

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИЯТШ

\_\_\_\_\_ О.Ю. Долматов  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

**ЭКСТРАКЦИЯ  $UO_2(NO_3)_2$  В ПРИУТСТВИИ  $Ca(NO_3)_2$**

Описание лабораторной работы  
по учебной дисциплине «Радиохимия»  
для студентов IV курса, обучающихся по направлению  
18.05.02 «Химическая технология материалов  
современной энергетики»

Томск 2022

УДК 541.15

Лабораторная работа по Радиохимии «Экстракция  $UO_2(NO_3)_2$  в присутствии  $Ca(NO_3)_2$ » для студентов IV курса, обучающихся по направлению 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.А. Карелин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 20 с.

В лабораторной работе описаны основы экстракционного метода разделения, очистки от примесей и концентрирования уранилнитрата при использовании нитрата кальция в качестве высаливателя.

**УДК 543.52:546.791**

**ББК 00000**

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано  
к изданию методическим семинаром отделения  
ядерно-топливного цикла ИЯТШ  
«\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2022 г.

Руководитель ОЯТЦ (на правах кафедры)  
доктор технических наук, доцент \_\_\_\_\_ *А.Г. Горюнов*

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

© Карелин В.А., 2022

## Содержание

Введение .....	1
1. Теоретические основы процесса .....	4
1.1. Общая характеристика экстракции .....	4
1.2. Классификация экстрагентов и механизмов экстракции соединений урана .....	5
1.3. Экстракция нейтральными экстрагентами .....	8
2. Методика проведения исследований .....	11
2.1 Реактивы, посуда .....	11
2.2 Последовательность выполнения исследований .....	12
2.3 Ферро-фосфатно-ванадатный метод определения концентрации урана .....	14
2.4 Вопросы (для самоконтроля) .....	42

## **Введение**

При создании промышленных предприятий по переработке облученного ядерного топлива в России возникает необходимость интенсификации исследований процессов, связанных с переработкой многокомпонентных систем. Для решения таких задач необходимо более детальное изучение процессов выделения очень малых (так называемых «радиохимических») количеств радиоактивных веществ в присутствии макрокомпонентов, имеющих на несколько порядков меньший радиоактивный фон и находящихся в непропорционально больших количествах по сравнению с целевым (выделяемым) элементом. Поэтому в учебных заведениях проведение цикла лабораторных работ по исследованию вышеуказанных процессов становится актуальной задачей.

Лабораторная работа, по исследованию влияния нитрата кальция на полноту экстракции урана, позволяет получить представление об особенностях, преимуществах и специфике поведения урана в экстракционных процессах.

Предлагаемая лабораторная работа наиболее удобна в освоении современных методов выделения, разделения и концентрирования радиоактивных элементов и ознакомления с наиболее часто встречающимися практическими приемами работы с радиоактивными веществами.

Поскольку в современной практике экстракционный метод вытеснил все применявшиеся ранее методы, знание особенностей экстракционных процессов является ключевой задачей при ознакомлении с радиохимическими процессами.

## **1 Теоретические основы процесса**

### **1.1 Общая характеристика экстракции**

**Экстракция** – это извлечение какого-либо вещества из одной фазы в другую (от латинского *extrago* – вытягиваю, извлекаю). В более узком смысле можно говорить о жидкостной экстракции.

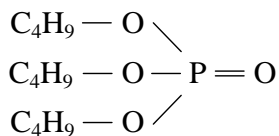
**Жидкостная экстракция** – это процесс извлечения вещества из одной жидкой фазы (обычно водного раствора) в другую (обычно органическую). В настоящее время жидкостную экстракцию широко применяют в аналитической и препаративной химии, в физико-химических исследованиях, в технологии для извлечения и очистки цветных и редких металлов, в радиохимии и радиохимической технологии для разделения и очистки радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов. Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют **экстрагентом** или может содержать разбавитель, а также другие добавки. Экстрагент образует с веществом, извлекаемым из водной фазы в органическую, **экстракционное соединение**. Как и экстрагент, экстракционное соединение мало растворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе. При этом извлекаемое вещество переходит из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором кроме экстрагента (Э) и экстракционного соединения (ЭС) присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты. **Разбавитель** – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, для повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств органической фазы (уменьшения вязкости, изменения или увеличения плотности).

