

Ткаченко Людмила Игоревна

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ
ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.14 “Радиохимия”

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бабаин Василий Александрович

Санкт-Петербург
2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Обзор литературы.....	8
1.1 Экстрагенты для совместной экстракции ТПЭ-РЗЭ.....	8
1.1.1 Фосфорорганические соединения.....	8
1.1.1.1 Нейтральные фосфоорганические экстрагенты.....	8
1.1.1.2 Кислые фосфоорганические экстрагенты.....	11
1.1.2 Диамидные экстрагенты.....	12
1.1.2.1 Диамиды малоновой кислоты.....	12
1.1.2.2 Диамиды дигликолевой кислоты.....	14
1.2 Селективные экстрагенты для разделения актинидов (III) и РЗЭ.....	19
1.2.1 Серосодержащие соединения.....	19
1.2.2 Азотсодержащие соединения.....	20
1.2.3 Амиды гетероциклических карбоновых кислот.....	25
1.2.3.1 Амиды 2-пиридинкарбоновой (пиколиновой) кислоты.....	25
1.2.3.2 Диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты.....	26
1.2.3.3 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.....	28
1.2.3.4 Диамиды 6,6''-(2,2':6',2''-трипиридин)-дикарбоновой кислоты.....	29
1.2.3.5 Амиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты.....	30
1.2.3.6 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	31
1.2.3.7 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6''-дикарбоновой кислоты.....	33
1.3 Постановка задачи.....	34
2 Экспериментальная часть.....	37
2.1 Синтез диамидов.....	37
2.2 Другие реактивы, используемые в работе.....	39
2.3 Методика экспериментов по экстракции.....	40
2.4 Методика получения комплексов диамидов с металлами.....	41
3 Результаты и обсуждение.....	42
3.1 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.....	42
3.1.1 Экстракция америция и лантанидов диамидами различного строения.....	42
3.1.2 Влияние разбавителя на экстракцию америция и европия.....	46
3.1.3 Влияние температуры на экстракцию азотной кислоты и америция.....	48
3.1.4 Экстракция лантанидов и америция.....	49
3.1.5 Исследование комплексов диамидов с металлами.....	52
3.1.6 Экстракция актинидов.....	53
3.1.6.1 Экстракция урана.....	53

3.1.6.2 Экстракция плутония и тория	55
3.1.6.3 Экстракция нептуния.....	57
3.1.6.4 Экстракция америция и кюрия.....	58
3.1.6.5 Сравнение экстракции актинидов	60
3.1.7 Экстракция молибдена, циркония и технеция.....	61
3.2 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.....	62
3.2.1 Экстракция америция и лантанидов.....	62
3.2.2 Сравнение экстракции актинидов (III).....	65
3.3 Сравнение диамидов гетероциклических карбоновых кислот	66
3.4 Разработка схем фракционирования ВАО системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот.....	68
3.4.1 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.....	68
1.4.1.1 Блок разделения РЗЭ и ТПЭ	68
3.4.1.1.1 Экстракция металлов из модельного раствора.....	68
3.4.1.1.2 Определение оптимальных условий разделения америция и РЗЭ в промывной части каскада	70
3.4.1.1.3 Определение числа теоретических ступеней	73
3.4.1.2 Блок реэкстракции актинидов	75
3.4.1.3 Описание технологической схемы	76
3.4.1.4 Лабораторная проверка первого блока схемы.....	77
1.4.2 Диамиды 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты	80
3.4.2.1 Влияние концентрации РЗЭ на экстракцию	80
3.4.2.2 Влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию РЗЭ и америция	80
3.4.2.3 Влияние концентрации экстрагента.....	81
3.4.2.4 Оценка экстрагируемости металлов, содержащихся в модельном растворе	83
3.4.2.5 Определение объемных расходов.....	85
3.4.2.6 Проверка экстракции металлов из модельного раствора при выбранных условиях.....	86
3.4.2.7 Определение числа теоретических ступеней	87
3.4.3 Блок реэкстракции ТПЭ	88
3.4.4 Блок реэкстракции циркония.....	90
3.4.5 Описание технологической схемы	91
3.5 Сравнение предложенных схем фракционирования	92
Выводы.....	94
Список литературы	96

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Обращение с жидкими высокоактивными отходами (ВАО), которые образуются при радиохимической переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ), является одной из самых острых и актуальных проблем атомной энергетики. На сегодняшний день единственной технологией, используемой для переработки ОЯТ, является PUREX-процесс, который предусматривает экстракционное выделение из растворов топлива делящихся материалов – урана и плутония. К ВАО относятся рафинаты первого экстракционного цикла PUREX-процесса, содержащие более 99 % всех продуктов деления и наработанные трансурановые элементы (ТУЭ) (за исключением плутония).

Одним из основных путей решения проблемы обращения с высокоактивными отходами является фракционирование. Фракционирование подразумевает выделение из радиоактивных отходов наиболее долгоживущих и радиотоксичных нуклидов (радиоизотопы цезия, стронция, ТУЭ) с разделением их на отдельные фракции в соответствии с их периодом полураспада и химическим поведением для достижения следующих целей:

1. Обеспечение экологической безопасности при хранении и захоронении ВАО за счет включения выделенных фракций радионуклидов в индивидуальные наиболее подходящие для данной фракции матрицы.
2. Снижение экономических затрат на длительное контролируемое хранение долгоживущих радионуклидов за счет выделения их в отдельную фракцию и перевод большей части ВАО в категорию САО.
3. Утилизация делящихся минорных актинидов (нептуний, америций) путем включения их в состав топлива и дожигания в быстрых реакторах.

Утилизация минорных актинидов подразумевает выделение их в отдельную фракцию. И если извлечение нептуния возможно еще на стадии переработки ОЯТ при помощи PUREX-процесса, то выделение фракции актинидов (III) является достаточно сложной задачей и во многих случаях возможно только совместно с фракцией редкоземельных элементов-продуктов деления из-за схожести химического поведения этих фракций.

В настоящее время активно разрабатываются различные селективные методы выделения актинидов (III) из ВАО. Одним из наиболее хорошо изученных методов является жидкостная экстракция. Кроме того, следует отметить, что имеется достаточно большой опыт промышленного использования экстракционных методов для переработки радиоактивных отходов.

Основные цели работы:

Целью работы является поиск и изучение новых экстракционных систем для переработки отходов с высоким содержанием на основе перспективных экстрагентов – диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот, а также разработка процессов фракционирования ВАО этими системами.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. изучение экстракционных свойств новых классов экстрагентов - диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты по отношению к актинидам и продуктам деления в азотнокислых средах;
2. выбор наиболее перспективных экстракционных систем для извлечения актинидов из рафинатов PUREX-процесса от переработки топлива с высоким выгоранием;
3. разработка технологических схем фракционирования рафинатов PUREX-процесса с использованием выбранных экстракционных систем.

Научная новизна:

1. продемонстрирована высокая экстракционная способность систем на основе диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в полярных фторированных разбавителях по отношению к актинидам (III, IV, V, VI) в растворах с высоким содержанием азотной кислоты;
2. обнаружена селективность экстракции актинидов (III) по сравнению с РЗЭ диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты;
3. показана возможность разделения актинидов (III) и актинидов (IV, V, VI) варьированием кислотности водной фазы при экстракции диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты;
4. продемонстрирована высокая селективность диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при разделении редкоземельных металлов;
5. предложены технологические схемы фракционирования ВАО экстракционными системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот в полярных разбавителях.

Практическая значимость

Продемонстрирована возможность использования диамидов гетероциклических карбоновых кислот для извлечения актинидов (III) и очистки их от основной массы РЗЭ в одном экстракционном цикле. Предложены технологические схемы фракционирования рафинатов PUREX-процесса при переработке топлива с высоким выгоранием (высокой концентрацией продуктов деления) с использованием диамидов пиридиндикарбоновой кислоты и диамидов дипиридилдикарбоновой кислоты. Показана

принципиальная возможность использования диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты для разделения РЗЭ.

На защиту выносятся:

- зависимости экстракции металлов системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот из азотнокислых сред;
- новые экстракционные системы на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислоты в полярных фторированных разбавителях;
- предложенные схемы выделения актинидов из ВАО с использованием перспективных экстракционных систем на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке целей и задач исследования, выборе методов исследования, проведении экспериментальной работы, занимался анализом и описанием экспериментальных данных на всех этапах работы, обработкой и обобщением полученных результатов, а также формулированием выводов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международной конференции по ядерной химии для рациональных топливных циклов «ATALANTE 2012» (Montpellier, France, September 3-7, 2012); 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград, 15-19 октября 2012 г.); международной конференции передовых ядерных топливных циклов и систем «GLOBAL-2013» (Salt Lake City, Utah, September 29-October 3, 2013); 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.); 1-ом Российско-Североевропейском Симпозиуме по радиохимии (Москва, 21 – 24 октября, 2013 г.); 14-ой международной конференции по радиохимии «RadChem-2014» (11-16 May 2014, Mariánské Lázně, Czech Republic), IX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2014» (Москва, 1-5 декабря 2014 г.).

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 3 научных статьи в отечественных и иностранных журналах, рекомендованных ВАК, 8 тезисов научных докладов и получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы из 141 наименований. Диссертация изложена на 108 машинописных страницах, содержит 33 таблицы и 68 рисунков.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

На сегодняшний день предложено достаточно большое количество экстракционных систем для выделения минорных актинидов из ВАО. Предложенные системы, в основном, можно разделить на два типа. К первому типу относятся системы на основе неселективных экстрагентов, позволяющие извлекать актиниды только совместно с РЗЭ. Другой тип систем включает экстрагенты с достаточно высокой селективностью по отношению к актинидам для отделения их от РЗЭ и прочих продуктов деления на стадии экстракции.

1.1 Экстрагенты для совместной экстракции ТПЭ-РЗЭ

К неселективным экстрагентам относятся различные фосфоорганические соединения, а также соединения класса диамидов – диамиды малоновой и дигликолевой кислот. Такие соединения имеют в своей структуре атомы кислорода, которые являются «жесткими» донорами.

На основе этих систем разработаны технологические процессы для выделения фракции актиниды-РЗЭ. Для некоторых процессов возможно отделение фракции актинидов от РЗЭ на стадии селективной реэкстракции с использованием водорастворимых комплексонов.

1.1.1 Фосфорорганические соединения

1.1.1.1 Нейтральные фосфоорганические экстрагенты

Эффективными экстрагентами, предложенными для извлечения актинидов, являются соединения триалкилфосфиноксиды, карбамоилфосфиноксиды и фосфоорганические кислоты.

Одним из эффективных нейтральных фосфоорганических экстрагентов является триалкилфосфиноксид (TRPO) [1,2]. К достоинствам этого экстрагента можно отнести относительно высокую экстракционную способность по отношению к актинидам (III, IV, VI) и лантанидам и его коммерческую доступность. Недостатком систем на основе TRPO является низкая эффективность экстракции из растворов с концентрацией азотной кислоты выше 2-3 моль/л [3], в то время как обычная кислотность ВАО составляет 3-4 моль/л HNO_3 .

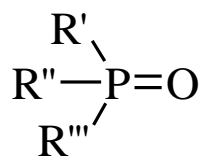


Рисунок 1.1 – Структурная формула триалкилфосфиноксида (TRPO)

Для извлечения актинидов с помощью экстракционной системы TRPO – *n*-додекан был разработан TRPO-процесс [4, 5]. Проведенные испытания показали, что с помощью данного процесса актиниды и лантаниды могут быть эффективно извлечены из ВАО, но при этом исходные ВАО были разбавлены в 10 раз для снижения кислотности и солесодержания из-за ограниченной емкости экстракционной системы. Реэкстракция америция и кюрия проводилась концентрированным раствором азотной кислоты, плутония и нептуния (который перед экстракцией переводится в шестивалентную форму) – раствором щавелевой кислоты, урана – раствором соды.

Исследования, проведенные индийскими учеными, показали, что добавление в экстракционную смесь ТБФ способствует увеличению емкости системы по урану [6]. Корректировка кислотности в этих экспериментах производилась добавлением раствора аммиака, что позволило уменьшить разбавление исходных ВАО.

Исследования устойчивости экстракционной системы 30%TRPO – *n*-додекан к γ -излучению показали, что при дозах около $2 \cdot 10^6$ Гр начинается образование продуктов радиолиза [7, 8]. Некоторые продукты деградации экстрагентов образуют прочные комплексы с актинидами, а так же с продуктами деления (Zr, Ru), что впоследствии представляет собой определенную проблему на стадиях реэкстракции и регенерации экстрагента [9].

Очень известным классом фосфоросодержащих экстрагентов для извлечения актинидов и лантанидов являются карбамоилфосфиноксиды. Наиболее подробно были изучены фенилоктил-*N,N*-диизобутилкарбамоилфосфиноксид (CMPO) [10,11] и дифенил-*N,N*-дибутилкарбамоилметилфосфиноксид (Ph_2Bu_2) [12, 13]. Структура этих бидентантных экстрагентов показана на рисунках 1.2 и 1.3.

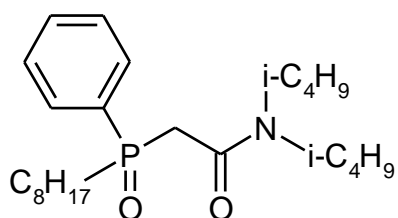


Рисунок 1.2 – Структурная формула фенилоктил-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида (CMPO)

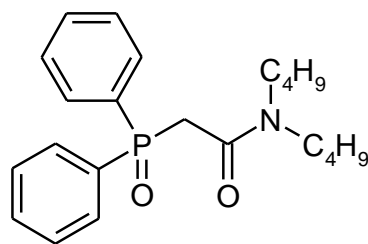


Рисунок 1.3 – Структурная формула дифенил-N,N-дибутилкарбамоилметилефосфиноксида (Ph_2Bu_2)

На использовании карбамоилфосфиноксидов основан TRUEX-процесс, позволяющий извлекать актиниды и лантаниды из растворов с умеренной кислотностью.

Американский, японский и итальянский варианты TRUEX-процесса предусматривают экстракцию актинидов растворами 0,2 – 0,25 моль/л фенилоктил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфиноксида (СМРО) и 1,0-1,4 моль/л ТБФ в углеводородном разбавителе (додекане или ксилоле) [14, 15, 16]. ТБФ используется в качестве модификатора, который препятствует образованию третьей фазы, а также снижает гидролиз и радиолитиз СМРО. Эффективное извлечение актинидов (более 99,95%) достигается для ВАО с содержанием HNO_3 более 1,5 М.

Российский вариант TRUEX-процесса предполагает использование 0,06-0,12 моль/л раствора дифенил-N,N-дибутилкарбамоилметилефосфиноксида в тяжелом нитроароматическом разбавителе – метанитробензотрифториде (Ф-3) [17, 18]. Использование такого растворителя позволяет не только применить более дешевый экстрагент (Ph_2Bu_2), но и отказаться от введения в экстракционную смесь солюбилизатора (ТБФ). Экстракционная схема предусматривает экстракцию актинидов и циркония из ВАО с содержанием азотной кислоты от 2 до 6 моль/л.

Таким образом, достоинством экстрагентов класса карбамоилфосфиноксидов является способность селективно извлекать актиниды (III, IV, VI), позволяя отделить их от большинства продуктов деления, за исключением лантанидов. Экстракция протекает в умереннокислых средах, поэтому нет необходимости в сильном разбавлении перерабатываемых отходов. Кроме того, эти экстрагенты изучаются уже более 20 лет, неоднократные экспериментальные проверки систем на их основе продемонстрировали их эффективность для извлечения актинидов и высокую гидродинамическую стабильность.

На основе TRUEX-процесса был разработан SETFICS-процесс, позволяющий отделять актиниды (III) от большей части лантанидов. В SETFICS-процессе актиниды и лантаниды совместно извлекаются экстракционной системой TRUEX-процесса (СМРО – ТБФ – n-додекан), а затем разделяются при рекстракции раствором ДТПА и NaNO_3 [19,20, 21, 22]. Но следует отметить, что, хотя достигается отделение фракции

актинилов от легких лантанилов (от лантана до неодима), очистка фракции актинилов от самария, европия и гадолия не возможна.

1.1.1.2 Кислые фосфорорганические экстрагенты

Для переработки ВАО могут быть использованы фосфорорганические кислоты. Недостаток этого класса экстрагентов – подавление экстракции при повышении кислотности раствора, что делает возможным их использование для переработки слабокислых растворов. Поскольку концентрация кислоты в ВАО обычно не менее 3 моль/л, требуется предварительная корректировка кислотности.

На применении в качестве экстрагентов фосфорорганических кислот основан TALSPEAK-процесс, разработанный в 1960-х годах [23, 24]. Суть данного метода разделения состоит в экстракции РЗЭ системой ди-2(этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК)-диизопропилбензол из слабокислого раствора ($\text{pH} \approx 3$), содержащего молочную кислоту в качестве буфера и ДТПА в качестве комплексона. В этих условиях происходит более сильное подавление экстракции ТПЭ, чем РЗЭ. При экстракции из раствора, содержащего 1 моль/л молочной кислоты и 0,05 моль/л ДТПА при $\text{pH} 3$ системой 0,3 моль/л Д2ЭГФК в диизопропиловом спирте коэффициенты разделения Am, Cm/Ln достигали значений более 100 [24].

В модификации TALSPEAK-процесса, известной как обратный TALSPEAK-процесс, актиниды (III) и лантаниды совместно экстрагируются раствором, содержащим 1 моль/л Д2ЭГФК из раствора 0,1 М HNO_3 . Затем америций и кюрий селективно реэкстрагируются раствором, содержащим 0,05 моль/л ДТПА и 1,5 моль/л молочной кислоты [25].

Американскими учеными была предложена экстракционная система, представляющая собой смесь экстрагентов TALSPEAK- и TRUEX-процессов – Д2ЭГФК и СМРО в *n*-додекане [26]. Присутствие в экстракционной системе СМРО способствует повышению извлечения актинилов и лантанилов из кислых растворов по сравнению с системой классического TALSPEAK-процесса, но при этом коэффициенты распределения металлов снижаются с увеличением концентрации кислоты [27], что связано со сложным характером взаимодействия двух экстрагентов в смеси [28]. Актиниды селективно отделяются от всех лантанидов при реэкстракции из слабокислых растворов, содержащих комплексоны, но коэффициенты разделения Ln(III)/An(III) принимают более низкие значения, чем в классическом TALSPEAK-процессе.

Среди экстрагентов этого класса также можно отметить диизодецилфосфорную кислоту (DIDPA) (рисунок 1.4).

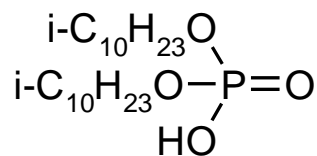


Рисунок 1.4 – Структурная формула диизодецилфосфорной кислоты (DIDPA)

Для совместного выделения актинидов и лантанидов японскими учеными в конце 1980-х годов была предложена экстракционная система 0,5 моль/л DIDPA и 0,1 моль/л ТБФ в n-додекане из растворов с кислотностью 0,5 моль/л [29, 30, 31]. Для эффективной экстракции нептуния в раствор вводилась H_2O_2 . Реэкстракция Am и Cm проводилась раствором азотной кислоты (4 моль/л), Pu и Np – раствором щавелевой кислоты. Динамические испытания экстракционного процесса с использованием указанной системы показали высокую эффективность экстракции всех актинидов, за исключением нептуния, 15,8% которого осталось в рафинате. Вместе с актинидами извлекаются РЗЭ, цирконий и значительная часть железа. Эффективно реэкстрагировать возможно только актиниды (III) и лантаниды, плутония и нептуний. Уран, цирконий, железо и иттрий практически не удаляются из органической фазы на стадии реэкстракции.

1.1.2 Диамидные экстрагенты

1.1.2.1 Диамиды малоновой кислоты

Диамиды малоновой кислоты были предложены в 1980 году французскими учеными для выделения минорных актинидов из рафинатов PUREX-процесса. Малонамиды – вещества общей формулы, представленной на рисунке 1.5, где R, R' = алкильный радикал, R = алкильный радикал, либо водород [32].

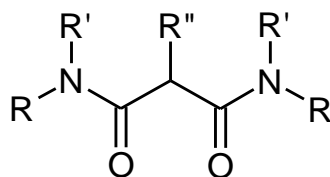


Рисунок 1.5 – Общая формула диамидов малоновой кислоты

Химические свойства малонамидов сильно зависят от строения экстрагента, а именно от природы заместителей у атомов азота и центрального атома углерода. В ходе проведенных исследований [33] было обнаружено, что малонамиды, замещенные по центральному атому углерода длинными алкильными группами, а также окси-алкильными группами, обладают наилучшими экстракционными свойствами (по сравнению с незамещенными).

Малонамиды извлекают актиниды и лантаниды из растворов азотной кислоты [34, 35]. Малонамиды экстрагируют металлы по сольватному механизму [36]:



где Me – РЗЭ (или америций, кюрий),

L – лиганд (малонамид).

На примере симметричного диметилдибутилмалонамида (DMDBMA) было показано, что координация по отношению к металлам осуществляется бидентатно двумя карбонильными группами [37, 38, 39]. Таким образом, в комплексе с металлом участвуют только «жесткие» доноры: атомы кислорода карбоксильных групп, что обеспечивает эффективную экстракцию как минорных актинидов, так и редкоземельных элементов.

Экстракционная способность малонамидов с различными алкильными заместителями по отношению к актинидам и лантанидам убывает в ряду: Pu(IV) > U(VI) > Nd(III) > La(III) > Am(III) > Eu(III) [33, 34, 40]. Состав основных экстрагируемых комплексов, образуемых в кислой среде, имеет вид: Nd(NO₃)₃·3L, Eu(NO₃)₃·2L, UO₂(NO₃)₂·2L, Pu(NO₃)₄·3L, Am(NO₃)₃·3L, где L – малонамид.

В среде 3-4 М HNO₃ (обычная кислотность ВАО) наилучшими экстракционными характеристиками обладает N,N'-диметил-N,N'-дибутилтетрадецилмалонамид (DMDBTDMA) [34, 36, 41] (рисунки 1.6).

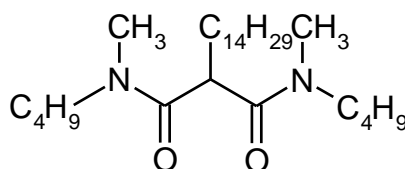


Рисунок 1.6 – Структурная формула N,N'-диметил-N,N'-дибутилтетрадецилмалонамида (DMDBTDMA)

Тип растворителя оказывает существенное влияние на экстракционную способность любой системы. Экстракционная способность DMDBTDMA по отношению к америцию уменьшается в ряду: нитробензол > n-додекан > n-гексан > 1,2-дихлорэтан > декалин > циклогексан > диэтилбензол > толуол [42].

Малонамиды используются в качестве экстрагентов в разработанном французскими учеными DIAMEX-процессе. В технологической схеме DIAMEX-процесса актиниды и РЗЭ экстрагируются из растворов, содержащих 3-5 М азотной кислоты, растворами диметилдибутилтетрадецилмалонамида или других алкилмалонамидов в додекане.

“Горячий” статический тест, проведенный на реальном ВАО (3,5 М HNO₃) с использованием 0,1 М раствора H₂C₂O₄ в качестве комплексона для циркония и молибдена, показал, что экстрагент состава 0,5 М DMDBDTMA в гидрированном тетрапропилене успешно извлекает за один контакт ~75% лантанидов и минорных актинидов (См~70%, Am~81%, Np~99%) [43]. В качестве реэкстрагента использовали 0,1 М раствор HNO₃. За один контакт насыщенного экстрагента с реэкстрагентом было реэкстрагировано ~99% всех элементов за исключением технеция, рутения и палладия.

Позднее в качестве альтернативы DMDBDTMA был предложен N,N'-диметил-N,N'-диоктил-гексилэтокси-малонамид (DMDOHEMA), характеризующийся более высокой сольватирующей способностью и высоким сродством по отношению к трехвалентным актинидам и лантанидам. Исследование экстракционных свойств DMDOHEMA показало, что трехвалентные лантаноиды, а также америций, экстрагируются в виде комплексов с сольватным числом 2 [44].

Таким образом, диамиды малоновой кислоты обладают хорошими экстракционными характеристиками для совместного выделения актинидов и лантаноидов из ВАО, но при этом основные недостатки таких систем связаны с недостаточно полной реэкстракцией технеция, рутения и палладия, а также с риском образования третьей фазы.

1.1.2.2 Диамиды дигликолевой кислоты

Диамиды дигликолевой кислоты (DGA) являются одним из наиболее перспективных классов экстрагентов для выделения минорных актинидов из ВАО [45]. Дигликольамиды (рисунок 1.7) представляют собой тридентантные экстрагенты, впервые исследованные Штефаном с сотр. [46, 47]. Позднее было установлено, что дигликольамиды могут извлекать актиниды из азотнокислых растворов, причем более эффективно, чем малонамиды [48,49].

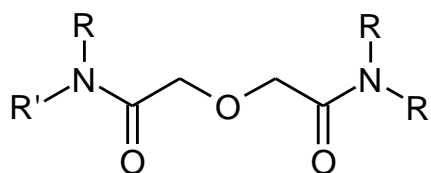


Рисунок 1.7 – Структура диамидов дигликолевой кислоты

Заместители у атомов азота оказывают значительное влияние на экстракцию металлов. Было показано, что значения коэффициентов распределения актинидов уменьшаются при увеличении длины заместителей [50, 51]. С другой стороны, растворимость дигликольамидов в традиционно применяемом разбавителе, n-додекане, снижается при уменьшении длины алкильной цепочки [52].

Признано, что наилучшими экстракционными свойствами среди тетраалкилдиамидов дигликолевой кислоты, которые растворимы в *n*-додекане, обладает N,N,N,N' – тетраоктилдиамид дигликолевой кислоты (TODGA) (рисунок 1.8), поэтому исследованию этого дигликольамида посвящено наибольшее число работ [53,54].

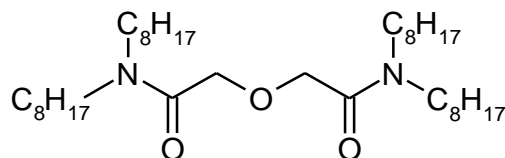


Рисунок 1.8 – Структурная формула N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида

Было показано, что растворы TODGA в *n*-додекане эффективно экстрагируют актиниды (III) и лантаниды из растворов с содержанием азотной кислоты выше 1 моль/л. Реэкстракцию металлов можно провести слабым раствором азотной кислоты. В таблице 1.1 представлены данные по экстракции актинидов и лантанидов [55].

Таблица 1.1 – Экстракция металлов из 1М HNO₃, экстрагент – 0,1М TODGA в *n*-додекане [55]

Металл	D _М	D _М /D _{Am}
La (III)	5,3	0,18
Eu (III)	265	8,8
Lu (III)	631	21
Th (IV)	147	4,9
U (VI)	0,8	0,027
Np(V)	0,0056	0,0002
Am(III)	30	1,0
Cm(III)	78	2,6
Cf(III)	156	5,2

Дигликольамиды имеют в своем строении два карбоксильных кислорода и один эфирный кислород, то есть, как и в случае диамидовмалоновой кислоты, центрами комплексообразования являются только «жесткие» доноры [56]. Атомы кислорода карбоксильных групп образуют прочные комплексы с металлами в органической фазе, что обеспечивает высокую экстракционную способность TODGA. При этом молекула диамида обладает высоким сродством и к лантаноидам, и к актиноидам.

Экстракционная способность TODGA зависит от степени окисления извлекаемого элемента [57].

Экстракционная способность TODGA по отношению к актинидам уменьшается в ряду: An(IV) > An(III) > An(VI) > An(V). Способность TODGA экстрагировать актиниды (III) лучше, чем актиниды (VI), является нехарактерной для нейтральных экстрагентов. Ряды снижения экстракционной способности для наиболее известных нейтральных экстрагентов имеют вид: An(VI) > An(IV) >> An(III) (ТБФ); An(VI) > An(IV) > An(III) (карбамоилфосфиноксиды); Pu(IV) > U(VI) > An(III) (диамида малоновой кислоты).

Экстракционная способность TODGA возрастает при увеличении атомного номера металла в ряду лантанидов и для актинидов с одинаковой степенью окисления [58].

Как уже было отмечено выше, в большинстве исследований в качестве растворителя для TODGA применялись алифатические углеводороды, в частности н-додекан. Работ, посвященных исследованию экстракционных свойств TODGA в других растворителях, сравнительно немного. Была изучена экстракция америция и европия из азотной кислоты растворами TODGA в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью (таблица 1.2). Наибольшие значения коэффициенты распределения металлов принимают при использовании растворителей с высокими диэлектрическими константами (нитробензол, 1-октанол) [55,59, 60].

Таблица 1.2 – Экстракция Am и Eu из 1 М HNO₃. Экстрагент – 0,1М TODGA в растворителе [55]

Органический растворитель	D _{Am}	D _{Eu}
Нитробензол	220	>500
1,2-Дихлорэтан	9,9	34
1-Октанол	81	>500
Этилацетат	>500	>500
Хлороформ	0,12	0,097
Диэтиловый эфир	100	300
Бензол	0,39	0,83
Толуол	0,3	0,79
Тетрахлорметан	0,095	0,39
n-Додекан	30	265
n-Гексан	33	>500

Характерной особенностью TODGA в додекане является склонность к агрегации при экстракции кислоты [61]. Состав агрегатов сильно зависит от кислотности водной фазы. 0,1 моль/л раствор TODGA, при равновесной концентрации азотной кислоты в водной фазе меньшей 0,7 моль/л, представляет собой смесь мономеров и димеров. При

повышении кислотности водной фазы молекулы экстрагента образуют более крупные агрегаты, содержащие вплоть до семи молекул TODGA [62, 63].

Исследования радиационной стабильности TODGA показало, что основными продуктами радиолиза являются диоктиламин и N,N'-диоктилмоноамиды. Используемый в качестве растворителя n-додекан повышает радиолиз за счет сенсibiliзирующего эффекта n-додекана. В системе TODGA-n-додекан-HNO₃ соэкстрагируемая кислота не оказывает промотирующего действия на радиолиз дигликольамида. В сравнении с другими экстрагентами, например малонамидами, TODGA характеризуется меньшей радиолитической устойчивостью. При комнатной температуре TODGA обладает высокой гидролитической устойчивостью [64].

На использовании TODGA в качестве экстрагента основан так называемый ARTIST-процесс, разработанный японскими учеными. Данный процесс включает два этапа:

1) изоляция U(VI) от продуктов деления с помощью разветвленных алкильных производных моноамидов и 2) соэкстракция актинидов (Np, Pu, Am, Cm) с использованием TODGA [65].

Растворы TODGA в предельных углеводородах при насыщении металлами образуют третью фазу уже при концентрации металла в органической фазе около 10% от теоретической. Чтобы увеличить растворимость сольватов, немецкие и французские учёные совместно разработали новую экстракционную систему, состоящую из смеси TODGA и трибутилфосфата (ТБФ) в гидрогенизированном тетрапропилене (ТРН). Система позволяет эффективно извлекать трёхвалентные минорные актиниды и трёхвалентные лантаниды из рафинатов PUREX процесса. Были проведены динамические испытания предложенного варианта экстракционной системы [66, 67, 68].

Технологическая схема процесса включала 32 ступени, из них 4 ступени экстракции, 12 - промывки и 16 - реэкстракции. В эксперименте использовался раствор от переработки реального топлива, содержащий 4,4 моль/л азотной кислоты, 0,2 моль/л щавелевой кислоты для подавления экстракции молибдена и циркония и 0,05 моль/л N-(2-гидроксиэтил)этилендиамино-триуксусной кислоты (HEDTA) для подавления экстракции палладия. Экстракционная система представляла собой раствор 0,2 моль/л TODGA + 0,5 моль/л ТБФ в разбавителе ТРН. Промывка экстракта проводилась раствором состава 3 моль/л HNO₃ + 0,5 моль/л щавелевой кислоты + 0,08 моль/л HEDTA, а реэкстракция – 0,01 моль HNO₃. Извлечение Am и Cm в органическую фазу составило > 99,99%, PЗЭ – > 99,9%. Эффективность реэкстракции также высока (было реэкстрагировано более 99,99% актинидов и более 99,9% PЗЭ). Были достигнуты очень высокие коэффициенты очистки от большинства продуктов деления (не менее 1000) [68].

Немецкими учеными был разработан innovative-SANEX-процесс, который предусматривает совместное извлечение актинидов (III) и PЗЭ системами, содержащими

TODGA и модификатор (ТБФ либо 1-октанол) в гидрированном тетрапропилене и последующую селективную рекстракцию актинидов раствором комплексона. В качестве селективного рекстрагента актинидов (III) рассматривался раствор, содержащий ДТПА, NaNO_3 и аминокусусную кислоту в качестве pH-буфера [69]. Подобные растворы использовались в SETFICS-процессе. Позднее для разделения актинидов (III) и РЗЭ был предложен гидрофильный 2,6-бис(5,6-ди(сульфофенил)-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин ($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$) [70]. Использование этого комплексона позволило значительно повысить селективность разделения актинидов и лантанидов (коэффициенты разделения принимают значения 17 – 500), а также отказаться от добавления буфера и высаливателя [71].

