

УДК 546.798.23

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ $An(III)$ И $Ln(III)$: ОБЗОР СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

М.В. Евсюнина*, П.И. Матвеев, С.Н. Калмыков, В.Г. Петров

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии; *e-mail: mashko-ya-e@mail.ru)

Одна из главных проблем современной радиохимии – обращение с высокоактивными отходами, образующимися в ходе утилизации отработанного ядерного топлива с помощью ПУРЕКС-процесса. В состав этих отходов входит половина Периодической таблицы элементов (As–Cm). Для снижения суммарной радиоактивности захораниваемых отходов разработана концепция фракционирования и трансмутации. Осуществление этой концепции подразумевает разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III). Такое разделение представляет собой сложную химическую задачу, поскольку эти элементы обладают схожими физико-химическими свойствами. Жидкостная экстракция рассматривается как наиболее подходящий метод для разделения Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III) в химической технологии. Проведен анализ литературы по экстракционным системам с разделением америция и лантаноидов на стадии экстракции в органическую фазу и на стадии селективного извлечения из органической фазы с помощью водорастворимых комплексонов. Описаны динамические испытания некоторых экстракционных систем, проведенные за последние 10 лет.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, высокоактивные отходы, жидкостная экстракция, америций, лантаноиды, разделение.

Сокращения: PUREX (ПУРЕКС) – Plutonium Uranium Recovery by Extraction (извлечение урана и плутония с помощью экстракции); SANEX – Selective ActiNide Extraction (селективная экстракция актинидов); GANEX – Group ActiNide Extraction (групповая экстракция актинидов); TRPO – Trialkyl Phosphine Oxides (процесс на основе триалкилфосфинооксида); TRUEX – Trans Uranic Extraction (экстракция трансураниевых элементов); SETFICS – Solvent Extraction for Trivalent f-elements Intra-group separation in CMPO-complexant system (жидкостная экстракция трехвалентных f-элементов, внутрigrупповое разделение в системе CMPO-комплексант); TALSPEAK – Trivalent Actinide-Lanthanide Separations by Phosphorus Reagent Extraction from Aqueous Complexes (разделение трехвалентных актинидов и лантаноидов с помощью экстракции фосфорными реагентами и удерживании актинидов в водном растворе ДТПА); DIAMEX – DIAMide-Extraction (экстракция диамидами); ExAm – Extraction of Americium (экстракция америция); SELECT – Solvent Extraction from Liquid waste using Extractants of CHON-type for Transmutation (экстракция из жидких отходов с использованием экстрагентов, подчиняющихся CHON-принципу); ALSEP – An Actinide Lanthanide Separation Process (процесс разделения актинидов и лантаноидов); TRANSDA – Trivalent ActiNide Selective Separation by Dithiophosphinic Acid (селективное выделение трехвалентных актинидов с помощью дитиофосфиновой кислоты).

1. Общие сведения об обращении с высокоактивными отходами

1.1. Состав высокоактивных отходов

Мир озадачен проблемой снижения выбросов парниковых газов, а атомные электростанции представляют собой источник энергии с минимальным количеством поступающего в атмосферу углекислого газа. Однако при этом образуется много высокоактивных отходов (ВАО),

умение обращаться с которыми составляет одну из главных проблем современной радиохимии.

На сегодняшний день единственной промышленной технологией переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является PUREX-процесс (Plutonium Uranium Recovery by Extraction). Для начала ОЯТ выдерживают в «охлаждающих бассейнах» для распада короткоживущих радионуклидов, что позволяет снизить радиационную и тепловую нагрузку на технологические растворы

и оборудование, используемые в дальнейшем. После выдержки ОЯТ растворяют в азотной кислоте, а затем проводят выделение ценных компонентов (урана и плутония) методом жидкостной экстракции. В качестве органической фазы используют три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) в углеводородном разбавителе. Остальные компоненты ОЯТ остаются в водной фазе. Полученная после экстракции водная фаза (рафинат) представляет собой высокоактивные отходы, которые содержат много различных элементов. Состав рафината определяется химической формой топливного материала, начальным обогащением по делящимся нуклидам, степенью выгорания, наличием выгорающих нейтронных поглотителей, временем выдержки топлива перед его переработкой и способом реализации стадий подготовки, растворения и экстракции.

Компоненты ВАО можно разделить на три группы:

1) элементы, образующиеся при делении ядер урана-235 и плутония-239 (продукты деления). Эта группа содержит элементы от мышьяка до лантаноидов [1]. Зависимость выхода продуктов деления от атомной массы имеет двугорбую зависимость с максимумами в области 90 и 140 а.е.м.;

2) продукты активации и коррозии оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), которые определяются составом оболочки;

3) актиниды – уран и плутоний, оставшиеся после PUREX-процесса (доли процентов от исходного содержания в ОЯТ), нептуний, а также трансплутониевые элементы – америций и кюрий, которые образуются в реакторе за счет последовательного захвата нейтронов ядрами урана и плутония и последующего бета-минус распада.

В первое время основной вклад в излучение гамма-квантов и тепловыделение (>95%) составляют радионуклиды с периодами полураспада меньше 31 года (Cs-137, Sr-90) [1, 2]. Однако после 100 лет выдержки основную дозовую нагрузку будут создавать долгоживущие радионуклиды: нептуний ($T_{1/2}$ (Np-237) = 2,1 млн лет), америций ($T_{1/2}$ (Am-241) = 432 лет, $T_{1/2}$ (Am-243) = 7370 лет), кюрий ($T_{1/2}$ (Cm-245) = 8500 лет, $T_{1/2}$ (Cm-247) = 15,6 млн лет), технеций ($T_{1/2}$ (Tc-99) = 2×10^5 лет) и йод ($T_{1/2}$ (I-129) = 15×10^6 лет).

Таким образом, ВАО представляют собой многокомпонентный азотнокислый раствор, обладающий высокой удельной активностью и сложным радионуклидным составом. Умение обращаться с таким раствором – сложная химико-технологическая задача.

1.2. Обращение с ВАО. Концепция фракционирования и трансмутации

В настоящее время существуют два подхода к обращению с ВАО. Первый – перевод всех компонентов ВАО в твердое состояние и их совместное остекловывание (иммобилизация) с последующим захоронением в глубинные (400–500 м) геологические формации. Преимущество такого подхода заключается в образовании относительно небольшого количества вторичных отходов, а недостаток состоит в сложности подбора универсальной матрицы, которая подходит одновременно для всех радионуклидов и способна надежно удерживать компоненты ВАО в течение 10 000 лет и более [3, 4].

Другой подход – концепция фракционирования и трансмутации, суть которой заключается в выделении долгоживущих ($T_{1/2} > 31$ год) и наиболее радиотоксичных нуклидов и разделении их на отдельные группы в зависимости от их химических и ядерно-физических свойств [1, 5]. В этом случае подобрать подходящую матрицу для группы радионуклидов с близкими химическими свойствами гораздо проще. Кроме того, извлечение стронция-90 и цезия-137 из ВАО приводит к снижению тепловыделения отходов, а сами радионуклиды могут быть использованы в качестве радиоактивных источников для нужд ядерной медицины, науки и техники. Эти радионуклиды могут быть также уничтожены (трансмутированы) при использовании ядерных реакций скалывания [6]. Еще одно достоинство концепции фракционирования заключается в возможности выделения элементов платиновой группы (Pd, Ru, Rh), что может компенсировать затраты на переработку ОЯТ и фракционирование ВАО [7].

Выделение минорных актинидов позволяет провести их трансмутацию под действием быстрых нейтронов в реакторах 4-го поколения с образованием более короткоживущих радионуклидов или стабильных элементов [8]. Осуществление данной концепции позволит сократить суммарную активность отходов в долгосрочной перспективе (рис. 1). Таким образом, концепция фракционирования и трансмутации имеет ряд преимуществ перед способом совместного захоронения всех ВАО.

Однако для осуществления трансмутации минорных актинидов необходимо разделить америций, кюрий и лантаноиды. Это связано с тем, что лантаноиды, представляя собой нейтронные яды, обладают высокими сечениями захвата нейтронов (табл. 1). При захвате нейтрона они больше

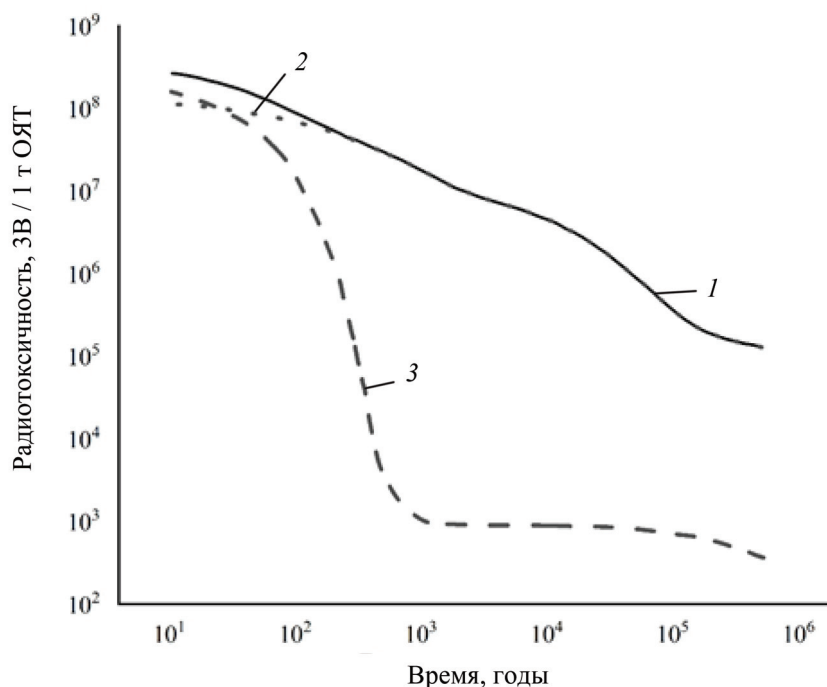


Рис. 1. Зависимость радиотоксичности от времени выдержки: 1 – для исходного ОЯТ; 2 – ОЯТ после отделения 99,5% Pu; 3 – после отделения 99% Np, Am, Cm (изображение из работы [9] с изменениями)

Таблица 1

Основные осколочные нейтронные яды (сечения реакций и полные выходы для радионуклидов из [11], выходы стабильных Ln из [12], сечения для изотопов Gd из [13])

Нуклид	Сечение, барн	Выход, %	$T_{1/2}$
^{135}Xe	$2,65 \times 10^6$	6,61	9,2 ч
^{149}Sm	$4,01 \times 10^4$	1,10	стабилен
^{151}Sm	$1,53 \times 10^4$	0,42	88,8 лет
^{157}Gd	$2,54 \times 10^5$	0,015	стабилен
^{155}Gd	$6,07 \times 10^4$	0,05	стабилен
^{147}Pm	168	2,23	2,62 года
^{151}Eu	$9,2 \times 10^3$	–	5×10^{18} лет

не могут вызывать деление других радионуклидов, что снижает эффективность трансмутации [10].

Кроме того, изотопы кюрия с массой 242 и 244 сами по себе обладают высокой нейтронной эмиссией. Испускание нейтронов и высокое тепловыделение осложняют фабрику и эксплуатацию топлива с добавлением кюрия (или мишени для облучения) (табл. 2). Выделение кюрия может быть и полезным, так как кюрий-244 служит стартовым материалом при производстве калифорния-252 [14] – радионуклида, на основе

которого изготавливают нейтронные источники, используемые в ядерной медицине.

Разделение америция, кюрия и лантаноидов – сложная задача, поскольку химические свойства этих элементов очень похожи (табл. 3) [17].

1. Лантаноиды и минорные актиниды являются соответственно 4f- и поздними 5f-элементами, для которых характерно заполнение электронами внутренних f-орбиталей, что слабо влияет на химические свойства, обусловленные электронами внешних оболочек. По этой причине в водных растворах катионы указанных элементов обла-

Т а б л и ц а 2

Период полураспада для различных актинидов и вероятность спонтанного деления [15]

Радионуклид	$T_{1/2}$, лет	Вероятность спонтанного деления, %	Выход нейтронов, $n/\text{с} \times \Gamma(\text{An})$	
			деление	(α , n)
U-235	$7,1 \times 10^8$	7×10^{-9}	–	–
Np-237	$2,1 \times 10^6$	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^{-4}$	0,34
Pu-239	$2,4 \times 10^4$	$3,1 \times 10^{-10}$	$2,18 \times 10^{-2}$	38,1
Am-241	$4,3 \times 10^2$	$3,6 \times 10^{-10}$	1,18	$2,69 \times 10^3$
Am-243	$7,3 \times 10^3$	$3,7 \times 10^{-9}$	3,93	$1,34 \times 10^2$
Cm-244	18,1	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^7$	$7,73 \times 10^4$
Cm-242	0,3	$6,2 \times 10^{-6}$	–	–

Т а б л и ц а 3

Актиниды (электронные конфигурации, ионные и атомные радиусы)

Элемент	Примерное содержание в ВАО реакторов на тепловых нейтронах [22, 23], моль/л	Электронная конфигурация [24]	Проявляемые с.о. [24]	Ионный радиус [25], (к.ч. = 6, кр. сост.), пм	Атомный радиус [26], пм
${}_{95}\text{Am}$	0,0023	$[\text{Rn}] 5f^7 7s^2$	+3, (+4, +5, +6)	112	175
${}_{96}\text{Cm}$	0,00014	$[\text{Rn}] 5f^7 6d^1 7s^2$	+3	111	174
${}_{57}\text{La}$	0,023	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	+3	117	187
${}_{58}\text{Ce}$	0,051	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	+3, +4	115	182
${}_{59}\text{Pr}$	0,024	$[\text{Xe}] 4f^3 d^0 6s^2$	+3, (+4)	113	183
${}_{60}\text{Nd}$	0,073	$[\text{Xe}] 4f^4 5d^0 6s^2$	+3, (+4)	111	182
${}_{61}\text{Pm}$	0,002	$[\text{Xe}] 4f^5 5d^0 6s^2$	+3	111	183
${}_{62}\text{Sm}$	0,014	$[\text{Xe}] 4f^6 5d^0 6s^2$	(+2), +3	110	180
${}_{63}\text{Eu}$	0,003	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$	(+2), +3	109	204
${}_{64}\text{Gd}$	0,002	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	+3	115	180
${}_{65}\text{Tb}$	–	$[\text{Xe}] 4f^9 5d^0 6s^2$	+3, (+4)	106	178

дают одинаковой устойчивой степенью окисления +3.

2. Ионные радиусы этих катионов близки. У катионов как америция, так и кюрия есть изоструктурные аналоги среди лантаноидов, находящихся в ВАО: $r(\text{Nd}^{3+}) \approx r(\text{Am}^{3+})$, $r(\text{Sm}^{3+}) \approx r(\text{Cm}^{3+})$. Это осложняет разделение минорных актинидов и лантаноидов методами, основанными на использовании разницы в ионных радиусах.

Ниже приведены основные различия рассматриваемых катионов.

1. Актиниды проявляют слабое ковалентное связывания в своих соединениях. Это объясняется тем, что f-орбитали актинидов находятся ближе по энергии к внешним орбиталиям, чем f-орбитали лантаноидов, а следовательно, в большей степени задействованы в образовании ковалентных связей. В терминах теории «жестких мягких кислот

и оснований» (ЖМКО) Пирсона [18–20] Am^{3+} и Cm^{3+} являются более мягкими кислотами в сравнении с катионами лантаноидов.

2. Америций может быть окислен вплоть до степени окисления +6 (максимальная наблюдавшаяся степень окисления +7 [21]), что сильно меняет его экстракционное поведение. Но это также приводит к усложнению процесса отделения за счет неустойчивости образуемого катиона (AmO_2^{2+}) вследствие процессов его восстановления в органической фазе.

К основным методам разделения солей металлов в гидрометаллургии относятся осаждение, различные виды хроматографии и жидкость-жидкостная экстракция. Главное достоинство последнего метода заключается в возможности использовать металлы в большой концентрации (≈ 100 г/л), проводить аварийный сброс жидкости при химическом или ядерно-физическом разогреве раствора, осуществлять непрерывные процессы. По этой причине основным способом решения задачи по фракционированию минорных актинидов (МА) во всем мире считается жидкостная экстракция. Тем не менее, необходимо отметить, что проводятся работы, в том числе и по разделению пары америций-кюриум, методами вытеснительной хроматографии [27] и осаждения [28].

Количественно оценить экстракционную систему можно с помощью нескольких величин:

1) коэффициент распределения D , который равен отношению концентраций элемента в органической и водной фазах соответственно:

$$D = [M]_{\text{орг.}} / [M]_{\text{водн.}}$$

2) коэффициент разделения $SF(M_1/M_2)$, который равен отношению коэффициентов распределения двух различных элементов:

$$SF = D(M_1) / D(M_2).$$

На основании анализа состава и особенностей ВАО, а также из общих соображений [29] можно сформулировать следующие требования к экстрагентам (экстракционным системам), перспективным для применения при гидрометаллургической переработке высокоактивных отходов.

1. Умеренная экстракционная эффективность и обратимость экстракции. Для эффективной экстракции необходимо, чтобы коэффициент распределения целевого компонента принимал значения >1 . Однако слишком высокие значения коэффициента распределения приводят к усложнению (большему числу повторений, применению комплексонов и т.д.) или невозможности (при $D > 1000$) извлечения целевых компо-

нентов обратно в водную фазу. Поэтому в общем случае оптимальное значение коэффициента распределения находится в интервале от 1 до 10. Необходимо отметить, что на экстракцию можно также влиять, изменяя соотношение объемов фаз. С точки зрения основных свойств экстрагента необходимо, чтобы он обладал способностью связывать катионы минорных актинидов (при их содержании 10^{-3} – 10^{-4} моль/л) в присутствии избытка (1–6 моль/л) азотной кислоты, т.е. был сильным льюисовским основанием и при этом слабым брэнстедовским.

2. Селективность по отношению к целевым компонентам. Для разделения на стадии экстракции необходимо, чтобы в органическую фазу селективно переходил целевой компонент. Количественно селективность характеризует коэффициент разделения – отношение коэффициентов распределения двух компонентов. Очевидно, что чем он выше, тем меньшее число повторений (или ступеней в случае противоточного процесса) требуется для достижения заданной чистоты продукта. Минимальное, технологически приемлемое значение равно 5 [1]. Необходимо также, чтобы экстракционная система позволяла реализовывать условия, при которых значение D целевого компонента превышало 1, а значение D примесного компонента было меньше 1. Как было показано ранее, ВАО содержит в себе большое количество катионов металлов и одностадийное выделение америция требует, чтобы коэффициент разделения принимал значение >5 для каждого из катионов металлов.

3. Скорость установления экстракционного равновесия. Важной характеристикой, влияющей на производительность процесса разделения (скорость потока продукта), служит скорость установления экстракционного равновесия. Значение этого параметра (время) получают в лабораторных испытаниях двухфазных систем, оно во многом определяется режимом контакта фаз (скорость перемешивания шейкера, геометрия сосудов и т.д.). Тем не менее, если этот параметр измеряется часами, то скорость потока продукта в противоточном процессе может принимать значения 1–10 мл/ч [30] против 50–100 мл/ч [31] при времени установления равновесия 5–10 мин.

