

На правах рукописи



КОЩЕЕВА АЛЕКСАНДРА МИХАЙЛОВНА

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ ИЗ РАСТВОРОВ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ВЫСОКОАКТИВНЫМ РАДИОАКТИВНЫМ
ОТХОДАМ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ, СТОЧНЫХ И
ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД**

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
А.В. Ананьев

Москва

2023

Работа выполнена в АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»

Официальные оппоненты:

Аляпышев Михаил Юрьевич
доктор химических наук
Заместитель начальника управления
гидрометаллургии
АО "Полиметалл Инжиниринг"

Винокуров Сергей Евгеньевич
доктор химических наук
Главный научный сотрудник,
заведующий лаборатории Радиохимии,
Заместитель директора по научной работе
ГЕОХИ РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-
Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)»

Защита состоится «19» марта 2024 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 99.1.056.03 при АО «Высокотехнологическом научно-исследовательском институте неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова 5а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте www.bochvar.ru

Автореферат диссертации разослан «___» января 2024 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова 5а.

Учёный секретарь заседания
диссертационного совета Д 99.1.056.03
кандидат технических наук



И.Г. Лесина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Стратегическое развитие ядерной энергетики в России связано с концепцией переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и направлено на замыкание ядерного топливного цикла. При переработке топлива образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО) различного класса, которые согласно законодательству Российской Федерации, необходимо перевести в пригодную форму для хранения/захоронения. В связи с этим, актуальной задачей является разработка научных основ для выделения, разделения и концентрирования «ценных» радионуклидов из ОЯТ. В настоящее время сформулированы предпосылки обращения с РАО (как ранее накопленных, так и вновь образующихся) от переработки ОЯТ, заключающиеся во фракционировании отходов, целью которого является:

- извлечение целевых продуктов (урана и плутония) и минорных актинидов (МА);
- выделение в отдельные фракции урана, плутония и МА, а также короткоживущей цезий-стронциевой фракции.

Второй вариант рассматривается как основной при обращении с РАО, поскольку позволяет существенно снизить затраты на захоронение высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО), сократить объемы образующихся ВАО, повторно использовать делящиеся материалы (уран-плутониевая фракция), практически полностью извлечь долгоживущие МА для последующей трансмутации, а также минимизировать радиационные последствия.

Особое внимание при обращении с ВАО уделяется извлечению цезия-137 и стронция-90 как основных тепловыделяющих радионуклидов. В настоящее время для их выделения и концентрирования из жидких сред предлагаются методы экстракции и сорбции с использованием макроциклических соединений (краун-эфиров), включающие в состав 5 и более атомов кислорода. Данный класс соединений отличается высокой комплексообразующей способностью по отношению к конкретным катионам щелочных и щелочноземельных металлов. В зависимости от типа и строения краун-эфира можно достичь высокой избирательности к определенным радионуклидам.

Следует отметить, что актуальной научно-технической задачей является селективное и количественное выделение из кислых и слабокислых (концентрация азотной кислоты менее 0,1 моль/л) растворов радионуклидов цезия и стронция. Нахождению путей решения данной задачи посвящена выполненная диссертационная работа.

Цель работы

Целями настоящей работы являются:

- изучение условий селективного извлечения радионуклидов цезия-137 и стронция-90 краун-эфирами из азотнокислых и нейтральных растворов;
- разработка эффективного способа экстракционного выделения цезий-стронциевой фракции из кислых растворов переработки ОЯТ на основе результатов проведенных исследований.

Задачи работы

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- экспериментально определены коэффициенты распределения и разделения цезия и стронция при их селективном извлечении краун-эфирами из кислых сред;
- исследовано влияние разбавителей на процессы экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами;
- изучено влияние активирующих добавок на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами;
- обоснованы экстракционные системы для селективного выделения цезия и стронция из азотнокислых растворов;
- предложены и обоснованы способы извлечения цезия и стронция из кислых технологических растворов.

Объектами исследования в данной работе являются экстракционные системы, содержащие краун-эфиры, разбавители и активирующие добавки, для извлечения цезия и стронция из нейтральных и кислых сред.

Научная новизна

- впервые в сопоставимых условиях определены зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция от концентрации азотной кислоты для представляющих практический интерес систем, содержащих краун-эфиры, разбавители и активирующие добавки;
- предложен и экспериментально обоснован новый альтернативный разбавитель для селективного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами;
- предложена и изучена новая активирующая добавка для селективного извлечения цезия из слабокислых и нейтральных растворов краун-эфирами;
- впервые установлены составы комплексов смеси краун-эфиров с катионами цезия и стронция в разных разбавителях;
- предложены и экспериментально обоснованы новые экстракционные системы для совместного извлечения цезия и стронция на

основе селективных краун-эфиров, позволяющие извлекать до 90 % металлов за одну ступень экстракции.

Практическая значимость работы

– определены условия селективного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов, в том числе и растворов сложносолевого состава;

– разработан способ экстракционного извлечения цезий-стронциевой фракции из раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ. Проведены испытания данного способа в лабораторном масштабе на имитационном растворе и показана перспективность внедрения данной технологии на радиохимических предприятиях;

– предложен коммерчески доступный новый разбавитель для селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами;

– предложена для использования новая активирующая добавка, позволяющая эффективно извлекать цезий для последующей его очистки от радионуклидов с целью практического его применения, например в источниках ионизирующего излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Сопоставление экспериментально определенных зависимостей коэффициентов распределения цезия и стронция от концентрации кислот при их экстракции индивидуальными краун-эфирами и их смесями в разбавителях.

2. Экстракционные показатели коммерчески доступного нового разбавителя для селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами.

3. Стехиометрические составы комплексов изученных макроциклических полиэфиров с катионами металлов для систем, состоящих из одиночного экстрагента и смеси селективных краун-эфиров.