## **1.2 Классификация экстрагентов и механизмов экстракции соединений урана**

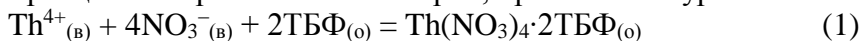
Рассмотрим экстрагенты и наиболее характерные для них механизмы по классификации, принятой в технологии [1].

### **Первая группа – нейтральные экстрагенты.**

К этой группе экстрагентов относятся кислородсодержащие растворители: спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и нейтральные фосфорорганические соединения. Например, нейтральным экстрагентом является **трибутиловый эфир фосфорной кислоты – трибутилфосфат (ТБФ)**:

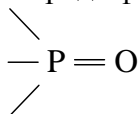


ТБФ способен экстрагировать четырех- и шестивалентные актиноиды из азотнокислых водных растворов. Например, экстракция четырехвалентного тория, протекает по уравнению:



Нижние индексы (в) и (о) обозначают водную и органическую фазы.

Образующееся по реакции (1) экстракционное соединение  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$  представляет собой координационное (комплексное) соединение, в котором электроно-донорный атом кислорода фосфорильной группы



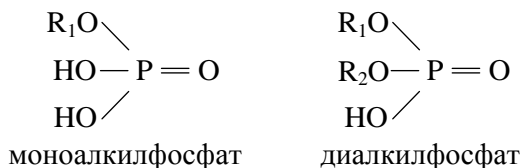
образует донорно-акцепторную связь с экстрагируемым металлом.

Образование такого экстракционного соединения рассматривают как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом.

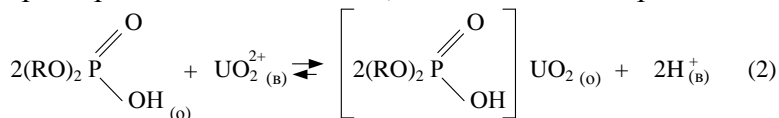
В реакции (1) образуется **дисольват нитрата тория с ТБФ**.

Рассмотренный **механизм экстракции** с образованием в органической фазе сольватов называется **сольватным или координационным**.

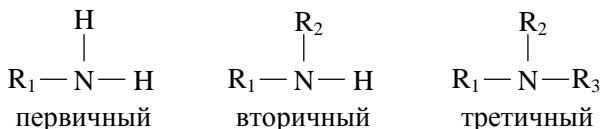
**2-я группа – органические кислоты**, например, ацетилацетон, теноилтрифторацетон, кислые алкилфосаты:



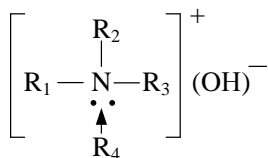
Экстракция урана экстрагентами 2-ой группы протекает по катионообменному механизму. В этом случае экстрагируемый металл в форме катиона переходит в органическую фазу, замещая водород органической кислоты, являющейся экстрагентом.



**3-я группа экстрагентов – органические амины.** Амины – это продукты замещения водорода в аммиаке на органические радикалы

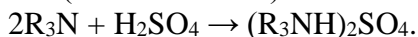


К аминам относятся такие **четвертичные аммониевые основания (ЧАО) и их соли:**

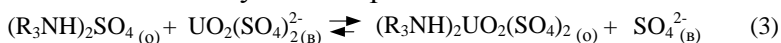


В аминах, как и в аммиаке, азот имеет неподеленную пару электронов, что обуславливает их способность к образованию координационных соединений.

Подобно аммиаку амины реагируют с кислотами, образуя соль амина (алкиламмония)



Соли аминов и служат экстрагентами:

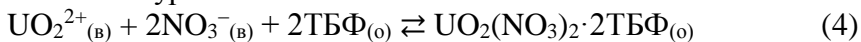


Этот механизм экстрагирования является по существу анионообменным и амины ведут себя подобно анионообменной смоле (только жидкой).

### 1.3 Экстракция нейтральными экстрагентами

Из нейтральных экстрагентов в химической технологии урана наибольшее распространение получил **трибутилфосфат**. ТБФ является эффективным экстрагентом для четырех- и шестивалентных актиноидов из азотнокислых водных растворов. ТБФ удовлетворительно экстрагирует тяжелые трехвалентные элементы при создании соответствующих условий и плохо или совсем не экстрагирует одно- и двухвалентные.

Экстракция азотнокислой соли уранила трибутилфосфатом протекает по уравнению:



Из уравнения видно, что ТБФ экстрагирует уранилнитрат в виде безводного сольвата с молекулярным соотношением нитрата к ТБФ, равным 1:2, т.е. в виде дисольвата нитрата уранила.

