

**Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова**

На правах рукописи



Матвеев Петр Игоревич

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ
4,7-ЗАМЕЩЁННЫХ ФЕНАНТРОЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ(III) И КЮРИЯ(III)**

02.00.14 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в лаборатории Дозиметрии и Радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель -

Петров Владимир Геннадиевич,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты -

Плетнев Игорь Владимирович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ Московский Государственный
Университет имени М.В. Ломоносова,
ведущий научный сотрудник кафедры
аналитической химии

Смирнов Игорь Валентинович,
доктор химических наук, ФГБОУ
Санкт-Петербургский
Государственный Университет,
заведующий кафедрой радиохимии

Шадрин Андрей Юрьевич,
доктор химических наук, ИТЦП
«Прорыв», главный технолог
объединенного проекта по разработке
базовых технологий переработки
отработанного ядерного топлива и
обращения с радиоактивными
отходами

Защита диссертации состоится «27» ноября 2019 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.11 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские Горы 1 стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/240312408/>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

А.В. Северин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Основной проблемой современной ядерной энергетики является обращение с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Прогрессивным подходом к решению этой проблемы является концепция «фракционирования и трансмутации». Реализация этой концепции приведёт к сокращению суммарной активности радиоактивных отходов (РАО) в долгосрочной перспективе и уменьшению объемов РАО, содержащих долгоживущие радионуклиды, направляемых для геологического захоронения. Для этого необходимо решить ряд химических задач, среди которых одной из самых сложных является разделение очень близких по химическим свойствам америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III).

Наиболее приемлемым, с экономической и технологической точек зрения, методом разделения является жидкостная экстракция. Несмотря на то, что работы по поиску наиболее эффективных экстрагентов ведутся начиная с 70-х годов прошлого столетия, экстракционной системы, которая бы удовлетворяла всем технологическим критериям, на настоящий момент не создано. По этой причине создание новых эффективных и селективных экстрагентов для фракционирования ВАО является актуальной задачей.

Диамиды N-гетероциклических кислот являются перспективным классом экстрагентов – синтетически доступными и позволяющим легко вносить структурные модификации, как за счёт использования разных заместителей при амидном атоме азота, так и за счёт введения электроно-донорных или акцепторных групп в ароматические ядра. Такие структурные модификации могут значительно менять свойства соединений. Экстракционные свойства ряда диамидов 4,7-замещенных-1,10-фенантролиндикарбоновых кислот и дилактамов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты по отношению к Am(III) и Lp(III) на данный момент не охарактеризованы.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования в данной работе являются диамиды 1,10-фенантролиндикарбоновых кислот и дилактам пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, а предметом – экстракционные свойства этих соединений по отношению к америцию(III), кюрию(III) и лантаноидам(III).

Научная новизна

Впервые были исследованы экстракционные свойства дилактамов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты по отношению к америцию(III), кюрию(III) и лантаноидам(III) и установлена радиационная стойкость по отношению к внешнему гамма-облучению для одного представителя этого класса экстрагентов.

Впервые были исследованы экстракционные свойства по отношению к америцию(III), кюрию(III) и лантаноидам(III) N,N'-этил-парагексил-фенил диамидом 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты в алифатических спиртах в качестве растворителя и исследована его радиационная стойкость. Методами рентгеновского поглощения впервые охарактеризованы комплексы N,N,N',N'-этил-парагексил-фенил диамида 4,7-дихлоро-1,10-

фенантролиндикарбоновой кислоты и N,N,N',N'-тетра-бутил диамида 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты с европием в органических растворах.

Впервые исследованы экстракционные свойства N,N'-этил-парагексил-фенил диамидов 4,7-дициано- и 4,7-дибутоксид-1,10-фенантролиндикарбоновой кислот по отношению к америцию(III), кюрию(III) и лантаноидам(III) в полярных ароматических растворителях и установлена радиационная стойкость N,N'-этил-парагексил-фенил диамида 4,7-дициано-1,10-фенантролиндикарбоновой кислот по отношению к внешнему гамма-облучению и облучению электронами.

Цель

Определение факторов, влияющих на экстракционную способность диамидов 1,10-фенантролиндикарбоновых кислот по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. Установление зависимости «структура-экстракционные свойства» при:
 - варьировании типа заместителя в положениях 4 и 7 фенантролинового фрагмента,
 - варьировании заместителей при амидных атомах азота,
 - ужесточении структуры экстрагента (на примере дилактамов 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты).
2. Установление влияния компонентов экстракционной системы (растворителя, концентрации и типа высаливателя, водорастворимых комплексонов) на эффективность экстракции и подбор оптимальных условий разделения Am(III)/Ln(III) и Am(III)/Cm(III).
3. Оценка радиационной стойкости экстракционных систем перспективных для фракционирования ВАО и установление продуктов радиолитического распада экстрагентов.

Положения выносимые на защиту

1. Зависимость «структура экстрагента – экстракционные свойства» полученная для двух классов экстрагентов: дилактамов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты и диамидов 4,7-замещённых-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот.
2. Зависимость значений коэффициентов распределения Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III) и коэффициентов разделения от качественного и количественного состава экстракционной системы.
3. Радиационная стойкость органических растворов диамидов 4,7-замещённых-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот.

Практическая значимость

Описанные в работе экстракционные системы после ряда дополнительных исследований могут быть использованы при разделении минорных актинидов на предприятиях атомной промышленности России и мира.

Теоретическая значимость

На примере дилактамов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты и диамидов 4,7-дихлоро-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот показано влияние энергии «предорганизации» экстрагентов на их экстракционную эффективность.

Систематически описано влияние типа заместителей в положениях 4 и 7 на экстракционные свойства ряда диамидов 4,7-замещённых-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена статистической оценкой погрешностей и сходимости результатов измерений, а также высокой воспроизводимостью полученных результатов, и воспроизведении в экспериментах по экстракции весовых количеств америция и кюрия.

Апробация результатов и публикации

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: Atalante-2016 (Франция, г. Монпелье), Менделеев-2017 (Россия, Санкт-Петербург), GLOBAL-2017 (Южная Корея, Сеул), Радиохимия-2018 (Россия, Санкт-Петербург).

