

Влияние облучения на гидродинамические свойства экстракционных смесей на основе диамидов дикарбоновых кислот в разбавителе FS-13

© М. И. Кадыко^а, И. В. Скворцов^а, А. В. Иванов^б, Е. В. Белова^{*а}, Б. Ф. Мясоедов^{а-в}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; *e-mail: bl174@bk.ru

^б Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1/3

^в Межведомственный центр аналитических исследований по проблемам в области физики, химии и биологии при
Президиуме РАН, 117342, Москва, Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6

Получена 29.10.2018, после доработки 24.12.2018, принята к публикации 25.12.2018

УДК 541.28:542.61

Исследованы гидродинамические свойства трех перспективных экстракционных смесей: растворы 0.05 моль/л ди(*N*-этил-4-гексиланилида) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), ди(*N*-этил-4-фторанилида) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [Et(*p*FPh)DPA] и ди(*N*-этил-4-этиланилида) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9) в трифторметилфенилсульфоне (FS-13). Определены показатели плотности, вязкости, поверхностного натяжения и скорости расслаивания фаз на стадиях экстракции азотной кислоты, реэкстракции, а также регенерации содовым раствором для этих систем при воздействии на них ионизирующего излучения. Определены концентрации экстрагентов в облученных пробах смесей и рассчитаны радиационно-химические выходы их разложения. Показано, что ионизирующее излучение повышает значения плотности и поверхностного натяжения при облучении до дозы 100 кГр с последующим снижением при дальнейшем облучении.

Ключевые слова: диамиды дикарбоновых кислот, трифторметилфенилсульфон (FS-13), гидродинамические показатели, экстракция, реэкстракция, регенерация.

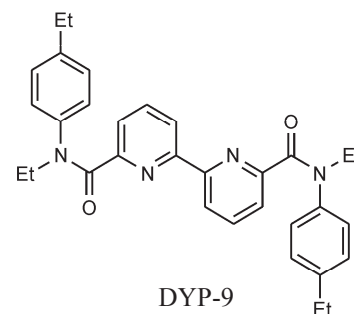
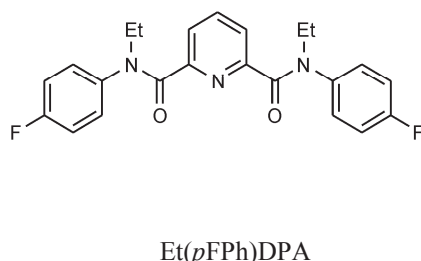
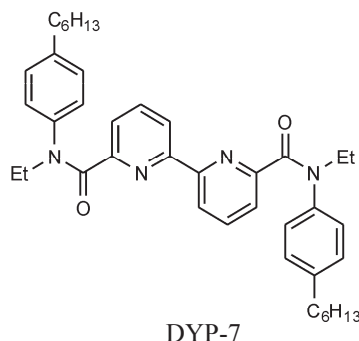
DOI: 10.1134/S0033831119050071

В основе современных технологических схем переработки ОЯТ лежат экстракционные процессы. Одним из перспективных процессов, решающих проблему минимизации количества высокоактивных отходов (ВАО), образующихся при переработке ОЯТ, является UNEX-процесс. Он используется для совместного извлечения долгоживущих радионуклидов (цезия, стронция и минорных актинидов) из кислых растворов (до 6 моль/л HNO₃) ВАО [1–3] с помощью экстракционной системы на основе хлорированного дикарболида кобальта (ХДК), карбамоилфосфинооксида (КМФО) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в полярном разбавителе FS-13 [4].

