

УДК 621.039.7:621.039.327+542.61+546.36

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ-137 ИЗ МОДЕЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ВАО ПО «МАЯК» ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ П-ИЗОНОНИЛКАЛИКС[6]АРЕНА

© 2024 г. А. З. Юмагуен<sup>а, б, в, \*</sup>, Е. С. Бабитова<sup>а, з</sup>, М. В. Логунов<sup>б</sup>, М. Д. Караван<sup>а, з</sup>,  
П. В. Козлов<sup>б, в</sup>, А. В. Конников<sup>б</sup>, И. В. Смирнов<sup>а, з, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

<sup>б</sup>ПО «Маяк», 456784, Озёрск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

<sup>в</sup>Озёрский технологический институт, филиал НИЯУ «МИФИ», 456783, Озёрск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

<sup>з</sup>Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

e-mail: \*cpl@po-mayak.ru, \*\*igor\_smirnov@khlopin.ru

Получена 09.11.2023, после доработки 01.03.2024, принята к публикации 06.03.2024

Представлены результаты оптимизации состава, свойства и результаты лабораторных динамических испытаний экстракционных смесей на основе *n*-изононилкаликс[6]арена для задач очистки щелочных ВАО от <sup>137</sup>Cs. Представлено распределение <sup>137</sup>Cs по продуктам технологической схемы, и определены коэффициенты очистки рафината от <sup>137</sup>Cs. Выявлено, что в случае применения азотной кислоты в качестве реэкстрагирующего раствора в технологическом процессе возможно нитрозирование *n*-изононилкаликс[6]арена, определен состав образующегося продукта. Для предотвращения нитроирования *n*-изононилкаликс[6]арена на этапе реэкстракции была использована муравьиная кислота, что обеспечило стабильную работу экстракционного стенда в течение 48 ч при извлечении <sup>137</sup>Cs из модельного щелочного ВАО на уровне 99.7%.

**Ключевые слова:** *n*-изононилкаликс[6]арен, жидкостная экстракция, высокоактивные отходы, щелочные отходы, цезий-137.

DOI: 10.31857/S0033831124020052

### ВВЕДЕНИЕ

При переработке на радиохимическом заводе ПО «Маяк» продукции промышленных уран-графитовых реакторов с применением осадительных технологий обезвреживания хвостовых высокоактивных растворов образовывалось значительное количество гетерогенных отходов. В период с 1968 до 1986 гг. для приема и хранения указанных отходов использовался комплекс емкостей-хранилищ, суммарный объем растворов и осадков в которых составляет в настоящее время примерно 14.5 тыс. м<sup>3</sup>. Растворная часть в большей степени представлена нитратом, нитритом, гидроксидом, алюминатом и хроматом натрия, средняя минерализация около 350 г/дм<sup>3</sup>. Основу осадков составляют соединения алюминия, железа, никеля, хрома, марганца, кремния. Общая активность суспензий составляет 90 МКи. Активность растворной части обусловлена, главным образом, радионуклидом <sup>137</sup>Cs, а осадочной части — <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>239</sup>Pu и <sup>241</sup>Am. Подробное рассмотрение щелочных высокоактивных гетерогенных отходов приведено в работе [1].

Комплекс емкостей-хранилищ высокоактивных отходов (ВАО) относится к объектам ядерного

наследия, с увеличением срока эксплуатации которого также возрастает и вероятность протечек и разгерметизации емкостей вследствие старения, коррозии и разрушения конструктивных элементов.

В настоящее время основной технологией отверждения ВАО является остекловывание. На ПО «Маяк» за прошедший период эксплуатации электропечи типа ЭП-500 с 1987 по 2020 гг. было накоплено примерно 7.8 тыс. т кондиционированных ВАО в виде алюмофосфатных стекол [2]. При прямом остекловывании накопленных щелочных ВАО в боросиликатное стекло следует ожидать образования примерно 10 тыс. т стекла. Кроме того, требуется более 50 лет бесперебойной работы электропечи, что неприемлемо с точки зрения обеспечения безопасности комплекса емкостей-хранилищ. Снижение количества остеклованных ВАО может быть достигнуто в варианте предварительного выделения α- и β-излучающих нуклидов с направлением активных концентратов на остекловывание, а балластных солей — на цементирование.

Специалистами ПО «Маяк» разработана комплексная схема обращения с ВАО сложного химического состава, включающая технологические варианты извлечения и переработки растворной

и осадочной частей отходов [3]. Рассматриваемые варианты переработки растворной части ВАО предусматривают на первом этапе удаление из раствора взвесей и коллоидов с ассоциированными  $\alpha$ -излучающими радионуклидами на модулях тангенциальной ультрафильтрации с получением пермеата,  $\alpha$ -активность которого не превышает  $10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>.

Далее предполагается проведение сорбционной или экстракционной очистки фильтрата для снижения объемной активности  $\beta$ -излучающих нуклидов на два-три порядка. После этого фильтрат или рафинат с объемной активностью радионуклидов цезия не более  $10^7$  Бк/дм<sup>3</sup> направляется на цементирование, а концентрат остекловывают с получением радиоактивных отходов 1 класса.

Помимо ПО «Маяк», щелочные ВАО также имеются и на радиохимических заводах США: в Хэнфорде, Окридже и Саванна-Ривер. В национальной лаборатории Окриджа в сотрудничестве с Аргоннской национальной лабораторией была внедрена промышленная экстракционная технология выделения цезия из щелочных ВАО в так называемом CSSX-процессе (Caustic-Side Solvent eXtraction Process) [4]. Данная технология использует селективный к цезию экстрагент на основе каликсарен-краун-эфира. В экстракционную смесь также входят фторорганический солюбилизатор, аминный модификатор и углеводородный разбавитель. Такой подход позволяет извлекать цезий из щелочных ВАО с коэффициентом очистки цезия от натрия более 40 000 и концентрированием до 15 раз в 0.001 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Недостатком технологии является очень дорогой и сложный в синтезе экстрагент; кроме того, не обеспечивается выделение актинидов, присутствующих в щелочных отходах ПО «Маяк».

Российскими учеными была предложена экстракционная система на основе трет-бутилкаликс[6]арена, которая позволяет извлекать из щелочных ВАО цезий совместно с  $\alpha$ -излучающими радионуклидами с коэффициентом очистки более 100 для  $\beta$ -излучающих нуклидов и около 10 — для  $\alpha$ -излучающих нуклидов [5]. Однако практическое применение трет-бутилкаликс[6]арена ограничивается его чрезвычайно низкой растворимостью в коммерческих парафиновых растворителях, применяемых на радиохимических предприятиях.

Вместе с тем для выделения цезия из щелочных ВАО могут быть использованы многие каликсарены. Эти макроциклические полифенольные соединения легко получают циклоконденсацией *para*-алкилзамещенных фенолов с формальдегидом [6]. Возможность использования гидрокси-каликс[*n*]аренов для совместной экстракции цезия и америция из щелочных сред продемонстрирована на модельных растворах и реальных ВАО [7–9]. Оптимальное сочетание высоких экстракционных характеристик и удельной растворимости в *n*-парафиновом разбавителе показывает *n*-изонилкаликс[6]арен

(ИН6) в присутствии смесового солюбилизатора — *meta*-нитробензотрифторида (Ф-3) и диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим). Проведенные на ПО «Маяк» динамические испытания экстракционной системы на основе ИН6 показали возможность переработки ВАО с коэффициентом очистки рафината от <sup>137</sup>Cs более 500 при 10-кратном концентрировании <sup>137</sup>Cs в реэкстракте. Экстракционная смесь в ходе испытаний показала стабильность эксплуатационных характеристик на протяжении 105 ч непрерывной работы [10]. Исключением являлось снижение плотности экстракционной смеси, связанное, по данным ВЭЖХ, с вымыванием солюбилизаторов из экстракционной смеси.

Использованный в упомянутых выше испытаниях ИН6 был синтезирован в Лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова из импортного сырья. К настоящему времени в ООО «НЕОХИМ», г. Волжский был налажен синтез ИН6 из отечественного сырья и наработан 1 кг экстрагента.