4. Гидролитическая, окислительная и радиационная стойкость. Дозовая нагрузка на экстрагент, участвующий в процессе фракционирования ВАО РТН, может составлять порядка 1–10 кГр за один экстракционный цикл [32, 33]. Поскольку промышленное применение подразумевает многократное использование органиче-

ской фазы (более чем 100-кратное рециклирование [1]), то ее экстракционные свойства не должны ухудшаться при значениях поглощенных доз в диапазоне 100–1000 кГр [34]. Вместе с тем важна устойчивость к окислительным и гидролитическим процессам, поскольку переработка ВАО происходит в агрессивных по отношению к органическим соединениям азотнокислых растворах.

5. Фазовая устойчивость экстракционной системы. Во время эксплуатации двухфазной экстракционной системы не должно изменяться число фаз. Сам экстрагент и его комплексы с катионами экстрагируемых металлов должны обладать достаточной растворимостью в используемом растворителе, не должно происходить образования третьих фаз (осадков и взвесей какой-либо природы), а также устойчивых эмульсий или гелей. Емкость органической фазы должна позволять вмещать в себя от 0,01 моль/л по РЗЭ. Это означает, что рабочая концентрация экстрагента должна составлять $\geq 0,05$ моль/л.

6. Пожаро- и взрывобезопасность. С точки зрения пожаро- и взрывобезопасности принципиальным недостатком существующих схем переработки ОЯТ и дальнейшей переработки ВАО является контакт азотнокислых растворов с органической фазой, а также возможность разогрева системы за счет радиоактивного распада. Большая часть органической фазы представлена растворителем, поэтому им будет в первую очередь определяться пожаро- и взрывобезопасность. В этой связи наиболее безопасны растворители, не относящиеся к категории легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), например смеси разветвленных алканов, обладающие температурой вспышки свыше 60 °С [35] (Изопар-Л, М и т.д.), а также тяжелые (т.е. обладающие большей плотностью, чем водная фаза) галогенированные растворители (гексахлор-бутадие-1,3 (ГХБД), метанитробензотрифторид (Ф-3) и т.д.).

7. Вторичные радиоактивные отходы. Желательно отсутствие или минимальное количество вторичных радиоактивных отходов, которые образуются в ходе эксплуатации экстракционной системы. По этой причине экстракционная система не должна содержать в высокой концентрации высаливатели (минеральные соли), которые после эксплуатации становятся вторичными радиоактивными отходами. Необходимо соблюдение для экстрагентов так называемого CHON-принципа

(сокращение от Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen), т.е. наличия в экстрагенте только атомов углерода, водорода, кислорода и азота. Это позволит проводить озонирование органических отходов, при котором не будут образовываться твердые радиоактивные отходы, такие как фосфаты или сульфаты.

2. Экстрагенты и экстракционные системы на их основе для выделения An(III)

Исследования экстракционных систем для разделения An(III) и Ln(III) ведутся уже более 70 лет. Постоянно изучаются все новые и новые экстрагенты. По принципу действия все экстракционные системы можно разделить на две группы: 1) системы, в которых используются неселективные лиганды, извлекающие совместно минорные актиниды и лантаноиды (разделение An(III) и Ln(III) в таких системах достигается на стадии селективного извлечения из органической фазы); 2) системы с использованием селективных экстрагентов, которые на стадии экстракции извлекают в органическую фазу только актиниды, при этом лантаноиды и другие продукты деления остаются в водной фазе.

Ниже будут рассмотрены основные экстракционные системы на основе органических лигандов для выделения минорных актинидов из азотнокислых растворов высокоактивных отходов.

2.1. Экстракционные системы для совместного выделения минорных актинидов и лантаноидов

Поскольку актиниды и лантаноиды относятся к «жестким» кислотам Льюиса, экстракционные системы, позволяющие на стадии экстракции провести совместное выделение актинидов(III) и лантаноидов(III), представлены экстрагентами, содержащими в своем составе «жесткие» C=O- и P=O-группы. К таким экстрагентам, исследуемым для решения практических задач по выделению An(III)/Ln(III), относятся амиды органических кислот и фосфорорганические соединения. Разделение минорных актинидов и лантаноидов достигается за счет селективного извлечения из органической фазы с использованием водорастворимых комплексонов (например, ДТПА – диэтиленetriаминпентаацетат), которые обладают большим сродством к катионам минорных актинидов по сравнению с катионами легких лантаноидов. Подобное различие, вероятно, связано со слабым ковалентным вкладом An–N в образующую связь.

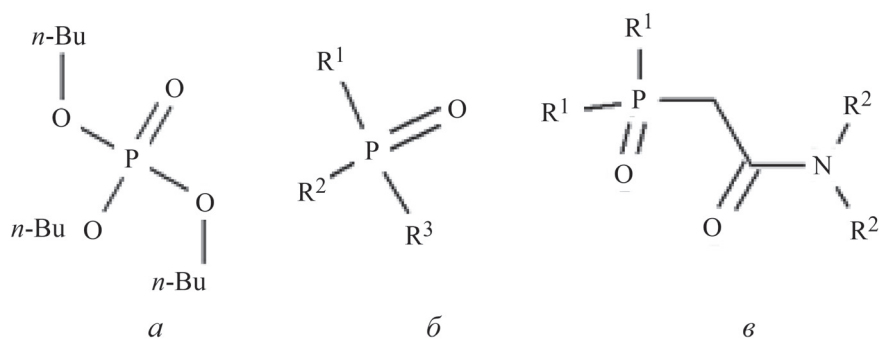


Рис. 2. Фосфорсодержащие органические соединения: *a* – три-*n*-бутилфосфат (ТБФ); *б* – общая формула фосфиноксидов; *в* – общая формула карбомоилфосфиноксидов

2.1.1. Фосфорсодержащие органические соединения

Среди фосфорорганических экстрагентов можно выделить нейтральные фосфорсодержащие органические соединения (триалкилфосфиноксиды, карбомоилфосфиноксиды, полные эфиры фосфорной кислоты – триалкилфосфаты) и фосфорорганические кислоты.

Три-*n*-бутилфосфат. Несмотря на то, что три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) обладает низкой экстракционной способностью по отношению к трехзарядным катионам актинидов и легких лантаноидов, не позволяющей реализовать экстракционный процесс на его основе, он является одним из наиболее известных экстрагентов и важной добавкой в некоторые экстракционные системы, поэтому будет рассмотрен в этом разделе (рис. 2, *a*). ТБФ впервые был использован в 1944 г. для совместного извлечения актинидов из облученного диоксида урана [36]. Позже этот экстрагент лег в основу ПУРЕКС-процесса, используемого во всех странах, занимающихся переработкой ОЯТ [37], поэтому экстракционные системы на его основе наиболее изучены, для них накоплен самый большой опыт эксплуатации. Возможность применения ТБФ для выделения открывается только в случае окисления америция или при смене среды водного раствора. Так, при окислении америция до степени окисления +6 эффективность его связывания ТБФ повышается, что позволяет не только выделить, но и очистить америций от лантаноидов уже на стадии экстракции с коэффициентом разделения $Am(VI)/Nd(III)$, равным 50 (при экстракционном разделении $Am(III)/Nd(III)$ этот коэффициент составляет 1,1 [38]). Окислительный подход позволяет также прове-

сти разделить америция и кюрия с коэффициентом разделения, равным ~60 [39]. При смене азотнокислой среды на раствор тиоцианата аммония (1 моль/л) можно осуществить экстракционное отделение америция без предварительного окисления [40]. Однако оба подхода (окисление америция или использование тиоцианата) осложняют процесс выделения америция при его масштабировании, что не компенсируется высоким коэффициентом разделения $Am(III)/(Ln(III), Cm(III))$.

Тем не менее, ТБФ, как будет показано ниже, служит важной добавкой в экстракционные системы, которые рассматриваются для реализации GANEX-процесса (процесс совместного извлечения U, Np, Pu, Am и Cm в двух экстракционных циклах из азотнокислых растворов ОЯТ); основной мотивацией развития этой концепции, по мнению авторов, является нераспространение плутония [41]. ТБФ используют для увеличения емкости органической фазы по целевым компонентам и для подавления образования третьей фазы [42].

Алифатические фосфиноксиды. Эти экстракционные системы обычно представлены смесью фосфиноксидов с нормальными алкильными группами C_6-C_8 . Переход от алкилфосфатов к алкилфосфиноксидам (рис. 2, *б*) приводит к повышению абсолютного значения эффективного заряда на атоме кислорода. И по этой причине экстракционная способность таких соединений по отношению к III-, IV-, VI-валентным актинидам оказывается значительно выше, чем для алкилфосфатов. Однако вместе с этим растет и экстракция азотной кислоты, которая подавляет экстракцию катионов актинидов(III).

Оптимальная концентрация азотной кислоты для выделения $An(III) + Ln(III)$ составляет

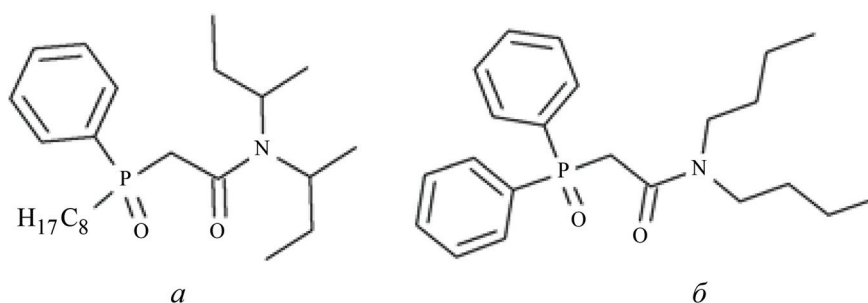


Рис. 3. Структура наиболее перспективных карбомилолфосфиноксидов

0,5 моль/л, что значительно ниже концентрации азотной кислоты в ВАО [43]. На основе алкилфосфиноксидов были разработаны схемы фракционирования по совместному выделению актинидов и лантаноидов (TRPO-процесс) при разделении на стадии реэкстракции* на группы Am + лантаноиды (смывка 5,5 моль/л HNO_3), нептуний и плутоний (смывка 0,6 моль/л щавелевой кислотой) и уран (смывка 5%-м раствором Na_2CO_3) [44].

Карбомилолфосфиноксиды. Первым широко исследованным классом фосфорсодержащих бидентантных экстрагентов стали карбомилолфосфиноксиды (КМФО) (рис. 2, в). В этих экстрагентах одновременно находятся два центра связывания – кислород из фосфиноксидной группы и амидный кислород.

В работе [45] было подробно изучено влияние заместителей у атома фосфора, амидного азота и числа атомов углерода между связывающими центрами на экстракционную способность экстрагента. Было показано, что с точки зрения эффективности экстракции оптимально наличие одного атома углерода между центрами связывания.

Наибольшее влияние на экстракционную способность оказывает введение ароматических заместителей. Введение 2–3 бензольных колец приводит к росту экстракционной эффективности (вплоть до $D \approx 10\text{--}30$). Тип заместителей практически не влияет на групповую селективность Am/Ln (Am³⁺ оказался наиболее близким по своим свойствам к Nd³⁺), но оказывает сильное влияние на отделение от продуктов деления и железа. Так, наиболее селективными оказались экстрагенты, содержащие один атом углерода между центрами связывания, ароматические заместители у атома

фосфора и изобутильные заместители у атома азота. Исследовано также влияние заместителей на образование третьей фазы. Экстрагенты, обладающие изобутильными заместителями у атома азота, одной фенильной группой и одной алифатической группой у атома фосфора, практически не демонстрируют образования третьей фазы. Образование третьей фазы подавляется также при добавлении ТБФ.

Таким образом, наиболее перспективными карбомилолфосфиноксидами оказались фенилоктил(N,N-диизобутилкарбомилолметил)фосфиноксид (СМРО) и ди-фенил(N,N-дибутилкарбомилолметил)фосфиноксид (рис. 3). Коэффициенты распределения для америция варьируют в диапазоне от 1 до 20 в зависимости от содержания азотной кислоты.

Радиационная стойкость этих экстрагентов оказывается высокой. В работе [33] исследована радиационная стойкость ряда КМФО в растворителе Ф-3 до значений поглощенной дозы порядка 1–2 МГр. Было показано, что при поглощенной дозе в 1,6 МГр эффективность экстракции америция, кюрия и лантаноидов снижается соответственно в 2, 3 и 1,8–1,9 раза по сравнению с необлученным образцом. Промывка раствором соды приводит к некоторому увеличению коэффициентов распределения. Авторы отмечают, что данные экстракционные системы могут выдержать несколько сотен циклов в процессе фракционирования ВАО. Такую же высокую радиационную стойкость по отношению к внешнему гамма-излучению КМФО демонстрируют и в растворах додекана [46]. Основные пути радиолитиза – гидролиз амидной связи, отщепление заместителя у атомов азота и фосфора и образование фосфиновой кислоты. Авторы [46] отмеча-

* Реэкстракция – извлечение целевого компонента в водную фазу из органической фазы. В качестве англоязычного аналога используется термин «back-extraction».

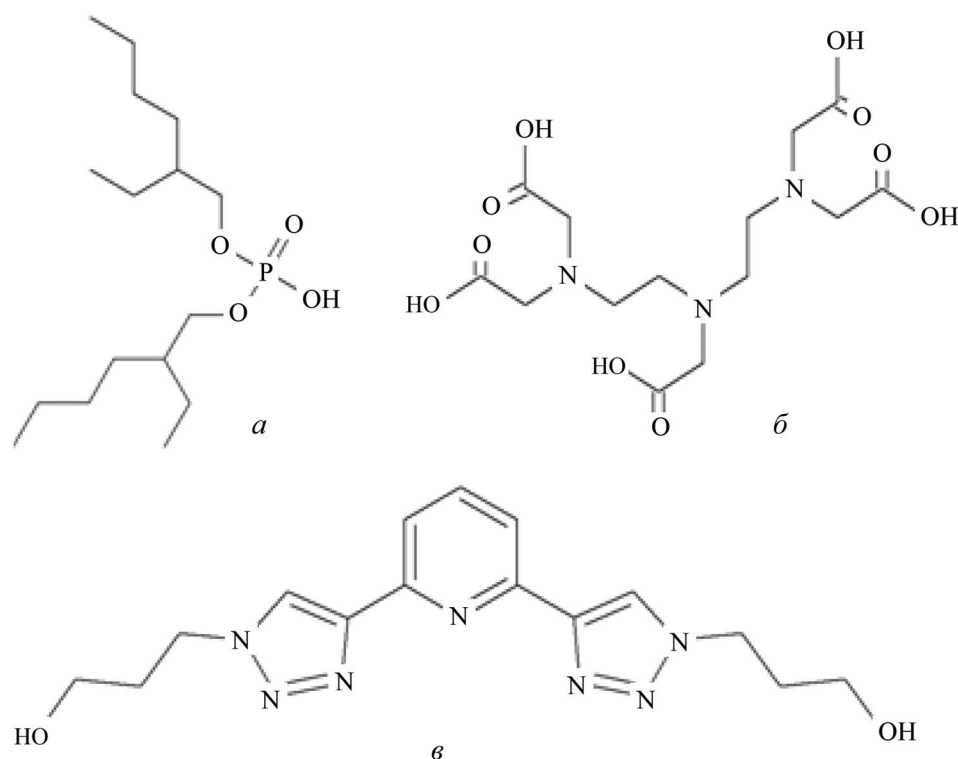


Рис. 4. Структурные формулы: *a* – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК); *б* – диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА); *в* – 2,6-бис[1-(пропан-1-ол)-1,2,3-триазол-4-ил] пиридин (PyTri-Diol)

ют, что продукты радиолитического распада КМФО участвуют в экстракции, поскольку D (A_m) слабо зависит от поглощенной дозы, а концентрация исходного лиганда с ростом поглощенной дозы монотонно убывает.

Эти экстрагенты легли в основу процессов по извлечению актинидов и лантаноидов из ВАО, в частности TRUEX-процесса (Trans Uranic Extraction), где в качестве экстрагента используется смесь КМФО и ТБФ в углеводородном разбавителе. В ходе процесса, описанного в работе [47], был достигнут фактор очистки ВАО по альфа-излучателям, превышающий 1000. Российские специалисты применяли Ф-3 в качестве растворителя, что позволило использовать более симметричный дифенил(N,N -дибутилкарбамойлметил)фосфиноксид без добавок ТБФ [1].

Логичным развитием TRUEX-процесса является SETFICS-процесс (Solvent Extraction for Trivalent f-elements Intra-group separation in CMPO-complexant system), направленный на выделение минорных актинидов из раствора ВАО. Переход к этому процессу осуществляется за счет добавления стадии актинид-селективной реэкстракции (ДТПА в буферном растворе и нитрате

натрия в качестве высаливателя). В работе [48] для реэкстракции используют 0,05 моль/л раствор ДТПА в 4 моль/л нитрате натрия при pH 2. Тем не менее, раствор актинидов оказывается загрязненным такими элементами, как Sm, Eu и Gd. Авторам [48] пришлось вводить дополнительный этап по реэкстракции азотной кислоты, чтобы минимизировать ее влияние на реэкстракцию актинидов. При описании систем с использованием Ф-3 в качестве разбавителя коротко упоминается возможность очистки фракции америция и кюрия от легких лантаноидов, но ничего не сказано о Sm, Eu и Gd [49]. Аналогичная система с использованием формаль- n_2 в качестве растворителя также позволяет проводить отделение минорных актинидов от легких лантаноидов [50].

Фосфорные кислоты. Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Эффективными экстрагентами для An(III) и Ln(III) могут служить также фосфорные кислоты, в частности ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (рис. 4, *a*). Основным недостатком этого класса соединений заключается в подавлении экстракции при увеличении концентрации азотной кислоты, в связи с чем их можно использовать для переработки только разбавленных растворов. Д2ЭГФК не проявляет

C_6H_{13} , $R_3 = C_2H_4OC_2H_5$ и $R_3 = C_2H_4OC_2H_4OC_6H_{13}$) демонстрируют умеренные значения D (Am) = 0,01–10 в диапазоне концентраций азотной кислоты 1–6 моль/л (0,5 моль/л раствор в *трет*-бутилбензоле). Для лиганда с $R_3 = H$ наблюдается куполообразная зависимость значения D , тогда как в иных случаях зависимость оказывается монотонной. Аналогичный результат был получен и в работе [56], где также было показано, что этот экстрагент обладает большей основностью по сравнению с замещенными аналогами ($pK_a = 3,43$ против $pK_a = 3,17$ для лиганда, где $R_3 = C_6H_{13}$). Показано, что варьирование этого заместителя более сильно влияет на экстракционную эффективность, чем варьирование R_1 и R_2 .

При разделении $An(III)/Ln(III)$ независимо от типа заместителя селективности не наблюдается. Интересен тот факт, что порядок экстрагируемости оказался $Nd(III) > Am(III) > Eu(III)$ [57], а это не позволяет использовать актинид-селективную реэкстракцию с помощью растворов ДТПА и реализовать процессы по извлечению америция и юрия.

