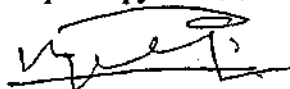


На правах рукописи



Хан Вин Со

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ U(VI), Mo(VI) И Cs ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Степанов Сергей Илларионович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Очкин Александр Васильевич
РХТУ им. Д.И.Менделеева

кандидат химических наук

Семепов Александр Александрович

ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара»

Ведущая организация: Учреждение Российской Академии Наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

Защита состоится 23 декабря 2010 г. в 13 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125480, г.Москва, ул.Героев Панфиловцев, д.20, корп.1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « _____ » _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09



Растунова И.Л.

ЛОГОА
15649

Общее содержание работы.

Актуальность работы. Одной из важных проблем осуществления закрытого ядерного топливного цикла является эффективная переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), позволяющая не только выделить и очистить делящиеся материалы, но и сократить объемы радиоактивных отходов различного уровня активности. Предложенная в РХТУ им. Д.И. Менделеева концепция КАРБЭКС-процесса переработки ОЯТ в карбонатных средах включает операции по высокотемпературной волоксации ОЯТ, окислительному растворению делящихся материалов, прежде всего оксидов урана, в карбонатных растворах, экстракционный аффинаж урана и плутония из карбонатных растворов с использованием в качестве экстрагентов солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), твердофазную рекстракцию карбонатных комплексов $U(VI)$ и $Pu(VI)$ из органической фазы и их последующую переработку в порошки диоксидов урана и плутония керамического качества.

Одной из важнейших операций КАРБЭКС-процесса является экстракционная очистка $U(VI)$ и $Pu(VI)$ от продуктов деления (ПД). Исследования по растворимости имитаторов радиогенных ПД ОЯТ в карбонатных растворах показали, что среди хорошо растворимых примесей выделяются Cs и $Mo(VI)$, которые переходят в карбонатные растворы в виде карбоната цезия и молибдата натрия, соответственно, на стадии окислительного растворения оксидов урана. $U(VI)$ в таких растворах находится в виде различных пероксидно-карбонатных комплексов. Экстракция этих комплексов $U(VI)$, карбоната цезия и разделительная экстракция $U(VI)$, Cs и $Mo(VI)$ из карбонатных растворов практически не изучена. С учетом высокой растворимости Cs и $Mo(VI)$ в карбонатных растворах, разделение пар $U(VI) - Cs$ и $U(VI) - Mo(VI)$ будет определять эффективность карбонатного экстракционного аффинажа в КАРБЭКС-процессе.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов: с Государственной корпорацией по атомной энергии «Росатом» № Н.4ф. 45.04.09.1178 от 27.04.2009 г., с Федеральным агентством по науке и инновациям (Министерством образования и науки Российской Федерации) № 02.740.11.0045 от 15 июня 2009 г. и в рамках проекта РФФИ № 09-03-13547-офи_д на 2009 – 2010 г.г.

Целью работы явилось исследование экстракции пероксидно-карбонатных комплексов $U(VI)$, Cs и $Mo(VI)$ из индивидуальных и смешанных карбонатных растворов карбонатом метилтриалкиламмония (МТАА) и разработка экстракционной очистки $U(VI)$ от Cs и $Mo(VI)$ из карбонатных растворов.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
09 2010 г. 1026

Научная новизна работы.

Изучена химия экстракции пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония (МТОА). Установлены следующие составы экстрагируемых соединений U(VI): сольватированных 1-2-мя молекулами экстрагента и несольватированных моноядерных комплексов $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$, $(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$, полиядерных комплексов $(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)_4]$ и предположительно $(R_4N)_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4]$ (I) или $(R_4N)_6[(UO_2)_3(O_2)(CO_3)(O_2)(CO_3)_3]$ (II), где: R_4N – четвертичный аммониевый катион. Показано, что соединения (I) и (II) отличаются положением пероксидного и карбонатного лигандов, представляющих мостиковую или концевую группу.

Методом математического моделирования изотерм экстракции подтверждена экстракция четырех пероксидно-карбонатных комплексов U(VI). Вычислены и табулированы термодинамические параметры (константы экстракции и параметры гидратации) без учета неидеальности водной фазы, описывающие экстракционное равновесие каждого из четырех комплексов.

Изучена экстракция цезия из карбонатных растворов карбонатом МТАА и его смесями с циклическими эфирами: ДБ18К6 и ДтБДпГ18К6 и с ациклическими фосфорилированными подандами: 1,2-Бис[о-(гидроксизтоксифосфорил)-феноксид]оксаэтаном (I), 1,5-Бис[о-(гидроксизтоксифосфорил)-феноксид]-3-оксапентаном (II) и 1,8-Бис[о-(гидроксизтоксифосфорил)-феноксид]-3,6-оксаоктаном (III). Показано, что экстракция карбоната цезия карбонатом МТАА протекает по механизму физического распределения. Экстракционные смеси карбоната МТАА с краун-эфирами проявляют небольшой синергетный эффект при мольном соотношении экстрагентов 1:1, но характеризуются низкими значениями коэффициентов распределения. Эквивалентные смеси подандов и карбоната МТАА также проявляют синергетный эффект при экстракции Cs из карбонатных растворов с коэффициентами распределения на 1-2 порядка выше, чем смеси с краун-эфирами. Установлен следующий порядок повышения экстракции Cs смесями карбоната МТАА с подандами: (I) < (III) < (II).

