

# ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА МЕТИЛТРИ-*n*-ОКТИЛАММОНИЯ

© 2023 г. А. С. Обьедков<sup>а,б</sup>, И. А. Большакова<sup>а,б</sup>, Е. В. Белова<sup>а,\*</sup>,  
Г. В. Костикова<sup>а</sup>, О. А. Райтман<sup>а,б</sup>, С. И. Степанов<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

<sup>б</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\*e-mail: bl174@bk.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023, после доработки 12.08.2023, принята к публикации 14.08.2023

Исследована радиационно-термическая устойчивость экстракционных смесей на основе карбоната метилтри-*n*-октиламмония. Определены объемы и максимальная скорость выделения газообразных продуктов при атмосферном и повышенном давлении. Показано, что в условиях эксперимента экзотермические процессы в изученных смесях не возникают. Облучение до дозы 1 МГр мало влияет на значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения смесей, но значительно снижает скорость расслаивания фаз. Коэффициенты распределения Am(III) в системе с 50%-ным раствором карбоната МТОА в толуоле практически не зависят от поглощенной дозы, однако облучение оказывает заметное влияние на состав экстрагируемых комплексов америция. Результаты исследования экстракционных систем показали их высокую радиационно-термическую устойчивость.

**Ключевые слова:** карбонат метилтри-*n*-октиламмония, толуол, облучение, калориметрия, термическая устойчивость, экстракционная способность.

**DOI:** 10.31857/S0033831123060060, **EDN:** NZELGF

## ВВЕДЕНИЕ

В качестве альтернативы технологии PUREX переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) разработан новый экстракционный процесс в карбонатных средах, известный как КАРБЭКС [1]. В нем используют водные растворы карбонатов щелочных металлов и/или аммония, не содержащие окислителя, негативно воздействующего на экстрагент и оборудование [2]. Основу КАРБЭКС составляют окислительное растворение урана и плутония в карбонатных растворах и экстракционная очистка от продуктов деления (ПД) с использованием четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в качестве экстрагента [3]. Пример – карбонаты метилтри-*n*-алкиламмония (МТАА) или метилтри-*n*-октиламмония

(МТОА) в подходящем органическом разбавителе. Возможность применения экстрагентов зависит от их радиационно-термической стабильности [4] и гидродинамических свойств. Цель данной работы – экспериментальное изучение радиационной и термической стабильности смесей на основе карбоната МТОА, а также определение экстракционных и гидродинамических свойств системы в зависимости от дозы облучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбран карбонат МТОА и его растворы в толуоле (ч.д.а., ГОСТ 5789-78, Реахим). Карбонат МТОА синтезирован в РХТУ им. Д.И. Менделеева по оригинальной методике [5]

из метилсульфата МТОА с содержанием ЧАС 99% в пересчете на сухой продукт. Полученный карбонат МТОА представлял собой вязкую жидкость желтого цвета, состоящую из ~60% карбоната МТОА (концентрация  $R_4N$ -групп равна 1.8 моль/л, концентрация  $CO_3^{2-}$ -групп – 0.9 моль/л) и 40% гидратной воды. Раствор 50 об.% гидратированного карбоната МТОА в толуоле (концентрация МТОА 0.45 моль/л) готовили разбавлением его толуолом, визуально смесь однородная. Водная фаза для экстракционной системы представляла собой раствор 1 или 2 моль/л  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  (ч.д.а., ГОСТ 84-76, ООО «Спектрхим»).

Образцы облучали ускоренными электронами с энергией 3 МэВ на линейном ускорителе LINS-02-500 (ток пучка 6.6 мкА, длительность импульса 4 мкс, частота импульсов 50 Гц, мощность дозы 126.25 Гр/с). Облучение проводили до поглощенных доз 0.25 (33 мин), 0.5 (66 мин) и 1.0 МГр (132 мин). Для определения необходимого времени облучения проведена дозиметрия электронов с использованием пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р-5/50). В процессе облучения зафиксировано повышение температуры образцов до 35°C.

