

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.28:621.039

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА
СИСТЕМЫ “ТБФ–ИЗОПАР– HNO_3 ” ДО И ПОСЛЕ РЕГЕНЕРАЦИИ
КАРБОНАТАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

© 2021 г. З. В. Дживанова^{2, **}, М. И. Кадыко¹, Ю. В. Никитина¹,
А. В. Родин^{1, 2}, Е. В. Белова^{1, *}

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²ФБУ Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
ул. Малая Красносельская, 2/8, стр. 5, Москва, 107140 Россия

*e-mail: b1174@bk.ru

**e-mail: dzhivanova@secnrs.ru

Поступила в редакцию 25.09.2018 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 13.02.2020 г.

С помощью измерения гидродинамических характеристик (вязкость, плотность экстракционной смеси и межфазное натяжение) и определения состава продуктов деградации методами ИКС, ХМС и ЯМР оценена эффективность применения растворов метиламин и гуанидин карбонатов на стадии внутрициклового регенерации. Экспериментально доказано, что при использовании данных растворов достигается такая же эффективность, как при применении раствора гидрокарбоната натрия. Определены основные продукты радиационной деструкции экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”, облученной после насыщения азотной кислотой: дибутилфосфорная и монобутилфосфорная кислоты, карбоновые кислоты, кетоны, карбонильные соединения и углеводороды.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, регенерация, три-н-бутилфосфат, изопарафиновый разбавитель, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044185621010071

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) применяют экстракционный метод (ПУРЕКС-процесс). Экстрагентом U и Pu служит три-н-бутилфосфат (ТБФ), обладающий высокой экстракционной способностью по отношению к актиноидам. Большой опыт использования ПУРЕКС-процесса показал его преимущества перед другими. Однако ТБФ обладает высокой вязкостью (3.31 сПз при 25°C) и плотностью, близкой к плотности воды, что затрудняет расслаивание водной и органической жидкой фаз. Для приготовления экстракционных смесей с приемлемыми гидродинамическими характеристиками (вязкость, плотность и поверхностное натяжение) используют 30–40%-ные растворы ТБФ в инертном разбавителе. В качестве последнего для новых радиохимических предприятий предполагают использовать разветвленный углеводородный разбавитель Изопар-М [1–3]. При облучении углеводородные разбавители в

контакте с азотной кислотой подвергаются окислению и нитрованию, что ведет к образованию соединений с карбонильными и карбоксильными группами, а также различных нитропроизводных углеводородов [4, 5], и, тем самым, ухудшению свойств экстракционной смеси.

При радиолизе и гидролизе ТБФ превращается в дибутил-, монобутилфосфорную кислоты, фосфорную кислоту и бутанол. Продукты радиолиза экстрагента и разбавителя образуют смешанные соединения. Основную роль в ухудшении гидродинамических характеристик экстракционной системы играют продукты радиационно-химического разложения углеводородных разбавителей, особенно карбоновые кислоты [6]. Образованные вследствие радиолиза легколетучие продукты (короткоцепочечные углеводороды, карбонильные соединения и спирты) могут значительно снизить нижний температурный предел распространения пламени (Тн) и температуру вспышки облучен-

ной экстракционной смеси, что делает ее взрыво-пожароопасной [7].

На существующих предприятиях для восстановления эксплуатационных характеристик экстракционной смеси проводят промывку раствором соды или щелочи. При этом удаляют, в основном, продукты разложения ТБФ – дибутилфосфорную и монобутилфосфорную кислоты в виде хорошо растворимых в воде натриевых солей и карбоновые кислоты. Имеются данные [8] об очистке экстракционной смеси от примесей щелочной или карбонатной промывкой с добавлением перманганата калия для окисления бутанола до масляной кислоты. Также показано, что использование гидрокарбоната натрия вместо карбоната натрия позволяет увеличить срок эксплуатации экстракционной смеси [9, 10].