Диамиды малоновой кислоты демонстрируют высокую радиационную стойкость. В работе [58] исследовали радиационную стойкость трех малонамидов: $DMDBTDMMA$ ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_4H_9$, $R_3 = C_{14}H_{29}$), $DMBBDDDEMA$ ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_4H_9$, $R_3 = C_2H_4OC_{12}H_{25}$) и $DMDONEMA$ ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_8H_{17}$, $R_3 = C_2H_4OC_6H_{13}$). В качестве растворителя использовали гидрированный тетрапропилен. Показано, что двукратное снижение коэффициента распределения наблюдается при поглощенной дозе в 600 кГр, после чего начинается резкое снижение коэффициентов распределения $Am(III)$, $Eu(III)$ и $Nd(III)$. Основными продуктами радиолитического распада являются вторичные амины и соответствующие им монокарбонаты [59]. Продукты радиолитического распада обладают более низкой экстракционной эффективностью, чем исходные соединения.

В работе [60] подробно исследовано влияние концентрации азотной кислоты (0,1–7,0 М HNO_3) на экстракцию Am , Cm и лантаноидов 0,5–1,0 М $DMDONEMA$ в керосине. Коэффициент разделения Am и Cm или легких лантаноидов (до $Tb(III)$) практически не изменяется при изменении концентрации азотной кислоты. Однако коэффициент разделения Am и тяжелых лантаноидов уменьшается с увеличением концентрации азотной кислоты.

На основе диамидов малоновой кислоты был разработан DIAMEX-процесс (DIAMide-extraction) для группового извлечения актини-

дов(III) и лантаноидов(III). Динамические испытания были проведены на серии растворов, начиная с «холодных» испытаний с введением индикаторного количества ^{241}Am , ^{244}Cm и ^{152}Eu и заканчивая испытаниями на реальных растворах PUREX-рафината. Для подавления соэкстракции молибдена, циркония и палладия использовали щавелевую кислоту и полиаминокарбоксилат ГЕДТА [10]. Предполагалось, что DIAMEX-процесс будет начинать цепочку процессов по фракционированию ВАО [10].

На данный момент малонамиды используются в качестве соэкстрагентов в смеси с Д2ЭГФК (ExAm-процесс) и в смесях с ТОДГА в качестве экстрагента для GANEX-процесса [61]. В обоих случаях используется вышеописанный малонамид DMDONEMA.

Диамиды дигликолевой кислоты. Перспективными экстрагентами для фракционирования ВАО, удовлетворяющими СНОН-принципу, являются трехдентатные диамиды гликолевой кислоты (рис. 5, б). Впервые экстракционные свойства этого класса лигандов были исследованы в работах Стефана в начале 1990-х годов [62]. Была показана высокая экстракционная эффективность по отношению к катионам лантаноидов и практически полное отсутствие экстракции щелочных и щелочноземельных катионов. Широкие исследования экстракционных свойств этих соединений были проведены в работах [63, 64]. Показано, что при введении пропиловых и бутиловых заместителей лиганд оказывается водорастворимым и может быть использован в качестве маскирующего агента. При большем количестве атомов углерода лиганд становится органорастворимым. Большую экстракционную способность демонстрируют лиганды с меньшим числом атомов углерода (от C_8 до C_4). Относительно высокой растворимостью в углеводородных растворителях и высокой эффективностью экстракции америция обладает лиганд с октильными заместителями, известный как ТОДГА (N,N,N',N' -тетра-*n*-октилдигликольамид).

С точки зрения разделения ТОДГА не имеет выраженного сродства к актинидам(III) или лантаноидам(III). ТОДГА обладает большей экстракционной способностью по отношению к тяжелым лантаноидам, которые представляют собой более жесткие кислоты Пирсона, чем легкие лантаноиды. Америций также экстрагируется аналогично своему структурному аналогу $Nd(III)$. Это подтверждает, что связывание кати-

онов металлов происходит за счет координации тремя атомами кислорода [65] – жесткими основаниями по Пирсону, поэтому основной характеристикой «распознавания» катиона является его жесткость, определяемая как q/r . ТОДГА также хорошо экстрагирует некоторые d-элементы, входящие в состав ВАО. Для отделения (Zr и Pd) может быть использована щавелевая кислота.

Недостаток экстракционных систем на основе дигликолямидов в углеводородных разбавителях – образование третьих фаз. Такое поведение связывают с образованием обратных мицелл в неполярных растворителях [66]. Эту проблему решают добавлением алифатических спиртов (до 10 об.%), использованием тяжелых фторированных растворителей (*meta*-нитробензотрифторид, фтор-сульфон) [67] или несимметричных диамидов [68]. Однако авторы работы [69] указывают на то, что образование мицелл увеличивает эффективность экстракции.

Следует отметить, что коэффициенты распределения для минорных актинидов достаточно высоки (>10). Эта проблема вместе с проблемой отсутствия групповой селективности An/Ln решается за счет реэкстракции водорастворимыми комплексонами. Другое возможное решение состоит в использовании метилированного по первому положению относительно эфирного кислорода производного (рис. 6).

Основными процессами, приводящими к разрушению лигандов, являются радиолитически индуцированный гидролиз амидных связей, разрыв связи C–O и отрыв заместителей у амидного атома азота (рис. 6). Показано [70], что для монометилзамещенного N,N,N',N'-тетраоктилдигликолямида (MeТОДГА) происходит экспоненциальное падение концентрации до 0,01 моль/л (исходная

концентрация 0,1 моль/л) при поглощенной дозе от гамма-излучения в 1 МГр. В качестве растворителя использовали тетраполипропилен. Аналогичный результат был получен и для ТОДГА, и для тетра-2-этилгексилДГА (Т2ЭГДГА) [71] в додекане с добавлением пропанола-2. Исследования гамма-радиолиза несимметричных ДГА (диоктил, дидодецил) показали, что длина заместителя не влияет на устойчивость соединений к радиолизу [72].

В работе [73] исследовалась экстракционная способность продуктов радиолиза ТОДГА и MeТОДГА относительно компонентов ВАО. Показано, что наиболее «сложным» продуктом является 2-гидроксиоктиламид, поскольку он увеличивает экстракцию лантаноидов и других продуктов деления.

Первые системы на основе ТОДГА не включали в себя этап разделения An/Ln. Для увеличения емкости органической фазы добавляли ТБФ [74].

В последнее время исследования направлены на изучение экстракционных свойств производных дигликолямидов, таких как триподальные ДГА [75, 76], макроциклы на основе ДГА [77], ДГА-функционализированные pillar-[5]-арены [78], дендримеры первого поколения на основе трис-(2-аминоэтил)амин с шестью боковыми ответвлениями ДГА [79], а также бисдигликолямида [80].

2.2. Системы с разделением An(III)/Ln(III) на стадии экстракции

Как отмечалось выше, катионы америция(III) и кюрия(III) являются более мягкими кислотами по теории ЖМКО Пирсона. По этой причине введение более мягких по сравнению с кислотом электрондонорных атомов (N, S) может

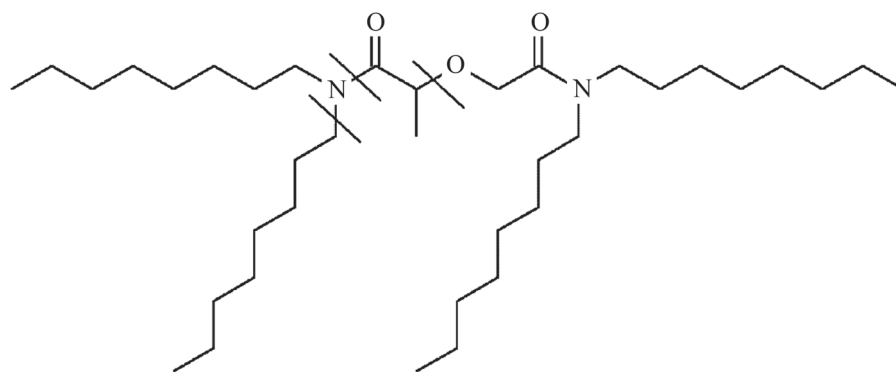


Рис. 6. Структурная формула монометил замещенного N,N,N',N'-тетраоктилдигликолямида (MeТОДГА) с указанием мест разрыва связей под действием внешнего гамма-излучения

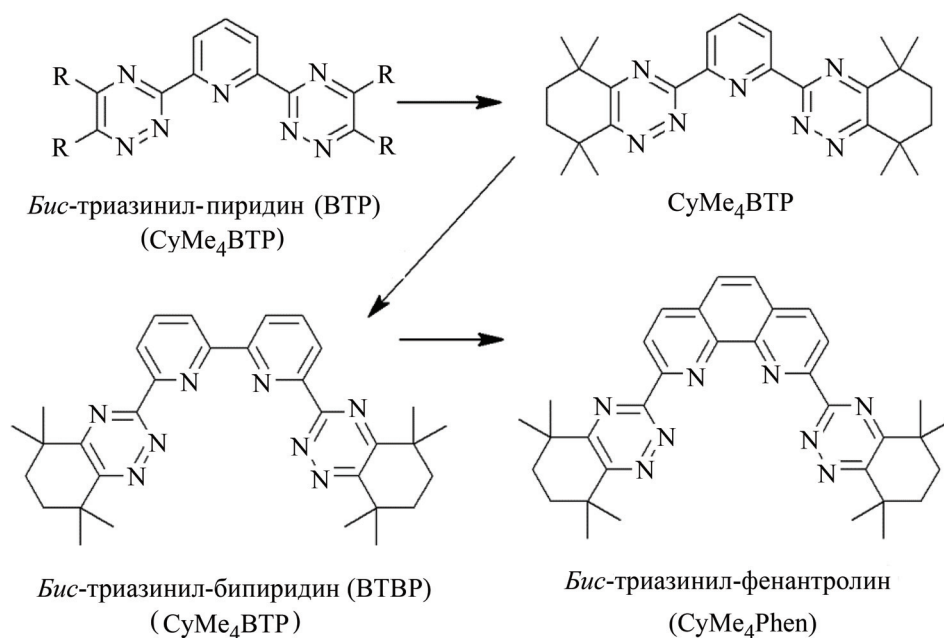


Рис. 7. Взаимосвязь между различными бис-триазиниловыми производными N-гетероциклов

приводить к увеличению селективности связывания Am(III) и Cm(III). Недостаток азота как связывающего центра заключается в большой протолитической основности, и протонирование этого центра может подавлять экстракцию катионов f-элементов из ВАО. По этой причине атом азота представлен ароматическим азотом, а в качестве «ядра» молекул экстрагентов выступают N-гетероциклы – пиридин, 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин. Основными классами экстрагентов являются бис-триазинилы N-гетероциклов и диамиды N-гетероциклических кислот.

2.2.1. Бис-триазиниловые производные N-гетероциклов

Бис-триазинил-пиридин и его замещенные аналоги. Первым представителем этого класса соединений был бис-триазинил-пиридин (ВТР) (рис. 7). Этот экстрагент продемонстрировал высокую селективность при разделении пары Am(III)/Eu(III) с $SF = 150$ при экстракции из 1 моль/л азотной кислоты. Для систем на основе ВТР с R = пропил и R = изопропил были проведены динамические испытания при суммарном содержании америция и кюрия 320 мг/л, показавшие удовлетворительные результаты по выделению минорных актинидов [81], однако используемая органическая фаза оказалась нестойкой к процессам радиолитического и гидролитического разложения (потеря 40% экстракционной способности после 2 экстракци-

онных циклов для экстрагента с R = изопропил). Для ВТР с R = этил также наблюдалось падение экстракционной способности на 2 порядка при поглощенной дозе гамма-излучения уже в 2–3 кГр [34]. Исследования по установлению механизма разрушения лиганда показали, что гидролитическое окисление происходит за счет находящихся в альфа-положениях к триазинильному кольцу атомов водорода в алкильных заместителях R. Замена n-алкильных заместителей на циклические (рис. 7, CyMe₄ВТР), не содержащие альфа-атомы водорода, привела к существенному улучшению устойчивости к гидролизу (отсутствие изменений при контакте с азотной кислотой в течении месяца) и к увеличению селективности до SF (Am/Eu) ≈ 1000 , однако значения коэффициентов распределения стали настолько большими (D (Am) ≈ 1000), что реэкстрагировать актиниды в водную фазу стало невозможным [82]. Наличие объемных заместителей в триазиниловых кольцах привело к увеличению времени установления равновесия, что потребовало для ускорения процесса экстракции введения в органическую фазу межфазного переносчика – диметил-диоктил-гексил-этоксималоамида (ДМДОГЭМА).

Бис-триазинил-бипиридины. Поиск экстрагента, лишенного недостатков CyMe₄ВТР, привел к исследованию нового класса N-гетероциклов – бис-триазинилов на основе бипиридила CyMe₄ВТВР (рис. 7). Использование конформационно-под-

вижного «ядра» экстрагента привело к снижению коэффициентов распределения: значение D (Am) составило ~ 10 при экстракции из 1 моль/л азотной кислоты. Селективность по граничной паре Am/Dy составила 50. Использование все того же межфазного переносчика (ДМДОГЭМА) позволило уменьшить время установления равновесия в системе 0,01 моль/л $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$ и 0,25 моль/л ДМДОГЭМА в октанол-1 до 5 мин. К недостаткам этого экстрагента можно отнести то, что быстрое протекание реэкстракции возможно только в раствор с pH 4. Радиационная стойкость органической фазы вышеописанного состава (при концентрации $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$ 0,015 моль/л) была подробно исследована по отношению к внешнему гамма-излучению и внутреннему альфа-облучению [83]. Показано, что разрушение 70% (от начальной концентрации) экстрагента при внешнем гамма-облучении достигается при дозе 1200 кГр (D (Am) = 1,5). При этом скорость разрушения в случае альфа-радиолиза оказалась на 40% меньше.

Бис-триазинил-фенантролин. Следующим поколением бистриазинильных экстрагентов являются лиганды на основе фенантролина (рис. 7). Для ускорения процесса экстракции был создан более «жесткий» тетраденатный лиганд CuMe_4Phen . Конформационный анализ вместе с исследованием кинетики экстракции показал [84], что скорость экстракции во многом определяется конформацией, в которой находится экстрагент в растворе, и в случае $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$ необходимо преодолеть барьер в 12 ккал/моль для того, чтобы перейти в *цис-цис*-конформацию, которая характерна для комплексов с катионами металлов. В результате равновесие в случае $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$ достигается за 60, а не за 15 мин, как для CuMe_4Phen [90]. При этом упрочнение структуры (CuMe_4Phen) привело к увеличению эффективности экстракции по сравнению с предшественником ($\text{CuMe}_4\text{ВТР}$) на 2 порядка (D (Am) ≈ 1000 при экстракции 0,01 моль/л раствором в октанол из 1 моль/л азотной кислоты). Селективность разделения осталась на прежнем уровне – SF (Am/Eu) ≈ 100 –200. В работе [85] показана возможность регулировать эффективность экстракции за счет введения заместителей в 4-е и 7-е положения фенантролинового фрагмента; нужно отметить, что несмотря на декларируемое ранее увеличение скорости экстракции в этой работе экстракция сравнивается по истечении 22-часового контакта фаз.

При введении брома или 4-гидроксифенила в положение 5 фенантролинового фрагмента про-

исходит увеличение селективности разделения Am(III) и Ln(III) (значение SF (Am/Eu) составляет 70 для незамещенного $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$ и увеличивается до 680 и 320 при экстракции соответственно 5-Br- $\text{CuMe}_4\text{ВТРPhen}$ и 5-(4-гидроксифенил) $\text{CuMe}_4\text{ВТРPhen}$ в октанол-1 из 3 М HNO_3 [86]).

Кроме того, влиять на экстракционные свойства можно и с помощью изменения алифатической части. Так, в работе [87] были исследованы *бис*-триазиниловые лиганды, содержащие пятичленные алифатические циклы вместо шестичленных. Такое незначительное изменение структуры лиганда привело к уменьшению коэффициентов распределения практически на порядок: D (Am) ≈ 1000 , D (Eu) = 5 для *бис*-триазинил-фенантролина с шестичленным циклом; D (Am) ≈ 100 , D (Eu) = 0,5 для *бис*-триазинил-фенантролина с пятичленным циклом, что может упростить процесс реэкстракции. При этом селективность экстракции осталась примерно такой же.

Радиационная стойкость 0,01 моль/л октанольных растворов CuMe_4Phen оказалась ниже, чем для $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$. В работе [88] показано, что 10-кратное падение концентрации лиганда наблюдается при поглощенной дозе в 300 кГр в присутствии азотной кислоты. Для $\text{CuMe}_4\text{ВТР}$ в аналогичных условиях эксперимента происходит двукратное падение концентрации лиганда. При этом в случае CuMe_4Phen зависимость коэффициентов распределения носит сложный характер и проходит через максимум при поглощенной дозе в 25 кГр, а при дозе 300 кГр D (Am) и D (Eu) принимает те же значения, что и перед облучением, несмотря на падение концентрации лиганда. Авторы объясняют это образованием аддуктов лиганда с октанолом, имеющих большую или аналогичную экстракционную способность, чем исходное соединение.

2.2.2. Диамиды N-гетероциклических кислот – пиридин, 2,2'-бипиридил и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Особенность этого класса заключается в комбинации мягких (в рамках ЖМКО) ароматических атомов азота и жестких амидных атомов кислорода. На данный момент исследованы экстракционные свойства амидов 2-пиридинкарбоновой кислоты, 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты, 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (рис. 8, 9).