Разработан новый состав экстракционной смеси, содержащий в качестве солюбилизатора более технологичный дибутиловый эфир диэтиленгликоля (ДБЭДЭГ). Первичная проверка нового состава проведена в статических условиях на щелочных модельных ВАО. Коэффициент распределения <sup>137</sup>Cs составил около 5, что, по расчетным оценкам, может обеспечить в динамическом режиме извлечение из ВАО до 99.9% цезия на восьми ступенях экстракционного блока.

В данной работе детально исследованы экстракционные и физико-химические свойства экстракционной системы на основе ИН6, синтезированного из отечественного сырья, и проведены динамические испытания процесса выделения <sup>137</sup>Cs из модельных щелочных ВАО ПО «Маяк».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методики химического и радиометрического анализа

Анализ содержания цезия и натрия проводили на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 с использованием мини-горелки в аксиальном режиме.

ЖХ-МС спектры получали на хромато-масс-спектрометре MaXis Bruker Daltonik GmbH при положительной ионизации после ввода через хроматографическую колонку. ИК спектры ИН6 и продукта его нитрозирования получали на приборе Simex FT-801 с приставкой НПВО фирмы Simex с алмазным кристаллом однократного отражения при спектральной ширине щели 4 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Euro EA3028-NT для одновременного определения C, H, N (три параллельных измерения), массовую долю кислорода рассчитывали по формуле

$$\omega(\text{O}) = 100 - \sum \omega(\text{C}, \text{H}, \text{N}). \quad (1)$$

Концентрацию ИН6 в додекане определяли по УФ спектру на приборе Shimadzu UV2600. Вязкость растворов определяли на капиллярном вискозиметре Cannon Fenske n119, размер 75, при 25°C.

Активность  $^{137}\text{Cs}$  в пробах статических экспериментов измеряли на сцинтилляционном  $\gamma$ -спектрометре DeskTop InSpector (Canberra) на основе NaI-детектора  $51 \times 51$  мм с колодцем. В процессе динамических испытаний идентификацию  $\gamma$ -излучающих нуклидов, измерение их активности и спектра образцов, приготовленных из анализируемых растворов, выполняли на полупроводниковом спектрометре энергий гамма-излучения типа СЕГ-01 ППД.

### Материалы и реактивы

ИН6, синтезированный в ООО «НЕОХИМ» из отечественного сырья, по данным спектральных исследований, практически идентичен ИН6, синтезированному в ИОФХ им. А.Е. Арбузова из импортного сырья. Структурная формула ИН6 представлена на рис. 1.

Для подтверждения структуры ИН6 был охарактеризован методами ЖХ-МС (рис. 2), ИК спектроскопии (рис. 3) и элементного анализа (табл. 1).

Основным растворителем ИН6 для статических экспериментов был додекан (х.ч., «Вектон»). Для предотвращения образования третьей фазы использовали солюбилизатор – ДБЭДЭГ с содержанием

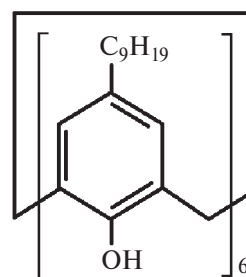


Рис. 1. Структурная формула ИН6.

основного вещества 99.2 мас%, синтезированный в ИОХ СО РАН, г. Новосибирск. Для сравнения использовали ранее проверенные солюбилизаторы – Ф-3 производства фирмы Rhodia (Франция) и диглим производства ACROS.

В динамических испытаниях в качестве разбавителя использовали применяемый на заводе РТ-1 *n*-парафин фракции  $\text{C}_{13}$  производства ООО «КИНЕФ». Для построения изотермы и установления формальных составов сольватов в качестве разбавителя использовали неполярный и прозрачный в ИК области тетрачлорэтилен, который был очищен перегонкой ( $T_{\text{кип}} = 121^\circ\text{C}$ ). Растворы ИН6 в тетрачлорэтилене и додекане готовили по точной навеске экстрагента и предварительно промывали в течение 15 мин 1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH, а затем 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  при соотношении О : В, равном 1 : 2.

Неорганические реактивы, использованные в работе, соответствовали квалификации х.ч. и ч.д.а.

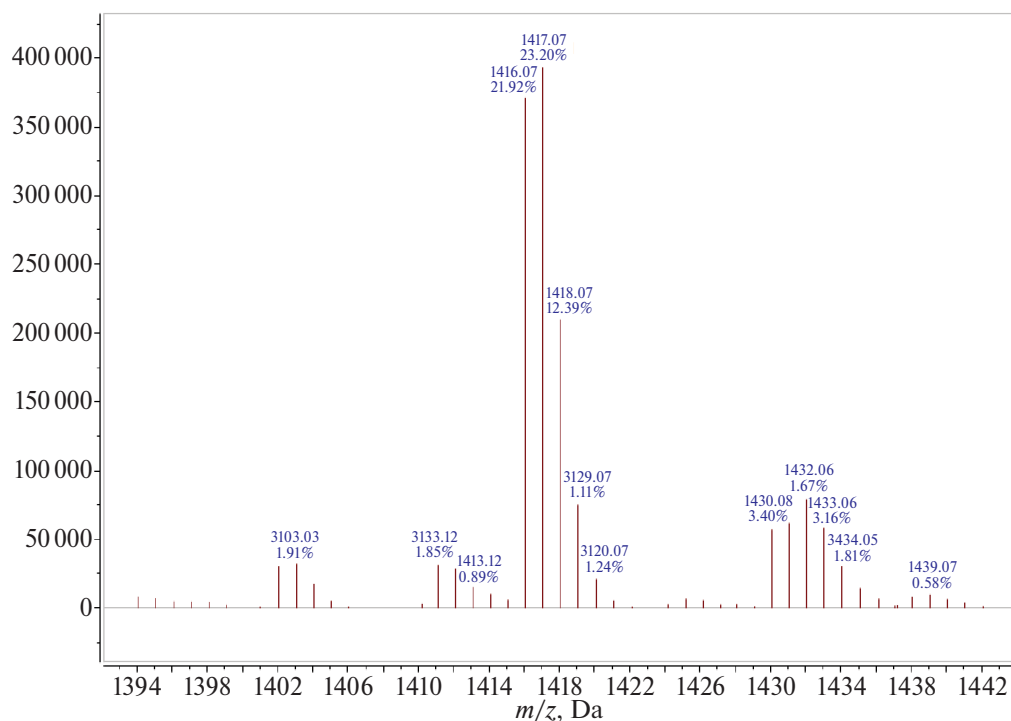


Рис. 2. Масс-спектр ИН6 ( $m/z$  1417 – молекулярный пик  $[\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{O}_6\text{Na}]^+$ ).

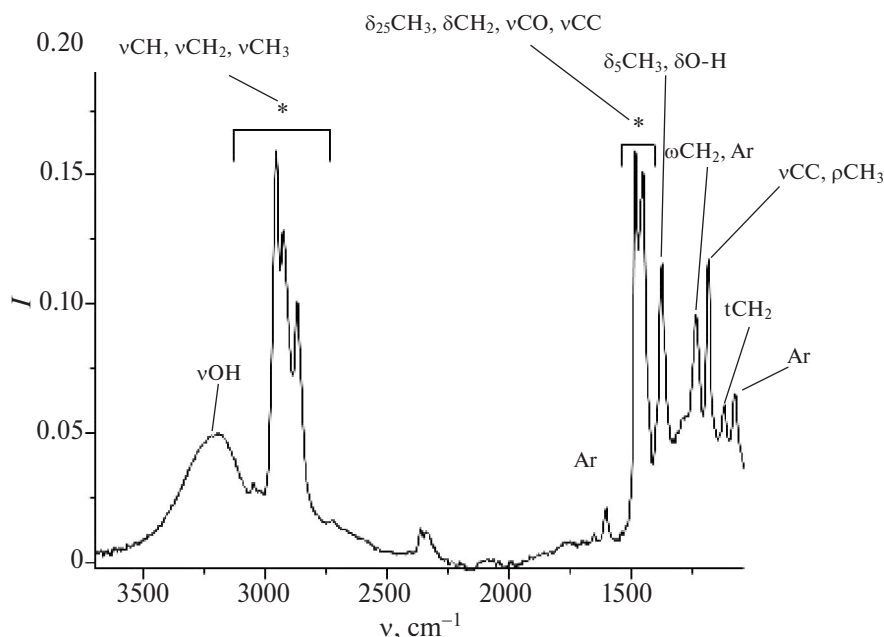


Рис. 3. ИК спектр ИН6 ( $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные,  $\omega$  – веерные,  $t$  – крутильные,  $\rho$  – маятниковые, Ar – колебания ароматической системы).

