

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ ВАО СМЕСЬЮ ЭКСТРАГЕНТОВ ПРОИЗВОДНЫХ -18-КРАУН-6 И -21-КРАУН-7 В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2023 г. А. М. Кощеева^{а,*}, А. В. Родин^а, А. В. Ананьев^{б,**}

^а Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 7

^б Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а
e-mail: * koshcheeva@secnrs.ru, ** AlVlananyev@bochvar.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022, после доработки 20.06.2023, принята к публикации 26.06.2023

Изучены процессы экстракционного извлечения стабильных изотопов цезия и стронция растворами макроциклических полиэфиров в органических растворителях из азотнокислых растворов. Исследовано влияние структуры краун-эфира и типа растворителя на коэффициенты распределения цезия (D_{Cs}) и стронция (D_{Sr}). Опробованы экстракционные системы для совместного извлечения цезия и стронция, в которых в качестве растворителей использовали 1,1,7-тригидрододекафторгептанол и хлорзамещенные углеводороды. Показано, что наиболее высокие D_{Cs} и D_{Sr} при совместном извлечении металлов наблюдаются при использовании смеси ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6. Экспериментальные данные подтверждают высокую селективность краун-эфиров для извлечения цезия и стронция в отдельную фракцию при обращении с радиоактивными отходами.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, экстракция, краун-эфиры, разбавители, цезий, стронций.

DOI: 10.31857/S0033831123040019, **EDN:** IKPQLO

Успешное развитие ядерной энергетики невозможно без решения проблемы обращения с образующимися радиоактивными отходами [1]. При экстракционной переработке облученного топлива активность рафината определяется преимущественно радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr [2]. Для извлечения данных металлов широкое применение в радиохимии нашли сорбционные и экстракционные методы. На сегодняшний день наиболее предпочтительным и проверенным методом остается жидкостная экстракция [3, 4]. При этом особый интерес представляет извлечение цезия и стронция в отдельную фракцию, в том числе для ее долговременного хранения с последующим приповерхностным захоронением, поэтому требуются высокие коэффициенты отделения от долгоживущих продуктов деления и актинидов. Выделение радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs из большого объема растворов, имеющих высокую радиоактивность и сложный химический состав, представляет собой довольно сложную задачу, для решения которой необходимо подобрать экстрагент-

ты, растворители и условия экстракционного передела.

На ПО «Маяк» использовали промышленную установку для фракционирования РАО с применением экстракционной системы на основе хлорированного дикарболлида кобальта [5]. Однако недостатки данной технологии и труднодоступность используемых реагентов стимулируют поиск новых экстракционных систем.

Для извлечения и концентрирования щелочных, щелочноземельных металлов и разделения их изотопов [6, 7] в настоящее время наибольшее значение приобретают супрамолекулярные экстрагенты нового поколения, к простейшим из которых относят макроциклические полиэфиры (краун-эфиры) с числом кислородных атомов не менее трех. Данный класс экстрагентов характеризуется высокой избирательной селективностью по отношению к металлам благодаря принципу структурного соответствия, сформулированному Ч. Педерсоном [8]. В различных обзорах описан процесс

комплексобразования металлов с 18-крауном-6, бензо-18-крауном-6, дибензо-18-крауном-6 в бензоле, толуоле, хлороформе, хлорбензоле, дихлорметане, 1,2-дихлорбензоле и 1,2-дихлорэтаноле [9–11]. Одними из первых подобных примеров практического применения являлась технология выделения щелочных и щелочноземельных элементов из азотнокислых растворов краун-эфирами в хлорированном углеводороде, разработанная во ВНИИХТ [12]. Также есть данные по экстракции металлов дибензо-21-крауном-7 и дибензо-24-крауном-8 из кислых сред в хлороформе, 1,2 дихлорэтаноле и нитробензоле [13, 14]. На ПО «Маяк» были проведены стендовые испытания, для которых использовали смесь макроциклических полиэфиров в полифторированном спирте-теломере в присутствии модифицирующей добавки – синтанол АЛМ-2 [15]. В результате эксплуатации вышеуказанной экстракционной системы были выявлены несовершенства, а также отмечены невысокие коэффициенты очистки цезия и стронция от примесных элементов. В последнее время в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина активно ведутся разработки в направлении извлечения долгоживущих радионуклидов из ВАО макроциклическими соединениями, в том числе в присутствии второго экстрагента TODGA во фторированных растворителях БК-1 и ФН-1 [16, 17]. Следует отметить, что предложенная технология прошла только лабораторные испытания, что не в полной мере отображает возможность ее использования в промышленном масштабе. В работе [18] описан метод выделения цезия и стронция из жидких высокоактивных отходов экстракционной системой на основе каликскраун- и краун-эфира в октаноле, достигнуты высокие показатели извлечения металлов – 99% и выше. Однако при таком способе затруднена реэкстракция элементов, требуется более сложное аппаратное оформление.