Амиды 2-пиридинкарбоновой кислоты экстрагируют минорные актиниды и лантаноиды только из слабых растворов (0,1–0,2 моль/л HNO_3),

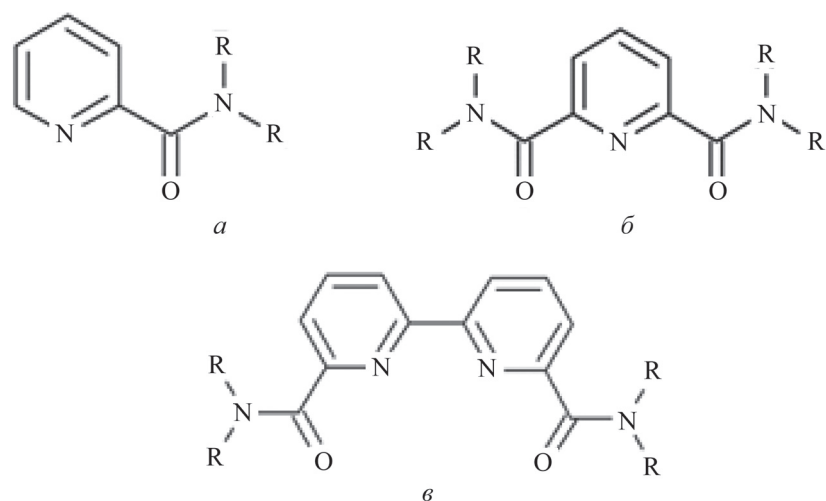


Рис. 8. Структура амидов и диамидов N-гетероциклических кислот: *a* – амиды пиридин-2-карбоновой кислоты; *б* – диамидаы 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты; *в* – диамидаы 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

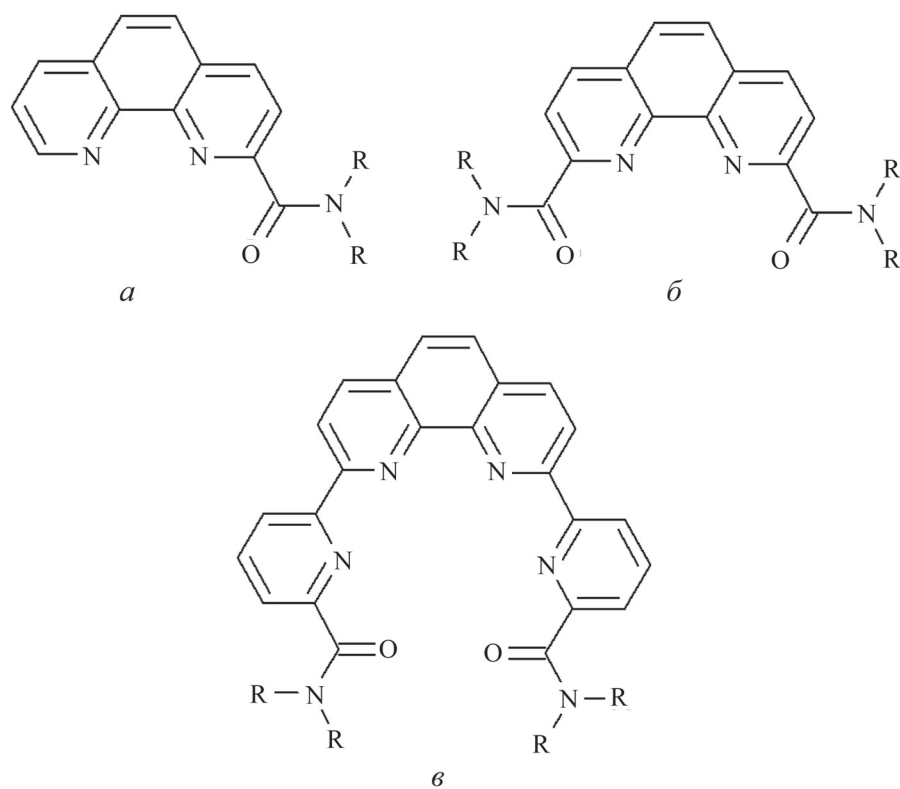


Рис. 9. Структура амидов фенантролин-карбоновых кислот: *a* – амиды 1,10-фенантролин-2-карбоновой кислоты; *б* – диамидаы 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты; *в* – диамидаы 1,10-фенантролин-2,9-(2-дипиридил)-6,6'-дикарбоновой кислоты

поскольку обладают высокой константой кислотности ($pK_a = 1,87$) в присутствии высаливателя. Коэффициент разделения пары Am/Eu составляет 4–13 в зависимости от заместителей при амидном атоме азота [89, 90]. Переход к диамидам 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты приводит к снижению константы кислотности ($pK_a = 0,14$). Наиболее эффективную экстракцию актинидов (III, IV, VI) и лантаноидов(III) [91–95] обеспечивают алкил-арил-диамиды пиридиндикарбоновой кислоты. Было показано, что оптимальные экстракционные свойства реализуются в случае этил-арильного заместителя. Значение SF (Am/Eu) достигает 8. Наиболее селективным является 4-фтор-фенил-этил-диамид пиридиндикарбоновой кислоты. Для этого экстрагента предложена схема фракционирования ВАО с выделением актинидов – фракций Am(III), Cm(III), An(IV–VI) [96].

Другим классом N,O-донорных экстрагентов являются диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты [97, 98]. Появление дополнительного центра связывания приводит к увеличению экстракционной способности в сравнении с производными пиридина. Как и для диамидов пиридиндикарбоновой кислоты, экстракционная способность и селективность этих соединений во многом определяется типом заместителя при амидном атоме азота, а также положением заместителей в ароматическом кольце. Основными исследованными диамидами являются этил-анилиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. В работе [99] показан сложный характер зависимости «структура – конформация лиганда – экстракционные свойства» для набора из 13 диамидов бипиридиндикарбоновой кислоты. Коэффициент разделения пары Am/Eu лежит в диапазоне 6–10. Для лиганда N,N'-диэтил-N,N'-ди(парагексил-фенил)диамида-2,2'-бипиридил-

6,6'-дикарбоновой кислоты была предложена схема [96] по выделению америция(III) и проведен лабораторный противоточный эксперимент на растворе-имитаторе ВАО для установления коэффициентов распределения америция в динамических условиях. Значения D (Am) принимали умеренные значения в диапазоне 1–3 в зависимости от ступени процесса. Введение дополнительной пиридиновой группы [100, 101] не приводит к увеличению экстракционной эффективности, наоборот, коэффициент распределения принимает низкие значения: D (Am) = 0,119 при экстракции 0,1 моль/л раствором лиганда в нитробензоле из 3 М HNO_3 .

На основе 1,10-фенантролина были исследованы два класса экстрагентов – диамиды 2,9-дикарбоновой кислот и амиды 2-карбоновой кислоты (рис. 9). В случае последних, так же как и для амидов 2-пиридин-карбоновой кислоты, экстракция катионов металлов подавляется азотной кислотой [102]. Тем не менее, при pH 3,63 и наличии высаливателя (нитрата натрия (1–4 моль/л)) достигаются коэффициенты распределения америция(III) в диапазоне от 25 до 45, а SF (Am/Eu) составляет ~10 [103]. Диамиды фенантролин-дикарбоновой кислоты исследовали в работах [104–106]. Особенность этого класса состоит в монотонном падении экстракционной способности по отношению к лантаноидам с увеличением их атомного номера. Алифатические амиды позволяют проводить групповое разделение Am(III)/Ln(III) с SF (Am/La) \approx 6. Ароматические диамиды обладают значительно большей экстракционной эффективностью, но экстрагируют катионы легких лантаноидов лучше, чем катионы америция. Модификация 1,10-фенантролина с помощью 2-амид-пиридина (рис. 9, в) приводит к падению экстракционной способности по отношению к актинидам(III) и лантаноидам(III).

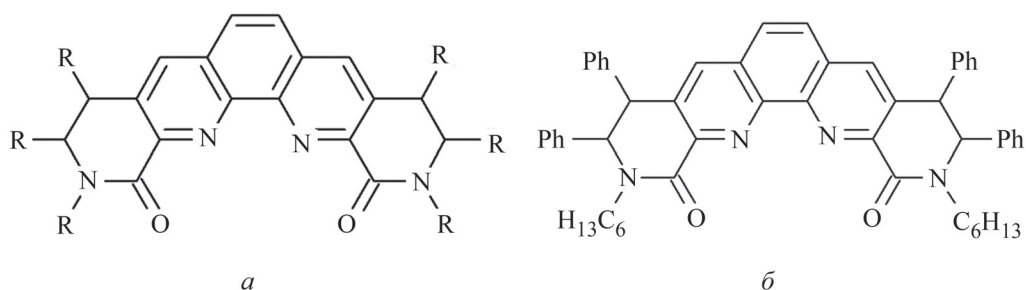


Рис. 10. Общая формула бис-лактам-фенантролинов (*a*); лиганд с селективностью к Pr(III) в присутствии Nd(III) (*b*)

В работах [107, 108] исследованы лиганды на основе бис-лактамов-1,10-фенантролина (рис. 10). Показано, что такая «предорганизация» лиганда приводит к резкому увеличению коэффициентов распределения Am(III), Eu(III) на несколько порядков, при этом SF (Am(III)/Eu(III)) = 211. Следует отметить, что лиганд, представленный на рис. 10, б, обладает также селективностью в разделении пары соседних элементов Pr/Nd (SF (Pr/Nd) = 6,6) [109].

Подобное «ужесточение» структуры лиганда было описано в работе [110]. Для лиганда с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота (рис 11, а) коэффициенты распределения Am и Eu в пересчете на концентрацию лиганда значительно выше (D (Am) = 1,2; D (Eu) = 0,12 при экстракции 0,015 М лигандом в Ф-3 из 3 М HNO_3), чем для менее «жесткого» тетрабутильного лиганда-аналога TBuPhen (D (Am) \approx 6; D (Eu) \approx 0,6 при экстракции 0,5 М TBuPhen в Ф-3 из 3 М HNO_3 [111]) (рис 11, б). Коэффициенты разделения пары Am/Eu при этом для обоих лигандов составляют \sim 10. Авторы работы [110] отмечают, что при увеличении размера цикла заместителя при амидном атоме азота на одну метиленовую группу происходит резкое уменьшение как коэффициентов распределения Am и Eu (D (Am) = 0,07; D (Eu) = 0,04 при экстракции 0,022 М раствором лиганда в Ф-3 из 3 М HNO_3), так и коэффициента разделения SF (Am/Eu) = 1,7.

Необходимо отметить, что наилучшие показатели растворимости и экстракционных свойств все диамиды гетероциклических кислот демонстрируют в высокополярных ароматических растворителях (метанитробензотрифториде и трифторметилфенилсульфоне (FS-13)) [67]. Растворимость в углеводородных растворителях невысокая и зависит от строения амида. Экстракционная эффективность низка даже при концентрациях 0,1 моль/л. Другая особенность этого класса экстрагентов заключается в быстром

установлении экстракционного равновесия (5–10 мин), что является важным преимуществом над вышеописанным классом бистриазинил-гетероциклов. С другой стороны, наличие мягкого атома азота вызывает высокое сродство к мягким d-элементам [105] (Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pd^{2+}), что приведет к необходимости их извлечения из оборотного экстрагента.

Несмотря на то, что экстракционные свойства по отношению к актинидам и лантаноидам ди-амидов гетероциклических кислот достаточно хорошо освещены в литературе, сведений об их радиационной стойкости мало, а имеющиеся данные в основном посвящены радиационной стойкости амидов пиридиндикарбоновой кислоты. Так, в работе [112] исследован радиолит 0,2 моль/л растворов трех изомерных N,N'-диэтил-N,N'-дитолуил-дипиколиамидов в растворителе FS-13 при контакте с 3 моль/л азотной кислотой. Гамма-облучение проводили до дозы 125 кГр. При этом изменений в экстракционной способности и селективности данных экстракционных систем не наблюдалось. Методом ИК-спектроскопии было показано наличие продуктов нитрования исходных лигандов. В работе [113] проводили исследование 0,2 моль/л растворов дипиколиамидов с алифатическими заместителями в толуоле. Было показано, что при дозе 250 кГр происходит разрушение около 70% исходного амида.

2.2.3. Смешанные лиганды на основе гетероциклов

В работе [114] исследованы экстракционные свойства фосфиноксидов на основе пиридина – 2,6-бис(дифенилфосфиноксид)пиридин (Ph_2PyPO) и P,P'-дифенил-P,P'-дитрет-бутил-2,6-фосфиноксидпиридин (*t*-BuPhPyPO) (рис 12). Замена заместителей существенно повлияла на экстракционные свойства лигандов. Лиганд *t*-BuPhPyPO показал плохую экстракционную

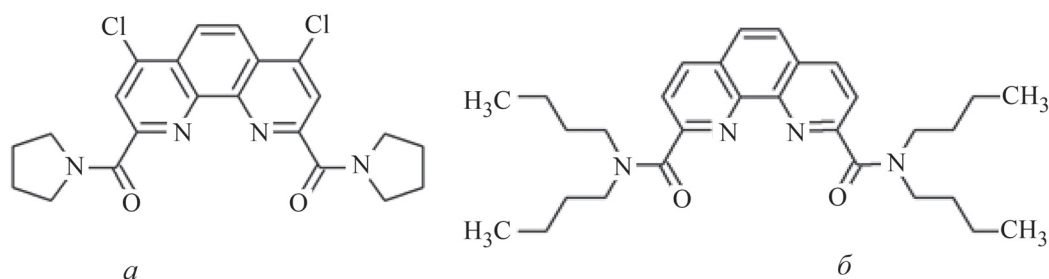


Рис. 11. Диамид 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота (а); N,N,N',N'-тетрабутил-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (TBuPhen) (б)

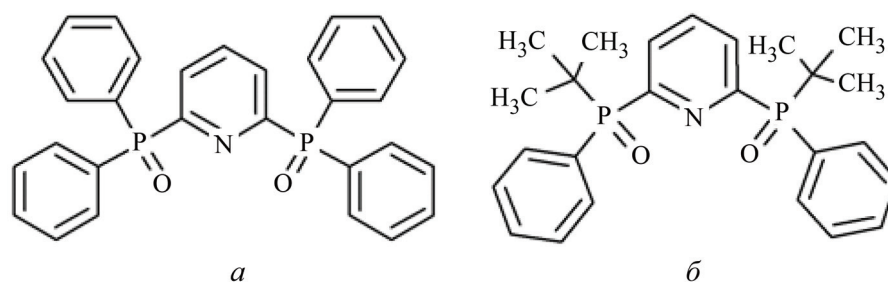


Рис. 12. Лиганды на основе пиридина: *a* – 2,6-бис(дифенилфосфиноксид)пиридин (Ph_2PyPO); *б* – P,P'-дифенил-P,P'-дитрет-бутил-2,6-фосфиноксидпиридин ($t\text{-BuPhPyPO}$)

способность и отсутствие селективности по любому из экстрагированных металлов, что может быть связано со стерическими затруднениями объемных *трет*-бутильных групп. Лиганд Ph_2PyPO обладает лучшими экстракционными свойствами по отношению к Am, Eu. Кроме того, что Ph_2PyPO проявляет селективность в разделении пары Am/Eu ($SF = 7,3\text{--}8,5$ при экстракции 0,001 М Ph_2PyPO в нитробензоле из 0,1–3 М HNO_3), он также демонстрирует высокую селективность для пары Am/Cm ($SF = 2,9\text{--}3,5$). Согласно DFT-моделированию, расстояния M–N для иона Cm были больше, чем для Am, поэтому последний ион проникает глуб-

же в псевдополость лиганда, что вызывает наблюдаемую селективность.

В работе [115] исследован фосфонатный лиганд на основе фенантролина тетраэтил-(1,10-фенантролин-2,9-диил)фосфонат C2-POPhen (рис. 13). Было обнаружено, что он обладает большей экстракционной способностью по отношению к Ln(III) и An(III), чем N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамид-1,10-фенантролин (Et-Tol-DAPhen) в аналогичных условиях [104]. Однако при этом фосфонатный лиганд уступает в селективности по отношению к разделению Am/Eu. Коэффициент разделения пары Am/Eu достигает 67 при экс-

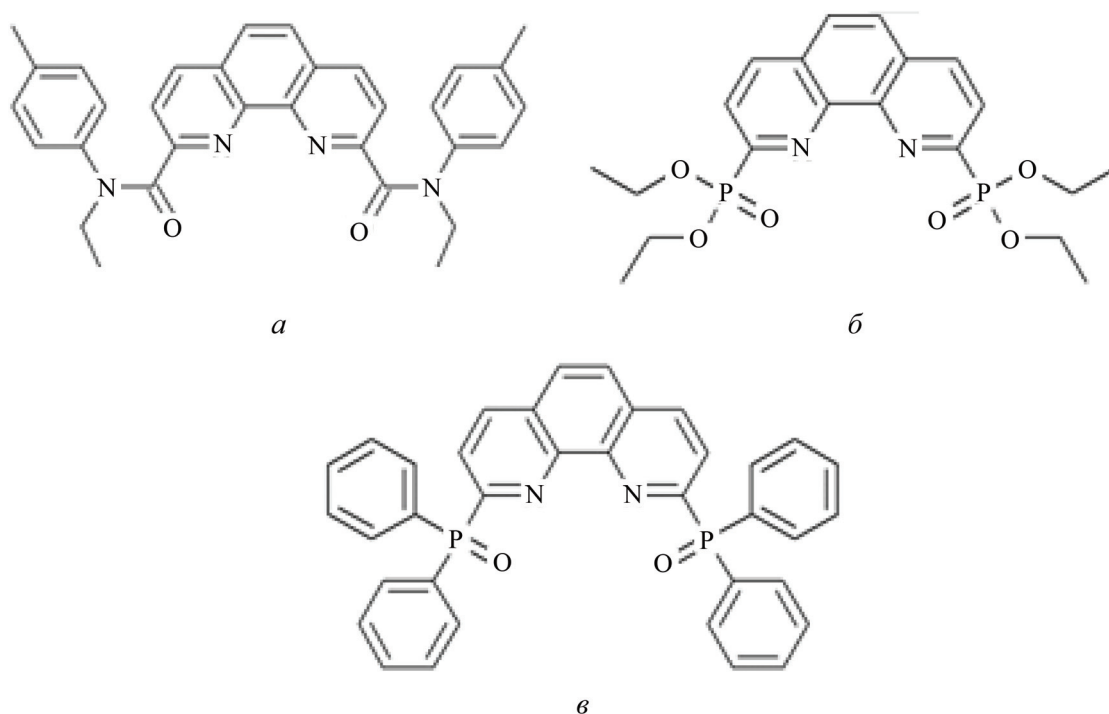


Рис. 13. Лиганды на основе фенантролина: *a* – N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-2,9-диамид-1,10-фенантролин (Et-Tol-DAPhen); *б* – тетраэтил-(1,10-фенантролин-2,9-диил)фосфонат (C2-POPhen); *в* – 2,9-бис(дифенилфосфиноксид)-1,10-фенантролин ($\text{Ph}_2\text{-BPPhen}$)

тракции 0,01 М Et-Tol-DAPhen в циклогексаноне из 1 М HNO₃ (D (Am) = 6; D (Eu) ≈ 0,1), в то время как SF (Am/Eu) = 7 при экстракции 0,01 М C2-POPhen в Ф-3 из 1 М HNO₃ (D (Am) = 16; D (Eu) ≈ 2,2). Кроме того, C2-POPhen растворим в азотнокислых растворах, что также является недостатком данного лиганда. Это обусловило создание лиганда с бутилами вместо этилов (C4-POPhen), для которого SF (Am/Eu) = 8 при экстракции из 1 М HNO₃ [116]. Исследование влияния противоиона на экстракцию C4-POPhen в октаноле показали, что системы с хлорной и азотной кислотами обладают лучшими экстракционными характеристиками (большие значения коэффициентов распределения Ln(III)), чем системы с соляной кислотой [117].

Переход от фосфонатной группы к фосфиноксидной привел к созданию лиганда Ph₂-BPPhen (рис. 13, в), обладающего сильной экстракционной способностью по отношению к Am(III) и Eu(III) в азотнокислых растворах [118]. При экстракции 0,05 М Ph₂-BPPhen в нитробензоле из 0,5–4,0 М HNO₃ были получены коэффициенты распределения Am и Eu >100. Однако коэффициенты разделения Am(III) и Eu(III) оказались очень низкими (в пределах 0,5–2,1) для всего исследуемого диапазона концентраций HNO₃. Несмотря на это, данный лиганд может быть использован для совместного выделения трехвалентных актинидов и лантаноидов из ВАО.