Таблица 1. Данные элементного анализа ИН6

| ИН6       | $\omega(\text{C})$ , % | $\omega(\text{H})$ , % | $\omega(\text{O})$ , % | Брутто-формула                          |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| Найдено   | 79.5                   | 10.1                   | 10.4                   | $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{O}_6$ |
| Вычислено | 82.6                   | 10.3                   | 7.1                    |                                         |

(«Вектон»). Постоянство ионной силы водных фаз с различными значениями pH в статических экспериментах поддерживали путем смешивания в разных соотношениях исходных водных растворов 1 моль/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> и NaOH. При построении изотермы экстракции (метод насыщения) использовали раствор гидроксида цезия, полученный в результате реакции растворов гидроксида бария и сульфата цезия (х.ч., «Вектон») после удаления осадка сульфата бария.

Состав модельного раствора, имитирующий растворную часть одной из емкостей накопленных щелочных ВАО, приведен в табл. 2.

В полученный модельный раствор вносили метку реального высокоактивного щелочного раствора с коэффициентом разведения 1000. Раствор тщательно перемешивали и выдерживали в течение 24 ч. Объемная активность радионуклида <sup>137</sup>Cs в модельном растворе составила  $3.7 \times 10^7$  Бк/дм<sup>3</sup>, а мощность экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения составила 0.74 мкР/(с·дм<sup>3</sup>). Расчетное значение удельной активности  $\alpha$ -излучающих нуклидов, исходя из разведения исходной метки, составило 26 кБк/дм<sup>3</sup>.

#### Методика измерения гидродинамического радиуса и коэффициента трансляционной диффузии

При исследовании агрегации ИН6 в тетрагидрофуране предварительно была проведена экстракция в системе 0.08 моль/дм<sup>3</sup> CsNO<sub>3</sub>–40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 при pH 13.54 и в системе 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>–40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 (O : B = 1 : 1, перемешивание 15 мин). Полученные равновесные органические фазы после центрифугирования анализировали методом динамического

Таблица 2. Состав модельного раствора ВАО

| Элементы | $C_{\text{кат}}$ , г/дм <sup>3</sup> | Анионы                        | $C_{\text{ан}}$ , г/дм <sup>3</sup> | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Na       | 100                                  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 110                                 | 1.195                        |
| Al       | 6.0                                  | OH <sup>-</sup>               | 64                                  |                              |
| Cr       | 0.4                                  | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 35                                  |                              |
| Si       | 0.2                                  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.5                                 |                              |
| Cs       | 0.05                                 |                               |                                     |                              |

светорассеяния (ДСР) при 20°C спустя 1 ч (свеже-приготовленная ОФ), 1 сут и 1 неделю после экстракции. Измерения проводили при 654 или 445 нм в зависимости от интенсивности рассеяния.

### *Методики определения свойств органической фазы*

Для определения плотности додекана и экстракционных смесей на основе ИН6 в додекане проводили 4 параллельных взвешивания 1 см<sup>3</sup> каждого образца.

Вязкость рассчитывали исходя из замеренного времени прохождения раствора от верхней риски вискозиметра до нижней (3 параллельных измерения) по формуле:

$$\eta_{\text{раствора}} = \frac{t_{\text{раствора}}}{t_{\text{растворителя}}} \cdot \eta_{\text{растворителя}}, \quad (2)$$

где  $t_{\text{раствора}}$  и  $t_{\text{растворителя}}$  — время истечения раствора и растворителя (додекан), а  $\eta_{\text{растворителя}}$  — вязкость додекана (1.34 сП).

Для измерения времени расслаивания использовали пробирки с рисками в средней трети слоя органической и водной фаз. Содержимое пробирки с органической и водной фазами (О : В = 1 : 1) перемешивали на шейкере со скоростью 400 об/мин в течение 1 мин и измеряли время, за которое граница раздела фаз проходила от одной риски до другой. По результатам трех параллельных измерений рассчитывали среднюю скорость расслаивания. В каждом опыте для сравнения определяли скорость расслаивания додекана.

### *Вымывание ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы*

Для определения степени вымывания ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы в водную исследуемую органическую фазу контактировали с водной фазой заданного состава в течение 30 мин при перемешивании (О : В = 3 : 100), полученную эмульсию разделяли центрифугированием. Равновесную водную фазу отделяли и частично нейтрализовывали: после контакта с кислотой и щелочью до pH 4–9, с модельным раствором ВАО — до pH > 12. Растворенный ИН6 в нейтральной водной фазе экстрагировали додеканом двумя последовательными контактами (О : В = 3 : 4). Содержание ИН6 в объединенном экстракте определяли посредством УФ-спектрометрии по предварительно разработанной методике. Содержание ДБЭДЭГ в экстракте определяли аналогично методом ИК-НПВО.

### *Методики проведения экстракции и нитрозирования ИН6*

Статические эксперименты по экстракции проводили при перемешивании органической и водной фаз при температуре 20–22°C в течение 15 мин при соотношении объемов О : В, равном 1 : 1. Активность <sup>137</sup>Cs в пробах равновесных органических и водных фаз определяли γ-спектрометрически. Содержание стабильных металлов в равновесной водной и органической фазах определяли методом ICP-OES. Из органической фазы предварительно проводили реэкстракцию металлов раствором 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Коэффициенты распределения радионуклидов рассчитывали по формуле:

$$D = A_{\text{орг}} / A_{\text{водн}}, \quad (3)$$

где  $A$  — объемная активность радионуклида в органической и водной фазах.

Коэффициент распределения стабильного цезия и натрия рассчитывали по формуле:

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{водн}}, \quad (4)$$

где  $C$  — равновесная концентрация металла в органической и водной фазах.

Коэффициент разделения рассчитывали по формуле:

$$SF = D_a / D_b, \quad (5)$$

где  $D_a$  и  $D_b$  — коэффициенты распределения соответствующих компонентов.

Нитрозирование ИН6 проводили путем перемешивания равных объемов раствора 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в додекане и свежеприготовленного раствора, содержащего 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> и 0.8 моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub>, в течение 5 мин. Полученный аморфный осадок оранжевого цвета отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили в течение недели при 60°C. Высушенный осадок анализировали методами ИК-НПВО-спектрометрии и CHN-анализа.

### *Описание экстракционного стенда и методики проведения динамических испытаний*

Динамические испытания проводили на лабораторной экстракционной установке (ЛЭУ), включающей в себя:

- два экстракционных блока типа «смеситель—отстойник» с пульсационным перемешиванием фаз, по 10 ступеней в каждом блоке (рис. 4);
- два пульсатора для перемешивания фаз и транспортировки растворов по ступеням экстракторов;
- перистальтические насосы фирмы Heidolph для дозирования реагентов.



Рис. 4. Лабораторный экстракционный блок типа «смеситель—отстойник».

Принципиальная схема ЛЭУ для проведения испытаний представлена на рис. 5.

Проверяемый технологический процесс включал следующие стадии:

- экстракционное извлечение  $^{137}\text{Cs}$  на 9 ступенях блока экстракции при соотношении  $\text{O} : \text{B}$ , равном  $1 : 1$ ;
- дополнительное отстаивание экстракта в 10-й ступени блока экстракции;
- реэкстракцию  $^{137}\text{Cs}$  на 10 ступенях блока реэкстракции при соотношении  $\text{O} : \text{B}$ , равном  $2 : 1$ .

Регенерацию оборотной экстракционной смеси не проводили. Отработавшую экстракционную смесь после блока реэкстракции через емкость-сборник подавали в первую ступень блока экстракции.