4. Экстракционные показатели новой активирующей добавки, позволяющей эффективно извлекать цезий из нейтральных и слабокислых растворов.

5. Способы селективного извлечения цезия и стронция из сложносольевых (технологических) растворов краун-эфирами.

Достоверность полученных результатов подтверждена большим объемом экспериментального материала, применением нескольких независимых методов анализа для каждого раствора, использованием современного технологического оборудования для определения содержания металлов в растворах, соответствием полученных экспериментальных данных литературным значениям в части общих закономерностей экстракционного извлечения цезия и стронция из азотнокислых сред.

Личный вклад автора

Автор на протяжении многих лет занимается вопросами, связанными с переработкой ОЯТ и обращением с РАО, в том числе – экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами из растворов различного состава.

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач проведения экспериментальных исследований, обработке и систематизации полученных результатов в ходе проведения исследований, научных объяснениях происходящих процессов, формулировке выводов. Подготовка и написание статей в научные журналы, входящие в перечень высшей аттестационной комиссии (ВАК) и другие рецензируемые журналы. Подготовка докладов и презентационных материалов для выступлений на конференциях, семинарах и симпозиумах как российских, так и международных.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на:

Международной конференции по химической технологии «Химическая технология – 2012» (Москва, 2012); VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии» (Донецк, 2013); III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2014) по результатам выступления присвоен Диплом III степени; 17 International Radiochemical Conference (Czech Republic, 2014); XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014» (Zvenigorod, 2014); V Международной школе-конференции молодых атомщиков Сибири-2014 (Томск, 2014) по результатам выступления присвоен Диплом III степени; Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012» (Дмитровград, 2012); Всероссийской межведомственной научно-технической конференции «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях» (Москва, 2013); III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2013) по результатам выступления присвоен Диплом за лучший научный доклад; IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014» (Калининград, 2014); IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014); VIII Конференции молодых ученых и специалистов АО «ВНИИХТ» (Москва, 2015) по результатам выступления присвоен Диплом II степени;

VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, 2015); X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022); XI научном семинаре «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (Снежинск, 2023).

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 работа, среди них 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним (п. 10 Постановления Правительства РФ № 723 от 30.07.2014), 17 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, опубликованы в статьях:

1. Yakshin, V.V. Separation of cesium and strontium by crown ethers in the presence of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / V.V. Yakshin, A.Y. Tsivadze, N.A. Tsarenko, A.M. Koshcheev, A.M. **Strelnikova (Koscheeva)** // Doklady Chemistry. – 2013. – Vol. 450. – № 2. – P. 173–175.

2. Ananyev, A.V. Extraction of cesium by crown ethers in the presence of activating additives / A.V. Ananyev, N.A. Tsarenko, A.M. **Strelnikova (Koscheeva)**, A.M. Koshcheev, A.Yu. Tsivadze // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – Vol. 63. – № 6. – P. 1308–1311.

3. **Koscheeva, A.M.** Recovery of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW with a Mixture of Extractants: 18-Crown-6 and 21-Crown-7 Derivatives in Organic Solvents / A.M. **Koscheeva**, A.V. Rodin, A.V. Ananyev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65. – № 4. – P. 397–403.

4. **Кошечева, А.М.** Влияние солей – активаторов на экстракцию цезия и стронция из нейтральных и кислых растворов производными -18-краун-6 в бис(2-хлорэтиловом)эфире / A.M. **Кошечева**, A.M. Кошечев, A.B. Родин, A.B. Ананьев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 3 (119). – С. 65–74.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов по главам, заключения, списка использованных библиографических источников (128 наименований). Общий объем работы составляет 125 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков и 49 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований по теме диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отмечена научная новизна и практическая ценность, представлен перечень мероприятий, на которых была пройдена апробация результатов исследований и определены положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 представлены результаты анализа литературных источников по экстракционному извлечению цезия и стронция из растворов от переработки ОЯТ, включая разрабатываемые и опробованные технологии с применением хлорированного дикарболлида кобальта, фосфорорганических соединений и макроциклических полиэфиров. Показано, что экстракция металлов из азотнокислых сред краун-эфирами является наиболее подходящим способом для их выделения. Выявлены наиболее селективные краун-эфиры: дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), 4,4'(5')-дтретбутилдibenзо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) – для цезия; дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6, смесь изомеров), 4,4,5-дтретбутилдидициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) – для стронция.

В Главе 2 приведены данные о средствах измерений и вспомогательном оборудовании, используемых реагентах и составах приготовленных растворов. Приведена методика экстракционного извлечения металлов из кислых и слабокислых (нейтральных) сред в отсутствие/присутствии активирующих добавок. Представлены основные формулы для расчета коэффициента распределения и разделения металлов, с учетом оцененной относительной погрешности.

В Главе 3 представлены результаты исследований по экстракционному извлечению цезия и стронция из кислых сред растворами краун-эфиров в различных разбавителях.

Для определения условий селективного извлечения стронция из азотнокислых растворов использовали два экстрагента: ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в сочетаниях с разбавителями: хлороформ (ХЛ), 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,7-тригидрододекафторгептанол (ФГ). Концентрация экстрагентов составляла 0,1 моль/л, азотной кислоты – 1–5 моль/л, нитрат стронция – 100 мг/л.

В результате проведенных исследований в сравнимых условиях были определены экстремальные зависимости коэффициентов распределения стронция (D_{Sr}) от концентрации азотной кислоты для исследуемых систем экстрагентов и разбавителей.

Было установлено, что величина D_{Sr} в процессах экстракции краун-эфирами в значительной степени зависит от концентрации азотной кислоты и типа разбавителя. Наибольшее значения D_{Sr} в сравнимых условиях достигало в ХЛ (59±9). Положения максимумов на полученных зависимостях соответствовали разным значениям концентрации кислоты для каждого краун-эфира и разбавителя.