По материалам работы опубликовано 10 печатных работ: 4 статьи в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ, 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора

Критический анализ литературы, участие в постановке цели работы и формулировке задач, проведение экстракционных экспериментов и исследования радиационной стойкости, приготовления образцов и интерпретация результатов, полученных методами рентгеновского поглощения и также масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением, обсуждение полученных результатов, написание и обсуждения текстов статей, тезисов конференций и текста диссертационной работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы и приложений. Список цитируемой литературы включает 115 наименования. Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 46 рисунка и 37 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость, степень достоверности, ее апробация, структура и объем, публикации.

В обзоре литературы рассмотрены основные экстракционные системы на основе органических лигандов для выделения и фракционирования минорных актинидов, находящихся в азотнокислых высокоактивных отходах. Перечислены основные требования к экстракционным системам перспективным к применению при переработке ВАО. Преимущественно в данном обзоре описаны экстрагенты, содержащие N-гетероциклические фрагменты и амидные группы. Особое

внимание в обзоре отведено системам, включающих в себя разделение пары америций(III)-кюри(III).

Объекты и методы исследования. Исследованные в работе лиганды – дилактамы пиридин-2,6-дикарбоновой и диамида 1,10-фенантролин-4,7-замещённых-2,9-дикарбоновой кислот – перечислены в таблице 1. Лиганды были синтезированы в лаборатории Металлорганических соединений (№101) ИХЭОС РАН. Далее по тексту диссертации в названиях веществ будут опускаться номера положений заместителей, поскольку речь будет идти только об этом классе соединений.

Таблица 1. Названия лигандов, структурные формулы, а также обозначения, принятые в работе

Диамида 4,7-дихлор-1,10-фенантралиндикарбоновой кислоты		
Название	Структурная формула	Обозначение
N,N,N',N'-тетрабутил-диамаид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты		BuClPhen
N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамаид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты		Et(p-HexylPh)ClPhen
Диамида 4,7-замещённых-1,10-фенантралиндикарбоновой кислот		
Название	Структурная формула	Обозначение
N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамаид 1,10-фенантролин-4,7-дициано-2,9-дикарбоновой кислоты		Et(p-HexylPh)CNPhen
N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамаид 1,10-фенантролин-4,7-дибутокси-2,9-дикарбоновой кислоты		BuOPhen
Название	Структурная формула	Обозначение
2,5,9,12-тетра(н.этил)бензо[f]хинолино[3,4-b][1,7]нафтиридин-6,8(5Н,9Н)-дион		DI EtEt
2,5-диэтил-9,12-дигексил (н.г)бензо[f]хин-олино[3,4-b][1,7]нафтиридин-6,8(5Н,9Н)-дион		DI EtHex
2,5,9,12-тетра(н.гексил)бензо[f]хинолино[3,4-b][1,7]нафтиридин-6,8(5Н,9Н)-дион		DI HexHex

Жидкостная экстракция проводилась в полипропиленовых эппендорфах объёмом 1,5 мл. Объём водной и органической фаз составлял 0,5 мл. Фазы приводились в контакт вортекс-шейкером, помещенным в воздушный термостат с температурой 25 ± 1 °С. В предварительных экспериментах было показано, что в случае диамидов N-гетероциклических кислот для установления экстракционного равновесия достаточно 15 минут, что согласуется с ранее опубликованным результатами. После экстракции проводилось центрифугирование образцов для ускорения разделения фаз, далее проводился отбор проб для определения содержания разделяемых катионов – по 0,35 мл. Затем, в зависимости типа катиона металла, анализ проводился следующим образом: ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{144}La – определялись гамма-спектрометрией, ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm – альфа-спектрометрией и жидкостно-сцинтилляционной спектрометрией, стабильные лантаноиды - атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. Все полученные значения коэффициентов распределения были воспроизведены как минимум трижды. На зависимостях, представленных в работе указаны полученные средние значения. Для удобства восприятия на зависимостях не указаны погрешности. Для значений коэффициента распределения, находящихся в диапазоне $0,01 < D < 100$, относительная погрешность не превышает 15%. В других случаях она может быть выше.

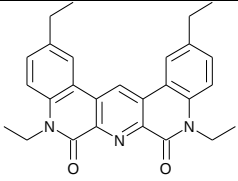
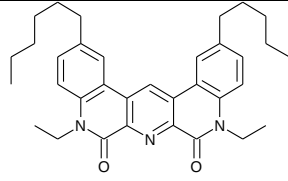
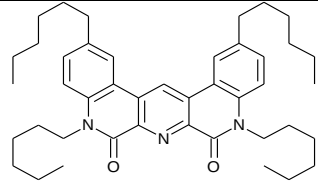
Гамма-радиолитические испытания проводились на источнике «ГАММА-400» на основе Cs-137 с мощностью дозы 2,5 Гр/мин. Облучение проводилось в виалах из боросиликатного стекла с пластиковыми крышками. Объёмы контактирующих фаз составляли 3 мл. Органические фазы облучались в контакте с водой, азотной кислотой или без контакта с иными жидкими фазами. Перед началом облучения фазы интенсивно перемешивались (орбитальный шейкер, 500 об./мин) в течение 15 минут. Облучение электронами проводили на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 (ИФХЭ РАН) Облучение электронами проводили на ускорителе со следующими параметрами: энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 800 мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц. После накопления доз $10^5 - 2,5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5$ Гр проводили отбор проб фаз для проведения экстракционных экспериментов, часть аликвоты анализировались методом масс-спектрометрии с ионизацией электро-распылением.

Продукты радиолиза определялись методом масс-спектрометрии с ионизацией электро-распылением. Структура окружения в комплексах лигандов BuClPhen и Et(p-HexylPh)ClPhen с европием определялась методом EXAFS и HERFD XANES (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения).

Обсуждение результатов состоит из четырех разделов, посвященных исследованию экстракционных свойств и радиационной стойкости: дилактамов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, диамидов 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты, диамидов 4,7-замещенных-1,10-фенантролиндикарбоновой кислот и модельным противоточным экспериментам.