В динамическом режиме были проверены следующие системы:

- экстракция раствором  $40 \text{ г/дм}^3$  ( $0.0287 \text{ моль/дм}^3$ ) ИН6 в *n*-парафине, реэкстракция  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ ;

– экстракция раствором  $40 \text{ г/дм}^3$  ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ, реэкстракция  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ ;

– экстракция раствором  $40 \text{ г/дм}^3$  ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ, реэкстракция раствором  $2 \text{ моль/дм}^3$  муравьиной кислоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Экстракция в статических условиях: влияние состава органической фазы*

Для оптимизации состава экстракционной смеси на основе ИН6 было исследовано влияние солюбилизатора на эффективность экстракции цезия. Водная фаза для проведения экстракционных экспериментов представляла собой смесь водных растворов  $1 \text{ моль/дм}^3$  гидроксида натрия и  $1 \text{ моль/дм}^3$  бикарбоната натрия ( $9 : 1$ ) с рН 13.6 (близка к рН модельного щелочного ВАО) с содержанием стабильного цезия  $10^{-6} \text{ моль/дм}^3$  и меткой  $^{137}\text{Cs}$  ( $2.3 \text{ кБк/см}^3$ ).

Органические фазы были представлены растворами  $20 \text{ г/дм}^3$  ( $0.014 \text{ моль/дм}^3$ ) ИН6 в следующих разбавителях:

- додекане;
- додекане с добавкой от 1.5 до 15 об% Ф-3;
- додекане с добавкой от 1.5 до 15 об% диглима;
- додекане с добавкой от 1.5 до 15 об% ДБЭДЭГ.

Ранее в качестве солюбилизирующих добавок для ИН6 использовали Ф-3 и диглим [9]. Но диглим растворим в воде (смешивается с водой) и в процессе экстракции полностью вымывается из органической фазы. Вымывание Ф-3 из органической фазы в щелочные водные растворы тоже была не приемлемо высоким. В связи с этим в качестве солюбилизатора был проверен ДБЭДЭГ, практически нерастворимый в воде. Ф-3 и диглим были взяты для сравнения.



Рис. 5. Принципиальная схема ЛЭУ.

В процессе экстракции из водных сред с содержанием цезия  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> не наблюдалось образование третьей фазы, осадков и плохо расслаивающихся эмульсий для всех исследованных составов органических фаз.

Прежде всего было исследовано влияние солюбилизующих добавок на эффективность экстракции цезия (рис. 6).

Из полученных данных можно сделать вывод, что добавка ДБЭДЭГ даже в минимальной концентрации резко снижает эффективность экстракции цезия. В случае Ф-3 и диглима снижение коэффициентов распределения цезия наблюдалось только при концентрации солюбилизаторов выше 12%. При использовании смеси двух солюбилизаторов — ДБЭДЭГ и Ф-3 — наблюдается небольшой рост коэффициентов распределения цезия (до 12) при соотношении ДБЭДЭГ/Ф-3 = 1/4. Но и в таких смесях коэффициенты распределения цезия существенно ниже, чем в чистом додекане (24). Таким образом, при применении ДБЭДЭГ в качестве солюбилизующей добавки для ИН6 в процессе экстракции цезия целесообразно использовать растворы с минимальными добавками солюбилизатора (<5%).

#### Изотерма экстракции, составы сольватов, соэкстракция натрия и других стабильных элементов

Зависимости коэффициентов распределения цезия, рубидия и натрия от pH водной фазы при постоянной ионной силе представлены на рис. 7.

Следует отметить типичный для фенолов вид зависимостей с максимумом  $D_{Cs}$  в диапазоне pH 13.4–13.6. Первоначальный рост  $D_{Cs}$  связан с возрастанием степени диссоциации гидроксильных групп ИН6. Дальнейшее снижение  $D_{Cs}$  вызвано конкурентной

экстракцией натрия. ИН6 не обладает высокой селективностью: в условиях максимального коэффициента распределения цезия  $SF_{Cs/Na} = 30$  и  $SF_{Cs/Rb} = 2$ .

Изотерма экстракции цезия раствором 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в тетрахлорэтилене представляет собой кривую с выходом на насыщение (рис. 8, а). Согласно полученным экспериментальным данным, при насыщении экстрагируется сольват цезия с ИН6 состава  $M_2L$ . Методом сдвига равновесия были определены составы сольватов в области, далекой от насыщения экстрагента цезием (рис. 8, б). Было установлено, что в таких условиях образуется моносольват цезия с ИН6.

#### Агрегация ИН6 в органической фазе

При изучении экстракции цезия растворами ИН6 в додекане было обнаружено существенное снижение коэффициентов распределения после выдержки свежей органической фазы (табл. 3).

Такое поведение экстракционной системы во времени может быть связано с известной для каликсаренов способностью к агрегации в растворах, влияющей на экстракционную способность системы [7].

Для подтверждения предположения о влиянии агрегации в равновесной органической фазе спустя 1 ч, 1 сут и 1 неделю после экстракции (табл. 4) методом ДСР были определены гидродинамические радиусы частиц  $R_h$  и коэффициенты трансляционной диффузии  $D_t$ .

Полученные данные демонстрируют рост гидродинамического радиуса частиц ИН6 во времени, при этом коэффициент диффузии уменьшается. После реэкстракции — контакта раствора 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в тетрахлорэтилене с раствором 1 моль/дм<sup>3</sup>  $HNO_3$  — в равновесных органических фазах спустя 1 ч и 1 сут частиц с радиусом больше 1 нм обнаружено не было.

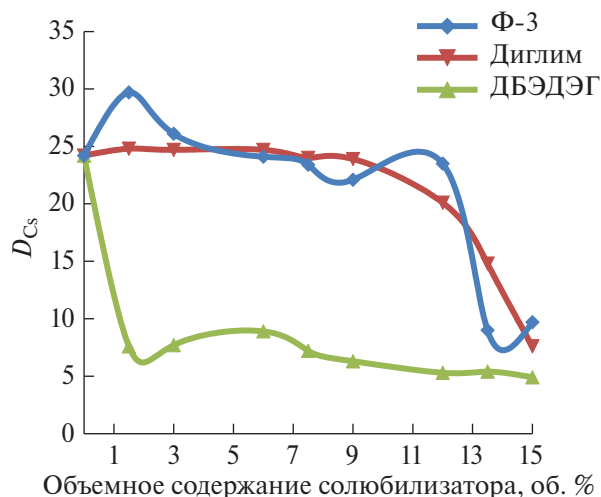


Рис. 6. Экстракция цезия из водных растворов (pH 13.6) органическими фазами, содержащими от 0 до 15 об% солюбилизатора.

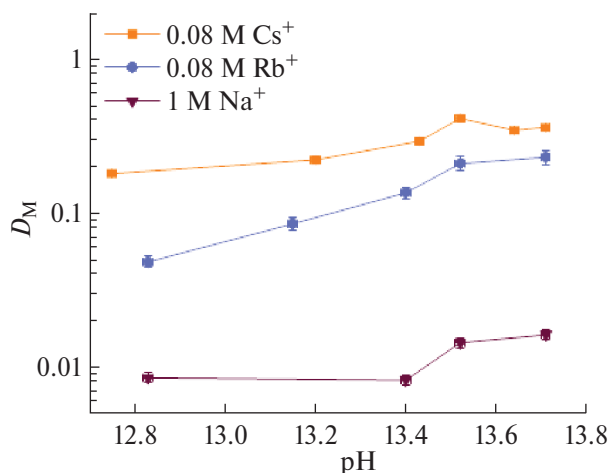
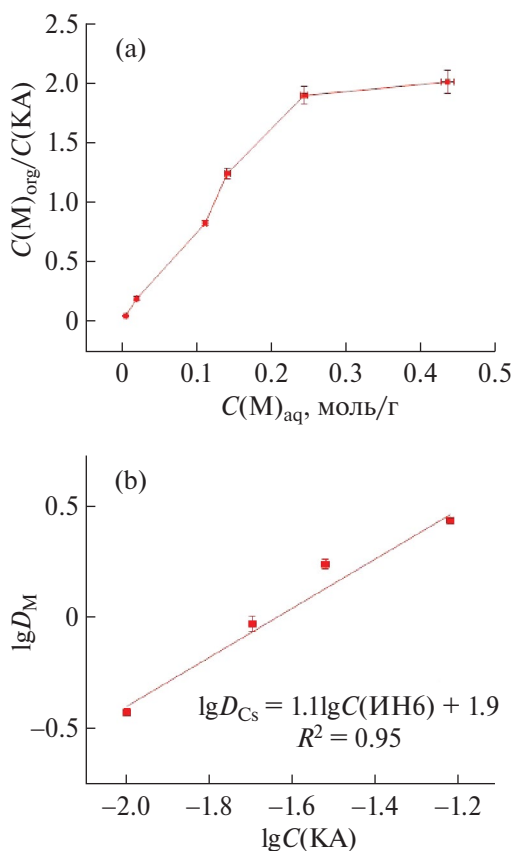


Рис. 7. Зависимости коэффициента распределения металлов от pH исходной водной фазы при их экстракции раствором 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в  $C_2Cl_4$ .