Благодаря своей специфической особенности краун-эфиры находят применение в различных областях промышленности и науки, особенно в радиохимии. Наибольшее распространение для экстракционного разделения изотопов получили бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и дициклоксано-18-краун-6 [19–21]. Краун-эфиры ограничено растворимы в воде и хорошо растворяются в малополярных органических растворителях, что важно в экстракционных процессах. Наибольшее число исследований посвящено разделению изотопов лития, хотя весьма обнадеживающие результаты получены также при изучении процессов разделения изотопов водорода, натрия, калия, магния, кальция, строн-

ция, бария, цинка, церия, урана. Большие успехи достигнуты в области ионометрии с применением краун-соединений. Разработаны высокоэффективные ионоселективные электроды для определения различных ионов [22]. Широкие возможности краун-эфиров обуславливают необходимость их дальнейшего детального изучения применительно к вопросам переработки ОЯТ и обращении с РАО.

Несмотря на многочисленные литературные данные по экстракционному извлечению щелочных и щелочноземельных металлов краун-эфирами, остается актуальным вопрос о совместном извлечении данных групп металлов из сложных солевых растворов переработки ОЯТ, в частности, выделение ^{137}Cs и ^{90}Sr в отдельную фракцию, с целью минимизации уровня активности и объема РАО перед захоронением в геологических формациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве экстрагентов для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов использовали следующие коммерчески доступные и наиболее селективные краун-эфиры: дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), 4,4'-(5')-ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) и дициклогексано-18-краун-6, смесь изомеров (ДЦГ18К6), содержащие не менее 99% основного вещества. Преимущественно при проведении исследований использовали экстрагенты, синтезированные в ВНИИХТ и НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Кроме макроцикла на эффективность и селективность экстракционного извлечения Cs и Sr из азотнокислых растворов сложного солевого состава влияют свойства растворителя, принимающего активное участие в образовании комплекса, который экстрагируется в органическую фазу [23]. В качестве полярных растворителей для исследований были выбраны спирт-теломер n3 – 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт (ФГ), АО «ГалоПолимер», хлорированные углеводороды: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), хлороформ (ХЛ), а также их смеси марки ч.д.а. (ООО «РусХим»). Исходные соли цезия CsNO_3 и стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и азотная кислота HNO_3 соответствовали марке х.ч. (ООО «РусХим»).

Использовали двухкомпонентный рабочий раствор (далее – рабочий раствор) смеси нитратов Cs и Sr по 100 мг/л каждого металла в 2–3 моль/л HNO_3 и раствор, имитирующий отходы от переработки облученного топлива реактора ВВЭР-1000 (далее – имитационный раствор), содержащий $900 \pm$

Таблица 1. Состав раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Na	200 ± 50	La	275 ± 25	Cr	130 ± 50
K	75 ± 25	Ce	600 ± 50	Fe	500 ± 100
Cs	900 ± 50	Pr	240 ± 25	Co	150 ± 50
Mg	50 ± 25	Nd	1000 ± 100	Ni	100 ± 50
Ca	50 ± 25	Sm	180 ± 25	Y	100 ± 25
Sr	180 ± 50	Si	250 ± 50	Mn	125 ± 25
Ba	300 ± 50	Zr	900 ± 100	U	5 ± 2
Al	75 ± 25	Mo	700 ± 100		