Установлено, что по экстрагирующей способности краун-эфиры во всех исследованных разбавителях (ХЛ, ДХЭ, ФГ) по отношению к стронцию располагаются в ряду: ДТБДЦГ18К6 > ДЦГ18К6.

Применительно к селективному извлечению цезия использовали экстрагенты: ДБ18К6, ДБ21К7, ДБ24К8 и ДТБДБ18К6 в тех же разбавителях, что и при экстракции стронция.

В аналогичных условиях, как и для стронция, были получены экстремальные зависимости между коэффициентами распределения цезия (D_{Cs}) и концентрации азотной кислоты. При этом положения максимумов наблюдали для каждого краун-эфира и разбавителя в разных областях кислотности.

Установлено, что по экстрагирующей способности краун-эфиры в разбавителях: ХЛ, ДХЭ, ФГ по отношению к цезию располагаются в ряду: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 > ДБ18К6.

При проведении экстракции цезия 0,1 моль/л ДБ18К6 было обнаружено образование третьей фазы при использовании растворителей ДХЭ, ФГ, поэтому концентрацию краун-эфира в данных разбавителях в последующих экспериментах снижали до 0,01 моль/л.

Показано, что в одинаковых условиях помимо цезия и стронция экстрагируется азотная кислота, однако D_{HNO_3} в области 2–3 моль/л кислоты составляет менее 0,06 для дидецилгексано производных. Для бензопроизводных краун-эфиров – D_{HNO_3} менее 0,02.

Установленные зависимости использовали в качестве референтных при проведении экспериментов по совместной экстракции цезия и стронция селективными краун-эфирами при их одновременном присутствии в водной фазе.

Результаты экспериментов по совместной экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов 0,1 моль/л краун-эфирами показали, что все изученные дидецилгексано-производные-эфиры не экстрагируют стронций и заметно извлекают цезий во всем диапазоне кислотности. И напротив, ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 селективны только по отношению к стронцию.

Было установлено, что при использовании в качестве разбавителей ХЛ, ДХЭ, нитробензол (НБ), ФГ наибольшие значения для стронция наблюдаются для ДТБДЦГ18К6 (например, для ХЛ (54 ± 6), однако различия в величинах D_{Sr} для ДЦГ18К6 незначительны (ХЛ: (46 ± 5)). Наибольшие значения D_{Cs} отмечены при применении 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ (рис.1).

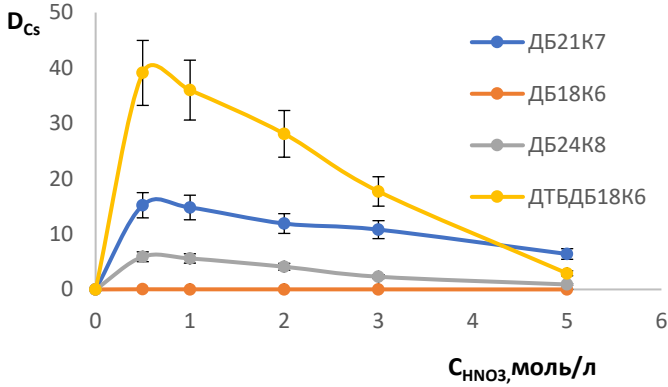


Рис. 1 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфирами в ФГ

На основании полученных данных были выбраны и обоснованы экстракционные системы для изучения совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов: 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6; 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ, ДХЭ, ХЛ.

Согласно полученным результатам, наибольшие D_M при совместном извлечении цезия и стронция достигались в случае использования ФГ в качестве разбавителя. Характер изменения D_{Sr} и D_{Cs} для этого разбавителя при увеличении содержания ДЦГ18К6 показан на рис. 2.

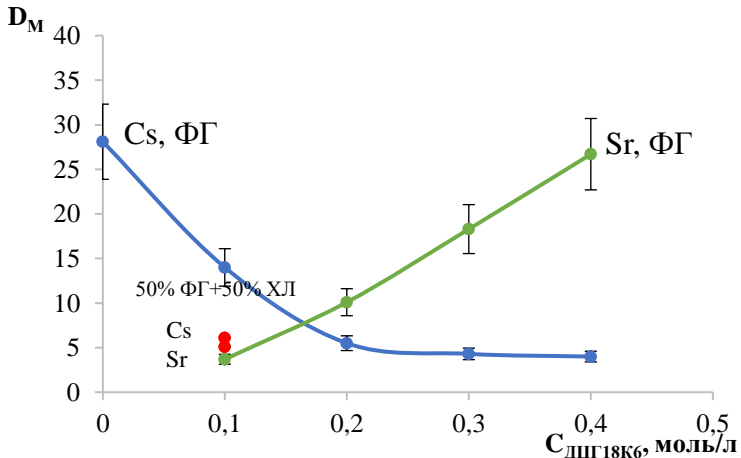


Рис. 2 – Зависимость D_M в экстракционной системе ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в ФГ от увеличения концентрации ДЦГ18К6

Пересечение кривых, соответствующих снижению извлечения цезия и увеличению стронция, происходило при содержании ДЦГ18К6 – 0,18 моль/л. Было также отмечено, что замена ФГ на смесь разбавителей, например, 50/50 % об. ФГ/ХЛ снижает извлечение цезия и незначительно увеличивает извлечение стронция.

Наряду с перечисленными разбавителями было изучено применение, не используемого ранее в процессах экстракции краун-эфирами, бис(2-хлорэтиловый) эфира ($C_4H_8Cl_2O$) (ХЭ), получаемого и выпускаемого в промышленности в качестве дезинфицирующего средства.