В то же время, применение регенерирующих растворов с высоким содержанием катионов щелочных металлов способно привести к образованию трудноудаляемых солей высших карбоновых кислот, которые являются сильными эмульгаторами, а также приводит к образованию большого количества высоко солевых жидких радиоактивных отходов, требующих специальных матриц для иммобилизации. Поэтому задача поиска эффективных методов очистки облученной экстракционной смеси с использованием органических соединений, которые возможно безопасно окислить до газообразных продуктов без образования твердых РАО, остается актуальной.

Известно об использовании карбоната аммония для реэкстракции урана в гидрометаллургии урана [11]. Этот реагент не вызывает образования стойких эмульсий и при этом позволяет удалить дибутилфосфорную кислоту (ДБФК). Его недостаток – склонность к разложению с улетучиванием аммиака и углекислого газа из системы. Этот процесс протекает с заметной скоростью как на операции реэкстракции урана, так и в ходе регенерации экстракционной смеси. Также карбонат аммония показал не лучшие результаты по эффективности удаления легколетучих продуктов радиолитической экстракционной смеси [12], определяющих снижение показателей пожаровзрывоопасности. Все это указывает на необходимость выбора более подходящей соли для проведения межциклового регенерации.

Цель данной работы – оценка возможности применения гуанидин и метиламин карбонатов (карбонатов органических оснований) на стадии межциклового промывки облученных 30% растворов ТБФ в Изопаре-М и сравнение их регенерационной способности с гидрокарбонатом натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облучение 30% растворов ТБФ в Изопаре-М, насыщенных 3 моль/л раствором азотной кислоты, проводили в непрерывном режиме до доз 250, 500, 750 кГр и 1 МГр на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С70 ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, ток пучка 200–800 мкА, частота вертикальной развертки пучка 1 Гц, ширина развертки – 245 мм). Для облучения использовали цилиндрические стеклянные ячейки объемом 200 мл, снабженные гидрозатвором. Для дозиметрии ускоренных электронов использовались пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р – 5/50).

С облученными до дозы 250, 500 и 750 кГр образцами проводили стадию реэкстракции 0.02 моль/л HNO_3 в делительной воронке со стеклянной мешалкой в три контакта при равных объемах органической и водной фаз и длительности каждого контакта 10 мин. После реэкстракции каждый раствор делили на 3 части и проводили регенерацию карбонатными растворами в делительной воронке со стеклянной мешалкой в два контакта по 10 мин при равных объемах органической и водной фаз. В качестве регенерирующих растворов использовали водные растворы 0.5 моль/л NaHCO_3 , 1 моль/л гуанидин карбоната и 1 моль/л метиламин карбоната. После всех работ определяли скорости расслаивания фаз экстракционной системы, межфазное натяжение на границе “органическая фаза–регенерирующий раствор” на различных стадиях обработки экстракционной смеси и динамическую вязкость органического раствора.

Измерение поверхностного натяжения проводили методом определения максимального давления в пузырьке органической фазы на границе с водно-солевым раствором с использованием видоизмененного прибора Ребиндера.

Содержание карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров в растворах после облучения и регенерации определяли методом ИК-спектрометрии с преобразованием Фурье. ИК спектры записаны на приборе IR Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu. В качестве источника инфракрасного излучения использовался гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны λ_w 632.8 нм. Схема записи спектров – однолучевая. Использовали кювету со стеклами KRS-5 с толщиной прокладки 0.129 мм (диапазон измерений 400–4000 cm^{-1}). Для количественного определения содержания продуктов использовалась стандартная процедура построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область со-

Таблица 1. Изменение плотности и вязкости органического раствора после стадии регенерации в зависимости от дозы облучения

D, кГр	Исходный раствор		Регенерация					
			0.5 моль/л NaHCO ₃		1 моль/л карбонатом гуанидина		1 моль/л карбонатом метиламина	
	η, мПа с	ρ, г/мл	η, мПа с	ρ, г/мл	η, мПа с	ρ, г/мл	η, мПа с	ρ, г/мл
0	2.3	0.828	—	—	—	—	—	—
250	2.3	0.849	2.4	0.839	2.3	0.800	2.4	0.820
500	2.9	0.853	2.6	0.844	2.5	0.830	2.6	0.842
750	3.0	0.851	2.7	0.844	2.7	0.844	2.6	0.845

блюдения закона Ламберта—Бера) [13]. В качестве стандартных соединений использовались: миристиновая кислота ($v_{\max} = 1730 \text{ см}^{-1}$); 4-метил-2-пентанон ($v_{\max} = 1720 \text{ см}^{-1}$); гексиловый эфир масляной кислоты ($v_{\max} = 1740 \text{ см}^{-1}$). Стандартное отклонение при определении концентраций продуктов методом ИК-спектроскопии не превышает 3%.