50 мг/л Cs, 180 ± 50 мг/л Sr и другие металлы (более 20 металлов, в том числе и небольшое количества урана – 5 ± 2 мг/л) в 2 моль/л HNO₃. В табл. 1 приведен полный состав имитационного раствора. Коэффициенты распределения Cs (D_{Cs}) и Sr (D_{Sr}) в процессах экстракции из азотнокислых растворов краун-эфиром в различных органических растворителях определяли путем смешения равных объемов водной и органической фаз в делительных воронках в течение 5 мин. Данного времени контакта фаз достаточно для установления равновесия в системе; время расслаивания фаз 30 мин. Температура в ходе экспериментов составляла 21 ± 2 °С. Следует отметить, что водная фаза в процессе экстракции оставалась прозрачной и без изменения окраски, образование «третьей» фазы, а также изменения объемов фаз после экстракции не наблюдались.

Концентрацию цезия и стронция в исходных ($C_{исх}$) и равновесных ($C_{равн}$) водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на приборе AA-240FS (Varian). Примесный состав металлов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPMS-2030 LF (Shimadzu). Погрешность измерений концентраций металлов в растворе с учетом пробоподготовки не превышала 5%.

Величину D_M рассчитывали по формуле

$$D_M = (C_{исх} - C_{равн}) / C_{равн},$$

где M = Cs, Sr, примесные элементы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция цезия и стронция смесью краун-эфиров в различных растворителях

Проведенные нами ранее исследования по экстракционной способности макроциклических по-

лиэфиров по отношению к цезию и стронцию [24] показали, что системы на основе краун-эфира в органическом растворителе способны селективно выделять Cs и Sr из азотнокислых растворов. Зависимость величин D_M от концентрации HNO₃ носит экстремальный характер, однако максимум экстракции наблюдается при разных концентрациях азотной кислоты в зависимости от типа растворителя. По экстрагирующей способности по отношению к цезию дибензокраун-эфиры располагаются в ряду ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 > ДБ18К6 при применении ФГ и ДХЭ. Для стронция селективными экстрагентами являются ДЦГ18К6 и его алкилпроизводные. D_{Sr} снижается в ряду растворителей ХЛ > ДХЭ > ФГ [24]. Полученные ранее данные стали основополагающими для настоящих исследований по совместному выделению металлов смесью краун-эфиров.

В случае необходимости выделения цезий-стронциевой фракции использование комбинированных экстрагентов позволит минимизировать затраты на технологическое оборудование, сократить количество вторичных отходов, при этом достичь высоких коэффициентов очистки от примесных элементов.

Результаты опытов по совместному извлечению цезия и стронция из азотнокислых растворов смесью наиболее селективных и эффективных краун-эфиров для данных металлов (в соответствии с принципом геометрического соответствия гость-хозяин) в органических растворителях представлены в табл. 2, 3.

Как видно из полученных данных, при совместном извлечении цезия и стронция наибольшие значения D_{Cs} и D_{Sr} наблюдаются при применении смеси краун-эфиров 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ как для рабочего раствора, так и для имитационного. При использовании в экстракционных системах в качестве растворителя хлорированных углеводов наблюдается значи-

Таблица 2. Зависимость D_{Cs} и D_{Sr} при экстракции смесью 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в полярных растворителях из растворов в 2 моль/л HNO_3

Исходный раствор	Органический растворитель					
	ФГ		ХЛ		ДХЭ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
Рабочий раствор	14.0	3.7	0.2	28.2	1.0	10.2
Имитационный раствор	10.4	3.8	3.5	21.8	0.5	8.4

тельное снижение D_{Cs} и заметное увеличение D_{Sr} по отношению к системам с разбавителем ФГ.

Можно предположить, что при увеличении концентрации дициклогексано-18-краун-6 в системе 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ цезий и стронций будут экстрагироваться с близкими значениями D_M без снижения эффективности экстракции металлов.

Однако при увеличении концентрации ДЦГ18К6 в вышеуказанной экстракционной системе при использовании рабочего раствора D_{Sr} заметно повышается, при этом D_{Cs} резко снижается. Аналогичная картина наблюдается при экстракции из имитационного раствора, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 4.

Отмеченный эффект свидетельствует о влиянии содержания краун-эфиров на процессы комплексообразования в исследуемых экстракционных системах.