При применении ($C_4H_8Cl_2O$) получены высокие D_M из азотнокислых сред (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость D_M^* от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л растворами селективных краун-эфиров в ХЭ

C_{HNO_3} моль/л	D_{Cs}			D_{Sr}	
	ДБ21К7	ДБ24К8	ДТБДБ18К6	ДЦГ18К6	ДТБДЦГ18К6
0,5	0,4	0,13	0,82	13,8	15,9
1	1,1	0,78	3,9	16,2	20,1
2	2,3	0,8	8,8	28,7	34,7
3	3,8	0,84	9,6	43,4	47,9
5	2,9	0,82	3,2	15,7	18,3
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %					

Согласно полученным данным табл. 1, при применении нового разбавителя экстракция цезия снижается в ряду: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 при отсутствии экстрагируемости стронция в интервале 0–5 моль/л азотной кислоты. При этом экстракция стронция сильно не отличается для ДТБДЦГ18К6 и ДЦГ18К6 при отсутствии экстрагируемости цезия в том же интервале кислоты. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой эффективности нового разбавителя, что позволит рассматривать его в качестве альтернативного для извлечения металлов из кислых сред, в том числе при разработке аналитических методик определения концентраций цезия/стронция.

Было также обнаружено, что при использовании смеси растворителей ФГ и нового разбавителя ХЭ с индивидуальным краун-эфиром проявляется синергетный эффект по сравнению с экстракцией в одиночных разбавителях (табл.2).

Таблица 2

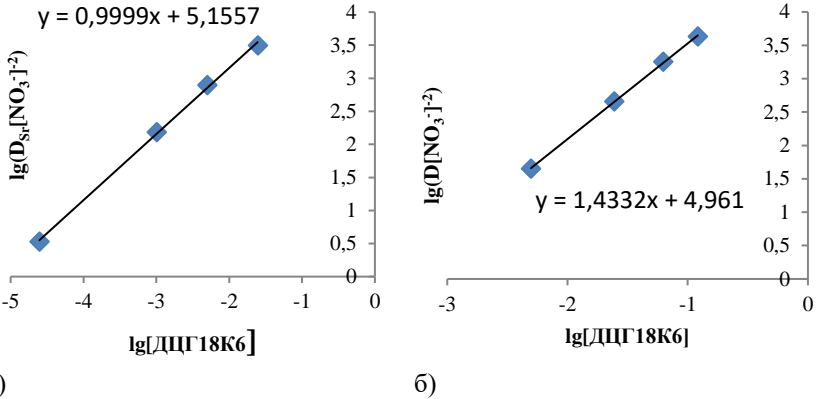
Зависимость D_M^* от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л растворами краун-эфиров в ФГ, ХЭ и их смеси

C_{HNO_3} , моль/л	ДТБДБ18К6		
	ФГ	ХЭ	ФГ+ХЭ(50/50%об.)
D_{Cs}			
1	36	3,9	42,1
2	28,1	8,8	29,2
3	17,7	9,6	19,8
D_{Sr}	ДЦГ18К6		
	ФГ	ХЭ	ФГ+ХЭ(50/50%об.)
1	4,7	16,2	19,8
2	4,1	28,7	30,1
3	3,2	43,4	45,7
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

Необходимо отметить, что не смотря на некоторые физико-химические характеристики ХЭ применение данного разбавителя может быть ограничено в технологиях переработки ОЯТ. Однако полученные высокие коэффициенты извлечения цезия и стронция краун-эфирами в ХЭ позволяют рекомендовать его использование для решения задач в аналитической химии.

Для оценки возможных составов экстрагируемых комплексов было установлено, что в органической фазе образуется комплекс с катионом металла состава 1:1 (на примере ДЦГ18К6, рис.3 (а)). В случае использования экстракционной системы, состоящей из смеси краун-эфиров ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ (при увеличении концентрации ДЦГ18К6 от 0,1 моль/л до 0,4 моль/л) при совместной экстракции нитратов цезия и стронция образуется комплекс состава 1:1,4 (рис. 3 (б)).

Было также установлено, что при замене нитрат-иона на хлорид-ион при извлечении Cs и Sr наблюдаются не только количественные изменения при выделении металлов в процессах экстракции, но и оказывается влияние на механизм комплексообразования. В области 0,5–3 моль/л HCl 0,1 моль/л растворы ДЦГ18К6, ДТБДЦГ18К6 и ДБ18К6 практически не экстрагируют стронций ($D_{Sr} < 0,1$). Заметная экстракция стронция начинается при 5 моль/л HCl и выше.



а) б)
Рис. 3 – Логарифмическая зависимость D_M от концентрации краун-эфиров в процессах экстракции из растворов 2 моль/л HNO_3

При извлечении цезия наибольшие D_{Cs} отмечены при экстракции ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 в ДХЭ. Причем зависимость коэффициентов распределения для ДБ21К7 и ДБ24К8 от содержания соляной кислоты не имеет экстремальный характер, в отличие от ДТБДБ18К6. Полученные данные позволяют селективно извлекать металлы из растворов при разной его кислотности.

В Главе 4 представлены результаты исследований по экстракционному извлечению цезия и стронция из нейтральных и кислых растворов краун-эфиром в присутствии активирующих добавок. В качестве добавок в работе использовали соли металлов, содержащие анион – фрагмент ионной жидкости: $(CF_3SO_2)_2NLi$, $NaBF_4$, $Ni(BF_4)_2$, CF_3COONa , $(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$, $C_6H_4(OH)COOLi$, $LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$.

В результате проведенных исследований, было впервые показано, что из нейтральных растворов в присутствии активирующей добавки – бис(трифторметилсульфонил)имида лития получены высокие значения D_{Cs} при экстракции 0,01 моль/л растворами 4,4'(5')-дитретбутилдобензо-18-краун-6 (ХЭ – $(188,5 \pm 19)$), добензо-21-краун-7 (ХЭ – $(168,6 \pm 17)$) и 4,4'(5')-дитретбутилдицикло-гексил-18-краун-6 ((ХЭ – $(20,5 \pm 2)$)) в разбавителях НБ, ДХЭ и нового разбавителя ХЭ. При этом экстракция стронция практически не наблюдается для всех изученных краун-эфиров. Однако было установлено, что, в отсутствие активирующей добавки, ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 заметно извлекают стронций из кислых сред.