Реакцию экстрагирования урана можно охарактеризовать концентрационной константой равновесия, которая для реакции (4) имеет вид:

$$K_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ]_{(O)}}{[UO_2^{2+}]_{(B)} \cdot [NO_3^{-}]_{(B)}^2 \cdot [ТБФ]_{(O)}^2} \cdot \frac{\gamma_{эс}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\gamma}^2}, \quad (5)$$

где квадратные скобки обозначают равновесные концентрации соответствующих веществ;

$\gamma_{эс}$ ,  $\gamma_{\gamma}$ ,  $\gamma_{\pm}$  – коэффициенты активности сольвата, экстрагента и средний коэффициент активности электролита.

С количественной стороны экстракция данного металла характеризуется коэффициентом распределения  $\alpha$ , представляющим собой отношение общих (аналитических) концентраций металла в органической и водной фазах, находящихся в равновесии:

$$\alpha = \frac{c_{U(O)}}{c_{U(B)}} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ]_{(O)}}{[UO_2^{2+}]_{(B)}} \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) получаем **уравнение изотермы экстракции** азотнокислого уранила трибутилфосфатом (2):



$$\alpha_U = K_U \cdot [NO_3^-]_{(B)}^2 \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_3^2}{\gamma_{эс}} \quad (7)$$

**Природа экстрагируемого соединения, экстрагента и температура оказывают влияние на коэффициент распределения через константу К.** Из уравнения изотермы экстракции видно, что коэффициент распределения представляет собой сложную функцию концентраций анионов и экстрагента, а также коэффициентов активности реагирующих веществ, и поэтому в общем случае является переменной величиной. Зависимость  $\alpha$  от концентрации  $UO_2(NO_3)_2$ , полученная экспериментально, показана на рис. 1.

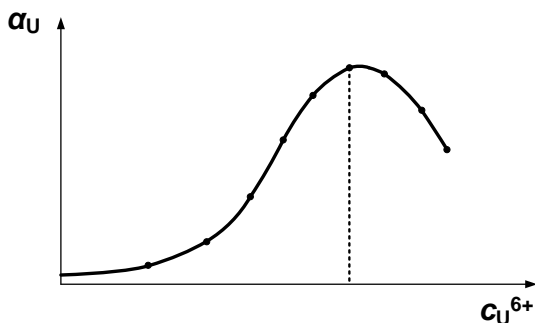


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения урана от его концентрации в водной фазе при экстракции ТБФ

**Изотермы экстракции отражают и влияние неэкстрагирующейся соли или кислоты с одноименным анионом.** Такие соединения при введении их в экстракционную систему увеличивают коэффициенты распределения экстрагирующихся соединений и называются **высаливателями**.

При экстракции ТБФ нитратов актинидов, лантанидов в качестве высаливателей применяют азотную кислоту и неэкстрагируемые нитраты одно-, двух- и трехвалентных металлов (щелочных, щелочноземельных, Al, Fe и т.д.).

Как видно из уравнения (7) увеличение концентрации анионов  $\text{NO}_3^-$ , относящихся к высаливателю, приводит к увеличению коэффициента распределения  $\alpha$ . Этот эффект вытекает из закона действующих масс и не зависит от индивидуальности высаливателя. Однако, экспериментально установлено, что  $\alpha$  зависит от природы и концентрации катиона высаливателя, что объясняется его гидратацией. Чем больше гидратирован катион высаливателя, тем сильнее он увеличивает коэффициент распределения. Этот эффект обусловлен тем, что катион высаливателя в водном растворе понижает концентрацию свободной воды за счет собственной гидратации.

Сильными высаливателями для  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  являются  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Коэффициент распределения  $\alpha$  имеет важное значение с точки зрения технологии экстракционных процессов (1).

**1 Чем выше коэффициент распределения, тем большее количество вещества можно извлечь за одну операцию (контакт) экстрагирования.** Поэтому желательно иметь экстрагенты с высокими коэффициентами распределения. При коэффициенте распределения, равном 10, уже при одном контакте извлечение составляет 90 %. Однако и при сравнительно невысоком  $D$  можно добиться хорошего извлечения повторением операций экстрагирования. Даже для такого низкого коэффициента распределения, равного 1, за пять контактов можно получить 97 %-ное извлечение ( $0,50 + 0,25 + 0,125 + 0,063 + 0,032 = 0,97$  или 97 %).