Необходимо отметить, что при экстракции из многокомпонентного раствора, состав которого приближен к реальному составу экстракционного рафината переработки ОЯТ, наряду с исследуемыми металлами в органическую фазу экстрагируются близкие по ионному радиусу химические элементы, такие как К, Na, Ва (табл. 5).

Исходя из полученных результатов для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов нецелесообразно в экстракционной си-

Таблица 3. Зависимость D_{Cs} и D_{Sr} при экстракции смесью 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в полярных растворителях из растворов в 2 моль/л HNO_3

Исходный раствор	Органический растворитель					
	ФГ		ХЛ		ДХЭ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
Рабочий раствор	10.0	3.3	0.2	30.9	0.4	12.2
Имитационный раствор	7.9	3.1	≤ 0.1	24.4	0.2	10.2

стеме ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в ФГ увеличивать концентрацию ДЦГ18К6, поскольку экстрагируются К, Ва с близкими или превосходящими коэффициентами распределения по отношению к целевым элементам (Cs, Sr). Следует отметить, что значение D_M оставшихся металлов, находящихся в рафинате экстракционного передела ОЯТ (РЗЭ, Zr, Mo, U и другие) для экстракционной смеси 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ, не превышает 10^{-3} . Таким образом, коэффициенты разделения, определяемые как соотношение коэффициентов распределения Cs и Sr к коэффициентам распределения РЗЭ, Zr, Mo, U и других элементов, превышают 10^4 , что является перспективным для решения вопроса, связанного с получением короткоживущей цезий-стронциевой фракции.

При применении в качестве разбавителя ФГ в исследуемых экстракционных системах, состоящих из 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 и 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К8, получены наибольшие значения D_{Cs} и D_{Sr} , поэтому для дальнейших исследований в предложенных экстракционных системах добивались степени извлечения цезия и стронция после многократной экстракции выше 99% по каждому металлу.

Для проведения трехступенчатой экстракции нами были использованы вышеприведенные смеси экстрагентов в ФГ. В качестве исходного раствора

Таблица 4. Зависимость D_M при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из растворов в 2 моль/л HNO_3

Смесь краун-эфиров	Исходный раствор			
	рабочий раствор		имитационный раствор	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6	14.0	3.7	10.4	3.8
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.2 моль/л ДЦГ18К6	5.5	10.1	3.8	9.2
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.3 моль/л ДЦГ18К6	4.3	18.3	3.6	16.9
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.4 моль/л ДЦГ18К6	4.0	26.7	3.1	24.3

Таблица 5. Зависимость D_M при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из имитационного раствора (после I ступени экстракции), содержащего 300 ± 50 мг/л Ва, 75 ± 25 мг/л К, 200 ± 50 мг/л Na в 2 моль/л HNO_3

Смесь краун-эфиров	D_{Ba}	D_K	D_{Na}
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6	1.9	0.9	0.1
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.2 моль/л ДЦГ18К6	6.9	4.8	≤ 0.1
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.3 моль/л ДЦГ18К6	10.1	14.7	≤ 0.1
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.4 моль/л ДЦГ18К6	14.5	44.7	≤ 0.1

Таблица 6. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	$C_{\text{равн}}$, мг/л		D_M		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	79.5	34.6	10.4	3.8	91.25	79.36
II ступень	5.6	7.2	12.8	3.8	99.37	95.72
III ступень	1.5	1.7	2.9	3.2	99.84	98.97

применяли имитационный раствор с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л.

Результаты исследований представлены в табл. 6, 7.

Как видно из полученных данных, наибольшие коэффициенты распределения по цезию и стронцию наблюдаются при применении смеси 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ. При этом для трехступенчатой экстракции общее выделение Cs и Sr для двух рассмотренных экстракционных систем практически идентично. Однако в случае необходимости максимального извлечения на I ступени экстракции целесообразно использовать 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ.

Следует обратить внимание на то, что по своим физико-химическим показателям спирт-теломер n3 относится к «тяжелым» и «вязким» растворителям, в связи с чем его применение в технологическом оборудовании может быть ограничено, поэтому необходимо рассмотреть возможность разбавления ФГ другими растворителями с целью повысить извлечение цезия и стронция из азотнокислых раство-

Таблица 7. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	$C_{\text{равн}}$, мг/л		D_M		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	101.9	40.8	7.9	3.1	88.77	75.66
II ступень	9.7	9.4	9.5	3.3	98.91	94.38
III ступень	1.4	2.3	6.1	3.1	99.85	98.63

ров и избежать возможного образования «третьей фазы» в технологическом оборудовании.