Для минимизации объема вторичных отходов, возникающих в процессе переработки радиоактивных отходов, во Франции разработана CHON-концепция, предусматривающая использование в качестве разбавителя и экстрагента полностью сжигаемых веществ, состоящих только из углерода, водорода, кислорода и азота. Наличие фосфора в экстрагенте КМФО в UNEX-процессе не позволяет проводить переработку вторичных отходов в рамках этой концепции. В качестве экстрагентов для извлечения минорных актинидов предлагаются различные амиды кислот [5–10] в разбавителях, способных растворять эти экстрагенты, а также удовлетворять гидро-

динамическим характеристикам экстракционных процессов. К ним относятся *N,N*-диэтил-*N,N*-ди(4-гексилфенил)диамид 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), *N,N*-диэтил-*N,N*-ди(4-фторфенил)дипиколиламид [Et(*p*FPh)DPA] и *N,N*-диэтил-*N,N*-ди(4-этилфенил)диамид 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9). Литературные данные [11–14] показали перспективность диамидов дикарбоновых кислот для использования совместно с ХДК в экстракционных системах с FS-13, что в сочетании с высокой химической устойчивостью позволяет рассматривать диамиды как перспективные экстрагенты в модифицированном UNEX-процессе при переработке высокоактивных отходов атомной промышленности. Для окончательного вывода о возможности применения этих соединений требуется изучить их гидродинамические свойства и радиационную стойкость для оценки безопасности использования в условиях технологических операций.

В настоящей работе изучена радиационно-химическая устойчивость экстракционных систем на основе экстрагентов: диамидов кислот в тяжелом фторированном полярном разбавителе фенилтрифторметилсульфоне (FS-13). Структуры экстрагентов представлены ниже.



Экспериментальная часть

В ходе эксплуатации экстракционная смесь (экстрагент в разбавителе) подвергается действию ионизирующего излучения, в результате чего образуются соединения, замедляющие расслаивание органической и водной фаз. При исследовании новых экстрагентов для UNEX-процесса необходимо уделить особое внимание гидродинамическим показателям, таким как плотность и вязкость экстрагента, скорость расслаивания фаз. Для определения данных параметров разработана методика, которая адаптирована под требования настоящего эксперимента [15] и отработана ранее [16]. Погрешность измерений вышеуказанных характеристик не превышает 10 отн%.

Диамиды 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновых кислот были синтезированы на химическом факультете МГУ [17]. Все остальные реагенты были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Влияние ионизирующего излучения на экстракционные смеси моделировалось воздействием пучка ускоренных электронов на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 нс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикальной развертки пучка 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикальной оси емкости с раствором экстрагентов в разбавителе. Облучение проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе, снабженном гидрозатвором, вращающемся на карусельном столе со скоростью 16 см/с. Образец экстракционной смеси, насыщенный три раза по 20 мин равными объемами 3 моль/л HNO_3 , за один проход сквозь пучок электронов получал среднюю дозу 10 кГр. Были приготовлены образцы с поглощенными дозами 100, 250 и 500 кГр.

Облученные образцы растворов 0.05 моль/л экстрагентов в разбавителе FS-13 приводили в контакт с раствором 3 моль/л HNO_3 (имитация стадии экстракции элементов), затем органическую фазу встряхивали два раза с равными объемами раствора 0.02 моль/л

HNO_3 по 10 мин (стадия реэкстракции). После реэкстракции органический раствор регенерировали раствором 0.5 моль/л Na_2CO_3 три раза по 10 мин при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Каждый раз использовали свежий раствор HNO_3 или Na_2CO_3 . После стадии регенерации отбирали пробы органической и водной фаз по 2 мл для проведения хроматографического анализа, также измеряли время расслаивания водно-органической эмульсии (скорости расслаивания v_1 , v_2 , v_3 при трех последовательных контактах фаз). На всех стадиях регенерации органической фазы определяли ее плотность, вязкость и межфазное натяжение при 20°C.

Скорость расслаивания фаз рассчитывали как отношение высоты слоя органической фазы (при равных объемах фаз) ко времени полного расслаивания (мм/с). Поверхностное натяжение образцов на границе раздела фаз (органическая фаза/воздух) определяли на установке с обратной связью KSV MinitroughTM (Финляндия), оборудованной полностью автоматизированными весами Ленгмюра и платиновой пластинкой Вильгельми с периметром 49 мм, по стандартной методике. Динамическую вязкость образцов рассчитывали по уравнению Пуазейля (ρ – плотность, t – время истечения)

$$\eta = \eta_0 \rho t / (\rho_0 t_0),$$

где η_0 , ρ_0 , t_0 – характеристики дистиллированной воды.