Определение вязкости растворов проводили на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-4. Измерение повторяли по 3 раза для каждого исследуемого раствора. Для оценки скорости расслаивания фаз измеряли время изменения границы между водной и органической фазами с момента прекращения их перемешивания до полного исчезновения эмульсий и прозрачности как водной, так и органической фаз. Время расслаивания визуально не определяемой микроэмульсии не учитывали [6]. Для изучения поверхностного натяжения органических растворов использовали установку с обратной связью KSV MinitroughTM (Финляндия), оборудованную автоматизированными весами Ленгмюра и платиновой пластинкой Вильгельми с периметром 49 мм.

Тепловые характеристики определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСК-500 (СамГТУ) в герметичных тиглях из хром-никелевой стали при скорости нагрева 2°C/мин до 200°C. Объем образца составил 5 мкл. С помощью программного комплекса TSS и среды TDpro определены стартовая температура эк-

зотермической реакции ( $T_{ст}$ , °C) и значение удельного теплового эффекта ( $Q$ , Дж/г).

Термолиз смесей при атмосферном давлении проводили при постоянной скорости нагрева 2°C/мин в интервале температур от 20 до 170°C, а также в изопериболическом режиме при 100°C. Определяли скорость газовой выделенности ( $W_{max}$ , мл/мин), объем выделяющихся газов при заданной температуре термостата ( $V_{уд}$ , л/л<sub>ж</sub>) и температуру смеси ( $T_{обр}$ , °C). Объем пробы составлял 2 мл. Погрешность метода менее 5%.

Установка для исследований при повышенном давлении состояла из термостата, в который помещали автоклав объемом 300 см<sup>3</sup> с датчиками давления и температуры. Сигналы от измерительных датчиков записывали в файл данных. Объем пробы составил 20 мл. Погрешность определения давления менее 5%.

Исследование влияния облучения на экстракционные свойства карбоната МТОА и состав экстрагируемых соединений проводили на примере экстракции <sup>241</sup>Am. В качестве исходного использовали азотнокислый раствор, содержащий <sup>241</sup>Am(III), который нейтрализовали расчетным количеством  $Na_2CO_3$  для получения раствора карбонатного комплекса <sup>241</sup>Am(III).

Водные растворы  $Na_2CO_3$  готовили путем растворения точных навесок твердой соли, затем в них вводили метку <sup>241</sup>Am. Экстракцию проводили при соотношении объемов фаз 1 : 1, температуре  $22 \pm 2^\circ C$  и диспергировании вручную. Время перемешивания, необходимое для установления равновесия (3 мин), предварительно определяли в кинетическом эксперименте. Для разделения фаз экстракционные системы центрифугировали при 6000 об/мин в течение 5 мин на Hettich EBA-200. Далее отбирали аликвоты органических и водных фаз (0.2 мл) и определяли их  $\gamma$ -активность на  $\gamma, \alpha, \beta$ -спектрометре МКГБ-01 с детектором NaI(Tl) (Scientific Technical Centre RADEK Ltd). Коэффициенты распределения <sup>241</sup>Am(III) рассчитывали по формуле

$$D = \frac{\gamma - \text{равновесной органической фазы}}{\gamma - \text{равновесной водной фазы}}$$

Время измерения проб выбирали таким образом, чтобы погрешность радиометрических измерений не превышала 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Определение гидродинамических характеристик экстракционных смесей*

Накопление продуктов радиационной деструкции экстрагента может привести к пенообразованию и возникновению в растворах стойких эмульсий. В условиях PUREX-процесса для восстановления эксплуатационных характеристик и уменьшения количества отходов экстрагент регенерируют раствором соды или щелочи [7]. Для КАРБЭКС-процесса информация по изменению гидродинамических характеристик экстрагента при облучении отсутствует. Способность системы к расслаиванию фаз определяют плотность, вязкость и поверхностное натяжение экстрагента.