**2 Различия коэффициентов распределения ценного компонента и примесей позволяют эффективно их разделить в процессе экстракции.**

**3 Даже небольшое различие коэффициентов распределения двух химически близких веществ дает возможность разделять их экстракционным методом и селективно выделять их.**

Например, экстракция дает возможность разделить близкие по свойствам U и Pu, Nb и Ta и т.п.

## 2 Экспериментальная часть

**Цель работы:** провести экстракционное извлечение урана (6+) из нитратного раствора трибутилфосфатом в синтине или бензине калоша с высаливателем и без высаливателя определять коэффициент распределения урана, выяснить влияние высаливателя на величину коэффициента распределения.

### 2.1 Реактивы, посуда

- трибутилфосфат (ТБФ) – 20 мл.;
- синтин или бензин галоша – 25 мл.;
- азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , концентрированная – 20 мл.;
- уранилнитрат  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 0,2 М раствор – 25 мл.;
- нитрат кальция 40 %-ный раствор – 10 мл., готовится из кристаллогидрата  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- колбы конические плоскодонные на 50 мл – 4 шт.;
- автоматическая микропипетка – 1 шт.;
- делительные воронки на 100 мл – 4 шт.;
- стаканы объемом 50 мл – по 4 шт.;
- цилиндры мерные объемом 10, 20 и 50 мл – по 3 шт.;
- коническая колба объемом 50 мл – 2 шт.;
- конические колбы на 250 мл – 4 шт.;
- бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- штатив для бюретки – 1 шт.;
- плитка электрическая;
- ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , концентрированная ( $d = 1,6$  г/мл) – 30 мл.;
- соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10 % раствор в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 10 мл.;
- мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , 10 % раствор – 80 мл.;
- дифениламиносульфонат натрия, 0,5 % раствор в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2 мл.;
- ванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 0,042 н. раствор – 80 мл.

## 2.2 Выполнение работы

2.2.1 При проведении экстракции ТБФ применяют легкий разбавитель – синтин или бензин калоша. Для этого в конической колбе объемом 50 мл приготавливают органическую фазу (ОФ) – 30 %-ный об. раствор ТБФ в синтине или бензине галоша. Объем ОФ – 10 мл.

Приготовленную таким образом органическую фазу используют для экстракционного извлечения урана без высаливателя и с высаливателем.

### 2.2.2 Экстракция без высаливателя.

2.2.2.1 Проводят экстракционное извлечение урана ТБФ из водного азотнокислого раствора уранилнитрата без высаливателя при соотношении объемов О:В = 1:2.

Для этого в коническую колбу объемом 50 мл с пробкой вносят 5 мл 20 %-ного раствора уранил-нитрата и 2,5 мл 30 %-ного раствора ТБФ в синтине или бензине галоша. Коническую колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают на автоматическом встряхивателе в течение 5 минут.

2.2.2.2 Полученную смесь переносят из конической колбы в делительную воронку объемом 100 мл. После расслаивания фаз (~3 мин) нижний водный слой (рафинат) осторожно сливают с помощью стеклянного крана из делительной воронки в стакан объемом 50 мл.

*Внимание! Перед использованием стеклянный кран делительной воронки необходимо смазать вазелиновым маслом, чтобы обеспечить плавность его вращения и тем самым точность и полноту отделения водной фазы от органической.*

2.2.2.3 Органическую фазу (верхний слой) из делительной воронки сливают в специальную колбу для отходов, содержащих органические жидкости. Из водной фазы автоматической пипеткой в коническую колбу объемом 250 мл отбирают 1 мл водного раствора (рафината) на анализ (*нулевая проба*).

### 2.2.3 Экстракция с высаливателем.

2.2.3.1 Проводят экстракционное извлечение урана ТБФ из водного азотнокислого раствора уранилнитрата с высаливателем при соотношении объемов О:В = 1:2.

Приготавливают *3 пробы* уранилнитрата с разным количеством высаливателя.

Для приготовления *1-ой пробы* в коническую колбу объемом 50 мл с пробкой вносят 5 мл 20 %-ного раствора уранил-нитрата  $UO_2(NO_3)_2$ , 2,5 мл 30 %-ного раствора ТБФ в синтине или бензине галоша и **1 мл** 40 %-ного нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2$ . Коническую колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают на автоматическом встряхивателе в течение 5 минут.