Изучена экстракция пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из смешанных с карбонатом цезия растворов карбонатом МТОА. Установлено, что максимальные величины коэффициентов разделения U(VI) - Cs из карбонатных растворов достигают ~ 490. Экстракция U(VI) карбонатом МТОА сопровождается вытеснением Cs из органической фазы, что определяет эффективную очистку U(VI) от цезия.

Изучена экстракция пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из смешанных с молибдатом натрия карбонатных растворов карбонатом МТОА. Установлено, что

максимальные коэффициенты разделения пары U(VI) – Mo(VI) из карбонатных растворов достигают 20-30. При насыщении органической фазы U(VI) вытесняет Mo(VI) из нее. Методом производной электронной спектроскопии показано, что U(VI) не образует смешанных полиядерных соединений с Mo(VI) как в водных карбонатных растворах, так и в органической фазе.

Практическая значимость работы.

Разработан метод экстракционной очистки U(VI) от Cs и Mo(VI) из карбонатных растворов с применением в качестве экстрагента карбоната МТАА. На основании данных по экстракции U(VI), Cs и Mo(VI) из смешанных карбонатных растворов обоснована стадия экстракционного карбонатного аффинажа в КАРБЭКС-процессе.

Предложены составы синергетных смесей на основе ациклических фосфорилированных подандов и карбоната МТАА для экстракционного извлечения цезия из карбонатных растворов. Определены направления поиска более эффективных экстракционных систем для очистки карбонатных растворов от радиогенного цезия.

Получены новые фундаментальные данные по химии экстракции пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов солями четвертичных аммониевых оснований.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на: XXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2009» (г.Москва, 2009 г.), Пятой юбилейной молодежно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы (г.Озерск, 2009 г.), I Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, 2009г.), Шестой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2009" (г.Москва, 2009 г.), V Международном симпозиуме по дизайну и синтезу супрамолекулярных архитектур (Казань, 2009 г.), III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (г.Владивосток, 2010 г.)

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ: 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК, 1 статья в сборнике научных трудов РХТУ им. Д.И.Менделеева и 7 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, пять глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы и список литературы. Работа содержит 56 рисунков и 20 таблиц. Список литературы включает 167 наименований.

Содержание работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный состоянию U(VI), Mo(VI) и Cs в водных карбонатных растворах. Показано, что U(VI) в карбонатных растворах в присутствии пероксида водорода образует устойчивые карбонатные и смешанные пероксидно-карбонатные комплексы преимущественно следующего состава: $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$, $(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$, $(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)_4]$. Цезий в карбонатных растворах присутствует в виде карбоната цезия, а молибден в виде молибдата натрия. Это позволяет сделать заключение, что при экстракционном разделении этих элементов из карбонатных растворов с использованием солей ЧАО в качестве экстрагентов, возможно полное отделение пероксидно-карбонатных или карбонатных комплексов U(VI) от Mo(VI), и от Cs. Однако, возможность образования при определенных условиях гетерополиядерных соединений U(VI) и Mo(VI) в экстракционных карбонатных системах требует экспериментального обоснования экстракционного карбонатного аффинажа U(VI). С другой стороны, экстракционное извлечение цезия из карбонатных растворов представляет определенные трудности, что требует поиска новых экстракционных систем для очистки карбонатных растворов от радиогенного цезия.

Вторая глава содержит список реагентов, описание методик проведения экспериментов и аналитического обеспечения работы. В работе были использованы неорганические соли, основания и кислоты квалификации «хч» или «чда». В качестве экстрагентов использовали карбонаты МТАА или МТОА, которые готовили из их метилсульфатов по оригинальной методике. В качестве разбавителя использовали толуол квалификации «хч». Карбонатные растворы пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) готовили растворением $UO_2O_2 \cdot 2H_2O$ в водных растворах Na_2CO_3 . Исходный $UO_2O_2 \cdot 2H_2O$ готовили из $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ осаждением H_2O_2 . Состав конечного продукта подтверждали методом РФА на анализаторе ДРОН-3М. Все рефлексы на рентгенограмме полученного продукта полностью совпадали с картой № 13-0077 электронной картотеки JPCD Version 1.30, для $UO_4 \cdot 2H_2O$. Для приготовления смешанных растворов U(VI) и Mo(VI) в карбонатные растворы U(VI) вносили точную

навеску Na_2MoO_4 . Для приготовления смешанных растворов U(VI) и Cs в карбонатные растворы U(VI) вносили точную навеску Cs_2CO_3 . Определение концентрации U(VI) в карбонатных растворах проводили титриметрически с ванадатом аммония, Mo(VI) – осадительным методом с сульфидом натрия или спектрофотометрически с роданидом аммония на спектрофотометре СФ-46, Cs – осадительным методом с тетрафенилборатом натрия или радиометрически по вносимой метке ^{137}Cs . Измерение гамма-счета равновесных водных и органических фаз проводили на спектрометрическом комплексе "МУЛЬТИРАД" с программным обеспечением "ПРОГРЕСС". Электронные спектры поглощения водных и органических растворов, их первые и вторые производные записывали на скалирующем спектрофотометре Hewlett Packard марки 8452А. Потенциометрическое титрование и измерение pH растворов проводили на pH-метре марки «Elit 3320». Экстракцию проводили в стеклянных термостатируемых делительных воронках объемом 50-100 мл или в пробирках на 5-10 мл. Время контакта фаз составляло 15-30 минут, время расслаивания фаз -30-60 минут.

