

**ТКАЧЕНКО ЛЮДМИЛА ИГОРЕВНА**

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

Специальность 02.00.14 “Радиохимия”

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Санкт-Петербург**

**2015**

Работа выполнена в лаборатории химического и радиохимического анализа отделения прикладной радиохимии открытого акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина»

Научный руководитель: **Бабаин Василий Александрович**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник,  
главный технолог ООО «ТриАрк Майнинг»

Официальные оппоненты: **Очкин Александр Васильевич**  
доктор химических наук, заместитель заведующего  
кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии  
института материалов современной энергетики и  
нанотехнологий Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
профессионального образования «Российский химико-  
технологический университет имени Д. И. Менделеева»

**Ермоленко Юрий Евгеньевич**  
доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии  
химического факультета Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
профессионального образования "Санкт-Петербургский  
государственный университет"

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт (технический университет)»

Защита диссертации состоится **12 марта 2015 года в \_\_\_\_ часов \_\_\_\_ минут** на заседании диссертационного совета Д.501.001.42 по химическим наукам при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по адресу 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.10, кафедра радиохимии, ауд. 308.

С диссертацией можно ознакомиться в диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета: <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.001.42  
кандидат химических наук

Северин Александр Валерьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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. Минорные актиниды - нептуний, америций и кюрий обуславливают долгосрочную радиационную опасность ВАО. Выделение минорных актинидов из ВАО позволит существенно сократить объем отходов. Кроме того, делящиеся минорные актиниды (нептуний, америций) могут быть включены в состав топлива быстрых реакторов нового поколения.

Из-за схожести химического поведения разделение актинидов (III) и лантанидов является достаточно сложной задачей. Одним из наиболее хорошо изученных методов выделения актинидов (III) из ВАО и их отделения от РЗЭ является жидкостная экстракция.

На сегодняшний день синтезировано и исследовано достаточно большое количество экстрагентов для выделения актинидов (III) из ВАО. Предложены технологические схемы с использованием этих экстрагентов, но ни одна из предложенных схем пока не может быть реализована в промышленных масштабах. Поэтому поиск и изучение новых экстрагентов для извлечения актинидов (III), а также создание новых процессов переработки ВАО является актуальной научной задачей.

Перспективным классом экстрагентов являются диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот. Они 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 от продуктов деления, включая РЗЭ, в одном экстракционном цикле.

### Основные цели работы:

Целью работы является поиск и изучение новых экстракционных систем для переработки отходов с высоким солесодержанием 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, Marianske Lazne, 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1 Обзор литературы**

В обзоре литературы представлены различные классы соединений, предложенных в качестве экстрагентов для извлечения актинидов (III) из ВАО. Рассмотрены технологические процессы на основе этих экстрагентов, предложенные для переработки рафинатов PUREX-процесса. Основное внимание было уделено экстракции РЗЭ и ТПЭ экстрагентами класса амидов гетероциклических карбоновых кислот.

### **2 Экспериментальная часть**

В данном разделе приводятся сведения об используемых в работе реактивах и материалах, методиках экспериментов и методах анализа.

Синтез диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислот был осуществлен 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 1. Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ТСХ и масс-спектрокопии. Содержание основного вещества в продуктах было не менее 98%.

Структурные формулы и основные физические свойства растворителей, использованных в данной работе, представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Структурные формулы диамидов

Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты				
	<b>R</b>	<b>R'</b>	<b>X</b>	<b>Обозначение</b>
	Et	Ph	H	<b>Дур-1</b>
	n-Bu	n-Bu	H	<b>Дур-2</b>
	n-Oct	n-Oct	H	<b>Дур-3</b>
	Et	Ph	Br	<b>Дур-4</b>
	Et	m-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>Дур-5</b>
	Et	p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>Дур-6</b>
	Et	p-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>Дур-7</b>
	Et	p-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	<b>Дур-8</b>
	Et	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>Дур-9</b>
	Et	p-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>Дур-10</b>
	Et	4,5-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	<b>Дур-11</b>
	Et	2,5-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	<b>Дур-12</b>
Et	o-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>Дур-13</b>	
Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты				
	<b>R</b>	<b>R'</b>	<b>X</b>	<b>Обозначение</b>
	Et	Ph	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	Phen-1
	Et	Ph	Ph	Phen-2
	Et	Et	Cl	Phen-3
Et	p-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Phen-4	
Диамид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты				
	<p>N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-фтор-фенил)- диамид 2,6пиридин-дикарбоновой кислоты <b>A-26</b></p>			

Таблица 2 – Структурные формулы растворителей

Структура	Название	T <sub>кип</sub> , °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	η, Па·с	ε
CHCl <sub>3</sub>	Трихлорметан (хлороформ)	61,2	1,483	2,8	4,8
ClCH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> 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
	Фенилтрифторметилсульфон (FS-13)	203	1,411	3,6	29,0

### 3 Результаты и их обсуждение

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

##### 3.1.1 Экстракция америция и РЗЭ

На первом этапе работы была проверена экстракция америция и европия из азотной кислоты диамидами различного строения. Почти все исследуемые диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты имели алкильный (этил) и арильный заместитель у амидного атома азота. Такая структура была выбрана, поскольку при изучении диамидов 2,6-пиридиндикарбоновой 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. На рисунке 1 представлены значения коэффициентов распределения америция и европия, а на рисунке 2 – значения коэффициентов разделения. 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.

