7	1,8	1,00	0,43	2,7	2,1	1,4	0,85	0,43
2,0	7,9	5,9	3,7	2,05	0,50	6,0	4,4	3,0	1,30	0,45
3,0	10,8	7,8	4,8	2,35	0,52	8,1	5,8	3,4	1,40	0,47
4,0	12,5	8,7	5,2	2,50	0,62	8,7	6,1	3,6	1,50	0,48

Таблица 1.6. Влияние температуры на экстракцию Pu(VI)

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения Pu(VI)				
	Температура, °С				
	20	30	40	50	60
0,25	0,221	0,182	0,159	0,149	0,162
0,5	0,573	0,52	0,491	0,477	0,471
1	1,4	1,27	1,14	1,03	0,931
2	2,95	2,69	2,41	2,17	1,94
3	4,43	3,69	3,36	2,92	2,56

Таблица 1.7. Экстракция Th и U(IV) 30% ТБФ в декане в присутствии U(VI) при 20 °С

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л									
	Th					U(IV)				
	1-5	25	50	75	100	1-5	25	50	75	100
0,5	0,30	-	-	-	-	0,48	0,26	0,13	0,071	0,024
1,0	0,65	0,35	0,17	0,09	0,040	0,76	0,45	0,22	0,088	0,035
3,0	2,1	1,1	0,53	0,27	0,060	2,1	1,2	0,57	0,25	0,055
5,0	3,6	1,9	1,1	0,45	0,091	3,8	2,5	1,35	0,52	0,11

Таблица 1.8. Влияние температуры на экстракцию U(IV) 30% ТБФ в декане при различном насыщении экстракта U(VI) при кислотности 1 моль/л HNO₃

Температура, °С	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л				
	1-5	25	50	75	100
6	0,86	0,57	0,30	0,10	0,020
20	0,76	0,45	0,22	0,09	0,035
40	0,60	0,38	0,25	0,14	0,040
60	0,47	0,37	0,24	0,16	0,065

Таблица 1.9. Экстракция Np(IV) в 30% ТБФ с деканом при насыщении экстракта U(VI) при 20 °С

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л				
	0	25	50	75	100
0,5	0,15	0,1	0,063	0,041	0,029
1,0	0,65	0,33	0,2	0,098	0,048
2,0	2,1	1,1	0,6	0,26	0,09
3,0	3,6	2,9	1,5	0,70	0,13
4,0	5,6	-	2,1	0,85	0,27
5,0	7,2	-	3,1	1,4	0,50
7,0	10	-	6,6	4,0	1,1

Таблица 1.10. Экстракция Np(IV) в 30% ТБФ с деканом в присутствии U(VI) при 45 и 60 °С

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л									
	45 °С					60 °С				
	1-5	25	50	75	100	1-5	25	50	75	100
1,0	0,8	0,52	0,28	0,15	0,08	0,81	0,53	0,33	0,24	0,15
2,0	2,34	1,6	0,9	0,42	0,15	2,76	1,87	1,2	0,6	0,24
3,0	4,05	2,7	1,6	0,6	0,22	4,84	3,3	2,1	0,81	0,35
4,0	6,2	4,2	2,5	0,9	0,4	7,01	4,75	2,9	1,1	0,55

Таблица 1.11. Зависимость коэффициентов распределения Np(IV) от его концентрации в водной фазе при экстракции в 32,5% ТБФ в РЭД в присутствии урана (20 °С)

Состав водной фазы			Состав орг. фазы		Коэффициенты распределения		
HNO ₃ моль/л	U(VI) г/л	Np(IV) г/л	U(VI) г/л	Np(IV) г/л	U(VI)	Np(IV)	$\frac{Np(IV)}{U(VI)}$
1	107	0,097	107,0	0,005	1	0,054	0,054
1	100	0,44	106,0	0,058	1,06	0,131	0,124
1	98	0,86	106,8	0,135	1,09	0,157	0,144
1	98	1,44	106,8	0,564	1,09	0,392	0,36
1	203	0,097	111,7	0,003	0,55	0,036	0,065
1	199	0,48	117,4	0,023	0,59	0,047	0,08
0,9	208	0,95	118,6	0,051	0,57	0,054	0,094
0,9	202	4,6	121,2	0,409	0,6	0,089	0,149
1,5	167	0,097	118,6	0,004	0,71	0,046	0,065
1,5	193	0,95	125,5	0,049	0,65	0,052	0,08
1,5	179	2,82	123,5	0,192	0,69	0,068	0,099
1,8	102	0,097	119,3	0,005	1,17	0,052	0,045
1,8	98	0,44	112,7	0,045	1,15	0,103	0,089
1,8	95	0,84	115,9	0,165	1,22	0,197	0,161
1,8	100	2,27	115,0	0,717	1,15	0,316	0,275
2,8	93	0,092	110,7	0,006	1,19	0,069	0,058
2,8	93	0,47	113,5	0,037	1,22	0,078	0,064
2,8	93	0,92	117,2	0,085	1,26	0,092	0,073

Состав водной фазы			Состав орг. фазы		Коэффициенты распределения		
HNO ₃ моль/л	U(VI) г/л	Np(IV) г/л	U(VI) г/л	Np(IV) г/л	U(VI)	Np(IV)	$\frac{Np(IV)}{U(VI)}$
2,8	83	4,1	112,9	0,873	1,36	0,213	0,156
2,5	160	0,097	129,6	0,004	0,81	0,045	0,056
2,5	160	0,47	129,6	0,024	0,81	0,051	0,063
2,8	171	0,96	124,8	0,041	0,73	0,043	0,059
2,8	167	4,69	125,3	0,244	0,75	0,052	0,069

Таблица 1.12. Влияние температуры на экстракцию Pu(IV)

HNO ₃ водн., моль/л	Коэфф. распределения Pu(IV) при температуре, °C					
	10	20	30	40	50	60
1	2,78	2,79	3,03	3,2	3,35	3,41
2	6,4	7,1	8,0	9,2	10,4	11,3
3	11,1	12,4	14,1	15,3	17,3	18,5
5		20				31

Таблица 1.13. Экстракция Pu(IV) в 30%ТБФ с додеканом при насыщении экстракта Pu(IV) и U(VI), 20 °C

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения при насыщении экстракта, г/л									
	Pu(IV)					U(VI)				
	0	25	35	50	0	25	50	75	100	
0,3	0,48	0,89	0,98	-						
0,5	1,1	1,1	1,1	1,1*	1,1	0,80	0,56	0,36	0,17	
1,0	2,6	2,3	2,1	1,5*	2,6	2,1	1,2	0,50	0,31	
2,0	7,0	5,1	4,1	3,6*	7,0	5,6	3,1	1,4	0,7	
3,0	12	9,0	8,3	7,0*	12	10	5,4	3,6	0,9	
4,0	20	14	12	10	20	14	6,0	2,4	1,1	
5,0	29	-	-	20	29					
7,0	30	-	-	25	30					

* – образование второй органической фазы.

Таблица 1.14. Зависимость коэффициентов распределения Pu(IV) от его концентрации в водной фазе при экстракции в 30%ТБФ в РЭД в присутствии урана (20 °C)

Состав водной фазы			Состав орг. фазы		Коэффициенты распределения		
HNO ₃ моль/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI)	Pu(IV)	$\frac{Pu(IV)}{U(VI)}$
1	101	0,05	94,9	0,009	0,94	0,18	0,19
1	95	0,22	96,0	0,040	1,01	0,18	0,18
1	96	0,74	97,0	0,170	1,01	0,23	0,23
1	96	5,51	96,0	1,267	1	0,23	0,23
1,7	80	0,085	104,8	0,014	1,31	0,17	0,13
1,7	80	0,25	104,8	0,050	1,31	0,2	0,15
1,7	80	0,56	104,8	0,146	1,31	0,26	0,2
1,7	80	0,74	104,8	0,266	1,31	0,36	0,27
1,9	83	1,03	106,2	0,381	1,28	0,37	0,28
2,1	97	0,057	99,9	0,012	1,03	0,206	0,21
2,1	98	0,077	104,9	0,017	1,07	0,215	0,2
2	106	0,329	102,8	0,069	0,97	0,21	0,22
2	103	0,587	99,9	0,150	0,97	0,256	0,26
1,75	103	0,815	98,9	0,228	0,96	0,28	0,29

Состав водной фазы			Состав орг. фазы		Коэффициенты распределения		
HNO ₃ моль/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI)	Pu(IV)	$\frac{Pu(IV)}{U(VI)}$
1,9	112	1,48	104,2	0,400	0,93	0,27	0,29
3	86	0,05	105,8	0,015	1,23	0,291	0,24
3,3	84	0,488	102,5	0,205	1,22	0,42	0,34
3,3	83	1,1	102,1	0,484	1,23	0,44	0,36
3,3	83	5,77	101,3	2,770	1,22	0,48	0,39
3	187	0,05	114,1	0,013	0,61	0,25	0,41
3,3	170	0,487	108,8	0,141	0,64	0,29	0,45
3,3	168	1,02	109,2	0,286	0,65	0,28	0,43
3,3	170	5,55	107,1	1,665	0,63	0,3	0,48
3,3	211	0,012	107,6	0,002	0,51	0,16	0,31
3,3	214	0,099	109,1	0,022	0,51	0,22	0,43
3,3	205	0,983	100,5	0,265	0,49	0,27	0,55
3,3	212	5,21	101,8	1,407	0,48	0,27	0,56
3,3	319	0,0106	105,3	0,002	0,33	0,15	0,45
3,3	322	0,0856	106,3	0,014	0,33	0,16	0,48
3,3	322	0,996	112,7	0,179	0,35	0,18	0,51
3,3	284	4,6	107,9	0,920	0,38	0,2	0,53
4,9	84	0,029	105,0	0,012	1,25	0,41	0,33
4,9	84	0,056	105,0	0,031	1,25	0,55	0,44
4,9	84	0,141	102,5	0,086	1,22	0,61	0,5
4,9	86	0,542	98,9	0,314	1,15	0,58	0,5
4,9	84	0,985	99,1	0,758	1,18	0,77	0,65
4,9	84	5,67	98,3	4,253	1,17	0,75	0,64

Таблица 1.15. Температурная зависимость экстракции Pu(IV) и U(VI) в 30% ТБФ в РЭД

Темпе- ратура °С	Состав водной фазы			Состав орг. ф.		Коэфф. распр.		
	HNO ₃ моль/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI)	Pu(IV)	$\frac{Pu(IV)}{U(VI)}$
5	1,1	213	7,84	115	0,72	0,54	0,092	0,17
28	1,1	211	7,99	115	1,12	0,55	0,14	0,25
40	1,1	225	7,16	110	1,50	0,49	0,21	0,43
56	1,2	231	5,70	112	2,22	0,48	0,39	0,81
70	1,2	228	7,20	106	3,02	0,46	0,42	0,91
2	1,7	224	15,57	104	0,78	0,46	0,05	0,11
20	1,7	223	13,55	114	2,03	0,51	0,15	0,29
40	1,7	219	11,12	112	3,34	0,51	0,30	0,59
55	1,6	204	11,75	103	5,99	0,50	0,51	1,02
70	1,9	225	11,82	103	6,03	0,45	0,51	1,13
18	2,8	3,4	0,85	52*	4,13	15,4	4,85	0,31
32	2,9	3,4	0,86	51*	4,16	14,9	4,83	0,32
46	2,8	4,0	0,79	50*	4,23	12,5	5,35	0,42
64	2,8	4,1	0,79	49*	4,21	12,1	5,32	0,44
15	2,8	111	15,59	119*	4,47	1,07	0,29	0,27
36	2,8	114	12,33	124*	6,40	1,08	0,51	0,47
54	2,7	113	10,06	113*	9,47	1,00	0,94	0,94
68	2,8	124	8,57	114	11,78	0,92	1,37	1,49
15	4,1	13,6	2,56	98,8*	5,58	7,26	2,18	0,30
32	4,0	17,9	2,35	95,7*	5,72	5,35	2,43	0,45

Температура °С	Состав водной фазы			Состав орг. ф.		Коэфф. распредел.		
	HNO ₃ моль/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI) г/л	Pu(IV) г/л	U(VI)	Pu(IV)	$\frac{Pu(IV)}{U(VI)}$
50	3,8	27,2	2,08	90,2*	5,87	3,32	2,82	0,85
74	4,0	30,9	2,08	90,6*	6,00	2,93	2,88	0,98
15	3,9	92,6	9,30	120*	4,58	1,30	0,49	0,38
32	3,8	92,0	7,53	120*	5,42	1,30	0,72	0,55
50	3,8	98,8	6,19	112*	6,25	1,14	1,01	0,89
74	3,8	106	5,19	104*	8,12	0,97	1,56	1,61
16	3,8	227	10,63	130*	3,57	0,57	0,33	0,58
30	3,8	235	9,19	130*	4,46	0,55	0,48	0,87
40	3,8	238	8,80	130*	4,66	0,55	0,52	0,94
50	3,8	235	9,00	127*	5,40	0,54	0,60	1,11
60	3,7	238	8,03	120*	5,77	0,51	0,71	1,39
72	3,7	238	7,28	124*	6,06	0,52	0,83	1,60
18	4,6	226	3,37	133*	1,38	0,59	0,41	0,69
32	4,6	219	3,17	133*	1,56	0,60	0,49	0,82
46	4,56	219	2,79	130*	2,00	0,59	0,71	1,20
64	4,60	222	2,54	130*	2,20	0,58	0,86	1,48

* концентрация ТБФ – 33%.