Продукты разложения экстракционных смесей анализировали на жидкостном хроматографе Agilent 1260 с УФ детектором и масс-спектрометрическим детектором Bruker Maxis Impact с возможностями химической ионизации, электроспрея и фотоионизации. Для проведения анализа от полученного образца отбирали 10 мкл раствора и разбавляли до 1 мл этанолом. Далее образцы обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 15 мин, после чего еще раз отбирали 10 мкл раствора и снова разбавляли до 1 мл этанолом. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Режим хроматографирования: старт – 95% воды–5% ацетонитрила, градиент до 30 мин до 5% воды–95% ацетонитрила, далее изократические условия 20 мин.

Таблица 1. Плотность, поверхностное натяжение и вязкость необлученных растворов 0.05 моль/л диамидов в разбавителе FS-13

Диаמיד	Плотность, г/мл	Поверхностное натяжение, Н/м	Вязкость, мПа·с
DYP-7	1.399	0.029	3.99
Et(<i>p</i> FPh)DPA	1.409	0.029	3.65
DYP-9	1.418	0.028	3.89

Результаты и обсуждение

Опыты проводили с растворами 0.05 моль/л диамидов в разбавителе FS-13. Растворимость диамидов достаточна для получения растворов данной концентрации. Гидродинамические характеристики приготовленных необлученных экстракционных смесей приведены в табл. 1.

Плотность и динамическая вязкость несколько отличаются от значений для чистого разбавителя ($\rho^{20} = 1.41$ г/мл, $\eta = 3.6 \cdot 10^{-3}$ Па·с). Значения динамической вязкости для всех образцов увеличились. Растворы Et(*p*FPh)DPA и DYP-9 по плотности мало отличаются от разбавителя. Отличия для DYP-7, возможно, связаны с особенностями его строения (присутствие длинного углеводородного заместителя $-C_6H_{13}$). Наличие такого радикала увеличивает скорость расслаивания фаз для необлученных систем (табл. 2). Для всех образцов после насыщения 3 моль/л HNO_3 определяли содержание HNO_3 в пробах методом потенциометрического титрования в ацетоне. Общее содержание HNO_3 , как свободной, так и в виде солей с пиридиновым азотом, в экстракционных смесях после их насыщения составило для смесей с DYP-7, Et(*p*FPh)DPA и DYP-9 0.003, 0.003 и 0.004 моль/л соответственно. На основании этих результатов можно предположить, что содержание HNO_3 в экстракционных смесях не зависит от природы экстрагентов и определяется растворимостью самой HNO_3 в разбавителе FS-13.

Таблица 2. Изменение скорости расслаивания органической и водной фаз (v , мм/с) по мере облучения растворов 0.05 моль/л экстрагентов^а в разбавителе FS-13 ускоренными электронами на стадиях экстракции 3 моль/л HNO_3 , реэкстракции 0.02 моль/л HNO_3 и регенерации 0.5 моль/л Na_2CO_3

Операция	Параметр	Доза, кГр											
		0			100			250			500		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Экстракция	v_1	1.78	0.77	0.35	0.44	0.95	0.36	0.31	0.35	0.54	0.3	0.32	0.3
	v_2	1.97	0.92	0.48	0.22	0.87	0.22	0.24	0.60	0.45	0.22	0.46	0.55
	v_3	2.00	0.90	0.49	0.21	0.49	0.31	0.53	0.49	0.59	0.5	0.4	0.42
Реэкстракция	v_1	1.56	0.60	0.60	0.23	0.77	0.75	0.10	0.49	0.70	0.51	0.74	0.49
	v_2	1.43	0.93	0.45	0.22	0.88	0.31	0.10	0.48	0.14	0.07	0.31	0.71
	v_3	1.39	0.97	0.39	0.23	0.91	0.33	0.09	0.45	0.13	0.24	0.33	0.09
Регенерация	v_1	0.10	0.23	0.15	0.03	0.18	0.006	0.02	0.06	0.2	0.04	0.3	0.13
	v_2	0.11	0.19	0.13	0.02	0.34	0.03	0.01	0.06	0.16	0.02	0.29	0.14

^а I – DYP-7, II – Et(*p*FPh)DPA, III – DYP-9.