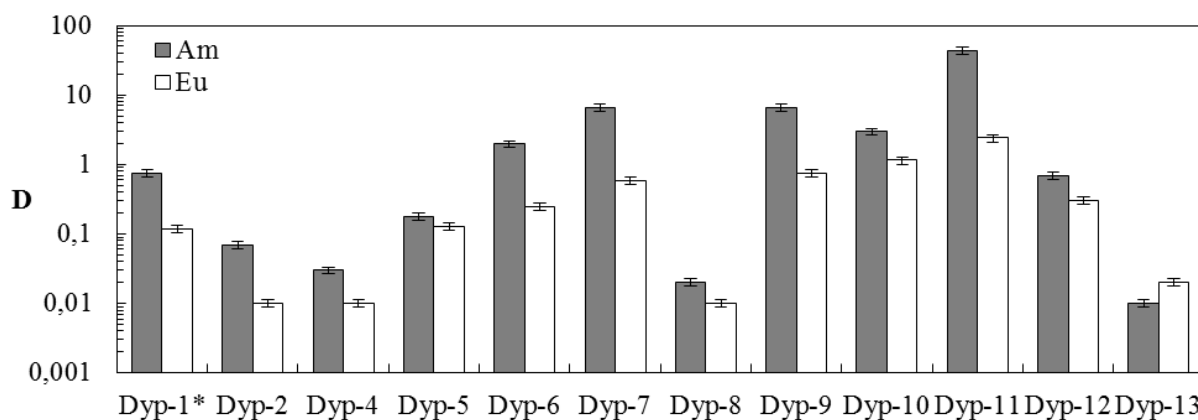


Рисунок 1 – Коэффициенты распределения америция и европия при экстракции диамидами из 5 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Органическая фаза – 0,05 моль/л Дур в F-3 (Дур-1\* – 0,03 моль/л)

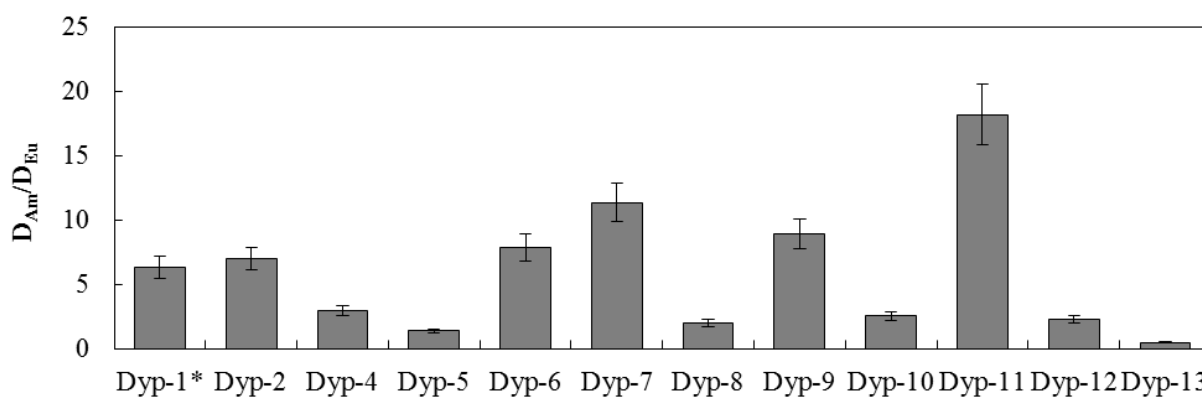


Рисунок 2 – Коэффициенты разделения америция и европия при экстракции диамидами 5 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Органическая фаза – 0,05 моль/л Дур в F-3 (Дур-1\* – 0,03 моль/л)

Зависимости экстракционного поведения диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты от структуры аналогичны таким зависимостям, выявленным ранее при изучении других соединений класса диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот – диамидов

2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. В общем, можно отметить следующие закономерности. Экстракционная способность диалкил-диарил-диамидов выше экстракционной способности тетраалкил-диамидов (Dyp-1, Dyp-2). Наиболее высокая экстракционная способность и селективность достигается для диамидов, которые имеют неразветвленные алкильные фрагменты в пара-положении арильного заместителя у амидного атома азота (Dyp-7, Dyp-9, Dyp-11). Введение заместителей в орто-положение арильного кольца (Dyp-12, Dyp-13) приводит к подавлению экстракции, вероятно, вследствие пространственных затруднений при образовании сольватов. Снижает экстракционную способность также введение атомов галогенов в пиридиновые кольца (Dyp-4, Dyp-8), либо в фенильные кольца амидного азота (Dyp-5, Dyp-6, Dyp-13). Галогены являются акцепторами электронов и уменьшают плотность заряда на координационных центрах.

Все результаты, которые будут представлены ниже, были получены при исследовании соединения Dyp-7.

Наиболее эффективное извлечение и разделение америция и европия достигается при использовании ароматических фторированных разбавителей F-3 и FS-13 (рисунок 3).