1. Диактамы пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты

Таблица 2. Структурные формулы, обозначения лигандов и значения растворимости в метанитробензотрифториде, установленные при температуре 25 °С

Структурная формула			
Обозначение	DiEtEt	DiHexEt	DiHexHex
Растворимость, моль/л	2×10^{-4}	3×10^{-3}	5×10^{-2}

Исследованный класс (таблица 2) демонстрирует высокую эффективность экстракции трехвалентных f-элементов ($D > 100$) даже при низких концентрациях экстрагента (10^{-3} моль/л). Данный результат на несколько порядков превышает коэффициенты распределения для «разомкнутого» аналога данного экстрагента в аналогичных условиях ($D \approx 1-10$ при 0,1 моль/л в Ф-3). Столь высокий результат достигается за счёт фиксирования углеродного скелета, что приводит к резкому снижению конформационной подвижности и молекула экстрагента находится в предорганизованном состоянии (син-син конформации). Тем не менее, столь высокая экстракционная способность в приложении к реальным процессам разделения является чрезмерной. Другим минусом данного класса является низкая групповая селективность, не позволяющая проводить разделения на этапе экстракции (Рисунок 1).

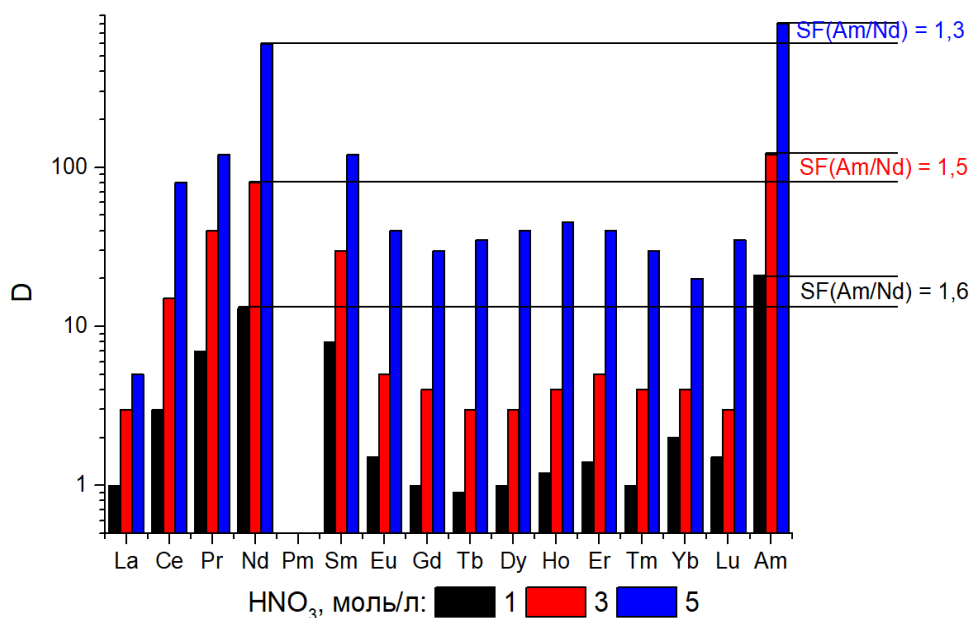


Рисунок 1 – Значения коэффициентов распределения для лантанидов(III) и америция(III). Органическая фаза – 0,001 моль/л раствор лиганда DiHexHex в Ф-3. Содержание лантанидов – $C(\sum \text{Ln}) = 10^{-5}$ моль/л.

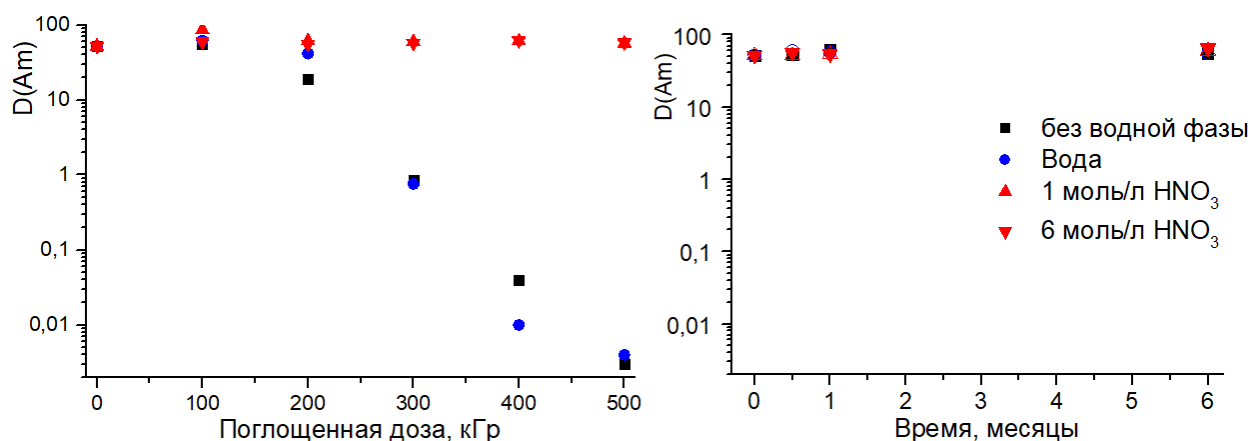


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов распределения америция для органических фаз в зависимости от условий облучения, поглощенной дозы (слева) и времени старения. Экстрагент – 0,05 моль/л DIHexHex в смеси додеканол-1 и «Изопар-М». Водная фаза 3 моль/л азотная кислота.

Радиационная стойкость экстрагента оказываются высокой - поглощенная доза от 500 кГр по внешнему гамма-облучению не оказывала влияния на экстракционные свойства при облучении в присутствии азотной кислоты (Рисунок 2). Однако это не может компенсировать недостатки упомянутые выше. При облучении в отсутствие азотной кислоты наблюдается (согласно данным масс-спектрометрии с ионизацией с электрораспылением) образование аддукта исходного лиганда и компонента растворителя – додеканола-1 (рисунок 3).