Для приготовления *2-ой пробы* в коническую колбу объемом 50 мл с пробкой вносят 5 мл 20 %-ного раствора уранил-нитрата  $UO_2(NO_3)_2$ , 2,5 мл 30 %-ного раствора ТБФ в синтине или бензине галоша и **3 мл** 40 %-ного нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2$ . Коническую колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают на автоматическом встряхивателе в течение 5 минут.

Для приготовления *3-ей пробы* в коническую колбу объемом 50 мл с пробкой вносят 5 мл 20 %-ного раствора уранил-нитрата  $UO_2(NO_3)_2$ , 2,5 мл 30 %-ного раствора ТБФ в синтине или бензине галоша и **5 мл** 40 %-ного нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2$ . Коническую колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают на автоматическом встряхивателе в течение 5 минут.

2.2.3.2 Каждую из 3-х полученных проб по отдельности переносят из конических колб в делительные воронки объемом по 100 мл каждая. После расслаивания фаз (~3 мин) в каждой делительной воронке нижний водный слой (рафинат) осторожно сливают с помощью стеклянного крана из делительной воронки в стакан объемом 50 мл.

В результате получают *3 стакана с тремя водными растворами (рафинатами)*, содержащих разные остаточные количества уранилнитрата.

2.2.3.3 Органическую фазу (верхний слой) из каждой делительной воронки сливают в специальную колбу для отходов, содержащих органические жидкости.

Из каждого из 3-х стаканов с водными растворами (рафинатами) автоматической пипеткой отбирают по 1 мл в три конические колбы каждая объемом 250 мл.

В результате получают пробу 1, пробу 2 и пробу 3.

Внимание! Колбы с каждой из полученных проб: нулевая проба, проба 1, проба 2 и проба 3 подписывают во избежание ошибок при проведении анализа.

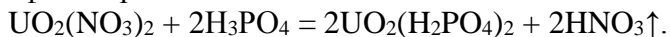
2.2.3.4 Органическую фазу из каждой делительной воронки сливают в специальную колбу для отходов, содержащих органические жидкости.

### 2.3 Ферро-фосфатно-ванадатный методом

Концентрацию урана в каждой из проб, отобранных из водных фаз с высаливателем и без высаливателя определяют экспрессным **ферро-фосфатно-ванадатным методом** [3].

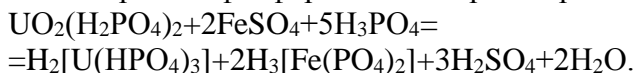
Этот метод основан на титровании  $U^{6+}$  ванадатом аммония  $NH_4VO_3$  в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

Пробу анализируемого раствора  $UO_2(NO_3)_2$  сначала обрабатывают избытком ортофосфорной кислоты при кипячении для удаления азотной кислоты и перевода всего  $U^{6+}$  в кислый фосфат по реакции:



Присутствие в растворе азотной кислоты приведет в дальнейшем на операции восстановления урана к уничтожению (окислению) восстановителя.

После этого  $U^{6+}$  восстанавливают до  $U^{4+}$  железом (2+) в избытке горячего фосфорнокислого раствора по реакции:



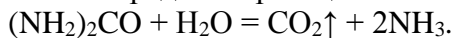
Избыток  $\text{Fe}^{2+}$  и восстановленные примеси (Mo, As и др.) окисляют на холоду азотной кислотой до высших степеней окисления по реакции:



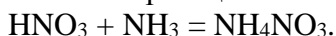
$\text{U}^{4+}$  в это время находится в растворе в виде прочного фосфатного комплекса и при температуре 15-20 °С не окисляется.

Далее избыточную азотную кислоту связывают мочевиной. Этот процесс протекает в две стадии.

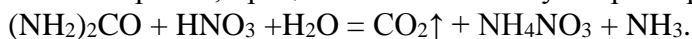
Вначале мочевина подвергается гидролизу в кислой и щелочной средах по реакции:



Затем выделившийся аммиак взаимодействует с азотной кислотой по реакции:

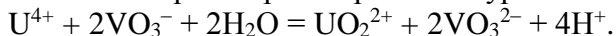


Таким образом, процесс описывается суммарной реакцией:



При неполном удалении азотной кислоты из раствора определения концентраций урана в анализируемом растворе будет заниженным. Признаком полного удаления  $\text{HNO}_3$  является отсутствие пузырьков выделяющегося газа.

