

УДК 621.039.59+546.799  
© 2002

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЗОПАСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДБФК И ДИАФК  
В ДВУХФАЗНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ  
PU(IV) И NP(IV), ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ РЕАКТОРОВ ВВЭР-440**

*С.И. Ровный*

*Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»*

*А.В. Лобанов, В.С. Смелов*

*Россия, г. Москва, ФГУП ВНИИНМ*

Определены условия образования осадков четырехвалентных плутония и нептуния с дибутилфосфорной или диизоамилфосфорной кислотами в двухфазных экстракционных системах  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ(ТИАФ)-*n*-парафины при комнатной температуре. Отмечено увеличение растворимости образующихся комплексов металлов с соответствующими органическими кислотами при росте общей концентрации ДБФК (ДИАФК) от  $3,8 \cdot 10^{-4}$  до 0,32 моль/л и азотной кислоты – от 0,2 до 3,0 моль/л.

Показано, что для образования осадков плутония и нептуния с соответствующими диалкилфосфорными кислотами достаточно присутствия миллиграммовых количеств этих металлов в водных азотнокислых растворах при определенном соотношении Pu(IV) или Np(IV) и ДБФК (ДИАФК).

Показано, что с точки зрения образования осадков ТИАФ является по сравнению с ТБФ более предпочтительным экстрагентом, поскольку для их образования необходимо присутствия большего количества ДИАФ, особенно при  $[HNO_3]=0,2-1,0$  моль/л.

Существенную роль на состав образующихся осадков играют условия их получения: соотношение диалкилфосфорной кислоты и металла; их начальная концентрация в растворах; концентрация азотной кислоты в водной фазе; присутствие нейтрального фосфорорганического экстрагента; температура. Для четырехвалентного плутония идентифицированы следующие соединения:  $PuA_4$ ,  $Pu(NO_3)_2 \cdot (HA)_2$ ,  $Pu(NO_3)_3 \cdot HA$ ,  $Pu(NO_3)_3 \cdot (HA)_2$ ,  $Pu(NO_3)_2 A_2$ ,  $Pu(NO_3)_2 A_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Pu(NO_3)_2 A_2 \cdot (ТБФ)_x$  ( $x \approx 1$ ) с ДБФ и  $Pu(NO_3)_2 A_2$ ,  $Pu(NO_3)_2 A_2 \cdot 2HA$ ,  $Pu(NO_3)_2 A_2 \cdot 4HA$  – с ДИАФ [1–6]. Для четырехвалентного нептуния  $Np(NO_3)_2 A_2$ ,  $Np(NO_3)_2 A_2 \cdot 2HA$ ,  $Np(NO_3)_2 A_2 \cdot 4HA$  – с ДБФ и ДИАФ [6, 7].

В работе [4] определена растворимость осадков дибутилфосфатов плутония, отвечающих формуле  $Pu(NO_3)_2 A_2$ , в растворах азотной кислоты различной концентрации в зависимости от температуры и добавок урана, а также в системах ТБФ – парафин – 3 моль/л  $HNO_3$  в зависимости от концентрации трибутилфосфата. Показано, что растворимость полученных осадков увеличивается с ростом концентрации  $HNO_3$  и существенно зависит от температуры. Для описания полученных зависимостей авторами использовалось уравнение

$$S = \exp\{A \cdot T + (B + DT + ET^2) \cdot C\}, \quad (1)$$

где  $S$  – растворимость, мг/л;  $T$  – температу-

ра, °С; С – концентрация HNO<sub>3</sub>, моль/л.