*Совместная экстракция цезия и стронция
краун-эфирами ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в смеси
растворителей*

Предполагается, что использование смеси растворителей в экстракционной системе 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 даст синергетный эффект, который позволит извлекать цезий и стронций из азотнокислых растворов с более высокими коэффициентами распределения. В табл. 8 представлена зависимость коэффициентов распределения металлов при использовании экстракционной системы ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в смеси растворителей при концентрации азотной кислоты 2 моль/л.

Как видно из табл. 8, при использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода в экстракционной системе 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 цезий и стронций экстрагируются с достаточно высокими и близкими по зна-

Таблица 8. Зависимость D_M при экстракции смесью ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 при применении в качестве растворителей смеси хлоруглеводорода и ФГ

Исходный раствор	D_M	0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ХЛ + 50% ФГ	0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ДХЭ + 50% ФГ
Рабочий раствор	D_{Cs}	6.1	4.9
	D_{Sr}	5.1	4.5
Имитационный раствор	D_{Cs}	3.9	3.1
	D_{Sr}	4.0	3.9

чению коэффициентами распределения. При этом показатели извлечения цезия из растворов с концентрацией 2 моль/л HNO_3 значительно ниже, чем при применении одного ФГ. При этом путем варьирования процентного содержания ХЛ или ДХЭ в экстракционной системе можно подобрать условия, при которых D_M будет иметь наибольшее значение при совместном извлечении Cs и Sr из кислых многокомпонентных растворов. Поскольку смесь краун-эфиров в ФГ извлекает стронций с более низкими коэффициентами распределения по сравнению с извлечением цезия, то добавление второго растворителя в эту же систему, а именно хлорзамещенного углеводорода, в различном процентном соотношении способствует повышению экстракции стронция. Необходимо отметить, что при переходе от рабочего раствора к имитационному наблюдается незначительное снижение D_M . Это может быть связано с частичной экстракцией примесных элементов, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 3.

Однако использование одного или смеси растворителей определяется их основными показателями (плотность, вязкость, поверхностное натяжение и др.), особенностями состава топлива и технологической схемы переработки ОЯТ, а также применяемым оборудованием. Необходимо продолжить исследование по подбору новых растворителей для экстракционных систем, состоящих из смеси макроциклических полиэфиров, а также по оценке влияния природы растворителя на экстракционное извлечение металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана перспективность использования экстракционных систем с производными 18-краун-6 и 21-краун-7 в органических разбавителях для совместного извлечения цезия и стронция из отходов от переработки ОЯТ реактора на тепловых нейтронах ВВЭР-1000. Определены значения D_M при экстракции смесью 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 спирте-теломере n3, хлороформе и 1,2-дихлорэтаноле из азотнокислых растворов различного состава. Показано, что при использовании 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле за первую ступень экстракции извлечение цезия составляет не менее 91, стронция – 79%.

Установлено, что при введении в экстракционную систему 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л

ДЦГ18К6 в спирте-теломере n3 дополнительного растворителя – хлорзамещенного углеводорода – наблюдается снижение D_{Cs} более чем в два раза, при этом D_{Sr} изменяется незначительно. Увеличение в вышеуказанной системе концентрации ДЦГ18К6 с 0.1 до 0.4 моль/л приводит к значительному росту D_{Sr} , при этом наблюдается подавление экстракции цезия.

Выделение цезия и стронция в отдельную фракцию с использованием изученных экстракционных систем позволило достичь эффективного разделения от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U с коэффициентами разделения на уровне 10^4 и выше. Полученные результаты могут быть применимы для выделения короткоживущей фракции с целью ее дальнейшего контролируемого хранения.