Далее раствор  $\text{U}^{4+}$  титруют раствором ванадата аммония. Суммарная реакция окисления урана (4+) ионами ванадия (5+) в сильноокислых растворах выражается уравнением:



### **Последовательность операций при проведении анализа:**

2.3.1 В каждую из полученных проб *нулевая проба, проба 1, проба 2* и *проба 3*, находящихся в конических колбах на 250 мл мерным цилиндром на 25 мл добавляют по 15 мл концентрированной ортофосфорной кислоты.

2.3.2 Раствор нагревают до кипения и кипятят 4-6 минут (не более!!!), так как длительное кипячение приведет к пригоранию ортофосфорной кислоты на дне каждой из колб.

2.3.3 Далее раствор охлаждают до 80-90 °С, разбавляют дистиллированной водой до 25 мл (добавляют по ~10 мл воды) и тщательно перемешивают.

Затем в каждую колбу с помощью цилиндра на 10 мл добавляют по 5 мл 10 % раствора соли Мора в 0,5 н. серной кислоте и снова тщательно перемешивают.

2.3.4 Полученные растворы нагревают до кипения на плитке и затем охлаждают до 15-20 °С.

2.3.5 Далее к раствору при энергичном перемешивании добавляют порциями по 0,2-0,3 мл концентрированной азотной кислоты до тех пор, пока не исчезнет появляющаяся вначале коричневая окраска. Исчезновение коричневой окраски указывает на окончание окисления  $Fe^{2+}$ .

Цвет раствора становится таким, каким он был до приливания азотной кислоты.

2.3.6 После этого к каждому раствору сразу же добавляют при тщательном перемешивании по 15-20 мл 10 % раствора мочевины, 2-3 капли 0,5 % раствора индикатора – дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,042 N раствором ванадата аммония ( $NH_4VO_3$ ) до появления устойчивой фиолетовой окраски.

*Внимание! Индикатор – дифениламиносульфонат натрия – в каждую анализируемую пробу добавляют только после того, как оттитрована предыдущая проба. Это необходимо для того, чтобы не произошло разложение индикатора при длительном стоянии пробы.*

2.3.7 При расчете количества  $U^{6+}$  в пробе принимают, что 1 мл раствора ванадата аммония соответствует 4,99 мг урана.

Концентрацию урана в исследуемом урансодержащем растворе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{4,99V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot 1000} = \frac{4,99V_2}{V_1}, \text{ г/л,}$$

где  $V_1$  – объем исходного урансодержащего раствора – 1 мл;



$V_2$  – объем 0,042 N раствора ванадата аммония, пошедшего на титрование – 28,7 мл.

Концентрация урана в исходном урансодержащем растворе  $N_{исх}$  составила 143,2 г/л (0,39 N\*). \*При расчете необходимо уточнить концентрацию урана в исходном растворе (она написана на колбе, из которой отбирали урановый раствор для проведения экстракции).

2.3.8 Вычисляют равновесные концентрации урана в органических фазах, используя при расчетах концентрацию урана в исходном растворе, равновесные концентрации в водных фазах, а также равновесные объемы водной и органической фаз при экстракции с различными количествами высаливателя и без него.

На титрование рафината, полученного после экстракции ТБФ без высаливателя, расходуется  $V_0$ , мл титранта (0,042 N раствора ванадата аммония  $NH_4VO_3$ ). При титровании 3-х проб рафината ТБФ с высаливателем расходуется  $V_{1 \text{ раф}}$ ,  $V_{2 \text{ раф}}$  и  $V_{3 \text{ раф}}$ , мл ванадата аммония.

По закону эквивалентов для  $UO_2(NO_3)_2$ , находящегося в нулевой, 1-ой, 2-ой и 3-ей пробах рафината:

$$V_{(0 NH_4VO_3)} \cdot N_{(NH_4VO_3)} = V_{(0 \text{ раф})} \cdot N_{(0 \text{ раф})} \quad (8)$$

$$V_{(1 NH_4VO_3)} \cdot N_{(NH_4VO_3)} = V_{(1 \text{ раф})} \cdot N_{(1 \text{ раф})} \quad (9)$$

$$V_{(2 NH_4VO_3)} \cdot N_{(NH_4VO_3)} = V_{(2 \text{ раф})} \cdot N_{(2 \text{ раф})} \quad (10)$$

$$V_{(3 NH_4VO_3)} \cdot N_{(NH_4VO_3)} = V_{(3 \text{ раф})} \cdot N_{(3 \text{ раф})} \quad (11)$$