Коэффициенты A=0,0383±0,004; B=0,37±0,03; D=(0,52±0,13)·10<sup>-2</sup>; E=(0,34±0,11)·10<sup>-4</sup> для плутония. Для нептуния коэффициенты A=0,0383±0,004; B=0,37±0,03; D=(0,52±0,13)·10<sup>-2</sup>; E=(0,34±0,11)·10<sup>-4</sup> определены в настоящей работе. Для расчета растворимости диизоамилфосфатов плутония и нептуния в водных азотнокислых растворах авторами работы [6] использовалось уравнение

$$S = \exp(A + BC), \quad (2)$$

где S – растворимость осадков плутония или нептуния, мг/л; С – концентрация HNO<sub>3</sub>, моль/л. Коэффициенты: A=1,11 и 1,63; B=0,16 и 0,12 для плутония и нептуния соответственно.

По формулам (1) и (2) рассчитаны растворимости комплексов Pu(IV) и Np(IV) с ДБФ и ДИАФ в интервале концентрации азотной кислоты от 0,2 до 3 моль/л (табл. 1).

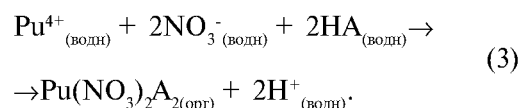
Из данных табл. 1 видно, что для образования осадков Pu(IV) и Np(IV) с соответствующими диалкилфосфорными кислотами достаточно миллиграммовых концентраций этих

Таблица 1  
Растворимость комплексов Pu(IV) и Np(IV) с ДБФК и ДИАФК в зависимости от концентрации азотной кислоты

НА	[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	Растворимость комплексов Me(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> A <sub>2</sub> , мг/л	
		Pu(IV)	Np(IV)
ДБФК	0,2	2,6	3,4
	0,5	3,0	4,1
	1	3,8	5,4
	3	10,4	16,6
ДИАФК	0,2	3,1	5,2
	0,5	3,3	5,4
	1	3,6	5,8
	3	4,9	7,3

металлов в водных азотнокислых растворах в присутствии определенных количеств ДБФК или ДИАФК.

Установлено, что в двухфазных экстракционных системах H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>-ТБФ(ТИАФ)-ДБФК(ДИАФК)-н-парафины четырехвалентные плутоний и нептуний взаимодействуют с дибутилфосфорной и диизоамилфосфорной кислотами по уравнению (для плутония):



Концентрации ионов, участвующих в образовании экстрагируемого комплекса Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>A<sub>2(орг)</sub> определяются с учетом гидролиза Pu(IV) и степени диссоциации азотной кислоты в водных азотнокислых растворах [8].

Для расчета ДБФК или ДИАФК в водной фазе ([HA]<sub>(водн)</sub>) использовалось уравнение [9]:

$$\{2K_2 \cdot K_d^2 + 2K_{2H} \cdot [\text{HNO}_3]_{3\text{нд}} \cdot \gamma_{\text{нд}} + K_{2H} \cdot K_{s2} \cdot K_d^2 \cdot [\text{HNO}_3]_{3\text{нд}} \cdot \gamma_{\text{нд}} \cdot [\text{S}] \cdot [\text{HA}]^2_{(\text{водн})} + \{K_d + K_d \cdot K_{s1} \cdot [\text{S}] + K_{H^+} \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} + (K_a / [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} + 1) \cdot [\text{HA}]_{(\text{водн})} - C_{\text{общ}} = 0,$$

где

C<sub>общ</sub> – исходная концентрация ДБФК или ДИАФК, моль/л;

[S] – концентрация ТБФ (ТИАФ) в органической фазе, моль/л;

$$K_d = [\text{HA}]_{(\text{орг})} / [\text{HA}]_{(\text{водн})};$$

$$K_2 = [(\text{HA})_2]_{(\text{орг})} / [\text{HA}]^2_{(\text{орг})};$$

$$K_{2H} = [(\text{HA})_2 \cdot \text{HNO}_3]_{(\text{орг})} / [\text{HNO}_3]_{3\text{нд}} \cdot \gamma_{\text{нд}} \cdot [\text{HA}]^2_{(\text{орг})};$$

$$K_{H^+} = [(\text{HA}^+)]_{(\text{водн})} / [\text{HA}]_{(\text{водн})} \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+};$$