Таблица 1.16. Экстракция Zr в 30% ТБФ с деканом в присутствии U(VI) при 20 °С .
Исходная концентрация Zr – 2 г/л

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициенты распределения Zr при насыщении экстракта U(VI), г/л				
	1-5	25	50	75	100
1,0	0,007	0,005	0,0033	0,002	0,0011
2,0	0,030	0,018	0,011	0,006	0,003
3,0	0,086	0,066	0,038	0,021	0,01
4,0	0,20	0,11	0,07	0,032	0,014
5,0	0,6	0,36	0,2	0,11	0,06
8,0	4,38	2,70	1,57	0,82	0,42

Таблица 1.17. Экстракция индивидуальных РЗЭ в 100% ТБФ при pH=2 и 20°C

Элемент (III)	Концентрация в водной фазе, моль/л	Концентрация в орг. фазе, моль/л	Коэффициент распределения
La	0.08	0.00	0.00
	0.36	0.09	0.24
	0.52	0.20	0.39
	0.69	0.33	0.48
	0.89	0.46	0.51
	1.09	0.55	0.51
	1.38	0.67	0.48
	1.69	0.75	0.45
	1.98	0.81	0.41
	2.20	0.85	0.39
Eu	0.5	0.298	0.60
	0.6	0.434	0.72
	0.7	0.565	0.81
	0.8	0.681	0.85
	0.9	0.782	0.87
	1.0	0.865	0.87
	1.1	0.934	0.85
	1.2	0.99	0.83
	1.3	1.036	0.80
	1.4	1.073	0.77
Y	0.5	0.15	0.29
	0.6	0.26	0.43
	0.7	0.39	0.56
	0.8	0.53	0.66
	0.9	0.65	0.72
	1.00	0.76	0.76
	1.10	0.85	0.77
	1.20	0.92	0.77
	1.30	0.99	0.76
	1.4	1.03	0.74
	1.8	1.12	0.62
	2	1.16	0.58

Таблица 1.18. Экстракция Pu(III) в 30% ТБФ с деканом в присутствии U(VI) при 20 °C

HNO ₃ водн., моль/л	Коэфф. распределения Pu(III) при насыщении экстракта U(VI), г/л			
	1-5	67	81	100
0,3	0,009	0,0045	0,0024	-
1,5	0,048	-	0,011	0,0024
3,0	0,045	-	-	-

Таблица 1.19. Экстракция трехвалентных плутония, америция и кюрия в 100% ТБФ [141]

HNO ₃ , моль/л	Коэф. Распред. Pu(III)	HNO ₃ , моль/л	Коэф. Распред. Am(III)	HNO ₃ , моль/л	Коэф. Распред. Cm(III)
0.18	0.0188	0.55	0.073	0.45	0.0486
0.3	0.0433	1.1	0.128	0.92	0.103
0.75	0.127	1.71	0.182	2.4	0.198
0.87	0.147	2.35	0.213	3.89	0.28
0.88	0.152	2.7	0.227	4.96	0.249
1.16	0.173	3.9	0.257	6.2	0.254
1.44	0.191	4.7	0.262	7.3	0.231
1.58	0.208	5.5	0.22	8.42	0.253
1.61	0.209	7.65	0.192	10.1	0.407
1.7	0.22	8.9	0.223	11.9	0.812
1.91	0.355	10.1	0.261	13.7	1.97
2.1	0.216	11.8	0.475	15.2	4.51
2.12	0.224	12.7	0.642		
2.25	0.267	15.3	2.23		
2.53	0.258				
2.62	0.304				
2.68	0.292				
2.72	0.27				

Таблица 1.20. Коэффициенты распределения кислот при экстракции в 30% ТБФ.
Концентрация кислот - 0,1-0,3 моль/л

Кислоты и их концентрация, моль/л	Коэффициент распределения кислоты при концентрации HNO ₃ , моль/л															
	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	
HCOOH	0,3	0,45	0,47	0,49	0,52	0,54	0,51	0,48	0,42	0,35	0,27	0,21	0,12	0,08		
CH ₃ COOH	0,3	0,51	0,56	0,55	0,51	0,48	0,45	0,43	0,39	0,36	0,32	0,28	0,21	0,14	0,10	0,09
H ₂ C ₂ O ₄	0,1	0,41	-	0,47	0,60	0,65	0,64	0,62	0,52	0,44	0,25	0,17	0,08	0,04		
HF	0,3	0,30	-	-	0,33	0,37	0,39	0,37	0,32	0,27	0,20	0,15	0,11	0,08	0,06	0,04
HN ₃	0,25	7,5	-	8,0	10	12	12	11	6,8	5,0	3,8	3,0	2,1	1,7	1,3	1,0
HNO ₂	0,1		-	20	-	20,5	-	20	19	18,3	-	10,3	6,8	4,0	-	
HMnO ₄	0,1	0,94	-	-	1,2	-	1,37	1,4	1,42	1,3	0,58	0,31	0,09			
HTcO ₄	0,003			0,6	0,70	0,78	0,88	1,0	1,08	0,95	0,6	0,4	0,17	0,07	0,03	
Cr(VI)	0,1		-	-	0,09	-	-	0,17	0,24	0,28	0,26	0,21	0,14	0,08	0,04	
H ₂ O ₂	0,3	0,09	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,08	0,06	0,05	0,04	0,02		0,01	

Таблица 1.21. Взаимное влияние урана и муравьиной кислоты при экстракции в 30% ТБФ Исходная концентрация 0,3 моль/л HCOOH

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л								
	HCOOH					U(VI)			
	0	25	50	75	100	25	50	75	100
0,3	0,53	0,37	0,24	0,17	0,09	1,2	1,08	1	0,7
0,5	0,49	0,30	0,19	0,11	0,05	1,9	1,55	1,17	0,8
0,7	0,45	0,27	0,17	0,10	0,04	2,6	1,95	1,35	0,85
1	0,34	0,23	0,16	0,09	0,04	4,4	2,8	1,7	1,0
2	0,21	0,16	0,11	0,06	0,03	25	7,1	3,4	1,3
3	0,13	0,10	0,07			27	11		

Таблица 1.22. Взаимное влияние урана и уксусной кислоты при экстракции в 30% ТБФ. 0,3 моль/л CH₃COOH

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л								
	CH ₃ COOH					U(VI)			
	0	25	50	75	100	25	50	75	100
0,3	0,45	0,39	0,28	0,18	0,13	1,45	1,05	0,75	0,52
0,5	0,41	0,33	0,24	0,16	0,10	2,4	1,65	1,1	0,6
1	0,37	0,28	0,20	0,14	0,08	6	4,5	2,8	1,2

Таблица 1.23. Взаимное влияние урана и HN₃ при экстракции в 30% ТБФ. 0,25 моль/л HN₃

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л								
	HN ₃					U(VI)			
	0	25	50	75	100	25	50	75	100
0,2	11	8,5	6,3	3,9	2,0	1,1	0,95	0,8	0,6
0,5	11	5,5	4,1	3,2	2,0	2,3	1,6	1,05	0,65
1	5,0	5,2	4,0	2,5	1,1	5,5	3,8	2,3	1,4
3	2,1	2,2	2,3	2,1	0,90	16	11	6,5	2,5
6	0,8	0,7	0,7	0,65	0,62	22	13	7,5	3,5

Таблица 1.24. Взаимное влияние урана и плавиковой кислоты при экстракции в 30% ТБФ. 0,2 моль/л HF

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л										
	HF						U(VI)				
	0	10	25	50	75	100	10	25	50	75	100
0,5	0,45	0,16	0,11	0,06	0,046	0,04	0,4	0,6	0,85	0,8	0,5
1	0,33	0,20	0,2	0,1	0,06	0,035	1,0	1,5	1,35	1,25	0,92
3	0,12	0,12	0,12	0,11	0,07	0,04	4,3	4	3	2,5	3,5

Таблица 1.25. Взаимное влияние урана и соляной кислоты при экстракции в 30% ТБФ 0,1 моль/л HCl

HNO ₃ водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI), г/л								
	HCl					U(VI)			
	0	25	50	75	100	25	50	75	100
0,5	<0,01	0,10	0,15	0,19	0,16	3	2,15	1,9	1
1	<0,01	0,06	0,12	0,16	0,15	6	3,9	2,6	1,2
3	<0,01	0,037	0,065	0,11	0,12	23	15	7,3	2,8

Таблица 1.26. Влияние урана на экстракцию HNO_2 и Tc(VII) в 30% ТБФ

HNO_3 водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI) , г/л									
	0,01 моль/л HNO_2					0,01 моль/л HTcO_4				
	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100
0,5						1	1,51	1,67	1,26	0,73
1	18,3	12	9,2	6,0	3,1	0,84	0,88	0,96	0,9	0,75
2	10,3	9,2	6,1	4,0	2,1	0,32	0,4	0,488	0,55	0,51
3	6,8	5,4	4,0	2,9	1,6	0,14	0,19	0,26	0,3	0,32
4	4,0	3,6	2,8	1,9	1,0					
5						0,025	0,08	0,14	0,2	0,24

Таблица 1.27. Влияние урана на экстракцию Cr(VI) в 30% ТБФ 0,05 моль/л $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

HNO_3 водн., моль/л	Коэффициент распределения при насыщении экстракта U(VI) , г/л									
	Cr(VI)					U(VI)				
	0	25	50	75	100	25	50	75	100	
0,7	0,25	0,47	0,67	0,70	0,37	3,6	2,7	1,7	0,76	
1,3	0,28	0,22	0,33	0,42	0,20	6,4	4,9	2,9	1,2	
3	0,13	0,07	0,11	0,18	0,14	17,5	13,5	8	3	

Таблица 1.28. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих NaNO_3 .