где  $V_{(0 NH_4VO_3)}$ ,  $V_{(1 NH_4VO_3)}$ ,  $V_{(2 NH_4VO_3)}$ ,  $V_{(3 NH_4VO_3)}$ , а также  $V_{(0 \text{ раф})}$ ,  $V_{(1 \text{ раф})}$ ,  $V_{(2 \text{ раф})}$  и  $V_{(3 \text{ раф})}$  – объемы  $NH_4VO_3$ , а также уранил-сульфата в рафинате, мл;

$N_{(NH_4VO_3)}$  и  $N_{(0 \text{ раф})}$ ,  $N_{(1 \text{ раф})}$ ,  $N_{(2 \text{ раф})}$  и  $N_{(3 \text{ раф})}$  – концентрации  $NH_4VO_3$  и уранил-нитрата в рафинатах, N.

Из уравнений (8, 9, 10, 11) выразим  $N_{(0 \text{ раф})}$ ,  $N_{(1 \text{ раф})}$ ,  $N_{(2 \text{ раф})}$ ,  $N_{(3 \text{ раф})}$ :

$$N_{(0 \text{ раф})} = \frac{V_{(0 NH_4VO_3)} \cdot N_{(NH_4VO_3)}}{V_{(0 \text{ раф})}}, \quad (12)$$

$$N_{(1 \text{ раф})} = \frac{V_{(1 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot N_{(\text{NH}_4\text{VO}_3)}}{V_{(1 \text{ раф})}}, \quad (13)$$

$$N_{(2 \text{ раф})} = \frac{V_{(2 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot N_{(\text{NH}_4\text{VO}_3)}}{V_{(2 \text{ раф})}}, \quad (14)$$

$$N_{(3 \text{ раф})} = \frac{V_{(3 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot N_{(\text{NH}_4\text{VO}_3)}}{V_{(3 \text{ раф})}}, \quad (15)$$

Величины  $V_{(\text{NH}_4\text{VO}_3)}$ ,  $V_{(0 \text{ раф})}$ ,  $V_{(1 \text{ раф})}$ ,  $V_{(2 \text{ раф})}$ ,  $V_{(3 \text{ раф})}$ , а также и  $N_{(0 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$ ,  $N_{(1 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$ ,  $N_{(2 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$  и  $N_{(3 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$  из условий эксперимента известны.

Обычно на титрование берут по 1 мл каждого из рафинатов, поэтому  $V_{(0 \text{ раф})} = V_{(1 \text{ раф})} = V_{(2 \text{ раф})} = V_{(3 \text{ раф})} = 1 \text{ мл}$ .

Объем  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  составил  $V_{(0 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$ , мл – без высаливателя, а при титровании проб, содержащих 1, 3 и 5 мл высаливателя объем  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  составил  $V_{(1 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$ ,  $V_{(2 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$  и  $V_{(3 \text{ NH}_4\text{VO}_3)}$  мл, соответственно.

В результате получим четыре величины концентрации  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  – при проведении экстракции без высаливателя и с высаливателем  $N_{(0 \text{ раф})}$ ,  $N_{(1 \text{ раф})}$ ,  $N_{(2 \text{ раф})}$  и  $N_{(3 \text{ раф})}$ .

Концентрация уранил-нитрата в органической составила:

$$N_{(0 \text{ раф})} = \frac{V_{(0 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot 0,042}{1} = R_0, \quad (16)$$

$$N_{(1 \text{ раф})} = \frac{V_{(1 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot 0,042}{1} = R_1, \quad (17)$$

$$N_{(2 \text{ раф})} = \frac{V_{(2 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot 0,042}{1} = R_2, \quad (18)$$

$$N_{(3 \text{ раф})} = \frac{V_{(3 \text{ NH}_4\text{VO}_3)} \cdot 0,042}{1} = R_1. \quad (19)$$