Согласно полученным результатам, высокая экстракционная способность по цезию достигается при концентрации соли – активатора, равной 0,01 моль/л и при низкой концентрации краун-эфиров (0,01 моль/л).

Данное обстоятельство позволяет существенно сократить затраты на реагенты и материалы при практическом применении в технологиях или для решения задач в аналитической химии по выделению/разделению цезия из сточных, промышленных или природных вод.

При экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами в присутствии солей – активаторов были получены также неожиданные результаты. При введении в экстракционную систему «КЭ – разбавитель» таких добавок как NaBF_4 , $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, CF_3COONa , $(\text{LiOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOLi}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOLi}$, $\text{LiOOC-CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{-COOLi}$ экстракция металлов не наблюдается в диапазоне кислотности 0,1–5 моль/л HNO_3 . В присутствии предложенной новой активирующей добавки $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ с концентрацией 0,01 моль/л заметная экстракция цезия имеет место до 0,5 моль/л HNO_3 для всех краун-эфиров, и затем наблюдается резкое снижение D_{Cs} с ростом концентрации азотной кислоты до 5 моль/л (рис.4). При этом экстракция стронция для изученных краун-эфиров не наблюдается во всех экспериментах в области 0,5–5 моль/л HNO_3 . Аналогичные закономерности получены при экстракции из хлоридных и сульфатных растворов в присутствии $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$.

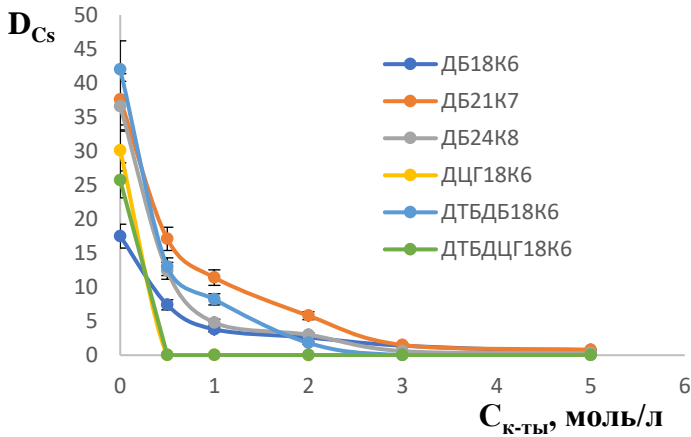


Рис. 4 – Влияние концентрации азотной кислоты на процессы экстракции нитрата цезия 0,01 моль/л краун-эфирами в ДХЭ в присутствии 0,01 моль/л активирующей добавки $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$

Исследование влияния концентрации активирующей добавки на экстракцию цезия и стронция из нейтральных сред показало, что увеличение концентрации активатора $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ с 0,01 моль/л до 0,05 моль/л при экстракции 0,01 моль/л растворами на примере

ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в ХЭ приводит к снижению коэффициентов распределения цезия, что может быть связано с конкурирующим взаимодействием краун-эфиров и добавки соли с катионом цезия (табл. 3). При этом на извлечение стронция рост концентрации бис(трифторметилсульфонил)-имида лития практически не оказывает никакого влияния. В данных условиях экстракция стронция отсутствует.

Исследовано влияние солей цезия и стронция на процессы экстракции краун-эфирами из нейтральных растворов в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$ (табл. 4) в различных органических разбавителях. Показано, что при применении нитратов и хлоридов цезия D_{Cs} отличаются незначительно, вместе с тем для сульфатных растворов D_{Cs} снижается в 1.5 – 2 раза, при этом экстракция стронция отсутствует.

Таблица 3

Величины D_{Cs}^* в процессах экстракции из нейтральных растворов нитратов цезия и стронция ($C_{Cs,Sr} = 100$ мг/л) 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ХЭ с увеличением концентрации $(CF_3SO_2)_2NLi$

Краун-эфир	Концентрация $(CF_3SO_2)_2NLi$, моль/л	
	0,01	0,05
ДТБДБ18К6	188,5	119,5
ДТБДЦГ18К6	20,8	8,5

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %

Аналогичные закономерности были установлены при использовании всех изученных краун-эфиров.

Таблица 4

Величины D_{Cs}^* в процессах экстракции из водных нейтральных растворов 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии 0,01 моль/л активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

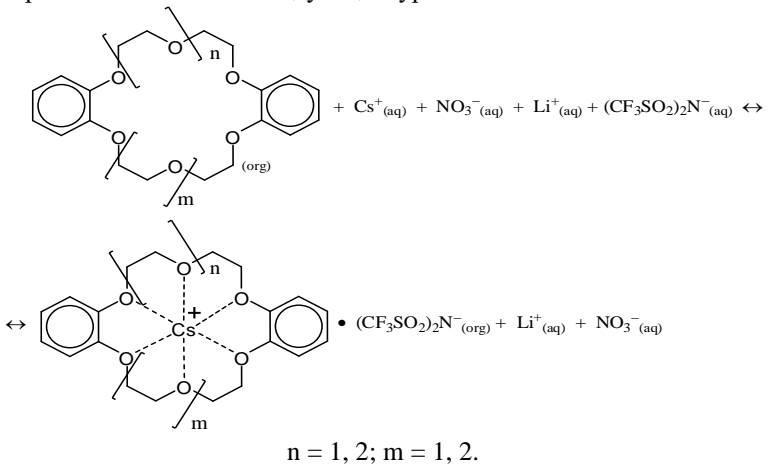
Экстрагент	Нитрат цезия	Хлорид цезия	Сульфат цезия
ДБ18К6	17,5	17,7	11,0
ДБ21К7	37,6	31,2	16,0
ДБ24К8	36,6	32,6	15,8
ДЦГ18К6	30,1	30,3	20,1
ДТБДБ18К6	42	40,8	18,4
ДТБДЦГ18К6	25,7	25,3	12,1