Третья глава посвящена химии экстракции пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом МТОА. На рис.1 представлены изотермы экстракции U(VI) карбонатом МТОА, которые имеют традиционный вид кривых с насыщением.

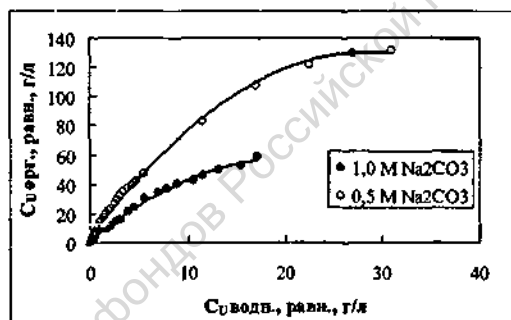


Рис.1. Изотермы экстракции пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из 0,5 М и 1,0 М водных растворов Na_2CO_3 , 0,56 М и 0,50 М растворами карбоната МТОА в толуоле, соответственно, при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Мольное отношение $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3 : \text{U(VI)} (Q) = 1,02$, что свидетельствует об экстракции полиядерных соединений урана. Наиболее изученным и описанным в литературе является биядерный комплекс состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_4]^{6-}$. Однако при экстракции такого комплекса величина мольного отношения Q не должна быть выше 1,5. Значение $Q=1,02$ свидетельствует о более глубокой полимеризации с образованием, по-видимому, трехядерного комплекса, например состава $[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_4]^{6-}$. Методом производной электронной спектроскопии было установлено, что в органическую фазу экстрагируются комплексы U(VI), представленные в табл.1.

Полосы при 330-332 нм 362-364 нм и 380 нм отнесены к образованию полиядерного комплекса предположительного состава $(R_4N)_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4](I)$ или $(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)(O_2)(CO_3)_3](II)$. В (I) две O_2^{2-} группы являются мостиковыми, а все CO_3^{2-} группы концевыми. В (II) одна O_2^{2-} и одна CO_3^{2-} группы являются мостиковыми, и одна O_2^{2-} и три CO_3^{2-} группы – концевыми. Сравнительный анализ полос поглощения моноядерных и полиядерных комплексов U(VI) позволил отнести полосу при 330-332 нм к мостиковой группе, а при 362-364 нм и 380 нм к концевым.

Таблица 1.

Отнесение полос поглощения в УФ-спектрах равновесных органических растворов пероксидно-карбонатных комплексов U(VI).

№ п/п	C _{U(VI)} , г/л	Максимумы полос поглощения, нм					Отнесение
		260	296	314	-	-	
1	0,82	260	296	314	-	-	$(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$
2	8,36	256	302	316	344	356	$(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$
							$(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$
3	21,2	256	300	314	344	356	$(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)_4]$
							Полиядерный ?
							$(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$
5	58,9	254	300	316	342	360	$(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$
							$(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)_4]$
							Полиядерный ?
				338		364	Полиядерный ?
						380	Полиядерный ?

Физико-химический анализ изотерм экстракции на основе ЗДМ показал, что на изотерме, линеаризованной в координатах $\ln P_U - (1-N_w)$, где: $P_U = C_{U \text{ орг.}}/a_U$ - константа распределения U(VI), N_w - мольная доля воды, $C_{U \text{ орг.}}$ - концентрация U(VI) в органической фазе, a_U - активность U(VI) в водной фазе, наблюдаются три перегиба, соответствующие $Q = 3,57, 1,59$ и $1,1$. Это отвечает экстракции соединений состава: $(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2] \cdot 2(R_4N)_2CO_3$, $(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$, $(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)_4]$ и, предположительно $(R_4N)_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4]$.

Для подтверждения экстракции этих соединений было проведено математическое моделирование изотерм с использованием программного комплекса «EXTREQ-2». В отсутствие данных по термодинамике водных карбонатных растворов U(VI) расчеты проводили с учетом концентраций компонентов обеих фаз и N_w . В табл.2 представлены результаты расчета моделей для изотермы экстракции U(VI) из 0,5 М Na_2CO_3 . Индексы p и q обозначают количество атомов U(VI) и

сольватное число в экстрагируемом соединении, $v+1$ - степень диссоциации комплекса в органической фазе; $v=1$ - диссоциация отсутствует. $\ln K_i$ - логарифм константы экстракции соответствующего комплекса, H_i - гидратный параметр, учитывающий неидеальность органической фазы, не учитываемую основным уравнением экстракции.

Таблица 2.

Математическое моделирование изотерм экстракции пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из 0,5 М и 1,0 М водных растворов Na_2CO_3 , 0,56 М и 0,50 М растворами карбоната МТОА в толуоле.