Концентрация  $N_{0 \text{ орг}}$  без высаливателя составила:

$$N_{0 \text{ орг}} = N_{\text{исх}} - N_{(0 \text{ раф})} = E_0, \quad (20)$$

Концентрации  $N_{1 \text{ орг}}$ ,  $N_{2 \text{ орг}}$  и  $N_{3 \text{ орг}}$  с 1, 3 и 5 мл высаливателя составили соответственно:

$$N_{1 \text{ орг}} = N_{\text{исх}} - N_{(1 \text{ раф})} = E_1, \quad (21)$$

$$N_{2 \text{ орг}} = N_{\text{исх}} - N_{(2 \text{ раф})} = E_2, \quad (22)$$

$$N_{3 \text{ орг}} = N_{\text{исх}} - N_{(3 \text{ раф})} = E_3. \quad (23)$$

2.3.9. Вычислим коэффициенты распределения  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  делением равновесной концентрации урана в органической фазе  $N_{0 \text{ орг}}$ ,  $N_{1 \text{ орг}}$ ,  $N_{2 \text{ орг}}$  и  $N_{3 \text{ орг}}$  на равновесную концентрацию урана в водной фазе при экстракции с высаливателем и без него:

$$\alpha_0 = \frac{N_{(0 \text{ орг})}}{N_{(0 \text{ раф})}} = K_0, \quad (24)$$

$$\alpha_1 = \frac{N_{(1 \text{ орг})}}{N_{(1 \text{ раф})}} = K_1, \quad (25)$$

$$\alpha_2 = \frac{N_{(2 \text{ орг})}}{N_{(2 \text{ раф})}} = K_2, \quad (26)$$

$$\alpha_3 = \frac{N_{(3 \text{ орг})}}{N_{(3 \text{ раф})}} = K_3. \quad (27)$$

2.3.10. Для того, чтобы установить влияние высаливателя на экстракционное извлечение урана трибутилфосфатом необходимо сравнить коэффициенты распределения  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  без высаливателя и с различными количествами высаливателя.

Значение $\alpha_0$	Значение $\alpha_1$	Значение $\alpha_2$	Значение $\alpha_3$
$K_0$	$K_1$	$K_2$	$K_3$

## 2.4 Вопросы (для самоконтроля)

1. Характеристика и основные понятия процесса экстракции.
2. Классификация экстрагентов и механизмов экстракции соединений урана.
3. Экстракция нейтральными экстрагентами.
4. Уравнение экстракции уранилнитрата ТБФ и константа равновесия.
5. Коэффициент распределения процесса уранилнитрата ТБФ и его зависимость от условий проведения процесса.
6. Уравнение изотермы экстракции.
7. Зависимость коэффициент распределения от концентрации уранилнитрата в процессе его взаимодействия с ТБФ.
8. Понятие высаливателя и его роль в процессе экстракционного выделения урана.
9. Особенности проведения процесса экстракции урана с высаливателем и без него.
10. Основы ферро-фосфатно-ванадатного метода определения концентрации урана.

11. Основные реакции при проведении ферро-фосфатно-ванадатного метода определения концентрации урана.
12. Последовательность операций при проведении анализа ферро-фосфатно-ванадатным методом.
13. Методика расчета коэффициента распределения урана с высаливателем и без него.

### **Литература**

1. Бекман И.Н. Радиоактивность, радиация и радионуклиды. Palmarium academic publishing, Saarbrucken, Германия. – 2013. – 497 с.
2. The chemistry of actinide and transactinide elements. – V. 1-6 (Edit. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger), Springer, The Netherlands, 2010. – 4200 P.
3. Николаев А.В., Афанасьев Ю.А. и др. Краткий курс радиохимии. – М.: Высшая школа, 1969.
4. Фомин В.В. Кинетика экстракции. – М.: Атомиздат, 1978. – 120 с.
5. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. – М.: Атомиздат, 1960. – 166 с.
6. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1968. – 381 с.
7. Николотова З.Н. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
8. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 258 с.
9. Марков В.К., Виноградов А.В. и др. Уран, методы его определения. – М.: Атомиздат, 1960.
10. МВИ 36-2014 Растворы технологические ураносодержащие. Определение массовой концентрации урана ферро-фосфатно-ванадатным методом / Рег. № КЗ.07.00.02056-2014 / Назначение устан-т тирометрический ферро-фосфатно-ванадатный метод определения массовой концентрации урана. Режим доступа: <https://kazinmetr.kz/bd/reestr/mvi/7145/>
11. Росстандарт. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Уран. Методика ферро-фосфатно-ванадатного определения в технологических продуктах. ОИ 001.446-98. Режим доступа: [http://www.fundmetrology.ru/06\\_metod/2view.aspx?id=21116](http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view.aspx?id=21116)