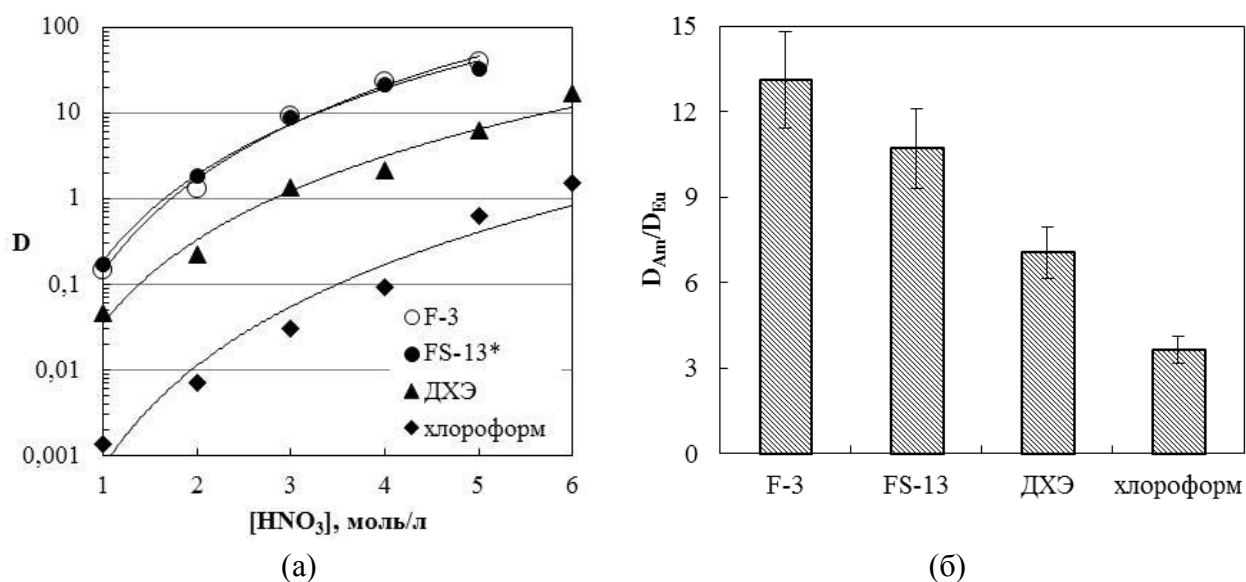


Рисунок 3 – Коэффициенты распределения америция при экстракции из  $\text{HNO}_3$  (а) и коэффициенты разделения америция и европия (б) при экстракции из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

Экстракционная система – 0,1 моль/л Dyp-7 в разбавителях (FS-13 – 0,07 моль/л)

Была проверена экстракция металлов ряда лантанидов (рисунок 5, 6). В общем, можно отметить незначительное изменение значений коэффициентов распределения металлов в ряду лантанидов.

Методом сдвига равновесия были определены значения кажущихся сольватных чисел при экстракции америция и лантанидов Dyp-7 в растворителях F-3, FS-13 и 1,2-дихлорэтаноле (таблица 3). Сольватные числа принимают значения в интервале от 2 до 1, поэтому можно сделать вывод, что при экстракции лантанидов образуются дисольваты и моносольваты. Устойчивость дисольватов снижается от лантана к лютецию, о чем свидетельствует последовательное снижение значений сольватных чисел в ряду лантанидов.



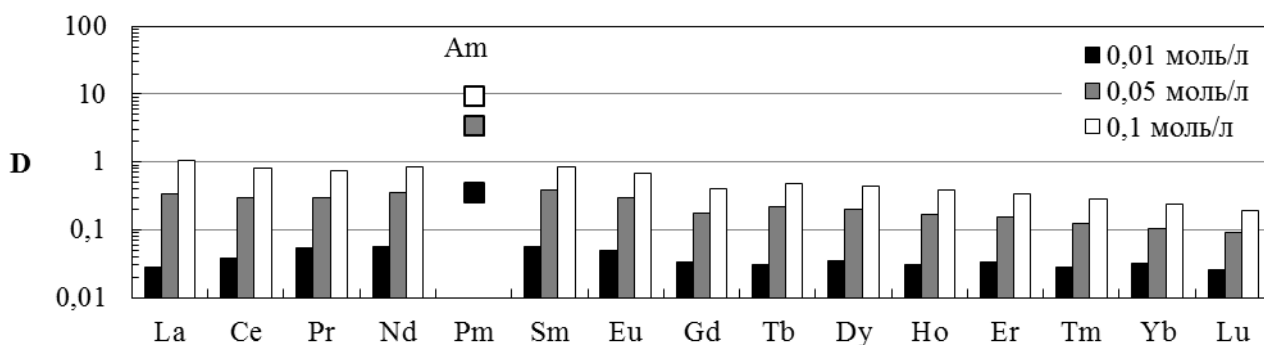


Рисунок 5 – Зависимость коэффициентов распределения лантанидов и америция от концентрации экстрагента при экстракции Дур-7 в F-3 из 3 моль/л HNO<sub>3</sub>

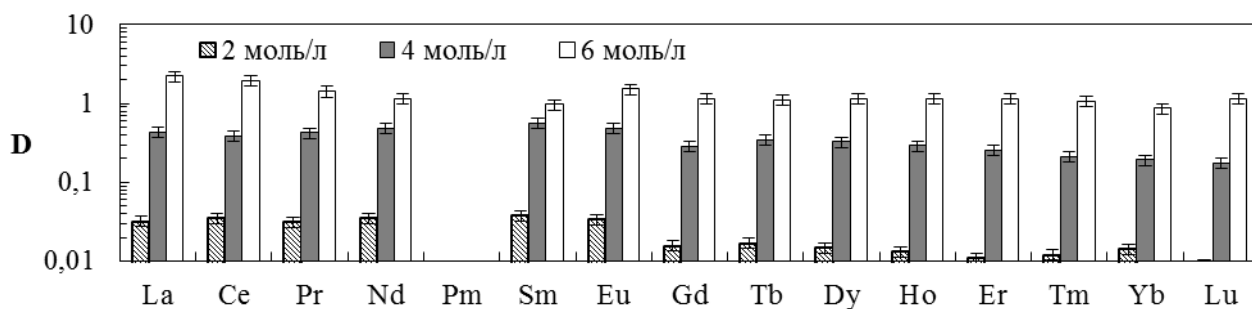


Рисунок 6 – Коэффициенты распределения лантанидов при экстракции 0,1 моль/л Дур-7 в зависимости от концентрации HNO<sub>3</sub>.