**Рис. 8.** Изотерма экстракции цезия раствором 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (а) и зависимость lgD<sub>Cs</sub> от lgC(ИН6) при pH 13.64 и постоянной ионной силе (б).

**Следует отметить**, как описано в методической части, что свежие растворы ИН6 в додекане (табл. 3) при приготовлении промывали щелочью и азотной кислотой, при этом за сутки выдержки агрегация предположительно произошла. С учетом данного факта можно предположить, что промывка азотной кислотой снижает агрегативную устойчивость молекул ИН6.

#### Реэкстракция и рецикл экстрагента

Для реэкстракции цезия из экстрагента на основе гидрокси-каликсаренов теоретически можно использовать любые кислоты. Нами были проверены в качестве реэкстрагентов цезия растворы, содержащие 2 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 1 моль/дм<sup>3</sup> щавелевой или муравьиной кислот, 0.5 моль/дм<sup>3</sup> борной кислоты. Первые три реэкстрагента можно использовать при любом способе последующего отверждения цезиевого реэкстракта, а борную кислоту — только при варке из него боросиликатного стекла.

Для проведения опытов экстракт, полученный при перемешивании раствора экстрагента с модельным раствором ВАО при соотношении О : В, равном 1 : 2, и времени контакта фаз 10 мин, отделяли от водной фазы центрифугированием. В этих условиях коэффициент распределения цезия составил 1.9.

**Таблица 3.** Экстракция цезия-137 из имитатора щелочных ВАО растворами ИН6 в додекане сразу и через сутки после приготовления органической фазы

| ИН6, г/дм <sup>3</sup> | Коэффициент распределения цезия |             |
|------------------------|---------------------------------|-------------|
|                        | Свежая органическая фаза        | Через сутки |
| 20                     | 9.7                             | 3.7         |
| 40                     | 24.6                            | 3.2         |
| 60                     | 40.0                            | 8.0         |

**Таблица 4.** Гидродинамический радиус ИН6 ( $R_h$ ) и коэффициенты трансляционной диффузии ( $D_t$ ) в системе 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в тетрафлорэтилене — 0.08 моль/дм<sup>3</sup> Cs<sup>+</sup> при pH 13.54

| Время выдержки | $D_t \times 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с | $R_h$ , нм   |
|----------------|------------------------------------------|--------------|
| 1 ч            | 3–2                                      | ~50          |
| 24 ч           | $2.3 \pm 0.2$                            | $100 \pm 10$ |
| 1 неделя       | $1.6 \pm 0.1$                            | $150 \pm 5$  |

Далее органическую фазу контактировали с реэкстрагентом при соотношении О : В, равном 1 : 2. Разделение фаз при реэкстракции проводили отстаиванием в течение 2 мин. Результаты опытов по реэкстракции приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Реэкстракция цезия-137 из органической фазы 40 г/л ИН6 в додекане с добавкой 3 об% ДБЭДЭГ

| Реэкстрагент       | Концентрация, моль/дм <sup>3</sup> | $D_{Cs}$ |
|--------------------|------------------------------------|----------|
| Азотная кислоты    | 2.0                                | 0.23     |
| Муравьиная кислота | 1.0                                | 0.07     |
| Борная кислота     | 0.5                                | 1.6      |
| Щавелевая кислота  | 1.0                                | 4.6      |

Проведенные эксперименты подтверждают возможность использования для реэкстракции цезия раствора азотной или муравьиной кислоты. В то же время растворы щавелевой и борной кислот цезий реэкстрагируют плохо. Этот факт нельзя объяснить только различием в степени диссоциации эффективных и неэффективных реэкстрагентов, поскольку, например, константа диссоциации щавелевой кислоты первой ступени почти на два порядка выше, а константа диссоциации второй ступени всего лишь втрое ниже константы диссоциации муравьиной кислоты [11]. Скорее всего, полученные результаты для муравьиной и азотной кислот в отличие от щавелевой и борной кислот связаны со склонностью

последних образовывать в растворах димеры либо иные полимеризованные ассоциаты. Так, например, известно, что в избытке щавелевой кислоты преимущественно образуется относительно слабо растворимый (не склонный к диссоциации) тетраоксалат цезия  $\text{CsH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . [12]. В свою очередь борная кислота в водном растворе гидролизует до  $\text{H}^+[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ , этот комплекс практически не склонен к диссоциации [11], а в присутствии небольшого количества щелочи образуются тетрабораты.

Органическая фаза после реэкстракции азотной кислотой была использована для повторной экстракции цезия из модельного ВАО. Коэффициент распределения цезия был равен 1.6, т.е. практически идентичен первой экстракции.

#### Свойства экстракционной смеси

Результаты определения плотности и вязкости экстракционных смесей приведены в табл. 6.

Можно заметить, что растворы ИН6 в додекане с добавкой ДБЭДЭГ по плотности и вязкости практически не отличаются от чистого додекана.

Результаты измерения скорости расслаивания органической фазы состава 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в додекане в присутствии 3 об% ДБЭДЭГ и водных фаз различного состава приведены в табл. 7. В некоторых случаях измерить скорость расслаивания не удалось, поскольку вместо четкой границы раздела фаз наблюдалось образование и укрупнение капель во всем объеме фазы.

Из полученных данных можно сделать вывод о незначительном влиянии состава водной фазы на скорость расслаивания экстракционной смеси на основе ИН6. Она остается достаточной для использования в аппаратах типа «смеситель—отстойник».

#### Вымывание ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы в водные растворы

Результаты определения степени вымывания ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы (состава 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в додекане в присутствии 3 об% ДБЭДЭГ) в различные водные фазы приведены в табл. 8.

Полученные данные свидетельствуют о незначительном вымывании ИН6 из органической фазы в водные, в особенности в модельный щелочной ВАО с высоким солесодержанием. За один контакт

**Таблица 6.** Плотность и вязкость экстракционных смесей

| Органическая фаза                                  | $\rho_{\text{ср}}, \text{г/см}^3$ | $\eta, \text{сП}$ |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Додекан                                            | 0.756                             | 1.34              |
| 40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 в додекане                | 0.760                             | 1.58              |
| 40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 + 3 об% ДБЭДЭГ в додекане | 0.766                             | 1.59              |

из органической фазы вымывается менее 0.02% ИН6. Степень вымывания солилизатора — ДБЭДЭГ — примерно на порядок выше. Можно предположить, что основные потери экстракционной смеси будут связаны с эмульсионным уносом водными фазами, а не с вымываемостью компонентов.

#### Стендовые испытания

**ИН6 в *n*-парафине и реэкстракция азотной кислотой (режим 1).** Результаты статических экспериментов не исключали потенциальную возможность применения экстракционной системы на основе ИН6 без введения солилизатора. С практической точки зрения двухкомпонентная экстракционная система предпочтительна по сравнению с трехкомпонентной.

В связи с этим для первого режима динамических испытаний было решено использовать:

— в качестве экстракционной смеси — 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине;

— в качестве реэкстрагирующего раствора — 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ .

Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в рафинате и реэкстракте в зависимости от времени работы представлено на рис. 9.

Общее время непрерывной работы экстракционного стенда в данном режиме составило 47 ч. За это время было переработано 7.5 дм<sup>3</sup> модельного щелочного ВАО, а экстракционная смесь совершила 12.5 циклов обращения.