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л				Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,5	1,0	-	0,25		0,25		1,0	1,0		0,295		0,295			
		0,0084	0,22	0,084	0,22	10,1				0,0051	0,25	0,078	0,25	15,2	
		0,021	0,17	0,168	0,17	7,93				0,013	0,19	0,15	0,19	12,3	
		0,043	0,12	0,24	0,12	5,63				0,032	0,13	0,25	0,13	8,00	
		0,093	0,09	0,31	0,09	3,29				0,071	0,09	0,33	0,09	4,64	
		0,194	0,06	0,38	0,06	1,95				0,182	0,06	0,40	0,06	2,22	
		0,498	0,04	0,44	0,04	0,89			0,508	0,04	0,46	0,04	0,91		
1,5	0,1	0,0042		0,083		19,7	1,5	1,0		0,36		0,36			
		0,014		0,17		11,6				0,0037	0,31	0,095	0,31	25,3	
		0,029		0,25		8,5				0,0093	0,27	0,18	0,27	19,4	
		0,073		0,33		4,6				0,021	0,22	0,26	0,22	12,7	
		0,166		0,43		2,6				0,050	0,15	0,34	0,15	6,8	
		0,495		0,51		1,0				0,168	0,09	0,42	0,09	2,5	
									0,462	0,05	0,47	0,05	1,0		
1,5	2,0		0,58		0,29		1,5	3,0		0,76		0,25			
		0,0027	0,53	0,094	0,27	34,3				0,0021	0,72	0,083	0,24	39,4	
		0,009	0,44	0,21	0,22	22,2				0,005	0,64	0,17	0,21	30,3	
		0,019	0,34	0,29	0,17	14,9				0,016	0,50	0,28	0,17	18,0	
		0,032	0,28	0,34	0,14	10,7				0,033	0,38	0,36	0,13	10,9	
		0,134	0,17	0,45	0,085	3,3				0,112	0,24	0,45	0,080	4,0	
	0,447	0,10	0,50	0,050	1,1				0,443	0,15	0,50	0,050	1,1		
1,5	5,0		0,96		0,192										
		0,0026	0,90	0,092	0,180	34,9									
		0,0057	0,81	0,16	0,162	28,8									
		0,012	0,67	0,25	0,134	21,5									
		0,034	0,48	0,37	0,096	10,9									
		0,107	0,32	0,45	0,064	4,2									
	0,431	0,20	0,50	0,040	1,2										

Таблица 1.29. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения						
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)					
0,75	0,1	0,004		0,086		20,1	0,75	1,0		0,34		0,34						
		0,013		0,17		13,0			0,0024	0,31	0,088	0,31	36,2					
		0,041		0,27		6,5			0,0054	0,26	0,15	0,25	27,6					
		0,072		0,32		4,4			0,017	0,17	0,26	0,17	15,5					
		0,17		0,40		2,3			0,066	0,07	0,37	0,07	5,6					
		0,54		0,48		0,89			0,19	0,06	0,44	0,06	2,3					
									0,39	0,05	0,48	0,05	1,2					
0,75	2,0		0,65		0,33		0,75	3,0		0,73		0,24						
		0,0024	0,60	0,085	0,30	35,0			0,0021	0,63	0,086	0,21	41,2					
		0,0059	0,52	0,16	0,26	27,8			0,0046	0,54	0,16	0,18	34,4					
		0,012	0,44	0,25	0,22	21,4			0,011	0,4	0,26	0,13	22,6					
		0,030	0,32	0,35	0,16	11,7			0,021	0,32	0,32	0,11	15,4					
		0,095	0,20	0,44	0,10	4,6			0,11	0,2	0,45	0,07	4,0					
0,400	0,12	0,50	0,06	1,2	0,37	0,17	0,50	0,06	1,3									
0,75	5,0		0,93		0,19													
		0,0021	0,8	0,085	0,16	40,6												
		0,0039	0,72	0,14	0,14	35,0												
		0,011	0,55	0,25	0,11	22,7												
		0,027	0,43	0,34	0,086	12,5												
		0,10	0,3	0,44	0,060	4,5												
0,40	0,25	0,50	0,050	1,2														

Таблица 1.30. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,75	0,1		0,05		0,50		0,75	1,0		0,38		0,4	
		0,003	0,055	0,087	0,55	26,0			0,0022	0,32	0,083	0,32	37,9
		0,011	0,050	0,17	0,50	16,4			0,0046	0,28	0,15	0,28	33,2
		0,030	0,050	0,27	0,50	9,0			0,013	0,18	0,26	0,18	19,0
		0,069	0,045	0,33	0,45	4,8			0,051	0,08	0,38	0,08	7,4
		0,24	0,040	0,44	0,40	1,9			0,147	0,07	0,44	0,07	3,0
0,52	0,040	0,48	0,40	0,92	0,378	0,06	0,49	0,055	1,3				
0,75	3,0		0,77		0,25		0,75	5,0		0,95		0,19	
		0,0039	0,57	0,16	0,19	41,2			0,0042	0,65	0,14	0,13	33,8
		0,010	0,56	0,26	0,19	25,8			0,029	0,45	0,36	0,09	12,3
		0,018	0,3	0,32	0,11	17,6							

Таблица 1.31. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,5	0,1	0,0036	0,07		0,7		1,0	0,1	0,0009	0,11		1,1	
		0,011	0,11	0,09	1,1	24,3			0,0026	0,1	0,09	1,0	98,1
		0,031	0,12	0,18	1,1	16,0			0,0067	0,095	0,18	0,9	69,0
		0,087	0,1	0,31	1,2	9,8			0,016	0,07	0,27	0,7	40,6
		0,18	0,1	0,35	1,0	4,0			0,12	0,05	0,34	0,5	21,7
		0,44	1,0	2,4				0,45	0,4	3,7			
0,5	1,0	0,0025	0,34		0,34		1,0	1,0	0,0025	0,6		0,60	
		0,007	0,32	0,076	0,30	31,5			0,0051	0,46	0,09	0,48	
		0,011	0,26	0,17	0,26	24,0			0,012	0,38	0,19	0,36	73,7
		0,049	0,25	0,21	0,25	19,9			0,114	0,32	0,28	0,30	54,6
		0,38	0,16	0,37	0,16	7,5				0,22	0,37	0,23	30,5
	0,13	0,49	0,13	1,3		0,08	0,50	0,08	4,4				
0,5	3,0	0,0019	0,8		0,27		1,0	3,0	0,0036	0,90		0,30	
		0,005	0,73	0,080	0,25	43,0			0,011	0,77	0,08	0,27	
		0,014	0,65	0,17	0,22	34,0			0,029	0,6	0,18	0,20	49,8
		0,047	0,45	0,27	0,15	20,1			0,16	0,5	0,28	0,17	24,7
		0,19	0,3	0,41	0,10	8,8				0,40	0,37	0,14	12,6
	0,18	0,49	0,062	2,5		0,125	0,51	0,04	3,1				

Таблица 1.32. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,25	0,1	0,012		0,071		6,0	0,25	1,0	0,0046	0,34		0,34	
		0,030		0,15		5,1			0,012	0,32	0,078	0,32	16,9
		0,054		0,23		4,2			0,024	0,3	0,17	0,3	13,7
		0,100		0,31		3,1			0,047	0,26	0,24	0,26	10,2
		0,188		0,41		2,2			0,137	0,22	0,33	0,22	7,0
		0,50		1,0		0,487	0,14	0,43	0,14	3,1			
									0,13	0,52	0,13	1,1	
0,25	2,0	0,0028	0,60		0,30		0,25	3,0	0,0021	0,80		0,27	
		0,0069	0,57	0,076	0,29	27,3			0,0055	0,77	0,076	0,26	36,0
		0,016	0,52	0,16	0,26	23,3			0,011	0,72	0,16	0,24	30,0
		0,032	0,42	0,27	0,21	16,4			0,026	0,60	0,25	0,20	22,2
		0,104	0,34	0,35	0,17	11,1			0,099	0,44	0,35	0,15	13,3
	0,24	0,45	0,12	4,3		0,406	0,28	0,45	0,09	4,6			
	0,15	0,51	0,075	1,2			0,20	0,52	0,07	1,3			
0,25	5,0	0,0018	1,04		0,21		0,5	0,1	0,0029		0,078		27,0
		0,0048	0,96	0,073	0,19	39,5			0,0092		0,17		18,7
		0,010	0,88	0,16	0,18	33,8			0,022		0,26		11,9
		0,024	0,72	0,25	0,14	25,7			0,049		0,35		7,3
		0,092	0,58	0,34	0,12	14,0			0,134		0,45		3,3
	0,34	0,44	0,068	4,8		0,459		0,52		1,1			
	0,410	0,22	0,50	0,044	1,2								
0,5	1,0		0,45		0,45		0,5	2,0		0,68		0,34	

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)
		0,0023	0,36	0,083	0,36	36,0			0,0019	0,63	0,086	0,32	45,3
		0,0063	0,27	0,17	0,27	27,6			0,0049	0,54	0,18	0,27	35,9
		0,015	0,2	0,26	0,2	17,2			0,011	0,44	0,27	0,22	24,1
		0,038	0,12	0,35	0,12	9,3			0,029	0,34	0,36	0,17	12,6
		0,161	0,08	0,44	0,08	2,7			0,121	0,16	0,46	0,08	3,8
		0,475	0,06	0,48	0,06	1,0			0,496	0,12	0,52	0,06	1,0
			0,86		0,29					1,06		0,21	
0,5	3,0	0,0017	0,81	0,086	0,27	51,0	0,5	5,0	0,0017	0,96	0,086	0,19	49,8
		0,0042	0,72	0,17	0,24	41,2			0,0045	0,85	0,18	0,17	38,9
		0,011	0,6	0,27	0,20	24,7			0,011	0,72	0,27	0,14	25,0
		0,027	0,46	0,37	0,15	13,6			0,029	0,58	0,36	0,12	12,6
		0,111	0,22	0,46	0,07	4,17			0,129	0,35	0,46	0,07	3,6
		0,496	0,2	0,52	0,07	1,04			0,433	0,26	0,50	0,05	1,2
			0,17		1,62					0,64		0,64	
1,0	0,1	0,0017	0,13	0,21	1,18	126	1,0	1,0	0,0009	0,6	0,086	0,6	101
		0,0029	0,11	0,27	1,10	94			0,0023	0,5	0,18	0,5	87
		0,0092	0,08	0,38	0,73	40,9			0,0057	0,38	0,27	0,38	61
		0,088	0,07	0,49	0,70	5,6			0,014	0,28	0,38	0,28	32,1
									0,101	0,18	0,48	0,18	5,8
			0,94		0,47					1,04		0,35	
1,0	2,0	0,0008	0,92	0,081	0,46	101	1,0	3,0	0,0010	0,99	0,086	0,33	89
		0,0020	0,81	0,17	0,41	87			0,0024	0,89	0,18	0,30	72
		0,0046	0,56	0,28	0,28	61			0,0063	0,68	0,27	0,23	43
		0,012	0,38	0,38	0,19	32,1			0,020	0,46	0,38	0,15	19,0
		0,084	0,24	0,49	0,12	5,8			0,093	0,28	0,48	0,093	5,2
			1,14		0,23								
1,0	5,0	0,0034	1,08	0,093	0,22	27,1							
		0,0063	0,95	0,18	0,19	28,0							
		0,011	0,74	0,27	0,15	25,0							
		0,028	0,54	0,36	0,11	12,9							
		0,126	0,36	0,46	0,072	3,6							

Таблица 1.33. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 15% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих Al(NO₃)₃.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)
			0,21		0,162					0,37		0,137	
0,25	1,3	0,0269	0,14	0,134	0,108	4,97	0,25	2,7	0,0031	0,31	0,055	0,115	18,08
		0,0382	0,13	0,152	0,100	3,97			0,0097	0,25	0,105	0,093	10,91
		0,0824	0,1	0,186	0,077	2,26			0,0290	0,17	0,164	0,063	5,67
									0,5345	0,06	0,245	0,022	0,46
			0,43		0,159					0,14		0,226	
0,75	2,7	0,0038	0,35	0,082	0,130	21,3	0,5	0,62	0,0067	0,15	0,075	0,242	11,19
		0,014	0,25	0,143	0,093	10,4			0,021	0,12	0,132	0,194	6,43
		0,034	0,17	0,187	0,063	5,5			0,081	0,07	0,191	0,113	2,36
		0,144	0,09	0,228	0,033	1,6			0,708	0,025	0,259	0,040	0,37
		0,722	0,07	0,241	0,026	0,33							

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. распределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. распределения	
Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)
0,5	1,3	0,0038 0,011 0,056 0,972	0,27		0,208		0,5	2,7	0,0071 0,017 0,039 0,170 0,287 0,382	0,4		0,148	
			0,24	0,071	0,185	18,78				0,29	0,106	0,107	14,91
			0,2	0,126	0,154	11,11				0,24	0,154	0,089	8,95
			0,14	0,195	0,108	3,49				0,2	0,189	0,074	4,89
			0,05	0,262	0,038	0,27				0,13	0,233	0,048	1,37
										0,11	0,241	0,041	0,84
0,5	4,0	0,0082 0,072 0,348	0,45		0,113		0,5	5,6	0,0055 0,0113 0,089 0,301 0,546	0,54		0,096	
			0,33	0,101	0,083	12,36				0,45	0,075	0,080	13,8
			0,21	0,199	0,053	2,75				0,4	0,105	0,071	9,3
			0,14	0,240	0,035	0,69				0,28	0,193	0,050	2,2
										0,22	0,226	0,039	0,75
										0,2	0,236	0,036	0,43

Таблица 1.34. Литературные данные по экстракции азотной кислоты в 1 моль/л ТБФ в CCl₄ [2].

Концентрация, моль/л		Коэффициент распределения
Водн.	Орг.	
0.092	0.002	0.022
0.442	0.027	0.061
0.844	0.085	0.101
1.236	0.17	0.138
1.628	0.255	0.157
1.84	0.295	0.160
2.01	0.345	0.172
2.23	0.38	0.170
2.43	0.43	0.177
2.62	0.482	0.184
2.82	0.52	0.184
3	0.57	0.190
3.2	0.6	0.188
3.43	0.64	0.187
3.6	0.67	0.186
3.98	0.73	0.183
4.55	0.8	0.176
4.85	0.84	0.173

Таблица 1.35. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с CCl_4 (Температура 20°C).