В чистом виде ЧАС представляют собой твердые вещества белого или розового (из-за примесей) цвета. В ходе синтеза, конверсии анионной формы или эксплуатации они гидратируются с образованием вязкого раствора воды в органической соли. Значения интегральной степени гидратации лежат в интервале от 18 до 30. Наибольшая гидратация характерна для карбоната МТОА [8].

Физико-химическими свойствами ЧАС обусловлены высокие значения вязкости для неразбавленного экстрагента. Вязкость смеси карбоната МТОА и толуола (1 : 1) снижается до 8.34 мПа·с, для сравнения вязкость ТБФ составляет 3.78 мПа·с. Плотность необлученного чистого карбоната МТОА составляет 0.961 г/см<sup>3</sup>, что немного меньше, чем у чистого ТБФ (0.977 г/см<sup>3</sup>). Разбавление карбоната МТОА толуолом снижает плотность смеси до 0.877 г/см<sup>3</sup>. С увеличением поглощенной дозы облучения плотность и вязкость карбоната МТОА и 50%-ного карбоната МТОА в толуоле изменяются мало (табл. 1).

В условиях синтеза исходный метилсульфат МТОА, имеющий белую окраску, контактирует с концентрированной серной кислотой, в результате чего раствор приобретает оранжево-коричневую окраску. Это вызвано, по-видимому, образованием неопределенных связей в алкильных (октильных) за-

**Таблица 1.** Значения плотности и вязкости неразбавленного карбоната МТОА и 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле в зависимости от дозы облучения

Раствор	Параметр	Доза облучения, МГр		
		0	0.5	1
Карбонат МТОА	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0.961	0.966	0.923
	$\eta$ , мПа·с	50.8	52.4	53.3
50%-ный карбонат МТОА в толуоле	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0.877	0.884	0.883
	$\eta$ , мПа·с	8.34	8.44	8.40

местителях. При облучении экстрагент обесцвечивается из-за присоединения по неопределенным связям продуктов радиолиза органической фазы. Облучение 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле вызывает выделение гидратной воды как самостоятельной фазы с рН ~10. Возможно, это также связано с радиолизом экстрагента и образованием менее гидратированных продуктов. Аналогичный процесс протекает в растворах карбоната МТОА в толуоле при их длительном хранении.

От скорости расслаивания фаз зависит длительность использования растворов в процессах экстракционной переработки ОЯТ. При облучении исследуемых экстракционных систем наблюдали образование устойчивых эмульсий, которые удаляются только центрифугированием. Расслаивание микроэмульсий происходит не полностью, даже при отстаивании более двух суток. Минимальное значение скорости расслаивания фаз (табл. 2) установлено для экстракционных систем с 2 моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. С ростом дозы облучения скорость расслаивания падает для всех изученных систем. Согласно

**Таблица 2.** Значения скорости расслаивания фаз (мм/с) экстракционных систем в зависимости от дозы облучения

Экстракционная система	Доза облучения, МГр		
	0	0.5	1.0
Карбонат МТОА–1 моль/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.19	0.12	0.08
Карбонат МТОА–2 моль/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.13	0.12	0.07
50%-ный карбонат МТОА в толуоле–1 моль/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.40	0.37	0.26
50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.11	0.05	0.03

**Таблица 3.** Величины поверхностного натяжения равновесной органической фазы в зависимости от дозы облучения

Экстракционная система	Доза облучения, МГр	$\sigma_{\text{ср}}$ , мН/м
Карбонат МТОА–1 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	27.8
	0.5	27.6
	1	–
Карбонат МТОА–2 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	26.6
	0.5	26.9
	1	26.4
50%-ный карбонат МТОА в толуоле–1 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	28.0
	0.5	26.6
	1	27.2
50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	27.3
	0.5	27.3
	1	27.3

результатам работы [6], скорости расслаивания фаз в системе ТБФ в разбавителе– $\text{HNO}_3$  на порядок выше по сравнению с карбонатом МТОА и в зависимости от разбавителя находятся в интервале от 1 до 3 мм/с. Облучение слабо влияет на величины поверхностного натяжения равновесной органической фазы (табл. 3).