№ модели	Complex p q v	$\ln(K_T)$	H_i	% ошибки	Остаточная дисперсия δ_R^2
U(VI) – 0,5 М Na_2CO_3 – 0,56 М карбонат МТОА					
1	1 2 1	10,63521	1025,67	7,38	2,68E-04
	1 2 1	89,65048	351,575		
	1 1,5 1	5,26927	1561,32		
	1 1 1	6,69273	-45,599		
2	1 4 1	11,94234	1,03856	4,85	2,14E-04
	1 3 1	2,39960	0,18422		
	1 1,5 1	6,66707	1,69953		
	1 1 1	7,19088	-4,07583		
3	1 4 1	11,94083	10,86137	4,84	2,08E-04
	1 2 1	5,81783	1,78456		
	1 1,5 1	6,42704	-2,15465		
	1 1 1	7,20353	-2,91971		
4	1 4 1	11,94656	6,83735	4,57	1,05E-04
	1 1,5 1	4,63068	22,87258		
	1 1 1	7,47728	35,60611		
U(VI) – 1,0 М Na_2CO_3 – 0,50 М карбонат МТОА					
5	1 3 1	11,62358	3786,1776	7,22	4,10E-05
	1 2 1	8,03510	68,93672		
	1 1,5 1	4,32813	-567,7424		
6	1 2 1	11,01507	4897,6854	8,26	7,99E-05
	1 2 1	6,84517	144,47779		
	1 1,5 1	7,24676	150,54306		
7	1 4 1	11,54657	12,36461	10,82	1,29E-04
	1 2 1	6,73199	3,89460		
	1 1,5 1	4,37581	11,45325		
	1 1 1	5,89049	0,40808		

Адекватное описание с ошибкой, не превышающей 5% достигается для моделей 2 и 3, включающих экстракцию двух моноядерных и двух полиядерных комплексов. Лучшие результаты были получены для модели 4, учитывающей экстракцию одного моноядерного комплекса, сольватированного 2-мя молекулами экстрагента и

экстракцию двух полиядерных комплексов. Относительная ошибка описания изотермы экстракции для этой модели составила 4,57%.

Адекватное описание экспериментальных данных по этой модели подтверждает результаты как УФ-спектроскопии, так и данные физико-химического анализа об экстракции двух полиядерных комплексов U(VI). Включение в эту модель только одного моноядерного комплекса, а не двух, определенных по данным УФ-спектроскопии, указывает либо на близкие константы их экстракции, либо на низкую концентрацию одного из них в органической фазе. Т.к. основным моноядерным комплексом в исходном водном растворе является комплекс $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]^{4-}$, можно полагать, что экстракция комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ незначительна.

Аналогичные расчеты были проведены для второй изотермы экстракции U(VI) из 1,0 М водных растворов Na_2CO_3 . Лучшие результаты были достигнуты для модели, учитывающей экстракцию двух моноядерных комплексов и одного полиядерного, модель 5 в табл.2. Это соответствует степени насыщения органической фазы, при которой экстракция второго полиядерного комплекса низка и может не учитываться в расчетах:

Таким образом, метод математического моделирования изотерм экстракции подтвердил образование второго полиядерного комплекса при насыщении карбоната МГОА пероксидно-карбонатными комплексами U(VI), а также позволил установить еще один процесс, протекающий в органической фазе - дополнительную сольватацию моноядерных комплексов U(VI) свободными молекулами экстрагента в области далекой от насыщения.

В четвертой главе рассмотрена экстракция Cs из карбонатных растворов. Цезий экстрагируется из водных бинарных растворов Cs_2CO_3 0,5М раствором карбоната МГАА в толуоле со степенью насыщения 0,64, что указывает на механизм физического распределения в органическую фазу. Карбонат натрия подавляет экстракцию Cs при концентрациях более 1,0 М. Повышение концентрации карбоната МГАА при большом избытке Na_2CO_3 приводит к снижению коэффициента распределения Cs (D_{Cs}), что также обусловлено соэкстракцией Na_2CO_3 . Эти данные позволяют прогнозировать хорошую очистку U(VI) от радиогенного ^{137}Cs на операции карбонатного аффинажа в КАРЕЭКС-процессе.

С другой стороны, необходимо проводить очистку карбонатных рафинатов экстракции от радиогенного цезия, что обусловило поиск более эффективных экстракционных систем. С этой целью была изучена экстракция Cs из карбонатных

растворов краун-эфирами: дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и дитретбутилдидициклогексил-18-краун-6 (ДТБДшГ18К6) и их смесями с карбонатом МГАА. D_{Cs} для этих систем на превышают 0,045. Оба краун-эфира в эквимольных смесях с карбонатом МГАА проявляют слабый сипергетный эффект.