Конц. HNO_3 , моль/л		D_{HNO_3}	Конц. U, г/л		D_U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.05			15.2	4.5	0.296
			28.1	14.5	0.516
			41.2	29.1	0.706
			62.2	51.8	0.833
			106.1	82.7	0.779
0.1			179.7	104.7	0.583
0.3			290.4	116	0.399
0.62	0.057	0.09		0	
	0.07	0.11	4.36	16.3	3.739
	0.075	0.12	9.37	28.2	3.010
	0.07	0.11	20.1	43.7	2.174
	0.06	0.10	29.9	55.3	1.849
	0.05	0.08	46.3	71.8	1.551
	0.04	0.06	97	96.8	0.998
	0.033	0.05	182.9	113.5	0.621
0.03	0.05	437.8	124.7	0.285	
1.3	0.22	0.169		0	
	0.21	0.162	1.62	17.10	10.556
	0.17	0.131	6.5	42.1	6.477
	0.12	0.092	12.3	57.8	4.699
	0.08	0.062	44.4	89.8	2.023
	0.07	0.054	74	101.8	1.376
	0.06	0.046	105.3	111.3	1.057
	0.05	0.038	157.5	117.0	0.743
	0.04	0.031	357	123.9	0.347
2.7	0.51	0.189		0	
	0.44	0.163	0.87	27.8	31.954
	0.32	0.119	2.48	51.8	20.887
	0.18	0.067	9.7	83	8.557
	0.11	0.041	32.8	106.5	3.247
	0.07	0.026	177	123.9	0.700
4	0.7	0.175		0	
	0.6	0.150	0.87	32	36.782
	0.45	0.113	2.31	56.3	24.372
	0.24	0.060	9	86.2	9.578
	0.13	0.033	43	110.7	2.574
	0.09	0.023	133.5	123	0.921
5.6	0.9	0.161		0	
	0.79	0.141	0.65	27.9	42.923
	0.65	0.116	1.6	48.6	30.375
	0.37	0.066	6.5	82	12.615
	0.2	0.036	31.8	110	3.459
	0.14	0.025	157.8	123.5	0.783

Таблица 1.36. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с ГХБД (Температура 20°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO₃}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.05			18.3	7.68	0.42
			29.5	17	0.58
			40.2	29.3	0.73
			50.4	42.2	0.84
			73.9	63.8	0.86
			88.2	73.2	0.83
			128.5	91.2	0.71
0.1			268	114	0.43
0.3			510	123.5	0.24
0.62	0.076	0.123	0	0	0
	0.08	0.129	9	23.5	2.61
	0.075	0.121	23	49.9	2.17
	0.07	0.113	37.2	63	1.69
	0.055	0.089	66.5	81.2	1.22
	0.04	0.065	145	103.5	0.71
	0.03	0.048	400	124.1	0.31
1.3	0.24	0.185	0	0	0.00
	0.21	0.162	2.68	25.3	9.44
	0.19	0.146	5	37	7.40
	0.15	0.115	11.8	55.8	4.73
	0.11	0.085	30.1	83	2.76
	0.08	0.062	65.2	103	1.58
	0.05	0.038	162	122	0.75
2.7	0.56	0.207	0	0	0
	0.47	0.174	0.95	22.7	23.89
	0.42	0.156	1.9	35.4	18.63
	0.33	0.122	4.9	57.4	11.71
	0.26	0.096	8.4	70.8	8.43
	0.24	0.089	10.2	75.3	7.38
	0.13	0.048	39.1	102.9	2.63
	0.09	0.033	96.5	115.5	1.20
0.065	0.024	316.2	123.2	0.39	
4	0.81	0.203	0	0	0.00
	0.62	0.155	1.1	33	30.00
	0.45	0.113	3.7	62.3	16.84
	0.34	0.085	7.7	79.6	10.34
	0.21	0.053	27.3	101	3.70
	0.11	0.028	102	120	1.18
5.6	1	0.179	0	0	0
	0.69	0.123	0.9	34.8	38.67
	0.55	0.098	2.5	58.6	23.44
	0.42	0.075	6	78.9	13.15
	0.24	0.043	37.5	105.5	2.81

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO₃}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
	0.13	0.023	280	122	0.44
8	1.09	0.136	0	0	0.00
	0.97	0.121	0.82	19.7	24.02
	0.82	0.103	2.4	40.6	16.92
	0.65	0.081	5.48	61.5	11.22
	0.58	0.073	8.2	70.9	8.65
	0.33	0.041	45.7	102	2.23
	0.32	0.040	61.4	105	1.71
	0.29	0.036	113	109	0.96
	0.31	0.039	252	111.8	0.44

Таблица 1.37. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с ГХБД (Температура 40°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO₃}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.05				0	
			15.2	5.1	0.336
			27.7	13.7	0.495
			29	15.2	0.524
			38.2	24.9	0.652
			40.2	27	0.672
			50	37.2	0.744
			65.5	51.5	0.786
			79.3	62	0.782
			103.8	77.5	0.747
			145.1	91.8	0.633
0.62	0.078	0.126		0	
	0.08	0.129	7.64	20.7	2.709
	0.085	0.137	24.3	44	1.811
	0.085	0.137	50	64.4	1.288
	0.078	0.126	103.7	88.7	0.855
	0.06	0.097	435.8	121.4	0.279
1.3	0.2	0.154		0	
	0.2	0.154	2.3	17.9	7.783
	0.19	0.146	5.3	31.8	6.000
	0.18	0.138	7.3	38.8	5.315
	0.16	0.123	11.8	49.4	4.186
	0.15	0.115	14.6	54.6	3.740
	0.11	0.085	45.5	81.5	1.791
	0.085	0.065	93.6	98	1.047
	0.067	0.052	350	113.3	0.324
	0.06	0.046	606	122	0.201

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO3}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
2.7	0.51	0.392		0	
	0.47	0.362	1.1	16.6	15.09
	0.41	0.315	3.35	37.3	11.13
	0.37	0.285	5.1	47.5	9.31
	0.25	0.192	18.8	77.5	4.12
	0.18	0.138	45.5	94.3	2.07
	0.11	0.085	286.7	112.6	0.393
	0.085	0.065	405.4	120	0.296
4	0.75	0.577		0	
	0.65	0.500	0.9	21.8	24.222
	0.48	0.369	4.51	54.4	12.062
	0.36	0.277	13	76.6	5.892
	0.22	0.169	70.9	100.8	1.422
	0.17	0.131	216.4	108	0.499
	0.14	0.108	374.4	112.6	0.301
5.6	0.93	0.715		0	
	0.81	0.623	1.01	26.2	25.941
	0.69	0.531	2.6	47.1	18.115
	0.62	0.477	4.1	57	13.902
	0.5	0.385	8.9	73	8.202
	0.3	0.231	36.1	95.2	2.637
	0.2	0.154	214.3	110.6	0.516

Таблица 1.38. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с ГХБД (Температура 60°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO3}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.05			21.4	5.24	0.245
			39.5	18.1	0.458
			48.4	27.7	0.572
			65.9	43.1	0.654
			81.8	54.9	0.671
			109.2	71.2	0.652
			139.1	84.1	0.605
			183.6	96.6	0.526
0.1			290.9	110.6	0.380
0.3			524.5	119.6	0.228
0.62	0.06	0.097		0	
	0.075	0.121	13.9	20.3	1.46
	0.08	0.129	37.3	46.4	1.24
	0.085	0.137	59.1	62.9	1.06
	0.095	0.153	91.5	81.6	0.89
	0.09	0.145	180.8	102	0.56
	0.09	0.145	207.6	105	0.506
	0.08	0.129	385	119.9	0.311
	0.08	0.129	552	124.8	0.226

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO₃}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
1.3	0.2	0.154		0	
	0.19	0.146	6.75	25.7	3.81
	0.17	0.131	18.4	48.1	2.61
	0.14	0.108	50.1	76.5	1.53
	0.12	0.092	97	93.6	0.965
	0.095	0.073	240	111.8	0.466
	0.085	0.065	485	123.3	0.254
2.7	0.53	0.196		0	
	0.42	0.156	4.2	39.6	9.43
	0.36	0.133	9.1	58	6.37
	0.29	0.107	22.1	79.7	3.606
	0.22	0.081	66.4	100.2	1.51
	0.16	0.059	435	121.8	0.280
4	0.79	0.608		0.0	
	0.75	0.577	2.3	27.5	12.061
	0.64	0.492	7.2	53.1	7.375
	0.56	0.431	16.0	71.1	4.444
	0.46	0.354	40.5	87.8	2.168
	0.37	0.285	91.8	99.6	1.085
	0.27	0.208	238.0	111.4	0.468
	0.25	0.192	272.0	113.1	0.416
	0.24	0.185	390	114.5	0.294
	0.18	0.138	466	121	0.260
5.6	0.89	0.685		0	
	0.86	0.662	1.5	18.7	12.47
	0.82	0.631	3.76	35.5	9.44
	0.74	0.569	7.47	50.7	6.79
	0.64	0.492	12.9	62.5	4.85
	0.43	0.33077	38.3	82.5	2.15
	0.3	0.231	98.6	95.8	0.972
	0.23	0.177	160.9	102.4	0.636
	0.27	0.20769	333.5	107.3	0.322
	0.34	0.26154	399.8	109.1	0.273

Таблица 1.39. Экстракция азотной кислоты растворами ТБФ в хлороформе по данным [2].

30%ТБФ		40%ТБФ		60%ТБФ	
X	D	X	D	X	D
0.50	0.02	0.50	0.03	0.28	0.04
0.64	0.02	0.89	0.04	0.50	0.07
0.91	0.03	1.05	0.05	0.86	0.11
1.05	0.03	1.32	0.06	1.21	0.15
1.41	0.04	1.50	0.06	1.63	0.20
1.82	0.05	1.84	0.08	2.15	0.24
1.99	0.06	2.51	0.11	2.31	0.25
2.53	0.08	2.94	0.14	2.60	0.26
2.67	0.09	3.55	0.17	3.31	0.29
2.96	0.11	4.43	0.20	4.79	0.30
3.66	0.13	5.14	0.22	5.08	0.30
4.51	0.15	5.40	0.22	7.26	0.30
5.44	0.15	6.68	0.22		
6.47	0.16	7.44	0.22		

Таблица 1.40. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с Формаль-Н2 (Температура 20°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		Коэф. распред. HNO ₃	Конц. U, г/л		Коэф. распред. U(VI)
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.5	0.01	0.02		0	
	0.05	0.1	50.9	10	0.20
	0.06	0.12	107.1	47.4	0.44
	0.06	0.12	160	72.8	0.46
	0.06	0.12	214	88	0.41
	0.05	0.1	385	115	0.30
1	0.05	0.05		0	
	0.08	0.08	50.8	29.3	0.58
	0.09	0.09	92.3	53.5	0.58
	0.09	0.09	120.3	70.2	0.58
	0.07	0.07	197.1	97.7	0.50
	0.06	0.06	283.6	110	0.39
2	0.2	0.1		0	
	0.21	0.105	14.7	24.5	1.67
	0.205	0.1025	23.2	35.5	1.53
	0.19	0.095	47.5	60.7	1.28
	0.17	0.085	86.4	81.7	0.95
	0.12	0.06	190	105.5	0.56
3	0.42	0.14		0	
	0.38	0.13	3.8	20.1	5.29
	0.32	0.11	14.5	45.6	3.14
	0.28	0.09	30.5	63.1	2.07
	0.22	0.07	75.8	88.2	1.16
	0.16	0.05	174.6	108.3	0.62
4	0.62	0.16		0	
	0.54	0.14	2.2	20.1	9.1
	0.46	0.12	5.5	36.6	6.7
	0.43	0.11	8.3	45.9	5.5
	0.34	0.09	20.7	70.4	3.4
	0.22	0.06	79.3	105	1.3

Таблица 1.41. Экспериментальные данные по экстракции азотной кислоты в 40% ТБФ с Формаль-Н₂. (Температура 20°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		Коэффициент распределения
Водная фаза	Органическая фаза	
0.36	0.012	0.033
0.45	0.021	0.047
0.54	0.03	0.056
1.07	0.095	0.089
1.25	0.125	0.100
1.5	0.17	0.113
2.35	0.39	0.166
3.05	0.6	0.197
4.9	1	0.204
6.5	1.23	0.189
8	1.4	0.175
10.2	1.7	0.167
12.3	2	0.163
14.2	2.4	0.169

Таблица 1.42. Экспериментальные данные по экстракции азотной кислоты и уранилнитрата в 40% ТБФ с Формаль-Н₂. (Температура 20°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		D HNO ₃	Концентрация U, г/л		D _U
Водная	Органическая		Водная	Органическая	
0.1			18.4	1.26	0.068
			48.7	11	0.23
			79.7	31.3	0.39
			125	67.4	0.54
			194	108.3	0.56
			405	150	0.37
1	0.095	0.058		0	1.16071
1.03	0.06		28	32.5	
1.2	0.02		98.3	97.4	
0.85			395	151	
3.05	0.6	0.13		0	7.2
3	0.38		7.4	53.1	
3.1	0.2		36.6	100.3	
3.5	0.06		265	145	
4.9	1				
5.1	0.75	0.15	3.1	45.02	14.8
5	0.34	0.068	22.4	98.3	4.4
5	0.14	0.028	162.3	138.7	0.9

Таблица 1.43. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с Ф-3 (Температура 20°C).