*Исследование термической устойчивости при атмосферном давлении*

Образцы карбоната МТОА и 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле с 2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (соотношение объемов органической и водной фаз  $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ ) объемом 6 мл нагревали до  $200^\circ\text{C}$

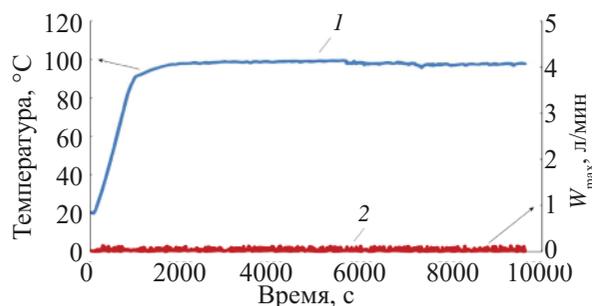
со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выдерживали в течении 3 ч (рис. 1).

Термических эффектов, в том числе с газовыделением, не выявлено (табл. 4). Достижимая температура образца ограничивалась температурой кипения самого легколетучего компонента. Результаты исследования двухфазной системы свидетельствуют о протекании только физических процессов (кипения водной фазы) в интервале температур от 0 до  $100^\circ\text{C}$ .

При пятичасовой выдержке при  $100^\circ\text{C}$ , что ниже температур кипения компонентов исследованных систем ( $117^\circ\text{C}$  у чистого карбоната МТОА,  $104^\circ\text{C}$  для раствора соды,  $110^\circ\text{C}$  – толуол), термические эффекты и процессы газовой выделения не наблюдались.

**Таблица 4.** Значения удельного объема газа ( $V_{\text{уд}}$ ) при нагреве смесей на основе карбоната МТОА при температуре термостата  $100^\circ\text{C}$ 

Исследуемый образец	Параметры	Доза облучения, МГр		
		0	0.5	1
Карбонат МТОА	$V_{\text{уд}}$ , л <sub>г</sub> /л <sub>ж</sub>	0.085	0.090	0.097
	Тепловой эффект	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Карбонат МТОА–2 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{\text{уд}}$ , л <sub>г</sub> /л <sub>ж</sub>	0.103	0.115	0.123
	Тепловой эффект	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
50%-ный карбонат МТОА в толуоле	$V_{\text{уд}}$ , л <sub>г</sub> /л <sub>ж</sub>	0.095	0.111	0.125
	Тепловой эффект	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{\text{уд}}$ , л <sub>г</sub> /л <sub>ж</sub>	0.152	0.186	0.200
	Тепловой эффект	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует

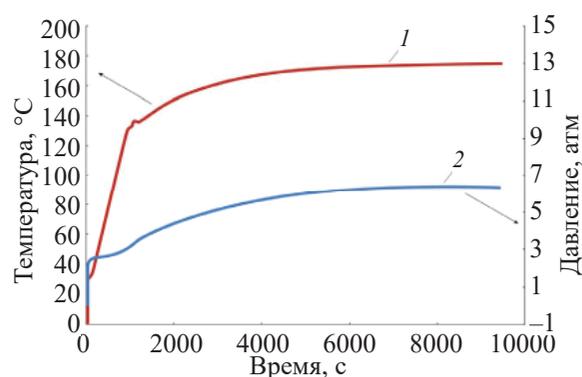


**Рис. 1.** Зависимость температуры (1) и скорости выделения газов (2) для системы 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нагреве со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $100^\circ\text{C}$  от времени эксперимента.

В облученных до 1 МГр образцах экзотермические эффекты также отсутствовали. На термограммах заметны лишь небольшие всплески (шумы) крайне низких значений газовой выделения, что может быть связано с испарением продуктов деградации. Расчетные значения максимальной скорости газовой выделения не приводятся из-за крайне малых объемов выделившихся газов.