Динамические испытания экстракционных систем для разделения Am(III)/Ln(III). Несмотря на то, что некоторые экстракционные системы показывают высокие коэффициенты разделения трехзарядных актинидов и лантаноидов, количественный выход америция с чистотой, пригодной для трансмутации, можно получить только в многоступенчатом противоточном процессе. При этом чем выше коэффициент разделения, тем меньшее число ступеней будет нужно для достижения необходимой чистоты и общего выхода продукта. Динамические эксперименты показывают воспроиз-

водимость коэффициентов распределения, коэффициентов разделения и стабильность потоков. В этих испытаниях сначала используют исходные растворы, которые моделируют состав ВАО, а затем постепенно переходят к реальным рафинатам от переработки ОЯТ.

Динамические испытания по выделению трехвалентных минорных актинидов из PUREX-рафината, проведенные до 2012 г., подробно описаны в обзоре [10]. Ниже будут рассмотрены основные динамические испытания, проведенные в период с 2012 г. до настоящего времени.

Процессы на основе СМРО. В работе [50] описаны динамические испытания на основе СМРО с 30% ТБФ, где в качестве растворителя используется формаль октафторпентанола – формаль-н2 [H(CF₂)₄CH₂OCH₂OCH₂(CF₂)₄H]. Ранее было показано, что фторированные растворители (метанитробензотрифторид, фенилтрифторметилсульфон) увеличивают экстракционную способность СМРО, однако все ароматические растворители, особенно нитроароматические, сильно токсичны [119]. Формаль-н2 имеет высокую плотность и практически не токсичен, поэтому был выбран в качестве растворителя для данной системы.

Состав исходного раствора представлен в табл. 4. Технологическая схема состояла из трех блоков (рис. 14). В первом блоке было 10 ступеней экстракции, 3 ступени промывки от Мо и Zr раствором ацетогидроксамовой кислоты (АНА) в 1 М HNO₃, 1 ступень промывки от азотной кислоты с помощью 3 М NH₄NO₃. Во втором блоке проводилось 15-ступенчатое извлечение актинидов и тяжелых лантаноидов с помощью раствора ДТПА в 3 М NH₄NO₃ при pH 2,5. Третий блок состоял из 4 ступеней извлечения легких лантаноидов с помощью 0,05 М ДТПА в 1 М (NH₄)₂CO₃.

Лантаноиды практически количественно (более 99,95%) были извлечены из модельных ВАО. Существенная часть Y находилась в рафинате. Извлечение америция составляло около 99,9%. Во втором блоке наблюдалось извлечение только

Т а б л и ц а 4

Состав исходного раствора [50]

Элемент	C, г/л	Элемент	C, г/л	Элемент	C, г/л
Ba	0,06	Mo	0,4	Sr	0,07
Ce	0,9	Nd	0,8	U	0,04
Cr	0,01	Ni	0,002	Y	1,5
Eu	0,01	Pr	0,4	Zn	0,05
Fe	0,06	Sm	0,2	Zr	0,8
La	0,5	Cs	0,08	HNO ₃	1 моль/л

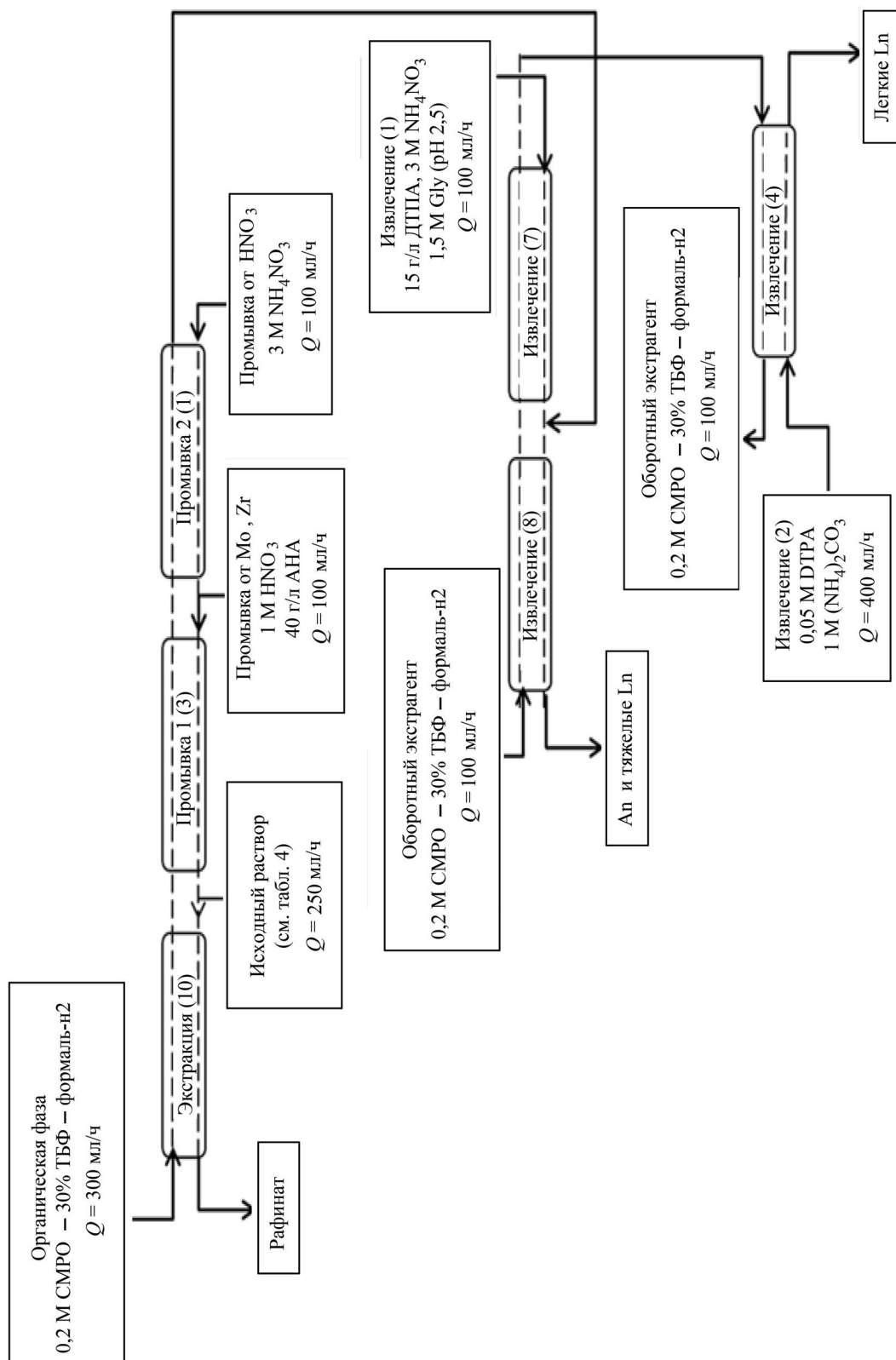


Рис. 14. Технологическая схема процесса на основе СМРО [50]

Т а б л и ц а 5

Распределение элементов по технологическим продуктам, % [50]

Элемент	Содержание элемента в технологических продуктах, %				Суммарное содержание элемента в технологических продуктах
	рафинат	промывочный раствор 1	Ап и тяжелые Ln	легкие Ln	
Ba	82	<0,01	<0,01	<0,03	82
Ce	0,04	0,3	0,06	105	105
Cr	102	<0,05	<0,1	2,2	104
Eu	<0,2	<0,04	95	11	106
Fe	127	<0,01	1,2	3,0	131
La	<0,003	0,7	<0,001	168	168
Mo	77	24	23	0,5	123
Nd	0,2	0,3	1,1	124	126
Ni	176	<0,2	<0,3	<0,7	177
Pr	<0,003	0,2	0,1	128	129
Sm	<0,01	0,24	92	12	105
Sr	120	<0,01	<0,01	0,02	120
U	<0,04	<0,01	0,8	149	150
Y	31	2,2	50	0,1	83
Zn	136	<0,01	<0,01	<0,03	136
Zr	122	0,07	0,2	3,3	126
Am	<0,2	<0,04	98	4	102

Т а б л и ц а 6

Состав рафината ОЯТ [50]

Альфа-излучатели	
Pu, мг/л	850
$\sum\alpha$, Бк/л	$3,8 \times 10^{10}$
$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$, %	6
$^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$, %	45
^{244}Cm , %	49
^{244}Cm , Бк/л	$1,9 \times 10^{10}$
Гамма-излучатели	
Радионуклид	Активность, Бк/л
^{241}Am	$9,9 \times 10^9$
^{154}Eu	$4,4 \times 10^{10}$
^{144}Ce	$5,8 \times 10^{10}$
^{137}Cs	$7,4 \times 10^{11}$
^{134}Cs	$2,5 \times 10^{11}$
^{125}Sb	$4,0 \times 10^9$
^{106}Ru	$2,5 \times 10^9$

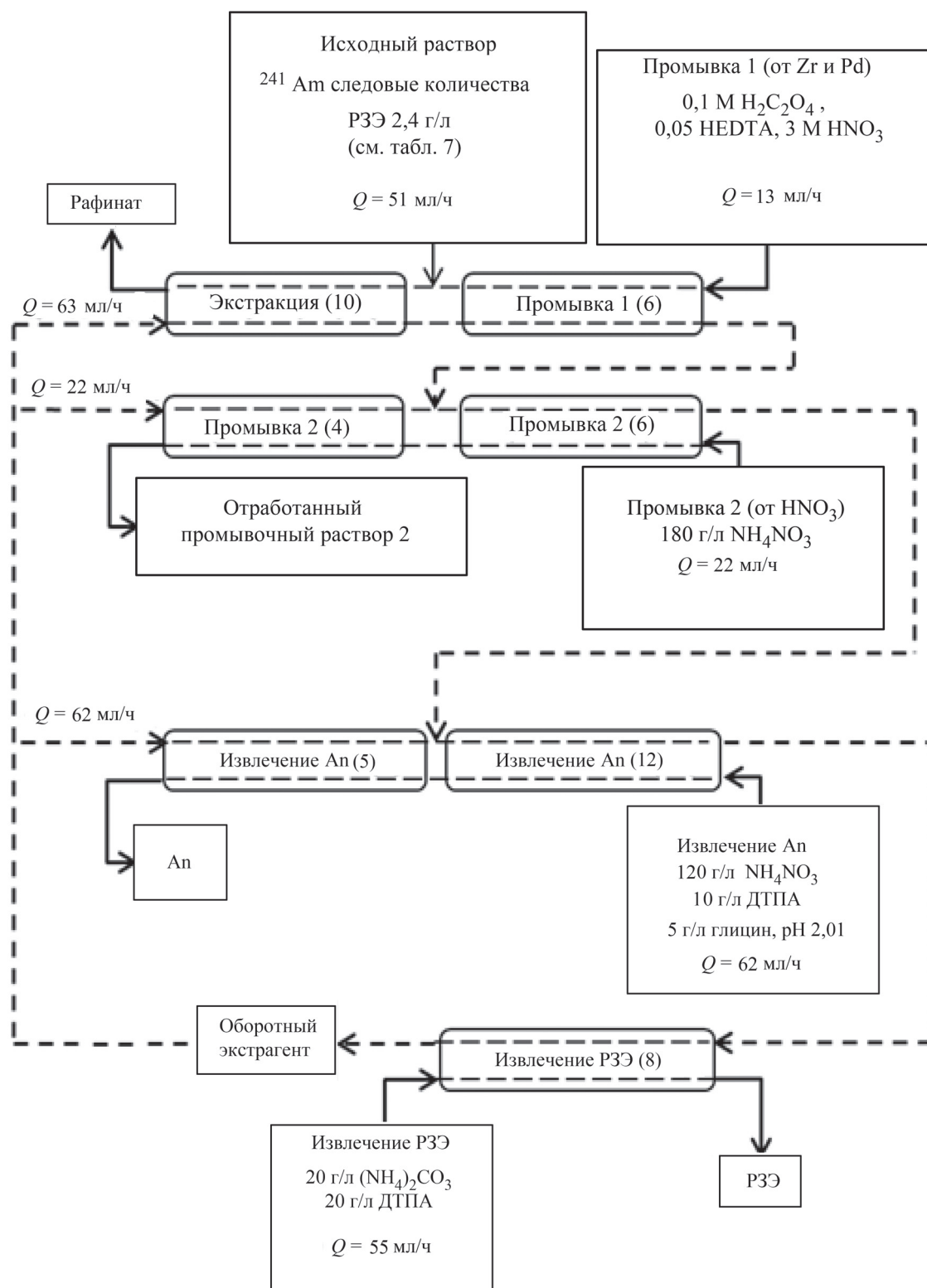


Рис. 15. Технологическая схема процесса на основе TODGA [120]

америция, гадолиния и самария. Легкие лантаноиды (La, Ce, Pr и Nd) были извлечены в третьем блоке. Распределение элементов в ходе процесса представлено в табл. 5.

На реальном рафинате отработавшего топлива также были проведены динамические испытания. Состав рафината представлен в табл. 6. Полученные коэффициенты распределения актинидов и

продуктов деления для разных стадий технологической схемы были близки к данным, полученным на модельных растворах.

Процессы на основе TODGA. Динамические эксперименты по выделению америция из PUREX-рафината с использованием ТОДГА во фторированном растворителе Ф-3 были проведены в работе [120]. Процесс состоял из совместной экстракции актинидов(III) и РЗЭ (10 стадий), удаления Zr и Pd (6 стадий), очистки от азотной кислоты (10 стадий), селективного извлечения актинидов с помощью буферного раствора ДТПА (17 стадий) и последующего удаления РЗЭ (8 стадий) (рис. 15). Суммарное время испытаний составило 137 ч. Испытания проводили с помощью экстракторов типа «смеситель-отстойник». Из-за неудовлетворительного выхода некоторых металлов в ходе испытания корректировались некоторые параметры процесса, такие как состав и скорость потока. Исходный раствор содержал около 4,2 г/л РЗЭ и следовые количества ²⁴¹Am (табл. 7).

Степень извлечения америция составила не менее 99,97%, фактор очистки Am от РЗЭ был равен 100. Основная часть Zr, Mo, Pd была в рафинате. Конечный америциевый продукт содержал не более 5 мг/л РЗЭ, которые были полностью извлечены из органической фазы на последней стадии, однако извлечение технеция было неэффективным (более 100% в рециркулирующем растворителе). Возникла также проблема с удержанием Zr в исходном растворе, он накапливался в экстракционной установке (стадия 11). Изменение состава промывного раствора 1 привело к значительному увеличению выхода Zr в рафинат, в конце испытания содержание Zr в рафинате составляло >100%.

Advanced TALSPEAK. Проведены динамические испытания экстракционной системы на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) в *n*-додекане («Advanced TALSPEAK») [121, 122]. В качестве водной фазы используют цитратный буфер с полиаминокарбоксилатным лигандом HEDTA (N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-три-уксусной кислоты), который удерживает трехвалентные актиниды в водной фазе. Модификация TALSPEAK-процесса необходима для снижения чувствительности системы к изменению pH, что делает этот процесс более доступным для промышленного применения. Оптимальные условия разделения достигаются при использовании 1 моль/л НЕН[ЕНР] в *n*-додекане в качестве органической фазы, водная фаза содержит 0,125 моль/л HEDTA при pH 2,6.

Процесс разделения состоял из 24 ступеней, которые проводили в противоточном режиме в центробежных экстракторах (рис. 16). Поскольку число центробежных контакторов было ограничено (16), процесс разделили на две части: первая – экстракция + очистка, вторая – выделение лантаноидов.

В качестве исходного раствора использовали раствор лантаноидов (при тех же значениях концентрации, что ожидалось в исходном растворе для Advanced TALSPEAK-процесса), в который добавляли следовые количества ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm и ¹⁵²Eu (табл. 8).

В ходе процесса были получены высокие коэффициенты очистки An(III) и Ln(III) (>1000). Степень извлечения An(III) и Ln(III) составила не менее 99,9%. Отработанный растворитель также был очень чистым, что

Т а б л и ц а 7

Состав исходного раствора из работы [120]

Компонент	Концентрация, г/л	Компонент	Концентрация, г/л
Cs	0,9	U	0,2
Sr	0,5	La	0,6
Ba	0,4	Ce	1,0
Mn	0,2	Pr	0,1
Ni	0,2	Nd	1,7
Mo	0,2	Eu	0,1
Zr	0,2	Sm	0,4
Fe	1,6	Gd	0,1
Cr	0,3	Y	0,2
⁹⁹ Tc	0,02	HNO ₃	189
Pd	0,03	²⁴¹ Am, МБк/л	15

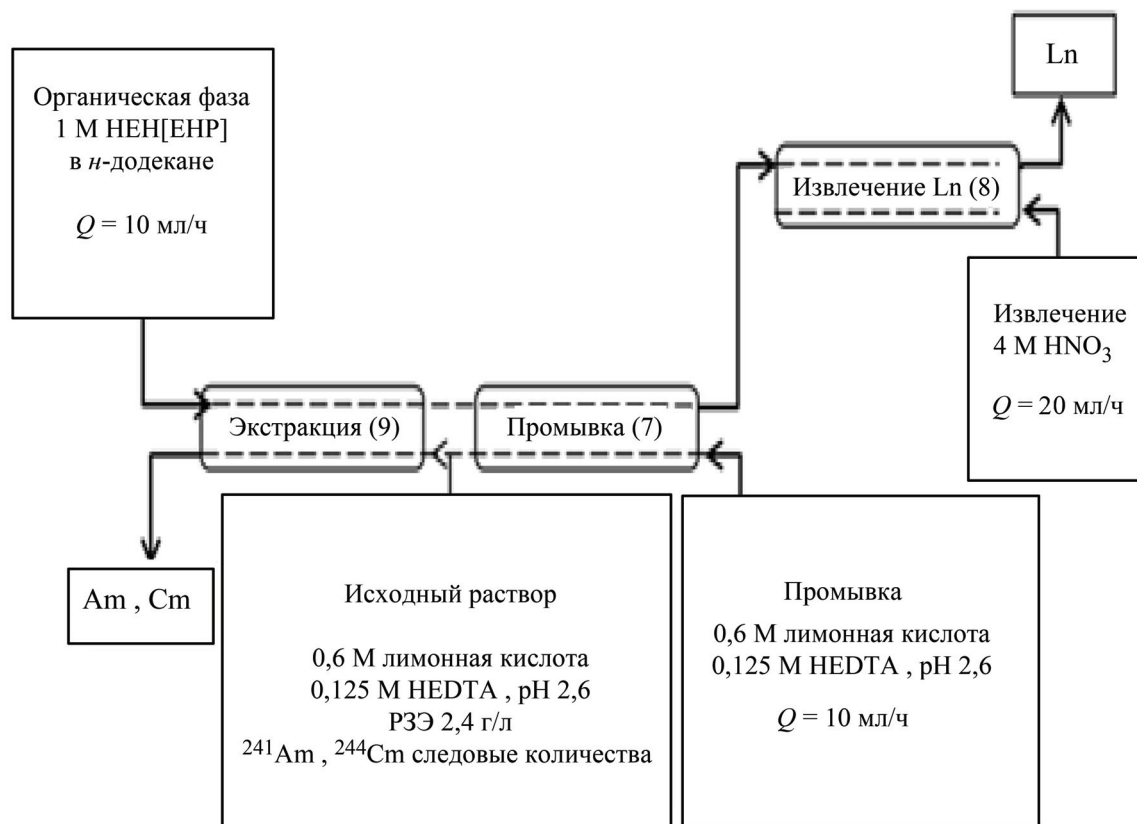


Рис. 16. Технологическая схема Advanced TALSPEAK-процесса [122]

позволяло легко его рециркулировать. Гидродинамических проблем во время испытания не наблюдалось.