Таблица 3 – Значения кажущихся сольватных чисел лантанидов и америция при экстракции 0,1 моль/л Дур-7 F-3 в из 3 моль/л азотной кислоты

Металл	F-3	FS-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

Строение комплексов диаминов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты было также исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Из шести синтезированных комплексов

только комплекс Дур-9 с неодимом был выделен в кристаллическом виде. Структура комплекса Дур-9–Nd представлена на рисунке 7.

Таким образом, была подтверждена тетрадентатная координация диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты к катиону металла, обнаруженная ранее. В образовании комплекса 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.

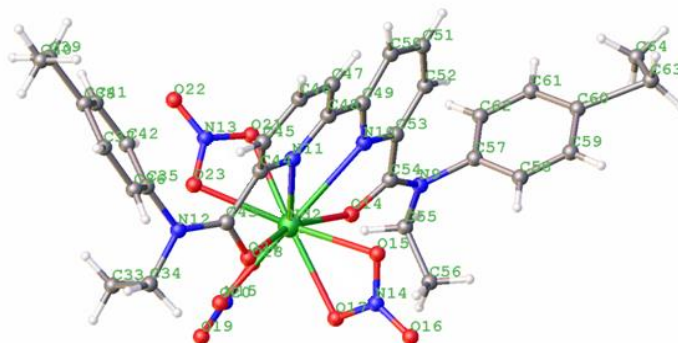


Рисунок 7 – Структура комплекса диамида Дур-9 с Nd по данным рентгеноструктурного анализа

### 3.1.2 Экстракция актинилов

Была проверена экстракция актинидов, содержащихся в ОЯТ – урана, нептуния, плутония, америция и кюрия. Данные представлены на рисунке 8а, для сравнения на диаграмме также представлены значения коэффициентов распределения европия. Рассматриваемая экстракционная система 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 Дур-7 возможно разделение актинидов (III) и актинидов (IV, V, VI) за счет варьирования кислотности водной фазы.

Экстракционная способность Дур-7 снижается в ряду: An (VI) > An (IV) > An (V) > An (III). Эффективность экстракции снижается также при уменьшении ионного радиуса актинида, что видно из данных по экстракции металлов с одинаковыми степенями окисления.

Было исследовано строение комплексов некоторых актинидов методом сдвига равновесия. Значения сольватных чисел актинидов определялись по зависимостям D от концентрации лиганда (рисунок 8б). Значение кажущегося сольватного числа для урана составило 1,2, для тория – 3,2, для нептуния – 1,4, для америция и кюрия – 1,5 и 1,6 соответственно.

Сольватное число для урана и тория было определено также методом насыщения. 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 при этих условиях принимает значение  $\sim 0,5$ .

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, т.е. сольватное число принимает значение около 3.

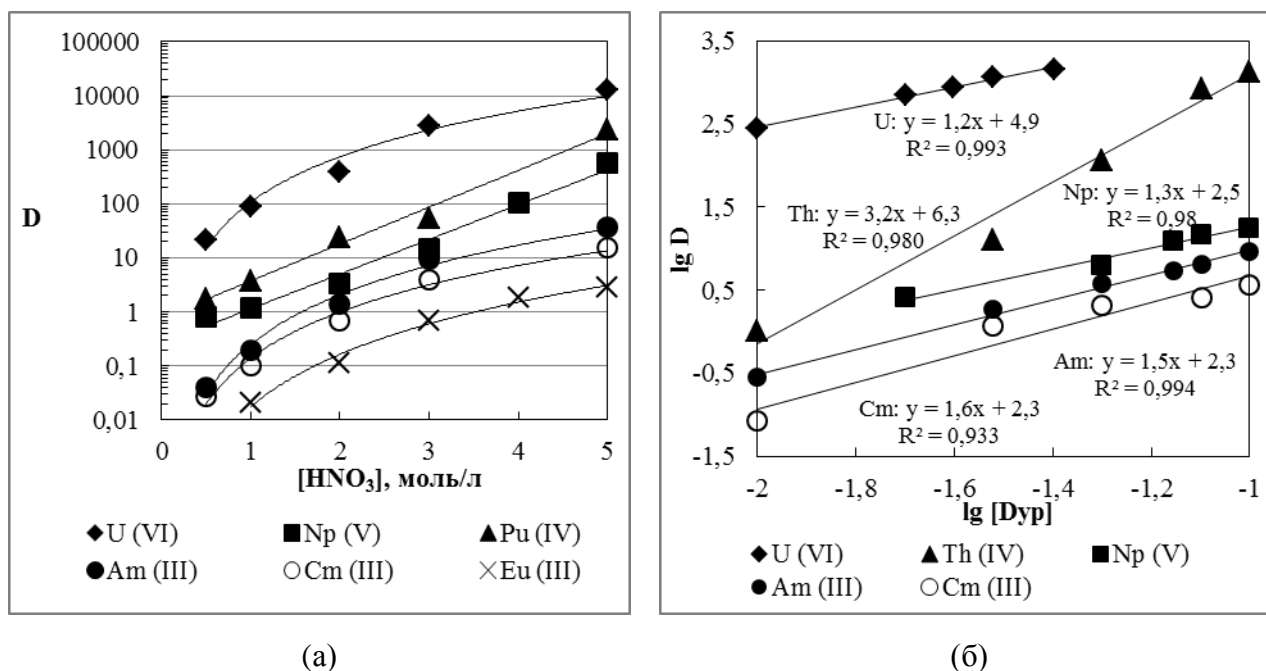


Рисунок 7 – Зависимость коэффициентов распределения актининов и европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  при экстракции 0,1 моль/л Дур-7 в F-3 (а); зависимость коэффициентов распределения актининов от концентрации Дур-7 в F-3 при экстракции из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$

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

Были определены коэффициенты распределения америция и европия при экстракции некоторыми диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты из 3 моль/л азотной кислоты (рисунок 8). 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 ( $D_{\text{Am}} < 0,01$ ), поэтому далее оно не рассматривалось.