Была произведена модификация TODGA, заключающаяся в (1) увеличении длины углеродной цепи между эфирным атомом кислорода и амидными группами на один углеродный атом; (2) добавление углеродных заместителей между центральным атомом кислорода и амидными группами; (3) замещение центрального атома кислорода; (4) синтез гликольамидов с жесткой структурой [72]. Были синтезированы несколько производных TODGA и изучено влияние вышеуказанных структурных модификаций на экстракцию Am (III) и Eu (III) из азотной кислоты. Экстракционная способность большинства соединений ниже, чем у TODGA, значения коэффициентов распределения не превышают 1 при экстракции из растворов, содержащих менее 4 моль / л HNO_3 . Интерес представляет моно-замещенный TODGA, содержащий метильный заместитель между центральным атомом кислорода и амидной группой. Это производное экстрагирует металлы из растворов азотной кислоты с концентрацией от 4 моль/л практически также, как TODGA, зато при более низких кислотностях значения коэффициентов распределения намного ниже. Это может упростить последующую рекстракцию металлов. Для аза-производных TODGA наблюдался обратный характер экстракции металлов, по сравнению с TODGA – америций экстрагируется лучше европия. При экстракции двумя аза-производными из слабого раствора кислоты (pH = 2) были достигнуты значения коэффициентов разделения америция и европия 8 и 11.

Таким образом, дигликольамиды являются эффективными экстрагентами для извлечения актинидов (III). Наиболее хорошо изучены на сегодняшний день системы TODGA – алифатические углеводороды. Они имеют существенный недостаток – невысокая емкость, и, как следствие, склонность к образованию третьей фазы. Поэтому для таких систем требуется применение соллюбилизаторов. Как было показано в [73], эту проблему можно решить используя в качестве разбавителей для TODGA полярные фторированные жидкости, в частности мета-нитробензотрифторид. Применение таких разбавителей способствует повышению экстракционной способности и емкости экстрагента по сравнению с системами TODGA – алифатические углеводороды.

соединения селективно извлекают америций из азотнокислых сред (до 1 моль/л HNO_3) в присутствии синергетных добавок – ТБФ, триоктилфосфинокида либо трибутилфосфиноксида. Экстракционная способность по отношению к Am(III) и Eu(III) возрастает в ряду $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)SH} < (\text{F-C}_6\text{H}_4)_2\text{P(S)SH} < (\text{Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{P(S)SH}$. В то же время, коэффициенты разделения Am/Eu уменьшаются в том же самом порядке, и принимают значения 230-280, 41-57, 28-31, соответственно. В качестве разбавителя для ароматических дитиофосфиновых кислот использовался толуол, т.к. они не растворяются в используемом для алифатических соединений додекане.

Систематическое изучение различных симметричных и несимметричных моно-/дитиофосфорных и моно-/дитиофосфиновых кислот, имеющих диалкильные, диарильные группы или комбинацию алкильных и арильных групп, показал, что селективность к Am (III), по сравнению с Eu (III), уменьшается в ряду дитиофосфиновые/фосфорные кислоты > монодиофосфиновые кислоты > монодиофосфорные кислоты. Дитиофосфиновых кислоты, имеющие разветвленные алкильные заместители, более селективны по отношению к Am (III), чем те, которые имеют неразветвленные заместители [81].

При изучении трех изомерных ароматических дитиофосфиновых кислот, содержащих трифторметил в различных положениях, были достигнуты коэффициенты разделения Am/Eu более 10^4 , что выше, чем у всех ранее изученных дитиофосфиновых кислот [82]. Самая высокая селективность наблюдалась у орто-орто- и орто-мета-изомеров.

Таким образом, несмотря на очень высокую селективность дитиофосфиновых кислот, они не могут использоваться для разделения америция и лантанидов из ВАО, поскольку эти соединения могут работать только при низких кислотностях. Кроме того, они неустойчивы к гидролизу, радиолизу и окислению [83, 84, 85]. Устойчивость этих соединений может быть немного повышена путем замены алкильных заместителей ароматическими группами, но это приводит к снижению селективности. Введение ароматических фторированных заместителей значительно повышает коэффициенты разделения, но коэффициенты распределения снижаются. Эффективная экстракция происходит из слабых растворов азотной кислоты в присутствии высаливателя.

Также необходимо отметить, что использование серосодержащих соединений нежелательно из-за проблем при переработке отходов, т.к. сера плохо включается в боросиликатное стекло.

1.2.2 Азотсодержащие соединения

Одним из наиболее известных классов азотсодержащих соединений являются 2,6-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридины (ВТР, рисунок 1.10). При экстракции ВТР достигаемые значения коэффициентов разделения Am/Eu составляют > 100. Эти

бидентантные экстрагенты извлекают актиниды (III) по сольватному механизму с образованием комплексов с соотношением металл/лиганд = 1/3 [86].

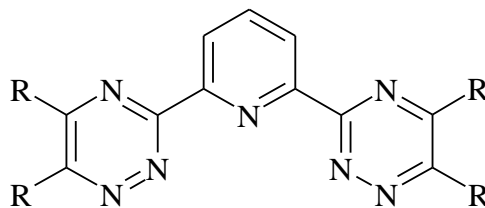


Рисунок 1.10 – структурная формула 2,6-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридинов

Первым открытым ВТР, способным селективно извлекать америций из азотнокислых растворов стал 2,6-бис(5,6-дипропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (n-Pr-ВТР) [87]. n-Pr-ВТР в смеси керосин/1-октанол экстрагировал америций с коэффициентом распределения 23 из водной фазы, содержащей 0,9 моль/л азотной кислоты + 1 моль/л нитрата аммония, коэффициент разделения Am/Eu при этом составил 130.

Однако n-Pr-ВТР имеет серьезные недостатки: низкую устойчивость к воздействию азотной кислоты и низкую кинетику экстракции [88].

С целью повышения устойчивости ВТР был разработан 2,6-бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (CuMe₄-ВТР, рисунок 1.11а). Действительно, CuMe₄-ВТР выдерживал нагревание с азотной кислотой [89]. CuMe₄-ВТР продемонстрировал очень высокую селективность по отношению к актинидам (III) ($D_{Am}/D_{Eu} > 1000$). Однако коэффициенты распределения америция при экстракции этим ВТР очень высоки, что ведет к проблемам при проведении реэкстракции. Например, $D_{Am} \sim 500$ при экстракции из 0,5 моль/л азотной кислоты раствором 10 ммоль/л CuMe₄-ВТР + 0,5 моль/л DMDOHEMA в 1-октанол. Другой недостаток – медленная кинетика экстракции, даже при добавлении N,N'-диметил-N,N'-диоктил-2-(2-гексилоксиэтил)малонамида (DMDOHEMA) для ускорения фазового переноса [90].

Для преодоления недостатков CuMe₄-ВТР был синтезирован новый ВТР – бис-2,6-(5,6,7,8-тетрагидро-5,9,9-триметил-5,8-метано-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин (CA-ВТР, рисунок 1.11б) [91]. CA-ВТР действительно имеет некоторые преимущества по сравнению с другими ВТР, например, более высокую растворимость в 1-октанол и скорость экстракции америция, а также устойчивость к HNO₃. В остальном, экстракционные свойства CA-ВТР схожи со свойствами n-Pr-ВТР.

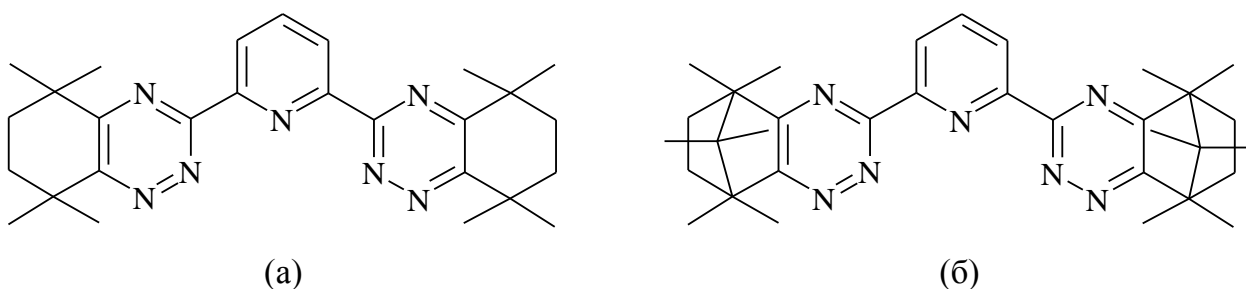


Рисунок 1.11 – Структурные формулы 2,6-бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)пиридина (а) и бис-2,6-(5,6,7,8-тетрагидро-5,9,9-триметил-5,8-метано-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)пиридина (б)

После достаточно успешных исследований ВТР были синтезированы новые соединения, 6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридины (ВТВР, рисунок 1.12) [92]. Эти тетрадентантные лиганды экстрагируют актиниды (III) с образованием комплексов металл/лиганд = 1/2 [93].

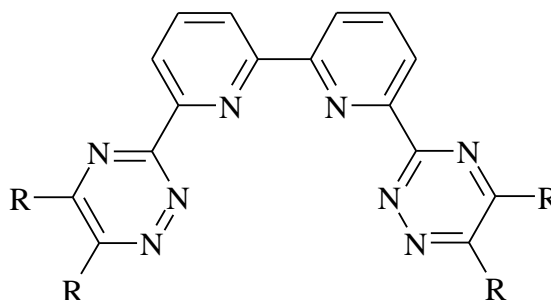


Рисунок 1.12 – Структурная формула 6,6'-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридинов

Среди исследованных ВТВР можно выделить 6,6'-(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-бензо-1,2,4-триазин-3-ил)-2,2'-бипиридин (CuMe_4 -ВТВР), аналогичный CuMe_4 -ВТР.

При экстракции растворами CuMe_4 -ВТВР в смеси керосин/1-октанол или 1-октаноле из 1 моль/л азотной кислоты коэффициент разделения Am/Eu достигал значения около 150, но кинетика экстракции была слишком медленной для возможности практического применения процесса. Добавление DMDОНЕМА ускорило кинетику, и для дальнейших проверок и исследований был выбран оптимальный состав раствора 10 ммоль/л CuMe_4 -ВТВР + 0,25 моль/л DMDОНЕМА в 1-октаноле. Добавление неселективного экстрагента немного снизило селективность смеси, но, не смотря на это, коэффициенты разделения оставались достаточно высокими ($K_{\text{pAm/Eu}} > 100$) [94]. Также ускорение межфазового переноса при экстракции CuMe_4 -ВТВР происходит при использовании TODGA [95].

Была проверена устойчивость экстракционной системы состава 10 ммоль/л $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ + 0,25 моль/л DMDOHEMA в 1-октаноле к действию азотной кислоты. После контакта с 1 моль/л азотной кислоты в течение 60 дней изменение коэффициентов распределения америция и европия не наблюдалось [96].

Несмотря на многообещающие свойства, недостатком $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ является его ограниченная (10 ммоль/л) растворимость в разбавителях на основе 1-октанола [94]. Такой концентрации $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ может быть недостаточно для извлечения реальных количеств актинидов (III).

Попытки улучшить характеристики $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ привели к созданию так называемого $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$, в молекуле которого система из двух пиридиновых колец заменена более жесткой 1,10-фенантролиновой системой [97]. При экстракции $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$ коэффициенты распределения америция возрастают на несколько порядков по сравнению с $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$, и составляют ~ 1000 при экстракции из растворов, содержащих 1 – 4 моль/л HNO_3 . Также у $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$ немного выше селективность экстракции америция ($K_{\text{pAm/Eu}} \approx 250$). Кроме того, $\text{CuMe}_4\text{-ВТPhen}$ обладает лучшими кинетическими характеристиками и не требует применения добавок для ускорения межфазового переноса. Однако коэффициенты распределения слишком велики для эффективной реэкстракции при использовании в качестве разбавителя 1-октанола. Но эта проблема может быть решена заменой 1-октанола смесями 1-октанол-толуол [97].

На использовании в качестве основных экстрагентов ВТР и ВТВР основан SANEX-процесс, разработанный во Франции для отделения актинидов (III) от РЗЭ.

Во Франции был проведен динамический тест с экстракционной системой 10 ммоль/л $i\text{-Pr-ВТР}$ (2,6-бис(5,6-диизопропил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридин) + 0,5 моль/л DMDOHEMA в 1-октаноле [98]. В тесте использовался исходный раствор, приготовленный из облученного ядерного топлива. Было проведено два теста с использованием 32 центробежных экстракторов, один без возврата, а второй с возвратом экстрагента в оборот. В тесте без возврата экстрагента было извлечено более 99,9% Am (III) и более 99,8 % Cm (III) при извлечении лантанидов менее 1 %. В тесте с возвратом экстрагента эффективность экстракции растворенных компонентов снизилась на 40 % после двух циклов [98]. Несмотря на высокую устойчивость к действию азотной кислоты, $i\text{-Pr-ВТР}$ подвергался радиолизу под действием альфа-излучения.

В 2008 в Германии было проведено два динамических теста с использованием систем 15 ммоль/л $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ + 5 ммоль/л TODGA в 1-октаноле и 15 ммоль/л $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ + 0,25 моль/л DMDOHEMA в 1-октаноле.

При испытании первой экстракционной системы использовался модельный раствор, который содержал ^{241}Am (III) и ^{244}Cm (III) (2,5 МБк/л каждого) и 1,9 г/л лантанидов в 1,3 моль/л HNO_3 [99]. Было извлечено около 99,9 % Am и 99,7 % Cm совместно с примерно 0,3 % лантанидов. Однако из-за медленной кинетики требовались сравнительно низкие скорости потоков порядка 10 мл/ч.

Во втором тесте применялся реальный раствор топлива, содержащий ≈ 80 мг/л Am (III), 30 мг/л Cm (III) и 1,4 г/л Ln(III) в 2 моль/л HNO_3 [99, 100, 101]. Как и в тесте с модельным раствором, скорости потоков были 10 мл/ч. В рафинате осталось 0,01 % Am (III) и 0,09 % Cm (III); в конечном продукте актинидов было обнаружено $< 0,01$ % лантанидов.

В Германии был разработан так называемый 1c-SANEX-процесс для извлечения актинидов (III) непосредственно из рафината PUREX-процесса. Экстракционная система 1c-SANEX-процесса включает $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР} + \text{TODGA}$ в 1-октаноле [102]. Схема 1c-SANEX-процесса была проверена на 32-х ступенях каскада центробежных экстракторов [103, 104, 105]. В эксперименте использовался модельный раствор рафината PUREX-процесса, содержащий 3 моль/л HNO_3 и щавелевую кислоту для подавления экстракции циркония и молибдена. Экстракция проводилась на 12-ти ступенях раствором 0,015 моль/л $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР} + 0,05$ моль/л TODGA в смеси 1-октанол-ТРН. Для удаления палладия на стадии промывки применялся L-цистеин. Реэкстракция осуществлялась раствором 0,5 моль/л гликолевой кислоты при pH 4. Как и в предыдущих тестах с $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$, медленная кинетика ограничивала скорости потоков до 10 мл/ч. Была продемонстрирована возможность извлечения более 99,8% Am и 99,4% Cm и очистки их от большинства продуктов деления, за исключением Y, Pd, Sm и Gd, содержание которых в конечном продукте составило 8,8%, 0,8%, 0,2%, 0,6 %, соответственно. Кроме того, не удалось произвести очистку органической фазы от некоторых экстрагированных металлов. В использованной органической фазе содержался практически весь Ni, Cu и Cd.

Во Франции был разработан GANEX-процесс для селективного извлечения всех актинидов непосредственно из растворов топлива. Было продемонстрировано, что $\text{CuMe}_4\text{-ВТВР}$ может извлекать U, Np, Pu, и Am из растворов, содержащих 4 моль/л HNO_3 и высокие концентрации металлов (> 9 г/л) [106, 107]. Позднее ТБФ был заменен на N,N-ди(2-этилгексил)-п-бутанамид (ДЕНВА) [108]. Этот компонент более предпочтителен с точки зрения дальнейшей переработки отходов. По сравнению с ТБФ наблюдались небольшие различия в отношении экстракции некоторых продуктов деления, однако, это не является существенным недостатком растворов, содержащих ДЕНВА. Для подавления экстракции Pd(II) был предложен водорастворимый комплексон (2S,2'S)-4,4'-(этан-1,2-диилбис(сульфондил))-бис(2-аминобутановая кислота (bimet) [109], а для подавления экстракции молибдена и циркония – 1,2,3,4,5,6-гексангексол (маннитол) [110].

Несмотря на высокую селективность и перспективность ВТР и ВТВР, ни один процесс фракционирования системами на их основе пока не нашел применения в технологии.

1.2.3 Амиды гетероциклических карбоновых кислот

Соединения данного класса представляют интерес для экстракции актинидов (III), поскольку они содержат как «жесткие» донорные атомы кислорода, так и пиридиновые атомы азота, которые являются «мягкими» донорами. Комбинация «мягких» и «жестких» реакционных центров в одной молекуле может привести к созданию экстрагента, который будет эффективно извлекать металлы из кислых растворов, при этом сохраняя повышенную селективность к актинидам.

1.2.3.1 Амиды 2-пиридинкарбоновой (пиколиновой) кислоты

Одним из первых экстрагентов класса амидов гетероциклических карбоновых кислот, разработанным для выделения и разделения ТПЭ и РЗЭ, являются амиды 2-пиридинкарбоновой (пиколиновой) кислоты (рисунок 1.13). Свойства данного класса экстрагентов были подробно изучены в работе [111]. Растворы амидов пиколиновой кислоты в предельных углеводородах извлекают металлы только из слабокислых растворов азотной кислоты. Низкие значения коэффициентов распределения металлов при экстракции из кислых сред обусловлены высокой степенью протонирования экстрагента. Амиды 2-пиридинкарбоновой кислоты – основные соединения и легко протонируются в азотной кислоте. В органической фазе образуется комплекс с соотношением протон : лиганд=1 : 1, при этом протонируется только азот пиридинового кольца. Амиды пиколиновой кислоты экстрагируют америций лучше европия. При экстракции из раствора нитрата лития достигается коэффициент разделения металлов Am/Eu от 4 до 13 [112, 113] в зависимости от строения экстрагента. Следует отметить, что амиды пиколиновой кислоты извлекают актиноиды и лантаноиды из слабокислых растворов (~ 0,1 - 0,2 моль/л HNO₃) в присутствии большого количества высаливателя [111, 112]. Ряд экстракционной способности по отношению к металлам имеет следующий вид: U(VI) < Ln(III) < Th(IV) [113].

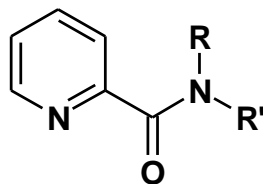


Рисунок 1.13 – Структурная формула амида пиколиновой кислоты

Амиды пиколиновой кислоты являются бидентатными лигандами, образование комплекса с металлом происходит за счет азота пиридинового кольца и кислорода амидной группы [111]. В органической фазе образуется комплекс с соотношением Me : L = 1 : 3.

Использование высаливающего агента можно избежать путем применения гидрофобного противоиона. Была исследована экстракция металлов раствором амидов пиколиновой кислоты в присутствии натриевой соли бис(2-этилгексил)сульфосукцината (АОТ) [114]. АОТ способствует образованию обратных мицелл с участием амидов пиколиновой кислоты и таким образом увеличивает их экстракционную способность. В зависимости от строения пиколинамида для 0,1 М HNO₃ были получены коэффициенты разделения SF (Am/Eu) до 10. Значения коэффициентов разделения снижаются с увеличением кислотности водной фазы.

1.2.3.2 Диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты

Диамиды дипиколиновой кислоты отличаются от амидов пиколиновой кислоты наличием второй амидной группы (рисунок 1.14). Введение дополнительного акцептора – карбамидной группы снижает основность пиридинового азота, что позволяет использовать диамиды дипиколиновой кислоты в растворах с высокой кислотностью.

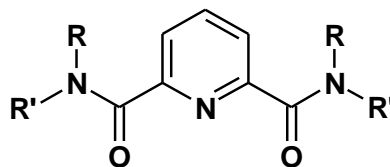


Рисунок 1.14 – Структурная формула диамида дипиколиновой кислоты

Структура диамидов дипиколиновой кислоты сильно влияет на их свойства. Тетраалкилдиамиды дипиколиновой кислоты обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и являются эффективными экстрагентами четырех- и шестивалентных актиноидов (U(VI) и Th(IV)) [115, 116, 117], при этом обладая крайне низкими экстракционными свойствами по отношению к трехвалентным актиноидам и лантаноидам [118]. Исследования показали, что растворы тетраалкилдиамидов обладают высокой радиолитической стабильностью. Основными продуктами радиолиза являются амины и карбоновые кислоты [117].

Наилучшими экстракционными свойствами обладают диамиды, имеющие в качестве заместителей у амидного атома азота алкильные и арильные заместители [119, 120, 121]. Растворы N,N'-диалкил-N,N'-диарилдиамидов дипиколиновой кислоты в полярных растворителях эффективно извлекают актиниды (III, IV, VI) [122, 123] и лантаниды (III) из растворов с концентрацией азотной кислоты 1-6 М. С увеличением кислотности водной фазы происходит увеличение значений коэффициентов распределения металлов вплоть до 6 М азотной кислоты. Сочетание «мягких» и «жестких» доноров в одной молекуле обеспечивает высокую экстракционную способность по отношению к f-элементам (за счет кислородов амидных групп) и большее сродство по отношению к америцию и другим актинидам, чем к лантанидам (за

счет азота пиридинового кольца). Коэффициент разделения Am/Eu, равный 6, был достигнут для растворов диалкил-диарил-диамидов дипиколиновой кислоты при экстракции из 1-2 М HNO₃ [121, 122, 124].

Растворитель оказывает большое влияние на экстракционную способность диамидов. В первой работе [113], посвященной изучению экстракционных свойств диамидов дипиколиновой кислоты, была исследована экстракция америция и лантаноидов (Eu, Ce) из азотной кислоты раствором N,N'-диметил-N,N'-дибутилдиамида дипиколиновой кислоты в бензонитриле. Эксперименты показали, что данная система обладает крайне низкой экстракционной способностью и экстракция возможна только с применением большого количества высаливателя. В работах японских ученых [120, 121] при изучении экстракции лантаноидов из азотной кислоты в качестве растворителя N,N'-диметил-N,N'-дифенил-диамида дипиколиновой кислоты использовался хлороформ. Также в качестве растворителя использовали бензол, толуол, циклогексан, четыреххлористый углерод и n-декан. Среди упомянутых растворителей наибольшие коэффициенты распределения были достигнуты при использовании бензола и толуола [117]. В работе [125] было показано, что экстракционная способность диамидов дипиколиновой кислоты сильно зависит от полярности разбавителя. Эффективность экстракции америция убывает в ряду: нитробензол > фенилтрифторметилсульфон (FS-13) > 1,2-дихлорэтан > нитрил лауриновой кислоты > гексилметилкетон > 2-октанон > 1-октанол ~ хлороформ ~ толуол ~ изопропилбензол. Таким образом, наилучшие экстракционные свойства диамида дипиколиновой кислоты проявляют при использовании сильнополярных разбавителей.

Использование в качестве разбавителей для диамидов дипиколиновой кислоты различных полярных фторированных жидкостей: *мета*-нитробензотрифторида, фенилтрифторметилсульфона и бис-тетрафторпропилового эфира диэтиленгликоля – позволяет достичь высокой эффективности экстракции америция [122]. Такие разбавители обеспечивают высокие коэффициенты распределения и высокую емкость органической фазы по металлу.

Очень интересный эффект «структурной изомерии» был обнаружен при исследовании экстракции лантанидов и америция из растворов азотной кислоты тремя изомерными N, N'-диэтил-N,N'-дитолил диамидами дипиколиновой кислоты, которые различались положением алкильного фрагмента в арильном заместителе у амидного атома азота (разбавитель – фенилтрифторметилсульфон) [124]. Экстракционная способность диамидов по отношению к легким лантанидам (La – Nd) убывает в ряду: орто-изомер > пара-изомер > мета-изомер. Значения коэффициентов распределения остальных лантанидов и америция практически не зависят от строения диамида. Коэффициенты разделения Am/Eu для орто-, мета- и пара-изомера принимают значения 16, 1.4 и 4 соответственно. Исследование экстракционной способности этих же изомерных диамидов в нитробензоле показало, что наиболее высокая селективность

разделения америция и европия достигается при использовании мета-изомера [125]. В этой работе также представлены данные по экстракции металлов диамидами дипиколиновой кислоты в нитробензоле из модельного раствора рафината PUREX-процесса. Показана возможность очистки америция практически от всех продуктов деления, за исключением циркония, который извлекается вместе с америцием даже в присутствии щавелевой кислоты в водной фазе.

Диамиды дипиколиновой кислоты являются тридентатными экстрагентами. В образовании комплекса с металлами участвуют два кислорода амидных групп и азот пиридинового кольца. Были получены и изучены комплексы диамидов различного строения с актинидами [123] и лантанидами [126, 127, 128].

Таким образом, растворы диамидов дипиколиновой кислоты в полярных фторированных разбавителях могут быть использованы как для совместного выделения актиноидов и лантаноидов из кислых растворов, так и для их разделения. Но необходимо учитывать возможные проблемы, связанные с совместной экстракцией циркония.

1.2.3.3 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Исследование экстракционных свойств диамидов 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты вызвало интерес к диамидам 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (рисунок 1.15), которые содержат дополнительное пиридиновое кольцо. Введение дополнительного «мягкого» координационного центра (азота пиридинового кольца) дает возможность тетрадентантной координации металлов при экстракции и повышения селективности экстракции актинидов (III) по сравнению с лантанидами.

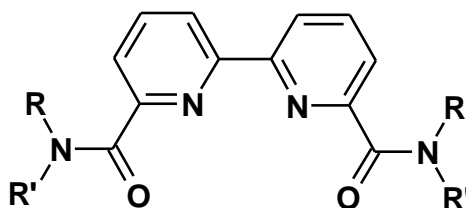


Рисунок 1.15 – Структурная формула диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Была исследована экстракция америция и лантанидов двумя диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты – N,N'-диэтил-N,N'-дифенил-диамидом (Дур-1) и N,N,N',N'-тетрабутил-диамидом [129]. Была показана принципиальная возможность разделения америция и лантанидов (коэффициент разделения для пары америций-

европий достигает значения 10), однако экстракционная способность и растворимость этих соединений сравнительно невысока ($D_{Am} < 1$ при экстракции из 3 моль/л HNO_3). Добавление хлорированного дикарболлида кобальта в экстракционную систему способствовало увеличению эффективности экстракции америция и повышению селективности. Смеси диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и ХДК в полярных фторированных разбавителях селективно извлекали америций из растворов азотной кислоты (0,5-1 М HNO_3) с коэффициентом разделения $D(Am)/D(Eu)$ около 20-30.

Таким образом, диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты являются очень перспективными для разделения актинидов (III) и РЗЭ. Большой интерес представляет поиск и изучение новых, более эффективных экстрагентов этого класса.

1.2.3.4 Диамиды 6,6''-(2,2':6',2''-трипиридин)-дикарбоновой кислоты

Французскими учеными были изучены экстракционные свойства диамидов 6,6''-(2,2':6',2''-трипиридин)-дикарбоновой кислоты (рисунок 1.16). Была исследована экстракция актинидов ($Am(III)$, $Cm(III)$, $Pu(IV)$, $Np(V, VI)$, $U(VI)$) и лантанидов ($Eu(III)$, $Ce(III)$) N,N,N',N' -тетраоктил-6,6''-(2,2':6',2''-терпиридин) диамидом (То-Труда) и N,N,N',N' -тетрабутил-6,6''-(2,2':6',2''-терпиридин) диамидом (Тб-Труда) из раствора, содержащего около 3 моль/л азотной кислоты [130].

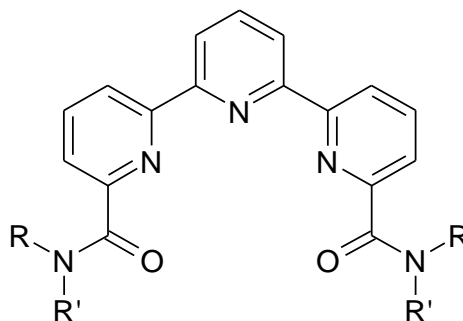


Рисунок 1.16 – Структурная формула N,N,N',N' - тетра алкил-6,6''-(2,2':6',2'' – терпиридин)диамида

Было обнаружено, что значения коэффициентов распределения уменьшаются в ряду актинидов $Pu(IV) > Np(V, VI) > U(VI) > Am(III) > Cm(III)$. При этом экстракционная способность диамидов 6,6''-(2,2':6',2''-трипиридин)-дикарбоновой кислоты по отношению к трехвалентным актиноидам невелика. При экстракции из 3 М HNO_3 растворами 0,1 М То-Труда и Тб-Труда в 1-октанолу D_{Am} принимают значения 0,015 и 0,018 соответственно. Коэффициенты распределения актинидов (III) остаются меньше 1 даже при увеличении концентрации экстрагента до 1 моль/л. Коэффициенты разделения

актинилов (III) (Am(III), Cm(III)) и лантанилов (Eu(III), Ce(III)) в этих условиях принимают умеренные значения (от 2 до 9) [130, 131].

Применение полярных разбавителей способствует увеличению коэффициентов распределения металлов. При использовании в качестве разбавителя нитробензола вместо октанола значения коэффициентов распределения Am возрастают с 0,015 до 0,119 (для То-Труда) [130].

С увеличением концентрации кислоты в водной фазе при постоянной ионной силе раствора (регулировалось добавлением LiNO_3) происходит снижение коэффициентов распределения металлов, что свидетельствует о протонировании лиганда вследствие его достаточно высокой основности ($\text{pK}_a = 1.0$) [130, 132].

При экстракции актинилов (III) диамидами 6,6''-(2,2':6',2''-трипиридин)-дикарбоновой кислоты в органической фазе образуются комплексы состава $\text{LMe}(\text{NO}_3)_3$, где L = то-труда / тб-труда / дедп-труда (диэтил-дифенил диамид). В образовании комплекса участвуют пять координационных центров – три атома азота пиридиновых колец и два атома кислорода амидных групп [132].

Обычно при увеличении числа «мягких» донорных атомов увеличивается и селективность разделения An(III) и Ln(III). Однако при переходе от диамидов дипиридилдикарбоновой кислоты диамидам трипиридиндикарбоновой кислоты повышения селективности не наблюдается. Из всех актинилов эти соединения эффективно экстрагируют только плутоний.

1.2.3.5 Амиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты

Японские ученые исследовали экстракционную способность амидов 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты по отношению к европию [133]. При увеличении концентрации азотной кислоты в растворе происходит снижение коэффициентов распределения европия из-за высокой основности диамидов 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты ($\text{pK}_a = 4,31$ для N-метил-N-фенил-1,10-фенантролин-2-карбоксамиды (MePhPTA)).

Сообщается, что коэффициенты распределения америция при экстракции из 0.01 и 3 моль/л HNO_3 раствором 0,5 моль/л N-октил-N-метилфенил-1,10-фенантролин-2-карбоксамиды (OсТоlPTA) в хлороформе принимали значения 361,4 и 1,5 соответственно. Значение коэффициента разделения Am/Eu при экстракции из 0,01 моль/л HNO_3 составляло 51.

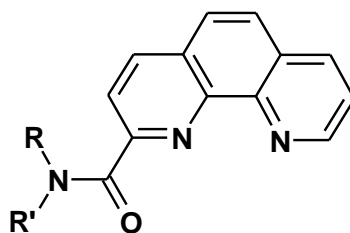


Рисунок 1.17 – Структурная формула амида 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты

Методом сдвига равновесия было определено сольватное число комплекса европия с ОсТолРТА, равное 2. Изучение комплексообразования европия с МеPhРТА методом спектрометрического титрования также показало преимущественное образование комплекса с соотношением металл/лиганд = 1/2. Такое строение комплекса подтверждается данными рентгеноструктурного анализа комплекса Sm с МеPhРТА [134], полученного при извлечении самария сорбентом на основе МеPhРТА.

Был запатентован метод селективного выделения актинидов [135], который предусматривает использование раствора 0,5 моль/л ОсТолРТА в хлороформе для извлечения актинидов (III). При экстракции из раствора 1 моль/л азотной кислоты коэффициенты распределения америция и европия принимают значения 6 и 0,3 соответственно.

Изучение экстрагентов этого класса находится на начальном этапе. Преимуществами являются довольно высокие коэффициенты разделения, однако снижение экстракционной способности с ростом кислотности водной фазы – серьезный недостаток данного класса экстрагентов.

1.2.3.6 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются тетрадентатными лигандами, в которых координационными центрами являются два кислорода амидных групп и два гетероциклических атома азота фенантролина. Замещение обоих α -положений фенантролина значительно снижает основность лиганда ($pK_a = 0,6 \pm 0,1$) [136] по сравнению с самим фенантролином и рассмотренными выше диамидами 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты, что должно увеличить экстракционную способность в кислых растворах.

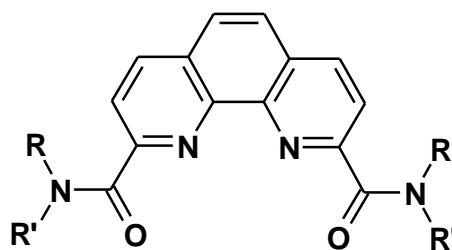


Рисунок 1.18 – Структурная формула диамида 10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

В работе [137] была изучена экстракционная способность нескольких производных фенантролина, в том числе N,N,N',N'-тетра-октилдиамида-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты по отношению к америцию и европию.

Собственная экстракционная способность изученного тетраоктилдиамида крайне низка. Показано, что при увеличении кислотности водной фазы, экстракционная способность диамида возрастает. Однако коэффициенты распределения америция не превышают значения 0,01 даже при экстракции из растворов с концентрацией азотной кислоты выше 1 М. При этом диамид обладает умеренной селективностью по отношению к америцию. Для экстракции металлов из $[\text{HNO}_3] > 1$ М раствором 0,01 М тетраоктилдиамида в *орто*-нитрофенилгексиле (NPHE) коэффициент разделения пары америций-европий DAm/DEu принимает значение около 8. В присутствии бромированного дикарболлида кобальта (Br-Cosan) экстракционная способность диамида возрастает. Особенно сильный синергетный эффект наблюдается при экстракции из слабокислых водных растворов (рН-область). При этом значения коэффициентов разделения пары америций-европий растут с увеличением кислотности водной фазы. Наибольший коэффициент разделения Am-Eu, равный 42, наблюдался для системы 0,02 М диамида + 0,01 М Br-Cosan в NPHE при экстракции из 1 М HNO_3 .