Спустя 12 ч работы экстракционного стенда было замечено образование белых осадков в ступенях блока реэкстракции с первой по пятую, а также образование микроэмульсии в оборотном экстрагенте. Перенос водной фазы с микроэмульсией в оборотном

**Таблица 7.** Скорость расслаивания фаз

| Водная фаза                           | $v_{\text{орг}}^{\text{ср}}, \text{мм/с}$          |         | $v_{\text{водн}}^{\text{ср}}, \text{мм/с}$         |         |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|---------|
|                                       | 40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 + 3 об% ДБЭДЭГ в додекане | додекан | 40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 + 3 об% ДБЭДЭГ в додекане | додекан |
| Модельный ВАО                         | 0.5                                                | 2.0     | 0.5                                                | —       |
| 1 моль/дм <sup>3</sup> $\text{HNO}_3$ | 0.7                                                | 5.0     | 0.6                                                | 2.0     |
| 1 моль/дм <sup>3</sup> $\text{NaOH}$  | 0.6                                                | —       | 0.6                                                | —       |

**Таблица 8.** Вымываемость ИН6 и ДБЭДЭГ в различные водные фазы

| Водная фаза                             | ИН6, г/дм <sup>3</sup> | Доля ИН6, % | ДБЭДЭГ, г/дм <sup>3</sup> | Доля ДБЭДЭГ, % |
|-----------------------------------------|------------------------|-------------|---------------------------|----------------|
| Модельный раствор ВАО                   | <0.01                  | <0.02       | 0.035                     | 0.06           |
| 1 моль/дм <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> | 0.027                  | 0.07        | 0.20                      | 0.3            |
| 1 моль/дм <sup>3</sup> NaOH             | 0.023                  | 0.06        | 0.15                      | 0.2            |

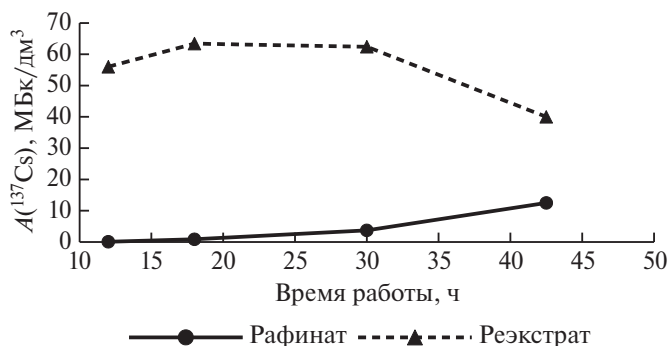
экстрагенте из блока реэкстракции в первую ступень блока экстракции был небольшим (3 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup>) и не оказывал влияния на работу блока экстракции. После 12 ч работы проскок <sup>137</sup>Cs в рафинат составлял 2.4%.

Спустя 25 ч работы в 10-й ступени блока экстракции отметили значимое образование осадка объемом примерно 2 см<sup>3</sup> на границе раздела фаз и присутствие в восьмой и девятой ступенях небольшого объема хлопьев. Остальные ступени блока экстракции были чистыми. В блоке реэкстракции осадков не наблюдали.

К моменту остановки экстракционного стенда (47 ч работы) в блоке экстракции наблюдали вязкие темно-коричневые густые образования на дне ступеней с четвертой по десятую. Проскок <sup>137</sup>Cs в рафинат составлял 40.2%.

Экстракция цезия в статических условиях исходной экстракционной смесью и смесью, отобранной спустя 25 и 47 ч работы, показала снижение коэффициентов распределения цезия с 16.7 до 4.9 и 0.4 соответственно. Такое сильное снижение эффективности экстракции цезия, скорее всего, связано с выпадением в осадок основной части ИН6.

Результаты анализа распределения стабильных компонентов (Na, Al, Cr, Si, Rb, Ca) по потокам

**Рис. 9.** Распределение <sup>137</sup>Cs по технологическим продуктам.

схемы показали, что в реэкстракте присутствует натрий — 1.2 г/дм<sup>3</sup> (1.1% от исходного) и алюминий — 0.1 г/дм<sup>3</sup> (2.2% от исходного). При равных потоках экстрагента и исходного раствора это свидетельствует о том, что условные коэффициенты распределения натрия на стадии экстракции достигали 0.01, а алюминия — 0.008. Однако поступление слабо экстрагирующихся элементов в экстракт возможно не столько за счет экстракции (образования сольвата с активным компонентом экстракционной смеси), сколько за счет захвата микроэмульсии исходного раствора потоком органической фазы. В отсутствие промывки экстракта все захваченные с микроэмульсией стабильные примеси неизбежно поступают в реэкстракт. Это предположение отчасти подтверждается тем, что в реэкстракте в миллиграммовых количествах обнаружены и другие стабильные элементы, содержащиеся в исходном растворе.

Как упоминалось выше, в данном режиме проскок <sup>137</sup>Cs в рафинат на момент окончания испытаний составлял 40% (14.9 МБк/дм<sup>3</sup>), коэффициент очистки рафината от <sup>137</sup>Cs не превышал 2,5.

**ИН6 в парафине с солюбилизатором и реэкстракция азотной кислотой (режим 2).** С целью предотвращения образования осадков в экстракционную систему был добавлен солюбилизатор — ДБЭДЭГ. Для работы экстракционного стенда во втором режиме были использованы:

— в качестве экстракционной смеси — раствор 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ;

— в качестве реэкстрагирующего раствора — 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Общее время работы экстракционного стенда составило 29 ч. Экстракционный стенд работал непрерывно 12 ч с последующим перерывом 56 ч, после чего непрерывно проработал еще 17 ч. На период остановки экстракционные блоки не опорожнялись, отстоявшиеся органическая и водные фазы оставались в ступенях блоков.

В первые 12 ч работы видимых нарушений в работе установки, кроме сохраняющейся микроэмульсии в блоке реэкстракции, не отмечалось. Спустя 12 ч работы отобрали пробу оборотной экстракционной смеси, провели экстракцию <sup>137</sup>Cs в статике и обнаружили незначительное снижение коэффициента распределения с 5.6 до 4.6. Аналогичный эксперимент, проведенный с оборотной экстракционной смесью, отобранной после 12 ч работы и 56 ч выдержки, показал снижение коэффициента распределения <sup>137</sup>Cs до 1.1.

Спустя 3 ч работы после повторного запуска стенда (общее время работы 15 ч) наблюдали образование осадков как в блоке экстракции, так и в блоке реэкстракции. Через 29 ч работы наблюдали образование хлопьевидного осадка на границе раздела фаз и смолообразной массы на дне ячеек. На момент

остановки проскок  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат составлял 37% (13.1 МБк/дм<sup>3</sup>), коэффициент очистки рафината от  $^{137}\text{Cs}$  составил 2.8.

В ходе предыдущих статических экспериментов в экстракционных системах на основе раствора ИН6 в *n*-парафине с добавкой 3 об% ДБЭДЭГ в качестве солюбилизатора образование осадков не наблюдалось. В динамическом эксперименте в присутствии солюбилизатора в отличие от первого этапа испытаний осадки образовывались и на ступенях экстракции, и на ступенях реэкстракции. Это позволяет предположить, что осадкообразование связано с химической реакцией каликсарена ИН6 с компонентами водных растворов.

Литературные данные свидетельствуют о том, что в экспериментах по экстракции цезия из щелочных ВАО Хэнфорда наблюдалось нитрозирование алкилфенолов [13]. Таким образом, в качестве наиболее вероятной реакции следует рассмотреть нитрозирование фенольных колец каликсарена азотистой кислотой, образующейся при взаимодействии нитрита натрия (компонент модельного ВАО) с азотной кислотой, входящей в состав реэкстрагента. Перенос нитрита натрия из модельного щелочного ВАО в зону азотнокислой реэкстракции может быть связан с микроэмульсионным уносом, который в ходе испытаний составлял примерно 3 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> оборотного экстрагента. При таком поступлении концентрация нитрит-ионов в реэкстракте может достигать сотен мг/дм<sup>3</sup>, чего вполне достаточно для моонитрозирования около 8% ИН6 за один контакт экстракта с азотнокислым реэкстрагентом. Нитрозопроизводное ИН6 существенно хуже растворимо в додекане даже в присутствии солюбилизатора и выпадает в осадок. Следует отметить, что в ходе предыдущих динамических испытаний экстракционной системы на основе ИН6 в додекане со смешанным солюбилизатором 10 об% диглима + 10 об% Ф-3 мы не наблюдали образования осадков в органической фазе и снижения эффективности экстракции цезия [10]. Очевидно, что высокое содержание более эффективных солюбилизаторов обеспечивает растворимость нитрозопроизводных ИН6 в додекане, а на эффективность экстракции цезия нитрозирование ИН6, вероятно, заметно не влияет.