В общем, можно отметить селективную экстракцию америция диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты по сравнению с европием.

Была проверена экстракция лантанидов из 3 моль/л азотной кислоты диамидами Phen-1 и Phen-4. Данные по экстракции лантанидов и америция представлены на рисунке 9. Рассчитанные значения коэффициентов разделения америция и лантанидов показаны на рисунке 10.

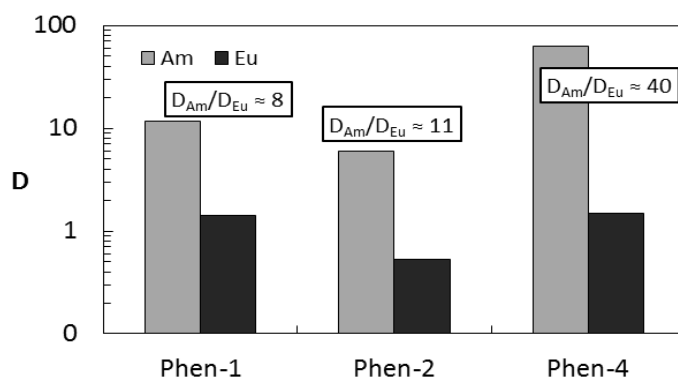


Рисунок 8 – Экстракция америция и европия различными диамидами из 3 моль/л  $HNO_3$ . Экстрагент – 0,1 моль/л Phen-1/Phen-2/0,05 моль/л Phen-4 в F-3

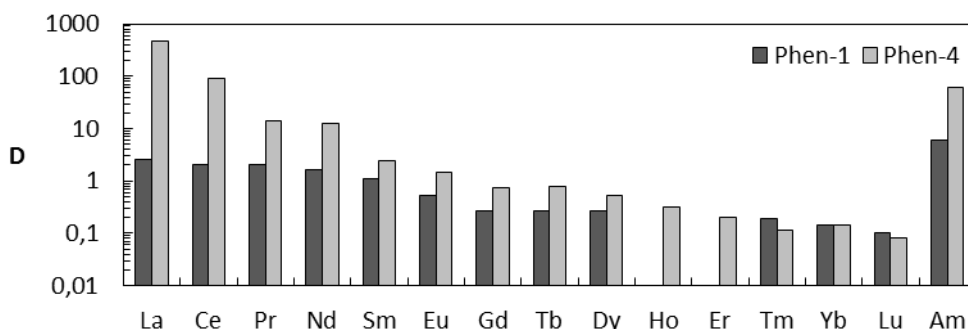


Рисунок 9 – Коэффициенты распределения лантанидов и америция (III) при экстракции из 3 моль/л  $HNO_3$ . Экстракционная система – 0,1 моль/л Phen-1 / 0,05 моль/л Phen-4 в F-3

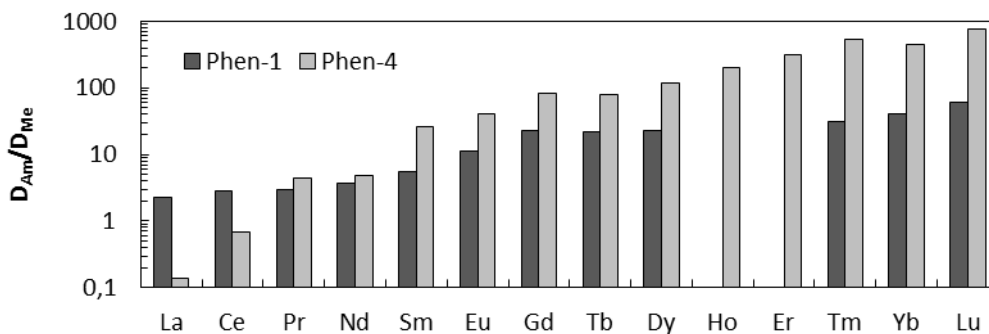


Рисунок 10 – Значения коэффициентов разделения америция (III) и лантанидов при экстракции из 3 моль/л  $HNO_3$ . Экстракционная система – 0,1 моль/л Phen-1 / 0,05 моль/л Phen-4 в F-3

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, особенно легких (рисунок 11).

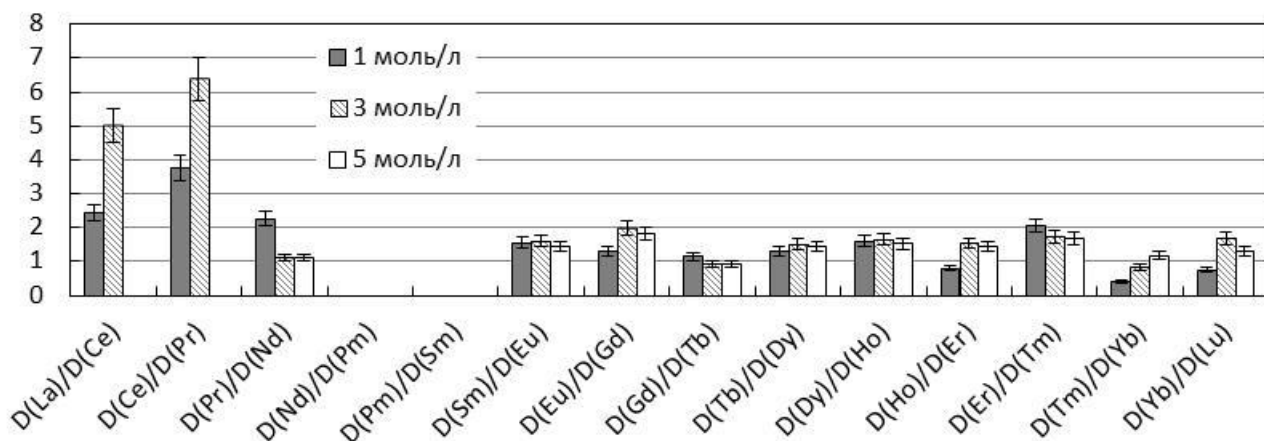


Рисунок 11 – Коэффициенты разделения соседних лантанидов при экстракции 0,05 моль /л Phen-4 в F-3 из HNO<sub>3</sub>