Как и в случае с диамидами, описанными выше, диалкил-диарил производные 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются более эффективными экстрагентами по сравнению с тетраалкильными производными. В работе [138] приведены данные по экстракции актинидов N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-диамидом-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (Et-Tol-DAPhen) в циклогексаноне. Коэффициенты распределения Th(IV), U(VI) и Am (III) при экстракции из 1 моль/л HNO_3 составили 205, 25 и 6 соответственно. При этом коэффициент разделения Am/Eu принимает значение 67.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что при экстракции UO_2^{+2} и Th^{+4} преимущественно происходит образование комплексов состава L/Me = 1/1. В формировании комплекса участвуют два атома азота фенантролина и два амидных кислорода.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются очень перспективными экстрагентами для разделения америция и лантанидов при экстракции из азотнокислых растворов.

1.2.3.7 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6'-дикарбоновой кислоты

Французскими учеными были синтезированы и изучены лиганды, имеющие в своем составе шесть реакционных центров (2 азота фенантролинового кольца, 2 азота пиридиновых колец и 2 кислорода амидных групп) [139]. Структурная формула таких соединений представлена на рисунке 1.19.

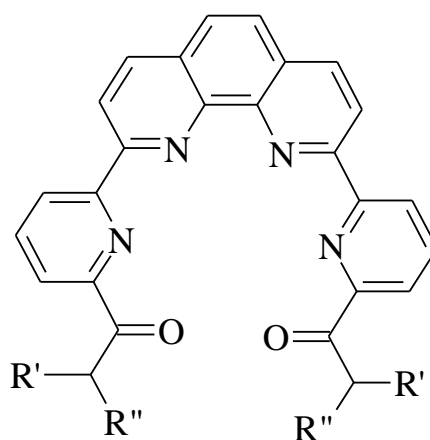


Рисунок 1. 19 – Структурная формула диамида 1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6'-дикарбоновой кислоты

Была проверена экстракция актининов и европия из 3 моль/л HNO_3 растворами диамидов в *n*-октанол (концентрация 0,01 моль/л). Исследовались два диамида различного строения – N,N,N',N'-тетраоктил диамид- (d(doapy)-phen) и N,N'-дигептил-N,N'-дифенил диамид-1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6'-дикарбоновой кислоты (d(hpapy)-phen). Данные представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Экстракция металлов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6'-дикарбоновой кислоты. Водная фаза – 3 моль/л HNO_3 . Органическая фаза – 0,01 М диамида в *n*-октанол.

Коэффициент распределения	d(doapy)-phen	d(hpapy)-phen
$D_{\text{Eu(III)}}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,091
$D_{\text{Am(III)}}$	0,17	1,8
$D_{\text{Cm(III)}}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,74

Коэффициент распределения	d(doapy)-phen	d(hphapy)-phen
$D_{Pu(IV)}$	2,2	14,8
$D_{Np(V,VI)}$	11,0	16,6

Несмотря на то, что диамиды 1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6'-дикарбоновой кислоты проявляют невысокую экстракционную способность к трехвалентным актинидам, данные лиганды характеризуются достаточно высокой селективностью по отношению к актинидам, в сравнении с РЗЭ. Коэффициенты разделения Am/Eu принимают значения 27 (d(doapy)-phen) и 20 (d(hphapy)-phen). Экстракционная способность диалкил-диарил-замещенного лиганда на порядок выше, чем тетраалкилзамещенного. Это означает, что для данных соединений соблюдается эффект «аномального арильного упрочнения», найденный ранее для других диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот.

1.3 Постановка задачи

В литературном обзоре рассмотрены экстрагенты, предложенные для извлечения актинидов (III) из ВАО. Все существующие на данный момент экстрагенты можно условно разделить на неселективные, которые извлекают актиниды только вместе с РЗЭ, и селективные, которые позволяют выделить из ВАО практически чистую фракцию актинидов в первом экстракционном цикле. К первым относятся фосфоорганические соединения, особенно нейтральные, а также соединения класса диамидов: диамиды малоновой и дигликолевой кислот. Эти соединения исследуются уже на протяжении нескольких десятилетий, на их основе разработаны экстракционные системы, неоднократно проведены динамические испытания этих систем. Данные экстрагенты характеризуются сравнительно высокой устойчивостью к гидролизу и радиолу и хорошей экстракционной способностью по отношению к трехвалентным актинидам и лантанидам при извлечении их из азотнокислых растворов. Высокая комплексообразующая способность этих соединений обусловлена наличием в их молекулах эфирных атомов кислорода, склонных к координации с катионами металлов. Но в тоже время, атомы кислорода являются «жесткими» донорами, поэтому соединения, содержащие кислородные координационные центры, имеют одинаково хорошую комплексообразующую способность по отношению и к трехвалентным актинидам, и к трехвалентным лантанидам.

К селективным экстрагентам для извлечения актинидов (III) можно отнести серосодержащие и азотсодержащие лиганды. Атомы серы и азота, являясь «мягкими» донорами, более склонны к координации катионов актинидов, чем РЗЭ, потому серо- и

азотсодержащие экстрагенты характеризуются очень высокой селективностью по отношению к актинидам.

Наиболее высокая селективность разделения актинидов (III) и лантанидов достигается при использовании в качестве экстрагентов серосодержащих соединений, в особенности тиофосфиновых и тиофосфорных кислот. При экстракции этими соединениями коэффициенты разделения америция и европия достигают значений > 1000 . Но серосодержащие соединения не представляют интереса для переработки ВАО из-за низкой химической устойчивости и высокой основности, т. е. они могут применяться только для растворов с низкой кислотностью (рН-область). Кроме того, использование серосодержащих соединений нежелательно из-за проблем при переработке отходов, т.к. сера плохо включается в боросиликатное стекло.

Более перспективными экстрагентами для селективного извлечения актинидов из ВАО являются азотсодержащие соединения класса бис-триазинил-пиридинов и бис-триазинил-бипиридинов. Коэффициенты разделения пары Am/Eu при использовании этих экстрагентов достигают значений ≥ 100 в умеренно кислых средах (до 1 моль/л HNO_3). Однако основными недостатками таких экстрагентов остается недостаточно высокая устойчивость к радиолиту и гидролизу, а также низкие кинетические характеристики.

Отдельным интересным классом селективных экстрагентов являются диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот. Они имеют в своем строении как «жесткие» доноры (атомы кислорода), так и «мягкие» (атомы азота). Сочетание «мягких» и «жестких» координационных центров в таких соединениях обеспечивает их высокую комплексообразующую способность по отношению к катионам металлов, а также большую селективность по отношению к актинидам, чем лантанидами. Диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот характеризуются сравнительно высокой селективностью экстракции актинидов (III) и способностью извлекать металлы из растворов с высоким содержанием азотной кислоты. Сочетание этих качеств дает возможность создания такого процесса фракционирования ВАО, который, во-первых, не требует сильной корректировки исходного состава отходов и, во-вторых, позволяет извлекать актиниды и одновременно отделять их практически от всех продуктов деления, включая РЗЭ, на одной стадии.

В рамках данной работы была проверена возможность использования различных диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот в качестве экстрагентов для фракционирования ВАО от переработки топлива с высоким выгоранием.

Наиболее подробно изученными экстрагентами класса диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот являются диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты. Коэффициенты разделения пары Am/Eu при экстракции этими диамидами достигали значения 6. Одним из самых перспективных соединений данного класса является N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-фтор-фенил)-диамид 2,6-пиридин-

дикарбоновой кислоты. Данное соединение характеризуется очень высокой растворимостью в полярных фторированных разбавителях (более 0,5 моль/л).

Исследование экстракционных свойств диамидов дипиколиновой кислоты вызвало интерес к диамидам 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, которые содержат дополнительное пиридиновое кольцо. Введение дополнительного «мягкого» координационного центра способствует повышению селективности экстракции актинидов (III) по сравнению с лантанидами. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о принципиальной возможности использования этих соединений в смеси с ХДК для селективной экстракции актинидов (III) (коэффициент разделения пары америций-европий достигает значения 10).

Потенциально перспективными экстрагентами для разделения актинидов и лантанидов являются диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты – аналоги диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с более жёсткой структурой. К началу данной работы их экстракционные свойства были неизвестны.

Таким образом, из перспективных классов диамидов гетероциклических дикарбоновых подробно изучены только диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. Не смотря на большое количество исследований, на сегодняшний день не было предложено технологического процесса фракционирования ВАО системами на основе диамидов 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты.

В рамках данной работы был синтезирован ряд диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты различного строения и проверена возможность использования этих соединений для разделения актинидов и лантанидов при экстракции из азотнокислых сред. Проведено сравнение экстракционных свойств этих двух классов соединений с изученными ранее диамидами 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. Наиболее перспективные из рассмотренных диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот были выбраны в качестве потенциальных экстрагентов для процесса фракционирования ВАО. Определены оптимальные условия для проведения такого процесса с использованием раствора-имитатора ВАО и предложены технологические схемы.

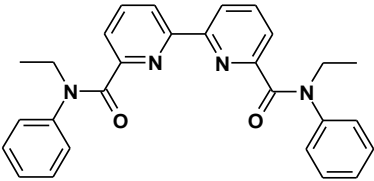
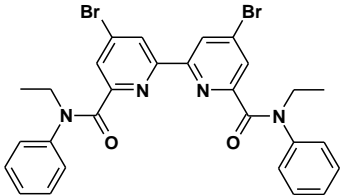
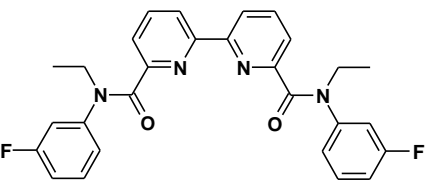
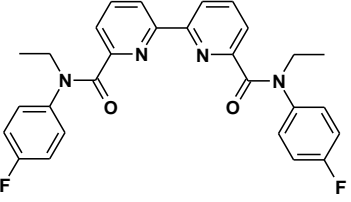
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

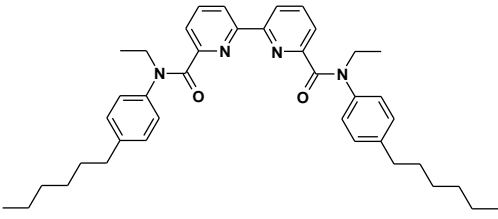
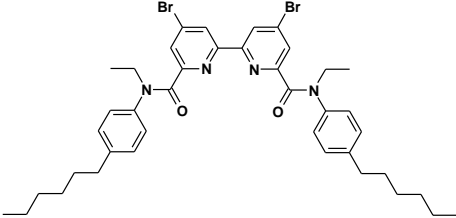
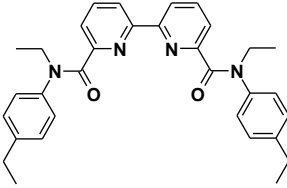
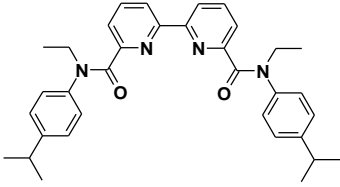
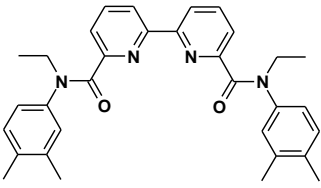
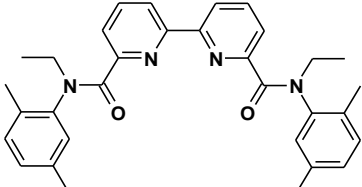
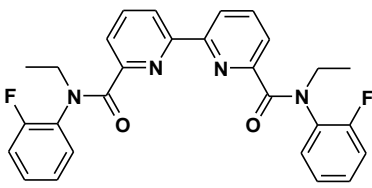
2.1 Синтез диамидов

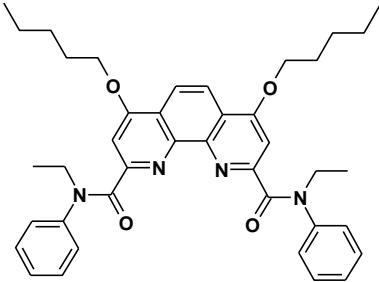
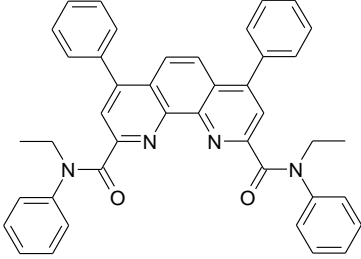
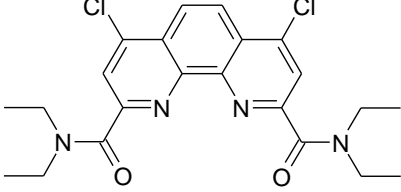
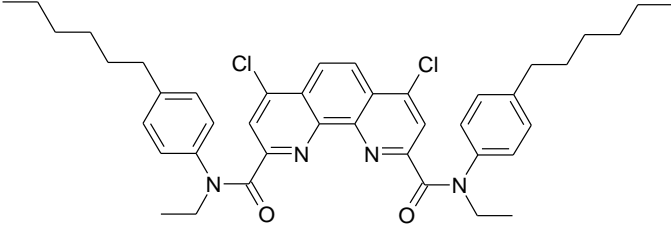
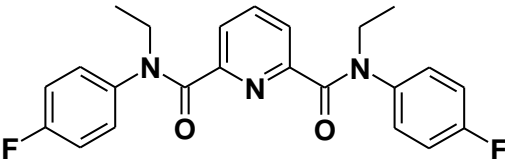
Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислот были синтезированы на Химическом факультете Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова. Диамид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты был синтезирован в ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина».

Структурные формулы исследуемых соединений представлены в таблице 2.1. Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ЯМР ^1H и ^{13}C , ТСХ и масс-спектрологии. Содержание основного вещества в продуктах было не менее 98%.

Таблица 2.1 – Структурные формулы диамидов

Формула	Название
Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты	
	N,N'-диэтил-N,N'-дифенил- диамид 2,2'-дипиридил-6,6'- дикарбоновой кислоты Дур-1
	N,N'-диэтил-N,N'-дифенил- диамид 2,2'-дипиридил-4,4'- дибром-6,6'-дикарбоновой кислоты Дур-4
	N,N'-диэтил-N,N'-ди(мета- фторфенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты Дур-5
	N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара- фторфенил)-диамид 2,2'- дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты Дур-6

Формула	Название
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-7</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамид 2,2'-дипиридил-4,4'-дибром-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-8</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-этил-фенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-9</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-изопропил-фенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-10</p>
	<p>N,N'-диэтил -N,N'-ди(4,5-диметил-1-фенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-11</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(2,5-диметил-1-фенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-12</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(орто-фторфенил)-диамид 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты</p> <p>Дур-13</p>
<p>Диамид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты</p>	

Формула	Название
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-дифенил- диамид 1,10-фенантролин-4,7- дипентилокси-2,9-дикарбоновой кислоты Phen-1</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-дифенил- диамид 1,10-фенантролин-4,7- дифенил-2,9-дикарбоновой кислоты Phen-2</p>
	<p>N, N, N',N'-тетраэтил-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой кислоты Phen-3</p>
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил- фенил)-диамид 1,10- фенантролин-4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой кислоты Phen-4</p>
<p>Диамид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты</p>	
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-фтор- фенил)-диамид 2,6пиридин- дикарбоновой кислоты</p>

2.2 Другие реактивы, используемые в работе

Структурные формулы и основные физические свойства растворителей, использованных в данной работе, представлены в таблице 2.2.

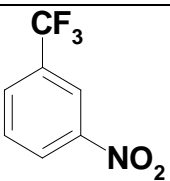
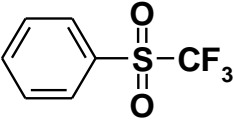
Фенилтрифторметилсульфон был получен окислением фенилтрифторметилсульфида перекисью водорода в среде уксусной кислоты [140].

Мета-нитробензотрифторид был приобретен в ООО «С-Реакор», г. Москва.

Другие реактивы квалификации не ниже ч.д.а. были приобретены в фирме «Вектон» (Санкт-Петербург, Россия). В работе были использованы изотопы ^{152}Eu , ^{238}U ,

^{239}Pu , ^{241}Am , ^{237}Np производства фирмы «Всерегionalное объединение «Изотоп» (Россия).

Таблица 2.2 – Структурные формулы растворителей

Структура	Название	$T_{\text{кип}}$, °C	ρ , г/см ³	η , Па·с	ϵ
CHCl_3	Трихлорметан (хлороформ)	61,2	1,483	2,8	4,8
$\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	1,2-дихлорэтан	83,5 - 84	1,253	4,5	10,4
	Мета- нитробензотрифторид (F-3)	201-205	1,436	3,0	22,3
	Фенилтрифторметилсульфо н (FS-13)	203	1,411	3,6	29,0

2.3 Методика экспериментов по экстракции

Эксперименты по экстракции проводили в полипропиленовых пробирках при соотношении объемов фаз 1:1 и комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ \text{C}$). Время достижения равновесия было определено экспериментально и составляло 5 минут (ручное перемешивание). Поскольку проверялась экстракция металлов из азотной кислоты, органическая фаза предварительно уравнивалась с раствором азотной кислоты нужной концентрации, не содержащим металлы. Равновесные водную и органическую фазы разделяли центрифугированием, после чего отбирали пробы обеих фаз на анализ.

Распределение технеция, европия, плутония, нептуния, америция и кюрия исследовалось путем введения в водную фазу индикаторных количеств изотопов $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{152}Eu , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am и ^{244}Cm . При этом коэффициент разбавления водной фазы был не более 1,025. Активность радиоизотопов определялась методами γ -спектрометрии ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{152}Eu , ^{241}Am) и α -спектрометрии (^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm).

Определение концентраций остальных металлов проводили методом ICP-OES на оптическом эмиссионном спектрометре Varian 725-ES (Австралия).

В случае исследования экстракции азотной кислоты ее концентрация в каждой фазе определялась титрованием с индикатором бромкрезоловым зеленым. В качестве

титранта использовались растворы, содержащие 0,08 моль/л либо 0,01 моль/л NaOH для водной и органической фазы соответственно.

Исследование экстракции при фиксированной температуре (40°C) проводилось по следующей методике. Органическая и водная фазы при соотношении объемов 1:1 помещались в пробирку и перемешивались в течение 5 минут. Пробирка помещалась в термостат на 20-30 минут. Затем фазы перемешивались еще раз в течении 5 минут, после чего пробирка снова помещалась в термостат на 3 часа.

2.4 Методика получения комплексов диамидов с металлами

Для получения комплексов металлов с 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, готовили раствор диамида в хлористом метиле. Этот раствор активно перемешивали в течение 5 минут с водной фазой, содержащей нитрат металла и азотную кислоту. После завершения экстракции, водную фазу удаляли, а органическую оставляли в открытой пробирке для медленного испарения растворителя. Были синтезированы комплексы диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с нитратом неодима. Полученные кристаллические комплексы исследовали методом рентгеноструктурного анализа.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

3.1.1 Экстракция америция и лантанидов диамидами различного строения

Тип заместителей у амидного атома азота оказывает сильное влияние на экстракционную способность диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот [121,122].

На первом этапе работы была проверена экстракция америция и европия из азотной кислоты диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты различного строения. Почти все исследуемые диамиды имели алкильный (этил) и арильный заместители у амидного атома азота. Такая структура была выбрана, поскольку при изучении диамидов 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты, ближайших аналогов диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, было обнаружено, что соединения такого строения обладают наилучшими экстракционными свойствами. Кроме того, имелись два диамида только с алкильными заместителями – Дур-2 и Дур-3.

При изучении диамидов 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты было показано, что наилучшими экстракционными свойствами эти соединения обладают при использовании в качестве растворителей полярных фторированных жидкостей. Поэтому при сравнении экстракционной способности диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты применялся полярный фторированный разбавитель мета-нитробензотрифторид (F-3).

Для оценки возможности использования Дур для выделения актинидов (III) и отделения их от редкоземельных металлов были определены коэффициенты распределения и разделения америция и европия при экстракции из растворов азотной кислоты.

На рисунке 3.1 представлены сравнительные данные по экстракции америция и европия синтезированными диамидами, а на рисунке 3.2 – значения коэффициентов разделения америция и европия. Поскольку диамид Дур-3 практически не растворим в используемом разбавителе мета-нитробензотрифториде (F-3), данные по экстракции америция и европия этим соединением не были получены.

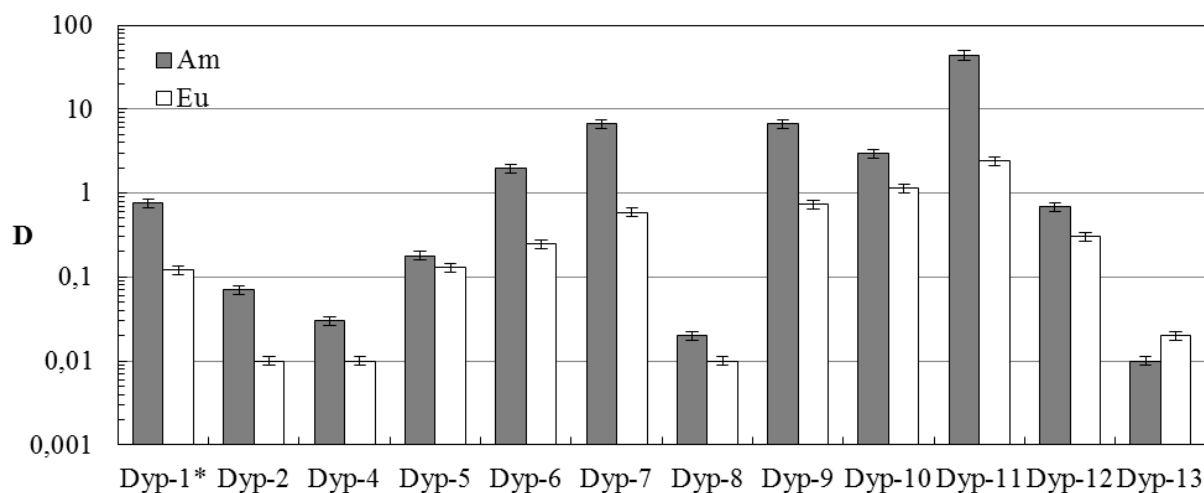


Рисунок 3.1 – Коэффициенты распределения америция и европия при экстракции диамидами из 5 моль/л HNO_3 . Органическая фаза – 0,05 моль/л Dyp в F-3 (Dyp-1* – 0,03 моль/л).

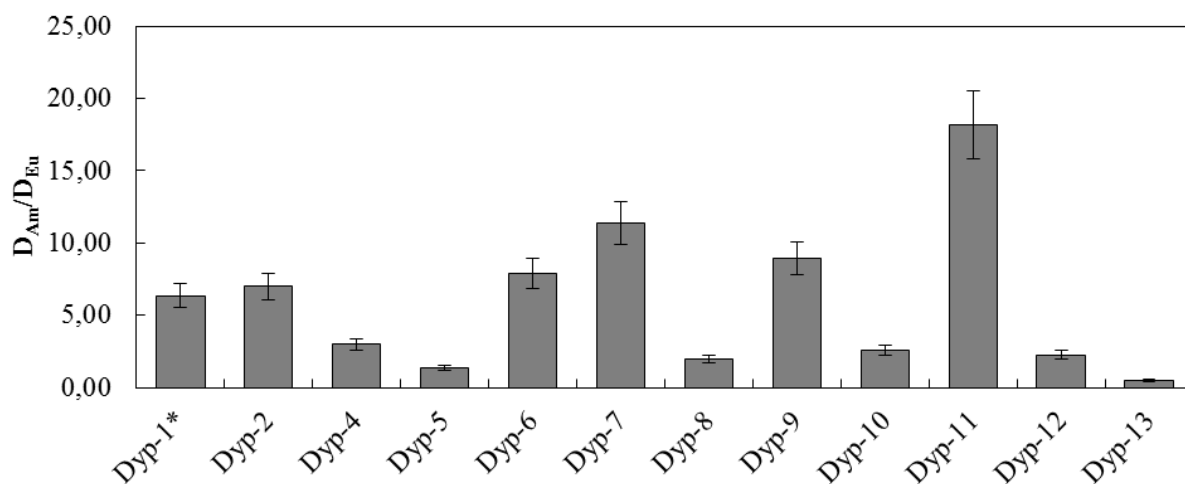


Рисунок 3.2 – Коэффициенты разделения америция и европия при экстракции диамидами 5 моль/л HNO_3 . Органическая фаза – 0,05 моль/л Dyp в F-3 (Dyp-1* – 0,03 моль/л).

Экстракционная способность диалкил-диарил-диамида Dyp-1 выше экстракционной способности тетраалкил-диамида Dyp-2, даже несмотря на более низкую концентрацию Dyp-1. Аналогичная зависимость экстракционной способности от строения была ранее замечена и для диамидов дипиколиновой кислоты.

Введение в пара-положение арильного заместителя алкильного фрагмента приводит к увеличению экстракционной способности, что наблюдается при сравнении соединений Dyp-1, Dyp-7 и Dyp-9. Такой эффект наблюдался ранее для диамидов дипиколиновой кислоты. Увеличение длины алкильного фрагмента (Dyp-7 и Dyp-9) практически не оказывает влияния на значение коэффициента распределения металлов и селективность экстракции америция.

Было исследовано влияние на экстракционные свойства диамидов введения атома фтора в орто-, мета- и пара-положения арильного кольца (соединения Дур-13, Дур-5, Дур-6 соответственно). При этом наблюдается снижение экстракционной способности диамидов в ряду: пара-> мета- >орто-изомер.

Введение атома брома в пиридиновое кольцо (Дур-4 и Дур-8) приводит к снижению экстракционной способности диамида и селективности по отношению к америцию, что видно при сравнении диамидов Дур-1-Дур-4 и Дур-7-Дур-8.

Введение в арильный заместитель изопропильного радикала (Дур-10) приводит к снижению экстракционной способности соединения по отношению к америцию по сравнению с Дур-9, имеющим этильный радикал.

Наличие двух алкильных заместителей в мета- и пара- положении арильного кольца (Дур-11) существенно повышает экстракционную способность и селективность диамидаэкстрагента, а перемещение одного из заместителей в орто-положение (Дур-12), наоборот, значительно снижает селективность.

Таким образом, наиболее высокая экстракционная способность и селективность по отношению к америцию достигается при использовании диамида, у которого присутствуют два алкильных фрагмента в мета- и пара- положениях (Дур-11). Достаточно хорошей экстракционной способностью и селективностью обладают также диамиды, имеющие один неразветвленный алкильный заместитель в арильном кольце (Дур-7 и Дур-9), причем, как было показано выше, эффективность и селективность экстракции америция обоими этими соединениями практически одинаковы не смотря на их различное строение.

Для более детального сравнения экстракционной способности двух диамидов были определены коэффициенты распределения америция и европия при экстракции из растворов азотной кислоты растворами лигандов Дур-7 и Дур-9 (рисунок 3.3). Поскольку диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты предлагаются для извлечения актинидов из растворов с высоким содержанием РЗЭ, была определена емкость систем на основе Дур-7 и Дур-9 по РЗЭ (на примере неодима), а также влияние повышения содержания неодима на коэффициенты распределения америция (таблица 3.1).

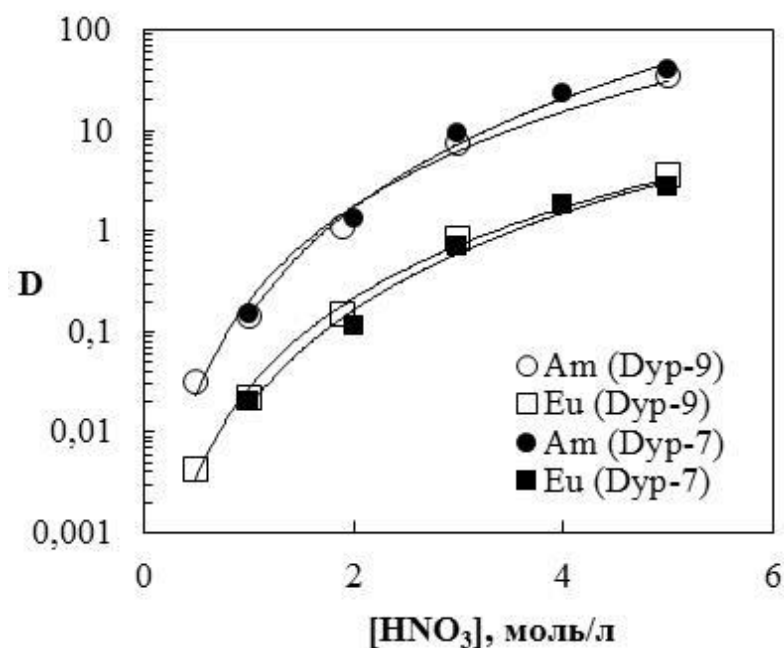


Рисунок 3.3 – Экстракция америция и европия 0,1 моль/л Дур в F-3 из растворов HNO_3

Таблица 3.1 – Изотермы экстракции неодима диамидами. Экстрагент – 0,1 моль/л Дур в F-3. Водная фаза – $\text{Nd} + 3$ моль/л HNO_3 .

[Nd] _{исх.} , г/л	Дур-7			Дур-9		
	[Nd] _{вод.}	[Nd] _{орг.}	D _{Am}	[Nd] _{вод.}	[Nd] _{орг.}	D _{Am}
0	-	-	8,8	-	-	9,1
0,1	0,05	0,04	10,7	0,05	0,04	10,4
0,4	0,2	0,2	11,0	0,2	0,2	10,3
2	0,9	0,9	9,5	0,9	0,8	9,4
5	2,4	2,0	8,0	3,0	1,6	7,6
10*	5,6	3,4	6,1	образование осадка		
15	образование осадка					

* – образование осадка в течение суток;

Коэффициенты распределения америция при экстракции обоими соединениями остаются достаточно высокими в широком интервале концентраций неодима, что свидетельствует о принципиальной возможности его извлечения из растворов с высоким содержанием РЗЭ. При этом следует учитывать, что при концентрации неодима в органической фазе более 3 г/л происходит выпадение осадка. Оба диамида при экстракции ведут себя практически одинаково, поэтому в качестве экстрагента для выделения актинидов может быть использован любой из них. Для дальнейшей проверки было выбрано соединение Дур-7.

3.1.2 Влияние разбавителя на экстракцию америция и европия

Были определены коэффициенты распределения америция и европия при экстракции из азотной кислоты растворами лиганда Дур-7 в различных разбавителях. В качестве разбавителей для диамида были использованы мета-нитробензотрифторид (F-3), фенилтрифторметилсуфон (FS-13), 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) и хлороформ. Алифатические углеводородные растворители, такие как додекан, не рассматривались. Молекула диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты полярна, и для ее растворения требуются полярные растворители.

На рисунках 3.4 и 3.5 представлены зависимости коэффициентов распределения америция и европия от концентрации азотной кислоты при экстракции растворами Дур-7 в четырех различных разбавителях. Следует отметить, что концентрация лиганда в F-3, ДХЭ и хлороформе составляет 0,1 моль/л. В разбавителе FS-13 удалось достичь концентрации лиганда только 0,07 моль/л. На рисунке 3.6 показаны значения коэффициентов разделения пары америций-европий при экстракции из раствора, содержащего 3 моль/л азотной кислоты.