**ИН6 в *n*-парафине с солюбилизатором и реэкстракция муравьиной кислотой (режим 3).** Для исключения процесса нитрозирования ИН6 в качестве реэкстрагирующего раствора был использован раствор 2 моль/дм<sup>3</sup> муравьиной кислоты, которая, по данным статических экспериментов, обеспечивает эффективную реэкстракцию цезия и обладает восстановительными свойствами, разрушая азотистую кислоту. В качестве экстракционной смеси использовали раствор 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ.

Общее время работы экстракционного стенда на режиме 3 составило 48 ч непрерывной работы. За

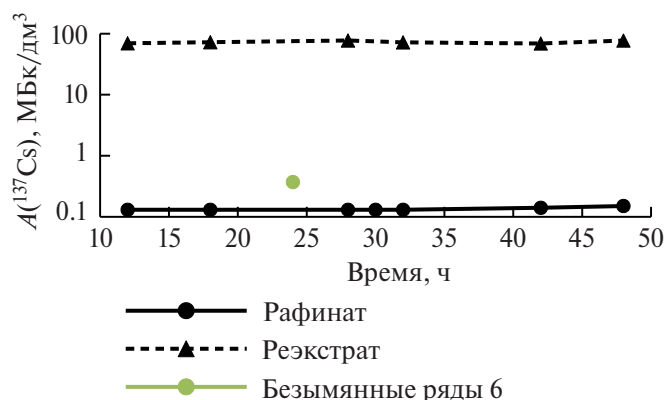


Рис. 10. Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в технологических продуктах.

это время переработано 7.7 дм<sup>3</sup> модельного раствора, а экстракционная смесь совершила 12.8 циклов обращения. За все время испытаний образования осадков в блоках не отмечали.

Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в рафинате и реэкстракте в зависимости от времени работы стенда представлено на рис. 10. Налицо стабильность содержания цезия в обоих выходных потоках.

Анализ проб оборотной экстракционной смеси в статических условиях показал, что экстракционная смесь более чем за 10 циклов обращения не потеряла своих экстракционных свойств и сохранила их стабильность на протяжении 48 ч непрерывной работы. Коэффициенты распределения  $^{137}\text{Cs}$  со свежей экстракционной смесью и после 10 циклов обращения составляли 5.6 и 6.1 соответственно, т.е. были практически идентичны. В конце динамических испытаний проскок  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат сохранился на уровне 0.35% (0.14 МБк/дм<sup>3</sup>), коэффициент очистки модельного раствора от  $^{137}\text{Cs}$  находился на уровне от 250 до 280.

Данные о распределении  $^{137}\text{Cs}$  по ступеням блоков экстракции и реэкстракции представлены на рис. 11.

По мере насыщения экстрагента коэффициенты распределения  $^{137}\text{Cs}$  в блоке экстракции ожидаемо снижаются. Теоретически при данных коэффициентах распределения извлечение  $^{137}\text{Cs}$  на восьми ступенях экстракции должно быть не менее 99.9%. На фоне стабильного микроэмульсионного уноса цезия с блока реэкстракции в блок экстракции и последующего разрушения микроэмульсии в первой ступени блока экстракции можно сделать предположение, что микроэмульсия является источником проскока  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат блока экстракции. Учитывая стабильный проскок 0.14 МБк/дм<sup>3</sup>  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат и объемную активность 0.71 МБк/дм<sup>3</sup> оборотной экстракционной смеси, коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  составит 4.1, что совпадает с данными (4.2) для первой ступени блока экстракции, из которой выходит рафинат.

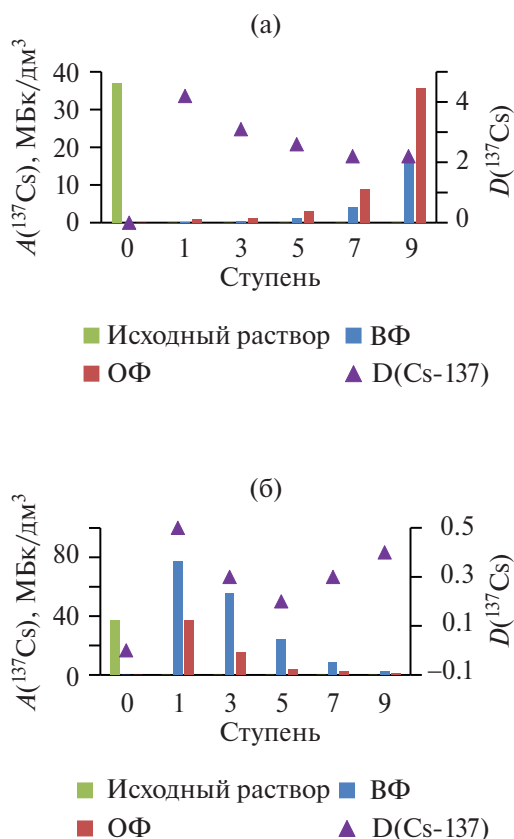


Рис. 11. Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в продуктах по ступеням и его коэффициенты распределения в блоках экстракции (а) и реэкстракции (б).

Результаты анализа распределения стабильных компонентов (Na, Al, Cr, Si, Rb, Ca) по потокам показали, что в реэкстракте, как и в режиме 1, наблюдается натрий — до 1.2 г/дм<sup>3</sup> (1.1% от исходного) и алюминий — до 0.07 г/дм<sup>3</sup> (1.3% от исходного).

Режим испытаний на третьем этапе отличался от второго только заменой азотнокислого реэкстрагента на муравьиную кислоту. Тем самым поток эмульсионного уноса модельного ВАО, а значит, и поступление нитрит-ионов в зону реэкстракции были идентичными второму этапу испытаний. Но никаких признаков деградации экстрагента на третьем этапе испытаний не наблюдали. В условиях поступления относительно небольших (по оценке — не более 0.02 моль/дм<sup>3</sup>) количеств нитрита в зону реэкстракции с достаточно высокой концентрацией восстановителя — 2 моль/дм<sup>3</sup> муравьиной

кислоты — нитрозирование ИН6 отсутствует. Таким образом, муравьиная кислота в данном случае работает не только как реэкстрагент, но и как протектор, защищающий ИН6 от нитрозирования.

#### Исследование продукта нитрозирования ИН6

Продукт нитрозирования ИН6, как упомянуто в методической части, был получен в статических условиях. Данные элементного анализа продукта нитрозирования ИН6 и расчетный состав вещества приведены в табл. 9.

В составе нитрозированного ИН6, по сравнению с исходным, обнаруживается избыток кислорода. Было сделано предположение, что ИН6 помимо нитрозирования подвергся окислению. Для проверки данной гипотезы были изучены ИК-НПВО-спектры нитрозированного и исходного ИН6 (рис. 12).

В ИК спектрах нитрозированного ИН6 наблюдаются характерные полосы нитрогрупп (1563 см<sup>-1</sup>), хинона (1661 см<sup>-1</sup>), карбоксильной группы (1743 см<sup>-1</sup>) и нитрогрупп (~1350 см<sup>-1</sup>). Это отчасти подтверждает предположение, что при взаимодействии ИН6 с нитритно-нитратным кислым раствором происходит нитрозирование и окисление каликсарена. В то же время наличие полосы нитрогруппы показывает, что только этими процессами взаимодействие не ограничивается и требует дальнейшего исследования и анализа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статических экспериментах было показано, что сольватирующая добавка — ДБЭДЭГ — предотвращает образование осадков. В то же время добавка ДБЭДЭГ снижает эффективность экстракции цезия, и ее целесообразно использовать в минимальной концентрации — 3 об%. По плотности и вязкости экстракционная смесь 40 г/дм<sup>3</sup> раствора ИН6 в додекане с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ практически не отличается от додекана. Потери ДБЭДЭГ за счет вымывания в модельный щелочной ВАО не превышают 0.1% за один контакт. При экстракции цезия растворами ИН6 в додекане образуется полусольват в условиях максимального насыщения органической фазы и моносольват в условиях, далеких от насыщения. Для эффективной реэкстракции цезия можно использовать растворы азотной или муравьиной кислот.