Были определены коэффициенты распределения америция (III) и кюрия (III) при экстракции растворами Phen-4 в F-3 из азотной кислоты (рисунок 12). Как и в случае лантанидов (III), при экстракции актинидов (III) наблюдается заметное снижение коэффициентов распределения при уменьшении ионного радиуса элемента. Америций экстрагируется лучше кюрия, значения коэффициентов разделения этих металлов принимают значения 4-6. При помощи метода сдвига равновесия были определены значения кажущихся сольватных чисел актинидов (III) и лантанидов при экстракции диамидом Phen-4 из 3 моль/л HNO<sub>3</sub> (таблица 4).

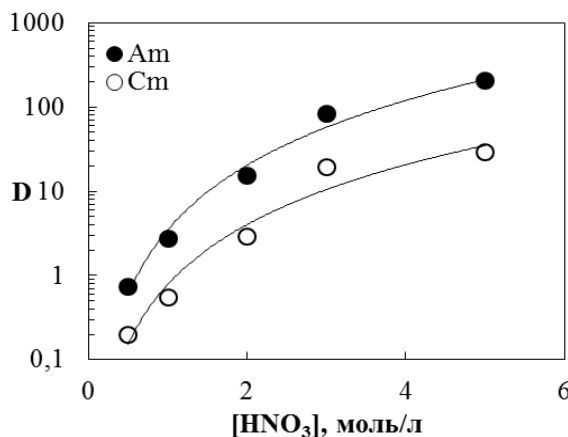


Рисунок 12 – Зависимость коэффициентов распределения америция (III) и кюрия (III) от концентрации HNO<sub>3</sub>. Экстракционная система – 0,05 моль/л Phen-4 в F-3

Таблица 4 – Значения кажущихся сольватных чисел актинидов (III) и лантанидов при экстракции Phen-4 в F-3 из 3 моль/л HNO<sub>3</sub>

Металл	Сольватное число	Металл	Сольватное число	Металл	Сольватное число
La	1,9	Eu	1,3	Tm	1,0
Ce	1,8	Gd	1,3	Yb	0,9
Pr	1,6	Tb	1,3	Lu	0,9
Nd	1,7	Dy	1,2	Am	1,6
Sm	1,4	Ho	1,0	Cm	1,5

### 3 Сравнение диамидов гетероциклических карбоновых кислот

Наиболее перспективными экстрагентами класса диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот являются диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты были подробно изучены ранее. Одно из самых перспективных соединений данного класса – N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-фторфенил)-диамид 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (А-26). Но, несмотря на большое количество исследований, на сегодняшний день не было предложено технологического процесса фракционирования ВАО системами на основе диамидов 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты были изучены в рамках данной работы.

На рисунках 13 и 14 представлены сравнительные данные по экстракции лантанидов и америция соединениями класса диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот: 2,6-пиридин-дикарбоновой (дипиколиновой) кислоты (А-26), 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (Dyp-7) и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (Phen-4).

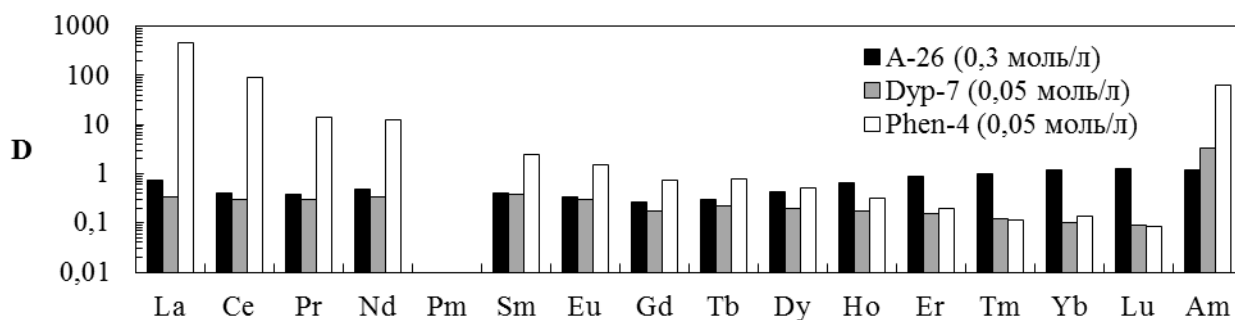


Рисунок 13 – Экстракция америция и лантанидов диамидами в F-3 из 3 моль/л HNO<sub>3</sub>