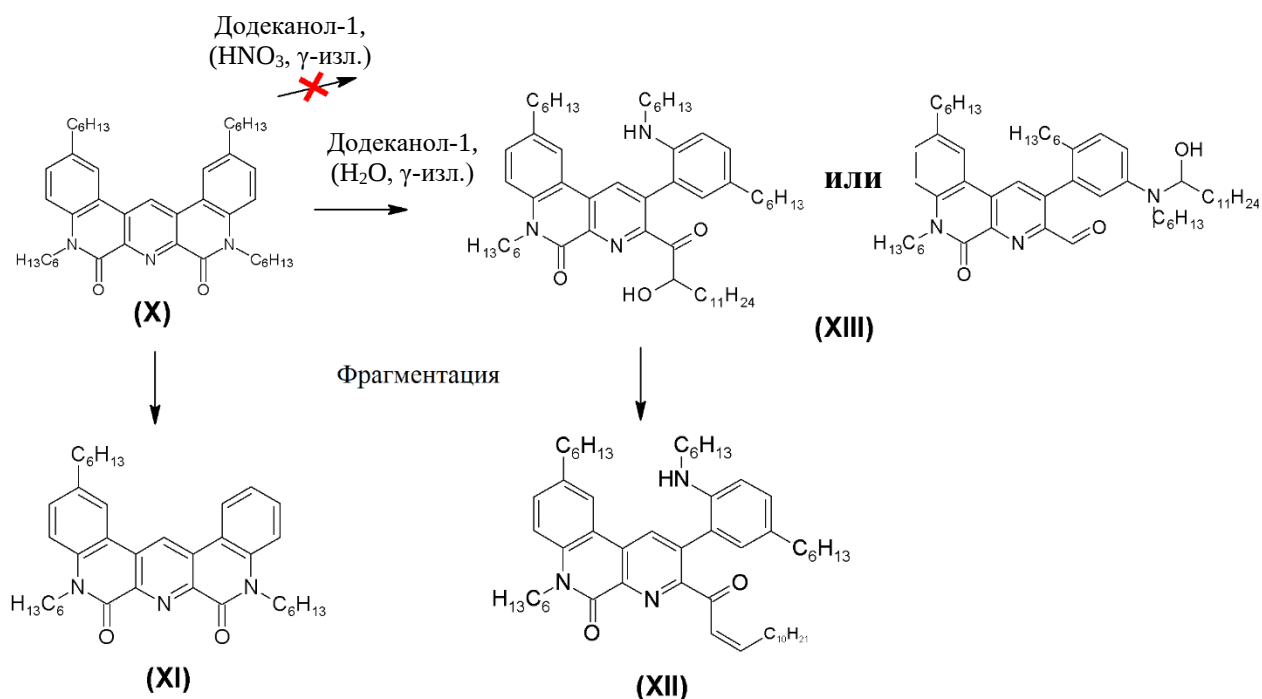
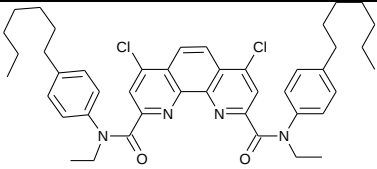
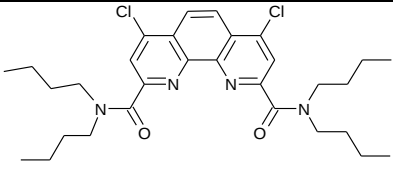


Рисунок 3 – Схема превращений лиганда DIHexHex под действием внешнего гамма-излучения.

2. Диамиды 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты

Таблица 3. Структурные формулы, обозначения лигандов и значения растворимости в метанитробензотрифторме, установленные при температуре 25 °С

Обозначение	Et(pHexPh)ClPhen	BuClPhen
Структурная формула		
Растворимость в Ф-3, моль/л	≈0,1	>0,5

При исследовании экстрагентов - диамидов 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты – было показано, что они демонстрируют принципиально разные свойства в зависимости от заместителей при амидном атоме азота: в случае алифатических заместителей Am-Ln групповую селективность ($SF = 6-10$); в случае алифатико-ароматических заместителей Am-Cm селективность ($SF = 4-6$) (рисунки 4,5,6). Наблюдаемая селективность в первом случае оказывается сопоставимой с селективностью диамидов бипиридин-дикарбоновой кислоты и значительно меньшей в сравнении с бис-триазилил-N-гетероциклами. Во втором случае – близкая к максимальной для известных экстракционных систем. Сравнивая этот результат с опубликованными данными о не замещённых атомами хлора экстрагентах, можно заключить, что введение атомов хлора в положения 4 и 7 приводит к уменьшению общей экстракционной эффективности и увеличению селективности пары америций-кюрий.