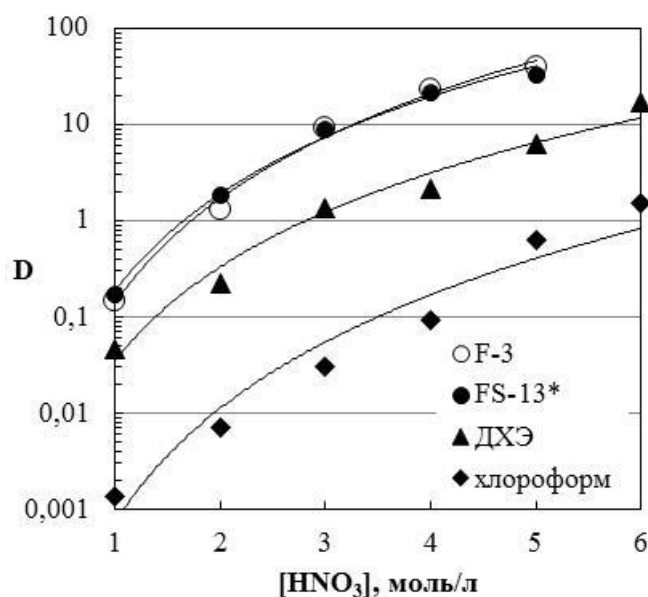


Рисунок 3.4 – Экстракция америция 0,1 моль/л Дур-7 в различных разбавителях (FS-13* – 0,07 моль/л) из растворов HNO_3

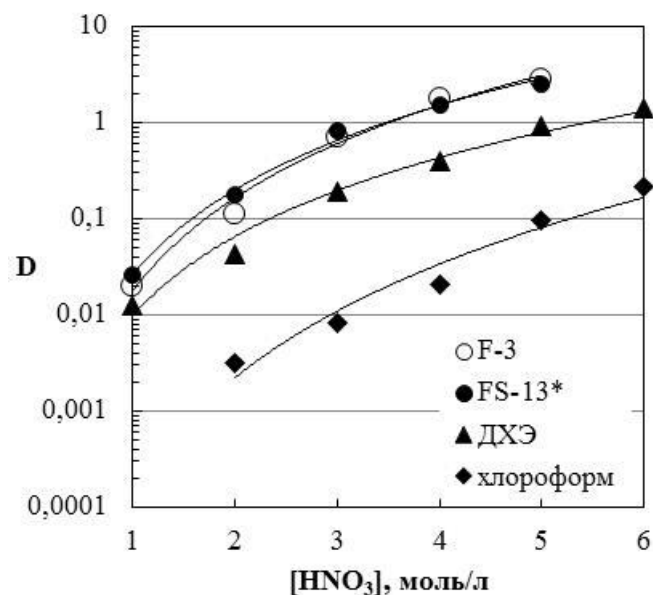


Рисунок 3.5 – Экстракция европия 0,1 моль/л Дур-7 в различных разбавителях (FS-13* – 0,07 моль/л) из растворов HNO₃

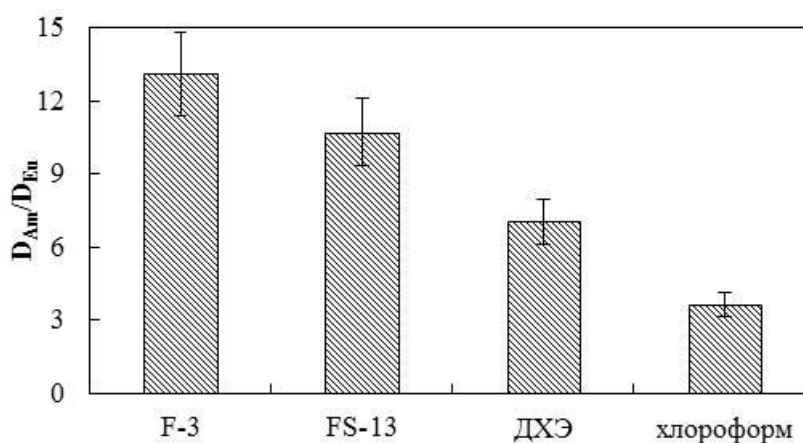


Рисунок 3.6 – Коэффициенты разделения америция и европия при экстракции из 3 моль/л HNO₃. Экстракционная система – 0,1 моль/л Дур-7 в разбавителях (FS-13 – 0,07 моль/л)

В целом можно отметить одинаковый характер экстракции металлов растворами лиганда во всех четырех разбавителях – значения коэффициентов распределения возрастают при увеличении кислотности водной фазы; америций экстрагируется лучше европия.

Проверка экстракции америция и европия растворами лиганда Дур-7 в четырех полярных разбавителях показала, что разбавитель оказывает влияние на величину коэффициентов распределения. Растворы Дур-7 в F-3, FS-13 и дихлорэтане позволяют эффективно экстрагировать америций из азотной кислоты с концентрацией выше 2-3 моль/л. При использовании хлороформа значения коэффициентов распределения значительно ниже, чем при использовании остальных разбавителей.

Разбавитель оказывает влияние также на величину коэффициентов разделения америция и европия. Самые высокие значения коэффициентов разделения наблюдаются при экстракции растворами лиганда в разбавителях F-3 и FS-13.

Таким образом, самое эффективное извлечение и разделение достигается при использовании ароматических фторированных разбавителей.

3.1.3 Влияние температуры на экстракцию азотной кислоты и америция

Было рассмотрено влияния температуры на экстракцию азотной кислоты и америция. На рисунке 3.7 представлены изотермы экстракции азотной кислоты при различной температуре (20 и 40 °C), а на рисунке 3.8 – зависимости коэффициентов разделения америция от концентрации кислоты в водной фазе при различной температуре. В обоих случаях заметного влияния повышения температуры до 40 °C на экстракцию выявлено не было.

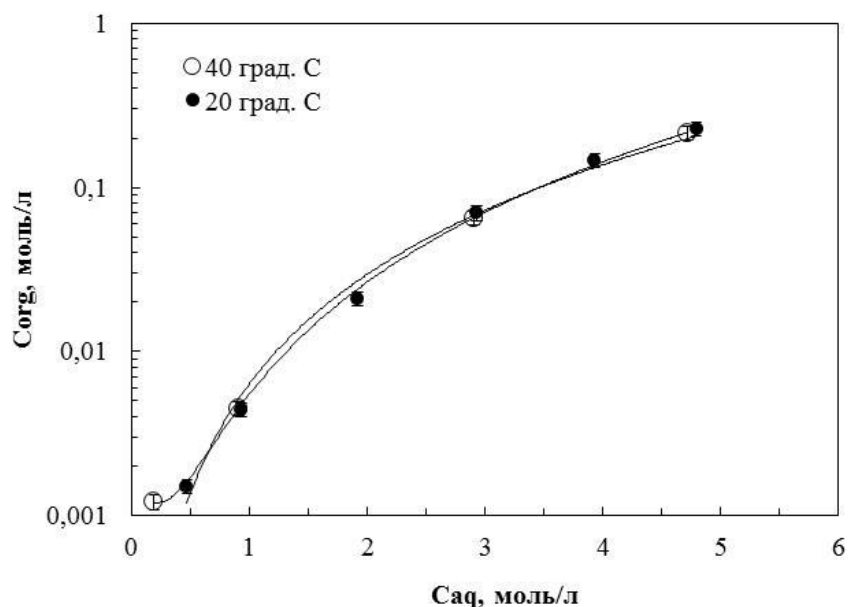


Рисунок 3.7 – Изотермы экстракции HNO_3 0,1 М Дур-7 в Ф-3 при различной температуре. Концентрация HNO_3 , моль/л: 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5

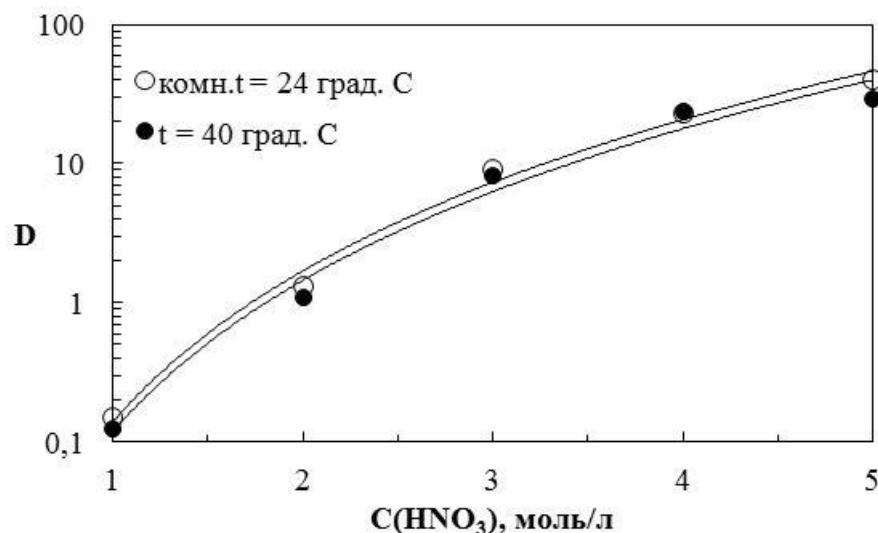


Рисунок 3.8 – Коэффициенты распределения Am при экстракции Дур-7 в F-3

3.1.4 Экстракция лантанидов и америция

Была проверена экстракция металлов ряда лантанидов растворами соединения Дур-7 в различных разбавителях (F-3, FS-13 и 1,2-дихлорэтан). Коэффициенты распределения лантанидов и америция при экстракции из раствора, содержащего 3 моль/л азотной кислоты представлены на рисунках 3.9 – 3.11. Характер экстракции лантанидов одинаков для всех трех систем – наблюдается снижение значений коэффициентов распределения в ряду металлов от лантана к лютецию. На рисунке 3.12 представлены значения коэффициентов разделения америция и лантанидов при экстракции из 3 моль/л HNO_3 . Как наблюдалось ранее при проверке экстракции америция и европия (пункт 3.1.2), значения коэффициентов разделения для раствора диамида в дихлорэтано намного ниже, чем для растворов в F-3 и FS-13.

На рисунке 3.13 представлены коэффициенты распределения лантанидов при экстракции из растворов с различным содержанием азотной кислоты.

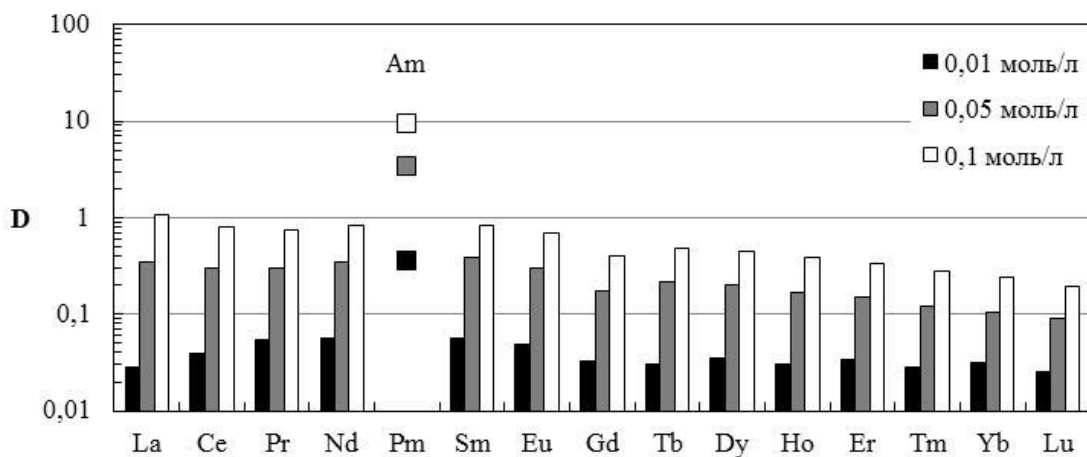


Рисунок 3.9 – Экстракция лантанидов и америция Дур-7 в F-3 из 3 моль/л HNO_3 в зависимости от концентрации экстрагента

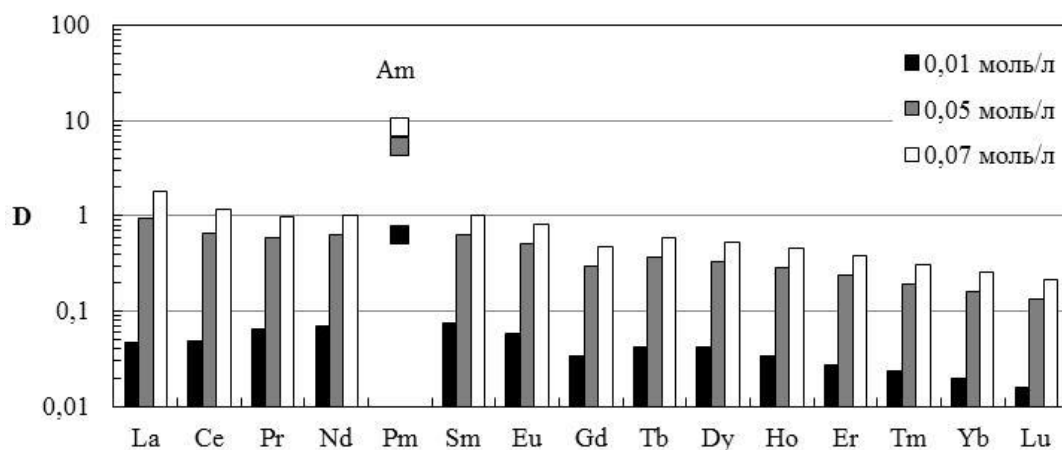


Рисунок 3.10 – Экстракция лантанидов и америция Дур-7 в FS-13 из 3 моль/л HNO_3 в зависимости от концентрации экстрагента

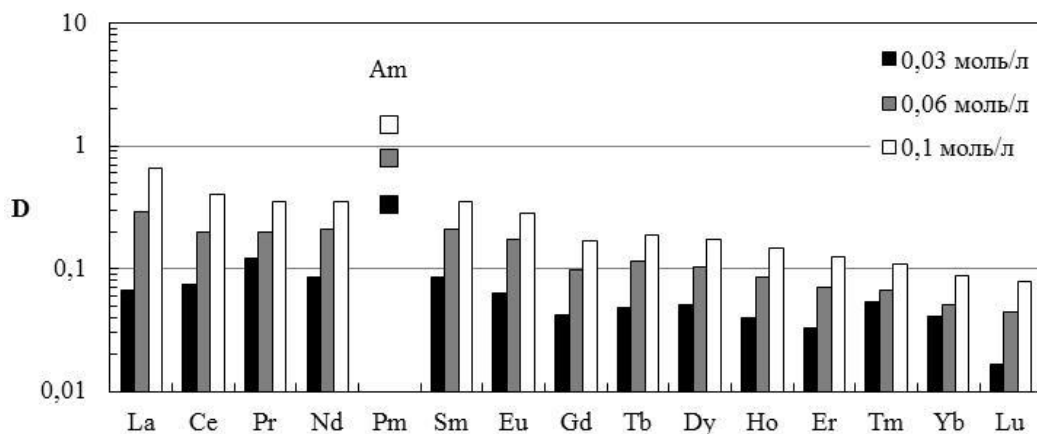


Рисунок 3.11 – Экстракция лантанидов и америция Дур-7 в 1,2-дихлорэтане из 3 моль/л HNO_3 в зависимости от концентрации экстрагента

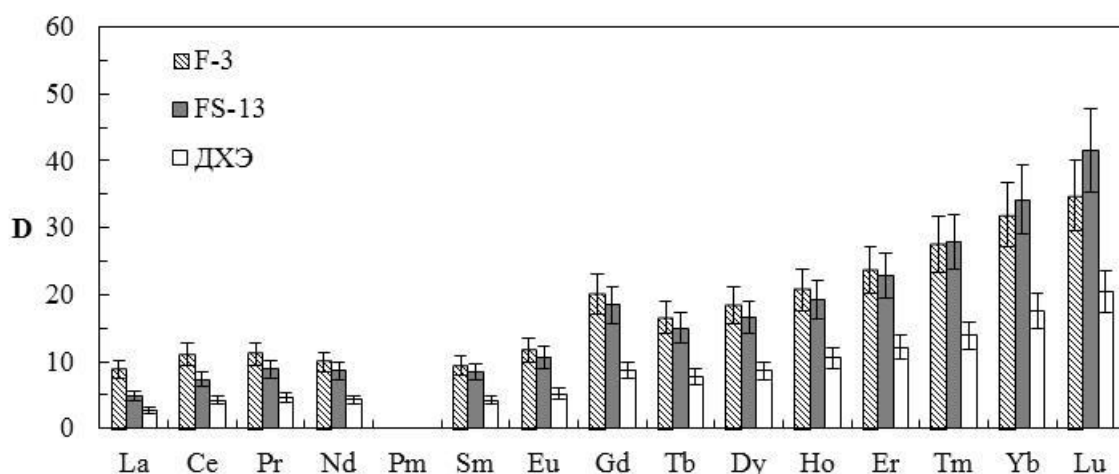


Рисунок 3.12 – Коэффициенты разделения америция и лантанидов при экстракции 0,07 моль/л Dyp-7 в разбавителе из 3 моль/л HNO_3

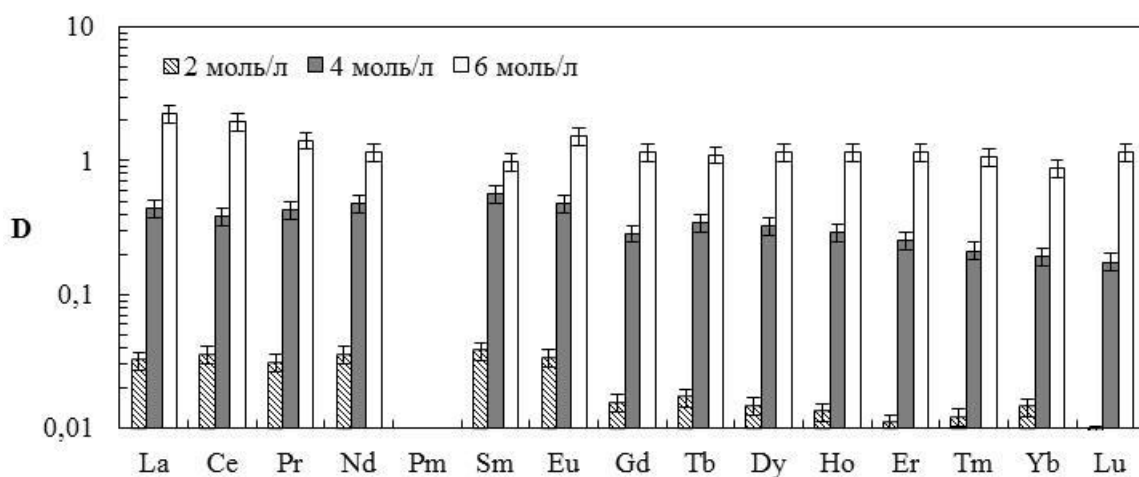


Рисунок 3.13 – Коэффициенты распределения лантанидов при экстракции 0,1 моль/л Dyp-7 из HNO_3 . В легенде указана концентрация кислоты

По зависимостям коэффициентов распределения металла от концентрации лиганда в органической фазе методом сдвига равновесия были определены значения кажущихся сольватных чисел при экстракции америция и лантанидов Dyp-7 в F-3, FS-13 и 1,2-дихлорэтано. Рассчитанные значения сольватных чисел представлены в таблице 3.2. Исходя из полученных значений сольватных чисел, можно сделать вывод о том, что при экстракции лантанидов образуются дисольваты и моносольваты. Причем устойчивость дисольватов снижается от лантана к лютецию, о чем свидетельствует последовательное снижение значений сольватных чисел в ряду лантанидов.

Таблица 3.2 – Значения кажущихся сольватных чисел лантанидов и америция при экстракции из 3 моль/л азотной кислоты

Металл	Ф-3	ФС-13	1,2-дихлорэтан
La	1,7±0,2	1,9±0,3	1,8±0,2
Ce	1,5±0,2	1,6±0,2	1,4±0,2
Pr	1,3±0,2	1,4±0,2	0,9±0,2
Nd	1,3±0,2	1,4±0,2	1,1±0,2
Sm	1,3±0,2	1,3±0,2	1,2±0,2
Eu	1,2±0,2	1,4±0,2	1,2±0,2
Gd	1,3±0,2	1,4±0,2	1,1±0,2
Tb	1,3±0,2	1,3±0,2	1,1±0,2
Dy	1,2±0,2	1,3±0,2	1,0±0,2
Ho	1,2±0,2	1,3±0,2	1,0±0,2
Er	1,1±0,2	1,3±0,2	1,1±0,2
Tm	1,1±0,2	1,3±0,2	0,9±0,2
Yb	1,0±0,2	1,3±0,2	1±0,2
Lu	1,0±0,2	1,3±0,2	1,2±0,2
Am	1,4±0,1	1,3±0,1	1,3±0,1

3.1.5 Исследование комплексов диамидов с металлами

Для установления строения комплексов диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с металлами и азотной кислотой были синтезированы комплексы диамида Дур-7 и Дур-9 с азотной кислотой, нитратом уранила и нитратом неодима. Синтезированные комплексы были выделены в твердом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа. К сожалению, из шести синтезированных комплексов только комплекс Дур-9 с неодимом был выделен в кристаллическом виде. Остальные комплексы оказались аморфными. Структура комплекса Дур-9–Nd представлена на рисунке 3.14.

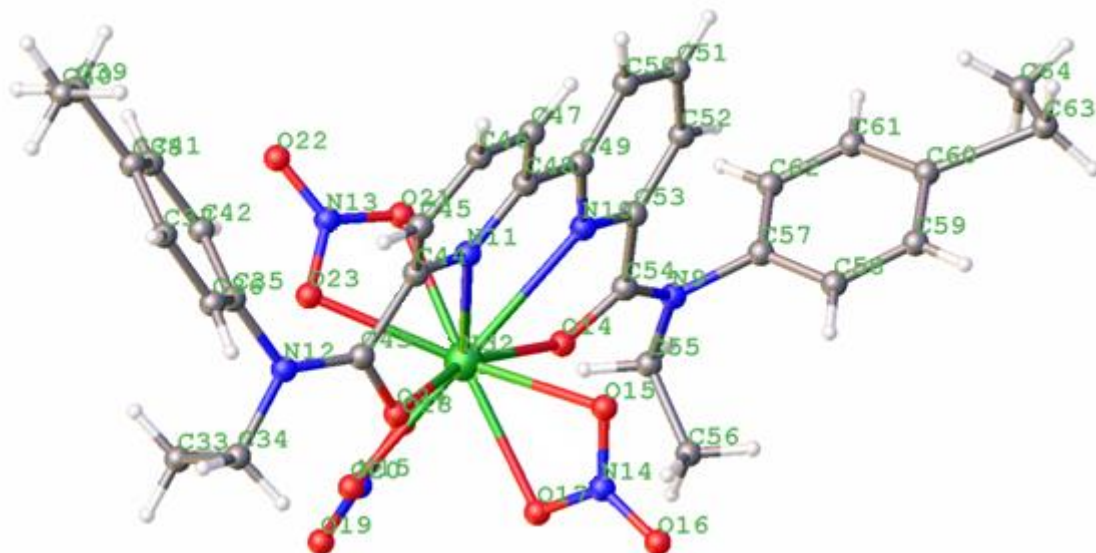


Рисунок 3.14 – Структура комплекса диамида Дур-9 с Nd по данным рентгеноструктурного анализа

Методом рентгеноструктурного анализа доказана тетраэдрическая координация диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты к катиону металла. В образовании комплекса с металлом участвуют два атома кислорода карбоксильных групп и два азота пиридинового кольца. Соотношение металл : лиганд составляет 1 : 1. Металл окружен тремя противоионами – бидентатнокоординированными нитратными группами. Молекул воды в комплексе нет.

3.1.6 Экстракция актинидов

3.1.6.1 Экстракция урана

Была проверена экстракция урана раствором диамида Дур-7 в разбавителе F-3. На рисунке 3.15 представлена зависимость коэффициентов распределения урана от концентрации азотной кислоты, а на рисунке 3.16 – от концентрации экстрагента при экстракции из раствора, содержащего 3 моль/л азотной кислоты. Коэффициенты распределения урана быстро увеличиваются при увеличении кислотности водной фазы. При этом даже при экстракции из слабокислых растворов их значения $\gg 1$.

По этой зависимости D_U от концентрации лиганда было определено значение кажущегося сольватного числа, которое составило 1,2 (рисунок 3.16). Сольватное число для урана было определено также методом насыщения. Изотерма экстракции урана Дур-7 в F-3 из 3 моль/л HNO_3 представлена на рисунке 3.17. Концентрация урана в органической фазе, при которой достигается насыщение, составила приблизительно 45 г/л, что свидетельствует об образовании в органической фазе комплекса с

соотношением уран/лиганд = 2/1, т.е. сольватное число в этих условиях принимает значение $\sim 0,5$.

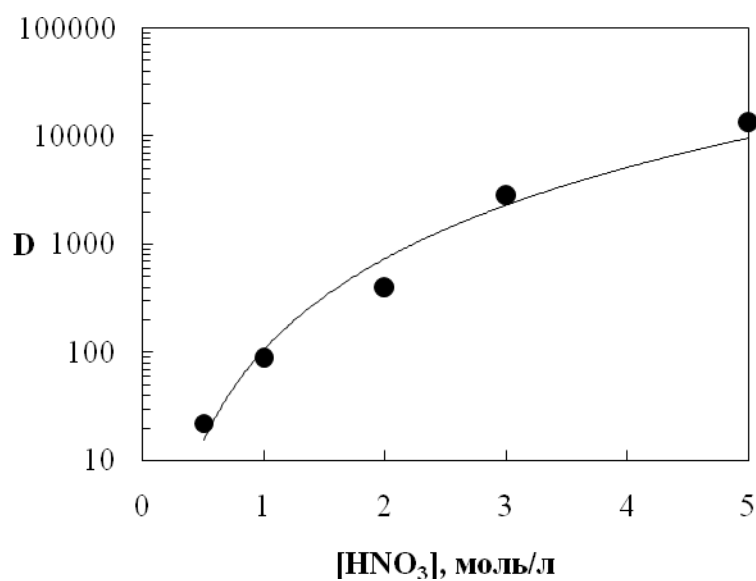


Рисунок 3.15 – Зависимость коэффициентов распределения урана ($[U]_{исх} = 0,5$ г/л) от концентрации HNO₃ при экстракции 0,1 моль/л Дур-7 в F-3

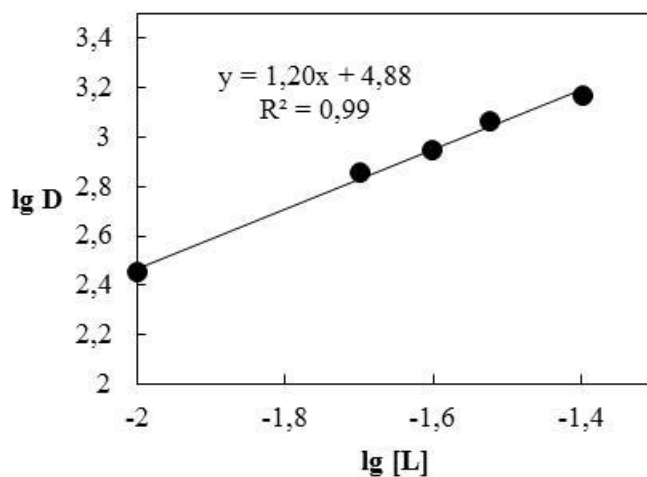


Рисунок 3.16 – Зависимость коэффициентов распределения урана ($[U]_{исх} = 0,5$ г/л) от концентрации Дур-7 в F-3 при экстракции из 3 моль/л HNO₃

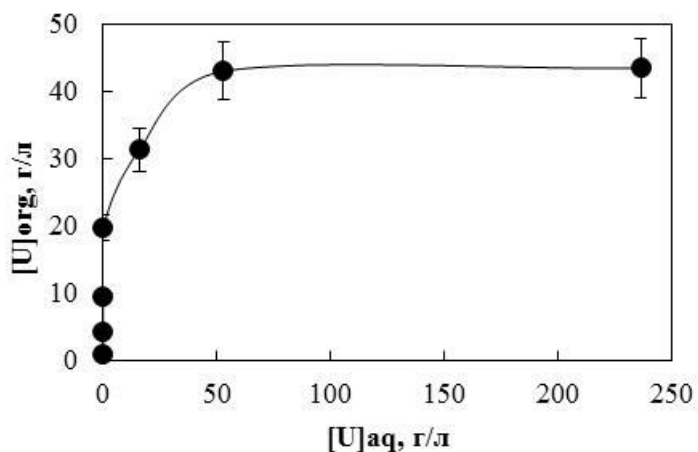


Рисунок 3.17 – Изотерма экстракции урана 0,1 моль/л Дур-7 в F-3 из 3 моль/л HNO_3

3.1.6.2 Экстракция плутония и тория

Была проверена экстракция плутония (IV) и тория (IV). На рисунке 3.18 представлены зависимости экстракции тория и плутония от концентрации азотной кислоты. Оба металла имеют схожий характер экстракции, но значения коэффициентов тория при увеличении концентрации кислоты возрастают быстрее, чем коэффициенты распределения плутония.

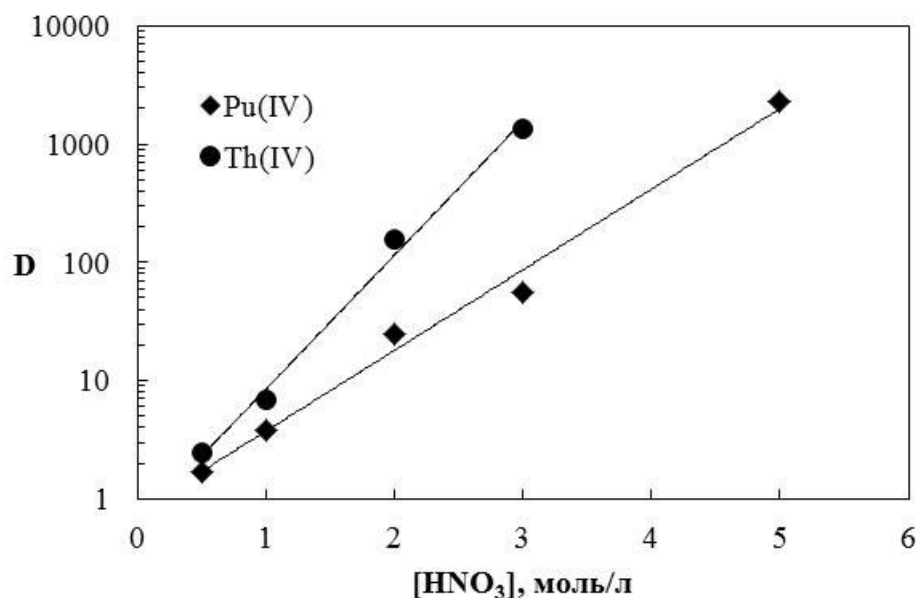


Рисунок 18 – Экстракция плутония и тория 0,1 моль/л Дур-7 в F-3 из HNO_3

На рисунке 3.19 представлена зависимость экстракции тория от концентрации экстрагента. К сожалению, получить подобную зависимость для плутония не удалось. Сольватное число, определенное по методу сдвига равновесия, составило ~ 3 .

Была получена изотерма экстракции тория из 3 моль/л HNO_3 (рисунок 3. 20). Предельная концентрация тория в органической фазе составила около 7,8 г/л. При более высоких концентрациях происходит образование осадка. Таким образом, соотношение торий/лиганд в насыщенной органической фазе равно 1/3.

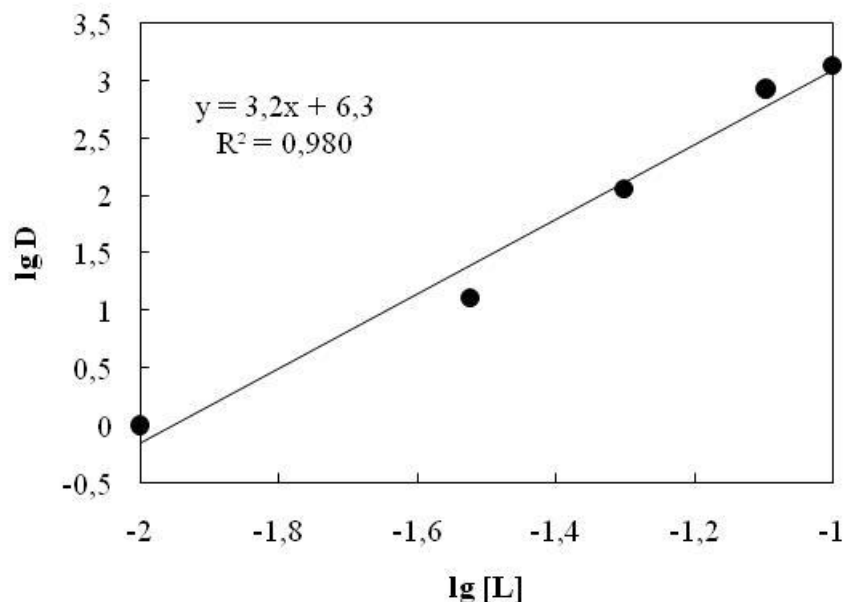


Рисунок 3.19 – Зависимость коэффициентов распределения тория ($[\text{Th}]_{\text{исх}} \sim 0,5$ г/л) от концентрации Дур-7 в F-3 при экстракции из 3 моль/л HNO_3

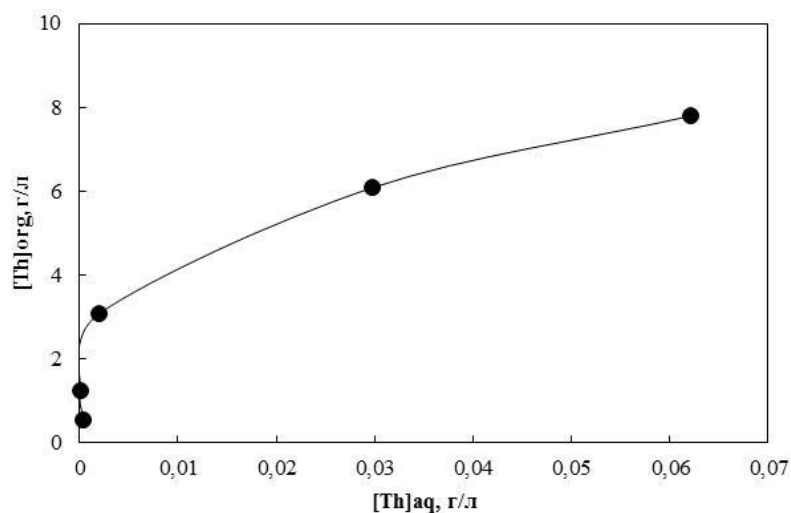


Рисунок 3.20 – Изотерма экстракции тория 0,1 моль/л Дур-7 в F-3 из 3 моль/л HNO_3

3.1.6.3 Экстракция нептуния

Была проверена экстракция нептуния в степени окисления IV и V из азотнокислых растворов (рисунок 3.21). Нептуний IV и V имеет одинаковый характер зависимости экстракции от концентрации азотной кислоты. Коэффициенты распределения нептуния в степени окисления IV заметно выше.

На рисунке 3.22 представлена зависимость коэффициентов распределения нептуния (V) от концентрации экстрагента в разбавителе при экстракции из 3 моль/л HNO_3 . Сольватное число нептуния, определенное методом сдвига равновесия при данных условиях, принимает значение 1,3.