Процентное содержание ТБФ, ДБФК и МБФК определяли методом ЯМР-спектроскопии на ядре ³¹P с развязкой от протонов (мультиядерный импульсный спектрометр BRUKERAVANCE 400 при рабочей частоте для ядер фосфора 161.98 МГц для чистой жидкости с датчиком 5 mm BBO BB-1H/D Z3918/0123). Настройка однородности магнитного поля осуществлялась относительно капилляра с CD₃OD непосредственно для каждого образца. Спектры регистрировали при постоянной температуре внешней среды 27°C. Отнесение сигналов ДБФК и МБФК в ЯМР-спектрах исследуемых образцов было доказано совпадением их химических сдвигов при добавлении известной смеси этих кислот (в соотношении 1 : 7) к исследуемой пробе.

Легколетучие продукты радиолиза определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа фирмы Thermo Scientific серии Trace 1310 с масс-детектором с моноквадропольным анализатором и ионизацией электронным ударом (70 эВ). В рамках пробоподготовки образцы были нейтрализованы гидрокарбонатом натрия концентрацией 100 мг/мл, далее нейтрализованный образец разбавляли в ацетоне до получения концентрации 6.67 мг/мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние внутрициклового регенерации на гидродинамические характеристики облученной экстракционной смеси

Радиолиз раствора экстрагента сопровождается пенообразованием и возникновением стойких

эмульсий. Основными характеристиками, определяющими способность системы к расслаиванию, являются межфазное натяжение на границе органической и водной фаз, плотность и вязкость экстракционной смеси.

С увеличением поглощенной дозы облучения растет вязкость органического раствора и увеличивается его плотность (табл. 1) из-за накопления высокомолекулярных продуктов деградации экстракционной смеси. Такими высокомолекулярными продуктами могут быть полимеры, образованные за счет ассоциации молекул дибутилфосфорной кислоты, или гидрофобные продукты радиационно-индуцированного нитрования и полимеризации компонентов разбавителя [14].

После регенерации всеми промывными растворами плотность и вязкость органического раствора изменяются практически одинаково для доз облучения 500 и 750 кГр, что доказывает близкую регенерирующую способность у всех рассматриваемых промывных растворов.

В табл. 2 представлены результаты измерения межфазного натяжения. При дозе 250 кГр наибольшее межфазное натяжение имеет образец облученной экстракционной смеси, регенерированный 0.5 моль/л раствором гидрокарбоната натрия, а самое меньшее — образец, регенерированный 1 моль/л раствором метиламин карбоната. При дозе облучения 500 кГр все образцы имеют схожие величины межфазного натяжения. Однако при дозе облучения 750 кГр межфазное натяжение образцов, регенерированных солями органических оснований, выше, чем регенерированных раствором гидрокарбоната натрия. При этом разделение органической и неорганической фаз после стадии регенерации происходило примерно за одинаковое время. Только для дозы 750 кГр расслаивание протекало более медленно в случае использования раствора гидрокарбоната натрия.

Таблица 2. Величины межфазного натяжения на границе “экстрагент–солевой раствор” после стадии регенерации

<i>D</i> , кГр	Регенерация		
	0.5 моль/л NaHCO ₃ , $\sigma \times 10^{-5}$ Н м	1 моль/л гуанидин карбонат, $\sigma \times 10^{-5}$ Н м	1 моль/л метиламин карбонат, $\sigma \times 10^{-5}$ Н м
250	10.87	7.18	9.73
500	8.82	8.47	9.45
750	4.85	6.87	6.24

II. Исследование состава продуктов радиационно-химической деструкции экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”

Состав продуктов радиолитической деструкции экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”, облученной после насыщения 3 моль/л азотной кислотой, определяли с помощью трех методов: ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (для определения функциональных производных), ЯМР (для определения фосфорсодержащих продуктов радиолитической деструкции) и ХМС (для определения низкомолекулярных продуктов радиолитической деструкции).