Более эффективными для экстракции Cs из карбонатных растворов оказались ациклические фосфорилированные поданды: 1,2-Бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]оксаэтан (I), 1,5-Бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3-оксапентан (II) и 1,8-Бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3,6-оксаоктан (III), и их смеси с карбонатом МГАА. Наличие в структуре подандов кислотной функции P(O)-OH позволяет этим соединениям экстрагировать металлы по механизму катионного обмена. В то же время, при использовании таких подандов в смеси с карбонатом МГАА в карбонатных растворах с pH>8-9, возможно образование органической соли между кислотным остатком поданда и четвертичным аммониевым катионом. Образование солей фосфорилированных подандов и карбоната МГАА может быть записано следующим уравнением реакции:



где: L – кислотный остаток поданда общей формулы $R'[R''-O-P(O)OH]_2$. Уравнение (1) описывает образование бинарных экстрагентов. Установлено, что D_{Cs} в таких экстракционных системах в 2-3 раза выше, чем для краун-эфиров. В интервале 0,1–1,0М Na_2CO_3 не оказывает влияния на D_{Cs} . Лучшим комплексообразующим соединением является 1,5-бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3-оксапентан, хелатирующий ансамбль эфирных кислородов которого, а также размер полости оказался более подходящим для образования комплекса с цезием в карбонатной среде, табл.3.

Таблица 3.

Экстракция Cs 0,25 М растворами $(R_4N)_2L$ в толуоле из 0,5 М водных растворов Na_2CO_3 при $20 \pm 2^\circ C$. Исходная концентрация цезия 0,025 М.

Экстрагент	$(R_4N)_2L(I)$	$(R_4N)_2L(II)$	$(R_4N)_2L(III)$
D_{Cs}	0,023	0,095	0,068

Однако величины D_{Cs} и для систем с фосфорилированными подандами невелики, поэтому дальнейшие исследования в этом направлении должны быть направлены на подбор циклических или ациклических экстрагентов с большим размером полости, приспособленной для вмещения и удержания крупного катиона цезия.

Пятая глава посвящена исследованию экстракционного разделения пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) и Cs из смешанных карбонатных растворов. На рис.2 представлена зависимость коэффициентов разделения U(VI) и Cs ($K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$) при экстракции из смешанных 0,5 М водных растворов Na_2CO_3 , 0,5 М раствором карбоната МТАА в толуоле при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Экстракцию проводили из водных растворов в сериях с постоянной исходной концентрацией U(VI), которая составляла, в г/л: 0,02; 0,12; 0,24; 0,67; 1,20; 2,40; 3,62; 19,3; 26,5, и переменной концентрацией Cs, которую варьировали в интервале 0,02 – 2,5 г/л.

На поверхности $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$ наблюдается область высоких значений $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$, которая располагается вдоль оси концентраций U(VI) и при C_{Cs} близких к 0. В этой области достигаются максимальные $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$ значения которых лежат в интервале 50-490.

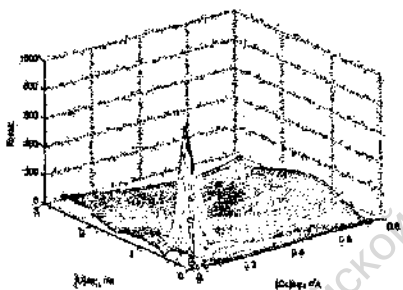


Рис.2. Зависимость $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$ от равновесных концентраций U(VI) и Cs в рафинатах экстракции.

Вторая область позиционируется в интервале $C_{\text{U(VI)}} \sim 0-2$ г/л и в интервале $C_{\text{Cs}} \sim 0,5-0,7$ г/л. В этой области $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$ достигают 10-50. Первая область обусловлена низким содержанием Cs в исходных растворах, что приводит к росту $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$. Вторая область связана с высоким содержанием U(VI) в органической фазе, что приводит к вытеснению Cs из нее в водную фазу и повышает коэффициент разделения.

На рис.3 представлена зависимость $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$ от равновесной концентрации U(VI) в органической фазе, которая проходит через максимум. Изменение C_{Cs} водн., равн. для этой серии составило от 0,02 до 0,04 г/л,

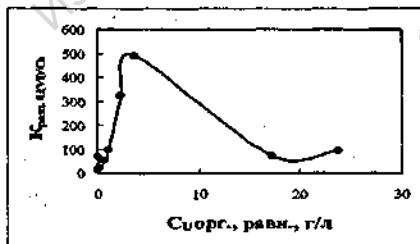


Рис.3. Зависимость $K_{\text{разд. U(VI)/Cs}}$ от $C_{\text{U}} \text{ орг., равн.}$ при экстракции из смешанных с Cs 0,5 М растворов Na_2CO_3 , 0,5 М раствором карбоната МТАА в толуоле.

Этот максимум обусловлен снижением D_U при насыщении экстрагента. В то же время с ростом C_U в органической фазе также увеличиваются $K_{\text{разд.}U(VI)/Cs}$, что указывает на вытеснение Cs в водную фазу. Максимальный $K_{\text{разд.}U(VI)/Cs}$ составил 490 для этой системы.

На рис.4 представлены зависимости C_{Cs} в органической фазе от содержания в ней $U(VI)$. Эти зависимости проходят через максимумы, которые также обусловлены вытеснением Cs из органической фазы ураном.