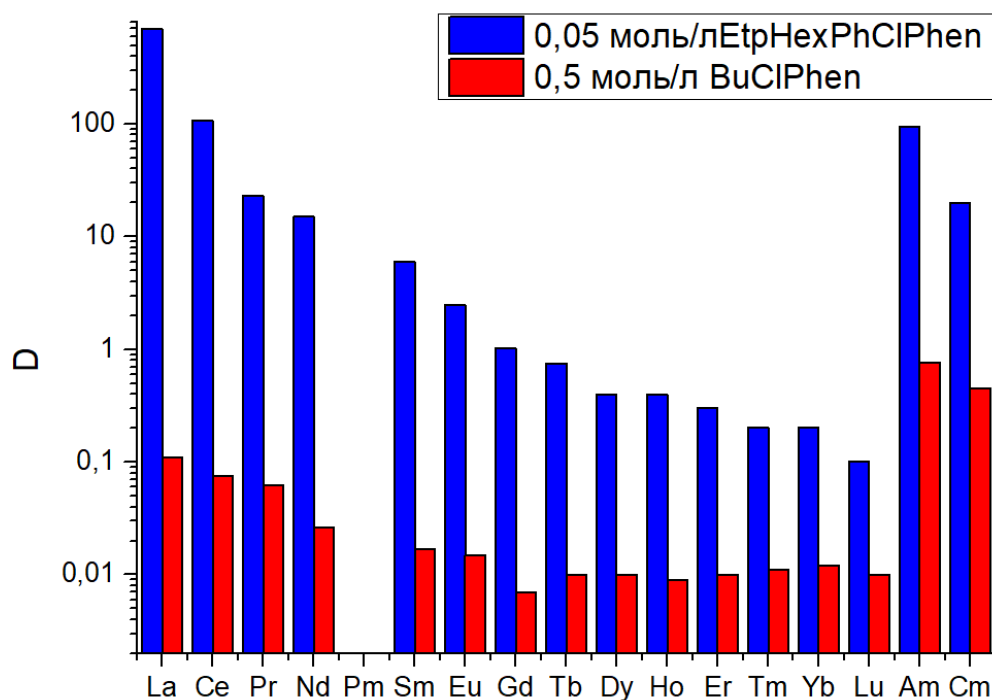


Рисунок 4 – Коэффициенты распределения для америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III) (кроме прометия). Растворитель Ф-3, водная фаза 3 моль/л азотная кислота

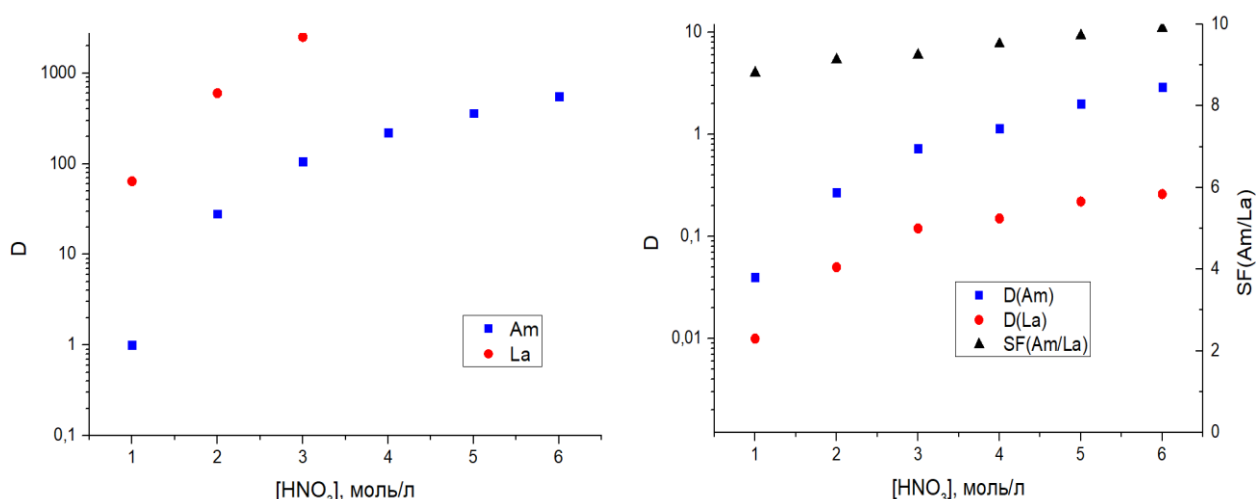


Рисунок 5 – Значения коэффициентов распределения Am(III) и La(III) в зависимости от содержания азотной кислоты. Растворитель - Ф-3. Концентрации лигандов для Et(pHexPh)ClPhen 0,05 моль/л (слева), для BuClPhen 0,5 моль/л (справа).

Экстракционная эффективность лиганда Et(p-HexylPh)ClPhen оказывается существенно выше, чем для лиганда BuClPhen, что может объяснено большей энергией предорганизации для лиганда BuClPhen. При этом методом EXAFS было показано, что координация этих лигандов в комплексах состава 1:1 у атома европия одинаковая.

Было показано, что в качестве растворителей для Et(p-HexylPh)ClPhen могут быть использованы алифатические спирты (октанол-1 и додеканол-1) и их смеси с углеводородами (декан и «Изопар-М»). Системы, содержащие лиганд Et(p-HexylPh)ClPhen, и Ф-3 и смесь додеканол-1 и «Изопар-М» в качестве растворителей, были испытаны на растворах америция и кюрия при их содержании по 50 мг/л, было показано, что коэффициент разделения составляют порядка 4,0 – 5,5. Также в водной фазе содержался водорастворимый комплексон ТЭДГА (тетраэтилдигликольамид).

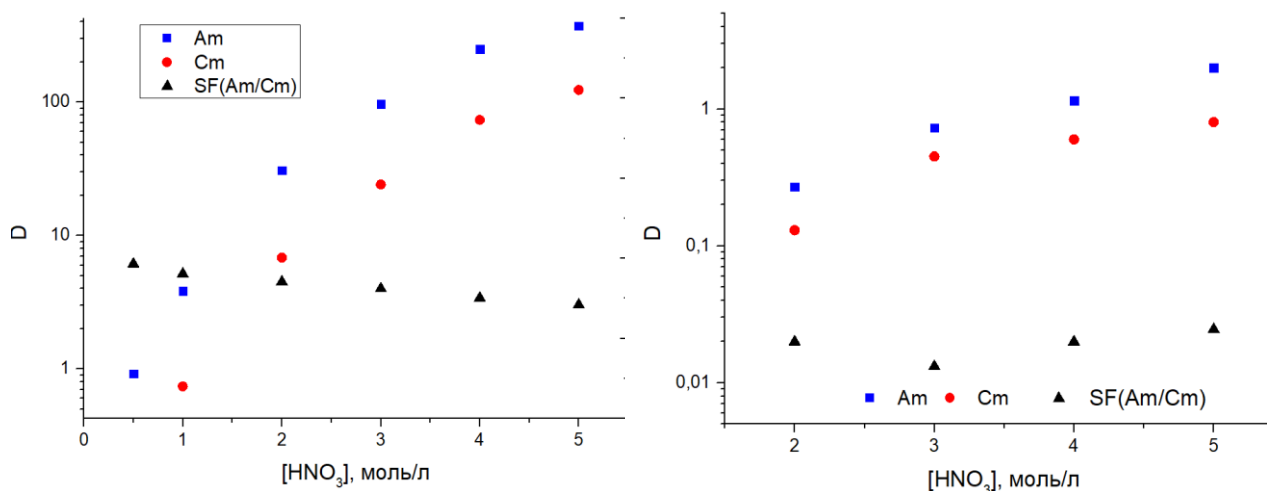


Рисунок 6 – Значения коэффициентов распределения Am(III) и Cm(III) в зависимости от содержания азотной кислоты - Et(pHexPh)ClPhen слева, BuClPhen - справа. Растворитель - Ф-3. Концентрация лиганда Et(pHexPh)ClPhen 0,05 моль/л, BuClPhen – 0,5 моль/л.