HONTA-процесс. Основные недостатки предыдущих систем для разделения америция и лантаноидов – необходимость использования сложных смесей, состоящих из несколь-

ких веществ, и неудовлетворение CHON-принципу. В работе [123] был предложен процесс гидрометаллургической переработки ядерных материалов и выделения актининов для трансмутации с использованием экстрагентов, удовлетворяющих CHON-принципу (SELECT – Solvent Extraction from Liquid waste using Extractants

Т а б л и ц а 8

Состав исходного раствора для Advanced TALSPEAK-процесса (pH 2,6) [122]

Компонент	C, мг/л	Компонент	Концентрация
La	260	²⁴¹ Am	3,6 МБк/л
Ce	570,2	²⁴⁴ Cm	3,6 МБк/л
Pr	213,5	¹⁵² Eu	10,2 МБк/л
Nd	1029	цитрат	0,6 моль/л
Sm	171,4	HEDTA	0,125 моль/л
Eu	39,5	–	–
Gd	98,4	–	–

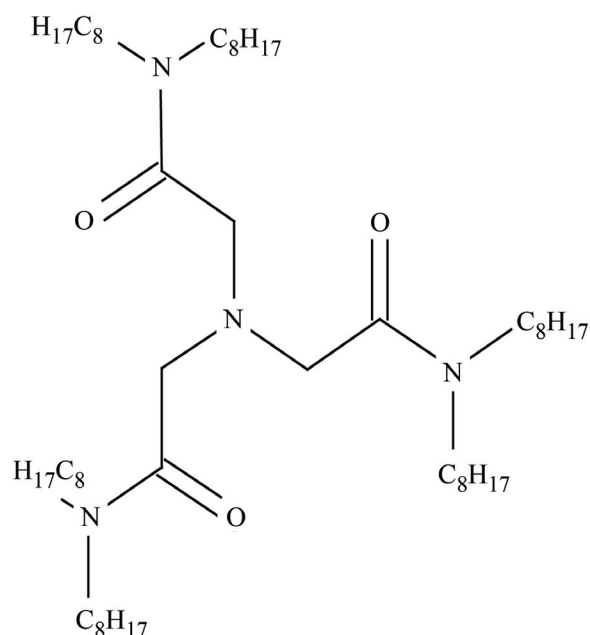


Рис. 17. Структурная формула N,N,N',N',N'',N''-гексаоктилнитрилотриацетамид (HONTA)

of CHON-type for Transmutation). Этот процесс состоит из четырех стадий: 1) извлечение U и Pu после растворения отработанного ядерного топлива с помощью моноамидов; 2) извлечение Am, Cm и редкоземельных элементов из ВАО с помощью дигликольамидов; 3) отделение РЗЭ от Am и Cm с помощью триацетамидов; 4) разделение Am и Cm с помощью алифатического диамидамина.

Динамические испытания третьей стадии были проведены с использованием лиганда HONTA (N,N,N',N',N'',N''-гексаоктилнитрилотриацетамид (рис. 17) в двух смесителях-отстойниках.

В качестве исходного раствора использовали смесь минорных актининов и РЗЭ в 0,08 М HNO₃, извлеченных из ВАО ранее в ходе другого динамического испытания второй стадии SELECT-процесса. Значения концентрации основных компонентов представлены в табл. 9. В качестве органической фазы использовали 0,05 М HONTA в *n*-додекане, предварительно уравновешенный с 0,07 М HNO₃. Технологическая схема процесса представлена на рис. 18. Для промывки в целях отделения от соэкстрагированных РЗЭ использовали 0,07 М HNO₃. Извлечение Am и Cm проводили с помощью 1,0 М HNO₃. Суммарная продолжительность эксперимента составила 14 ч.

Иттрий и лантан были успешно извлечены во фракцию РЗЭ, однако часть Nd (16%) и Eu (3,3%) остались во фракции с минорными актинидами. Авторы предлагают улучшить разделение этих элементов, увеличивая число ступеней или регулируя скорость потока и концентрацию азотной кислоты.

ALSEP-процесс. Выделение трехвалентных актининов из модельного раствора ПУРЕКС-рафината было успешно продемонстрировано с помощью 32-ступенчатой установки с центробежным контактором [124]. Для ALSEP-процесса (An Actinide Lanthanide Separation Process) в качестве органической фазы используют смесь 0,5 М НЕН[ЕНР] и 0,05 М Т2ЕНДГА в *n*-додекане (рис. 19).

Для предотвращения экстракции Zr(IV) и Pd(II) добавляли 0,05 М *транс*-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N,N-тетрауксуную кислоту (CDTA, рис. 19). Для очистки от соэкстрагированного молибдена использовали 0,75 М ацетогидроксамовую кисло-

Таблица 9

Состав исходного раствора для Advanced TALSPEAK-процесса [123]

Компонент	Концентрация, моль/л
²⁴¹ Am	1,4×10 ⁻⁴
²⁴⁴ Cm	1,3×10 ⁻⁵
Y	1,1×10 ⁻⁴
La	3,3×10 ⁻⁴
Nd	1,0×10 ⁻³
Eu	4,3×10 ⁻⁵
HNO ₃	0,08

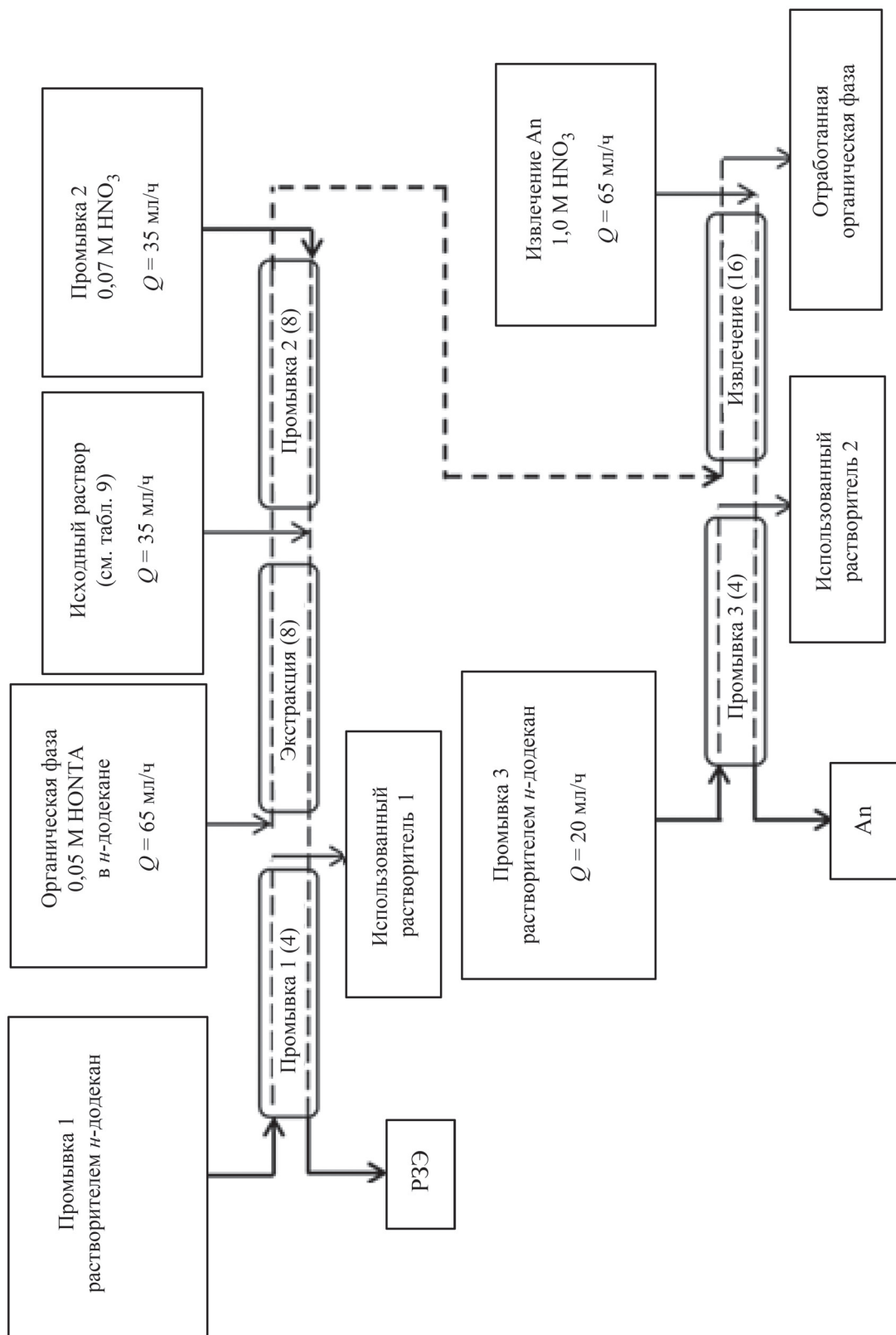


Рис. 18. Технологическая схема HONTA-процесса [123]

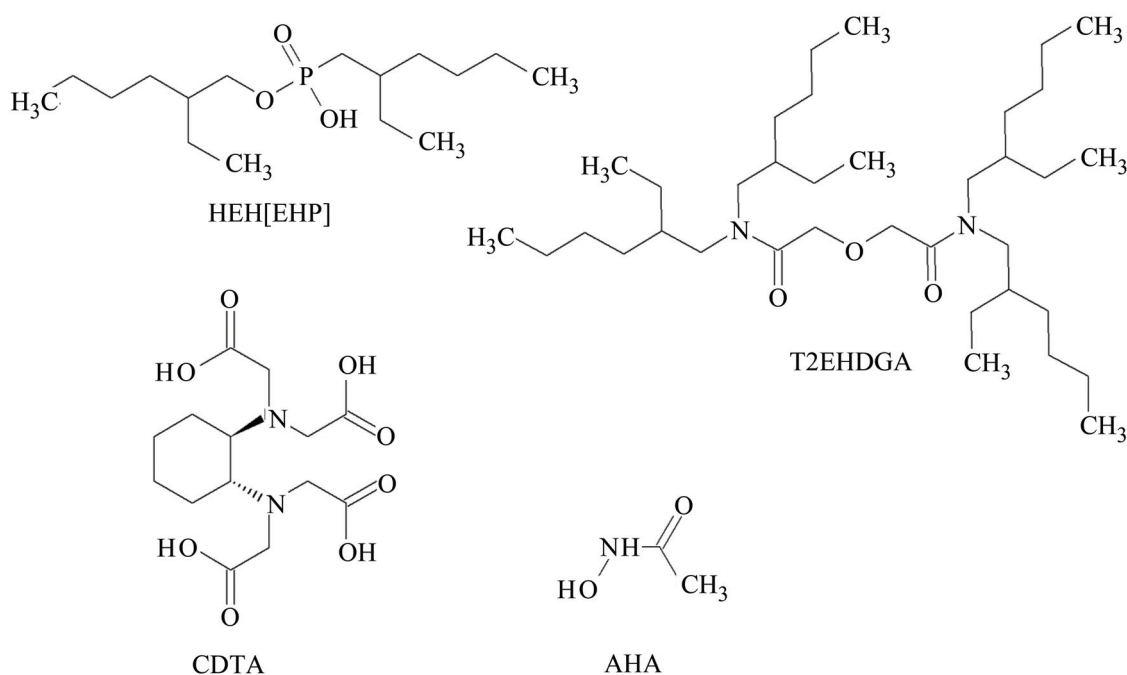


Рис. 19. Структурные формулы основных веществ, используемых в ALSEP-процессе

ту (АНА, рис. 19) и 0,175 М цитрат аммония при рН 3. Извлечение An(III) проводили с помощью 0,015 М раствора ДТПА и 0,2 М цитрата аммония при рН 2.

Основой для этих испытаний послужили результаты работы [125], где использовались напечатанные на 3D-принтере центробежные контакторы. Схема состояла из шести стадий: экстракция, очистка 6 М HNO_3 , очистка от Mo, выделение Am и Cm, повторная экстракция Ln и выделение Ln (рис. 20).

В работе [125] демонстрационные испытания показали некоторые кинетические ограничения химической системы, которые можно было преодолеть с помощью специально напечатанных на 3D-принтере центробежных контакторов с расширенной зоной смешивания, а также трудности с выделением Ln(III) из растворителя. В работе [124] были использованы коммерчески доступные центробежные контакторы стандартной конструкции. Наблюдаемые ранее кинетические ограничения были преодолены путем изменения состава органической фазы (уменьшение концентрации HEN[ENP] с 0,75 до 0,5 моль/л). Выделение An(III) проводили при более низком значении рН, чем в предыдущих исследованиях. Кроме того, в качестве гидрофильного комплексообразователя для выделения Ln(III) был использован дигликольамид TEDGA вместо ранее используемой разбавленной азотной кислоты. Технологическая схема процесса представлена на рис. 21.

В качестве водной фазы использовали модельный PUREX-рафинат, содержащий основные продукты деления и 2,9 моль/л HNO_3 , в который также добавили по 3 МБк/л ^{241}Am и ^{244}Cm (табл. 10).

При добавлении свежей органической фазы наблюдалось изменение рН с 1,7 до 1,9, что приводило к небольшой рециркуляции Am и Cm в секции повторной экстракции лантаноидов. Вероятно, это обусловлено тем, что органическую фазу не уравнили перед экспериментом. Продукт An(III) был довольно чистый, факторы очистки Am(III)/Ln(III) и Cm(III)/Ln(III) составляли >900. Однако небольшое количество Am и Cm (около 5%) было в продукте Ln(III), что, возможно, удастся решить в дальнейшем добавлением двух дополнительных стадий для выделения Am, Cm.

Выделение Ln с помощью TEDGA происходило эффективно, и четырех стадий было достаточно для реэкстракции лантаноидов из органической фазы. Однако в отработанной органической фазе были обнаружены Fe (12,1%), Sn (0,8%) и Pd (0,1%). Содержание Fe в отработанной органической фазе, вероятно, связано с небольшой коррозией корпуса контактора из нержавеющей стали, поскольку в этих образцах обнаружено некоторое количество Cr, который отсутствовал в исходном растворе.

TRANSDA-процесс. TRANSDA-процесс (Trivalent Actinide Selective Separation by Dithiophosphinic Acid) основан на использовании

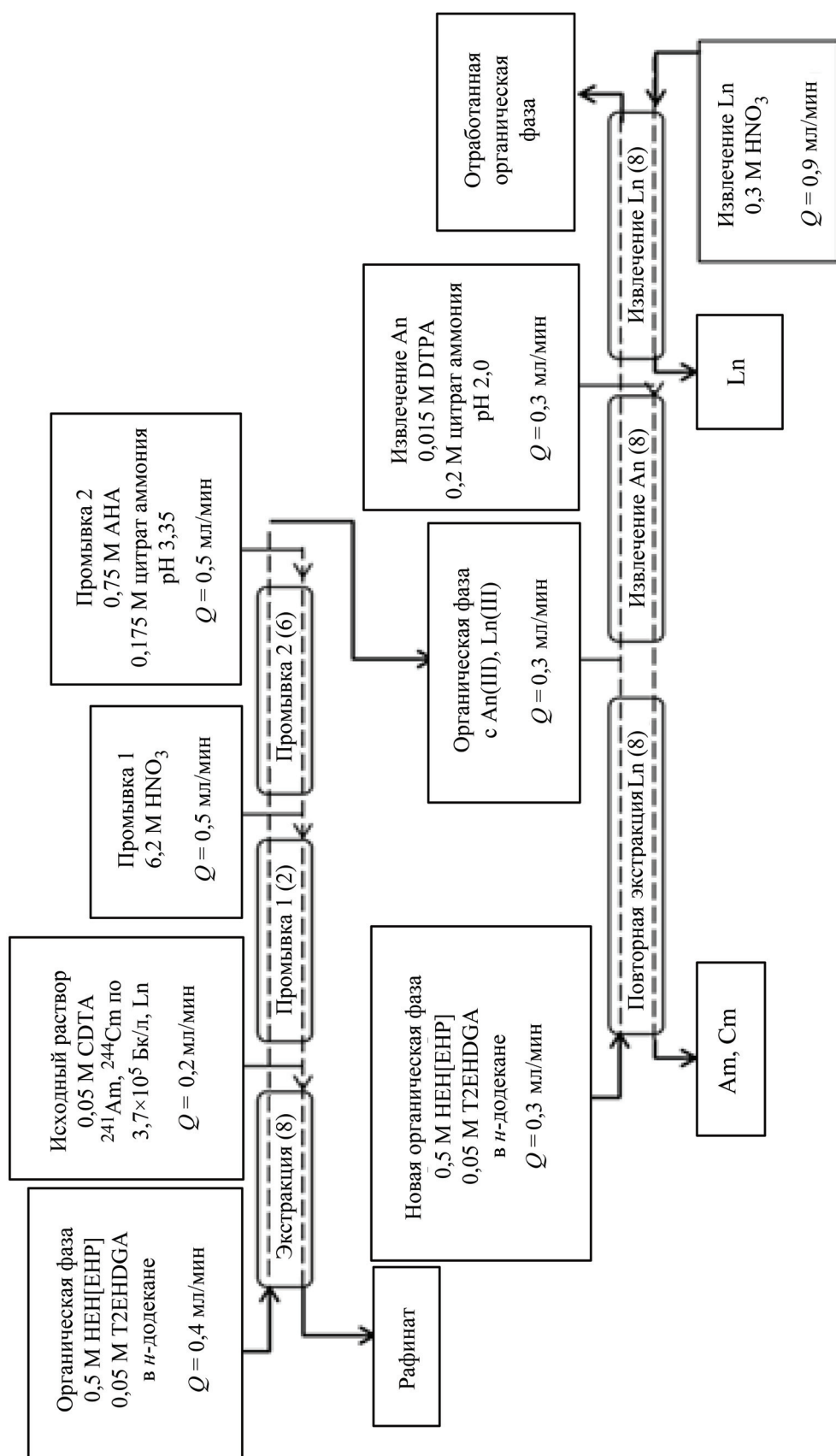


Рис. 20. Технологическая схема ALSER-процесса из работы [125]