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %

Было также изучено влияние концентрации нитратов цезия и стронция в процессах экстракции краун-эфирами в присутствии солей – активаторов, которое носит экстремальных характер, D_M проходят через

максимум при $C_{Cs, Sr}$, равной 100 мг/л (по металлу) в случае использования ДЦГ18К6 в ДХЭ, ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в ХЭ. Установлено, что при увеличении концентрации нитратов цезия и стронция происходит резкое снижение D_{Cs} для всех остальных краун-эфиров в различных разбавителях, а при использовании ДТБДБ18К6 в ХЭ – D_{Cs} уменьшается до значений $(16,3 \pm 2)$ и $(4,0 \pm 0,4)$ для 500 мг/л и 750 мг/л соответственно. Для ДТБДЦГ18К6 – до значений $(3,7 \pm 0,4)$ и $(2,9 \pm 0,3)$, при этом D_{Sr} не превышают значений 0,1 во всех экспериментах.

Для экстракции Cs, Sr из нейтральных растворов краун-эфиром в органическом разбавителе в присутствии новой активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ предложен механизм комплексообразования, в котором анионной частью является бис(трифторсульфомил)имидный фрагмент соли, который можно описать следующим уравнением:



Ранее было установлено и подтверждено результатами выполненных исследований, что при отсутствии активирующих добавок при экстракции краун-эфиром из нейтральных растворов D_M близки к нулю и в этих условиях возможно проведение экстракции металлов. Вместе с тем, результаты проведенных исследований показали, что при использовании $(CF_3SO_2)_2NLi$ процесс экстракции следует осуществлять в кислых средах.

Изложенные результаты исследований позволяют обосновать условия селективного извлечения Cs из слабокислых и нейтральных растворов (промышленных и сточных вод) в присутствии бис(трифторсульфомил)имида лития. В таких условиях становится возможным отделение цезия от стронция (или других металлов) всеми изученными краун-эфиром. Полученные результаты применимы к

переработке сточных, промышленных или природных вод, а также для разработки аналитических методик количественного выделения цезия экстракцией краун-эфирами из слабокислых и нейтральных растворов.

В Главе 5 предложены и обоснованы способы селективного извлечения Cs, Sr экстракционными системами на основе краун-эфиров из кислых технологических растворов.

Для обоснования предлагаемых способов были определены D_M применительно к экстракции смесями краун-эфиров 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6, а также 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6, в ФГ, ХЛ, ДХЭ, ХЭ из азотнокислого раствора, имитирующего химический состав отходов от переработки ОЯТ (табл. 5). Установлено, что при использовании 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ за первую ступень экстракции процент извлечения по Cs составляет не менее 91 %, для Sr – 80 %. При замене в экстракционной системе ДТБДБ18К6 на ДБ21К7 в сопоставимых условиях проведения процесса цезия извлекается 88,90 %, стронция – 76,81 %.

Таблица 5

Приготовленный состав раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000 в 2 моль/л HNO_3 (имитационный раствор)

Элемент	мг/л	Элемент	мг/л	Элемент	мг/л
Na	233	La	271	Cr	119
K	82,3	Ce	901	Fe	535
Cs	909,7	Pr	242	Co	129
Mg	59,0	Nd	991	Ni	62,1
Ca	65,6	Sm	241	Y	94,5
Sr	167,4	Si	46,1	Mn	80,5
Ba	145	Zr	860	U	5,3
Al	87,5	Mo	766	-	-

Концентрации элементов определены с относительной погрешностью не более 2 % методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

При введении в экстракционную систему «0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 – ФГ» дополнительного разбавителя – хлорзамещенный углеводород, было установлено, что D_{Cs} снижается в случае использования смеси разбавителей, при этом в ФГ/ХЭ отмечена наибольшая экстракция цезия (рис. 6). D_{Sr} изменяется незначительно при использовании смеси разбавителей и одиночного ФГ, при этом в ХЛ и ДХЭ извлечение стронция выше более, чем на порядок.

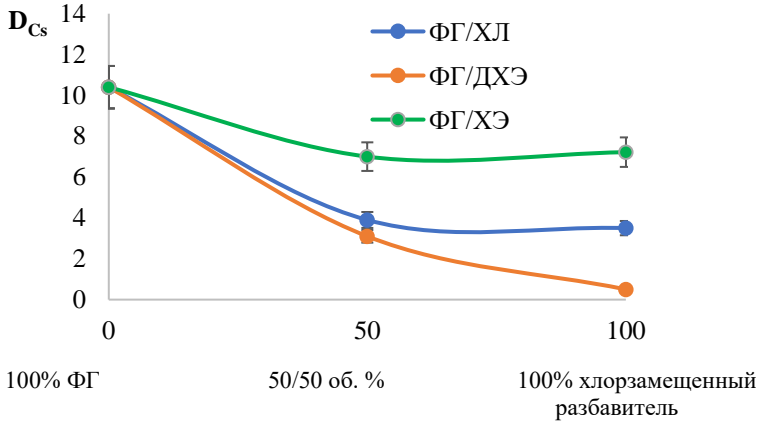


Рис. 6 – Извлечение цезия из имитационного раствора в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 при использовании одиночного и смеси разбавителей

Было также установлено, что увеличение в экстракционной системе «0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 – ФГ» концентрации ДЦГ18К6 с 0,1 моль/л до 0,4 моль/л приводит к значительному росту D_{Sr} , при этом наблюдается подавление экстракции цезия (табл. 6).

Согласно полученным результатам показано, что присутствие в азотнокислых растворах других щелочных и щелочноземельных элементов приводит к незначительному снижению D_{Cs} и D_{Sr} . Отмечено, что при экстракции металлов экстракционной системой «0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 – ФГ» с увеличением концентрации ДЦГ18К6 заметно экстрагируются К, Ва, в меньшей степени Na, а при концентрации краун-эфира выше 0,3 моль/л D_K превосходят значения D_{Sr} , D_{Cs} (рис. 7).