$$K_{s1} = [\text{HA} \cdot \text{S}]_{(\text{орг})} / [\text{HA}] \cdot [\text{S}]_{(\text{орг})};$$

$$K_{s2} = [(\text{HA})_2 \cdot \text{HNO}_3]_{(\text{орг})} / [(\text{HA})_2 \cdot \text{HNO}_3]_{(\text{орг})} \cdot S_{(\text{орг})};$$

$$K_a = [\text{H}^+]_{(\text{водн})} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{A}^-]_{(\text{водн})} / [\text{HA}]_{(\text{водн})}.$$

Уточненные значения K<sub>d</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>2H</sub>, K<sub>H<sup>+</sup></sub>, K<sub>s1</sub>, K<sub>s2</sub>, K<sub>a</sub> приведены в [9, 10].

Концентрации ДБФК (ДИАФК) при которых возможно образование осадков с Pu(IV) и Np(IV) в экстракционных системах представлены в табл. 2 и рис. 1.

Таблица 2

Концентрации ДБФК и ДИАФК, при которых возможно образование осадков с Pu(IV) и Np(IV) типа  $Me(NO_3)_2A_2$  в системах  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ(ТИАФ)-ДБФК(ДИАФК)-н-парафины

[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	ДБФК <sub>общ</sub> , г/л		ДИАФК <sub>общ</sub> , г/л	
	для Pu(IV)	для Np(IV)	для Pu(IV)	для Np(IV)
0,2	0,08	0,10	0,88	1,48
0,5	0,24	0,32	1,14	1,85
1	1,17	1,66	1,29	2,3
3	42	67	1,81	2,65

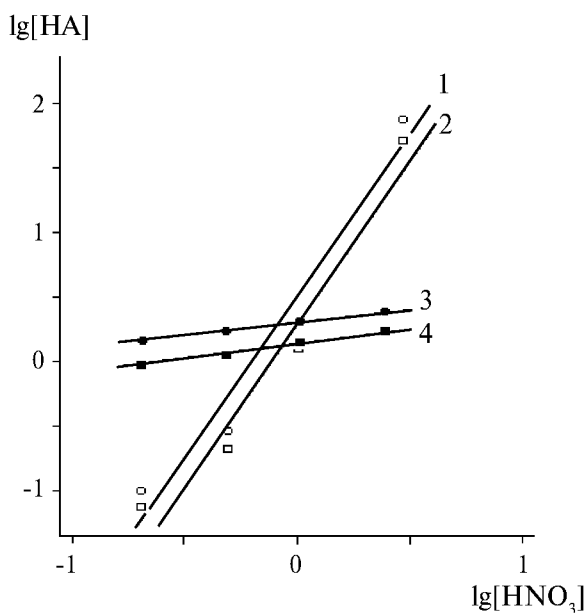


Рисунок. Концентрации ДБФК, ДИАФК, при которых возможно образование осадков с Pu(IV) и Np(IV) типа  $Me(NO_3)_2A_2$  в системах  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ(ТИАФ)-ДБФК(ДИАФК)-н-парафины:  
 ДБФК: 1 – Np(IV), 2 – Pu(IV);  
 ДИАФК: 3 – Np(IV), 4 – Pu(IV)

На рисунке концентрация азотной кислоты выражена в моль/л, а общие концентрации диалкилфосфорных кислот в двухфазных экстракционных системах – в г/л.