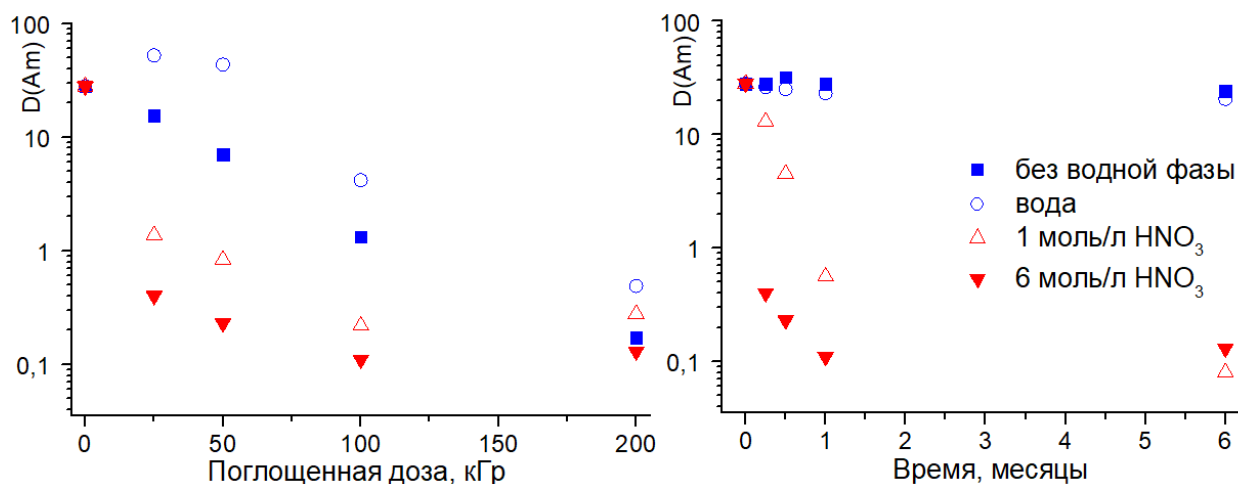


Рисунок 7 – Зависимость коэффициентов распределения америция для органических фаз в зависимости от поглощенной дозы и времени старения. Экстрагент – 0,05 моль/л Et(p-HexylPh)ClPhen в смеси додеканол-1 и «Изопар-М». Водная фаза 3 моль/л азотная кислота

Главным и критическим недостатком всего класса 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты является быстрая замена атома хлора на гидрокси-группу при контакте с азотной кислотой (рисунок 7 и 8). То же самое наблюдается при внешнем гамма-облучении в отсутствие азотной кислоты (радиационная стойкость оказывается порядка 50-100 кГр), что не позволит использовать в качестве высаливателей минеральные соли. Таким образом, дальнейшим шагом в направленном поиске селективных лигандов является модификация лиганда Et(p-HexylPh)ClPhen с целью увеличения его радиационной стойкости.

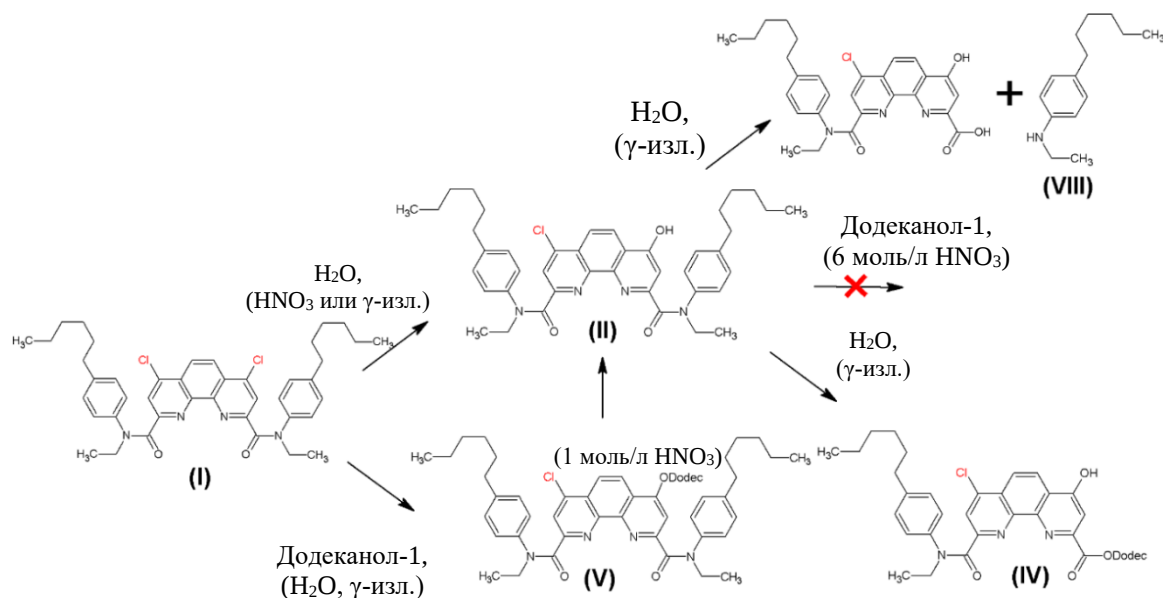


Рисунок 8 – Основные процессы происходящие в системах, содержащих лиганд Et(p-HexylPh)ClPhen при облучении и старении, установленные методом масс-спектрометрии с ионизацией электро-распылением

. Несмотря на то, что экстрагент BuClPhen демонстрирует умеренную экстракционную способность и селективность его дальнейшая модификация не представляется интересной поскольку введение хлора уменьшило экстракционную способность, но практически не изменило селективность, что мало отличает этот лиганд от своего нехлорированного предшественника. Дальнейшая очистка америция от кюрия (и выделение продукта, обогащенного по кюрию) может быть произведена с помощью модифицированного экстрагента.

