

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Г 704

P12-87-684

Б.Горски, Н.И.Горский, К.Винде

**МИКРОВЯЗКОСТЬ ИОНОВ И ВЫСАЛИВАНИЕ
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ
РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ**

Направлено в Оргкомитет Международной
конференции по жидкостной экстракции,
Москва, 27 июня - 3 июля 1988 г.

1987

Метод экстракции чрезвычайно эффективен для разделения продуктов ядерных реакций. Фосфиноксиды и соли четвертичных аммониевых оснований с большим успехом применяются для количественной экстракции редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов с целью их концентрации и разделения. При высокоселективной экстракции РЗЭ и ТПЭ триоктилфосфиноксидом (ТОФО) из продуктов ядерных реакций и смесей элементов добавляются еще комплексообразователи как диэтилентриаминопентауксусная (ДТПА) и молочная кислоты. В работе /1/ сообщены результаты экстракционных выделений РЗЭ и ТПЭ триоктилфосфиноксидом в присутствии ДТПА и молочной кислоты, а также аликатом-336 с добавлением высаливателей. В настоящей работе делается попытка теоретического обобщения полученного к настоящему времени экспериментального материала по высаливанию РЗЭ и ТПЭ в процессах экстракции. Как известно, экстракционные системы сложны многокомпонентности. Из-за чего строгий термодинамический анализ к ним еще не применим. Большое значение поэтому играют в настоящее время подходы, выявляющие те или иные экспериментальные закономерности эмпирическим путем. К примеру, для характеристики высаливающей способности неорганических солей с целью выявления закономерностей, часто используются такие ионные параметры как заряды, радиусы, гидратационные свойства /2,3/. Определенное преимущество дало бы использование физического свойства, комплексно характеризующего влияние иона на свойства растворителя, как, например, воды. Это бы уменьшило число свободных параметров системы и сделало бы зависимости более прозрачными. В качестве такого свойства по ряду причин, кажется, могла бы выступить микровязкость иона η_i /4,5/. Во-первых, эта величина характеризует количественно через вязкость суммарное влияние иона на свойства растворителя. Во-вторых, она в настоящее время легко доступна из независимых определений и в настоящее время выявлена более чем для 30 анионов и катионов (таблица I). В-третьих, как показала ее проверка экспериментальными данными /4/ по электропроводности, энергиям активации по Самойлову, результатам ядерного магнитного резонанса, а также B^{\pm} -коэффициентам уравнения Дала-Джонса /5/, она правильно отражает физическую сущность протекающих при гидратации ионов явлений. Кроме того, являясь кинетическим свойством вещества, она очень чувствительно реагирует на специфику взаимодействия иона с растворителем. Все это говорит в пользу микровязкости в качестве параметра, способного правильно отразить и явления высаливания.

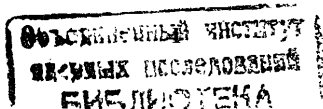


Таблица I

Вязкости гидратационных сфер (микровязкости - η_i)
для некоторых катионов

Катион	$\eta_i \cdot 10^4$ (кг м ⁻¹ с ⁻¹)
Li ⁺	30,02
Cs ⁺	5,20
Mg ²⁺	44,42
Co ²⁺	38,89
Mn ²⁺	32,15
Ni ²⁺	36,98
Cu ²⁺	41,13
Zn ²⁺	34,65
Cd ²⁺	26,55
Pb ²⁺	20,43
Al ³⁺	76,61
Ce ³⁺	29,93

На рис. I и 2 представлены экспериментальные данные по высаливанию ионов РЗЭ и ТПЭ при экстракции с ТОФО в зависимости от микровязкости катиона высаливателя. Коэффициент распределения K_d брался при концентрации соли высаливателя, равной 0,2 моль/л и 0,5 моль/л. Из рисунков хорошо видно, что в обеих системах просматривается регулярная зависимость $K_d = f(\eta_i)$: коэффициенты распределения растут с увеличением η_i иона высаливателя. В случае Sc эта зависимость даже прямо пропорциональная. Данные таблицы II хорошо подтверждают этот вывод: нормированные коэффициенты распределения $K_d(Al^{3+})/K_d(Sc)$ почти точно соответствуют приведенным микровязкостям $\eta_i(Al^{3+})/\eta_i$. Наблюдаемые небольшие отклонения можно отнести за счет ошибок определений K_d и η_i величин. Те же самые закономерности K_d от η_i наблюдаются и при экстракции Ce и Eu четвертичными аммониевыми основаниями (рис. 3). Резюмируя полученные здесь результаты по зависимости K_d от η_i , можно сделать вывод, что микровязкость является пригодным параметром для описания высаливающей способности ионов в сложных многокомпонентных экстракционных системах. В будущих количественных теориях явления высаливания микровязкость вполне может играть роль одной из основных характеристик ионов в растворе.