Конц. HNO_3 , моль/л		D_{HNO_3}	Конц. U, г/л		D_U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.05			17.96	2.34	0.130
0.05			35.03	10.1	0.288
0.05			68.7	36.6	0.533
0.05			103.8	63.2	0.609
0.05			134.6	80.4	0.597
0.05			202.4	104.5	0.516
0.05			330.5	117.7	0.356
0.62	0.062	0.100		0	
0.62	0.08	0.129	20.9	24.6	1.177
0.62	0.08	0.129	31.1	33.3	1.071
0.62	0.06	0.097	71	60.3	0.849
0.62	0.05	0.081	106.5	78.4	0.736
0.62	0.04	0.065	213	107.3	0.504
0.62	0.035	0.056	355	124.5	0.351
1.3	0.21	0.162		0	
1.3	0.16	0.123	8.4	25.9	3.083
1.3	0.12	0.092	27.3	55.6	2.037
1.3	0.09	0.069	52.2	75.6	1.448
1.3	0.06	0.046	142	106.5	0.750
1.3	0.045	0.035	311	124.2	0.399
2.7	0.54	0.2		0	
2.7	0.43	0.159	2.35	24.1	10.255
2.7	0.28	0.104	13.3	61	4.586
2.7	0.17	0.063	65.1	98.3	1.510
2.7	0.12	0.044	174.6	115	0.659
2.7	0.09	0.033	409	125	0.306
2.86	0.49	0.17	0.32	4.8	15
2.9	0.44	0.15	1.6	19	12
2.96	0.37	0.13	6.2	43	6.9
2.98	0.3	0.1	21	77	3.7
3	0.2	0.07	46	87	1.9
4	0.79	0.198		0	
4	0.66	0.165	2	29.1	14.55
4	0.47	0.118	9	60.2	6.69
4	0.34	0.085	23.2	81.9	3.53
4	0.19	0.048	116.8	109.7	0.94
4	0.13	0.033	305	124.8	0.41
5.6	0.98			0	
5.6	0.84		1.05	18.9	18.00
5.6	0.56		7.45	59.4	7.97
5.6	0.43		20	80.6	4.03
5.6	0.39		28	86.81	3.10
5.6	0.24		89.84	110.05	1.22
5.6	0.155		134.66	122.04	0.91

Таблица 1.44. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с ФС-13 (Температура 20°C).

Конц. HNO ₃ , моль/л		D _{HNO₃}	Конц. U, г/л		D _U
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.5	0.045	0.090	0	0	
0.55	0.07	0.127	14.8	14.9	1.0
0.58	0.09	0.155	31.5	32	1.0
0.6	0.09	0.15	53.7	54.5	1.0
0.65	0.09	0.138	79.7	69.5	0.9
0.65	0.07	0.108	149	97.6	0.66
1	0.14	0.14	0	0	
1	0.15	0.15	9	21	2.3
1.05	0.15	0.143	17.4	36.6	2.1
1.1	0.14	0.127	32.8	55.1	1.7
1.15	0.1	0.087	79.3	85.8	1.1
1.2	0.09	0.075	102	98	0.96
2	0.37	0.185	0	0	
2	0.34	0.17	2.6	19.2	7.4
2	0.32	0.16	4.5	29.3	6.5
2	0.26	0.13	14	58	4.1
2	0.22	0.11	26.4	72.2	2.7
2	0.17	0.085	50.4	89.5	1.8
2	0.13	0.065	109.8	104.9	1.0
3	0.6	0.2	0	0	
3	0.53	0.177	1.5	20.1	13.4
3	0.46	0.153	3.7	39	10.5
3	0.39	0.13	7.8	57.9	7.4
3	0.28	0.093	23.9	80.5	3.4
3	0.2	0.067	65	98.6	1.5
4	0.8	0.2	0	0	
4	0.7	0.175	0.85	20.2	24
4	0.59	0.148	2.25	38.4	17
4	0.45	0.113	8.4	67.1	8
4	0.37	0.093	22.6	83.4	3.7
4	0.24	0.06	80.8	105.5	1.3

Таблица 1.45. Экспериментальные данные по распределению уранилнитрата и азотной кислоты в 30% ТБФ с МДФЭ (Температура 20°C).

Концентрация HNO ₃ , моль/л		D _{HNO₃}	Конц. U, г/л		DU
Водн.	Орг.		Водн.	Орг.	
0.5	0.005	0.010	0	0	
0.5	0.01	0.020	87.9	7.9	0.090
0.6	0.035	0.058	151	24.6	0.16
0.7	0.04	0.057	183.5	34.8	0.19
0.8	0.04	0.050	257	50.9	0.20
0.8	0.04	0.050	335	67.2	0.20
1	0.015	0.015	0	0	
1	0.04	0.040	77.5	13.4	0.17
1.1	0.06	0.055	94.8	21	0.22
1.2	0.065	0.054	137	32.9	0.24
1.2	0.055	0.046	220	59	0.27
1.3	0.05	0.038	339	84.5	0.25
2	0.1	0.050	0	0	
2	0.1	0.050	22.7	10.7	0.47
2	0.11	0.055	57.3	24.4	0.43
2	0.11	0.055	122	48.8	0.40
2	0.09	0.045	209	72.8	0.35
2	0.08	0.040	339	96.4	0.28
3	0.18	0.060	0	0	
3	0.185	0.062	13.3	18	1.35
3	0.18	0.060	32.8	28	0.85
3	0.17	0.057	76.9	44.1	0.57
3	0.14	0.047	154	70.8	0.46
3	0.12	0.040	255	94	0.37
4	0.32	0.080	0	0	
4	0.3	0.075	8.3	20	2.4
4	0.29	0.073	12.9	25.6	2.0
4	0.27	0.068	28	37.6	1.3
4	0.25	0.063	47.6	46.4	0.97
4	0.23	0.058	67.7	57.1	0.84
4	0.16	0.040	190	89	0.47

Таблица 1.46. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и HNO₃ в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих NaNO₃.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)
0,5	1,0	-	0,25		0,25		1,0	1,0	0,295	0,295		0,295	
		0,0084	0,22	0,084	0,22	10,1			0,0051	0,25	0,078	0,25	15,2
		0,021	0,17	0,168	0,17	7,93			0,013	0,19	0,15	0,19	12,3
		0,043	0,12	0,24	0,12	5,63			0,032	0,13	0,25	0,13	8,00
		0,093	0,09	0,31	0,09	3,29			0,071	0,09	0,33	0,09	4,64
		0,194	0,06	0,38	0,06	1,95			0,182	0,06	0,40	0,06	2,22
		0,498	0,04	0,44	0,04	0,89			0,508	0,04	0,46	0,04	0,91
1,5	0,1	0,0042		0,083		19,7	1,5	1,0	0,36		0,36		
		0,014		0,17		11,6			0,0037	0,31	0,095	0,31	25,3
		0,029		0,25		8,5			0,0093	0,27	0,18	0,27	19,4
		0,073		0,33		4,6			0,021	0,22	0,26	0,22	12,7
		0,166		0,43		2,6			0,050	0,15	0,34	0,15	6,8
		0,495		0,51		1,0			0,168	0,09	0,42	0,09	2,5
1,5	2,0		0,58		0,29		1,5	3,0	0,76		0,25		
		0,0027	0,53	0,094	0,27	34,3			0,0021	0,72	0,083	0,24	39,4
		0,009	0,44	0,21	0,22	22,2			0,005	0,64	0,17	0,21	30,3
		0,019	0,34	0,29	0,17	14,9			0,016	0,50	0,28	0,17	18,0
		0,032	0,28	0,34	0,14	10,7			0,033	0,38	0,36	0,13	10,9
		0,134	0,17	0,45	0,085	3,3			0,112	0,24	0,45	0,080	4,0
0,447	0,10	0,50	0,050	1,1	0,443	0,15	0,50	0,050	1,1				
1,5	5,0		0,96		0,192								
		0,0026	0,90	0,092	0,180	34,9							
		0,0057	0,81	0,16	0,162	28,8							
		0,012	0,67	0,25	0,134	21,5							
		0,034	0,48	0,37	0,096	10,9							
		0,107	0,32	0,45	0,064	4,2							
0,431	0,20	0,50	0,040	1,2									

Таблица 1.47. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,75	0,1	0,004		0,086		20,1	0,75	1,0		0,34		0,34	
		0,013		0,17		13,0			0,0024	0,31	0,088	0,31	36,2
		0,041		0,27		6,5			0,0054	0,26	0,15	0,25	27,6
		0,072		0,32		4,4			0,017	0,17	0,26	0,17	15,5
		0,17		0,40		2,3			0,066	0,07	0,37	0,07	5,6
		0,54		0,48		0,89			0,19	0,06	0,44	0,06	2,3
									0,39	0,05	0,48	0,05	1,2
0,75	2,0		0,65		0,33		0,75	3,0		0,73		0,24	
		0,0024	0,60	0,085	0,30	35,0			0,0021	0,63	0,086	0,21	41,2
		0,0059	0,52	0,16	0,26	27,8			0,0046	0,54	0,16	0,18	34,4
		0,012	0,44	0,25	0,22	21,4			0,011	0,4	0,26	0,13	22,6
		0,030	0,32	0,35	0,16	11,7			0,021	0,32	0,32	0,11	15,4
		0,095	0,20	0,44	0,10	4,6			0,11	0,2	0,45	0,07	4,0
		0,400	0,12	0,50	0,06	1,2			0,37	0,17	0,50	0,06	1,3
0,75	5,0		0,93		0,19								
		0,0021	0,8	0,085	0,16	40,6							
		0,0039	0,72	0,14	0,14	35,0							
		0,011	0,55	0,25	0,11	22,7							
		0,027	0,43	0,34	0,086	12,5							
		0,10	0,3	0,44	0,060	4,5							
	0,40	0,25	0,50	0,050	1,2								

Таблица 1.48. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $Mg(NO_3)_2$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,75	0,1		0,05		0,50		0,75	1,0		0,38		0,4	
		0,003	0,055	0,087	0,55	26,0			0,0022	0,32	0,083	0,32	37,9
		0,011	0,050	0,17	0,50	16,4			0,0046	0,28	0,15	0,28	33,2
		0,030	0,050	0,27	0,50	9,0			0,013	0,18	0,26	0,18	19,0
		0,069	0,045	0,33	0,45	4,8			0,051	0,08	0,38	0,08	7,4
		0,24	0,040	0,44	0,40	1,9			0,147	0,07	0,44	0,07	3,0
	0,52	0,040	0,48	0,40	0,92			0,378	0,06	0,49	0,055	1,3	
0,75	3,0		0,77		0,25		0,75	5,0		0,95		0,19	
		0,0039	0,57	0,16	0,19	41,2			0,0042	0,65	0,14	0,13	33,8
		0,010	0,56	0,26	0,19	25,8			0,029	0,45	0,36	0,09	12,3
	0,018	0,3	0,32	0,11	17,6								