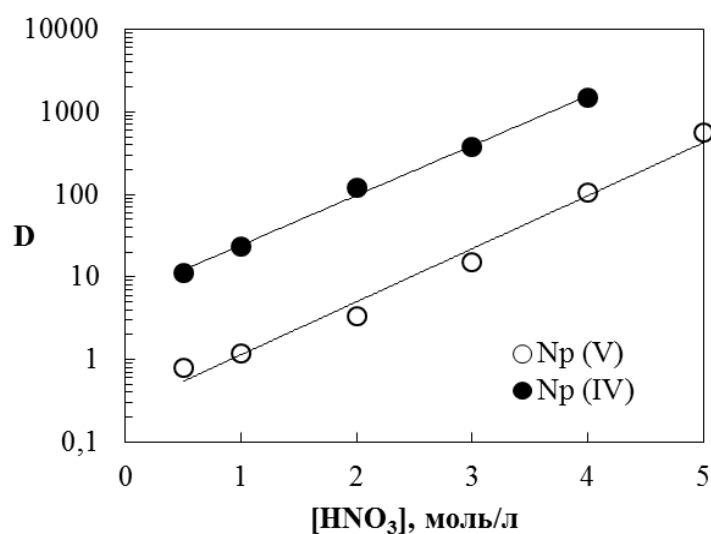


Рисунок 3.21 – Экстракция нептуния из растворов HNO_3 0,1 моль/л Дур-7 в F-3

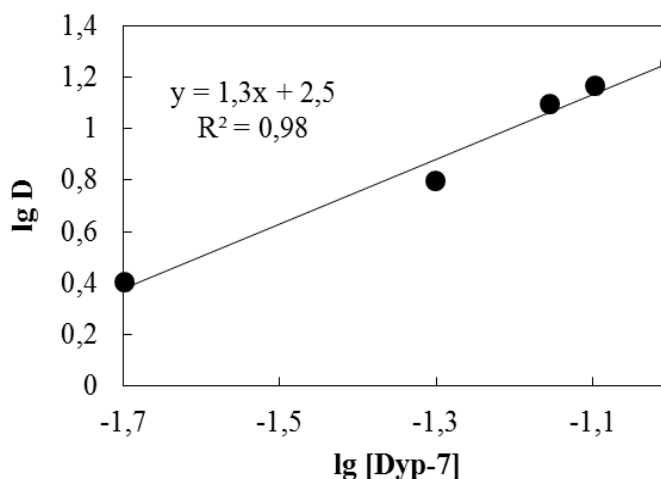


Рисунок 3.22 – Зависимость коэффициентов распределения нептуния (V) от концентрации Дур-7 в F-3 при экстракции из 3 моль/л HNO_3

На рисунке 3.23 представлены сравнительные данные по экстракции актинидов IV – нептуния, тория и плутония. Нептуний и плутоний имеют аналогичный характер экстракции, но значения коэффициентов распределения нептуния выше, чем у плутония. Характер зависимости коэффициентов распределения тория от концентрации кислоты отличается от плутония и нептуния. При экстракции из слабокислых растворов (~ 0,5 моль/л HNO₃) коэффициенты распределения плутония и тория имеют близкие значения, но с увеличением кислотности водной фазы значения коэффициентов распределения тория начинают возрастать более резко.

В общем, можно сделать вывод, что эффективность экстракции актинидов снижается при уменьшении ионного радиуса металла.

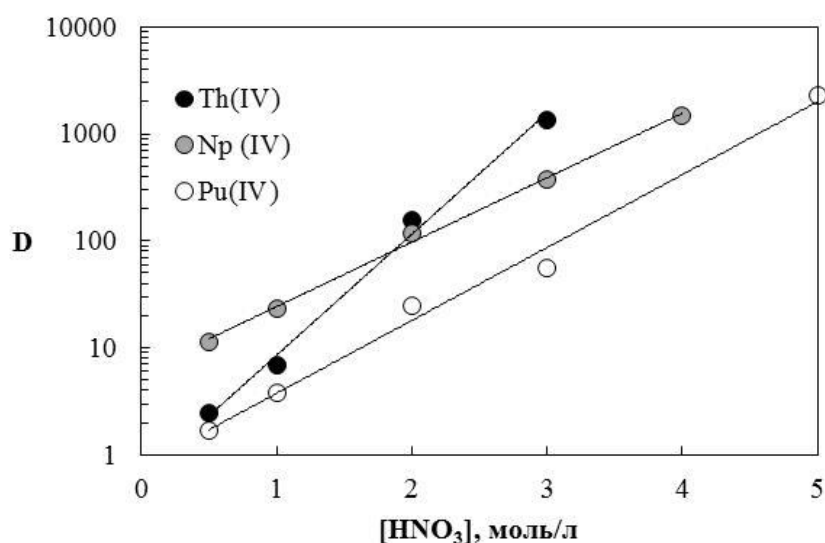


Рисунок 3.23 – Экстракция актинидов (IV) из растворов HNO₃ 0,1 моль/л Дур-7 в F-3

3.1.6.4 Экстракция америция и кюрия

Были определены коэффициенты распределения америция и кюрия при их совместной экстракции из растворов азотной кислоты. Америций и кюрий имеют схожий характер экстракции из азотной кислоты, но при этом америций экстрагируется немного лучше кюрия (рисунок 3.24). В таблице 3.4 представлены значения коэффициентов распределения и разделения америция и кюрия.

Для америция и кюрия была также проверена зависимость коэффициентов распределения от концентрации экстрагента в разбавителе при экстракции из раствора, содержащего 3 моль/л азотной кислоты (рисунок 3.25). Значения сольватных чисел, определенные методом сдвига равновесия составили, примерно $1,6 \pm 0,2$.

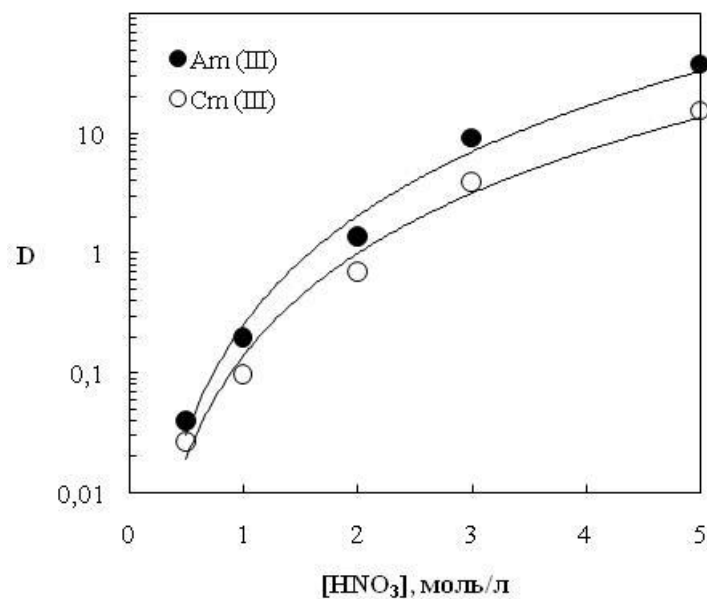


Рисунок 3.24 – Зависимость коэффициентов распределения америция и кюрия от концентрации HNO_3 при экстракции 0,1 моль/л Дур-7 в F-3

Таблица 3.4 –Экстракция америция и кюрия из HNO_3 (по данным α -спектрометрии)

$[\text{HNO}_3]$, моль/л	D_{Am}	D_{Cm}	$D_{\text{Am}}/D_{\text{Cm}}$
0,5	0,04	0,02	1,5
1	0,2	0,1	2,1
2	1,3	0,7	1,8
3	8,2	3,9	2,1
5	29	15	1,9

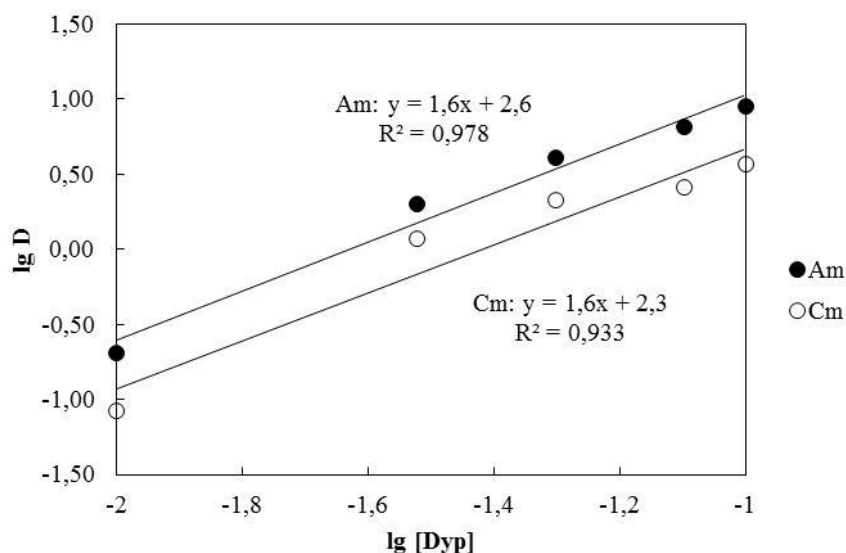


Рисунок 3.25 – Зависимость коэффициентов распределения америция и кюрия от концентрации Dур-7 в F-3 при экстракции из 3 моль/л HNO₃

3.1.6.5 Сравнение экстракции актинидов

Для оценки возможности совместного экстракционного извлечения всех актинидов, содержащихся в ОЯТ, были сравнены коэффициенты распределения урана, нептуния, плутония, америция и кюрия диамидом Dур-7 из растворов азотной кислоты (рисунок 3.26). На диаграмме также представлены значения коэффициентов распределения европия. Экстракционная система 0,1 моль/л Dур-7 – F-3 позволяет эффективно извлекать все актиниды из раствора с концентрацией азотной кислоты более 2 моль/л, одновременно отделяя их от РЗЭ.

При понижении кислотности водной фазы до 1 моль/л, коэффициенты распределения америция и кюрия принимают значения ниже 1, в то время как значения коэффициентов распределения остальных актинидов остаются достаточно высокими. Таким образом, при использовании экстракционной системы на основе Dур-7 возможно разделение актинидов (III) и актинидов (IV, V, VI) за счет варьирования кислотности водной фазы.

Экстракционная способность Dур-7 снижается в ряду: An (VI) > An (IV) > An (V) > An (III).

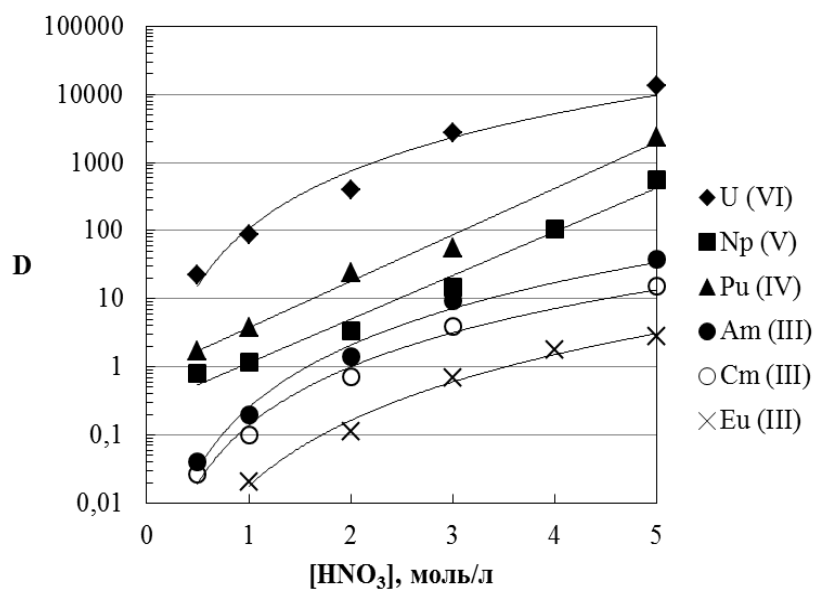


Рисунок 3.26 – Сравнение экстракции актинидов 0,1 моль/л Дур-7в F-3 из HNO₃

3.1.7 Экстракция молибдена, циркония и технеция

Была проверена экстракция некоторых продуктов деления, а именно молибдена, циркония и технеция, системой Дур-7 – F-3 из растворов азотной кислоты (рисунок 3.27). Преимуществом данной экстракционной системы является слабая экстракционная способность по отношению к молибдену. Цирконий эффективно извлекается уже при 1 моль/л HNO₃, т.е. для подавления его экстракции необходимо добавление комплексона (например, щавелевой кислоты). Коэффициенты распределения технеция принимают значения около 1 во всем интервале концентраций кислоты.

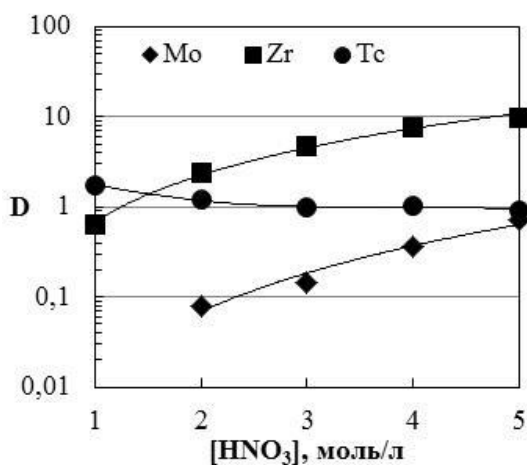


Рисунок 3.27 – Экстракция молибдена, циркония и технеция 0,1 моль/л Дур-7 в F-3 из HNO₃

3.2 Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

3.2.1 Экстракция америция и лантанидов

Были определены коэффициенты распределения америция и европия при экстракции некоторыми диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты в разбавителе F-3 из 3 моль/л азотной кислоты (рисунок 3.28). В качестве растворителя был выбран F-3, поскольку ранее было показано, что этот растворитель является наилучшим для диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот. Соединение Phen-3 имеет очень низкую растворимость в F-3 ($< 0,03$ моль/л) и низкую экстракционную способность ($D_{Am} < 0,01$), поэтому далее оно не рассматривалось.

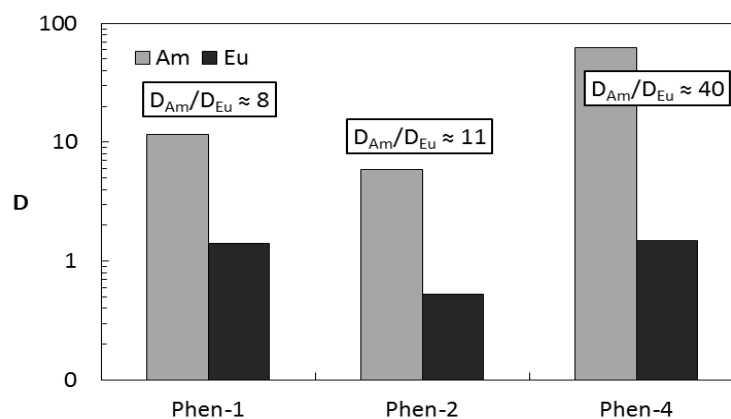


Рисунок 3.28 – Экстракция америция и европия различными диамидами из 3 моль/л HNO_3 . Экстрагент – 0,1 моль/л Phen-1/Phen-2/0,05 моль/л Phen-4 в F-3

В общем, можно отметить селективную экстракцию америция диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты по сравнению с европием. Из рассмотренного ряда диамидов наиболее высокой селективностью обладает соединение Phen-4, имеющее гексильные и фенильные заместители у амидных атомах азота и два атома хлора в пиридиновых кольцах фенантролина.

Была проверена экстракция металлов ряда лантанидов из 3 моль/л азотной кислоты диамидами Phen-1 и Phen-4. Данные по экстракции лантанидов и америция представлены на рисунке 3.29. Рассчитанные значения коэффициентов разделения америция и лантанидов показаны на рисунке 3.30.

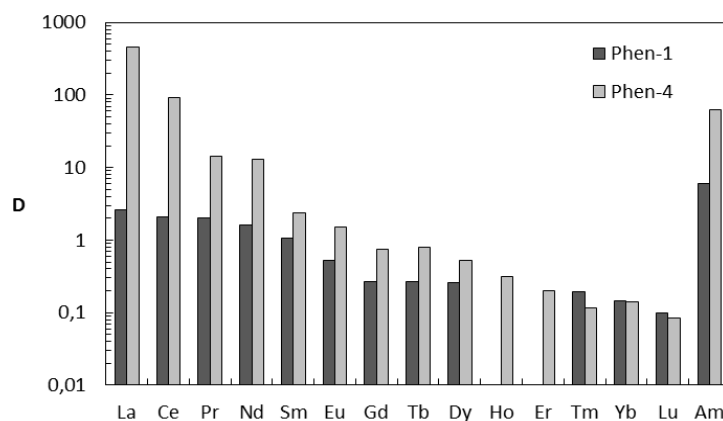


Рисунок 2.29 – Коэффициенты распределения лантанидов и америция (III) при экстракции из 3 моль/л HNO_3 . Экстракционная система – 0,1 моль/л Phen-1 / 0,05 моль/л Phen-4 в F-3

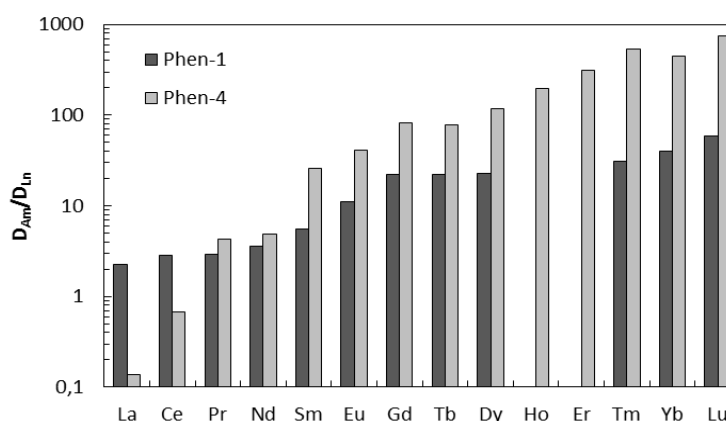


Рисунок 3.30 – Значения коэффициентов разделения америция (III) и лантанидов при экстракции из 3 моль/л HNO_3 . Экстракционная система – 0,1 моль/л Phen-1 / 0,05 моль/л Phen-4 в F-3

При экстракции лантанидов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты происходит последовательное снижение значений коэффициентов распределения металлов от лантана до лютеция.

Значения коэффициентов разделения америция и легких лантанидов заметно ниже значений для тяжелых лантанидов. Таким образом, рассмотренные соединения не достаточно эффективны для разделения америция и легких лантанидов. Тем не менее, можно отметить достаточно высокую селективность соединения Phen-4 при разделении лантанидов. При экстракции этим диамидом значения коэффициентов распределения металлов в ряду лантанидов заметно снижаются (рисунок 3.31). Таким образом, данное соединение может быть перспективным для процессов разделения РЗЭ.

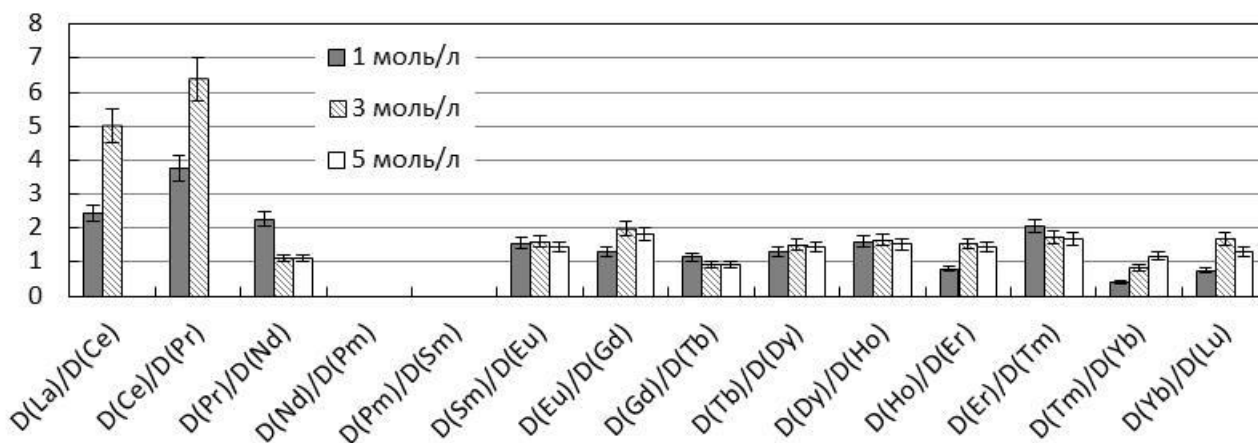


Рисунок 3.31 – Коэффициенты разделения соседних лантанидов при экстракции 0,05 моль /л Phen-4 в F-3 из HNO₃

На рисунке 3.32 представлены данные по экстракции лантанидов растворами с различным содержанием Phen-4 в F-3, а в таблице 3.5 – значения сольватных чисел, вычисленных по методу сдвига равновесия.

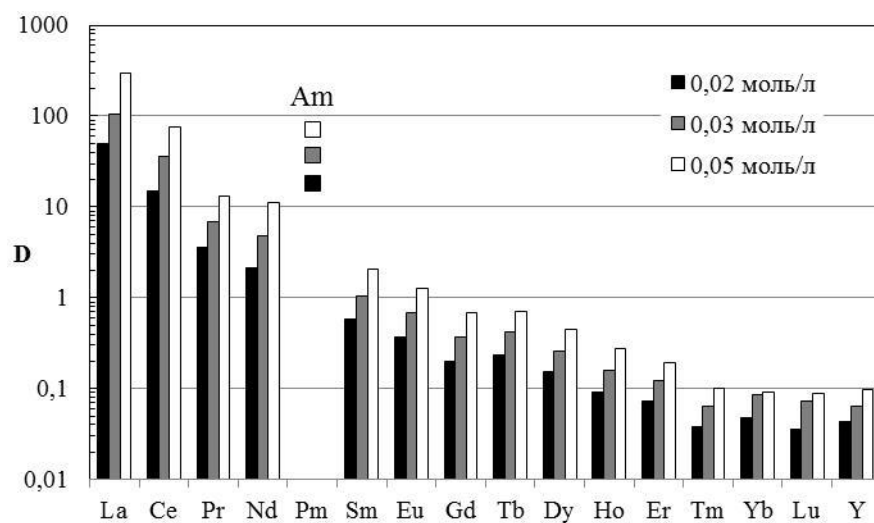


Рисунок 3.32 – Коэффициенты распределения лантанидов при экстракции Phen-4 в F-3 из 3 моль/л HNO₃

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов распределения лантанидов при экстракции Phen-4 в F-3 из 3 моль/л HNO₃

Металл	Сольватное число	Металл	Сольватное число
La	1,9	Tb	1,3
Ce	1,8	Dy	1,2

Металл	Сольватное число	Металл	Сольватное число
Pr	1,6	Ho	1,0
Nd	1,7	Er	1,0
Sm	1,4	Tm	1,0
Eu	1,3	Yb	0,9
Gd	1,3	Lu	0,9

3.2.2 Сравнение экстракции актинилов (III)

Были определены коэффициенты распределения америция (III) и кюрия (III) при экстракции растворами Phen-4 в F-3 из азотной кислоты (по данным α -спектрометрии). На рисунке 3.33 представлена зависимость коэффициентов распределения актинилов от концентрации азотной кислоты в исходном водном растворе. На рисунке 3.33 приведены данные по экстракции америция и кюрия растворами с различным содержанием экстрагента. Как можно видеть, значения коэффициентов распределения металлов возрастают при увеличении концентрации кислоты и лиганда. Как и в случае лантанидов (III), при экстракции актинилов (III) наблюдается заметное снижение коэффициентов распределения при уменьшении ионного радиуса элемента. Америций экстрагируется лучше кюрия, значения коэффициентов разделения этих металлов принимают значения 4-6.

По данным, представленным на рисунке 3.34, были рассчитаны кажущиеся сольватные числа для америция и кюрия при помощи метода сдвига равновесия. Они принимают значения 1,6 и 1,5 для америция и кюрия соответственно.

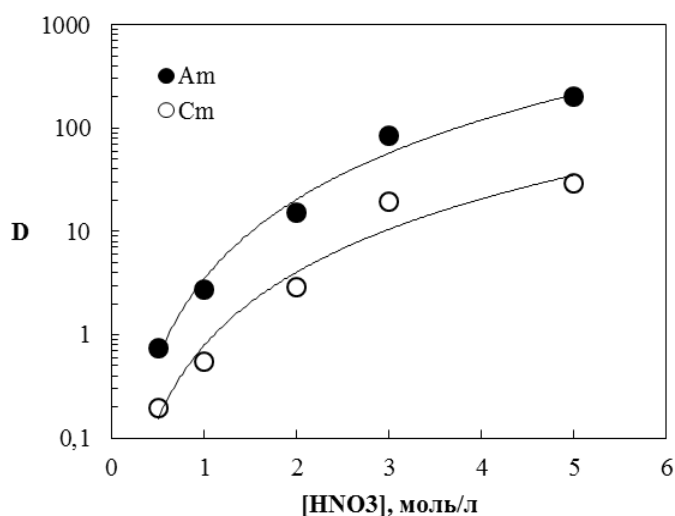


Рисунок 3.33 – Зависимость коэффициентов распределения америция (III) и кюрия (III) от концентрации HNO_3 . Экстракционная система – 0,05 моль/л Phen-4 в F-3

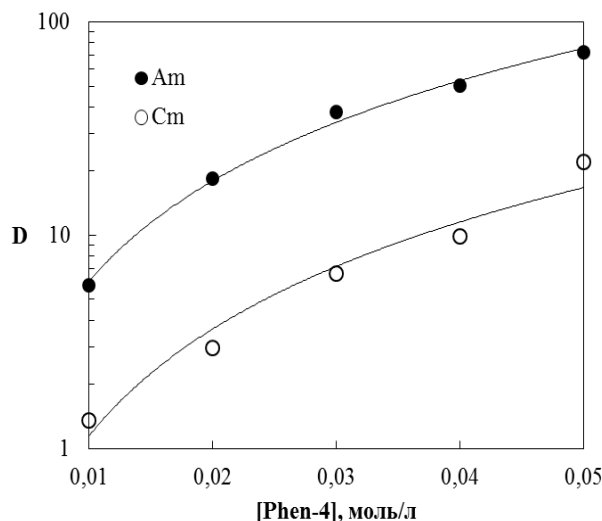


Рисунок 3.34 – Зависимость коэффициентов распределения америция (III) и кюрия (III) от концентрации Phen-4 в F-3 при экстракции из 3 моль/л HNO_3

3.3 Сравнение диамидов гетероциклических карбоновых кислот

Наиболее подробно изученными экстрагентами класса диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот являются диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты. Одним из самых перспективных соединений данного класса – N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-фтор-фенил)-диамид 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (А-26). Коэффициенты разделения пары Am/Eu при экстракции этим диамидом достигали значения 6. Кроме того, он имеет очень высокую растворимость в полярных фторированных разбавителях. Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты были изучены в рамках данной работы.

На рисунках 3.35 и 3.36 представлены сравнительные данные по экстракции лантанидов и америция соединениями класса диамидов гетероциклических карбоновых кислот: дипиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты (А-26), дипиридилдикарбоновой кислоты (Дур-7) и фенантролиндикарбоновой кислоты (Phen-4).

В общем, можно отметить повышение селективности экстракции америция и лантанидов при введении в состав диамида дополнительных мягких доноров – атомов азота пиридинового кольца. Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты характеризуются более высокой селективностью при разделении америция и лантанидов, чем диамиды 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты. Введение в молекулу диамида жесткой фенантролиновой группировки оказало неожиданное влияние на характер экстракции лантанидов и селективность экстракции америция. Значения

коэффициентов распределения лантанидов резко снижаются от лантана до лютеция. Коэффициенты разделения америция и тяжелых лантанидов имеют достаточно высокие значения, в то время как разделение америция и легких лантанидов практически невозможно.

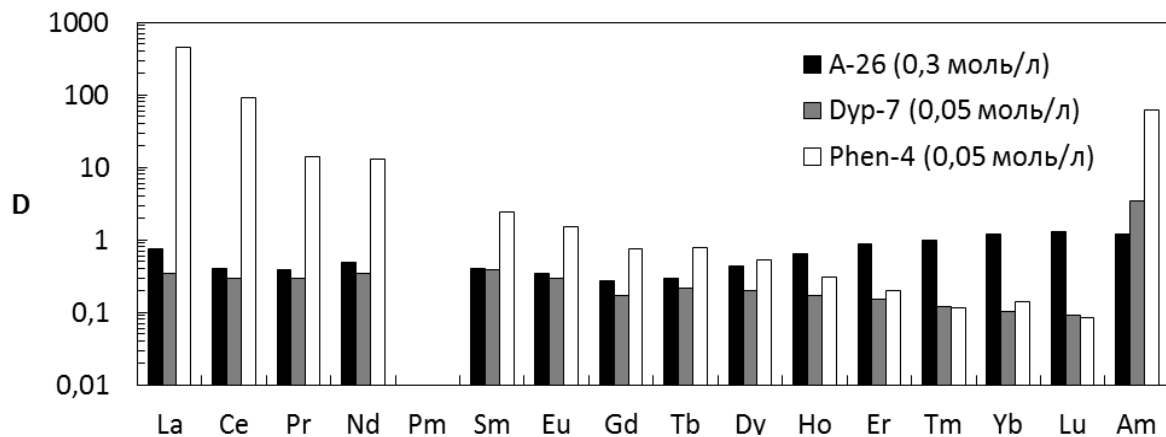


Рисунок 3.35 – Экстракция америция и лантанидов диамидами в F-3 из 3 моль/л HNO_3

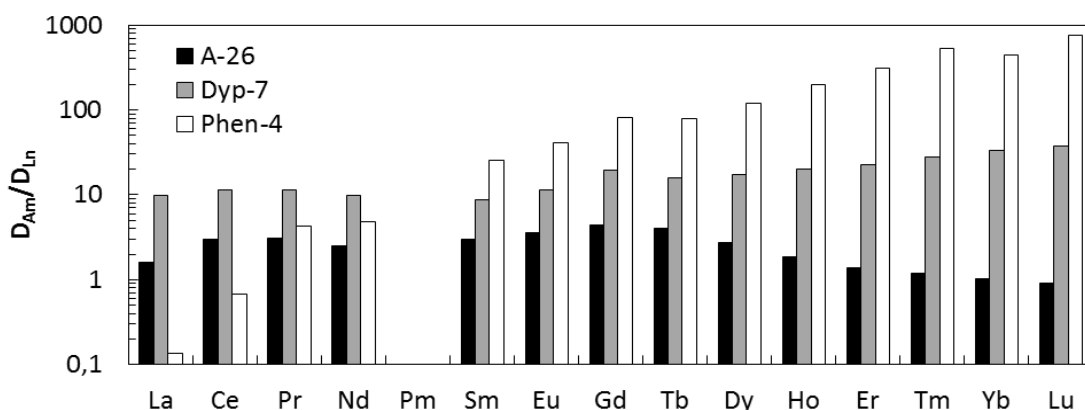


Рисунок 3.36 – Коэффициенты разделения америция и лантанидов при экстракции диамидами в F-3 из 3 моль/л HNO_3

Таким образом, с точки зрения селективности разделения америция и РЗЭ, для процесса фракционирования наиболее перспективным является соединение класса диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты – Dyp-7. Не смотря на свою более низкую селективность, диамид 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (A-26) имеет преимущество по сравнению с Dyp-7 – более простой и, следовательно, более дешевый синтез. Поэтому было разработано два процесса фракционирования с использованием вышеуказанных диамидов.

3.4 Разработка схем фракционирования ВАО системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот

3.4.1 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

1.4.1.1 Блок разделения РЗЭ и ТПЭ

При экстракции диамидами дипиридилдикарбоновой кислоты коэффициенты разделения актинидов (III) и РЗЭ принимают умеренные значения (10 – 15). При таких коэффициентах разделения в простом противоточном экстракционном каскаде невозможно получить достаточно чистый экстракт америция. Полученный экстракт будет содержать большое количество РЗЭ и потребует дальнейшей доочистки. Если осуществить такую доочистку при помощи последующего реэкстракционного процесса с использованием чистого водного раствора (промывной раствор), а выходящий реэкстракт объединить с исходным раствором, возможно будет получить два чистых продукта – экстракт америция без РЗЭ и рафинат РЗЭ без америция. Такой процесс разделения, состоящий из двух простых, называют полным противоточным процессом [141] (рисунок 3.37).

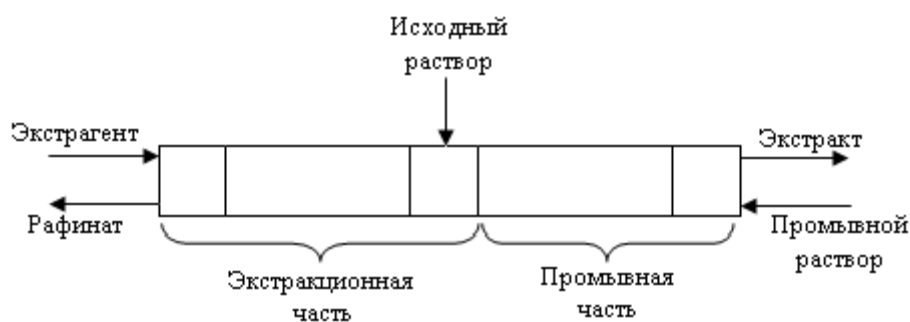


Рисунок 3.37 – Схема полного противоточного каскада

Такой каскад состоит из двух частей – экстракционной и промывной. В экстракционной части происходит извлечение лучше экстрагируемого компонента в экстракт и, соответственно, очистка рафината. Затем в промывной части происходит доочистка экстракта от хуже экстрагируемого компонента за счет его реэкстракции в промывной раствор.