Таблица 6
Зависимость D_M^* от увеличения концентрации ДЦГ18К6 в экстракционной системе «ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ» из имитационного раствора с концентрацией 2 моль/л HNO_3

n моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ	D_M	
	D_{Cs}	D_{Sr}
0,1 моль/л ДЦГ18К6	10,4	3,8
0,2 моль/л ДЦГ18К6	3,8	9,2
0,3 моль/л ДЦГ18К6	3,6	16,9
0,4 моль/л ДЦГ18К6	3,1	24,3

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

Аналогичные зависимости получены в случае применения системы «0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 – ФГ».

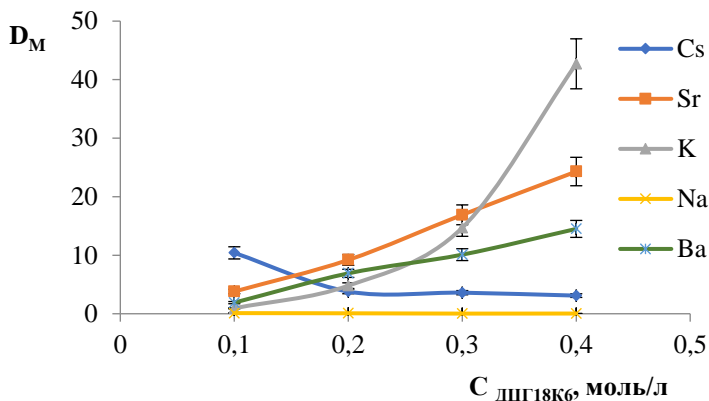


Рис. 7 – Влияние концентрации ДЦГ18К6 в экстракционной системе «0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в ФГ» на извлечение металлов из имитационного раствора

Несмотря на сопутствующую экстракцию ряда щелочных и щелочноземельных элементов, при использовании данного способа удалось достичь эффективного разделения от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U с коэффициентами разделения на уровне 10^4 и выше с использованием для всех изученных экстракционных систем « $KЭ_{Cs} / KЭ_{Sr}$ – разбавитель».

Предложены и опробованы три способа воздействия органического раствора на имитационный азотнокислый раствор, первый способ – сначала извлекается цезий соответствующим селективным краун-эфиром в ФГ, затем происходит выделение стронция соответствующим краун-эфиром и только потом цезий (D_{Cs} (14,1±1,5), D_{Sr} (2,6±0,3); второй – извлекают стронций соответствующим краун-эфиром и только потом цезий (D_{Cs} (16,4±2), D_{Sr} (1,7±0,2); третий – совместное выделение цезия и стронция из раствора экстракционной системой на основе селективных краун-эфиров в одиночном разбавителе – ФГ (D_{Cs} (10,4±1), D_{Sr} (3,8±0,4).

Также исследована возможность извлечение цезия и стронция сложной экстракционной системой, состоящей из смеси КЭ и разбавителей ФГ/ХЭ 50/50 % об. из сложносолевого имитационного раствора. Получены близкие по значению коэффициенты распределения (D_{Cs} (7,0±0,7), D_{Sr} (5,7±0,6), осуществлена количественная реэкстракция металлов очищенной водой комнатной температуры. После трех ступеней реэкстракции металлов из органической фазы удалось достичь

показателей: по стронцию перешло в реэкстракт свыше 96,9 %; по цезию – 79 %.

Таким образом, была показана высокая эффективность выделения цезия и стронция в отдельную фракцию из приготовленного технологического раствора с возможной последующей реэкстракцией металлов. Полученные результаты могут быть применимы для выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции с целью ее дальнейшего контролируемого хранения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы отмечено:

- при использовании краун-эфиров в изученных разбавителях достигаются высокие значения коэффициентов распределения цезия и стронция, обеспечивающие их селективное извлечение из кислых сред;
- высокая эффективность нового коммерчески доступного разбавителя – бис(2-хлорэтиловый) эфир – в процессах селективного извлечения цезия и стронция при экстракции краун-эфирами;
- образование комплексов нитратов цезия и стронция с индивидуальными краун-эфирами в изученных органических разбавителях в соотношении 1:1, а также в смеси селективных экстрагентов в одиночном разбавителе (состав комплекса 1:1.4);
- высокая эффективность новой активирующей добавки – бис(трифторметилсульфонил)имид лития $(CF_3SO_2)_2NLi$ для селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами из нейтральных и слабокислых сред;
- высокая степень извлечения цезия и стронция (за три ступени экстракции достигнуто свыше 99 %) из растворов сложносоевелевого состава (технологических растворов) при использовании экстракционных систем, состоящих из 0,1 моль/л ДТБДБ18К6/ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ/ФГ+ХЭ (50/50 % об.), обеспечивающих очистку от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U на уровне 10^4 .

Результаты выполненной диссертационной работы позволяют рекомендовать для селективного экстракционного извлечения цезия и стронция их водных сред различного состава и кислотности использовать экстрагенты – краун-эфиры во всех изученных органических разбавителях, в том числе для разработки аналитических методик определения качественного и количественного содержания металлов, а также для решения задач в радиохимии.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Yakshin, V.V. Separation of cesium and strontium by crown ethers in the presence of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / V.V. Yakshin, A.Y. Tsivadze, N.A. Tsarenko, A.M. Koshcheev, **A.M. Strelnikova (Koscheeva)** // Doklady Chemistry. – 2013. – Vol. 450. – № 2. – P. 173 – 175.

2. Ananyev, A.V. Extraction of cesium by crown ethers in the presence of activating additives / A.V. Ananyev, N.A. Tsarenko, **A.M. Strelnikova (Koscheeva)**, A.M. Koshcheev, A.Yu. Tsivadze // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – Vol. 63. – № 6. – P. 1308 – 1311.