#### Определение тепловых характеристик методом ДСК

При термическом анализе карбоната МТОА в исследованном температурном интервале не установлено реакций с выделением или поглощением тепла. Это характерно и для 50%-ного раствора МТОА в толуоле при нагреве в закрытой системе, что говорит о высокой термической устойчивости экстрагентов до  $200^\circ\text{C}$ . Анализ компонентов дегра-



**Рис. 2.** Зависимость температуры (1) и давления (2) для системы карбонат МТОА–2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (О : В = 1 : 1) при нагреве со скоростью  $6^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $170^\circ\text{C}$  от времени эксперимента.

дированного экстрагента не проводили, но, даже если состав органической фазы меняется при облучении, продукты радиолитического распада, способные вступать в реакции с выделением или поглощением тепла, не образуются. Облучение растворов и двухфазных систем не влияет на их термическую устойчивость, влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  также не обнаружено.

#### Исследование термической устойчивости при давлении выше атмосферного

Проведенные эксперименты не выявили экзотермических эффектов, поэтому дальнейшие исследования проводили при максимальной концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и дозе облучения 1 МГр (табл. 5).

Нагрев образца карбоната МТОА в закрытом аппарате со скоростью  $6^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $170^\circ\text{C}$  не выявил никаких термических эффектов, при этом давление

**Таблица 5.** Температурные зависимости максимальной скорости газовой выделения ( $W_{\text{max}}$ ), величины саморазогрева ( $\Delta T$ ) и максимального давления ( $P_{\text{max}}$ ) при термолитическом разложении образцов при давлении выше атмосферного

Образец	Параметр	Доза облучения, МГр	
		0	1
Карбонат МТОА	$P_{\text{max}}$ , атм	5	5.7
	Тепловой эффект $\Delta T$ , $^\circ\text{C}$	Отсутствует	Отсутствует
	$W_{\text{max}}$ , атм/с	0.01	0.012
Карбонат МТОА–2 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$P_{\text{max}}$ , атм	6.3	6.2
	Тепловой эффект $\Delta T$ , $^\circ\text{C}$	Экзотермический	Экзотермический
	$W_{\text{max}}$ , атм/с	0.019	0.021

**Таблица 6.** Значения коэффициентов распределения индикаторных количеств  $^{241}\text{Am}$  в зависимости от  $[\text{CO}_3^{2-}]$  в водной фазе при экстракции 50%-ным карбонатом МТОА в толуоле для разных доз облучения

$[\text{CO}_3^{2-}]$ , моль/л	Коэффициент распределения при дозе облучения, МГр			
	0	0.25	0.5	1.0
0.2	18	24	37	27
0.5	3.2	4.0	4.4	3.9
0.75	1.3	1.5	1.9	–
1	0.49	0.51	0.50	0.47
1.5	0.27	0.30	0.31	–
2	0.14	0.14	0.11	–

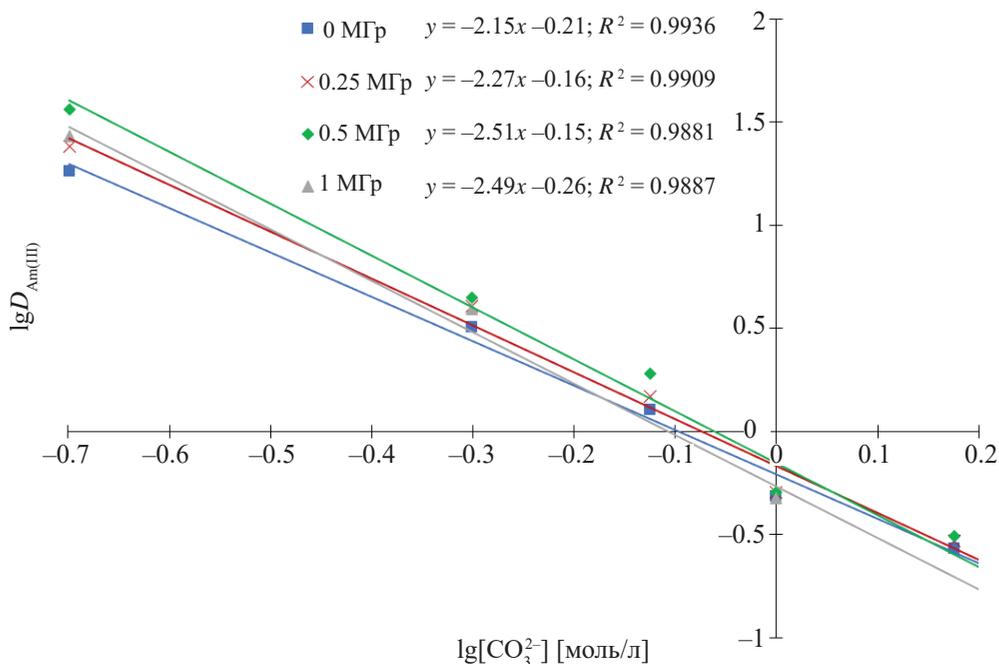
в аппарате повысилось до 5 атм. Двухфазная система с 2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  характеризуется слабым термическим эффектом при  $130^\circ\text{C}$ , а давление в системе повысилось до 6.3 атм (рис. 2).