3.4.1.1.1 Экстракция металлов из модельного раствора

Была проверена экстракция америция и РЗЭ из модельного раствора, состав которого представлен в таблице 3.6. Все растворы с меньшим содержанием РЗЭ

готовились путем разбавления этого раствора раствором 3 моль/л HNO_3 до необходимых концентраций по РЗЭ. Поскольку Дур-7 эффективно извлекает цирконий, что было показано ранее (пункт 3.1.7), для подавления его экстракции в модельный раствор добавлялась $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Исследование экстракции америция проводилось введением индикаторных количеств изотопа ^{241}Am в раствор.

Таблица 3.6 – Состав исходного модельного раствора

Компонент	Концентрация, г/л	Компонент	Концентрация, г/л
Cs	3,2	La	2,2
Sr	1,6	Ce	3,5
Ba	1,3	Pr	0,3
Mn	0,7	Nd	6,2
Ni	0,8	Eu	0,4
Mo	0,5	Sm	1,3
Zr	0,7	Gd	0,4
Fe	5,7	Y	0,8
Cr	0,9	Σ РЗЭ	15,1
U	0,8	HNO_3	189
^{241}Am	Индикаторные количесва	-	-

При исследовании экстракции неодима было установлено, что допустимая концентрация РЗЭ в органической фазе, при которой еще не происходит образование осадка, не превышает 3 г/л (таблица 3.1).

Было проверена экстракция америция и РЗЭ из растворов с различной концентрацией РЗЭ, полученных при разбавлении концентрированного модельного раствора. Коэффициенты распределения америция и РЗЭ представлены в таблице 3.7.

Коэффициенты распределения металлов увеличиваются при снижении концентрации РЗЭ в растворе. При экстракции из всех растворов концентрация РЗЭ в органической фазе не превышает 2 г/л, а коэффициенты распределения америция остаются достаточно высокими. Таким образом, было принято, что максимальная концентрация в РЗЭ не должна превышать ~ 8 г/л. В таблице 3.8 показаны коэффициенты распределения остальных металлов, содержащихся в растворе. Как видно, из всех представленных металлов заметно экстрагируются только марганец и уран. Добавление в водную фазу 0,1 моль/л $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ эффективно подавляет экстракцию циркония.

Таблица 3.7 – Распределение америция и РЗЭ при экстракции из разбавленного модельного раствора, содержащего 3 моль/л HNO_3 + 0,1 моль/л $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Экстрагент – 0,1 моль/л Dур-7 в F-3

$C_{\text{РЗЭ исх.}}$ г/л	Фаза/D	Содержание/коэффициент распределения металла								
		Am, Бк/мл	La, г/л	Ce, г/л	Nd, г/л	Sm, г/л	Eu, г/л	Gd, г/л	Y, г/л	$\Sigma\text{РЗЭ}$, г/л
7,8	org	2165	0,24	0,41	1,16	0,19	0,004	0,01	0,01	2,0
	aq	984	0,78	1,49	2,75	0,42	0,01	0,04	0,3	5,8
	D	2,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2	0,03	-
6,6	org	2242	0,24	0,41	1,08	0,18	0,004	0,01	0,01	1,9
	aq	801	0,62	1,21	2,23	0,34	0,01	0,03	0,25	4,7
	D	2,8	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,3	0,04	
4,0	org	2687	0,18	0,32	0,70	0,13	0,004	0,01	0,01	1,4
	aq	691	0,34	0,71	1,19	0,20	0,01	0,02	0,14	2,6
	D	3,9	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6	0,3	0,06	-

Таблица 3.8 – Коэффициенты распределения металлов при экстракции из модельного раствора, содержащего ~ 8 г/л РЗЭ, 3 моль/л HNO_3 и 0,1 моль/л $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Экстрагент – 0,1 моль/л Dур-7 в F-3.

Металл	Sr	Cs	Mo	Zr	Ba	Fe	Mn	Cr	Ni	U
D	~0,005	< 0,001	0,01	0,03	< 0,004	0,05	1,6	< 0,01	< 0,001	~ 40

3.4.1.1.2 Определение оптимальных условий разделения америция и РЗЭ в промывной части каскада

Для выбора условий реэкстракции РЗЭ в промывной части каскада было проверено извлечение металлов из экстракта, полученного при контакте экстрагента с раствором, содержащим 8 г/л РЗЭ, в растворы с различным содержанием HNO_3 . Содержание металлов в экстракте представлено в таблице 3.9. В качестве промывного раствора рассматривались растворы с содержанием кислоты от 2 до 3 моль/л, т.к. в этом интервале кислотностей коэффициенты распределения америция принимают значения выше 1, а РЗЭ – ниже (рисунок 3.3). Сначала были определены коэффициенты распределения америция (таблица 3.10).

Таблица 3.9 – Концентрации металлов в экстракте

Компонент	Концентрация, г/л	Компонент	Концентрация, г/л
Sr	<0,01	Fe	<0,01
Cs	<0,01	Cr	<0,01
Mo	<0,01	Ni	<0,01
Zr	~ 0,03	U	0,8
Ba	<0,01	РЗЭ	~ 2,0
Mn	0,3	²⁴¹ Am	индикаторные кол-ва

Таблица 3.10 – Коэффициенты распределения америция при реэкстракции

Концентрация HNO ₃ , моль/л	2	2,5	3
D _{Am}	0,7	2,1	5,1

Раствор с содержанием кислоты 2 моль/л не желательно использовать в качестве промывного, т.к. в него вместе с РЗЭ будет достаточно заметно извлекаться америций. Для растворов 2,5 и 3 моль/л HNO₃ была проверена реэкстракция америция и РЗЭ при трех контактах органической фазы с новой порцией водного раствора (таблицы 3.11 и 3.12, соответственно).

Таблица 3.11 – Реэкстракция металлов 2,5 моль/л HNO₃. Органическая фаза – 0,1 моль/л Дур-7 в F-3, содержащий ~ 2 г/л РЗЭ

Контакт	[РЗЭ] _{исх} , г/л	Коэффициент распределения							
		Am	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Y
1	2,4	2,2	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	-
2	0,7	2,4	0,5	0,4	0,4	0,4	-	-	-
3	0,2	2,5	0,7	0,6	0,3	-	-	-	-

Таблица 3.12 – Реэкстракция металлов 3 моль/л HNO₃. Органическая фаза – 0,1 моль/л Дур-7 в F-3, содержащий ~ 2 г/л РЗЭ

Контакт	Коэффициент распределения							
	Am	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Y
1	5,1	0,7	0,6	0,7	0,8	0,7	0,5	0,07
2	6,2	0,9	0,7	0,8	0,9	0,7	0,6	-
3	6,9	1,0	0,7	0,9	1,0	-	-	-

Таким образом, для промывки экстракта желательно использовать раствор азотной кислоты с концентрацией 2,5 моль/л.

Согласно схеме полного противоточного каскада (рисунок 3.37), промывной раствор возвращается в экстракционную часть каскада, где он объединяется с исходным. При этом происходит разбавление растворов в соответствии с их расходами. Если в исходном растворе концентрация азотной кислоты составляет 3 моль/л, то после объединения с промывным раствором она немного снизится. Кроме того, объединение потоков приведет к изменению объемного расхода в экстракционной части. Было рассмотрено влияние на экстракцию америция и РЗЭ снижения концентрации кислоты в водной фазе (рисунок 3.38) и изменения отношения объемов органической и водной фаз (О/В) (рисунок 3.39). На рисунке 3.37 представлены коэффициенты распределения америция и самария, т.к. самарий имеет наиболее высокие коэффициенты распределения, т.е. он хуже остальных РЗЭ отделяется от америция. Таким образом, америций и самарий образуют пограничную пару, и если америций отделяется от самария, значит он отделится и от остальных РЗЭ. На рисунке 3.39 представлены суммарные концентрации РЗЭ.

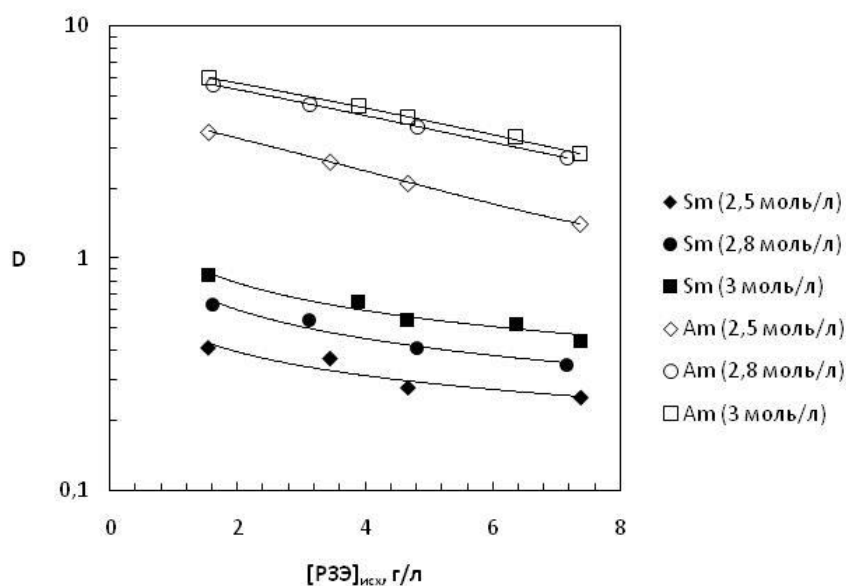


Рисунок 3.38 – Зависимость коэффициентов распределения америция и самария от исходной концентрации РЗЭ. Экстрагент – 0,1 моль/л Дур-7 в F-3. Водная фаза – модельный раствор при различном разбавлении + 0,1 моль/л $C_2H_2O_4$. В скобках указана концентрация HNO_3

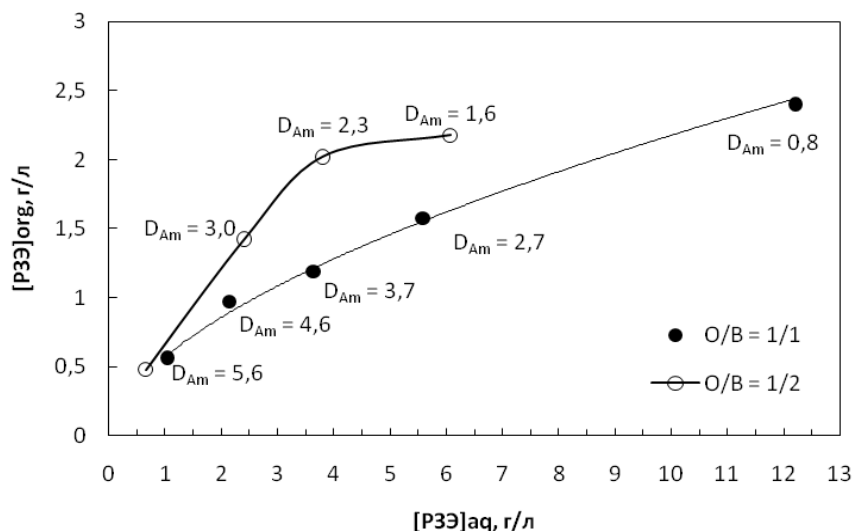


Рисунок 3.39 – Изотермы экстракции РЗЭ и D_{Am} при различном отношении объемов фаз. Экстрагент – 0,1 моль/л Дур-7 в F-3. Водная фаза – модельный раствор при различном разбавлении, содержащий ~ 2,7 – 2,8 моль/л HNO_3 + 0,1 моль/л $C_2H_2O_4$

При снижении концентрации азотной кислоты в водной фазе (вплоть до 2,5 моль/л) коэффициенты распределения америция принимают значения выше 1. Таким образом, небольшое снижение кислотности вследствие разбавления исходного раствора промывным вполне приемлемо.

Снижение отношения О/В нежелательно, т.к. происходит заметное уменьшение коэффициентов распределения америция из-за повышения концентраций РЗЭ в органической и водной фазах.

3.4.1.1.3 Определение числа теоретических ступеней

На основании данных, представленных на рисунке 3.39, примем отношение объемных расходов фаз в экстракционной части $O/B = 1$. Тогда в промывной части O/B будет > 1 . Для эффективной реэкстракции РЗЭ необходимо, чтобы их коэффициенты экстракции ($\epsilon_{пр} = V_{орг}^{пр}/V_{aq}^{пр} \cdot D_{PЗЭ}$), были ниже 1.

Значения коэффициентов распределения РЗЭ при реэкстракции раствором, содержащим 2,5 моль/л HNO_3 , в среднем составляют ~ 0,4 (таблица 3.11). Для выполнения условия $\epsilon_{пр} < 1$ отношение $V_{орг}^{пр}/V_{aq}^{пр}$ не должно превышать 2. В то же время для того, чтобы в экстракционной части концентрация кислоты в водной фазе была не ниже 2,7 моль/л, а отношение $V_{орг}^3/V_{aq}^3 = 1/1$, $V_{орг}^{пр}/V_{aq}^{пр}$ должно быть не менее 1,7.

При объединении потоков промывного раствора, содержащего 2,5 моль/л HNO_3 и исходного раствора, содержащего 3 моль/л HNO_3 , концентрация кислоты в водной фазе экстракционной части составит с учетом относительных объемов растворов ~ 2,7- 2,8 моль/л.

Таким образом, для промывной части принимаем $V_{\text{org}}^{\text{пр}}/V_{\text{aq}}^{\text{пр}} = 1,8$, для экстракционной части $V_{\text{org}}^{\text{э}}/V_{\text{aq}}^{\text{э}} = 1$.

Для расчета необходимы значения коэффициентов распределения америция и РЗЭ в экстракционной и промывной частях каскада.

Ранее было принято, что максимально допустимая концентрация РЗЭ ~ 8 г/л РЗЭ. Очевидно, что максимальная концентрация металлов будет достигаться на ступени, на которую подается исходный раствор. Часть металлов, пришедших с исходным раствором, пойдет с органической фазой в промывную часть каскада, а остальные направятся в экстракционную с потоком рафината. При суммарной концентрации РЗЭ 8 г/л равновесная водная фаза будет содержать примерно 6,5 г/л РЗЭ, а равновесная органическая – около 1,5 г/л (рисунок 3.38). Максимальная концентрация РЗЭ, приходящая из промывной части с промывным раствором, будет равна концентрации в выходящем из нее экстракте, т.е. $\sim 1,5$ г/л. Небольшая часть РЗЭ, пошедших в экстракционную часть с водной фазой, будет возвращаться обратно с потоком экстракта. В диапазоне концентраций РЗЭ в водной фазе 4 – 8 г/л равновесную с ней концентрацию в органической фазе можно считать примерно равной 1,5 г/л (рисунок 3.38). В экстракционной части происходит доочистка рафината от америция, и предполагается, что большая часть РЗЭ при этом должна остаться в рафинате. Поэтому концентрация РЗЭ в водной фазе при движении от ступени подачи исходного раствора к ступени, из которой выходит рафинат, сильно снижаться не должна. Таким образом, концентрацию РЗЭ, возвращаемую с потоком экстракта из экстракционной части, можно примерно считать равной 1,5 г/л. Тогда с исходным раствором в каскад может поступить еще $8 - 1,5 - 1,5 = 5$ г/л РЗЭ. Условием полной очистки экстракта от РЗЭ является равенство концентраций РЗЭ в исходном растворе и рафинате, т.е. можно считать, что концентрация РЗЭ в водной фазе экстракционной части каскада будет не менее 5 г/л. При такой равновесной концентрации РЗЭ в водной фазе общая концентрация, как было показано ранее, составляет примерно 6,5 г/л. Т.е. диапазон возможных концентраций РЗЭ в экстракционной части составит 6,5 – 8 г/л. При таких концентрациях РЗЭ по зависимостям, представленным на рисунке 3.37, можно определить примерные значения коэффициентов распределения америция и РЗЭ (самария). D_{Am} принимают значения не менее 2,5, а $D_{\text{РЗЭ}}$ не более 0,4.

Значения коэффициентов распределения металлов в промывной части можно оценить по данным таблицы 3.11. Коэффициенты распределения металлов остаются примерно постоянными в широком диапазоне концентраций РЗЭ. D_{Am} принимает значение не менее 2, а $D_{\text{РЗЭ}}$ примерно 0,4.

Число теоретических ступеней экстракционной ($N_{\text{э}}$) и промывной ($N_{\text{пр}}$) частях каскада определялось по формулам [141]:

$$N_3 = \frac{\lg(p_{P33} (\beta(1 - \Gamma_{P33}) - 1) / \Gamma_{Am})}{\lg(\beta(1 - \Gamma_{P33}))} - 1 \quad (1);$$

$$N_{np} = \frac{\lg(p_{Am} (\beta(1 - \Gamma_{Am}) - 1)(1 - \Gamma_{P33}) / \Gamma_{P33})}{\lg(\beta(1 - \Gamma_{Am}))} - 1 \quad (2)$$

где $p_{P33} = \varphi_{P33} / \varphi_{Am}$ – степень очистки рафината;

φ_{P33} и φ_{Am} – степень извлечения в рафинат РЗЭ и америция соответственно;

$p_{Am} = \eta_{Am} / \eta_{P33}$ – степень очистки экстракта америция;

η_{Am} и η_{P33} – степень извлечения в экстракт америция и РЗЭ соответственно;

$\beta = D_{Am} / D_{P33}$ – коэффициент разделения;

$\Gamma_{P33} = 1 - D_{P33} \cdot \alpha_3$ – отбор (извлечение) РЗЭ в экстракт в экстракционной части каскада;

$\alpha_3 = 1$ – отношение объемных расходов органической и водной фаз в экстракционной части;

$\Gamma_{Am} = 1 - 1 / (D_{P33} \cdot \alpha_{np})$ – отбор (извлечение) америция в реэкстракт в промывной части каскада;

$\alpha_{np} = 1,8$ – отношение объемных расходов органической и водной фаз в промывной части.

При $D_{Am} = 2,2$; $D_{P33} = 0,4$; $\eta_{Am} = 0,999$; $\eta_{P33} = 0,02$ получаем $N_{np} = 6$, $N_3 = 8$.

Как отмечалось выше, с исходным раствором в каскад может поступить $8 - 1,5 - 1,5 = 5$ г/л РЗЭ. Тогда, с учетом разбавления исходного раствора промывным, получаем, что концентрация РЗЭ в исходном растворе, поступающем на переработку, равна ~ 10 г/л.

3.4.1.2 Блок реэкстракции актинидов

Как видно из зависимостей, представленных на рисунке 3.26, снижение концентрации кислоты в водной фазе до 1 моль/л дает возможность провести разделение актинидов (IV, V, VI) и актинидов (III). Таким образом, в качестве реэкстрагента актинидов (III) была выбран раствор, содержащий 1 моль/л азотной кислоты.

Реэкстракцию актинидов (VI, V, VI) можно провести раствором карбоната аммония. В этих условиях значения коэффициентов распределения актинидов не превышают 0,01.

3.4.1.3 Описание технологической схемы

Разработанная технологическая схема фракционирования отходов представлена на рисунке 3.40, а составы и относительные расходы технологических растворов – в таблице 3.13.

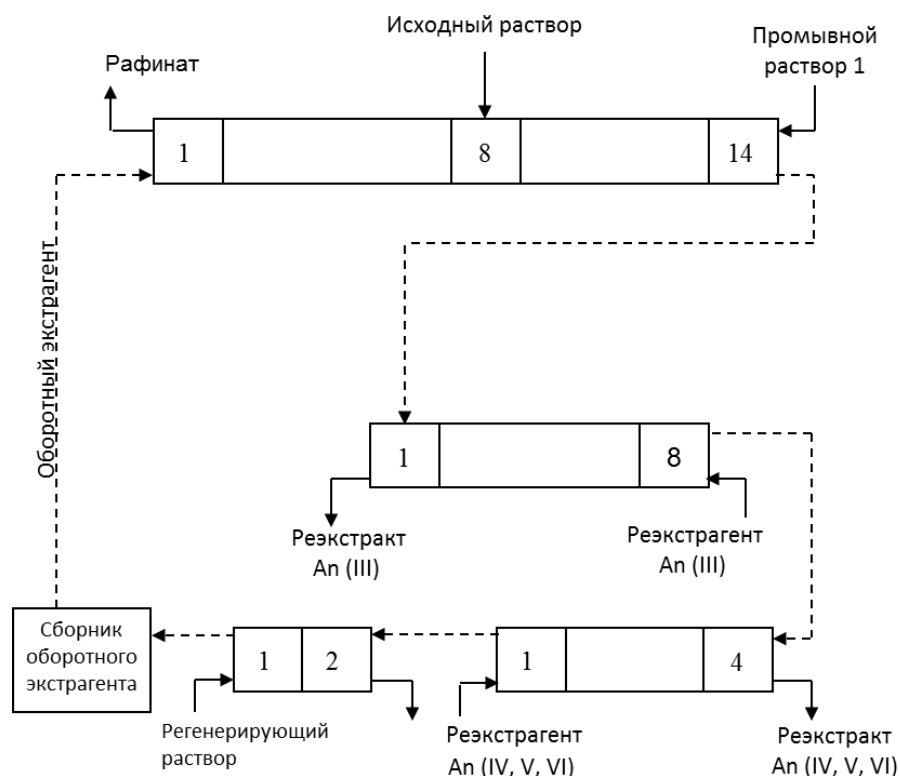


Рисунок 3.40 – Принципиальная технологическая схема

Таблица 3.13 – Составы и относительные расходы растворов

Наименование	Состав	Относительный расход
Исходный раствор	Таблица 3.14	1
Оборотный экстрагент	0,1 моль/л Дур-7 в F-3	2,2
Промывной раствор	2,5 моль/л HNO ₃	1,2
Резектрагент актинидов (III)	1 моль/л HNO ₃	1,1
Резектрагент актинидов (VI, V, VI)	2 моль/л (NH ₄) ₂ CO ₃	0,4
Регенерирующий раствор	3 % Na ₂ CO ₃	0,4

Таблица 3.14 – Состав исходного модельного раствора

Компонент	Концентрация, г/л	Компонент	Концентрация, г/л
Cs	3,1	La	1,4
Sr	1,0	Ce	2,8
Mo	0,3	Nd	4,5
Zr	0,5	Sm	0,7
Ba	1,4	Eu	0,02
Fe	4,5	Gd	0,07
Mn	0,6	∑РЗЭ	~ 10
Cr	0,7	²⁴¹ Am	Индикаторные количества
Ni	0,5	HNO ₃	189
U	0,8	C ₂ H ₂ O ₄	18
Y	0,4	-	-

В соответствии со схемой исходный раствор поступает в ступень 8 блока разделения РЗЭ и ТПЭ (блок I), где на ступенях 1-14 контактирует с экстрагентом, подаваемым в 1 ступень. В ступень 14 подается раствор, содержащий 2,5 моль/л HNO₃. Рафинат выходит из 1 ступени I блока. Выходящий из 14 ступени I блока экстракт поступает на 1 ступень блока рекстракции актинидов (III) (блок II), где на ступень 8 подается рекстрагент. В этом блоке происходит очистка актинидов (III) от урана (VI) и части плутония и нептуния. Экстракт, выходящий из ступени 8 блока II поступает в 4 ступень блока рекстракции актинидов (VI, V, VI) (блок III). Экстрагент выводится с 1 ступени блока III и после содовой промывки поступает в аппарат-сборник, из которого возвращается в цикл.

3.4.1.4 Лабораторная проверка первого блока схемы

Для проверки эффективности разделения актинидов и РЗЭ в первом блоке схемы был проведен пробирочный тест, моделирующий противоточное движение фаз. В таблице 3.14 представлен состав модельного раствора, используемого в опыте.

На рисунке 3.41 представлена полная схема эксперимента. На последней стадии эксперимента производился отбор проб органической и водной фаз на анализ, а также отбор равновесных фаз в соответствии с заданными объемными соотношениями для проверки распределения америция по «ступеням». Для этого в отобранные пробы вводились индикаторные количества ²⁴¹Am.

В таблице 3.15 и 3.16 представлены результаты эксперимента, а также значения некоторых параметров, которые задавались при расчете первого блока: средний

коэффициент РЗЭ и америция по каскаду, а также степень извлечения РЗЭ в экстракт. Как видно, экспериментальные значения коэффициентов распределения РЗЭ принимают значения не более расчетных, поэтому можно предположить, что извлечение РЗЭ в экстракт будет не более принятого при расчетах. Действительно, при расчете было задано извлечение РЗЭ 2 %, а экспериментально достигнуто 1 %.

Некоторые экспериментальные коэффициенты распределения америция немного ниже принятых при расчете, поэтому извлечение америция в экстракт может оказаться немного ниже заданного при расчете. Эта проблема может быть решена, например, за счет небольшого снижения концентраций металлов в исходном растворе.

Таблица 3.15 – Распределение РЗЭ и америция по «ступеням»

Фаза/D	№ «ступени»								Расчетное значение
	1	3	5	7	8	9	11	14	
$C_{\Sigma PZ\text{Э}org}$, г/л	1,6	1,59	1,43	1,68	1,50	0,67	0,18	0,03	-
$C_{\Sigma PZ\text{Э}aq}$, г/л	3,8	5,77	6,14	5,68	6,40	2,31	0,61	0,07	-
$D_{\Sigma PZ\text{Э}}$	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4
D_{Am}	3,3	2,1	1,8	1,2	1,1	1,5	1,8	2,2	2,2
$D_{Am}/D_{\Sigma PZ\text{Э}}$	7,8	7,7	7,6	4,0	4,8	5,0	6,2	4,5	5,5

Таблица 3.16 – Материальный баланс, %

Продукт	Sr	Mo	Zr	Ba	Fe	Mn	Cr	Ni	U	$\Sigma PZ\text{Э}$	Расчетное значение
Исходный раствор	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
«Рафинат»	100	99	91	99	56	7	98	90	<2	86	-
«Экстракт»	0,1	н/о	6	0,1	30	91	0,4	10	98	1	2

Таким образом, проведенный эксперимент подтвердил возможность очистки америция от большей части продуктов деления, включая РЗЭ.

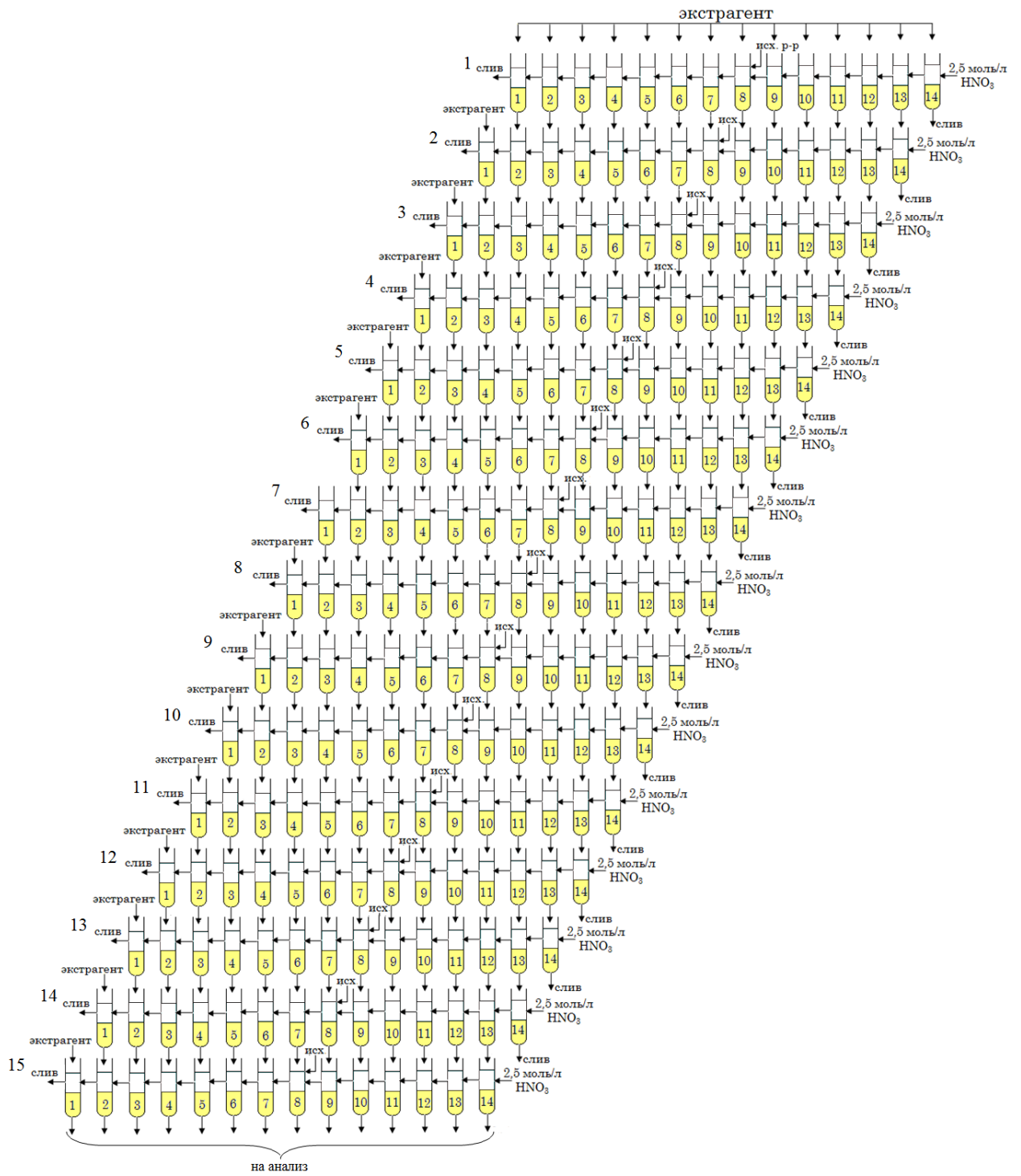


Рисунок 3.41 – Схема эксперимента

1.4.2 Диамиды 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты

3.4.2.1 Влияние концентрации РЗЭ на экстракцию

Была проведена предварительная оценка возможности извлечения америция из растворов с высоким содержанием РЗЭ. В таблице 3.17 показан характер изменения коэффициентов распределения редкоземельных металлов и америция при увеличении концентрации РЗЭ в водной фазе.

Таблица 3.17 – Зависимость коэффициентов распределения металлов от концентрации РЗЭ при экстракции из 3 моль/л HNO_3 . Экстрагент – 0,5 моль/л А-26 в F-3

$C_{\text{РЗЭ}}$, г/л	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Pr	Am
0,1	0,1	0,7	0,4	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	1,4
0,4	0,1	0,9	0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	1,4
1,8	0,2	0,9	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	1,4
4,8	0,2	0,8	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	1,4
9,4	0,1	0,8	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	1,4
17,4	0,2	0,7	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	1,5

Таким образом, америций эффективно извлекается из растворов с концентрацией РЗЭ вплоть до 17 г/л. Увеличение содержания РЗЭ не оказывает заметного влияния на величину коэффициентов распределения.

3.4.2.2 Влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию РЗЭ и америция

Было определено влияние концентрации азотной кислоты в водной фазе на величину коэффициентов разделения америция и РЗЭ (рисунок 3.42). Кислотность водной фазы оказывает сильное влияние на разделение металлов. Наиболее заметно изменяются коэффициенты разделения Am-Y и Am-La. Причем характер их изменения с возрастанием кислотности противоположен. Как можно видеть из зависимостей, представленных на рисунке 1, оптимальной с точки зрения очистки америция от всех РЗЭ, является концентрация азотной кислоты 4 моль/л.

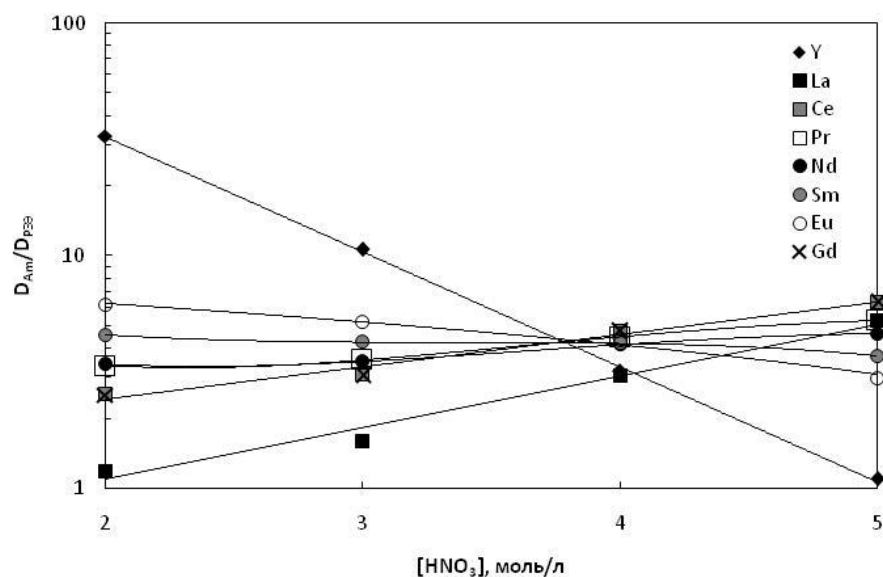


Рисунок 3.42 – Зависимость коэффициентов разделения америция и РЗЭ от концентрации HNO₃. Экстрагент – 0,5 моль/л А-26 в F-3

3.4.2.3 Влияние концентрации экстрагента

Для выбора оптимальной концентрации экстрагента в разбавителе была проверена экстракция америция и РЗЭ из 4 моль/л HNO₃ растворами с различной концентрацией А-26. На рисунке 3.43 представлены зависимости коэффициентов распределения америция и РЗЭ от концентрации экстрагента. При данных условиях оптимальным является интервал концентраций А-26 0,2 – 0,35 моль/л, в котором коэффициенты распределения америция принимают значения более 1, а РЗЭ – менее. Причем селективность экстракции америция выше для растворов с меньшим содержанием А-26 (рисунок 3.44). Хотя при концентрации экстрагента 0,2 моль/л и достигаются самые высокие коэффициенты разделения, но коэффициент распределения америция при этом принимает значение, близкое к 1. Такой состав экстракционной системы не был выбран из-за опасения возможного снижения эффективности экстракции америция из модельных растворов с более сложным составом. Таким образом, был выбран следующий состав экстракционной системы – 0,3 моль/л А-26 в F-3.