3. **Koscheeva, A.M.** Recovery of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW with a Mixture of Extractants: 18-Crown-6 and 21-Crown-7 Derivatives in Organic Solvents / **A.M. Koscheeva**, A.V. Rodin, A.V. Ananyev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65. – №. 4 – P. 397 – 403.

4. **Кошечева, А.М.** Влияние солей – активаторов на экстракцию цезия и стронция из нейтральных и кислых растворов производными -18-краун-6 в бис(2-хлорэтиловом) эфире / **А.М. Кошечева**, А.М. Кошечев, А.В. Родин, А.В. Ананьев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 3 (119). – С. 65 – 74.

5. Якшин, В.В. Закономерности экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфиром / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, **А.М. Стрельникова (Кошечева)**, А.М. Кошечев // Сборник тезисов Международной конференции по химической технологии «ХТ-2012». – 18-23 марта 2012. Москва. – Т. 1. – С. 268.

6. Якшин, В.В. Экстракция цезия и стронция краун-эфиром в органических разбавителях / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, **А.М. Стрельникова (Кошечева)**, И.Г. Тананаев, А.Ю. Цивадзе // Материалы VIII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012». – 14-18 октября 2012. Димитровград. – С. 461.

7. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Экстракционное разделение цезия и стронция краун-эфиром из растворов, имитирующих отходы ВАО / **А.М. Стрельникова (Кошечева)** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013». – 8-12 апреля 2013. Москва. – С.60.

8. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Выделение цезий-стронциевой фракции из растворов переработки ОЯТ экстракцией макроциклическими полиэфиром / **А.М. Стрельникова (Кошечева)** // Сборник тезисов VII

Конференции молодых ученых и специалистов ОАО «ВНИИХТ». – май 2013. Москва. – С. 27-28.

9. **Strelnikova (Koscheeva), A.M.** Study of the properties of supramolecular extractants of macrocyclic polyethers class / **A.M. Strelnikova (Koscheeva)** // Book of abstracts VI International Scientific Conference «Modern problems of physical chemistry». – 2013. Donetsk. – P. 236.

10. Царенко, Н.А. Исследование извлечения цезия и стронция как аспекта безопасного захоронения РАО / Н.А. Царенко, **А.М. Стрельникова (Кошечева)** // Сборник трудов Всероссийской межведомственной научно-технической конференции «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях». – 15-16 октября 2013. Москва. – С. 146-147.

11. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Экстракционной выделение цезия и стронция из жидких радиоактивных отходов / **А.М. Стрельникова (Кошечева)**, Н.А. Царенко, А.В. Ананьев // Сборник трудов III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – 21-22 ноября 2013. Новочебоксарск. – С. 139.

12. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора переработки отработанного ядерного топлива / **А.М. Стрельникова (Кошечева)** // Сборник статей III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – 26-28 марта 2014. Томск. – С 291-293.

13. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Экстракционный метод разделения металлов с применением краун-эфиров / **А.М. Стрельникова (Кошечева)** // Сборник тезисов докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком SIGMA». – 12-18 мая 2014. – Омск. – С.333-334.

14. Tsarenko, N.A. Extraction and separation of cesium and strontium by crown ethers in organic solvents / N.A. Tsarenko, **A.M. Strelnikova (Koscheeva)**, A.V. Ananiev, A.Yu. Tsivadze // Booklet of Abstracts «17th Radiochemical Conference», Marianske Lazne. – 2014. – P. 314.

15. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Экстракционное разделение цезия и стронция макроциклическими полиэфирами из нейтральных растворов / **А.М. Стрельникова (Кошечева)**, Н.А. Царенко, А.В. Ананьев // Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – 28 сентября-03 октября 2014. Краснодар. – С. 173.

16. Tsarenko, N.A. Investigation of macrocyclic polyethers as extractants for extraction of cesium and strontium / N.A. Tsarenko, **A.M. Strelnikova (Koscheeva)**, A.V. Egorov, A.V. Ananiev // Abstracts of XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014». – September 22-26. – 2014. – Zvenigorod. – P. 226.

17. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Экстракция цезия краун-эфирами из сложных по химическому составу растворов / **A.M. Стрельникова (Кошечева)** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015». – 15-17 апреля 2015. – Москва. – С. 69.

18. **Стрельникова (Кошечева), А.М.** Исследование твердых экстрагентов на основе краун-эфиров для извлечения цезия / **A.M. Стрельникова (Кошечева)**, Н.А. Царенко, А.В. Ананьев // Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – 26-27 мая 2015. – Томск. – С. 262-264.

19. **Кошечева, А.М.** Извлечение радионуклидов цезия и стронция из растворов от переработки ОЯТ / **A.M. Кошечева**, Н.А. Царенко, А.В. Ананьев // Сборник тезисов докладов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015». – 28 сентября-02 октября 2015. – Железногорск. – С. 114.

20. **Кошечева, А.М.** Исследование свойств сорбентов импрегнированного типа для извлечения цезия и стронция / **A.M. Кошечева**, А.В. Родин // Сборник тезисов докладов X Российской конференции с международным участием «Радиохими-2022». – 26-30 сентября 2022. – Санкт-Петербург. – С. 108.

21. **Кошечева, А.М.** Определение кинетических параметров возникновения теплового взрыва в сорбционной колонне при использовании твэкссов импрегнированного типа на основе краун-эфиров / **A.M. Кошечева**, А.В. Родин // Сборник материалов докладов XI научного семинара «Моделирование технологий ядерного топливного цикла». – 27 февраля - 03 марта 2023. – Снежинск. – С.47.

Кошечева Александра Михайловна

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ ИЗ РАСТВОРОВ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ВЫСОКОАКТИВНЫМ РАДИОАКТИВНЫМ
ОТХОДАМ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ, СТОЧНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ
ВОД

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тираж 80 экз.