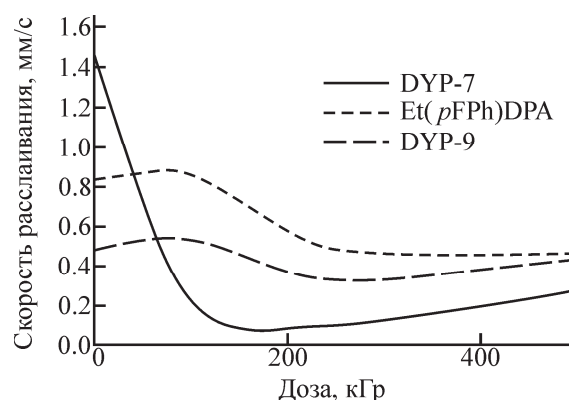


Рис. 1. Изменение скорости расслаивания органической и водной фаз на стадии реэкстракции 0.02 моль/л HNO_3 при облучении растворов 0.05 моль/л диамидов в FS-13 ускоренными электронами.

В табл. 2 приведены результаты изменения скорости расслаивания органической и водной фаз на стадиях экстракции, реэкстракции и регенерации в зависимости от дозы воздействия ускоренных электронов.

Как видно из данных, скорость расслаивания фаз на стадии экстракции снижается с дозой облучения, особенно значительно для DYP-7. Для DYP-9 скорости расслаивания имеют экспоненциальную зависимость от дозы. Скорости расслаивания фаз на стадии реэкстракции уменьшаются с увеличением дозы облучения для всех диамидов (рис. 1). Типичные зависимости скорости расслаивания органической и водной фазы от дозы облучения для всех стадий показаны на рис. 2 на примере Et(*p*FPh)DPA. На стадии регенерации экстрагента, особенно при дозе 500 кГр, органическая и водная фазы настолько плохо разделяются из-за обилия осадков, что выделить свободную органическую фазу удалось лишь за несколько часов.

На рис. 3 и 4 приведены значения плотности и вязкости рабочего раствора для трех диамидов в за-

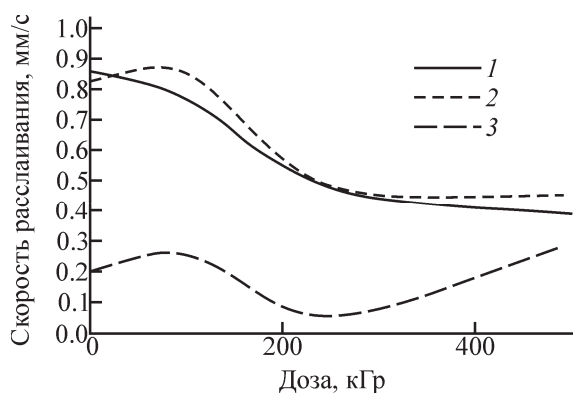


Рис. 2. Изменение скорости расслаивания органической и водной фаз на всех стадиях при облучении раствора 0.05 моль/л диамида Et(pFPh)DPA в FS-13 ускоренными электронами. 1 – экстракция, 2 – реэкстракция, 3 – регенерация.

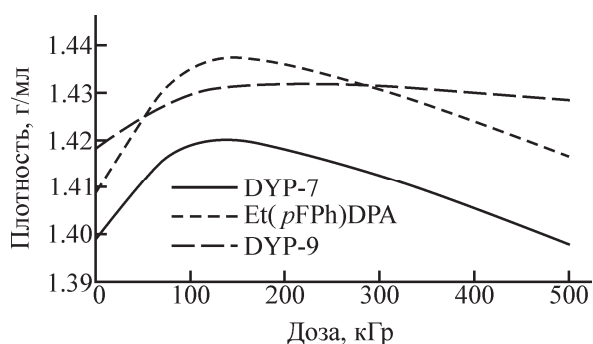


Рис. 3. Изменение плотности экстракционных смесей в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами.