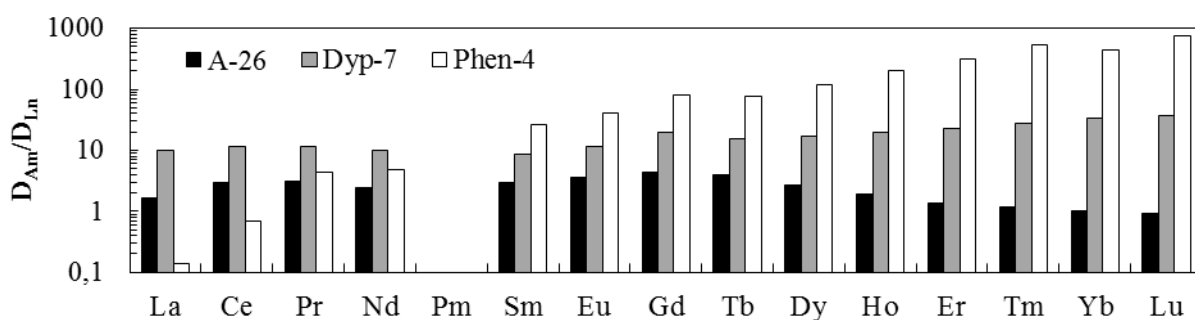


Рисунок 14 – Коэффициенты разделения америция и лантанидов при экстракции диамидами в F-3 из 3 моль/л HNO<sub>3</sub>

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.

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 – Дур-7. Диамид 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (А-26) имеет преимущество по сравнению с Дур-7 – более простой и, следовательно, более дешевый синтез. Поэтому было разработано два процесса фракционирования с использованием вышеуказанных диамидов.

#### 4 Разработка процессов фракционирования ВАО

Была разработана схема фракционирования ВАО экстракционной системой на основе Дур-7, позволяющей извлечь актиниды и одновременно отделить их практически от всех продуктов деления, включая РЗЭ, в одном цикле. Для разработки использовались данные по экстракции целевых металлов из модельного раствора рафината PUREX-процесса от переработки топлива с высоким выгоранием. Экспериментальным путем были определены оптимальные составы и расходы растворов для каждой стадии процесса. Был произведен приблизительный расчет необходимого числа ступеней экстракционной схемы.

Разработанная технологическая схема фракционирования отходов представлена на рисунке 15, а составы и относительные расходы технологических растворов – в таблице 5.

Таблица 5 – Составы и относительные расходы растворов

Наименование	Состав	Относительный расход
Исходный раствор	Таблица 6	1
Оборотный экстрагент	0,1 моль/л Дур-7 в F-3	2,1
Промывной раствор	2,5 моль/л HNO <sub>3</sub>	1,1
Реэкстрагент актинидов (III)	1 моль/л HNO <sub>3</sub>	1
Реэкстрагент актинидов (VI, V, VI)	2 моль/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2
Регенерирующий раствор	3 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2

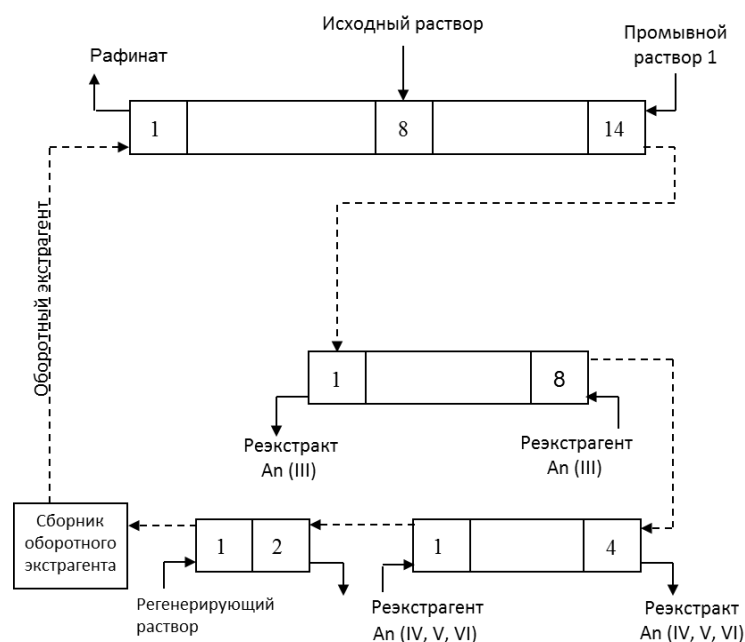


Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема

Таблица 6 – 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	$\Sigma$ РЗЭ	~ 10
Cr	0,7	$^{241}\text{Am}$	Индикаторные количества
Ni	0,5	$\text{HNO}_3$	189
U	0,8	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	18
Y	0,4	-	-

Аналогичным образом была разработана технологическая схема фракционирования ВАО системой на основе диамида А-26. Схема представлена на рисунке 16, а составы и относительные расходы технологических растворов – в таблице 7.



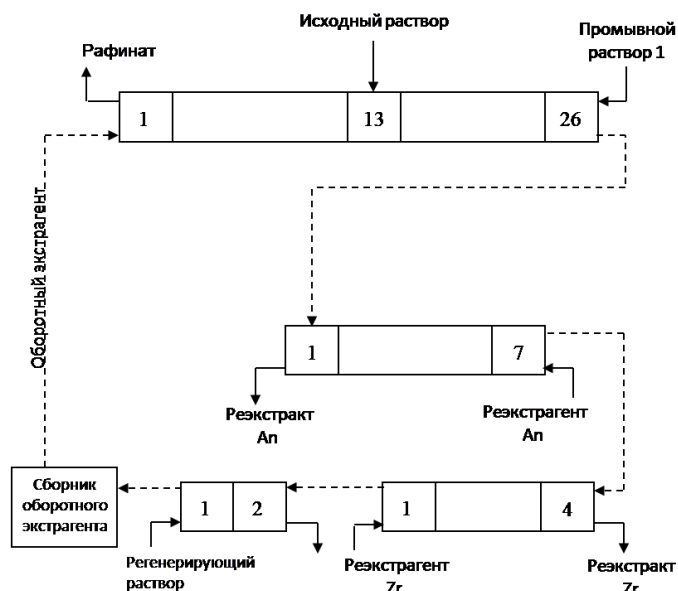


Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема

Таблица 7 – Составы и относительные расходы технологических растворов

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

Таблица 8 – 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	ΣРЗЭ	13,7
U	0,7	HNO <sub>3</sub>	252
<sup>241</sup> Am	Индикаторные количества	-	-

### 3.4 Сравнение предложенных схем фракционирования

Были предложены две схемы для выделения актининов из ВАО на основе диаминов гетероциклических дикарбоновых кислот. Обе схемы рассчитаны на одинаковое извлечение

америция и степень его очистки. В таблице 9 представлены основные сравнительные характеристики этих схем.