3. Диамиды 4,7-замещенных-1,10-фенантролиндикарбоновой кислот

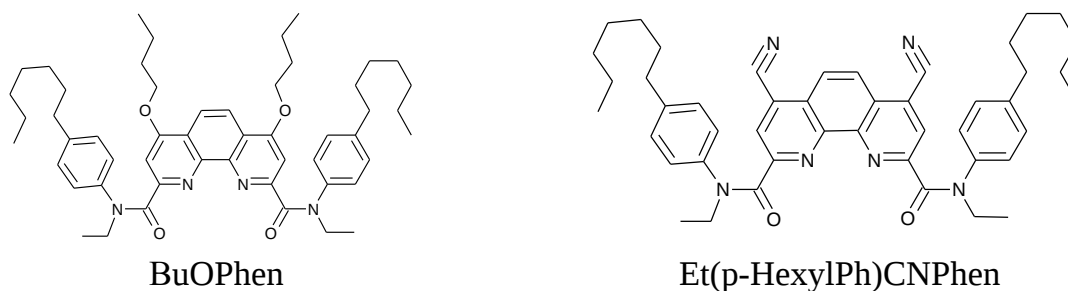


Рисунок 9– Структурные формулы и принятые в работе обозначения для диамидов 4,7-замещенных-1,10-фенантролиндикарбоновой кислот.

В ходе дальнейшей модификации лиганда Et(p-HexylPh)ClPhen были синтезированы и исследованы экстракционные свойства лигандов BuOPhen и Et(p-HexylPh)CNPhen (рисунок 9). Полученные экстракционные характеристики (рисунки 5 и 6) с учётом результатов для хлорированных диамидов фенантролиндикарбоновых кислот позволяют сделать следующие заключения. Введение донора электронной плотности (н-бутоксигруппы) увеличивает экстракционную эффективность и основность лиганда, что приводит к тому, что в диапазоне кислотности 1-6 моль/л HNO_3 наблюдается монотонное падение экстракционной способности (рисунок 10). С другой стороны – при низком содержании азотной кислоты (0,01 моль/л) коэффициент распределения оказывается для америция >100 . Для всех исследованных в данной работе лигандов в отсутствие азотной кислоты экстракция практически не протекала, что подчёркивает резкий рост экстракционной эффективности при введении бутоксигруппы. Введение цианогруппы уменьшает экстракционную способность сильнее, чем введение атома хлора (рисунок 11). Таким образом, эффективность связывания для экстрагентов в зависимости от заместителя в положениях 4 и 7 уменьшается в следующем ряду: Bu-O-, -H, -Cl, -CN.

С точки зрения селективности введение донора электронной плотности (н-бутоксигруппы) приводит к уменьшению селективности в парах Am/Cm и Am/Eu. Введение цианогруппы несколько увеличивает селективность в паре Am/Cm, при этом селективность Am/Lp остаётся прежней.

При исследовании радиационной стойкости раствора «(p-HexPh)EtCNPhen в нитробензоле» было показано, что экстрагент обладает относительно высокой радиационной стойкостью (рисунок 12) по отношению к гамма-излучению и электронам и сохраняет высокоселективные свойства при разделении пары Am(III)-Cm(III)

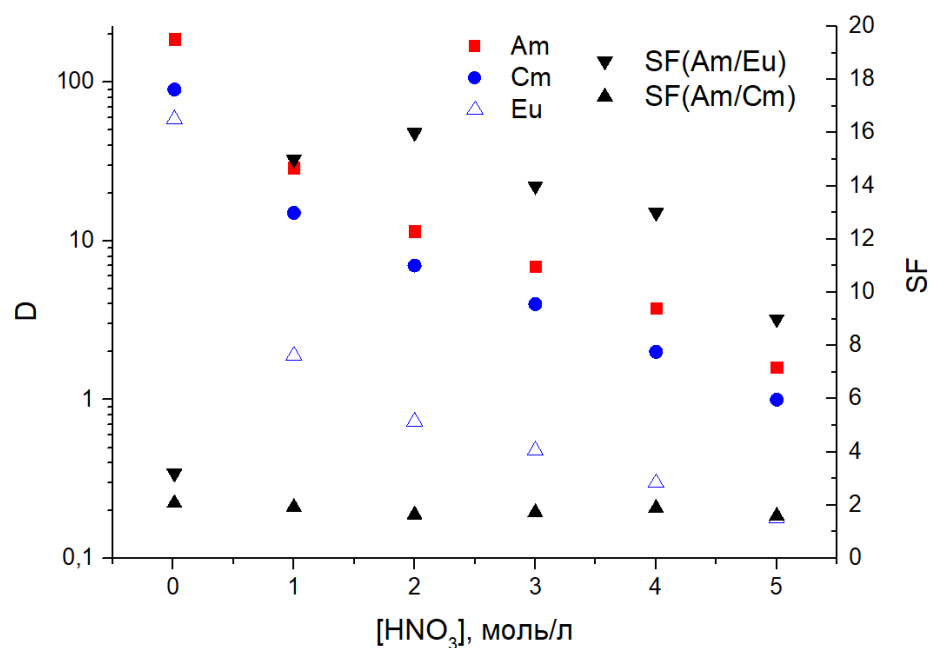


Рисунок 10 – Значения коэффициентов распределения для Am(III), Cm(III) и Eu(III) и коэффициентов разделения (SF) для пар Am(III)/Eu(III) и Am(III)/Cm(III) в зависимости от концентрации азотной кислоты. Органическая фаза – 0,05 моль/л раствор лиганда BuOPhen в нитробензоле. Крайняя левая точка соответствует концентрации азотной кислоты 0,01 моль/л.