Реакции с выделением тепла при исследовании карбоната МТОА, облученного до 1 МГр, отсутствуют. Максимальное давление в системе составило 5.7 атм. В облученной системе карбонат МТОА–2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  регистрируется слабый экзотермический эффект со скачком температуры равным  $3^\circ\text{C}$ . Давление в системе не отличается от

аналогичной двухфазной системы с необлученным экстрагентом.

*Исследование экстракционной способности карбоната МТОА в толуоле в зависимости от дозы облучения*

Для определения возможности применения экстракционной системы важно оценить не только параметры термической устойчивости и гидродинамические характеристики, но и влияние дозы облучения на экстракционную способность, а также на состав образующихся экстрагируемых соединений. Для этого исследовано влияние облучения на коэффициент распределения  $^{241}\text{Am}(\text{III})$  в зависимости от концентрации  $[\text{CO}_3^{2-}]$  в водной фазе. Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях проведения эксперимента  $D_{\text{Am}(\text{III})}$  практически не зависят от поглощенной дозы (табл. 6). Некоторое увеличение коэффициента распределения наблюдается для 0.25 и 0.5 МГр в области концентрации  $[\text{CO}_3^{2-}]$  0.2–0.75 моль/л. Снижение  $D_{\text{Am}(\text{III})}$  с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  объясняется конкуренцией свободного карбонатного аниона по отношению к экстрагируемым анионным комплексам  $\text{Am}(\text{III})$  –  $[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]^-$  и  $[\text{Am}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ .



**Рис. 3.** Зависимости  $\lg D_{\text{Am}(\text{III})}$  от  $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$  от дозы облучения при экстракции 50%-ным карбонатом МТОА в толуоле.

Влияние дозы облучения на состав экстрагируемого комплекса определяли методом сдвига равновесия по изменению тангенса угла наклона зависимостей  $\lg D_{\text{Am(III)}} - \lg[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ , соответствующего количеству карбонатных групп в составе экстрагируемого комплекса (рис. 3).

Для необлученного экстрагента тангенс угла наклона полученной прямой близок к 2.15, что указывает на преимущественную экстракцию Am(III) в виде  $\text{R}_4\text{N}[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]$ .

С увеличением дозы облучения наблюдается возрастание тангенса угла наклона прямых до 2.5. Такое изменение может быть вызвано несколькими причинами: процессами дегидратации экстрагента; незначительной деградацией экстрагента и экстрагируемого комплекса; изменением состава водной фазы (гидролиз или разложение карбоната натрия), что может привести к соэкстракции гидрокарбонатных комплексов Am(III) карбонатом МТОА с изменением тангенса угла наклона. Также увеличение тангенса угла наклона полученных прямых может свидетельствовать об образовании двух экстрагируемых комплексов –  $\text{R}_4\text{N}[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]$  и  $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Am}(\text{CO}_3)_3]$  – в разных соотношениях и увеличении доли последнего для 0.5 и 1 МГр.