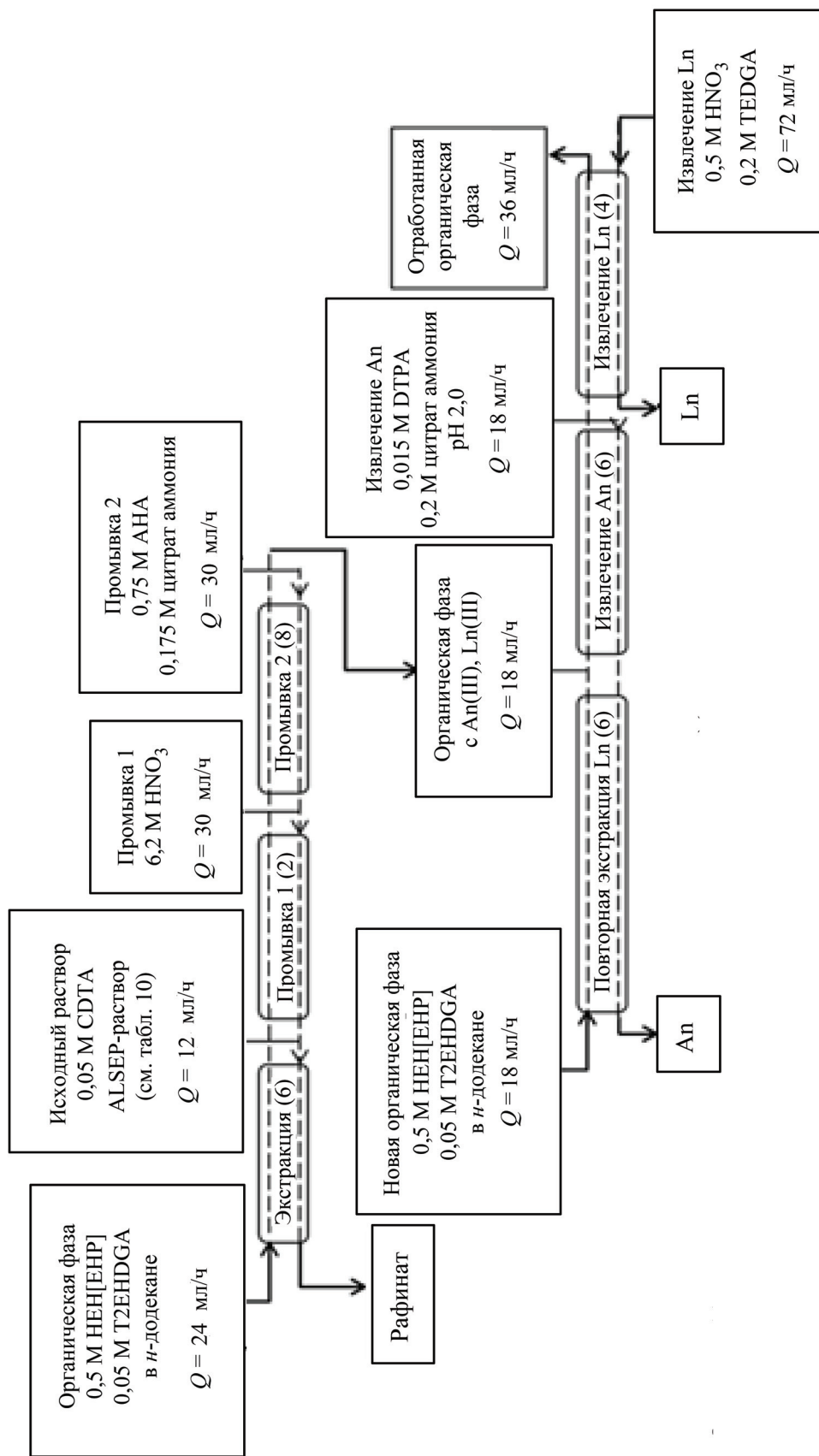


Рис. 21. Технологическая схема процесса из работы [124]

дитиофосфиновой кислоты НВТМРДТР (бис-(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота, Суапех-301) для разделения An(III) и Ln(III). Несмотря на высокую селективность этого лиганда по отношению к An(III), эффективная экстракция возможна только при относительно высоких значениях pH ($\text{pH} > 3$). В работе [126] для решения этой проблемы использовали муравьиную кислоту в качестве буферного реагента при проведении динамических испытаний НВТМРДТР. Испытания процесса на 14-ступенчатом центробежном реакторе подтвердили возможность хорошей стабилизации pH и поддержке при этом высоких коэффициентов разделения An(III)/Ln(III). Коэффициенты очистки Am(III) от Ln(III) достигли 50 000.

Модельный раствор содержал 2,51 ГБк/л ^{241}Am , 0,05 М HCOOH и 2 г/л РЗЭ (табл. 11). Процесс состоял из семи ступеней экстракции 0,5 М

НВТМРДТР, трех ступеней очистки 0,05 М формиатным буфером (pH 3,8) и четырех ступеней извлечения америция с помощью 0,5 М HNO₃ (рис. 22). Во время демонстрации pH водного рафината был довольно стабильным (pH 3,90–3,95). Фактор очистки Am от Ln(III) составил $>20\,000$. Извлечение Am равнялось 99,996%.

Испытания НВТМРДТР показали высокую степень очистки и извлечения Am, однако этот процесс имеет недостатки, к которым можно отнести наличие серы и фосфора в молекулах экстрагента, а также то, что процесс разделения необходимо осуществлять в узкой области значений pH.

TODGA-ВТР-процесс. Проведены динамические испытания системы на основе комбинации ТОДГА и водорастворимого лиганда 2,6-бис(5,6-ди(сульфофенил)-1,2,4-триазин-3-ил)-пиридин (SO₃-Ph-ВТР) (рис. 23) [127]. Исходный раствор

Т а б л и ц а 10

Состав модельного PUREX-рафината [124]

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Fe	7	Pd	6	Sm	213
Rb	90	Sn	14	Eu	44
Sr	207	Te	69	Gd	45
Y	119	Cs	665	^{241}Am	3,1 МБк/л
Zr	718	La	309	^{244}Cm	3,0 МБк/л
Mo	425	Ce	591	^{152}Eu	5,6 МБк/л
Ru	296	Pr	267	HNO ₃	2,9 моль/л
Rh	1	Nd	1003	–	–

Т а б л и ц а 11

Состав модельного раствора для TRANSDA-процесса [126]

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
^{241}Am	$2,51 \times 10^9$ Бк/л	Nd	1,04 г/л
^{147}Pm	$2,98 \times 10^8$ Бк/л	Sm	0,19 г/л
La	0,31 г/л	Eu	0,035 г/л
Pr	0,29 г/л	Y	0,11 г/л

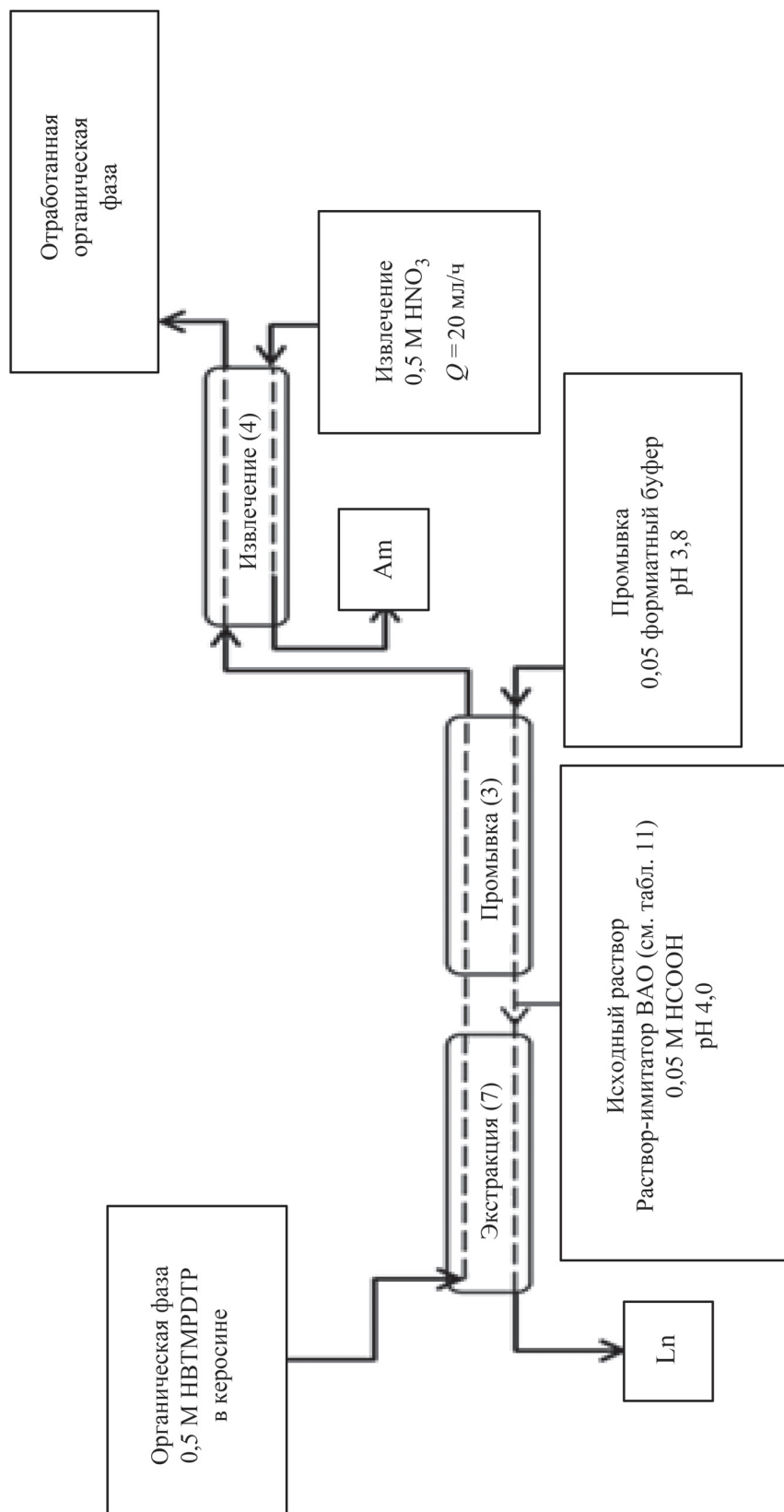
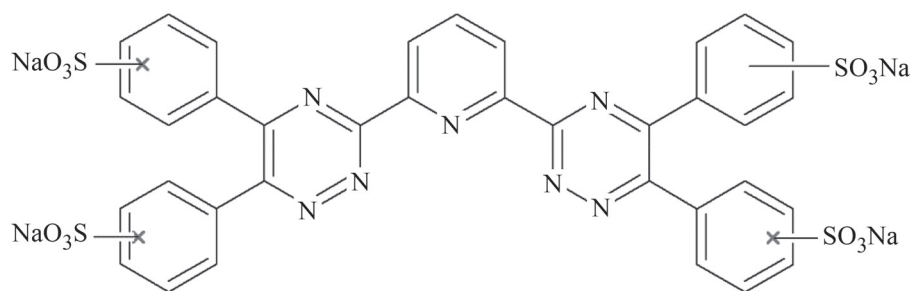


Рис. 22. Технологическая схема TRANSDA-процесса [126]

Рис. 23. 2,6-бис(5,6-ди(сульфофенил)-1,2,4-триазин-3-ил)-пиридин (SO₃-Ph-ВТР)

Т а б л и ц а 12

Сравнение динамических процессов разделения Am–Ln

Процесс	Число ступеней	Исходный раствор	Фактор очистки Am/Ln	Извлечение Am, %	Извлечение РЗЭ, %
СМРО	33	²⁴¹ Am (следовые количества, см. табл. 4)			99,95
TODGA/Ф-3	51	²⁴¹ Am 15 МБк/л; РЗЭ 4,2 г/л	100	99,97	–
Advanced TALSPEAK	24	РЗЭ 2,4 г/л; ²⁴¹ Am, ²⁴⁴ Cm (следовые количества)	>1000	99,9	99,9
HONTA	40	²⁴¹ Am 0,14 ммоль/л; Y, La, Nd, Eu (суммарная концентрация 1,5 ммоль/л); 0,08 М HNO ₃	>1000	99,9	–
ALSEP-процесс	32	²⁴¹ Am 3,1 МБк/л; ²⁴⁴ Cm 3,0 МБк/л; РЗЭ (см. табл. 10)	>957	95,7	99,4 (Gd, Pr); 99,9 (Nd, Sm, Eu)
TRANSDA-процесс	14	²⁴¹ Am 2,51 ГБк/л; РЗЭ 2 г/л	>20000	99,996	99,997
TODGA-ВТР	18	Nd 0,6 г/л; ^{152,154} Eu, ²⁴¹ Am (следовые количества)	>1000	>99	>99,8

содержал 0,6 г/л Nd (как представитель лантаноидов) и следовые количества ^{152,154}Eu и ²⁴¹Am в 3 М HNO₃. Цикл экстракции состоял из 6 ступеней, в качестве органической фазы использовали раствор 0,1 М ТОДГА с 5% изодеканола в *n*-додекане. Затем следовали 6 ступеней извлечения Am с помощью 0,01 М ВТР в 0,5 М HNO₃. Для удаления незначительного загрязнения Eu в Am-продукте его промывали свежей органической

фазой (6 ступеней) (рис. 24). Чистота полученного Am >99%, фактор очистки >1000.

Для регенерации ВТР проводили осаждение гидроксида Am с помощью насыщенного раствора NaOH, ВТР при этом оставался в водной фазе и мог использоваться в дальнейшем после необходимого подкисления.

Динамические испытания по разделению Am(III)/Ln(III) проводили дважды и получили

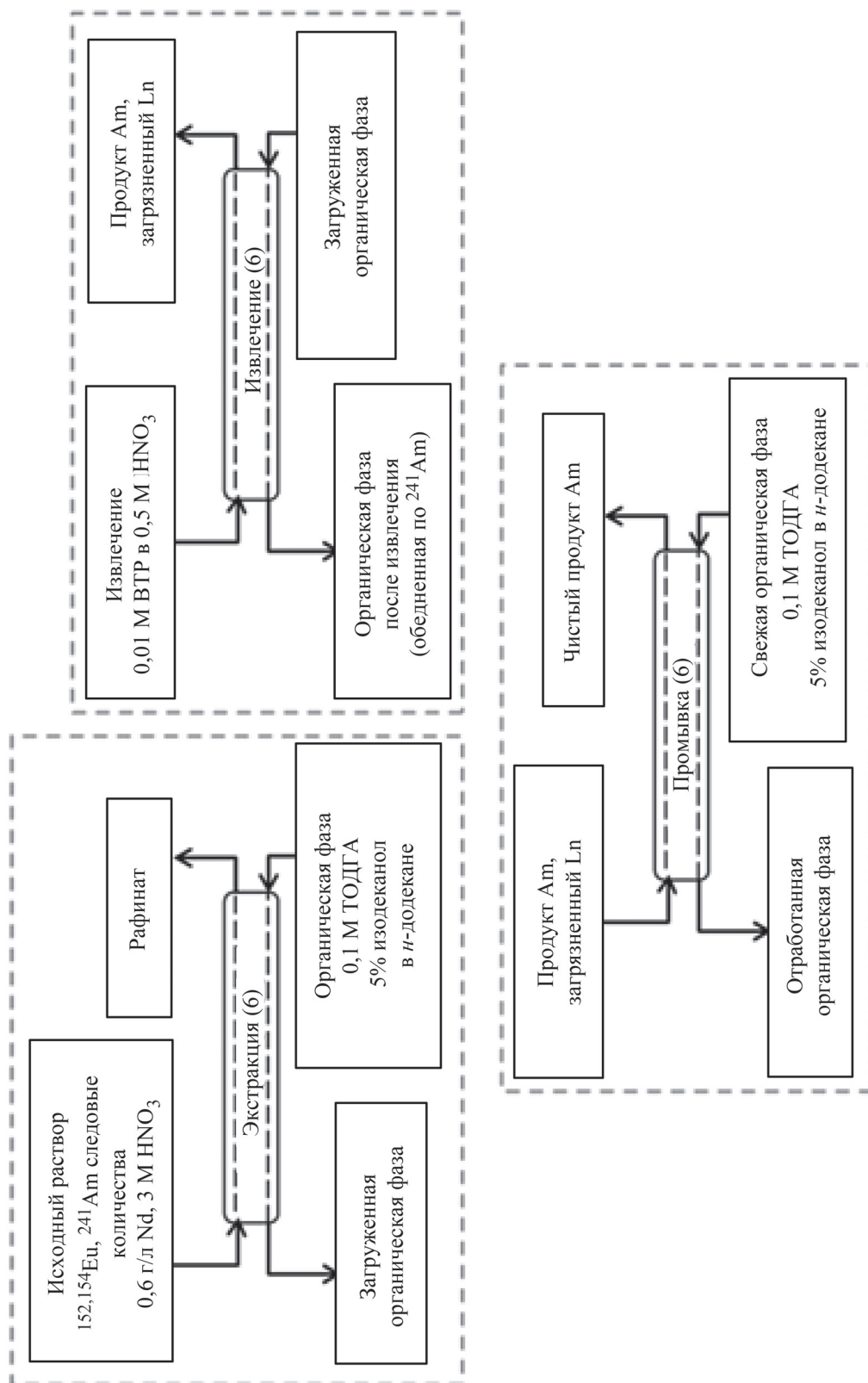


Рис. 24. Технологическая схема TODGA-ВТР-процесса [127]

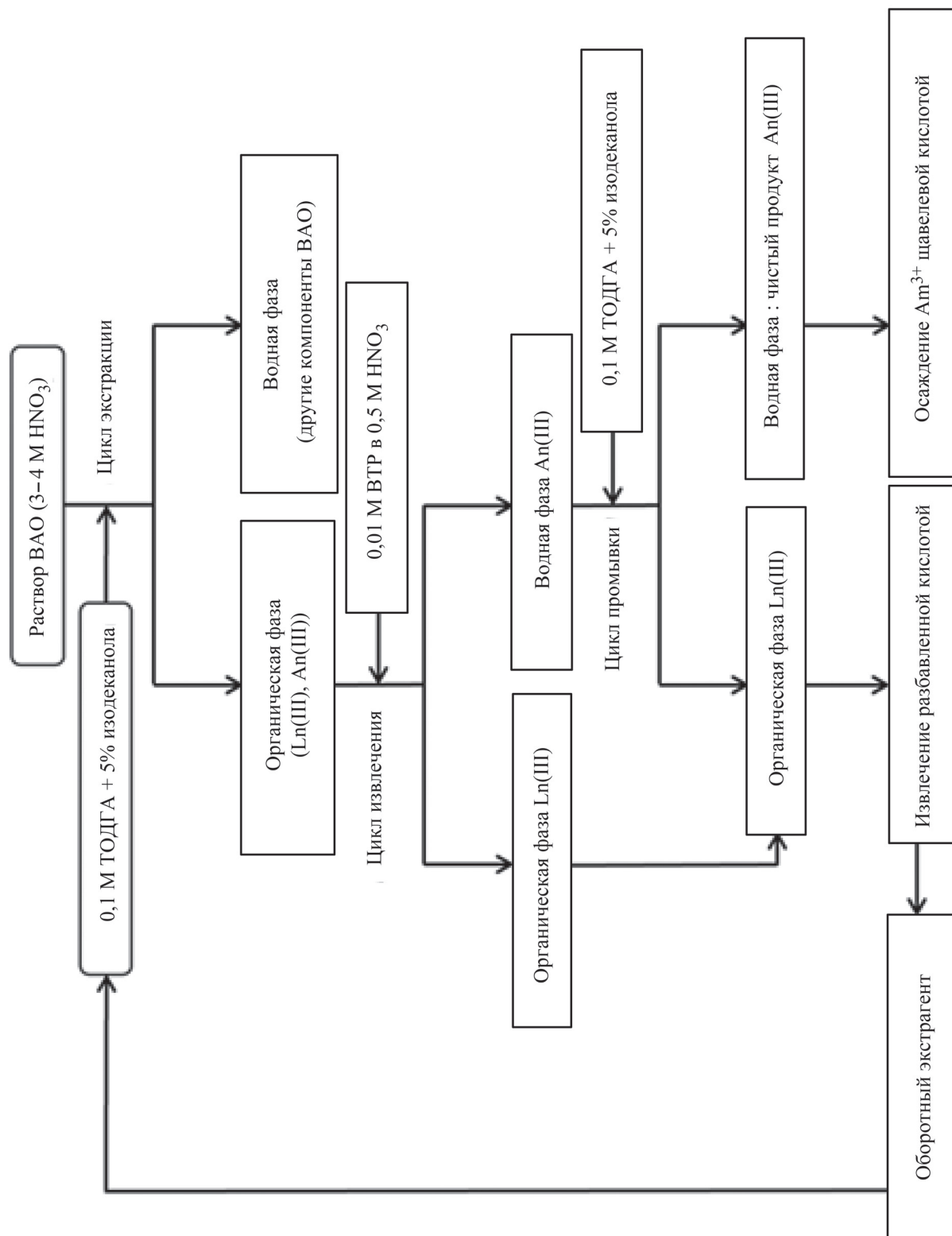


Рис. 25. Технологическая схема одностадийного разделения Am(III) и Ln(III) [127]

схожие результаты, на основе которых была разработана технологическая схема одностадийного разделения Am(III) и Ln(III) (рис. 25).