Далее выполнена оценка времени, необходимого для образования в экстракционных системах концентраций ДБФК (ДИАФК) от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л применительно к следующим условиям, принятыми для расчета (табл. 3): МЭД = 0,04 мкР·с/л (мощность экспозиционной дозы), средняя концентрация Np в экстракционных системах – 1,0 г/л, Pu – 6,0 г/л. Для расчета использованы: значения констант гидролиза  $K_{ДБФК} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{-1}$ ;  $K_{ДИАФК} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$  (для 1,1 моль/л ДИАФК) [11], радиационно-химические выходы ДБФК для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -радиолиза равные 1,0 и 0,8 соответственно [12], а также принималось, что  $(G_{ДБФК})_{\alpha} \approx (G_{ДИАФК})_{\alpha}$  и  $(G_{ДБФК})_{\gamma} \approx (G_{ДИАФК})_{\gamma}$

$$(G_{ДБФК})_{Н+} = [ТБФ] \cdot K = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л·ч;}$$

$$(G_{ДИАФК})_{Н+} = [ТИАФ] \cdot K = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л·ч;}$$

$$(G_{ДБФК, ДИАФК})_{\alpha Pu} = A(\text{расп/мин·мкг}) \cdot [Pu] \cdot \tau(\text{ч}) \cdot \cdot \text{Э}(\text{Эв}) \cdot 1/100(\text{Эв}) \cdot 1(\text{молекул/100 Эв}) \cdot 1/6,02 \cdot 10^{23};$$

$$(G_{ДБФК, ДИАФК})_{\alpha Np} = A(\text{расп/мин·мкг}) \cdot [Np] \cdot \tau(\text{ч}) \cdot \cdot \text{Э}(\text{Эв}) \cdot 1/100(\text{Эв}) \cdot 1(\text{молекул/100 Эв}) \cdot 1/6,02 \cdot 10^{23};$$

Таблица 3

Образование ДБФК, ДИАФК в двухфазных экстракционных системах  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ-н-парафины  
 $[Pu] = 6 \text{ г/л}$ ,  $[Np] = 1 \text{ г/л}$ ,  $[MЭД] = 0,04 \text{ мкР·с/л}$

Диалкилфосфорная кислота	[ДБФК]([ДИАФК]), моль/л			
	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	Время, необходимое для образования ДБФК (ДИАФК), сут			
ДБФК	1,3	6,7	26,9	134,4
ДИАФК	0,7	3,4	13,7	68,2

Таблица 4

Время, необходимое для образования осадков Pu(IV) и Np(IV) типа  $Me(NO_3)_2A_2$  в системах  $H_2O-HNO_3$ -ТБФ(ТИАФ)-ДБФК(ДИАФК)-н-парафины  
 $[HNO_3] = 0,2 \text{ моль/л}$

Концентрация диалкилфосфорных кислот, моль/л					
ДБФК			ДИАФК		
$2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
Время, необходимое для образования осадка, сут					
1,3	2,5	3,1	0,7	12,6	21,1
Характеристика системы					
Раствор	Осадок Pu	Осадок Np	Раствор	Осадок Pu	Осадок Np

$$(G_{\text{ДБФК, ДИАФК}})_{\gamma} = MЭД \cdot 7,1 \cdot 10^4 (\text{МЭв}) \cdot 1/100 (\text{Эв}) \cdot 0,8 (\text{молекул}/100 \text{ Эв}) \cdot 1/6,02 \cdot 10^{23};$$

$$G_{\text{ДБФК}} = (G_{\text{ДБФК}})_{\text{H}^+} + (G_{\text{ДБФК}})_{\alpha\text{Pu}} + (G_{\text{ДБФК}})_{\alpha\text{Np}} + (G_{\text{ДБФК}})_{\gamma} = 4 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л·ч}) + 2,2 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л·ч}) + 3,8 \cdot 10^{-15} (\text{моль/л·ч}) + 3,2 \cdot 10^{-16} (\text{моль/л·ч}) \cong 6,2 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л·ч});$$

$$G_{\text{ДИАФК}} = (G_{\text{ДИАФК}})_{\text{H}^+} + (G_{\text{ДИАФК}})_{\alpha\text{Pu}} + (G_{\text{ДИАФК}})_{\alpha\text{Np}} + (G_{\text{ДИАФК}})_{\gamma} = 1 \cdot 10^{-5} (\text{моль/л·ч}) + 2,2 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л·ч}) + 3,8 \cdot 10^{-15} (\text{моль/л·ч}) + 3,2 \cdot 10^{-16} (\text{моль/л·ч}) \cong 12,2 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л·ч}).$$