Анализ ИК-спектров облученных растворов ТБФ в Изопаре-М проводился по общей спектральной составляющей отдельных фрагментов карбонильных соединений. Для образцов с различной дозой облучения наблюдается заметная разница в спектрах. Общая составляющая карбонильных соединений увеличивается с увеличением дозы облучения. Спектры подвергали математической обработке с применением построенных калибровочных зависимостей. Типичная картина ИК-спектров после облучения представлена на рис. 1. По мере облучения образуются и накапливаются соединения, которые влияют на общие

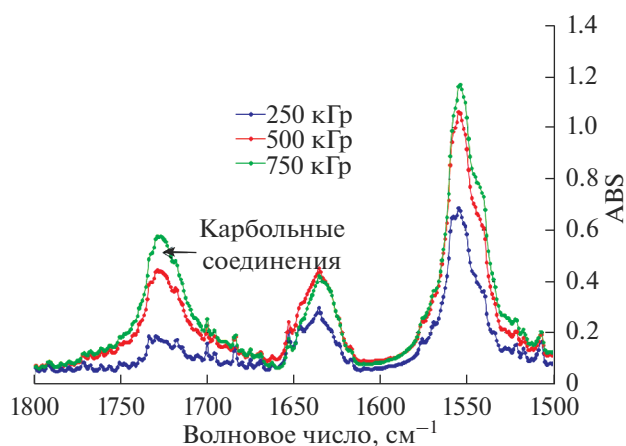


Рис. 1. ИК-спектры образцов экстракционной системы после облучения до доз 250, 500 и 750 кГр.

спектральные составляющие. Анализ спектров показывает присутствие в них R-COOH, R-COR₁, R-COOR₁. С увеличением дозы облучения концентрации карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров возрастают (табл. 3). Изменения концентрации карбоновых кислот от поглощенной дозы не линейны и с увеличением поглощенной дозы происходит их накопление в экстракционной смеси с возрастающей скоростью. Регенерация облученной экстракционной смеси снижает общее содержание карбоновых кислот, при этом полное удаление не наблюдается (рис. 2). Не удаляемые карбоновые кислоты могут помимо карбоксильной группы содержать другие функциональные группы, и являться продуктами полимеризации.

Известно, что при облучении экстракционной смеси образуются низкомолекулярные продукты [15], накопление которых определяли методом ХМС. При облучении до 1 МГр в экстракционной смеси вне зависимости от наличия предварительного насыщения азотной кислотой образуются алифатические углеводороды, бутанол и бутаналь

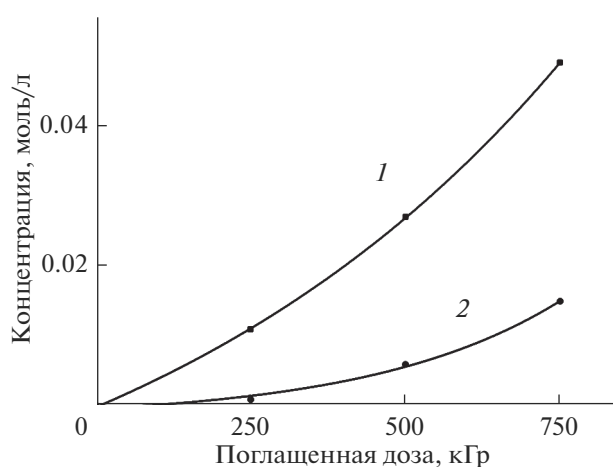


Рис. 2. Зависимость концентрации карбоновых кислот в смеси 30 об. % ТБФ в Изопаре-М от поглощенной дозы облучения ускоренными электронами: 1 – после облучения экстракционной смеси, 2 – после регенерации облученной экстракционной смеси раствором 1 моль/л карбоната метиламина.