Таблица 1.49. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $Fe(NO_3)_3$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,5	0,1		0,07		0,7		1,0	0,1		0,11		1,1	
		0,0036	0,11	0,09	1,1	24,3			0,0009	0,1	0,09	1,0	98,1
		0,011	0,11	0,18	1,1	16,0			0,0026	0,095	0,18	0,9	69,0
		0,031	0,12	0,31	1,2	9,8			0,0067	0,07	0,27	0,7	40,6
		0,087	0,1	0,35	1,0	4,0			0,016	0,05	0,34	0,5	21,7
	0,18	0,1	0,44	1,0	2,4			0,12	0,05	0,45	0,4	3,7	
0,5	1,0		0,34		0,34		1,0	1,0		0,6		0,60	
		0,0025	0,32	0,076	0,30	31,5				0,46	0,09	0,48	
		0,007	0,26	0,17	0,26	24,0			0,0025	0,38	0,19	0,36	73,7
		0,011	0,25	0,21	0,25	19,9			0,0051	0,32	0,28	0,30	54,6
		0,049	0,16	0,37	0,16	7,5			0,012	0,22	0,37	0,23	30,5
	0,38	0,13	0,49	0,13	1,3			0,114	0,08	0,50	0,08	4,4	
0,5	3,0		0,8		0,27		11,0	33,0		0,90		0,30	
		0,0019	0,73	0,080	0,25	43,0				0,77	0,08	0,27	
		0,005	0,65	0,17	0,22	34,0			0,0036	0,6	0,18	0,20	49,8
		0,014	0,45	0,27	0,15	20,1			0,011	0,5	0,28	0,17	24,7
		0,047	0,3	0,41	0,10	8,8			0,029	0,40	0,37	0,14	12,6
	0,19	0,18	0,49	0,062	2,5			0,16	0,125	0,51	0,04	3,1	

Таблица 1.50. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 30% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих $Al(NO_3)_3$.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	Соль	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)	HNO_3	U(VI)
0,25	0,1	0,012		0,071		6,0	0,25	1,0		0,34		0,34	
		0,030		0,15		5,1			0,0046	0,32	0,078	0,32	16,9
		0,054		0,23		4,2			0,012	0,3	0,17	0,3	13,7
		0,100		0,31		3,1			0,024	0,26	0,24	0,26	10,2
		0,188		0,41		2,2			0,047	0,22	0,33	0,22	7,0
		0,487		0,50		1,0			0,137	0,14	0,43	0,14	3,1
									0,487	0,13	0,52	0,13	1,1
0,25	2,0		0,60		0,30		0,25	3,0		0,80		0,27	
		0,0028	0,57	0,076	0,29	27,3			0,0021	0,77	0,076	0,26	36,0
		0,0069	0,52	0,16	0,26	23,3			0,0055	0,72	0,16	0,24	30,0
		0,016	0,42	0,27	0,21	16,4			0,011	0,60	0,25	0,20	22,2
		0,032	0,34	0,35	0,17	11,1			0,026	0,44	0,35	0,15	13,3
		0,104	0,24	0,45	0,12	4,3			0,099	0,28	0,45	0,09	4,6
									0,406	0,20	0,52	0,07	1,3
0,25	5,0		1,04		0,21		0,5	0,1					
		0,0018	0,96	0,073	0,19	39,5			0,0029		0,078		27,0
		0,0048	0,88	0,16	0,18	33,8			0,0092		0,17		18,7
		0,010	0,72	0,25	0,14	25,7			0,022		0,26		11,9
		0,024	0,58	0,34	0,12	14,0			0,049		0,35		7,3
		0,092	0,34	0,44	0,068	4,8			0,134		0,45		3,3
									0,459		0,52		1,1
0,5	1,0		0,45		0,45		0,5	2,0		0,68		0,34	
		0,0023	0,36	0,083	0,36	36,0			0,0019	0,63	0,086	0,32	45,3
		0,0063	0,27	0,17	0,27	27,6			0,0049	0,54	0,18	0,27	35,9
		0,015	0,2	0,26	0,2	17,2			0,011	0,44	0,27	0,22	24,1
		0,038	0,12	0,35	0,12	9,3			0,029	0,34	0,36	0,17	12,6
		0,161	0,08	0,44	0,08	2,7			0,121	0,16	0,46	0,08	3,8
									0,496	0,12	0,52	0,06	1,0
0,5	3,0		0,86		0,29		0,5	5,0		1,06		0,21	
		0,0017	0,81	0,086	0,27	51,0			0,0017	0,96	0,086	0,19	49,8
		0,0042	0,72	0,17	0,24	41,2			0,0045	0,85	0,18	0,17	38,9
		0,011	0,6	0,27	0,20	24,7			0,011	0,72	0,27	0,14	25,0
		0,027	0,46	0,37	0,15	13,6			0,029	0,58	0,36	0,12	12,6
		0,111	0,22	0,46	0,07	4,17			0,129	0,35	0,46	0,07	3,6
									0,433	0,26	0,50	0,05	1,2
1,0	0,1		0,17		1,62		1,0	1,0		0,64		0,64	
		0,0017	0,13	0,21	1,18	126			0,0009	0,6	0,086	0,6	101
		0,0029	0,11	0,27	1,10	94			0,0023	0,5	0,18	0,5	87
		0,0092	0,08	0,38	0,73	40,9			0,0057	0,38	0,27	0,38	61
		0,088	0,07	0,49	0,70	5,6			0,014	0,28	0,38	0,28	32,1
									0,101	0,18	0,48	0,18	5,8
1,0	2,0		0,94		0,47		1,0	3,0		1,04		0,35	
		0,0008	0,92	0,081	0,46	101			0,0010	0,99	0,086	0,33	89
		0,0020	0,81	0,17	0,41	87			0,0024	0,89	0,18	0,30	72
		0,0046	0,56	0,28	0,28	61			0,0063	0,68	0,27	0,23	43
		0,012	0,38	0,38	0,19	32,1			0,020	0,46	0,38	0,15	19,0
		0,084	0,24	0,49	0,12	5,8			0,093	0,28	0,48	0,093	5,2

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)
1,0	5,0		1,14		0,23								
		0,0034	1,08	0,093	0,22	27,1							
		0,0063	0,95	0,18	0,19	28,0							
		0,011	0,74	0,27	0,15	25,0							
		0,028	0,54	0,36	0,11	12,9							
		0,126	0,36	0,46	0,072	3,6							

Таблица 1.51. Экспериментальные данные по экстракции урана(VI) и азотной кислоты в 15% ТБФ с углеводородным разбавителем из растворов, содержащих Al(NO₃)₃.

Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения		Состав водной фазы, моль/л			Состав орг. фазы, моль/л		Коэфф. рас-пределения	
Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	Соль	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)	HNO ₃	U(VI)
0,25	1,3		0,21		0,162					0,37		0,137	
		0,0269	0,14	0,134	0,108	4,97			0,0031	0,31	0,055	0,115	18,08
		0,0382	0,13	0,152	0,100	3,97	0,25	2,7	0,0097	0,25	0,105	0,093	10,91
		0,0824	0,1	0,186	0,077	2,26			0,0290	0,17	0,164	0,063	5,67
								0,5345	0,06	0,245	0,022	0,46	
0,75	2,7		0,43		0,159					0,14		0,226	
		0,0038	0,35	0,082	0,130	21,3			0,0067	0,15	0,075	0,242	11,19
		0,014	0,25	0,143	0,093	10,4	0,5	0,62	0,021	0,12	0,132	0,194	6,43
		0,034	0,17	0,187	0,063	5,5			0,081	0,07	0,191	0,113	2,36
		0,144	0,09	0,228	0,033	1,6			0,708	0,025	0,259	0,040	0,37
		0,722	0,07	0,241	0,026	0,33							
0,5	1,3		0,27		0,208					0,4		0,148	
		0,0038	0,24	0,071	0,185	18,78			0,0071	0,29	0,106	0,107	14,91
		0,011	0,2	0,126	0,154	11,11			0,017	0,24	0,154	0,089	8,95
		0,056	0,14	0,195	0,108	3,49	0,5	2,7	0,039	0,2	0,189	0,074	4,89
		0,972	0,05	0,262	0,038	0,27			0,170	0,13	0,233	0,048	1,37
									0,287	0,11	0,241	0,041	0,84
							0,382	0,09	0,249	0,033	0,65		
0,5	4,0		0,45		0,113					0,54		0,096	
		0,0082	0,33	0,101	0,083	12,36			0,0055	0,45	0,075	0,080	13,8
		0,072	0,21	0,199	0,053	2,75			0,0113	0,4	0,105	0,071	9,3
		0,348	0,14	0,240	0,035	0,69	0,5	5,6	0,089	0,28	0,193	0,050	2,2
									0,301	0,22	0,226	0,039	0,75
							0,546	0,2	0,236	0,036	0,43		

Таблица 1.52. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения тория при его экстракции в 100% ТБФ в присутствии азотной кислоты [128].

Концентрация, моль/л			Расчитанные по модели концентрации в органической фазе, моль/л						Коэффициент распределения Th		Погрешность
Th водн.	HNO ₃ водн.	Th орг.	HNO ₃	ТБФ своб.	Th (3.3)	Th (3.4)	Th (3.13)	Th сумма	Расчет	Эксперимент	
0,5	0,5	0,80	0,48	1,472	0,758	0,0033	0,000	0,76	1,52	1,60	-5%
	2	0,90	0,84	0,874	0,753	0,159	0,0007	0,91	1,82	1,80	1%
	3	0,98	1,03	0,652	0,523	0,410	0,0037	0,94	1,87	1,95	-4%
	4	1,00	1,21	0,504	0,300	0,626	0,0092	0,94	1,87	2,00	-6%
	5	1,00	1,37	0,397	0,164	0,747	0,016	0,93	1,86	2,00	-7%
	6	0,95	1,53	0,319	0,092	0,803	0,024	0,92	1,84	1,90	-3%
	8	0,85	1,85	0,217	0,033	0,820	0,042	0,90	1,79	1,70	5%
0,8	0,5	0,96	0,45	1,019	1,033	0,009	0,000	1,04	1,30	1,20	9%
	2	1,04	0,79	0,651	0,798	0,266	0,0016	1,07	1,33	1,30	2%
	3	1,12	0,99	0,508	0,486	0,549	0,0059	1,04	1,30	1,40	-7%
	4	1,08	1,17	0,402	0,263	0,742	0,013	1,02	1,27	1,35	-6%
	5	1,04	1,33	0,322	0,142	0,839	0,021	1,00	1,25	1,30	-4%
	6	1,00	1,49	0,261	0,080	0,878	0,030	0,99	1,23	1,25	-1%
	8	0,92	1,80	0,181	0,030	0,881	0,049	0,96	1,20	1,15	4%
1,0	2	1,00	0,79	0,556	0,779	0,335	0,0022	1,12	1,12	1,00	12%
	3	1,00	1,00	0,443	0,446	0,621	0,0075	1,07	1,07	1,00	7%
	4	1,00	1,18	0,355	0,236	0,797	0,0149	1,05	1,05	1,00	5%
	5	1,00	1,33	0,286	0,128	0,879	0,023	1,03	1,03	1,00	3%
	6	1,00	1,48	0,234	0,073	0,910	0,033	1,02	1,02	1,00	2%
	8	1,00	1,79	0,164	0,027	0,907	0,053	0,99	0,99	1,00	-1%
	11	0,95	2,31	0,106	0,0083	0,852	0,088	0,95	0,95	0,95	0%
1,5	2	1,13	0,86	0,410	0,671	0,487	0,0042	1,16	0,78	0,75	3%
	3	1,13	1,07	0,337	0,347	0,754	0,0113	1,11	0,74	0,75	-1%
	4	1,10	1,23	0,273	0,178	0,887	0,020	1,09	0,72	0,73	-1%
	5	1,07	1,38	0,223	0,097	0,942	0,030	1,07	0,71	0,71	0%
	6	1,05	1,52	0,185	0,056	0,958	0,040	1,05	0,70	0,70	0%
	8	1,05	1,82	0,133	0,022	0,944	0,063	1,03	0,69	0,70	-2%
Сумма квадратов отклонений											6%

Таблица 1.52. Взаимное влияние циркония и технеция при их совместной экстракции в 30% ТБФ с парафинами. Температура 20°С.