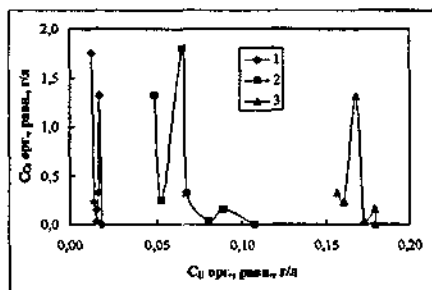


Рис.4. Зависимости $C_{Cs, \text{орг., равн.}}$ от $C_{U, \text{орг., равн.}}$ для различных исходных концентраций $U(VI)$ в водной фазе. C_U исх., в г/л: 0,024— 1; 0,119 — 2; 0,238— 3;

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об эффективности экстракционного разделения $U(VI)$, находящегося в карбонатных растворах в виде пероксидно-карбонатных комплексов и Cs_2CO_3 . Увеличению $K_{\text{разд.}U(VI)/Cs}$ способствует повышение D_U и увеличение его концентрации в органической фазе.

Таким образом, полученные экспериментальные данные

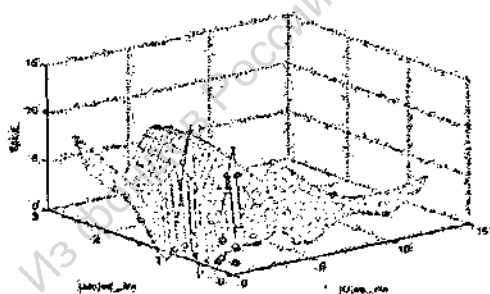


Рис.5. Зависимость $K_{\text{разд.}U(VI)/Mo(VI)}$ от равновесных концентраций $U(VI)$ и $Mo(VI)$ в раффинатах экстракции.

— в виде Na_2MoO_4 , из смешанных 0,5M растворов Na_2CO_3 карбонатом МТАА. На рис.5 представлена зависимость $K_{\text{разд.}U(VI)/Mo(VI)}$ от равновесных концентраций $U(VI)$ и $Mo(VI)$ в водной фазе. Поверхность $K_{\text{разд.}U(VI)/Mo(VI)}$ характеризуется двумя областями максимумов: в интервале $C_U \sim 6-10$ г/л и $C_{Mo} \sim 1-3$ г/л, и в интервале $C_U \sim 0,2-5$ г/л и $C_{Mo} \sim 0,2-3$ г/л. В общем случае с ростом C_U в органической фазе наблюдается

Шестая глава посвящена изучению разделения $U(VI)$, находящегося в виде пероксидно-карбонатных комплексов и $Mo(VI)$

увеличение $K_{\text{разд. U(VI)/Mo(VI)}}$, а с ростом C_{Mo} в органической фазе - его уменьшение рис. 6, 7.

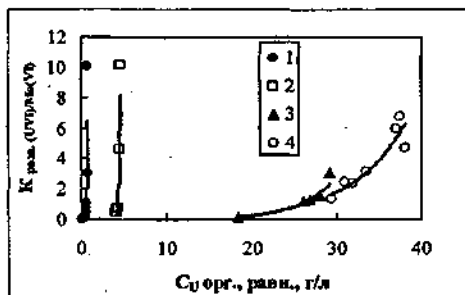


Рис. 6. Зависимость $K_{\text{разд. U(VI)/Mo(VI)}}$ от $C_{\text{U орг., равн.}}$ для серий с исходной C_{U} , в г/л: 1 - 0,98, 2 - 5,03, 3 - 31,0, 4 - 42,0.

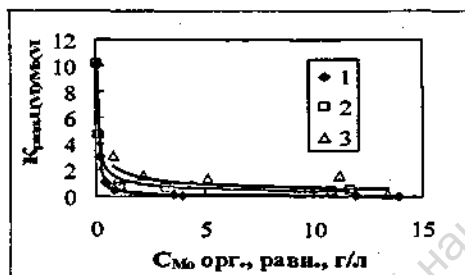


Рис. 7. Зависимость $K_{\text{разд. U(VI)/Mo(VI)}}$ от $C_{\text{Mo орг., равн.}}$ для серий с исходной C_{U} , в г/л: 1 - 0,98, 2 - 5,03, 3 - 31,0;

Таким образом, вытеснение Mo(VI) из органической фазы пероксидно-карбонатными комплексами U(VI) способствует эффективности

разделения этой пары элементов. При этом U(VI) экстрагируется в органическую фазу, а Mo(VI) остается в рафинате экстракции, что позволяет организовать процесс экстракционного карбонатного аффинажа в противоточном каскаде экстракторов.

Для экспериментального обоснования экстракционной очистки U(VI) от Mo(VI) из карбонатных растворов с использованием в качестве экстрагента карбоната МТОА был смоделирован противоточный 5-ти ступенчатый экстракционный каскад с использованием модельного смешанного карбонатного раствора, содержащего 1,30 г/л Mo(VI) в виде молибдата натрия, 45,5 г/л U(VI) в виде пероксидно-карбонатных комплексов уранила и 0,5 М Na_2CO_3 . Экстракцию проводили 0,5 М раствором карбоната МТОА в толуоле при комнатной температуре и O:B = 1:1 на каждой экстракционной ступени. После пяти ступеней экстракции равновесная водная фаза содержала, в г/л: U(VI) - 26,4; Mo(VI) - 4,21; равновесная органическая фаза содержала, в г/л: U(VI) - 60,25; Mo(VI) - 0,91; $K_{\text{разд. U(VI)/Mo(VI)}}$ составил 10,6. Степень обогащения органической фазы U(VI) достигла 98,5%. Эти данные подтвердили принципиальную возможность экстракционного разделения U(VI) и Mo(VI) на стадии экстракционного карбонатного аффинажа в КАРБЭКС-процессе.