Как следует из расчетных данных на аффинаже плутония и нептуния, основной вклад в увеличение количества дибутилфосфорной и ди-изоамилфосфорной кислот вносит кислот-

ный гидролиз и  $\alpha$ -радиолиз ТБФ и ТИАФ. В случае отсутствия межциклового обработки экстрагента рост концентрации соответствующих диалкилфосфорных кислот до  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л достигается в двухфазных экстракционных системах за  $\sim 1,3$  сут для ТБФ и  $\sim 0,7$  сут для ТИАФ. Однако такая концентрация диалкилфосфорных кислот не приведет к образованию осадков с четырехвалентными плутонием и нептунием (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует, что с точки зрения образования осадков ТИАФ может быть более привлекательным экстрагентом по сравнению с ТБФ, поскольку для образования осадков с четырехвалентными плутонием и нептунием необходимо присутствия большего количества ДИАФК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В.Б., Смелов В.С. // Атомная энергия. 1958. № 5. С.542–546.
2. Сохина Л.П., Соловкин А.С., Тетерин Э.Г. и др. О дибутилфосфатах четырехвалентного плутония, циркония и тория, образующихся в растворах три-н-бутилфосфата (ТБФ) //Радиохимия. 1978. Т. 20, №.1. С.28–34.
3. Сохина Л.П., Богданов Ф.А., Соловкин А.С. и др. О взаимодействии четырехвалентного плутония с ди-н-бутилфосфорной кислотой в органической фазе // Ж. неорганической химии. 1976. Т.21, № 9. С.2471–2478.
4. Сохина Л.П., Ровный С.И., Гончарук Л.В. и др. О растворимости ди-н-бутилфосфата четырехвалентного плутония // Радиохимия. 1988, Т.30, №3. С.418–420.
5. Pasquiou J.Y., Livet J., Germain M., Musikas C. Pu(IV)-Dibutylphosphate complexes in the Purex process // Inst. Chem. Eng. Symposium Series. 1987. № 103. P.207–216.
6. Сохина Л.П., Ровный С.И., Гончарук Л.В. и др. Взаимодействие Np(IV) и Pu(IV) с диизоамилфосфорной кислотой // Радиохимия. 1988. Т.30. № 5. С.610–614.
7. Сохина Л.П., Гончарук Л.В., Соловкин А.С. Ди-н-бутилфосфаты нептуния // Радиохимия. 1981. Т.23. №.1. С.82–87.
8. Зельвенский М.Я., Соловкин А.С. Коэффициенты активности компонентов системы макроконцентрации  $\text{Pu}(\text{OH})_i^{(4-i)+}$  ( $i=0-4$ )- $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C // Радиохимия. – 1980. Т. 22. № 5. С. 642–652.
9. Соловкин А.С., Лобанов А.В. Определение состава соединений, образующихся в экстракционных системах  $\text{H}_2\text{O-HNO}_3$ -разбавитель-ТБФ(ТИАФ)-ДБФ(ДИАФ)-Pu(IV) // Радиохимия. 1990. Т.32. № 3. С.86–91.
10. Соловкин А.С., Лобанов А.В. Экстракция Np(IV) дибутилфосфорной и диизоамилфосфорной кислотами из водных азотнокислых растворов //Радиохимия. 1993. Т35. № 6. С.63–69.
11. Владимирова М.В., Куликов И.А., Куприй А.А. Кислотный гидролиз триалкилфосфатов // Атомная энергия. 1991. Т. 70, № 2. С. 89–94.
12. Куликов И.А., Керманов Н.В., Сосновский О.А. и др. Влияние  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучений на разложение трибутилфосфата и коэффициенты распределения  $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  // Радиохимия. 1981. Т.23. № 6. С.825–831.