Заключение

Главная проблема поиска новых экстрагентов и экстракционных систем для радиохимической технологии заключается в том, что они должны удовлетворять большому числу требований. Даже высокие значения коэффициента разделения (хотя селективность по отношению к минорным актинидам является важным фактором) не позволяют игнорировать остальные требования. Помимо экстракции для разделения An(III)/Ln(III) можно проводить селективную реэкстракцию (системы TALSPEAK, SETFICS, TODGA-SANEX, ALSEP) с помощью ДТПА. Однако основным недостатком этого водорастворимого комплексона для селективной реэкстракции актинидов является необходимость поддержания относительно высоких значений pH (>2) реэкстрагирующего раствора. Это требует подбора состава буферного раствора и использования высаливателя для удерживания лантаноидов в органической фазе. Все вышеперечисленное приводит к образованию большого объема вторичных радиоактивных отходов.

Поиск селективных экстрагентов для выделения америция и кюрия в одном цикле осложняется также тем, что в ВАО находится весь спектр катионов металлов – от жестких ранних d-металлов до мягких элементов платиновой группы. Это приводит к тому, что осуществить селективное выделение исключительно америция и кюрия без соэкстракции других компонентов ВАО невозможно, а очистка от них требует использования водорастворимых комплексонов (щавелевая кислота или ГЕДТА) или вовсе невозможно, как в случае Cu, Cd, Pt для бис-триазинил N-гетероциклов. Конечно, можно использовать для отделения америция несколько экстракционных циклов, начиная с известных процессов для выделения An + Ln (группа TRUEX-процессов или DIAMEX-процесс), однако выделение америция в одном цикле экономико-технологически более приемлемо.

По этой причине в настоящее время активно исследуются новые актинид-селективные водорастворимые комплексоны [1, 128]. Одним из подходов к их созданию служит гидрофилизация (введение групп, увеличивающих растворимость в воде) молекул, уже исследованных актинид-селективных экстрагентов. Требования по радиационной стойкости к водорастворимым комплексонам

оказываются ниже, так как для них достаточно прохождения одного экстракционного цикла, в отличие от экстрагентов, которые должны быть регенерированы и возвращены обратно в экстракционный цикл. Тем не менее, важными остаются требования к растворимости в воде самого соединения и его комплексов, к работе в широком диапазоне кислотности, отсутствие необходимости использовать минеральные соли в качестве высаливателей, удовлетворение CHON-принципу. Среди всех исследуемых водорастворимых комплексонов стоит выделить лиганд ТЭДГА. Этот комплексон связывает катионы даже при высокой концентрации азотной кислоты (1–6 моль/л) и обладает высокой растворимостью. Однако механизм его действия значительно отличается от действия ДТПА. ТЭДГА образует комплексы разного состава с разными по размеру катионами лантаноидов и актинидов, а также может переходить в органическую фазу в свободном виде или в комплексе с экстрагентом и катионом металла. Таким образом, введение ТЭДГА в систему не всегда может приводить к увеличению селективности.

Общее сравнение рассмотренных выше динамических испытаний систем для разделения америция и лантаноидов представлено в табл. 12. Основные недостатки многих процессов заключаются в использовании большого числа реагентов и неудовлетворении CHON-принципу (процессы на основе CMPO, TODGA-BTP, Advanced TALSPEAK, ALSEP-процесс), что приводит к образованию большого количества вторичных отходов. Несмотря на это, некоторые процессы испытываются для внедрения в промышленном масштабе. Так, ExAm-процесс, основанный на селективном выделении Am прямо из рафината PUREX-процесса (экстракция смесью DMDONEMA и Д2ЭГФК на первой стадии процесса, затем отделения Am(III) от соизвлеченных лантаноидов с помощью ЭДТА и лимонной кислоты при pH 3), изучается уже более 10 лет [129].

Таким образом, для разработки экстракционной системы, которая стала бы компромиссным решением в свете указанных требований, все еще необходимы исследования на стыке органической химии, физической химии, радиохимии и радиохимической технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10076).

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Ustynyuk Y.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943.
2. Критерии классификации удаляемых радиоактивных отходов. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 года N1069. 2012.
3. *Frugier S. et al.* // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 362. N 2–3. P. 474.
4. *Tribet M. et al.* // Procedia Mater. Sci. Elsevier B.V. 2014. Vol. 7. P. 209.
5. *Poinssot C. et al.* // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 358.
6. *Wang H. et al.* // Phys. Lett. B. Elsevier B.V. 2016. Vol. 754. P. 104.
7. *Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. P. 228.
8. Nuclear Energy Agency. Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation // Nuclear Science. 2011. Vol. 2. N 978-92-64-99165–1. 78 p.
9. *Magill J., Berthou V., Haas D., Galy J., Schenkel R., Wiese H.W., Heusener G., Tommasi J. Y.G.* // Nucl. Energy. L., 2003. Vol. 42, N 5. P. 263.
10. *Modolo G. et al.* // Radiochim. Acta. 2012. Vol. 100. N 8–9. P. 715.
11. *Nichols A.H., Aldama D.L., Verpelli M.* Handbook of nuclear data for safeguards: database extensions. 2008. P. 529.
12. *Gorshkov V.K. et al.* // J. Nucl. Energy. 1958. Vol. 8. N 1–3. P. 69.
13. *Leinweber G., Barry D.P., Trbovich M.J., Burke J.A., Drindak N.J., Knox H.D., Ballard R.V., Block R.C., Danon Y., Severnyak L.I.* 21. *Leinweber G., Barry D.P., Trbovich M.J., Burke J.A., Drindak N.J., Knox H.D., Ballard R.V., Block R.C., Danon Y. S.L.I.* // Nucl. Sci. Eng. 2006. Vol. 154. N 3. P. 261.
14. *Кузнецов Р.А.* // Сб. тез. конф. Радиохимия-2012. 2012.
15. *Stewart J.E., Ensslin N., Cremers T.L., Foster L.A., Menlove H.O.* R.P.M. Neutron-Based Measurements for Nondestructive Assay of Minor Actinides Produced in Nuclear Power Reactors. Los Alamos National Lab. NM (United States). 1996.
16. *Morss L.R., Edelstein N.M. F.J.* The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements. Vol. 2. Springer, 2006. 1265 p.
17. *Morss L.R., Edelstein N.M. F.J.* The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements. Vol. 3. 2006. 1397 p.
18. *Pearson R.G.* *Hard and Soft Acids and Bases* // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. N 22. P. 3533.
19. *Pearson R.G.* // Coord. Chem. Rev. 1990. Vol. 100. P. 403.
20. *Pearson R.G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 1986. Vol. 83. N 22. P. 8440.
21. *Mikheev N.B., Myasoedov B.F.* // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides. Amsterdam, 1985. Vol. 3. P. 347.
22. *Choppin G. et al.* // Radiochemistry and Nuclear Chemistry: Fourth Edition. Butterworth-Heinemann, 2013.
23. *Anderson P.A.* // Nucl. Technol. 1980. Vol. 47. N 1. P. 173.
24. *Lester R. Morss, Norman M. Edelstein J.F.* // Springer Science & Business Media. 2007. Vol. 4.
25. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr. 1976. Vol. 32. N 5. P. 751.
26. *Slater J.C.* // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. N 10. P. 3199.
27. *Харитонов О.В. и др.* // Вопросы радиационной безопасности. 2016. Vol. 3. N 83. P. 52.
28. *Топоров Ю.Г. и др.* // Сб. тр. АО ГНЦ НИИАР. 2018. № 1. P. 34.
29. *Вольдман Г.М.* Основы экстракционных и ионно-обменных процессов. М., 1982.
30. *Magnusson D. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27. N 2. P. 97.
31. *Suzuki H. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. Taylor & Francis, 2017. Vol. 54. N 11. P. 1163.
32. *Schulz W.W.* // Nucl. Technol. 1972. Vol. 13. N 2. P. 159.
33. *Logunov M. V. et al.* // Radiochemistry. 2006. Vol. 48. N 1. P. 55.
34. *Nilsson M. et al.* // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94. N 2. P. 103.
35. Гост: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. 1991.
36. *Seaborg G.T.* // National Meeting of the American Chemical Society. 1983. P. 1.
37. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. N 5. P. 319.
38. *Kamoshida M., Fukasawa T.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1996. Vol. 33. N 5. P. 403.
39. *Куляко Ю.М. и др.* // Радиохимия. 2018. Vol. 60. N 1. P. 19.
40. *Penneman R.A., Coleman J.S., Keenan T.K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 17. N 1–2. P. 138.
41. *Adnet J-M, Miguiritchian M, Hill C, Heres X, Lecomte M, Masson M, Brossard P B.P.* // Proceedings of Global-2005. 2005. P. 119.
42. *Halleröd J. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. Vol. 36. N 4. P. 360.
43. *Modolo G., Odoj R.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271. P. 248.
44. *Zhu Y., Jiao R.* // Nucl. Technol. 1994. Vol. 108. N 3. P. 361.
45. *Horwitz E.P. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449.
46. *Mincher B.J. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. N 7. P. 715.
47. *Facchini A., Amato L., Nannicini R.* // Sep. Sci. Technol. 1996. Vol. 31. N 16. P. 2245.
48. *Koma Y. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. N 6. P. 1357.

49. *Shadrin A.Y. et al.* // Radiochemistry. 2016. Vol. 58. N 3. P. 271.
50. *Tkachenko L. et al.* // International Nuclear Fuel Cycle Conference, Global 2013: Nuclear Energy at a Crossroads. 2013. Vol. 2. P. 923.
51. *Peppard D.F. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 7. N 3. P. 276.
52. *Wu F. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 323. N 1. P. 283.
53. *Persson G. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1984. Vol. 2. N 1. P. 89.
54. *Nash K.L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33. N 1. P. 37.
55. *Musikas C.* // Sep. Sci. Technol. 1988. Vol. 23. N 12–13. P. 1211.
56. *Cuillardier C. et al.* // Sep. Sci. Technol. 1991. Vol. 26. N 9. P. 1229.
57. *Manchanda V.K., Pathak P.N.* // Sep. Purif. Technol. 2004. Vol. 35. N 2. P. 85.
58. *Berthon L. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 709.
59. *Le Caër S. et al.* // RSC Adv. 2012. Vol. 2. N 9. P. 3954.
60. *Geist A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis. 2020. Vol. 38. N 7. P. 681.
61. *Carrot M.J., Gregson C.R., Taylor R.J.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. N 5. P. 463.
62. *Stephan H. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1991. Vol. 9. N 3. P. 459.
63. *Sasaki Y. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. N 1. P. 91.
64. *Ansari S.A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. N 4. P. 463.
65. *Jańczewski D. et al.* // New J. Chem. 2008. Vol. 32. N 3. P. 490.
66. *Nave S. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2004. Vol. 22. N 4. P. 527.
67. *Alyapyshev M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. N 2. P. 785.
68. *Ravi J. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 4. P. 424.
69. *Pathak P.N. et al.* // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc. 2010. Vol. 342. N 1. P. 114.
70. *Galán H. et al.* // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 44. N 41. P. 18049.
71. *Zarzana C.A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33. N 5. P. 431.
72. *Roscioli-Johnson K.M. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2016. Vol. 34. N 5. P. 439.
73. *Hubscher-Bruder V. et al.* // New J. Chem. 2017. Vol. 41. N 22. P. 13700.
74. *Modolo G. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26. N 1. P. 62.
75. *Bhattacharyya A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. N 20. P. 12987.
76. *Ansari S.A. et al.* // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 13. P. 8633.
77. *Bhattacharyya A. et al.* // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 21. P. 14885.
78. *Wu L. et al.* // Dalt. Trans. 2013. Vol. 43. N 10. P. 3835.
79. *Bhattacharyya A. et al.* // Dalt. Trans. 2018. Vol. 47. N 42. P. 15164.
80. *Ren P. et al.* // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. N 19. P. 14218.
81. *Hill C. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Vol. 39. N sup3. P. 309.
82. *Hudson M.J. et al.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. N 8. P. 1171.
83. *Magnusson B.D. et al.* // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97. N 9. P. 497.
84. *Lewis F.W. et al.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 9. P. 4993.
85. *Edwards A.C. et al.* // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 45. N 45. P. 18102.
86. *Afsar A. et al.* // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 51. N 27. P. 5860.
87. *Zaytsev A. V. et al.* // Chem. A Eur. J. 2020. Vol. 26. N 2. P. 428.
88. *Schmidt H. et al.* // Procedia Chem. 2016. Vol. 21. P. 32.
89. *Nigond L. et al.* // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30. N 7–9. P. 2075.
90. *Kwon S.G. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 1999. Vol. 31. N 5. P. 498.
91. *Paulenova A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. N 2. P. 184.
92. *Babain V.A., Alyapyshev M.Y., Kiseleva R.N.* // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95. N 4. P. 217.
93. *Ustynyuk Y.A. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 5. P. 508.
94. *Alyapyshev M.Y. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29. N 4. P. 619.
95. *Alyapyshev M. et al.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2017. Vol. 643. N 9. P. 585.
96. *Alyapyshev M., Babain V., Tkachenko L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 312. N 1. P. 47.
97. *Alyapyshev M. et al.* // Polyhedron. 2010. Vol. 29. N 8. P. 1998.
98. *Alyapyshev M.Y. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 2. P. 138.
99. *Borisova N.E. et al.* // ChemistrySelect. 2018. Vol. 3. N 7. P. 1983.
100. *Marie C. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29. N 2. P. 292–315.
101. *Miguirditchian M. et al.* // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 14. P. 6557.
102. *Kobayashi T. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45. N 16. P. 2431.
103. *Cao S. et al.* // New J. Chem. 2016. Vol. 40. N 12. P. 10560.
104. *Xiao C. et al.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 53. N 3. P. 1712.
105. *Alyapyshev M. et al.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 73. P. 68642.
106. *Ustynyuk Y.A. et al.* // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 51. N 35. P. 7466.
107. *Karslyan Y. et al.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 46. P. 26537.
108. *Jansone-Popova S. et al.* // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. N 10. P. 5911.

109. *Healy M.R. et al.* // Chem. A Eur. J. 2019. Vol. 25. N 25. P. 6326.
110. *Lemport P.S. et al.* // RSC Adv. 2020. Vol. 10. N 44. P. 26022.
111. *Alyapyshev M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Springer Netherlands, 2018. Vol. 316. N 2. P. 419.
112. *Lapka J.L. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45. N 12–13. P. 1706.
113. *Mowafy E.A.* // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95. N 9. P. 539.
114. *Matveev P.I. et al.* // Dalt. Trans. 2019. Vol. 48. N 8. P. 2554.
115. *Xu L. et al.* // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 7. P. 4420.
116. *Xu L. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. Vol. 7. N 8. P. 1726.
117. *Yang X. et al.* // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. N 23. P. 17453.
118. *Xu L. et al.* // Inorg. Chem. 2021.
119. *Shadrin A. et al.* // Global 2005: Proceedings of the international conference on nuclear energy systems for future generation and global sustainability. Japan: Atomic Energy Society of Japan, 2005. P. 2562.
120. *Tkachenko L. et al.* Dynamic test of extraction process for americium partitioning from the PUREX raffinate. 2018.
121. *Lumetta G.J. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. N 6. P. 377.
122. *Wilden A. et al.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2017. Vol. 35. N 6. P. 396.
123. *Ban Y. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 1. P. 27.
124. *Wilden A. et al.* // Appl. Sci. 2020. Vol. 10. N 20. P. 7217.
125. *Gelis A.V. et al.* // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. N 1. P. 1.
126. *Xu C. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. P. 1.
127. *Bhattacharyya A. et al.* // Bhabha Atomic Research Centre. 2020. BARC-2020/E/014 p.
128. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. N 23. P. 7229.
129. *Miguirditchian M. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 4. P. 365.

Поступила в редакцию 11.04.2021

Получена после доработки 22.04.2021

Принята к публикации 24.04.2021

SOLVENT EXTRACTION SYSTEMS FOR SEPARATION OF An(III) AND Ln(III): OVERVIEW OF STATIC AND DYNAMIC TESTS

M.V. Evsiunina*, P.I. Matveev, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov

(¹Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University;

*e-mail: mashko-ya-e@mail.ru)

One of the main problems of modern radiochemistry is the management of high-level waste generated during the reprocessing of spent nuclear fuel using the PUREX-process. This waste contains half of the Periodic Table of Elements – As-Cm. To reduce the total radioactivity of the buried waste, the concept of partitioning and transmutation has been developed. The implementation of this concept implies the separation of Am (III), Cm (III) and lanthanides (III). This separation is a complex chemical problem, since these elements have similar physical and chemical properties. Liquid extraction is considered the most suitable method for the separation of Am (III), Cm (III) and lanthanides (III) in chemical technology. In this work we analyzed the literature on extraction systems with the separation of americium and lanthanides at the stage of extraction into the organic phase and at the stage of selective extraction from the organic phase using water-soluble complexones. Dynamic tests of some extraction systems carried out over the past 10 years are also described in this work.

Key words: radioactive waste, high-level waste, liquid extraction, americium, lanthanides, separation.

Сведения об авторах: *Евсюнина Мария Валерьевна* – аспирант, мл. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (mashko-ya-e@mail.ru); *Матвеев Петр Игоревич* – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (petr.i.matveev@gmail.com); *Калмыков Степан Николаевич* – зав. кафедрой радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (stepan_5@hotmail.com); *Петров Владимир Геннадиевич* – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (vladimir.g.petrov@gmail.com).