Таблица 3. Концентрации функциональных групп продуктов деградации экстрагента до и после регенерации 0,5, 1 и 1 моль/л растворами гидрокарбоната натрия и гуанидин и метиламин карбонатов соответственно

	RCOOH, моль/л	RCOR ₁ , моль/л	RCOOR ₁ , моль/л
250 кГр			
После облучения	0.011	0.014	0.004
0.5 моль/л NaHCO ₃	0.001	0.014	0.003
1 моль/л гуанидин карбонат	0.001	0.013	0.003
1 моль/л метиламин карбонат	0.001	0.013	0.004
500 кГр			
После облучения	0.027	0.032	0.010
0.5 моль/л NaHCO ₃	0.007	0.015	0.003
1 моль/л гуанидин карбонат	0.005	0.018	0.003
1 моль/л метиламин карбонат	0.006	0.020	0.003
750 кГр			
После облучения	0.049	0.037	0.011
0.5 моль/л NaHCO ₃	0.012	0.027	0.004
1 моль/л гуанидин карбонат	0.012	0.027	0.004
1 моль/л метиламин карбонат	0.015	0.027	0.004

Таблица 4. Процентное содержание ТБФ и продуктов радиолиза в растворе 30% ТБФ в Изопаре-М, насыщенном 3 моль/л HNO₃ в зависимости от дозы облучения

Доза, кГр	Процентное содержание, %			
	ТБФ	ДБФК	МБФК	прочие продукты
0	100	–	–	–
250	93.9	3.9	0.4	1.8
500	88.6	7.4	1.0	3.0
750	84.9	10.2	1.2	3.7

(табл. 6). Суммарное содержание всех легколетучих продуктов (со временем выхода до 3 мин) составило не более 1 мас. %.

С помощью метода ЯМР определили продукты разложения ТБФ. Данные по накоплению ДБФК и МБФК для 30% раствора ТБФ в Изопаре-М, насыщенного 3 моль/л азотной кислотой после облучения различными дозами ионизирующей радиации представлены в табл. 4. По мере разрушения ТБФ образуются фосфорные кислоты, содержание которых возрастают с ростом дозы облучения, что хорошо согласуется с данными работы [16].

III. Влияние внутрициклового регенерации на состав продуктов радиолиза экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”

Применение всех испытуемых карбонатных растворов приводит к одинаковому уменьшению

концентраций карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров в процессе регенерации экстракционной смеси. После регенерации содержание карбоновых кислот в экстракционной смеси снижается в 4–10 раз, причем наибольшее снижение имеет место при меньших значениях поглощенной дозы (табл. 3).

Процентное содержание фосфорсодержащих продуктов после регенерации облученных образцов представлено в табл. 5. Установлено, что все три промывных раствора полностью удаляют ДБФК и МБФК из облученных проб и частично снижают содержание других фосфорсодержащих продуктов деструкции экстракционной смеси.

Регенерация облученной до 1 МГр экстракционной смеси “ТБФ–Изопар-М” с использованием раствора метиламинкарбоната приводит к снижению низкомолекулярных легколетучих продуктов радиолиза и повышает нижний темпера-

Таблица 5. Изменение содержания ТБФ в растворе 30% ТБФ в Изопаре-М, насыщенном 3 моль/л HNO_3 в зависимости от регенерационного раствора

Промывки	Доза, кГр	250	500	750
	содержание продукта, %			
0.5 моль/л NaHCO_3	ТБФ	97.6	95.2	94.9
	Прочие продукты	2.4	4.8	5.1
1 моль/л метиламин карбонат	ТБФ	98.0	95.9	94.7
	Прочие продукты	2.0	4.1	5.3
1 моль/л гуанидин карбонат	ТБФ	96.7	94.3	95.7
	Прочие продукты	3.3	5.7	4.3

Таблица 6. Анализ хроматограмм легколетучих продуктов радиолита облученной до 1 МГр смеси “30% ТБФ в Изопар-М”, где RT – время выхода, RI – индекс удерживания

Вещество	Бутан	Бутен	Бутаналь	Бутанол-1	н-Гептан	2,4-Диметилгексан	3-Метилгептан	н-Октан
RT, мин	0.46	0.47	0.60	0.73	0.82	0.95	1.17	1.37
RI	400	411	593	659	700	732	763	800

турный предел распространения пламени (T_n) на 5–13°C, что доказано в работе [12].