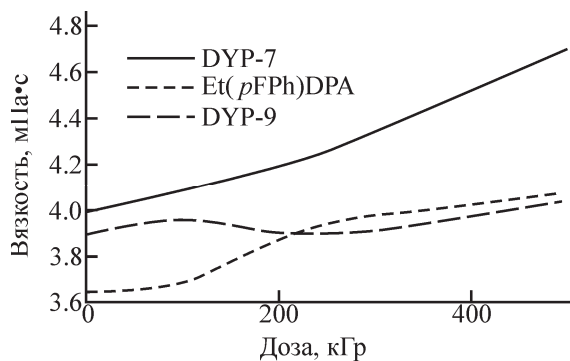


Рис. 4. Изменение вязкости экстракционных смесей в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами.

в зависимости от поглощенной экстрагентом дозы облучения. Из полученных данных видно, что плотность экстрагентов незначительно меняется с ростом дозы облучения ускоренными электронами, а вязкость плавно возрастает для DYP-9 и Et(pFPh)DPA и более резко для DYP-7.

Как следует из данных, приведенных на рис. 5, поверхностное натяжение с увеличением дозы облучения, как и все гидродинамические параметры, увеличивается. Скорости расслаивания при различных видах обработки органических растворов отличаются в разы, особенно при промывках растворами со-

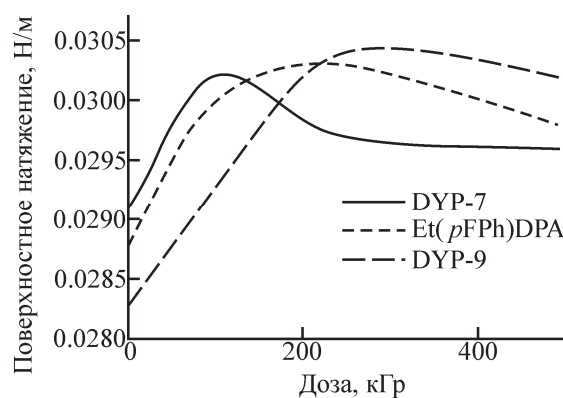


Рис. 5. Изменение поверхностного натяжения экстракционных смесей в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами.

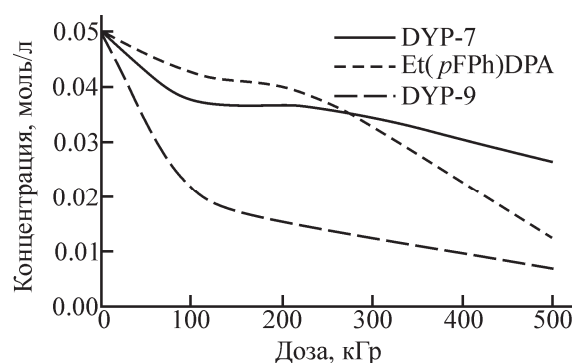


Рис. 6. Изменение концентрации диамидов в разбавителе FS-13 в зависимости от дозы облучения растворов.

ды. Этот факт может свидетельствовать в пользу образования кислых продуктов при облучении разбавителя. Для систем с диамидами DYP-7 и DYP-9, содержащих алкильные заместители в ароматическом кольце, фиксируется образование эмульсий. Этот факт связан с изменениями в структурах алкильных заместителей ароматического кольца при воздействии ионизирующего излучения и, как следствие, с увеличением динамической вязкости для этих смесей.

По мере увеличения поглощенной дозы в экстракционных смесях происходит накопление продуктов деструкции растворителя FS-13, основные из них установлены ранее методом жидкостной хроматографии [18]. Часть из этих продуктов вымываются при обработках, а циклические фторсодержащие и димерные ароматические продукты способны накапливаться, что приводит к снижению качества экстракционных систем. Продукты разрушения экстрагентов в облученных пробах после содовой обработки не фиксируются методом жидкостной хроматографии. Данные об изменении концентрации экстрагентов в зависимости от дозы облучения электронами представлены на рис. 6. На основании полученных данных о содержании диамидов в растворах после облучения были рассчитаны радиационно-

Таблица 3. Радиационно-химические выходы разложения диамидов (G , молекул/100 эВ) при облучении растворов 0.05 моль/л экстрагентов в FS-13

Диамид	100 кГр	250 кГр	500 кГр
DYP-7	1.03	0.46	0.36
Et(<i>p</i> FPh)DPA	0.23	0.24	0.45
DYP-9	2.04	1.02	0.61

химические выходы их разложения (табл. 3).