Таблица 9. Данные CHN-анализа

| ИН6             | $\omega(\text{N}), \%$ | $\omega(\text{C}), \%$ | $\omega(\text{H}), \%$ | $\omega(\text{O}), \%$ | Расчетный состав вещества                      |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------------------|
| Исходный        | —                      | 79.5                   | 10.1                   | 10.4                   | $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}$           |
| Нитрозированный | 4.84                   | 59.0                   | 7.33                   | 28.9                   | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}$ |

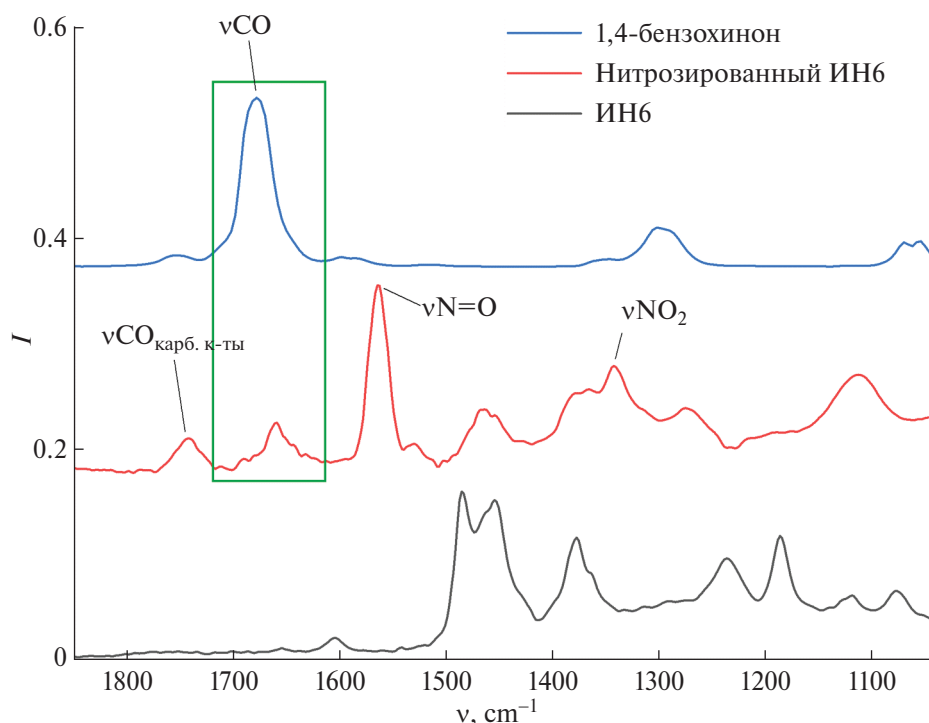


Рис. 12. ИК-НПВО-спектры *p*-хинона, нитрозированного и исходного ИН6.

На лабораторном стенде смесителей—отстойников с использованием модельного раствора щелочного ВАО были проверены три режима выделения  $^{137}\text{Cs}$ : с экстрагентом без или с добавкой ДБЭДЭГ и с реэкстрагентом на основе азотной или муравьиной кислот. Использование азотной кислоты в качестве реэкстрагента приводило к выпадению в осадок нитрозопроизводного ИН6 и снижению эффективности извлечения цезия. Стабильная работа экстракционной системы в динамических испытаниях была достигнута при использовании в качестве экстрагента раствора 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ, а в качестве реэкстрагента — 2 моль/дм<sup>3</sup> муравьиной кислоты. В данном режиме экстракционный стенд непрерывно проработал 48 ч с постоянным извлечением  $^{137}\text{Cs}$  из модельного ВАО на уровне 99.7% (коэффициент очистки модельного ВАО от  $^{137}\text{Cs}$  в интервале 250–280) при двукратном концентрировании  $^{137}\text{Cs}$  в реэкстракте.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении стендовых испытаний сотрудникам ЦЗЛ ПО «Маяк» под руководством к.т.н. Ю.А. Ворошилова.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Материал подготовлен в рамках исполнения договора от 04.04.2022 № Н.4д.241.20.22.1057 на выполнение государственного контракта «Разработка и обоснование вариантов переработки высокоактивных отходов сложного химического состава, включая опытно-конструкторские работы и опытно-промышленные испытания оборудования».

Исследование процесса агрегации ИН6 и установление продуктов его нитрозирования выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-63-46006.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логунов М.В., Карпов В.И., Дружинина Н.Е., Тананаев И.Г. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2011. № 1 (61). С. 15.
2. Богатов С.А., Блохин П.А., Уткин С.С. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2021. № 3 (103). С. 3.
3. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А., Деметтьева И.И., Лупеха Н.А., Зубриловский Е.Н., Кустов С.В., Мирошниченко А.А. // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 4 (5). С. 55.

4. *Pereira C., Arafat H.A., Falkenberg J.R., Regalbuto M.C., Vandegrift G.F.* Recovery of Entrained CSSX Solvent from Caustic Aqueous Raffinate Using Coalescers: Report ANL-02/34. 2002.
5. *Smirnov I.V., Shadrin A.Yu., Babain V.A., Logunov M.V.* // ACS Symp. Ser. 2000. Vol. 757. Ch. 8. P. 107.
6. *Gutsche C.D.* Calixarenes: an Introduction. Ser.: Monographs in Supramolecular Chemistry. Cambridge: Royal Soc. Chem., 2008.
7. *Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M.Yu.* // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 2. P. 196.
8. *Ивенская Н.М., Логунов М.В., Смирнов И.В.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 4. С. 378.
9. *Smirnov I.V., Karavan M.D., Istomina N.M., Kozlov P.V., Voroshilov Yu.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326. N 1. P. 675.
10. *Smirnov I.V., Karavan M.D., Yumaguen A.Z.* // RAD Conf. Proc. 2021. Vol. 5. P. 48.
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
12. *Химия долгоживущих осколочных элементов* / Под ред. А.В. Николаева. М.: Атомиздат, 1970. 328 с.
13. *Экстракция металлов фенолами* / Под ред. А.В. Николаева. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.

## DYNAMIC TESTS OF CESIUM-137 RECOVERY FROM THE MAYAK MODEL ALKALINE HLW USING *P*-ISONONYLCALIX[6]ARENE BASED EXTRACTANT

A. Z. Yumaguen<sup>a, b, c, \*</sup>, E. S. Babitova<sup>a, d</sup>, M. V. Logunov<sup>b</sup>, M. D. Karavan<sup>a, d</sup>, P. V. Kozlov<sup>b, c</sup>,  
A. V. Konnikov<sup>b</sup>, I. V. Smirnov<sup>a, d, \*\*</sup>

<sup>a</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

<sup>b</sup>Mayak Production Association, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456784 Russia

<sup>c</sup>Ozyorsk Institute of Technology, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456783 Russia

<sup>d</sup>Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

e-mail: \*cpl@po-mayak.ru, \*\*igor\_smirnov@khlopin.ru

Received November 9, 2023; revised March 1, 2024; accepted March 6, 2024

The article presents the results of studies on composition optimization, properties, and laboratory dynamic tests of extraction mixtures based on *p*-isononylcalix[6]arene for the alkaline HLW purification to remove <sup>137</sup>Cs. The distribution of <sup>137</sup>Cs among the products of the technological scheme is presented and the coefficients of raffinate purification to remove <sup>137</sup>Cs are determined. It was revealed that, in the case of using nitric acid as a stripping solution, nitrosation of *p*-isononylcalix[6]arene is possible in the technological process. The composition of the resulting product was determined. To prevent nitrosation of *p*-isononylcalix[6]arene, formic acid was used in the stripping stage, which ensured stable operation of the extraction stand for 48 h with <sup>137</sup>Cs extraction from model alkaline HLW at a level of 99.7%.

**Keywords:** *p*-isononylcalix[6]arene, solvent extraction, high-level waste, alkaline waste, cesium-137.