Для определения формы нахождения U(VI) и Mo(VI) в водных карбонатных растворах и органических экстрактах были изучены их электронные спектры. В табл. 4 представлены значения максимумов полос поглощения и их отнесение к экстрагируемым соединениям.

Таблица 4.

Отнесение полос поглощения в УФ-спектрах водных и равновесных органических растворов при экстракции U(VI) и Mo(VI) из смешанных карбонатных растворов карбонатом МТАА.

Состав	λ макс, нм			Отнесение	
Исходные водные 0,5 М растворы Na ₂ CO ₃					
C _U = 43 г/л; C _{Mo} = 0,32 г/л;	234	258	306	354	[UO ₂ (O ₂)(CO ₃) ₂] ⁴⁻ MoO ₄ ²⁻
C _U = 33 г/л; C _{Mo} = 13,1 г/л;	234	258	306	354	[UO ₂ (O ₂)(CO ₃) ₂] ⁴⁻ MoO ₄ ²⁻
Экстракты U(VI) и Mo(VI) с 0,5 карбонатом МТАА в толуоле					
C _U = 0,61 г/л; C _{Mo} = 0,58 г/л;	236	258	308	354	(R ₄ N) ₄ [UO ₂ (O ₂)(CO ₃) ₂] (R ₄ N) ₂ MoO ₄
C _U = 9,26 г/л; C _{Mo} = 0,82 г/л;	236	258	308	354	(R ₄ N) ₄ [UO ₂ (O ₂)(CO ₃) ₂] (R ₄ N) ₂ MoO ₄

Как и следовало ожидать, в исходных водных растворах U(VI) находится в виде [UO₂(O₂)(CO₃)₂]⁴⁻, а Mo(VI) в виде MoO₄²⁻. Структура электронных спектров органических экстрактов и набор полос поглощения полностью совпадают со спектрами соответствующих исходных водных растворов. Таким образом, при экстракции U(VI) и Mo(VI) из смешанных карбонатных растворов не наблюдается образования гетерополиядерных соединений U(VI) и Mo(VI), а распределение сопровождается образованием соединений состава [CH₃(C₈H₁₇)₃N]₄[UO₂(O₂)(CO₃)₂] и [CH₃(C₈H₁₇)₃N]₂MoO₄. Эти данные еще раз подтверждают возможность разделения U(VI) и Mo(VI) из карбонатных растворов

ВЫВОДЫ

1. Изучена химия экстракции пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом МТОА. Методами производной электронной спектроскопии, физико-химического анализа и математического моделирования

изотерм экстракции установлены следующие составы экстрагируемых соединений: сольватированных молекулами экстрагента: $(R_4N)_4[(UO_2(O_2)(CO_3))_2]_n(R_4N)_2CO_3$ и $(R_4N)_4[(UO_2(CO_3))_3]_n(R_4N)_2CO_3$, где $n = 1-2$, несольватированного $(R_4N)_4[(UO_2(O_2)(CO_3))_2]$, полиядерных: $(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)(CO_3)_4]$ и $(R_4N)_6[(UO_2)_2(O_2)_2(CO_3)_3]$. В составе последнего полиядерного соединения две мостиковые группы могут быть либо обе пероксидными, либо одна пероксидная, а вторая карбонатная.

- Для всех экстрагируемых соединений проведены термодинамические расчеты изотерм экстракции, вычислены и табулированы концентрационные константы экстракции и гидратные параметры, учитывающие неидеальность органической фазы. Показано, что рассмотренные модели адекватно описывают экспериментальные данные с относительной ошибкой, не превышающей 10 %.
- Изучена экстракция цезия из карбонатных растворов карбонатом МГАА и его смесями с циклическими краун-эфирами: ДБ18К6 и ДтБДцГ18К6 и ациклическими эфирами - 1,2-Бис[о-(гидрокси-этоксифосфорил)-феноксид]оксазаном (I), 1,5-Бис[о-(гидрокси-этоксифосфорил)-феноксид]-3-оксапептаном (II) и 1,8-Бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-феноксид]-3,6-оксаоктаном (III). Показано, что экстракция карбоната цезия из водных растворов карбонатом МГАА протекает по механизму физического распределения. При высоких концентрациях карбоната натрия карбонат цезия вытесняется из органической фазы.
- Установлено, что экстракционные смеси карбоната МГАА с краун-эфирами проявляют небольшой синергетный эффект при мольном отношении экстрагентов 1:1, но характеризуются низкими значениями коэффициентов распределения. Эквимолярные смеси подандов и карбоната МГАА также проявляют синергетный эффект при экстракции карбоната цезия из карбонатных растворов с коэффициентами распределения в 2-3 раза выше, чем смеси с краун-эфирами. Установлен следующий порядок повышения экстракции Cs смесями карбоната МГАА с с подандами: (I) < (III) < (II). Определены направления поиска экстракционных систем для эффективного извлечения цезия из карбонатных растворов.
- Изучена экстракция U(VI) и Cs из смешанных карбонатных растворов карбонатом МГАА. Показано, что пероксидно-карбонатные комплексы U(VI) вытесняют карбонат цезия из органической фазы при совместной экстракции. Максимальные коэффициенты разделения U(VI) и Cs из карбонатных растворов достигают величины 490. Полученные экспериментальные данные позволяют обосновать

стадию экстракционной очистки урана от радиогенного цезия в карбонатных средах для разрабатываемого КАРБЭКС-процесса.