	Состав водной фазы			Состав органич. фазы		Коэфф. распределения	
	HNO ₃ ,моль/л	Zr,ммоль/л	Tc,ммоль/л	Zr,ммоль/л	Tc,ммоль/л	Zr	Tc
0,5	22,0	-	<0,01	-	<0,001	-	0,95
	-	10,0	-	9,5	-	-	0,75
	21,9	0,58	0,05	0,43	0,0025	0,0025	0,7
	21,9	5,9	0,05	4,2	0,0025	0,0025	-
1	22,0	-	0,15	-	0,007	-	0,95
	-	10,0	-	9,5	-	-	0,7
	10,8	5,9	0,15	4,2	0,014	0,014	0,62
	21,7	6,2	0,3	3,9	0,014	0,006	0,65
	21,8	0,61	0,13	0,4	0,006	0,008	0,88
	54,5	5,4	0,44	4,7	0,008	-	-
2	24,0	-	0,70	-	0,03	-	0,40
	-	10,0	-	4,0	-	-	0,52
	9,8	6,6	1,2	3,5	0,12	0,08	0,57
	20,4	6,4	1,6	3,7	0,024	0,05	0,79
	21,5	0,64	0,52	0,37	0,024	0,05	-
	52,3	5,6	2,6	4,5	0,05	-	-
3	20,2	-	1,7	-	0,086	-	0,12
	-	10,0	-	1,5	-	-	0,44
	4,6	70,2	17,4	30,9	3,8	0,44	1
	7,6	6,3	3,4	3,8	0,63	0,30	0,85
	13,5	10,1	8,5	10,1	0,09	0,09	0,9
	16,9	5,5	5,1	4,6	0,14	0,14	1,7
	20,2	0,53	1,8	0,48	0,14	0,084	1,6
	48,2	3,7	6,7	6,4	0,084	-	-
101,4	3,89	8,5	6,2	-	-	-	
4	17,2	-	3,5	-	0,2	-	0,07
	-	10,0	-	0,7	-	-	0,86
	4,8	5,4	6,2	4,7	1,3	1,0	1,5
	11	4	11	6,1	1,0	0,32	1,5
	16,7	0,4	5,3	0,61	0,32	0,5	3,7
	36,6	2,1	18,3	8	0,5	-	-
5	13,7	-	8,2	-	0,6	-	0,03
	-	10,0	-	0,3	-	-	1,1
	2,7	4,8	8,3	5,3	3,1	1,6	3,5
	8,5	2,2	13,5	7,9	1,0	1,0	2,9
	11	0,26	11	0,75	1,1	1,1	10
	26,2	0,92	28,8	9,2	-	-	-
6	10,0	-	12,0	-	1,2	-	0,02
	-	10,0	-	0,2	-	-	1,35
	1,6	4,3	9,4	5,8	6	5	3,5
	3,7	2,2	18,3	7,9	2,8	2,8	2,8
	5,8	0,27	16,2	0,74	3,1	3,1	11,5
	13,4	0,81	41,5	9,3	-	-	-
7	1,8	-	4,8	-	2,6	-	<0,01
	-	10,0	-	<0,1	-	-	0,26
	0,4	78,8	18,4	20,1	49	8	2,8
	2,4	2,7	19,5	7,4	2,88	2,88	13,1
	23,4	0,69	67,5	9	-	-	-
8	4,4	-	19,2	-	4,38	-	1,2
	0,6	4,6	10,4	5,5	17	16	2,5
	1,3	2,9	20,7	7,2	9,6	9,6	2
	2,1	0,34	19,9	0,67	13	13	8,8
	3,9	1,03	51	9,1	-	-	-

Таблица 1.53. . Взаимное влияние циркония и технеция при их совместной экстракции в 30% ТБФ с парафинами в присутствии уранилнитрата. *Температура 20°С.*

Состав водной фазы				Состав органич. фазы			Коэфф. распределения		
HNO ₃ , моль/л	Zr, ммоль/л	Tc, ммоль/л	U(VI) ммоль/л	Zr, ммоль/л	Tc, ммоль/л	U(VI) ммоль/л	Zr	Tc	U
1,1	21,9	5,32	30	0,1	4,8	176	0,004	0,9	5,9
	21,9	7,0	120	0,044	3,1	320	0,002	0,45	2,7
2	5,2	15,1	70	0,31	5,1	320	0,06	0,34	4,6
	20,4	13,7	14	1,6	6,5	176	0,08	0,47	13
	21,3	14,3	70	0,70	5,9	320	0,033	0,41	4,6
	21,8	3,6	70	0,15	1,5	320	0,007	0,42	4,6
	22	15,0	330	0,17	5,2	445	0,008	0,35	1,3
3	0,8	8,15	9	0,3	2,0	176	0,4	0,24	20
	9,6	101	9	12,4	-	176	1,3	-	20
	17,6	11,9	9	4,4	8,3	176	0,25	0,7	20
	18,6	5,94	9	3,4	4,2	176	0,18	0,7	20
	20,9	0,59	9	1,0	0,4	176	0,05	0,7	20
	49,1	5,32	9	5,9	4,8	176	0,12	0,9	20
	99,9	5,05	8,8	10,0	5,1	176	0,1	1	20
3	23,4	0,69	12,2	4,6	4,3	210	0,20	6,3	17,2
	60,4	6,08	11,3	6,8	5,1	210	0,11	0,84	18,5
3	1,0	8,02	45	0,14	2,1	320	0,15	0,26	7,1
	1,1	0,78	45	0,04	0,23	320	0,04	0,3	7,1
	5,0	7,48	45	0,54	2,6	320	0,11	0,35	7,1
	5,2	3,89	45	0,31	1,2	320	0,06	0,3	7,1
	14,7	101	45	7,3	-	320	0,5	-	7,1
	19,8	14,0	45	2,2	6,2	320	0,11	0,44	7,1
	20,4	6,73	45	1,6	3,4	320	0,08	0,5	7,1
	21,6	0,63	45	0,37	0,38	320	0,017	0,6	7,1
	53,3	6,52	45	1,6	3,6	320	0,03	0,55	7,1
	107	6,52	41	2,7	3,6	320	0,025	0,55	7,8
3	19	77,1	280	3,35	23,9	445	0,18	0,31	1,6
	21	15,4	280	0,85	4,8	445	0,04	0,31	1,6
	22	0,75	280	0,11	0,26	445	0,005	0,35	1,6
	22	3,02	280	0,15	1,03	445	0,007	0,34	1,6
	22	7,77	280	0,32	2,3	445	0,015	0,3	1,6
	54	7,77	280	0,54	2,3	445	0,01	0,3	1,6
	109	7,77	280	0,87	2,3	445	0,008	0,3	1,6
5	15,4	1,50	8,2	6,6	2,5	176	0,43	1,7	22
	19,1	2,38	42	2,9	1,7	320	0,15	0,7	7,6
	21	3,02	300	0,99	1,03	445	0,047	0,34	1,5
7	0,71	86,9	21**	21,5	35,4	190	3,0	0,41	~9
	31,9	1,82	16,4	30,8	8,1	205	1,0	4,44	12,5
	62,1	0,62	19,7	61,5	9,3	205	1,0	15	10,4
	46,2*	2,31	126	14,3	7,2	390	0,31	3,1	3,05
8	5,2	0,61	11	13,5	2,1	176	2,6	3,5	16
	3,7	2,35	11	18,3	7,8	176	5	3,3	16
	7,8	2,53	110	14,1	7,6	320	1,8	3,0	2,9
	9,8	0,83	140	8,8	1,9	320	0,9	2,3	2,3
	16	1,67	400	3,11	1,1	445	0,2	0,63	1,1
	16	5,94	400	6,3	4,2	445	0,4	0,7	1,1

* - образование осадка

** - Tc мешает точному определению U.

Таблица 1.54. Влияние температуры на экстракцию технеция в 30% ТБФ в присутствии уранилнитрата.

Температура, °С	Состав водной фазы			Состав органич. фазы		Коэфф. распределения	
	HNO ₃ , моль/л	U(VI) ммоль/л	Tc, ммоль/л	U(VI) ммоль/л	Tc, ммоль/л	U	Tc
20	0,1	0	9,0	0	2,22		0,25
	0,17	101	2,1	103	8,99	1,03	4,34
	0,12	210	2,8	223	8,38	1,06	2,96
	0,1	303	4,1	303	7,37	1,00	1,78
	0,1	618	7,5	446	4,55	0,72	0,61
40	0,1	0	10,1	0	0,75	0,00	0,074
	0,1	116	2,4	81	8,59	0,70	3,54
	0,1	218	3,3	194	7,58	0,89	2,27
	0,1	311	4,2	290	6,06	0,93	1,43
	0,1	672	6,9	445	4,55	0,66	0,66
	1	0	8,2	0	2,12	0,00	0,26
	1	20	8,8	98	3,64	4,88	0,41
	1	55	7,0	197	4,44	3,55	0,64
	1	129	7,1	303	5,05	2,35	0,71
	1	437	7,5	454	3,54	1,04	0,47
	3	0	11,1	0	0,65	0,00	0,06
	3	5	10,1	95	1,31	18,75	0,13
	3	25	9,6	202	2,02	8,00	0,21
	3	50	11,1	319	3,64	6,33	0,33
	3	197	11,1	445	3,43	2,26	0,31
60	0,1	0	11,4	0	0,46	0,00	0,041
	0,1	121	6,6	81	4,95	0,67	0,75
	0,1	223	5,8	187	5,56	0,84	0,96
	0,1	340	6,1	294	4,95	0,86	0,82
	0,1	605	6,6	422	4,34	0,70	0,66
	1	0	11,2	0	1,11	0,00	0,10
	1	21	9,4	103	3,23	4,82	0,34
	1	66	8,7	202	4,85	3,08	0,56
	1	169	10,7	311	5,86	1,84	0,55
	1	462	16,1	441	6,87	0,95	0,43
	3	0	11,8	0	0,51	0,00	0,043
	3	5	8,4	96	0,97	17,62	0,12
	3	23	8,4	194	1,62	8,40	0,19
	3	74	7,9	311	2,22	4,18	0,28
	3	248	7,5	462	2,22	1,86	0,30

Таблица 1.55. Экстракция Th и Tc в 30% ТБФ при совместном присутствии при 25 °С.

Концентрация компонента					Коэффициент распределения	
Водная фаза			Органическая фаза			
HNO ₃ , моль/л	Th, ммоль/л	Tc, ммоль/л	Th, ммоль/л	Tc, ммоль/л	Th	Tc
0,5	0,0	0,53	0,0	0,47	-	0,898
	40,9	3,43	9,9	6,36	0,24	1,85
	77,2	2,53	22,8	7,78	0,30	3,08
	256	1,41	130	7,58	0,51	5,36
	356	1,31	247	8,38	0,69	6,38
1	0,0	0,58	0,0	0,42		0,74
	21,1	4,44	12,1	5,86	0,57	1,32
	45,3	3,13	28,0	6,67	0,62	2,13
	184	1,82	123	8,59	0,67	4,72
	302	1,62	195	9,29	0,64	5,75
2	0,0	0,76	0,0	0,24	-	0,33
	6,9	5,96	11,2	4,04	1,64	0,68
	16,4	4,55	25,9	5,35	1,58	1,18
	82,3	2,73	103	8,38	1,25	3,07
	248	1,72	206	8,99	0,83	5,24
	90,1	0,65	107	2,22	1,19	3,44
	82,3	2,73	103	8,38	1,25	3,07
	88,8	6,26	112	18,2	1,26	2,90
	73,3	31,3	125	78,8	1,71	2,52
	8,3	47,5	36,3	45,5	4,39	0,96
	2,4	76,8	17,0	36,4	7,05	0,47
	21,1	0,96	34,5	1,56	1,63	1,62
	13,8	22,6	41,4	26,2	3	1,16
3	0,0	0,88	0,0	0,12	-	0,14
	3,4	7,37	10,8	3,03	3,16	0,41
	10,7	6,97	30,2	5,56	2,82	0,80
	69,4	3,03	111	6,87	1,60	2,27
	287	1,92	236	7,88	0,82	4,11
4	0,0	0,95	0,0	0,05	-	0,06
	2,5	7,88	9,9	2,32	3,90	0,29
	8,4	7,64	30,2	4,75	3,57	0,62
	46,1	3,43	95,7	6,57	2,07	1,91
	227	2,32	219	7,58	0,96	3,26
6	0,0	10,0	0,0	0,20	-	0,02
	2,0	9,49	11,4	2,02	5,76	0,21
	4,6	7,98	24,1	3,33	5,23	0,42
	46,6	4,24	104	6,57	2,23	1,55
	253	2,93	137	5,15	0,54*	1,76

* - наблюдалось образование третьей фазы.

Таблица 1.56. Экстракция Pu и Tc в 30% ТБФ при совместном присутствии при 25 °С.