Таким образом, новая экстракционная система, включающая 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в органических растворителях, для извлечения цезий-стронциевой фракции из водных рафинатов экстракционной переработки ОЯТ может быть рекомендована для дальнейших более глубоких исследований, в том числе для определения ее термической, радиационной устойчивости и испытания на реальных отходах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кащеев В.А., Шадрин А.Ю., Рыкованов Г.Н., Дырда Н.Д., Макеева И.Р., Хмельницкий Д.В. // Атомная политика. 2019. Т. 127, № 2. С. 82.
2. Якишин В.В., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю., Логунов М.В., Смирнов И.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2010. № 2. С. 15.
3. Якишин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г., Смирнов И.В., Цивадзе А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // Докл. АН. 2008. Т. 422, № 5. С. 641.
4. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Жила М.Ю. // Хим. безопасность. 2019. Т. 3, № 1. С. 49.
5. Logunov M.V., Voroshilov Y.A., Babain V.A., Skobitsov A.S. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 6. P. 700.
6. Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 3. P. 257.
7. Логунов М.В., Бугров К.В., Иванов И.Б., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2016. № 2 (82). С. 15.

8. Pedersen C.I. // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92, N 1. P. 391.
9. Абрамов А.А., Дубовая О.В., Волкова С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2009. Т. 50, № 5. С. 341.
10. Kumpanenko I.V., Roschin A.V., Ivanova N.A., Panin E.O., Sakharova N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. Vol. 9, N 2. P. 295.
11. Hadisaputra S., Canaval L.R., Pranowo H.D., Armunanto R. // Monatsh. Chem. 2014. Bd 145. S. 737.
12. Якишин В.В. // Химия и технология экстракции. М., РХТУ, 2001. Т. 1. С. 39.
13. Якишин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3, № 2–3. С. 114.
14. Сапрыкин Ю.В., Сафиулина А.М., Магомедбеков Э.П., Тананаев И.Г. // Успехи в химии и хим. технологии. 2011. Т. XXV. № 7 (123). С. 33.
15. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Смольянихин К.В., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 23.
16. Tkachenko L.I., Kenf E.V., Babain V.A. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 4001.
17. Smirnov I.V., Karavan M.D., Kenf E.V., Tkachenko L.I. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40, N 7. P. 756.
18. Wang J. // J. Nucl. Sci. Technol. 2015. Vol. 52, N 2. P. 171.
19. Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61, N 1. P. 119.
20. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40, № 1. С. 55.
21. Демин С.В., Фатюшина Е.В., Жилов В.И., Якишин В.В., Вилкова О.М., Царенко Н.А., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 7. С. 1234.
22. Евтюгин Г.А., Стойкова Е.Е., Шамагсумова Р.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 12. С. 1164.
23. Бабаин А.В. // Тр. Радиевского ин-та им. В.Г. Хлопина. 2007. Т. XII. С. 44.
24. Якишин В.В., Царенко Н.А., Стрельникова А.М. // Тез. докл. 7-ой Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012». 2012. С. 461.

Extraction of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW by a Mixture of Extractants of -18-CROWN-6 and -21-CROWN-7 Derivatives in Organic Solvents

A. M. Koscheeva^{a*}, A. V. Rodin^a, A. V. Ananiev^{b**}

^aFederal Environmental, Industrial and Nuclear Supervision Service
«Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety», Moscow, 107140 Russia

^bJoint-stock company «Advanced Research Institute of Inorganic Materials
named after Academician A.A. Bochvar», Moscow, 123060 Russia
e-mail: * koscheeva@secnrs.ru, ** AlVlananyev@bochvar.ru

Received December 27, 2022; revised June 20, 2023; accepted June 26, 2023

The processes of extraction of stable isotopes of cesium and strontium by solutions of macrocyclic polyesters in organic solvents from nitric acid mediums have been studied. The effect of the crown ether structure and solvent type on the distribution coefficients of cesium (D_{Cs}) and strontium (D_{Sr}) has been studied. Extraction systems for the combined extraction of cesium and strontium were tested, in which 1,1,7-trihydrododecafluorohexptanol and chlorohydrocarbons were used as solvents. It is shown that the highest D_{Cs} and D_{Sr} in the combined extraction of metals are observed when using a mixture of DTBDB18C6 and DCH18C6. Experimental data confirm the high efficiency of the use of crown ethers for the extraction of cesium and strontium into a separate fraction when handling radioactive waste.

Keywords: spent nuclear fuel, extraction, crown ethers, diluents, cesium, strontium.