6. Изучена экстракция U(VI) и Mo(VI) из смешанных карбонатных растворов карбонатом МГАА. Показано, что U(VI) экстрагируется из смешанных растворов в виде пероксидно-карбонатных комплексов различного состава, а Mo(VI) в виде молибдата МГАА. Установлено, что смешанных гетерополиядерных соединений U(VI) и Mo(VI) при их экстракции из смешанных карбонатных растворов не образуется. При совместной экстракции и насыщении U(VI) вытесняет Mo(VI) из органической фазы. Максимальные коэффициенты разделения U(VI) и Mo(VI) из карбонатных растворов достигают величины 10-20. Полученные экспериментальные данные позволяют обосновать стадию экстракционной очистки урана от радиогенного молибдена в карбонатных средах для разрабатываемого КАРБЭКС-процесса.
7. На основании полученных экспериментальных данных по экстракции U(VI), находящегося в карбонатных растворах в виде пероксидно-карбонатных комплексов, карбоната цезия и Mo(VI), находящегося в виде молибдата натрия разработан и обоснован метод экстракционного карбонатного аффинажа урана для КАРБЭКС-процесса переработки отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Степанов С.И., Боярищев А.В., Важенков М.В., Мясоедов Б.Ф., Назаров Е.О., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г., Хан Вин Со, Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. КАРБЭКС-процесс – новое направление в переработке отработавшего ядерного топлива // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. – 2010. – Т.54, № 3. – С. 25 -34.
2. Хан Вин Со, Сафиулина А.М., Назаров Е.О., Степанов С.И., Баулин В.Е., Чекмарев А.М., Тананаев И.Г. Экстракция цезия циклическими и ациклическими эфирами в присутствии метилтриалкиламмония из карбонатных сред // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. РХТУ им Д.И.Менделеева. М. – 2009. – Т. XXIII, №9 (102). – С. 42-47.
3. Сафиулина А.М., Хан Вин Со, Назаров Е.О., Степанов С.И., Баулин В.Е., Чекмарев А.М., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю. Экстракция цезия смесями краунэфиров и подандов с карбонатом метилтриалкиламмония из карбонатных растворов // Шестая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия – 2009:

Тезисы докладов. Москва, 12-16 октября 2009г. – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк». – 2009. – С. 130.

4. Хан Вин Со, Сафиулина А.М., Степанов С.И., Тананаев И.Г. Экстракция цезия из карбонатных сред солями метилтриалкиламмония и краун-эфиром // 5-ая Юбилейная молодежная научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы», Озерск, 21-23 апреля 2009 г. Тезисы докладов. Озерск: ФГУП «ПО «Маяк». – 2009. – С. 50-51.
5. Сафиулина А.М., Хан Вин Со, Назаров Е.О., Степанов С.И., Баулин В.Е., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Экстракционные системы на основе полиэфирных соединений и карбоната метилтриалкиламмония для извлечения цезия из щелочных растворов // I Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, г. Туапсе, 6-11 сентября 2009г. Тезисы докладов. М. – 2009. – С. 31.
6. Safiulina A.M., Nazarov E.O., Han Vin Soe, Stepanov S.I., Borisova N.E., Reshetova M.D. Extraction properties of new salicylidenedialdimines with methyltrialkylammonium carbonate with respect to cesium // Vth international Symposium Design nad Synthesis of Supramolecular Architectures: Program Abstracts. Kazan, Russia, October 12-16, 2009. – YP-28. – P.120.
7. Safiulina A.M., Nazarov E.O., Han Vin Soe., Stepanov S.I., Chekmarev A.M., Tananaev I.G., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. Cesium extraction by solutions of crown-ethers and phosphoryl-containing podands in presence methyltrialkylammonium carbonate from carbonate media // Vth international Symposium Design nad Synthesis of Supramolecular Architectures: Program Abstracts. Kazan, Russia, October 12-16, 2009. – YP-34. – P.126.
8. Safiulina A.M., Nazarov E.O., Han Vin Soe, Stepanov S.I., Borisova N.E. Cesium extraction by amino acid derivatives in mixture with methyltrialkylammonium (MTAA) carbonate in toluene from carbonate media // Vth international Symposium Design nad Synthesis of Supramolecular Architectures: Program Abstracts. Kazan, Russia, October 12-16, 2009. – YP-35. – P.127
9. Степанов С.И., Хан Вин Со, Сан Тун, Бояринцев А.В. Экстракция пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции. Школа молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы», 20-24 сентября 2010 г. Владивосток. Материалы. – 2010. – С. 297 – 299.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Подписано в печать: 18.11.2010

Заказ № 4592 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru

10 - 25649

2010 A
25649

Из фондов Российской национальной библиотеки