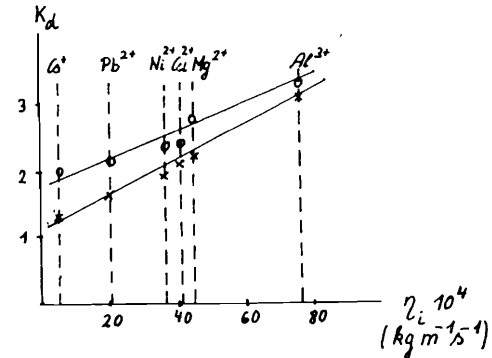


Рис. I. Зависимость K_d от микровязкости ионов высаливателя:
водн. фаза: $Sm(o)$, 0,3 моль/л HNO_3 ; 0,2 моль/л высаливатель,
 $Tb(x)$, 0,3 моль/л HNO_3 ; 0,5 моль/л высаливатель,
орг. фаза: 0,1 моль/л ТОФО в бензоле.

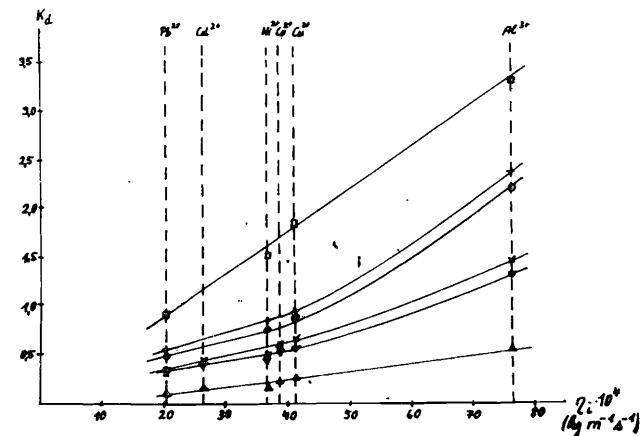


Рис. 2. Зависимость K_d для $Am(+)$, $Cf(\square)$, $Ce(\nabla)$, $Sm(o)$, $Tb(x)$, $Tm(\Delta)$ от микровязкости ионов высаливателя η_i при экстракции 0,1 моль/л ТОФО в бензоле в присутствии 0,07 моль/л ДТПА и 1 моль/л молочной кислоты.

Таблица 2

Экстракция Sc 0,1 моль/л ТОФО в бензоле из
растворов 0,07 моль/л ДТФА, 1,0 моль/л молочной кислоты

Высаливатель (i) (0,5 моль/л)	$\eta_i \cdot 10^4$ (кг м ⁻¹ с ⁻¹)	K_d	$\frac{\eta(\text{Al}^{3+})}{\eta_i}$	$\frac{K_d(\text{Al}^{3+})}{K_d(i)}$
Al^{3+}	76,61	0,76	1	1
Cu^{2+}	41,13	0,40	1,86	1,9
Co^{2+}	38,89	0,37	1,99	2,0
Ni^{2+}	36,98	0,35	2,07	2,2
Zn^{2+}	34,65	0,34	2,12	2,2
Pb^{2+}	20,43	0,19	3,75	4,0

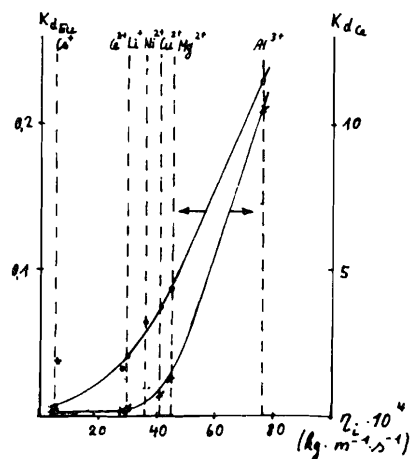


Рис. 3. Зависимость K_d Се (x) и E_u (•) от микровязкости ионов высаливателя η_i при экстракции 40% аликватом 336 в ксилоле.

Литература

1. Б.Горски, Ю.С.Короткин, В.Н.Косяков. Препринт ОИЯИ I2-86-787, Дубна 1986.
2. А.С.Соловкин. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий, Атомиздат, М., 1969.
3. Э.Г.Чудинов, С.В.Пирожков. ИАЭ-1904, Москва, 1969.
4. Н.Горский. Сообщение ОИЯИ P17-80-14, Дубна, 1980.
5. N.Gorski, Z.Phys.Chem. (Leipzig), 264 (1983), 640.

Рукопись поступила в издательский отдел
II сентября 1987 года.

Горски Б., Горский Н.И., Винде К.

P12-87-684

Микровязкость ионов и высаливание при
экстракции редкоземельных и трансплутониевых
элементов различными экстрагентами

Исследовалось применение микровязкости - вязкости пер-
вых гидратационных сфер ионов - для описания эффектов вы-
саливания в экстракционных системах. Определялась зависи-
мость экстракции РЗЭ и ТПЭ триоктилфосфиноксидом и аликва-
том 336 от микровязкостей ионов высаливателей. Результаты
указывают на пригодность применения микровязкости для
объяснения высаливающего действия катионов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод авторов

Gorski B., Gorski N., Winde Chr.

P12-87-684

Microviscosity of Ions and Salting-out in
the Extraction of Rare-Earth and Transplutonium
Elements by Various Extragents

The use of microviscosity - the viscosity of the first
hydration shell - of ions for the description of salting-
out effect in extraction systems has been investigated.
The dependences of the extraction of REE and TPE with
trioctylphosphine oxide and aliquat 336 from the micro-
viscosity of various ions as salting-out agent have been
determined. The results indicate that it is possible to
use the microviscosity for the explanation of salting-out
action of cations.

The investigation has been performed at the Laboratory
of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987