Таблица 9 – 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 $\text{HNO}_3$ 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.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что зависимости экстракционного поведения диаминов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты от структуры аналогичны подобным зависимостям, выявленным при изучении других соединений класса диаминов гетероциклических дикарбоновых. Наиболее высокая экстракционная способность и селективность достигается для диаминов, 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 – диамины 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в полярных фторированных разбавителях. Эти системы характеризуются высокой эффективностью при экстракции

актинилов из азотнокислых сред. Коэффициенты распределения пары америциев-европей достигают значений от 10 и выше при экстракции из растворов азотной кислоты.

- Показана возможность разделения актинилов (III) и РЗЭ при экстракции системами на основе диамилов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты из азотнокислых растворов. Продемонстрирована возможность разделения актинилов (III) и актинилов (IV, V, VI) при варьировании кислотности водной фазы.
- Показана возможность разделения актинилов (III) и тяжелых лантанилов при экстракции диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты из азотнокислых сред. Продемонстрирована достаточно высокая селективность диамилов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при разделении лантанилов. Значения коэффициентов распределения металлов в ряду металлов от лантана до лютеция снижаются примерно на четыре порядка.
- Произведено сравнение экстракции актинилов (III) и лантанилов различными диамидами гетероциклических дикарбоновых кислот. Показано, что введение в молекулу диамида дополнительных мягких доноров (атомов азота), в целом, повышает селективность разделения америция и лантанилов. Введение жесткой фенантролиновой группировки привело к увеличению экстракционной способности по отношению к актинидам (III) и снижению селективности отделения их от легких лантанилов.
- Предложены экстракционные схемы для выделения актинилов из ВАО с высоким содержанием системами на основе диамилов гетероциклических карбоновых кислот.

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

- Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Елисеев И.И., **Ткаченко Л.И.**, Устынюк Ю.А., Решетова М.Д., Борисова Н.Е., Иванов А.В., Логунов М.В. / Экстракционная смесь для выделения актинилов из жидких радиоактивных отходов // Патент РФ №2499308 БИ № 32, 20.11.2013
- 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 // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, V. 29 (4), pp. 619-636.
- Alyapyshev M.Y., Babain V.A., **Tkachenko L.I.**, Paulenova A., Popova A.A., Borisova N.E. / New diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid for actinide-lanthanide separation // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014, V.32 (2), pp. 138-152.
- Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., **Ткаченко Л.И.** / Амиды гетероциклических карбоновых кислот – новые экстрагенты для переработки ВАО // *Радиохимия*, 2014, т. 56, вып. 6, с. 481-489.
- Ткаченко Л.И.**, Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Борисова Н.Е. / Экстракция актинилов диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты // 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012», г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. Тезисы докладов (ISBN 978-5-9976-0058-7), с. 90.
- Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., **Ткаченко Л.И.**, Борисова Н.Е. / Диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот – новые экстрагенты для переработки ВАО // 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012», г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. Тезисы докладов (ISBN 978-5-9976-0058-7), с. 101.
- Ткаченко Л.И.**, Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А. / Совместная экстракция и разделения актинилов диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты // 2-ая Российская конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья.

Применение экстракции и сорбции», Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г. Тезисы докладов (ISBN 978-5-91137-241-5), с. 271-273;

8. Alyapyshev M., Babain V., **Tkachenko L.** / Actinide-lanthanide separation with solvents on the base of amides of heterocyclic diacids // 2013 International conference on advanced nuclear fuel cycles and systems «Global 2013», Salt Lake City, Utah, September 29-October 3, 2013. Proceedings of the conference (ISBN 978-0-89448-704-0), paper 7783.
9. Babain V., Alyapyshev M., **Tkachenko L.**, Logunov M. / New solvents with fluorinated diluents for HLW processing // 2013 International conference on advanced nuclear fuel cycles and systems «Global 2013», Salt Lake City, Utah, September 29-October 3, 2013. Proceedings of the conference (ISBN 978-0-89448-704-0), paper 7790.
10. **Tkachenko L.I.**, Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Borisova N.E. / Extraction of actinides by diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid // 1-й Российско-Североевропейский симпозиум по Радиохимии, г. Москва, 21-24 октября 2013 г. Сборник тезисов докладов, с. 80. [http://rnsr.org/images/rnsr2013\\_abstracts.pdf](http://rnsr.org/images/rnsr2013_abstracts.pdf)
11. Alyapyshev M., Babain V., **Tkachenko L.** / Various flowsheets of actinides recovery with diamides of heterocyclic carboxylic acids // 17th Radiochemical Conference «RadChem-2014», 11-16 May 2014, Marianske Lazne, Czech Republic. Booklet of abstracts (ISBN: 978-80-01-05504-5), paper 275, p. 285.
12. Ткаченко Л.И. / Новые экстракционные системы на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот для выделения ТПЭ // IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2014», г. Москва, 1-5 декабря 2014 г. Тезисы докладов (ISBN 978-5-4253-0786-6), с. 118.