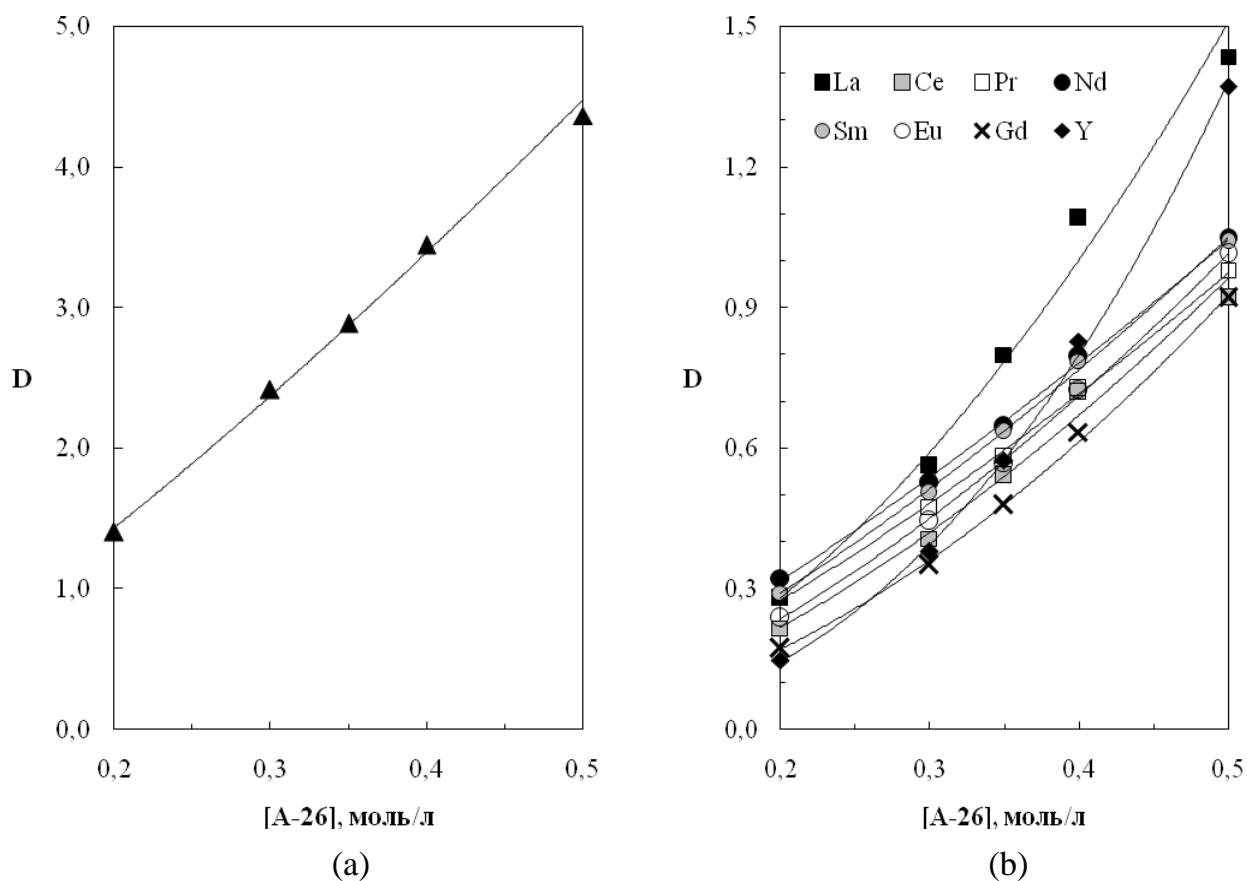


Рисунок 3.43 – Зависимость коэффициентов распределения америция (а) и РЗЭ (б) от концентрации А-26 в F-3 при экстракции из 4 моль/л HNO₃.

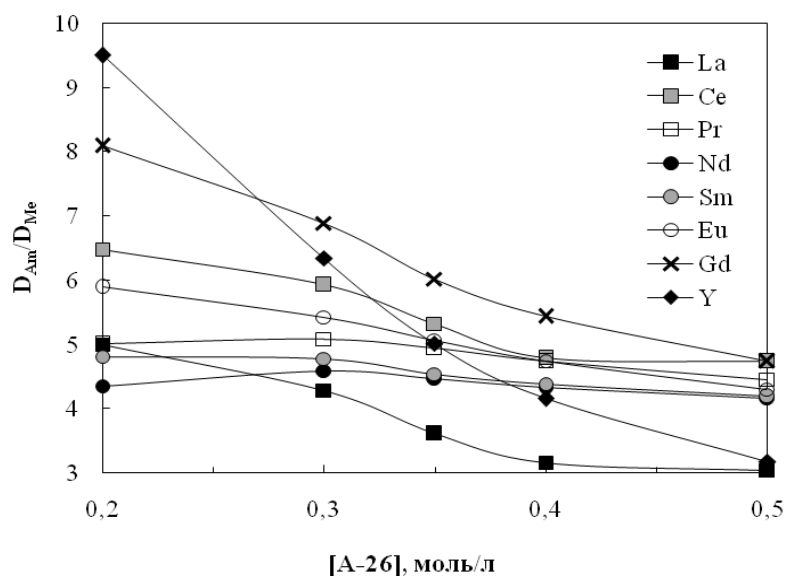


Рисунок 3.44 – Зависимость коэффициентов разделения америция и РЗЭ от концентрации А-26 в F-3

3.4.2.4 Оценка экстрагируемости металлов, содержащихся в модельном растворе

Была проверена экстракция металлов из модельного раствора рафината PUREX-процесса переработки высоковыгоревшего топлива (таблица 3.6). В соответствии с представленными выше данными, концентрация кислоты в исходном модельном растворе была увеличена до 4 моль/л путем добавления концентрированной кислоты, при этом произошло разбавление исходного раствора в 1,1 раз.

Были определены коэффициенты распределения металлов при экстракции из модельного раствора, содержащего 4 моль/л азотной кислоты (рисунок 3.45). Все металлы можно разделить на три группы в соответствии с их коэффициентом распределения: 1) плохо экстрагируемые ($D < 0,1$) – Fe, Ba, Sr, Mo, Ni, Cr, Mn, Cs; 2) средне экстрагируемые ($0,1 < D < 1$) – РЗЭ; 3) хорошо экстрагируемые ($D > 1$) – Am, U, Zr. При этом коэффициенты распределения циркония принимают очень высокие значения – более 10. Извлечение циркония в органическую фазу является нежелательным, т.к. могут возникнуть проблемы с его реэкстракцией. Подавить экстракцию циркония можно введением в исходный раствор органических кислот, образующих неэкстрагируемые комплексы с цирконием, самой известной и эффективной из них является щавелевая кислота. Как видно из данных, представленных на рисунке 3.46, при добавлении 0,1 моль/л щавелевой кислоты коэффициенты распределения циркония заметно снижаются, но все равно превышают значения коэффициентов распределения америция.

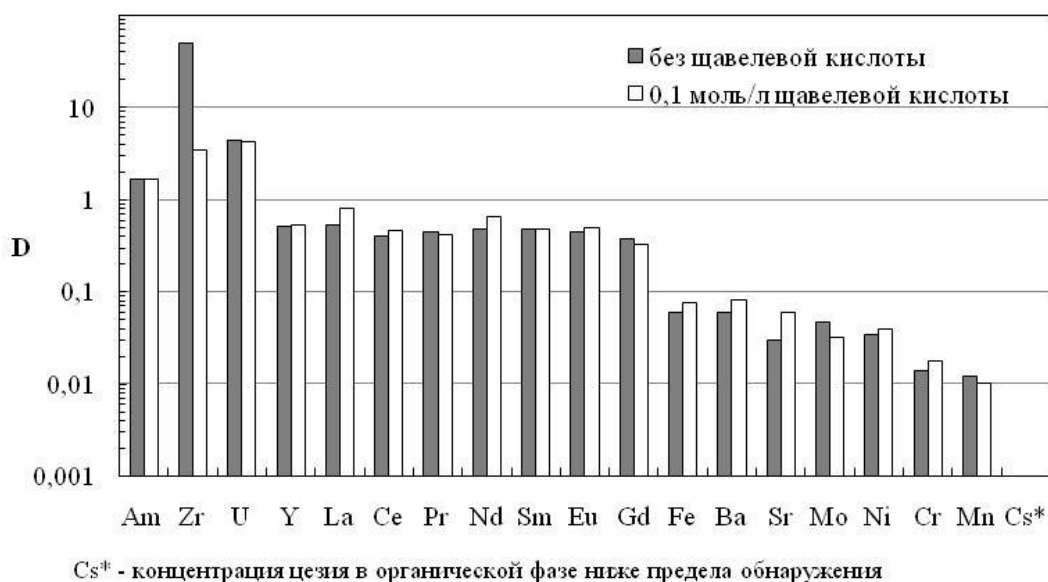


Рисунок 3.45 – Экстракция металлов из модельного раствора, содержащего 4 моль/л HNO_3 . Экстрагент – 0,3 моль/л А-26 в F-3

Было проверено влияние концентрации щавелевой кислоты на экстракцию циркония из 4 моль/л HNO_3 (рисунок 3.46). Увеличение концентрации щавелевой

кислоты приводит к незначительному снижению коэффициентов распределения циркония, поэтому для эффективного подавления его экстракции потребуются достаточно высокие ее концентрации, что неприемлемо. Кроме того, было установлено, что при увеличении солесодержания в модельном растворе происходит увеличение коэффициентов распределения циркония за счет его высаливания (рисунок 3.47). Из-за недостаточной эффективности подавления экстракции циркония было принято решение извлекать америций и цирконий совместно, а за тем разделять их на стадии реэкстракции, т.е., необходимо будет добавить стадию реэкстракции циркония.

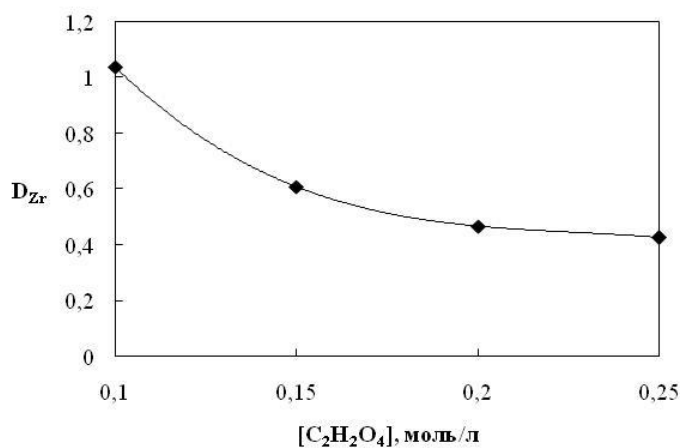


Рисунок 3.46 – Зависимость коэффициентов распределения циркония от концентрации щавелевой кислоты при экстракции из 4 моль/л HNO_3 . Экстрагент – 0,3 моль/л А-26 в F-3

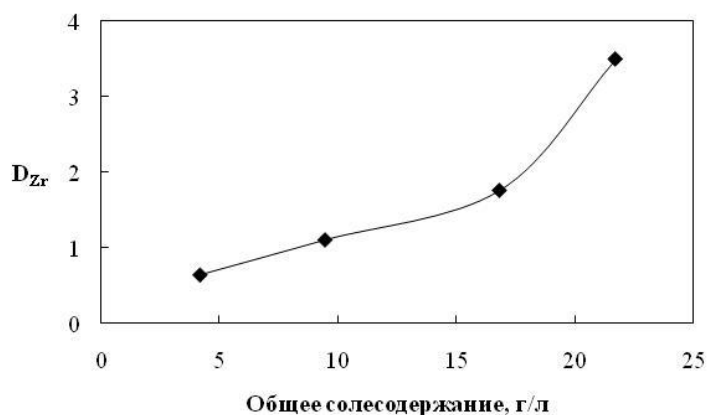


Рисунок 3.47 – Зависимость коэффициентов распределения циркония от общего солесодержания раствора. Водная фаза – модельный раствор (при различном разбавлении) + 4 моль/л HNO_3 + 0,1 моль/л $C_2H_2O_4$. Экстрагент – 0,3 моль/л А-26 в F-3

3.4.2.5 Определение объемных расходов

Поскольку при экстракции А-26 коэффициенты разделения актинидов (III) и РЗЭ принимают невысокие значения (не более 7), их разделение будет проводиться в полном противоточном процессе (рисунок 3.37).

Для экстракционного разделения желательно создание таких условий, при которых коэффициент экстракции ($\varepsilon = D \cdot (V_{\text{org}}/V_{\text{aq}})$) лучше экстрагируемого компонента будет больше 1, а хуже экстрагируемого – меньше 1. В экстракте, поступающем в промывную часть каскада, преимущественно будут содержаться америций, цирконий, уран и часть РЗЭ, которые необходимо реэкстрагировать. О величине коэффициентов распределения разделяемых металлов (РЗЭ и америция) можно судить по данным, представленным на рисунке 3.43. Самое высокое значение имеет коэффициент распределения лантана – 0,6 (при выбранных концентрациях кислоты и экстрагента). Коэффициент распределения америция составляет ~ 2,4. Таким образом, соотношение потоков в промывной части $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$ снизу ограничено условием $\varepsilon_{\text{Am}} > 1$, а сверху – $\varepsilon_{\text{РЗЭ}} < 1$. Тогда $0,4 < V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} < 1,7$. Чем меньше $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$, тем, соответственно, больше расход промывного раствора, и, следовательно, разбавление исходного раствора и объем рафината. Поэтому примем соотношение потоков в промывной части равным 1,4 – 1,5, тогда относительный объемный расход органической фазы $V_{\text{org}} = 1$, а промывного раствора $V_{\text{пр}} \approx 0,7$. При данных относительных объемных расходах в промывной части был выбран относительный расход исходного раствора $V_{\text{исх}}$ и, следовательно, соотношение расходов фаз $V_{\text{org}}^3/V_{\text{aq}}^3$. Поскольку в экстракционной части каскада необходимо осуществить очистку рафината от америция, при выборе $V_{\text{исх}}$ ориентировались на создание условий, позволяющих достичь эффективного извлечения америция в экстракт, т.е. $\varepsilon_{\text{Am}} > 1$. Для этого были определены коэффициенты распределения америция при экстракции из модельного раствора, содержащего 4 моль/л HNO_3 , при различных $V_{\text{исх}}$ и рассчитаны ε_{Am} при данных условиях (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Зависимость коэффициентов распределения и коэффициентов экстракции америция от объемных расходов исходного раствора при $V_{\text{org}} = 1$ и $V_{\text{пр}} = 0,7$.

$V_{\text{исх}}$	$V_{\text{org}}^3/V_{\text{aq}}^3$	D	ε
0,4	0,94	2,0	1,8
0,5	0,90	1,9	1,6
0,6	0,79	1,7	1,4
0,8	0,68	1,7	1,2
1,0	0,60	1,6	0,9
1,2	0,54	1,6	0,8
1,5	0,46	1,4	0,7

$V_{исх}$	V_{org}^3/V_{aq}^3	D	ϵ
1,8	0,41	1,4	0,6
2,0	0,38	1,3	0,5

Как видно, условие $\epsilon_{Am} > 1$ выполняется при $V_{исх} < 1$. В соответствии со значениями коэффициентов экстракции был выбран относительный объемный расход исходного раствора 0,5.

3.4.2.6 Проверка экстракции металлов из модельного раствора при выбранных условиях

Для оценки эффективности работы экстракционной части каскада были приготовлены растворы с различным солесодержанием путем разбавления исходного модельного раствора и определены коэффициенты распределения металлов при экстракции из этих растворов (таблица 3.19). В таблице 3.19 не представлены коэффициенты распределения металлов, значения которых ниже 0,1 (Fe, Ba, Sr, Mo, Ni, Cr, Mn, Cs).

Таблица 3.19 – Коэффициенты распределения металлов при экстракции из разбавленного модельного раствора, содержащего 4 моль/л HNO_3 . Экстрагент – 0,3 моль/л А-26 в F-3. $V_{org}/V_{aq} = 0,9$

Общая концентрация металлов, г/л	Коэффициент распределения										
	Am	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Zr	U
10,4	2,1	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,4	-	4,0
12,5	1,8	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	30	3,8
13,4	1,7	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	50	4,4
16,7	1,8	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	60	4,2
28,8	1,9	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	50	4,3

Для оценки работы промывной части были определены коэффициенты распределения металлов при четырех последовательных контактах экстракта, полученного при извлечении металлов из модельного раствора с солесодержанием 28,8 г/л (таблица 3.19) со свежими порциями промывного раствора (4 моль/л HNO_3). Состав экстракта по металлам показан в таблице 3.20, результаты представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.20 – Содержание металлов в экстракте

Металл	Концентрация, г/л	Металл	Концентрация, г/л
Cs	н/о	La	0,74
Sr	н/о	Ce	1,10
Ba	н/о	Pr	0,2
Mn	н/о	Nd	1,9
Ni	н/о	Eu	0,11
Mo	н/о	Sm	0,42
Zr	0,37	Gd	0,11
Fe	0,1	Y	0,24
Cr	н/о	U	0,46
^{421}Am	Индикаторные количества	-	-

Таблица 3.21 – Коэффициенты распределения металлов при реэкстракции 4 моль/л HNO_3 . $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1,4$

Контакт	Коэффициент распределения										
	Am	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Zr	U
1	1,9	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	>100	4,3
2	2,0	0,5	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	>100	4,1
3	2,1	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	>100	4,6
4	2,3	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	-	>100	4,3

Таким образом, при выбранных условиях коэффициенты экстракции РЗЭ и америция в обеих частях каскада принимают оптимальные для разделения значения.

3.4.2.7 Определение числа теоретических ступеней

Коэффициенты распределения америция и РЗЭ при экстракции практически не зависят от концентрации металлов (таблица 3.19, 3.21). При постоянных значениях коэффициентов распределения разделяемых металлов необходимое число теоретических ступеней каскада (N) можно оценить при помощи простого расчета. При расчете было принято, что $D_{\text{Am}} \approx 1,8$; $D_{\text{РЗЭ}} \approx 0,6$.

Число теоретических ступеней экстракционной (N_3) и промывной ($N_{\text{пр}}$) частях каскада определялось по формулам 1 и 2.

При $D_{\text{Am}} = 1,8$; $D_{\text{РЗЭ}} = 0,6$; $\eta_{\text{Am}} = 0,999$; $\eta_{\text{РЗЭ}} = 0,02$ получаем $N_{\text{пр}} = 13$, $N_3 = 13$.

3.4.3 Блок реэкстракции ТПЭ

Для выбора условий разделения экстрагированных ТПЭ и циркония были определены коэффициенты распределения этих металлов при совместной экстракции из растворов с различной концентрацией азотной кислоты (рисунок 3.48). Таким образом, наиболее оптимальным реэкстрагентом для америция является раствор, содержащий 2 моль/л HNO_3 . Было определено влияние концентрации циркония на экстракцию (таблица 3.22).

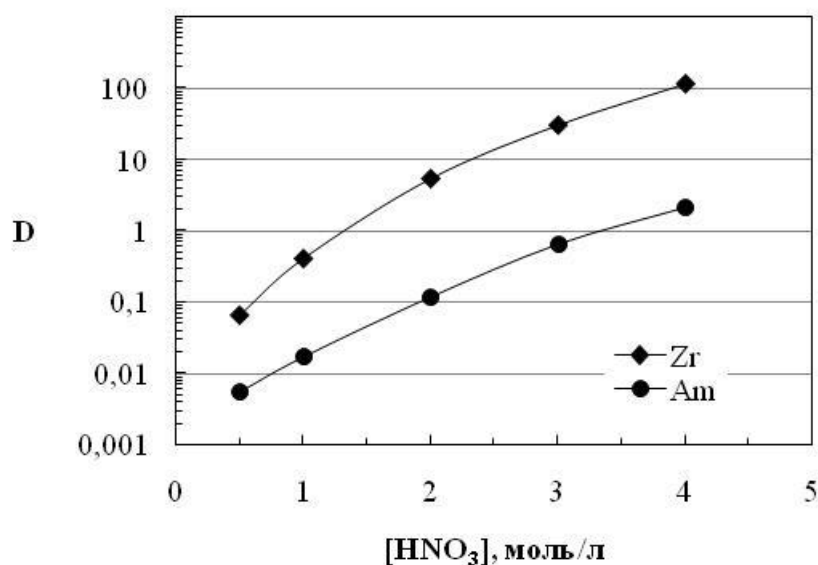


Рисунок 3.48 – Зависимость коэффициентов распределения америция и циркония при экстракции из азотнокислых растворов. Экстрагент – 0,3 моль/л А-26 в F-3. $[\text{Zr}]_{\text{исх}} \approx 0,23$ г/л

Таблица 3.22 – Зависимость коэффициентов распределения циркония и америция от концентрации циркония.

$[\text{Zr}]_{\text{исх}}$, г/л	D_{Zr}	D_{Am}
0,06	4,3	0,10
0,2	4,5	0,10
0,6	4,4	0,08
1,6	2,9	-
2,7	1,8	0,04

Коэффициенты распределения циркония практически не изменяются вплоть до исходной концентрации 0,6 г/л. Следует отметить, что с учетом разбавления исходного модельного раствора, концентрация циркония в экстракте составит около 0,3 г/л. Коэффициенты распределения америция позволяют проводить реэкстракцию при

соотношении объемных расходов органической и водной фаз $V_{org}/V_{aq} = 5$. Для проверки выбранных условий реэкстракции ТПЭ был проведен следующий эксперимент. Экстрагент контактировался с раствором, содержащим 0,3 г/л Zr + 4 моль/л HNO_3 . В результате был получен экстракт с содержанием циркония 0,3 г/л. Затем этот экстракт контактировался четыре раза с раствором, содержащим 2 моль/л HNO_3 при $V_{org}/V_{aq} = 5$. Определялись коэффициенты распределения циркония и америция (таблица 3.23). Значения коэффициентов распределения металлов при первом контакте заметно выше, чем значения, полученные при последующих контактах. Это может быть связано с повышением кислотности водной фазы вследствие реэкстракции азотной кислоты, содержащейся в органической фазе. Действительно, как видно из таблицы 3.24, при первом контакте концентрация кислоты в водной фазе выше исходной.

Таблица 3.23 – Коэффициенты распределения америция и циркония при реэкстракции 2 моль/л HNO_3 . Экстракт – 0,3 моль/л А-26 в F-3 + 0,31 Zr г/л + ^{241}Am . $V_{org}/V_{aq} = 5$

Контакт	D_{Zr}	D_{Am}
1	13	0,2
2	4,8	0,1
3	4,0	0,1
4	4,2	0,1

Таблица 3.24 – Концентрация кислоты в водной фазе после реэкстракции 2 моль/л HNO_3 . Экстракт – 0,3 моль/л А-26 в F-3 + 0,31 Zr г/л + ^{241}Am . $V_{org}/V_{aq} = 5$

Раствор	[HNO_3], моль/л
Реэкстрагент	2,1
Водная фаза 1 контакт	2,7
Водная фаза 2 контакт	2,2
Водная фаза 3 контакт	2,1

Заметное повышение концентрации кислоты будет происходить только на первой ступени блока, на которую поступает экстракт, и с которой выходит реэкстракт америция. На остальных ступенях концентрация кислоты будет практически равна ее концентрации в реэкстрагенте. Увеличение коэффициентов распределения америция при первом контакте органической фазы с реэкстрагентом необходимо учитывать при определении оптимального отношения объемных расходов фаз. Принимая во внимание все вышеизложенное, было принято отношение объемных расходов $V_{org}/V_{aq} = 2,5$, тогда

при $D_{Am} = 0,1$ необходимое число теоретических ступеней рекстракции можно рассчитать по формуле:

$$N = \frac{\lg(\rho_{Am} - \varphi_{Am}) - \lg(1 - \varphi_{Am})}{\lg\rho_{Am}} - 1 \quad (3)$$

где $\rho_{Am} = 1/(D_{Am} \cdot \alpha)$ – коэффициент рекстракции;

$\alpha = 2,5$ – отношение объемных расходов органической и водной фаз;

φ_{Am} – извлечение америция в рекстракт.

При $\varphi_{Am} = 0,9999$ число теоретических ступеней составит примерно 7.

3.4.4 Блок рекстракции циркония

В качестве рекстрагента циркония был проверен раствор состава 0,1 моль/л $H_2C_2O_4$ + 0,1 моль/л HNO_3 . При экстракции из этого раствора коэффициент распределения циркония принимает значение $\sim 0,05$ при его исходной концентрации 0,23 г/л. Такие значения коэффициентов распределения позволяют проводить рекстракцию при максимально высоком отношении объемных расходов органической и водной фаз, равном 5, и тем самым сконцентрировать цирконий в рекстрате.

Были определены коэффициенты распределения циркония при рекстракции из органической фазы, содержащей различные концентрации циркония при $V_{org}/V_{aq} = 5$ (таблица 3.25). Извлечение циркония в органическую фазу проводилась из 2 моль/л HNO_3 .

Таблица 3.25 – Рекстракция циркония раствором, содержащим 0,1 моль/л $H_2C_2O_4$ + 0,1 моль/л HNO_3 . $V_{org}/V_{aq} = 5$

$[Zr]_{org}^{исх}$, г/л	$[Zr]_{org}$, г/л	$[Zr]_{aq}$, г/л	D
0,34	0,18	0,79	0,2
0,26	0,16	0,47	0,3
0,12	0,07	0,25	0,3
0,06	0,04	0,12	0,3
0,03	0,02	0,04	0,5

Таким образом, при $V_{org}/V_{aq} = 5$ эффективная рекстракция циркония в противоточном режиме невозможна, т.к. коэффициент рекстракции циркония $\rho_{Zr} = 1/(D_{Zr} \cdot V_{org}/V_{aq})$ будет больше 1. Поскольку изменение отношения объемных расходов фаз оказывает такое сильное влияние на распределение, было решено оставить $V_{org}/V_{aq} =$

1. При этих условиях для полного извлечения циркония потребуется не более 4 ступеней.

3.4.5 Описание технологической схемы

Технологическая схема стенда представлена на рисунке 3.49, а составы и относительные расходы технологических растворов - в таблице 3.26.

В соответствии со схемой исходный раствор поступает в ступень 13 блока разделения РЗЭ и ТПЭ (блок I), где на ступенях 1-26 контактирует с экстрагентом, подаваемым в 1 ступень. В ступень 26 подается раствор, содержащий 4 моль/л HNO_3 . Рафинат выходит из 1 ступени I блока.

Выходящий из 26 ступени I блока экстракт подается на 1 ступень блока реэкстракции ТПЭ (блок II), где на ступень 7 подается реэкстрагент ТПЭ.

Выходящий из 7 ступени II-го блока экстракт поступает в 1 ступень блока реэкстракции циркония (блок III), где на 4 ступенях происходит реэкстракция циркония реэкстрагентом, дозируемым в ступень 4. Выходящий из III блока экстрагент после регенерации выводится в аппарат-сборник, из которого возвращается в цикл.

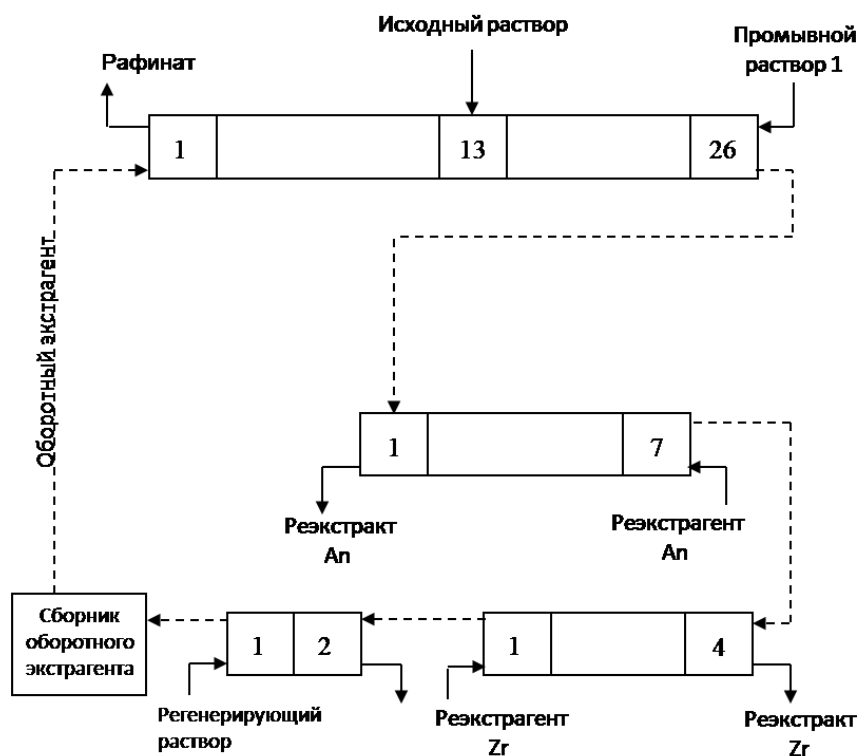


Рисунок 3.49 – Принципиальная технологическая схема процесса фракционирования

Таблица 3.26 – Составы и относительные расходы технологических растворов

Поток	Состав	Относительный расход
Исходный раствор	Таблица 3.27	1
Экстрагент	0,3 моль/л А-26 в F-3	2
Промывной раствор	4 моль/л HNO ₃	1,4
Реэкстрагент ТПЭ	2 моль/л HNO ₃	0,8
Реэкстрагент Zr	0,1 моль/л H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 моль/л HNO ₃	2
Регенерирующий раствор	3 % Na ₂ CO ₃	0,4

Таблица 3.27 – Состав исходного раствора

Компонент	Концентрация, г/л	Компонент	Концентрация, г/л
Cs	2,9	La	2,0
Sr	1,5	Ce	3,2
Ba	1,2	Pr	0,3
Mn	0,6	Nd	5,6
Ni	0,7	Eu	0,4
Mo	0,5	Sm	1,2
Zr	0,6	Gd	0,4
Fe	5,2	Y	0,7
Cr	0,8	ΣPЗЭ	13,7
U	0,7	HNO ₃	252
²⁴¹ Am	Индикаторные количества	-	-

3.5 Сравнение предложенных схем фракционирования

Были предложены две схемы для выделения актинидов из ВАО на основе диаминов гетероциклических дикарбоновых кислот. Обе схемы рассчитаны на одинаковое извлечение америция и степень его очистки. В таблице 3.28 представлены основные сравнительные характеристики этих схем.

Таблица 3.28 – Сравнение схем фракционирования

Параметр	Дур-7	А-26
Расчетная степень очистки америция от РЗЭ	50	50
Общее число ступеней	28	39
Относительный объем вторичных отходов (по сравнению с объемом исходного р-ра)	3,5	5,6
Концентрация РЗЭ в исходном растворе	~ 8-10 г/л	Не менее 15 г/л
Разделение актинидов	Возможно отделить актиниды (III) от урана и части плутония и нептуния на реэкстракции	Все актиниды выделяются совместно
Удаление циркония	Экстракция Zr подавляется экстракцию циркония в первом блоке щавелевой кислотой	Для удаления циркония из экстракта вводится дополнительная операция
Необходимость корректировки состава раствора ВАО, поступающего на переработку	Введение щавелевой кислоты	Повышение концентрации HNO_3 до 4 моль/л

Таким образом, к достоинствам схемы фракционирования системами на основе Дур-7 можно отнести меньшее количество ступеней, меньший объем вторичных отходов, возможность подавления экстракции циркония на первой стадии и возможность разделения актинидов. Достоинством схемы фракционирования системами на основе А-26 является возможность переработки растворов с более высоким солесодержанием.

В дальнейшем планируется проведение стендовых испытаний обеих схем.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что зависимости экстракционного поведения диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты от структуры аналогичны подобным зависимостям, выявленным при изучении других соединений класса диамидов гетероциклических дикарбоновых. Наиболее высокая экстракционная способность и селективность достигается для диамидов, которые имеют неразветвленные алкильные фрагменты в пара-положении арильного заместителя у амидного атома азота.
2. Установлено, что наиболее эффективное извлечение и разделение актинидов (III) и лантанидов достигается при использовании ароматических фторированных разбавителей.
3. На основании экстракционных данных и данных рентгеноструктурного анализа показано преимущественное образование моносолеватов металлов с изученными диамидами гетероциклических дикарбоновых кислот.
4. Предложена новая экстракционная система для извлечения актинидов из ВАО – диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в полярных фторированных разбавителях. Эти системы характеризуются высокой эффективностью при экстракции актинидов из азотнокислых сред. Коэффициенты распределения пары америций-европий достигают значений от 10 и выше при экстракции из растворов азотной кислоты.
5. Показана возможность разделения актинидов (III) и РЗЭ при экстракции системами на основе диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты из азотнокислых растворов. Продемонстрирована возможность разделения актинидов (III) и актинидов (IV, V, VI) при варьировании кислотности водной фазы.
6. Показана возможность разделения актинидов (III) и тяжелых лантанидов при экстракции диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты из азотнокислых сред. Продемонстрирована достаточно высокая селективность диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при разделении лантанидов. Значения коэффициентов распределения металлов в ряду металлов от лантана до лютеция снижаются примерно на четыре порядка.
7. Произведено сравнение экстракции актинидов (III) и лантанидов различными диамидами гетероциклических дикарбоновых кислот. Показано, что введение в молекулу диамида дополнительных мягких доноров (атомов азота), в общем, повышает селективность разделения америция и лантанидов. Введение жесткой фенантролиновой группировки привело к увеличению экстракционной способности по отношению к актинидам (III) и снижению селективности отделения их от легких лантанидов.