Концентрация компонента					Коэффициент распределения	Ссылка
Водная фаза			Органическая фаза			
HNO ₃ , моль/л	Pu, ммоль/л	Tc, ммоль/л	Pu, ммоль/л	Tc, ммоль/л	Pu	Tc
0,65	38,5	1,41	61,1	10,4	1,58	7,27
0,83	33,5	1,41	69,0	10,2	2,06	7,34
1,62	19,2	2,22	82,0	9,90	4,24	4,55
2,40	15,1	3,43	87,9	8,38	5,83	2,43
3,36	11,7	5,15	90,4	6,36	7,72	1,23
1	1,26	3,84	5,7	7,37	4,52	1,93
	6,57	3,03	26,9	8,38	4,10	2,75
	27,2	1,82	94,1	9,80	3,47	5,38
2	2,13	0,00	13,5	0,00	6,3	1,24
	1,80	5,35	15,8	5,56	8,8	1,05
	3,77	4,65	31,6	6,46	8,4	1,39
	1,21	29,3	20,9	25,1	17,2	0,85
	0,54	66,7	14,8	40,5	27,2	0,61
4	13,0	2,83	105	8,59	8,1	3,03
	0,96	7,98	23,7	2,53	24,6	0,31
	2,22	7,47	46,7	3,13	21,0	0,41
	6,82	6,36	117	4,44	17,1	0,69

Таблица 1.57. Влияние содержания Zr в экстракте на условия кислотной реэкстракции Tc. Состав экстракта (прод. 114): 88г/л U, 60мг/л Pu, 35мг/л Np(VI), 100мг/л Tc; расход - 830мл/ч.

Конц. Zr в прод. 114, мг/л	Поток 129			Поток 125		Прод. 124		Накопление Zr	
	Расход, мл/ч	Конц. HNO ₃ , г/л	Конц. Tc, мг/л	Расход, мл/ч	Конц. HNO ₃ , г/л	Концентрация, мг/л		Ступень	Водн. конц., мг/л
						Zr	Tc		
340	768	226	106	365	78	0	2	4	262
	600	285	135	160	45	0	1	4	651
20	600	285	138	160	45	0	0*	4	48
	344	319	237	160	78	0	2	12	330
	345	317	238	160	45	0	1	13	303
	330	320	248	140	45	0	1	13	442
	304	295	260	80	45	2	4	14	777
2	300	324	275	150	45	0	1	13	177
	280	323	293	140	45	0	1	13	280

* - 6 свободных ступеней по Tc в конце экстракционного блока

Таблица 1.58. Составы продуктов при экстракционной переработке ОЯТ (ОДЦ ГХК)

Характеристика потока	Состав растворов в схеме РТ-1						Состав растворов в схеме ОДЦ					
	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, г/л	Np, г/л	Zr, г/л	Tc, г/л	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, г/л	Np, г/л	Zr, г/л	Tc, г/л
Исходный раствор	3,0	250	3,1	0,2	1,0	0,29	1,9	550	7,0	0,42	1,9	0,66
Экстрагент (30%ТБФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Рафинат	2,8	-	-	-	0,6	-	0,4	-	-	-	0,42	0,02
Экстракт	-	92	1,2	0,07	0	0,11	0,3	92	1,2	0,07	0,22	0,11
Реэкстракт Zr и T	-	-	-	-	-	-	2,7	-	-	-	2,7	0,03
Экстракт	-	-	-	-	-	-	0,06	85	1,1	0,064	0	0,1

Таблица 1.59. Характеристика номинальных режимов в головном экстракторе при испытаниях на модельных растворах ОЯТ. Экстрагент 30% ТБФ в парафинах.

Характеристика Потока	Состав растворов в схеме РТ-1						Состав растворов в схеме ОДЭК-2							
	Расход, мл/ч	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, г/л	Zr, г/л	Tc, г/л	Расход, мл/ч	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Pu, мг/л	²³⁹ Np, Бк/мл	^{99m} Tc, Бк/мл	Zr, г/л	P3Э, г/л
Исходный р-р опыт 1	200	3,0	300	3	1,0	0,1	240	3,6	300	-	290	360	1,1	-
Исходный р-р опыт 2	-	-	-	-	-	-	240	3,6	300	60	-	-	0,3	1,6
Экстрагент	650	-	-	-	-	-	850							
Сильнокисл. пром. р-р	55	4,0					130	8,0						
Слабокисл. пром. р-р	55	0,5					130	0,5						
Рафинат	290	2,8	-	-	0,6	-	477	4,0						
Экстракт	670	-	80	0,8	0	0,11	880	0,1	83					

Таблица 1.60. Характеристика исследуемых режимов в смесителях-отстойниках (рис. 1а). Расход экстрагента на экстракцию – 650 мл/ч.

Наименование режима	Методика выполнения Режима	Повышение расхода исх. раствора по отношению к номинальному режиму, %	Соотношение потоков на экстракции	Соотношение потоков на промывке
Номинальный	-	0	2,3	
Предельный	Увеличение потока исходного раствора	10	2,0	12
1-й запредельный	Увеличение потока исходного раствора	22	1,8	12
2-й запредельный	Уменьшение потока Экстрагента	22	1,8	9,3
3-й запредельный	Увеличение концентрации урана и снижение концентрации азотной кислоты в исходном растворе	12	1,95	12

* Номинальный режим был принят равным по насыщению экстрагента ураном 90 г/л.

Таблица 1.61. Расчет блока экстракции целевых компонентов в запредельном режиме в оптимизированном процессе IMPUREX

Код потока, № ступ.	Расход, л/ч		Температура, °С	Концентрация компонентов в фазах, г/л											
	Водн.	Орг.		HNO ₃		U(VI)		Pu(IV)		Np(VI)		Zr(IV)		Tc	
				Водн.	Орг.	Водн.	Орг.	Водн.	Орг.	Водн.	Орг.	Водн.	Орг.	Водн.	Орг.
F322	-	850	-	-	0,10	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0
1	501	879	45	260	42	1,0	19	0,006	0,131	0,059	0,920	1,40	0,607	0,068	0,037
2	520	890	45	323	19	33,7	97	0,23	1,07	1,61	1,93	2,37	0,176	0,129	0,029
3	529	892	45	279	12	165	117	1,80	1,82	3,30	0,75	1,62	0,019	0,114	0,018
4	531	893	45	267	12	197	118	3,1	2,5	1,32	0,25	1,35	0,012	0,094	0,014
5	531	893	45	265	11	200	118	4,2	3,4	0,47	0,09	1,34	0,011	0,088	0,013
6	531	892	45	265	11	200	118	5,7	4,5	0,20	0,04	1,34	0,011	0,086	0,013
7	531	892	45	265	11	200	118	7,6	6,0	0,115	0,021	1,34	0,011	0,086	0,013
8	530	892	45	265	12	199	117	10,1	7,9	0,089	0,016	1,34	0,011	0,085	0,012
9	530	892	45	265	12	198	117	13,3	10,4	0,081	0,015	1,34	0,011	0,085	0,012
10	530	892	45	265	12	197	116	17,4	13,3	0,079	0,014	1,34	0,010	0,085	0,012
11	530	892	45	266	12	196	115	22,4	16,6	0,078	0,014	1,34	0,010	0,084	0,011
12	530	891	45	266	12	194	114	28,0	20,1	0,078	0,014	1,34	0,010	0,084	0,011
F311	355	-	-	227	-	240	-	45,0	-	0,100	-	2,0	-	0,10	-
13	180	892	45	342	17	100	109	12,1	19,4	0,036	0,012	0,048	0,003	0,050	0,007
14	180	893	45	365	19	76	106	8,6	19,0	0,025	0,011	0,013	0,001	0,028	0,004
15	180	893	45	375	20	63	104	6,9	19,1	0,017	0,009	0,006	0,001	0,014	0,002
F327	80	-	-	630	-	0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-
16	99	887	45	184	9	95	104	12,9	24,2	0,017	0,010	0,006	0,000	0,007	0,001
17	95	883	45	90	4	89	101	59,8	23,0	0,031	0,009	0,000	0,000	0,003	0,001
18	92	880	45	44	2	64	95	49,1	17,9	0,019	0,007	0,000	0,000	0,002	0,001
F325	90	-	-	31	-	0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Материальный баланс, %				0,00		0,61		0,00		1,45		0,03		-0,11	

Таблица 1.62. Составы и расходы технологических потоков в «штатном» режиме.

Характеристика потока	Расход, мл/ч	HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Реагент	
				Наименован.	Конц., г/л
Исходный раствор	155	3,0	300		
Экстрагент (30 %ТБФ-Изопар М)	580	-	-		
Промывной раствор	100	0,5			
Рафинат	220	2,0	0		
Экстракт U	600	0,07	78	-	-
Реэкстрагент U	670	0,01	-	-	-
Экстрагент на регенерацию	590	-	-	-	-
Реэкстракт U	684	0,1	70	-	-
Карбонатный раствор	60	-	-	Na ₂ CO ₃ (1)илиNaHCO ₃ (2)	30
Раствор от карбонатной промывки	60	-	-	Na ₂ CO ₃ (1)илиNaHCO ₃ (2)	30
Регенерированный экстрагент	590	-	-	-	-

Таблица 1.63. Изменение расходов в ходе опытов № 1 и 2.

Время от начала опыта, ч	№ опыта	Расход реэкстрагента U, мл/ч	Проскок U в экстрагент, г/л	Режим, пробоотбор
0	1	670		Штатный режим
1,0		670		
2,0		600		Предельный режим
3,0		600		
4,0		560		Запредельный режим
5,0		560		
6,0		540		
7,0		525	3,3	
7,25		520	3,6	
7,5		523	3,9	
8,0	521	4,1		
8,25	524	4,5	Остановка, пробоотбор по блоку регенерации	
0	2	556		Запредельный режим
1,0		560		
2,0		558	4,8	
2,25		560	5,6	
2,5		560		
2,75		557	7,2	
3,0		556	7,1	Остановка, пробоотбор по блокам регенерации экстрагента и реэкстракции урана

Таблица 1.64. Сравнение результатов определения концентрации урана титрованием ванадатам аммония и спектрофотометрическим методом в пробах поступенчатого отбора блока регенерации экстрагента.

№ ступени	Концентрация U в водной фазе, мг/л			
	Опыт 1		Опыт 2	
	спектрометрия	ванадатометрия	спектрометрия	ванадатометрия
3	4300	3900	1774	1540
4	3800	3400	763	930
5	1060	1350	715	-
6	714	890	928	-

Таблица 1.65. Расчет блока реэкстракции урана в предельном и запредельном режимах в опыте № 2 при температуре 40 °С.

Код потока, № ступени	Предельный режим						Запредельный режим									
	Расход, л/ч		Концентрация, г/л				Расход, л/ч		Концентрация компонентов в фазах, г/л							
			Расчет		Эксперимент				Расчет			Эксперимент				
			HNO ₃		U(VI)				HNO ₃		U(VI)		HNO ₃		U(VI)	
	Вод.	Орг.	Вод.	Орг.	Вод.	Орг.	Вод.	Орг.	Вод.	Орг.	Вод.	Орг.	Вод.	Вод.	Орг.	
F344	-	600	-	3,1	-	77,6	-	605	-	3,1	-	70,0	-	-	-	
1	615	598	5,9	0,5	75,5	70,8	574	604	6,0	0,5	71,9	67,9	13	70,8	68,5	
2	613	596	3,4	0,3	68,8	62,6	573	603	3,3	0,3	69,7	63,4	6,3	68	65,0	
3	612	594	3,2	0,3	60,7	54,5	572	601	3,1	0,3	64,9	58,5	1,3	62	62,7	
4	610	592	3,2	0,3	52,9	46,0	571	600	3,1	0,3	59,8	53,3	-	57,2	50,4	
5	609	590	3,2	0,3	44,6	36,4	570	599	3,1	0,3	54,3	47,5	-	53,2	49,0	
6	607	588	3,2	0,3	35,3	25,4	569	598	3,1	0,3	48,1	40,4	-	50,4	43,6	
7	605	586	3,2	0,3	24,5	13,6	567	596	3,1	0,3	40,7	31,7	-	43,6	36,8	
8	603	583	3,2	0,2	13,0	4,3	566	593	3,1	0,3	31,5	20,9	-	35,4	27,2	
9	601	582	3,2	0,1	4,1	0,6	564	591	3,1	0,3	20,1	9,4	-	23	12,3	
10	600	582	3,1	0,1	0,5	0,0	562	589	3,1	0,2	8,0	1,7	-	19	7,6	
F375	600	-	3,0	-	0,0	-	560	-	3,0	-	0,0	-	-	-	-	
Мат. баланс			-0,02%		0,17%					-0,01%		0,19%				