При дозе 100 кГр деструкции подверглось 24.4% DYP-7, 14.8% Et(*p*FPh)DPA, 56.4% DYP-9, а при дозе 500 кГр – 46.6, 74.6 и 85.6% соответственно. Таким образом, из изученных экстрагентов DYP-9 обладает наименьшей радиационной устойчивостью. Это связано с природой экстрагента. Существенное разрушение диамида Et(*p*FPh)DPA происходит в интервале доз от 250 до 500 кГр, что, возможно, связано с накоплением продуктов деструкции, способных под действием ионизирующего излучения образовывать реакционноспособные радикалы, которые, в свою очередь, способствуют разрушению экстрагента.

Таким образом, нами изучены гидродинамические свойства трех перспективных экстракционных смесей на основе диамидов дикарбоновой кислоты в разбавителе FS-13. Показано, что после воздействия ионизирующего излучения диамида, содержащие алкильные заместители в ароматическом кольце, при содовых промывках образуют эмульсии при достижении динамической вязкости, близкой к $4.0 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Максимальное значение динамической вязкости наблюдается для экстракционной смеси с DYP-7, содержащей гексильный углеводородный фрагмент. Значения поверхностного натяжения на границах раздела фаз для трех диамидов оказались сопоставимы.

Наблюдается рост плотности и вязкости изученных смесей с ростом дозы облучения, что свидетельствует об образовании в органическом растворе продуктов димеризации и рекомбинации фрагментов молекул разбавителя и экстрагента, а также радикальных продуктов разложения. Рост плотности и вязкости экстрагента вызывает замедление расслаивания фаз, особенно при регенерации. Скорости расслаивания могут различаться в несколько раз при

различных обработках, что связано с накоплением продуктов деградации разбавителя и частичным их выведением из экстракционной системы.

Определены концентрации и радиационно-химические выходы разложения экстрагентов при воздействии на них ионизирующего излучения. Установлено, что из изученных экстрагентов DYP-9 обладает наименьшей радиационной устойчивостью, что связано с природой экстрагента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

Список литературы

- [1] *Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 429–445.
- [2] *Law J. D., Herbst R. S., Todd T. A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. P. 23–36.
- [3] *Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2003. Vol. 38. P. 2685–2708.
- [4] *Herbst R. S., Luther T. A., Peterman D. R. et al.* // ACS Symp. Ser. 2006. Vol. 943. P. 171–185.
- [5] *Charbonnel M. C., Musicas C.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1989. Vol. 7, no. 6. P. 1007–1025.
- [6] *Shen C., Bao B., Zhu J., et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1996. Vol. 212, N 3. P. 187–196.
- [7] *Nigond L., Condamines N., Cordier P. Y. et al.* // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30. P. 2075–2099.
- [8] *Nakamura T., Miyake C.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. Vol. 13, N 2. P. 253–273.
- [9] *Sasaki Y., Choppin G. R.* // Radiochim. Acta. 1998. Vol. 80, N 2. P. 85–88.
- [10] *Morita Y., Sasaki Y., Tachimori S.* // Proc. Int. Conf. Global'2001. Paris (France), Sept. 9–13, 2001, paper 036.
- [11] *Борисова Н. Е., Коротков Л. А., Иванов А. В. и др.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 6. С. 519–527.
- [12] *Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Tkachenko L. I. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32, N 2. P. 138–152.
- [13] *Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Tkachenko L. I. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 4. P. 619–636.
- [14] *Sinha P. K., Kumar S., Shekhar K. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 289. P. 899–901.
- [15] *Procedure to Perform Studies with Actinide-Containing Solutions, Irradiation, and Dosimetry.* Moscow: IPCE RAS, 2015.
- [16] *Дживанова З. В., Белова Е. В., Тхоржницкий Г. П. и др.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 2. С. 124–131.
- [17] *Borisova N. E., Ivanov A. V., Matveev P. I. et al.* // Chem. Select. 2018. Vol. 3. P. 1983–1989.
- [18] *Kadyko M., Skvortsov I., Belova E.* // Int. Conf. RAD 2017. Budva (Montenegro), June 2017. P. 157.