8. Предложены экстракционные схемы для выделения актинидов из ВАО с высоким солесодержанием системами на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Zhu Y., Jiao R., Wang S., Fan S., Liu B., Zheng H. S. Z., Chen S. /An Extractant (TRPO) for the Removal and Recovery of Actinides from High Level Radioactive Liquid Waste// Proceeding of International Conference ISEC'83, Aug 26 – Sep 2, 1983, Denver, CO, p. 9;

2 Способ извлечения лантанидов и актинидов из азотнокислых: пат. 2193012 Рос. Федерация; C01F17/00, C01G56/00 / Громов Г.Ф., Дзекун Е.Г., Домнин В.В. и др.; заявитель и патентообладатель Производственное объединение «Маяк». - № 2000131234/12; заявл. 13.12.200; опубл. 20.11.2002

3 Zhu Y. and Song C. / Recovery of neptunium, plutonium and americium from high active waste // *Transuranium Elements: A Half Century*, 1992, Washington, DC, pp. 318–330.

4 Zhu Y. and Jiao R. / Chinese Experience in the Removal of Actinides from Highly Active Waste by Trialkylphosphine-Oxide Extraction // *Nucl. Technol*, 1994, V. 108, 361–369;

5 Glatz J. P., Song C., Koch L. H. B., He X. M. / Hot Tests of the TRPO Process for the Removal of TRU Elements from HLLW // *Proceeding of International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems (Global'95)*, Sep. 1995, Versailles, France;

6 Murali, M. S. and Mathur, J. N. / Use of a mixture of trpo and tbp for the partitioning of actinides from high-level waste solutions of purex origin and its comparison with cmpp and other phosphorus-based extractants // *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2001, V. 19, pp. 61–77;

7 Morita Y., Kubota M. /Research and Development on the Partitioning Process at JAERI // *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1987, V.24, pp. 227–232;

8 Zhang P., Song C. L., Liang J. F., Xin R. X. / Extraction and retention of plutonium with Y-irradiated 30% trialkylphosphine oxide-kerosene solution // *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2001, V.19, pp. 79–89;

9 Musikas C. / Trends in the Separation Chemistry for Nuclear fuels reprocessing // *Proceeding of Nuclear and radiochem. Symp. IGGAR*, 1995, Kalpakam, India, pp. 12-19;

10 А. М. Розен, В. И. Волк, А. Ю. Бахрушин, Б. С. Захаркин, Н. А. Карташева, Б. В. Крупное, З. И. Николотова / Экстрагенты для глубокого извлечения ТПЭ из отходов радиохимических процессов // *Радиохимия*, 1999, том 41, вып. 3 с. 205-212;

11 Sasaki Y.; Umetani, S. J. / Comparison of four bidentate phosphoric and diamide compounds for the extractability of actinides // *J. Nucl. Sci. Tech.*, 2006, V.43, 794-797;

12 Kulyako Y. M.; Malikov D. A.; Chmutova M. K.; Litvina M. N.; Myasoedov B. F. / New method for actinide and rare-earth element recovery by

diphenyl[dibutylcarbamoylmethyl]phosphine oxide from nitric acid solutions // *J. Alloys Compd.*, 1998, V. 271–273, pp.760-764;

13 Чмутова М. К., Куляко Ю. М., Литвина М. Н., Маликов Д. А., Мясоедов Б. Ф./ Экстракция актиноидов и лантаноидов дифенил[дибутилкарбамоилметил] фосфиноксидом в отсутствие растворителя // *Радиохимия*, 1998, том 40, вып. 3 с. 241-247;

14 Horwitz E.P., Schulz W.W. / *Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities*, Chapter XX. A.H. Bond, M.L. Rodgers, eds. /Amer.Nucl.Soc. – 1998;

15 Koma Y., Watanabe M., Nemoto S., Tanaka Y. / A counter current experiment for the separation of trivalent actinides and lanthanides by the setfics process // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1998, V.16(6), pp. 1357-1367;

16 Facchini A., Amato L., Nannicini R. / A two-cycle process for enhanced actinide separation from radioactive liquid wastes // *Sep.Sci. Technol.*, 1996, V. 31(16), pp. 2245-2256;

17 V.N. Romanovskiy, I.V. Smirnov, A.Yu. Shadrin, A.A. Murzin, B.F. Myasoedov, M.K. Chmutova, M.V. Logunov, V.A. Mezentcev, A.K. Polunin / Use of modified TRUEX-process for reprocessing of HLW at “Mayak” PA”. / *Proceeding of International Conference Spectrum’98*, Sept. 13-18, 1998, Denver, Colorado, USA, pp. 576-580.

18 Romanovskiy V.N., Smirnov I.V. / Diphenyl-[dialkylcarbamoylmethylene]-phosphine oxide as extractants for recovery of TUE from HLW // *Proceeding of International Conference Spectrum’94*, Atlanta, USA, 1994, Proc., Amer. Nucl. Soc. Inc., USA, 1994, p. 833-835.

19. Ozawa M., Koma Y., Nomura K., Tanaka Y. / Separation of actinides and fission products in high-level liquid wastes by the improved TRUEX process // *J. of Alloys Compd.*, 1998, V. 271-273, pp. 538-543;

20. Koma Y., Watanabe M., Nemoto S., Tanaka Y. / A Counter Current Experiment for the Separation of Trivalent Actinides and Lanthanides by the SETFICS Process // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1998, V.16(6), pp. 1357-1367;

21 Shadrin A., Kamachev V., Kvasnitskyet I., Romanovsky V., Bondin V., Krivitsky Y., Alekseenko S. / Extraction reprocessing of HLW by modified SETFICS-process // *Proceedings of International Conference GLOBAL 2005*, Oct 9-13, 2005, Tsukuba, Japan, , Paper No. 129;

22. Koma Y., Watanabe M., Nemoto S., Tanaka Y. / Trivalent f-element intra-group separation by solvent extraction with CMPO-complexant system // *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1998, V.35(2), pp. 130-136;

23 Nilsson M., Nash K.L. / Review article: A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2007, V. 25 (6), pp. 665 -701;

24 Method for separating americium and curium from the lanthanide rare earths and yttrium: US Patent // Kappelman, F.A. ;Weaver,B., 3,230,036, Jan. 18, 1966;

25 Persson G. E., Svantesson S., Wingefors S., Liljenzin, J. O. / Hot test of a talspeak procedure for separation of actinides and lanthanides using recirculating DTPA-lactic acid solution // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1986, V. 2, 89–113;

26 Lumetta G.J., Gelisb A.V., Braleya J.C., Cartera J.C., Pittmana J.W., Warnera M.G., Vandegriftb G.F./ The TRUSPEAK Concept: Combining CMPO and HDEHP for Separating Trivalent Lanthanides from the Transuranic Elements // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2013, V. 31, Issue 3, / pp. 223-236;

27 Dhama P.; Chitnis R. R.; Gopalakrishnan V.; Wattal P. K.; Ramanujam A.; Bauri A. K. / Studies on the Partitioning of Actinides from High Level Waste Using a Mixture of HDEHP and CMPO as Extractants // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2001, V. 36, 325–335;

28 Tkac P., Vandegrift G.F., Lumetta G.J., Gelis A.V. / Study of the interaction between HDEHP and CMPO and its effect on the extraction of selected lanthanides // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, V. 51, Issue 31, pp. 10433-10444;

29 Morita Y., Kubota M. / Extraction of Pentavalent Neptunium with di-Isodecyl Phosphoric Acid // *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1987, V. 24 (3), pp. 227-232;

30 Morita Y., Kubota M. / Extraction Of Neptunium With Di-Isodecyl Phosphoric Acid From Nitric Acid Solution Containing Hydrogen Peroxide // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1988, V. 6 (2), pp. 223-246;

31 Morita Y., Glatz J.-P., Kubota M., Koch L., Pagliosa G., Roemer K., Nicholl A. / Actinide partitioning from HLW in a continuous DIDPA extraction process by means of centrifugal extractors // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1996, V. 14 (3), pp. 385 – 400;

32 Musikas C. / Potentiality on nonorganophosphorus extractant in chemical separations of actinides // *Sep. Sci. Technol.*, 1988, V. 23(12,13), pp. 1211-1226;

33 Mowafy E.A., Aly H.F. / Extraction behaviours of Nd(III), Eu(III), La(III), Am(III) and U(VI) with some substituted malonamides from nitrate medium. / *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2002, V. 20(2), pp.177-194;

34 Mahajan G. R., Prabhu D. R., Manchanda V. K., Badheka L. P. / Substituted malonamides as extractants for partitioning of actinides from nuclear waste solutions // *Waste Management.*, 1998, V. 18, № 2., pp. 125-133;

-
- 35 Cuillerdier C., Musikas C., Hoel P., Nigond L., Vitart X. / Malonamides as new extractants for nuclear waste solution // *Sep. Sci. Technol.*, 1991., V. 26, № 9., pp. 1229-1244;
- 36 Sprjuth L., Liljenzin J.O., Skalberg M., Hudson M.N., Chan G.Y.S., Drew M.G.B., Feaviour M, Iveson P.B., Madic C. / Extraction of actinides and lanthanides from nitric acid solution by malonamides // *Radiochim. Acta.*, 1997, V. 78, № 1, pp. 39-46;
- 37 Nakamura T., Miyake C. / Coordination structure of lanthanide(III)(NO₃)₃-diamide complexes // *J. Alloy Compd.*, 1995., V. 225, pp. 334-337;
- 38 Nakamura T., Miyake C. / Coordination structure of lanthanide(III) and uranyl(VI) nitrate complexes with N,N'-dimethyl- N,N'-dibutylmalonamide. Part II // *J. Alloy Compd.*, 1996., V. 233, pp. 1-14;
- 39 Lumetta G.J., McNamara B.K., Rapko B.M., Sell R.L., Rogers R.D., Broker G., Hutchison J.E./ Synthesis and characterization of mono- and bis-(tetraalkylmalonamide)-uranium(VI) complexes // *Inorg. Chim.Acta.*, 2000, V. 103, pp. 103-108;
- 40 Manchanda V. K., Pathak P.N. / Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview // *Sep. Pur. Tech.*, 2004, V. 35, pp. 85-103;
- 41 Nigond L., Condamines N., Cordier P.Y., Livet J., Madic C., Cuillerdier C., Musikas C., Hudson M.J. / Recent advances in the treatment of nuclear wastes by the use of diamide and picolinamide extractants // *Sep. Sci. Technol.*, 1995., V. 30, № 7-9. pp. 2075-2099;
- 42 Sriram S., Manchanda V.K. / Transport of metal ions across a supported liquid membrane (SLM) using Dimethyldibutyltetradecyl-1,3-malonamide (DMDBTDMA) as the carrier // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2002, V. 20, № 1, pp. 97-114;
- 43 Courson O., Leburn M., Malmbeck R., Pagliosa G., Römer K., Sätmark B., Glatz J.-P. / Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. Part 1- Demonstration of extraction performances and hydraulic behaviour of the solvent in a continuous process // *Radiochim. Acta.*, 2000, V. 88, № 12, pp. 857-863;
- 44 Gannaz B., Chiarizia R., Antonio M.R., Hill C., Cote G. / Extraction of lanthanides(III) and Am(III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2007, V. 25, № 3, pp. 313-337;
- 45 Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. / Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning // *Chem. Rev.*, 2012, 112 (3), pp. 1751-1772;
- 46 Stephan H., Gloe K., Beger J., Muhl P. / Liquid-liquid extraction of strontium with amidopodands // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1991, 9(3), pp. 435-458;

-
- 47 Stephan H., Gloe K., Beger J., Muhl P. / Liquid-liquid extraction of metal ions with amidopodands.II // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1991, 9(3), pp. 459-469;
- 48 Sasaki, Y.; Choppin, G. R. / Solvent extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and its analogous compounds // *Anal. Sci.*, **1996**, V. 12 (2), pp. 225 – 230;
- 49 Sasaki Y., Choppin G.R. / Extraction of Np(V) by N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide // *Radiochim. Acta*, 1998, V. 80 (2), pp. 85-88;
- 50 Mowafy E .A., Aly, H. F. / Synthesis of some N,N,N',N'-tetraalkyl-3-oxa-pentane-1,5-diamide and their applications in solvent extraction // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2007, V. 25 (2), 205 – 224;
- 51 Chen J., Wang S., Wang X. /Studies on the extraction of actinides, europium and technetium by diamide derivatives // *Proceeding of International Conference Global 2003*, New Orleans, LA, Sept 16-20, 2003; Vol. 2, pp. 1915-1919;
- 52 Sasaki Y., Kimura T. / Extraction of Am(III), Th(IV), Np(V) and U(VI) by bidentate and tridentate diamides // *Proceeding of International Conference ISEC 2005*, Beijing, China, paper A327;
- 53 Sasaki Y., Tachimori S. / Extraction of actinides(III), (IV), (V), (VI), and lanthanides(III) by structurally tailored diamides // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2002, V. 20(1), pp. 21-34;
- 54 Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. / The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃ – n-dodecane system // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2001, V. 19(1), pp. 91-103;
- 55Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S.Tachimori. /The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃ – n-dodecane system. /*Solv. Extr. Ion Exch.*, 2001, 19 (1), pp. 91-103;
- 56 Hirata M., Guilbaud P., Dobler M., Tachimori S. / Molecular dynamics simulations for the complexation of Ln³⁺ and UO₂²⁺ ions with tridentate ligand diglycolamides (DGA) // *PCCP: Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, V. 5, pp. 691-695;
- 57 Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. / Cumulative study on solvent extraction of elements by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane. // *Anal. Chim. Acta*, **2004**, V. 527, pp. 163-168;
- 58 Sasaki Y., Suzuki S., Tachimori S., Kimura T. / An innovative chemical separation process (ARTIST) for treatment of spent nuclear fuel // *Proceeding of International Conference Global 2003*, New Orleans, LA, Sept 16-20, 2003; Vol. 2, pp.1266-1269;

-
- 59 Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Parmar V.S. / N,N,N',N'-TetraoctylDiglycilamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW) // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2005, V. 23(4), pp. 463-479;
- 60 Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T. / An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2007, V. 25 (2), 187-204;
- 61 Nave S., Modolo G., Madic C., Testard F. / Aggregation Properties of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) in n-Dodecane // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2004, V. 22 (4), pp. 527-551;
- 62 Yaita T., Herlinger A.W., Thiyagarajan P., Jensen M.P. / Influence of extractant aggregation on the extraction of trivalent f-element cations by a tetraalyldiglycolamide // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2004, V. 22 (4), pp. 553-571;
- 63 Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. / Study on the extraction of trivalent lanthanide ions with N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylmalonamide and diglycolamide. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1999, V. 239 (2), pp. 381-384;
- 64 Sugo Y., Sasaki Y., Tachimori S. / Studies on hydrolysis and radiolysis of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide // *Radiochim. Acta*, 2002, V. 90, pp. 161-165;
- 65 Sasaki Y., Suzuki S., Tachimori S., Kimura T. / An innovative chemical separation process (ARTIST) for treatment of spent nuclear fuel // *Proceeding of International Conference Global 2003, New Orleans, LA, Sept 16-20, 2003; Vol. 2*, pp.1266-1269;
- 66 Modolo G., Asp H., Schreinemachers C., Vijgen H. / Development of a TODGA based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2007, V. 25, pp. 703–721;
- 67 Modolo G., Asp H., Malmbeck R., Magnusson D., Sorel C., Vijgen H. / Demonstration of a TODGA-Based Continuous Counter-Current Extraction Process for the Partitioning of Actinides from a Simulated PUREX Raffinate, Part II: Centrifugal Contactor Runs // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2008, V. 26, pp. 62–76;
- 68 Modolo G., Magnusson D., Christiansen B., Glatz J.-P., Malmbeck R., Serrano-Purroy D., Sorel C. / Demonstration of a TODGA based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides from a PUREX Raffinate Part III: Centrifugal Contactor Run using Genuine Fuel Solution // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2009, V. 27, pp. 26–35;
- 69 Sypula M., Wilden A., Schreinemachers C., Modolo G. / Separation of An(III) from PUREX raffinate as an innovative SANEX process based on a mixture of TODGA/TBP //

Proceedings of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal, 31 March – 2 April 2010;

70 Geist A., Müllich U., Magnusson D., Kaden P., Modolo G., Wilden A., Zevaco T. / Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2012, V. 30 (5), pp.433 – 444;

71 Wilden A., Modolo G., Sypula M., Geist A., Magnusson D. / The Recovery of An(III) in an innovative-SANEX process using a TODGA-based solvent and selective stripping with a hydrophilic BTP // *Procedia Chem.*, 2012, V. 7, pp. 418-424;

72 Iqbal M., Huskens J., Verboom, W., Sypula M., Modolo G. / Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives // *Supramolecular Chemistry*, 2010, V. 22 (11-12), pp. 827-837;

73 M. Alyapyshev, V. Babain, I. Eliseev, L. Tkachenko. / Actinides and lanthanides extraction by diglycolic acid diamides in new polar fluorinated diluents. // 2011 International conference on advanced nuclear fuel cycles and systems «Global 2011» Japan, Makuhari Messe, Dec. 11-16, 2011, paper No. 357771

74 Musikas C. / Actinide-lanthanide group separation using sulfur and nitrogen donor extractants // *Proceedings of an International Symposium on Actinide/Lanthanide separations*, World Scientific Publishing, Singapore, 1985, p. 19;

75 Fitoussi R., Musikas C., Ranarivello H. / Separating Actinides and Lanthanides From an Aqueous Acide Solution // *Europe Patent*, 1982, EP 43765;

76 Zhu Y. J., Chen J., Coppin G.R. / Extraction of americium and fission product lanthanides with Cyanex 272 and Cyanex 301 / *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1996, V. 14 (4), pp.543 – 553;

77 Zhu Y., Chen J., Jiao R. / Extraction of Am(III) and Eu(III) from Nitrate Solution with Purified CYANEX 301 // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1996, V. 14, pp. 61 - 68;

78 Jarvinen G. D., Barrans Jr. R. E., Schroeder N. C., Wade K. L., Jones M. M., Smith B. F., Mills J. L., Howard G., Freiser H., Muralidharan S. / Selective Extraction of trivalent actinides from lanthanides with dithiophosphinic acids and tributylphosphate // *Separation of f-Elements* (Nash, K. L., Choppin, G. R., eds.) Plenum Press, New York (1995), p. 571;

79 Modolo G., Odoj R. / The separation of trivalent actinides from lanthanides by dithiophosphinic acids from HNO₃ acid medium // *J. Alloys Compd.* 1998, V. 271–273, pp. 248 – 251;

80 Modolo G., Odoj R. / Synergistic selective extraction of actinides(III) over lanthanides from nitric acid using new aromatic diorganyldithiophosphinic acids and neutral organophosphorus compounds // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1999, V. 17 (1), 33 – 53;

81 Qichu X.; Jianfeng W.; Yinzhong C.; Lixing Z.; Yusheng Y. / Extraction of Am(III) and lanthanides(III) with organo dithiophosphinic acids // *Radiochim. Acta*, 2008, V. 96 (12), 771 – 780;

82 Peterman D. R., Greenhalgh M. R., Tillotson R. D., Klaehn J. R., Harrup M. K., Luther T.A., Law J. D./ Selective Extraction of Minor Actinides from Acidic Media Using Symmetric and Asymmetric Dithiophosphinic Acids // *Sep. Sci. Technol.*, 2010, V. 45, pp. 1711 – 1717;

83 Higgins W. A. , Vogel P. W., Craig, E.G. / Aromatic Phosphinic Acids and Derivatives. I. Diphenylphosphinodithioic Acid and Its Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, V. 77(7), pp. 1864-1866;

84 Chen, J.; Jiao, R.; Zhu, Y. / A Study on the Radiolytic Stability of Commercial and Purified Cyanex 301// *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1996, V. 14 (4), pp. 555-565;

85 Sole K. C., Hiskey J. B., Ferguson T. L. / An Assessment of the long-term stabilities of CYANEX 302 and CYANEX 301 in sulfuric and nitric acids // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1993, V. 11 (5), pp. 783-796;

86 Berthet J. C., Miquel Y., Iveson P. B., Nierlich M., Thuery P., Madic C., Ephritikhine M. / The affinity and selectivity of terdentate nitrogen ligands towards trivalent lanthanide and uranium ions viewed from the crystal structures of the 1 : 3 complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, Issue 16, pp. 3265-3272;

87 Kolarik Z., Mullich U., Gassner F. / Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1999, V. 17 (1), pp. 23-32;

88 Hill C., Guillaneux D., Berthon L., Madic C. / SANEX-BTP process development studies // *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* 3, 2002, pp. 309-312;

89 Hudson M. J., Boucher C. E., Braekers D., Desreux J. F., Drew M. G. B., Foreman M. R. S., Harwood L. M., Hill C., Madic C., Marken F., Youngs T. G. A. / New bis(triazinyl)pyridines for selective extraction of americium (III) // *New J. Chem.* 2006, V. 30 (8), 1171-1183;

90 Hill, C.; Berthon, L.; Madic, C. In *Proc. Internat. Conf. GLOBAL 2005 (Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability)*, Tsukuba, Japan, October 9–13, 2005.

91 Trumm S., Geist A., Panak P. J., Fanghänel T. / An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2011, V. 29 (2), pp. 213-229;

92 Drew M. G. B., Foreman M. R. S. J., Hill C., Hudson M. J., Madic C. / 6,6'-bis-(5,6-diethyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl the first example of a new class of quadridentate heterocyclic extraction reagents for the separation of americium(III) and europium(III) // *Inorg. Chem. Commun.* 2005, V. 8, pp. 239-241;

93 Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M. R. S. J.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghanel, T. / A TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with 4-t-butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine in a water/2-propanol mixture // *Dalton Trans.*, 2010, 39, pp. 923-929;

94 Geist A., Hill C., Modolo G., Foreman M. R. S. J., Weigl M., Gompper K., Hudson M. J., Madic C. / 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridine, an Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) from the Lanthanides // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2006, V. 24 (4), pp. 463-483;

95 Modolo G., Wilden A., Daniels H., Geist A., Magnusson D., Malmbeck R. / Development and demonstration of a new SANEX Partitioning Process for selective actinide(III)/lanthanide(III) separation using a mixture of CyMe₄BTBP and TODGA // *Radiochim. Acta* 2013, V. 101 (3), pp. 155-162;

96 Foreman M. R. S., Hudson M. J., Drew M. G. B., Hill C., Madic C. / Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) and lanthanides (III) // *Dalton Trans.*, 2006, 13, 1645-1653;

97 Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vu, T. H.; Simonin, J. P. / Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, V. 133, pp. 13093-13102;

98 Hill C., Berthon C., Guillaneux D., Dancausse J. P., Madic C. / SANEX-BTP process development : from bench to hot test demonstration // In Proc. Internat. Conf. ATALANTE 2004 (Advances for Future Nuclear Fuel Cycles), 21-24 June, 2004, Nîmes (Gard), France;

99 Magnusson D., Christiansen B., Foreman M. R. S., Geist A., Glatz J. P., Malmbeck R., Modolo G., Serrano-Purroy D., Sorel C. / Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe₄-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2009, V. 27 (2), pp. 97-106;

100 Magnusson D., Christiansen B., Glatz J. P., Malmbeck R., Modolo G., Serrano-Purroy D., Sorel C. / Towards an optimized flow-sheet for a SANEX demonstration process using centrifugal contactors // *Radiochim. Acta*, 2009, V. 97 (3), pp. 155-159;

101 Magnusson D., Malmbeck R. / Development of a Solvent Extraction Model for Process Tests in Short Residence Time Centrifugal Contactors // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2012, V. 30 (2), pp. 115-126;

102 Wilden A., Schreinemachers C., Sypula M., Modolo G. / Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe₄BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2011, V. 29 (2), pp. 190-212;

103 Wilden, A.; Schreinemachers, C.; Sadowski, F.; Gülland, S.; Sypula, M.; Modolo, G.; Magnusson, D.; Geist, A.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J. / Demonstration of a 1-cycle SANEX Process for the Selective Recovery of Trivalent Actinides from PUREX raffinate using a CyMe₄BTBP/TODGA Solvent // *In Proc. Nuclear Fuel Cycle Conference, Manchester, U.K., April 23–25, 2012;*

104 Modolo G., Wilden A., Geist A., Magnusson D., Malmbeck R. / A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate // *Radiochim. Acta*, 2012, V. 100 (8-9), pp. 715-725;

105 Wilden A., Modolo G., Schreinemachers C., Sadowski F., Lange S., Sypula M., Magnusson D., Geist A., Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M. J. / Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe₄BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent Part III: Demonstration of a Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Process // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2013, V. 31 (5), pp. 519–537;

106 Aneheim E., Ekberg C., Fermvik A., Foreman M. R. S., Retegan T., Skarnemark G. / A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2010, v. 28 (4), pp. 437-458;

107 Aneheim E., Ekberg C., Fermvik A., Foreman M. R. St. J., Gruner B., Hajkova Z., Kvicalova M. / A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process—Part 2: Ageing, Hydrolytic, and Radiolytic Stability // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2011, V. 29 (2), pp. 157-175;

108 Aneheim E., Ekberg C., Foreman M. R. S., Lofstrom-Engdahl E., Mabile N. / Studies of a solvent for GANEX applications containing CyMe₄-BTBP and DEHBA in Cyclohexanone // *Sep. Sci. Tech.*, 2012, V. 47(5), pp. 663-669;

109 Aneheim E., Ekberg C., Foreman M. R. StJ. / Aqueous complexation of palladium to prevent precipitation and extraction in a group actinide extraction system // *Hydrometallurgy*, 2012, 115–116, pp. 71–76;

110 Aneheim E., Ekberg C., Foreman M. R. StJ / A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process - Part 3: Fission Product Handling. // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2013, 31, pp. 237–252;

111 Cordier P.-Y. / Séparation par extraction liquid-liquide des actinides(III) des lanthanides(III) par de nouvelles molécules: les picolinamides // These présentée pour obtenir le grade de docteur d'université, 1996;

112 Kwon S.G., Lee E.H., Yoo J.H., Park H.S., Kim J.S. / Extraction of Eu-152, Nd and Am-241 from the simulated liquid wastes by picolinamide(C₈H₁₇) // *J. Korean Soc.*, 1999, V. 31, pp. 498-505;

113 Nigond L., Condamines N., Cordier P.-Y., Livet J., Madic C., Cuillerdier C., Musikas C./ Recent advances in the treatment of nuclear wastes by the use of diamide and picolinamide extractants // *Sep. Scie. Technol.*, 1995, V. 30 (7-9), pp. 2075-2099;

114 Cordier P.Y., Naganawa H., Tachimori S. / Use of a reverse micelle extraction system to enhance the An(III)/Ln(III) extraction performances of the picolinamides // *Proc. of Int. Conf. Atalante-2000*, 2000, 24-26 oct., Avignon, France, paper P3-28

115 Mowafy E.A., El-Nagar I.M., Shalash A.M. / Development of novel organic extractants for applications in various radioactive waste remediation // *Arab J. Nucl. Scie. Appl.*, 2004, v. 3 (3), pp. 43-56;

116 Mowafy E.A., El-Nagar I.M., Shalash A.M. / Extraction and separation of U(VI), Th(IV) and Fe(III) with N,N-di-alkyl-4-pyridine carboxamides and N,N'-tetra-alkyl-2,6-pyridine dicarboxamides as new organic extractants from chloride medium // *Arab J. Nucl. Scie. Appl.*, 2004, V. 37 (3), pp. 69-82;

117 Mowafy E.A., Shalash A.M., El-Nagar I.M. / Extraction of certain radionuclides by bipicolinamides as new extractants from nitric acid medium // *Ind. J. Chem., A.*, 2003, V. 42, pp. 3012-3016;

118 Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. / Экстракция Am и Eu диамидами дипиколиновой кислоты во фторорганических растворителях // *Радиохимия*, 2006, Т. 48, № 4, с. 331-334;

119 Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I., Eliseev I.I., Didenko A.V., Petrov M.L. / Dependence of extraction properties of 2,6-dicarboxypyridine diamides on extractant structure // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2011, V. 29 (4), pp. 619-636;

120 Shimada A., Yaita T., Narita H., Tachimori S., Okuno K. / Extraction studies of lanthanide(III) ions with N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA) from nitric acid solutions // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2004, V. 22 (2), pp. 147-161;

121 Shimada A., Yaita T., Narita H., Tachimori S., Kimura T., Okuno K., Nakano Y. / Extraction of Am (III) and lanthanide (III) ions from HNO₃ solutions N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide // *Solv. Extr. Res. Dev.*, Japan, 2004, V. 11, pp. 1-10;

122 Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Kiseleva R.N. / Metal extraction by N,N'-dialkyl-N,N'-diaryl-dipicolinamides from nitric acid solutions // *Radiochim. Acta*, 2007, V. 95 (4), pp. 217-223;

123 Lapka J.L., Paulenova A., Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Law J.D., Herbst R.S. / The extraction of actinides from nitric acid solutions with diamides of dipicolinic acid // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2010, V. 9 (1), paper № 012068; doi:10.1088/1757-899X/9/1/012068;

124 Paulenova A., Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Herbst R.S., Law J.D. / Extraction of lanthanides with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions // *Sep. Sci. Technol.*, 2008, V. 43 (9), pp. 2606-2618;

125 Bubeníková, M., Rais, J., Selucký, P., Kvíčala, J. / Am(III) separation from acidic solutions by diamides of dipicolinic acid // *Radiochim. Acta*, 2013, 101 (12), pp. 753-759;

126 Renaud F., Piguet C., Bernardinelli G., Biinzli J.-C.G., Hopfgartner G. / In search for mononuclear helical lanthanide building blocks with predetermined properties: triple-stranded helical complexes with N,N,N',N'-tetraethylpyridine-2,6-dicarboxamide // *Chem. Eur. J.*, 1997, V. 3 (10), pp. 1646-1659;

127 Tanase S., Marques Gallego P., de Gelder R., Wen Tian Fu / Synthesis, crystal structure and photophysical properties of europium(III) and terbium(III) complexes with pyridine-2,6-dicarboxamide // *Inorg. Chim. Acta*, 2007, V. 360, pp. 102-108;

128 Fujiwara A., Nakano Y., Yaita T., Okuno K. / Structural studies of lanthanide nitrate–N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide complexes // *J. Alloy. Comp.*, 2008, V. 456 (1-2), pp. 429-435;

129 Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z. / 2,2'-Dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: Synthesis, complexation and extraction properties // *Polyhedron*, 2010, № 29, pp. 1998-2005;

130 Marie C., Miguirditchian M., Guillaumont D., Bisson J., Pipelier M., Dubreuil D. / New bitopic ligands for the group actinide separation by solvent extraction // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2011, V. 29 (2), pp. 292-315;

131 Marie C., Miguirditchian M., Bisson J., Guillaneux D., Dubreuil D. / Compounds useful as ligands of actinides, their synthesis and their uses // Patent US 2012/0186396 A1. Publ. date: Jul. 26, 2012;

132 Marie C., Miguirditchian M., Guillaumont D., Tosseng A., Berthon C., Guilbaud P., Duvail M., Bisson J., Guillaneux D., Pipelier M., Dubreuil D. / Complexation of lanthanides(III), americium(III), and uranium(VI) with bitopic N,O ligands: an experimental and theoretical study // *Inorg. Chem.*, 2011, V. 50, pp. 6557-6566;

133 Kobayashi T., Yaita T., Suzuki S., Shiwaku H., Okamoto Y., Akutsu K., Nakano Y., Fujii Y. / Effect of the introduction of amide oxygen into 1,10-phenanthroline on the extraction and complexation of trivalent lanthanide in acidic condition // *Sep. Sci. Technol.*, 2010, V. 45, pp. 2431-2436;

134 Awual Md.R., Kobayashi T., Miyazaki Y., Motokawa R., Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y., Yaita T. // Selective lanthanide sorption and mechanism using novel hybrid Lewis base (N-methyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide) ligand modified adsorbent // *J. Hazard. Mat.*, 2013, V. 252-253, pp. 313-320;

135 Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y. / Method for selective separation of trivalent actinoids from trivalent lanthanoids using hybrid donor-type extraction agent having functional group carrying active oxygen and nitrogen atoms // *European Patent 2 128 871 A1*, Publ. date: Dec 2, 2009;

136 Merrill D., Hancock R.D. / Metal ion selectivities of the highly preorganized tetradentate ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide with lanthanide(III) ions and some actinide ions // *Radiochim. Acta*, 2011, V. 99 (3), pp. 161-166;

137 Galletta M., Scaravaggi S., Macerata E., Famulari A., Mele A., Panzeri W., Sansone F., Casnati A., Mariani M. / 2,9-Dicarbonyl-1,10-phenanthroline derivatives with an unprecedented Am(III)/Eu(III) selectivity under highly acidic conditions // *Dalton Trans.*, 2013, V. 42, pp. 16930-16938;

138 Xiao C.-L., Wang C.-Z., Yuan L.-Y., Li B., He H., Wang S., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. / Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard-Soft Donor Combined Strategy / *Inorganic Chemistry*, 2014, Epub ahead of print DOI: 10.1021/ic402784c;

139 Bisson J., Berthon C., Berthon L., Boubals N., Dubreuil D., Charbonnel M-C. / Effect of the structure of amido-polynitrogen molecules on the complexation of actinides // *Procedia Chem.*, 2012, V. 7, pp. 13-19;

140 Ягупольский Л.М., Маренец М.С. / Окисление фторированных сульфидов // *ЖОХ*, 1959, т. 29, с. 278;

141 Вольдман Г.М. / Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии // «*Металлургия*», 1982, с. 249 – 328.