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании определено влияние внутрициклового регенерации водными растворами 0.5 моль/л NaHCO_3 , 1 моль/л гуанидин карбоната и 1 моль/л метиламин карбоната на состав и гидродинамические характеристики 30% раствора ТБФ в Изопаре-М.

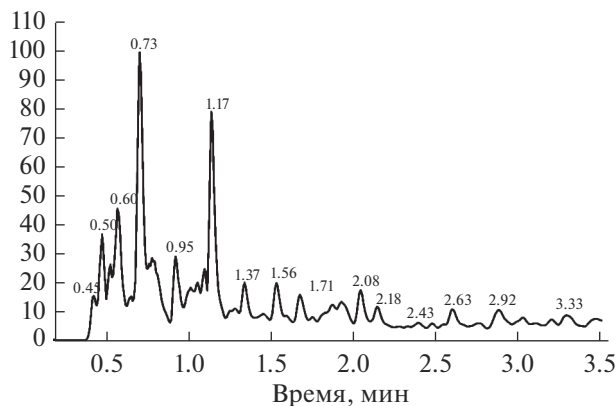
1. Проведен анализ облученной смеси “30% ТБФ в Изопар-М” и установлено, что среди продуктов деградации преобладают углеводороды, спирты, карбонильные соединения, сложные

эфирсы, карбоновые кислоты, фосфорсодержащие соединения.

2. Данные ЯМР-исследований показали, что относительная убыль ТБФ при поглощении дозы до 750 кГр составляет 15%, при этом образуются ДБФК и МБФК, а также не идентифицированные фосфорсодержащие соединения.

3. Все исследуемые регенерирующие растворы показали свою эффективность в удалении продуктов радиолита и повышении гидродинамических показателей. Регенерация облученной экстракционной смеси исследуемыми растворами в 4–10 раз снижает концентрацию карбоновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70032).

**Рис. 3.** Хроматограмма нейтрализованной пробы облученной до 1 МГр экстракционной смеси “30% ТБФ в Изопар-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dzhivanova Z.V., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. Issue 2. P. 143–151.
2. *Алексеев В.Н., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н. и др.* // Радиохимия, 2012. Т. 54. № 3. с. 227–231.
3. *Terentev S.* Full-fledged affination extractive-crystallizing platform for technology validation of the fast reactor spent fuel reprocessing on fast neutrons – the results of first experiments, IAEA-CN245-376, FR-17, Yekaterinburg, 2017.
4. *Егоров Г.Ф.* Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 208.
5. *Tripathi S.C., Bindu P., Ramanujam A.* // Separation Science and Technology. 2001. V. 36. № 7. P. 1463–1478.

6. *Wright A., Paviet-Hartman P.* // Separation science and technology. 2010. V. 45. P. 1753–1762.
7. *Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.* Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. С. 195.
8. *Громов Б.В., Судариков Б.Н., Савельева В.И. и др.* Химическая технология облученного ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1971. С. 448.
9. *Dzhivanova Z.V., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. Issue 2. P. 143–151.
10. *Блажева И.В., Зильберман Б.Я., Шадрин А.Ю. и др.* // Патент RU № 2473144, бюл. № 2. 2013.
11. *Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И. и др.* Гидрометаллургическая переработка урановородного сырья. М.: Атомиздат, 1979. 280 с.
12. *Родин А.В., Скворцов И.В., Белова Е.В. и др.* // Радиохимия. 2020. Принята в печать.
13. *Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A. et al.* // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Akademiai Kiado (Hungary). 2019. V. 321. № 2. P. 439–447.
14. *Tripathi S.C., Ramanujam A.* // Separation Science and Technology. 2003. V. 38. P. 2307–2326.
15. *Dewhurst H.A.* // n-Hexane Vapor. J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 5. P. 1050–1052.
16. *Dzhivanova Z.V., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. Issue 2. P. 143–151.