Тем не менее, полученные экспериментальные данные указывают на высокую радиационную устойчивость экстракционных систем карбонат МТОА–водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и хорошо согласуются с результатами определения состава экстрагируемого комплекса Am(III) карбонатом МТОА, описанными в работе [9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена радиационно-термическая устойчивость экстракционных смесей на основе раствора карбоната метилтри-*n*-октиламмония. Карбонат МТОА обладает высокой вязкостью из-за гидратации его молекул. Разбавление экстрагента толуолом снижает вязкость органической фазы, но она остается выше значений для экстракционных смесей на основе ТБФ. Облучение карбоната МТОА приводит к обесцвечиванию раствора и небольшому увеличению вязкости, а при облучении 50%-ного карбоната МТОА в толуоле образуется вторая водная фаза с рН ~10.

Скорость расслаивания фаз составляет 0.1–0.2 мм/с для карбоната МТОА и 0.1–0.4 мм/с для 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле. Определение скорости расслаивания фаз осложняется образованием микроэмульсий в органической фазе или на границе раздела фаз. С ростом дозы облучения скорость расслаивания фаз снижается, а величины поверхностного натяжения органической фазы практически не зависят от него.

Исследования термической устойчивости показали стабильность изученных растворов в условиях линейного нагрева при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного, а также при их длительной изотермической выдержке. Облучение этих экстракционных смесей не влияет на их термическую устойчивость.

Исследование влияния ионизирующего излучения на экстракционную способность 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле по отношению к  $^{241}\text{Am}$  показало, что величины коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am(III)}$  слабо зависят от дозы облучения, однако облучение оказывает заметное влияние на состав экстрагируемых соединений.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и УНУ КРХИ ИФХЭ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stepanov S.I., Chekmarev A.M.* // Dokl. Chem. 2008. Vol. 423, N 1. P. 276.
2. *Степанов С.И., Чекмарев А.М.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2013. № 2. С. 108.
3. *Степанов С.И., Чекмарев А.М.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. 33, № 1. С. 14.
4. *Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.* Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 195 с.

5. Степанов С.И., Лейкин Ю.А., Горчаков В.Д., Сергиевский В.В., Ягодин Г.А., Андриевский В.Н. А.с. СССР № 664355. 1979.
6. Конников А.В. Трибутифосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов: Дис. ... к.т.н. Озёрск, 2018. 130 с.
7. Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. Патент RU2473144С1. 2013.
8. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 345 с.
9. Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., Stepanov S.I., Chekmarev A.M., Tsivadze A.Yu. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324, N 3. P. 1031.

## Influence of Irradiation on the Stability of Extraction Mixtures Based on Methyltri-*n*-Octylammonium Carbonate

A. S. Obedkov<sup>a, b</sup>, I. A. Bolshakova<sup>a, b</sup>, E. V. Belova<sup>a, \*</sup>,  
G. V. Kostikova<sup>a</sup>, O. A. Raitman<sup>a, b</sup>, and S. I. Stepanov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

<sup>b</sup> *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*  
*\*e-mail: bl174@bk.ru*

Received July 12, 2023; revised August 12, 2023; accepted August 14, 2023

The radiation-thermal stability of extraction mixtures based on methyltrioctylammonium carbonate has been studied. The volumes and maximum rate of release of gaseous products at atmospheric and elevated pressures have been determined. It is shown that exothermic processes do not occur in the studied mixtures under experimental conditions. Irradiation up to a dose of 1 MGy has little effect on the density, viscosity, and surface tension of mixtures, but significantly reduces the rate of phase separation. The distribution coefficients of Am(III) in the system of 50% MTOA carbonate in toluene are practically independent of the absorbed dose; however, irradiation has a noticeable effect on the composition of the extractable americium complexes. The results of the study of extraction systems showed their high radiation-thermal stability.

**Keywords:** methyltri-*n*-octylammonium carbonate, toluene, irradiation, calorimetry, thermal stability, extraction ability