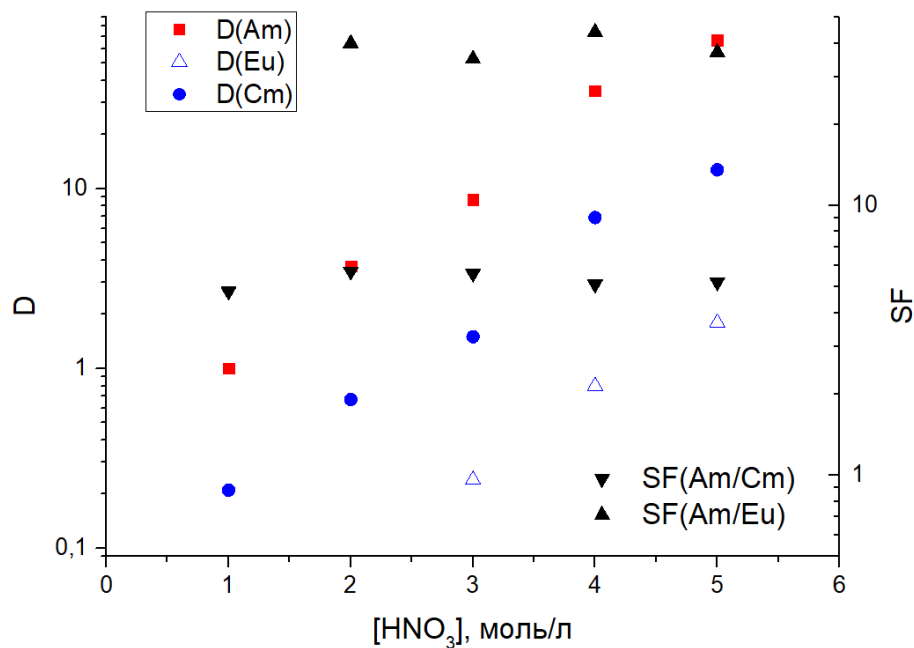


Рисунок 11 – Значения коэффициентов распределения и разделения Am(III), Cm(III) и Eu(III) при экстракции из азотнокислых растворов. Органическая фаза – 0,05 моль/л раствор лиганда (p-HexPh)EtCNPhen в нитробензоле.

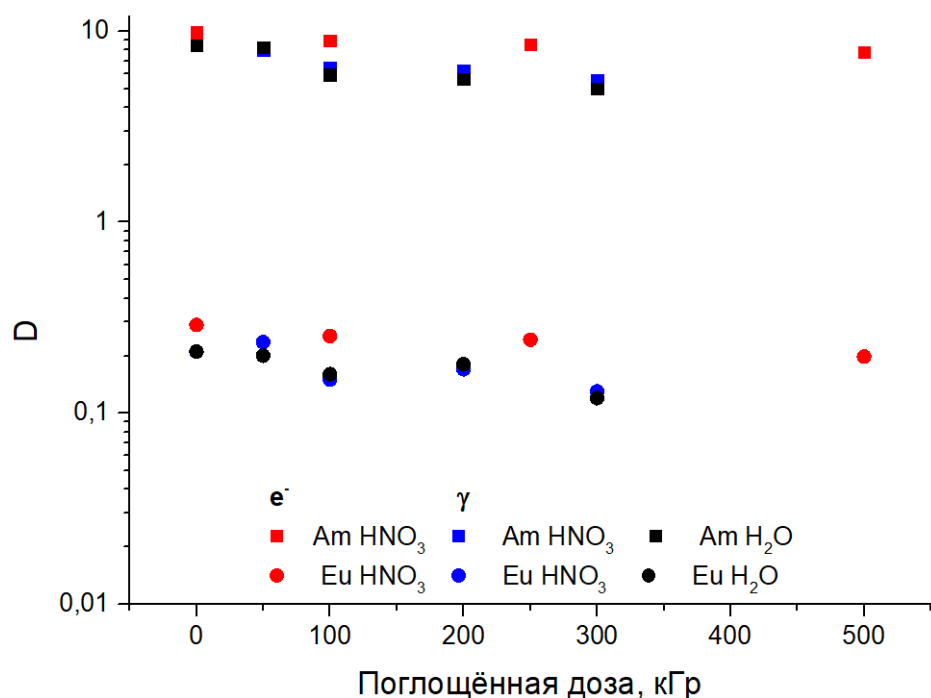


Рисунок 12 – Зависимость коэффициентов распределения америция(III) и европия(III) от поглощенной дозы, состава водной фазы и типа облучения. Органическая фаза – 0,05 моль/л раствор лиганда (p-HexPh)EtCNPhen в нитробензоле, водная фаза – 3 моль/л азотная кислота или вода.

4. Проведение динамического эксперимента

Экстракционная система на основе лиганда (p-HexPh)EtCNPhen в Ф-3 в качестве растворителя была испытана в динамическом режиме на индикаторных количествах америция(III) и кюрия(III) на базе ФГУП «ПО «Маяк»». В ходе испытаний было показана потенциальная возможность использования данной системы. Был получен америций с чистотой по кюрию более 99,5% и выходом 99,0-99,5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы экстракционные системы на основе 4,7-замещенных-1,10-фенантролиндикарбоновых кислот и дилактамы 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. Наибольшую практическую значимость из них представляет система на основе лиганда (p-HexPh)EtCNPhen. Главное преимущество этой системы – высокая селективность по отношению к америцию в присутствии кюрия в азотнокислых средах. Установленный коэффициент разделения сравним с лучшими результатами, опубликованными на данный момент. Помимо этого, экстракционная система удовлетворяет и другим требованиям: она обладает умеренной экстракционной эффективностью, позволяющей в одних условиях проводить экстракцию, а в других эффективно проводить извлечение из органической фазы. Оба эти процесса проходят за приемлемое время.

Установленная радиационная стойкость по отношению к внешнему гамма-облучению и облучению ускоренными электронами иллюстрирует устойчивость

данной системы по отношению к радиолизу. Тем не менее, в дальнейшем необходимо детально исследовать действие внутреннего альфа-облучения и вместе с этим поведение продуктов радиолиза в экстракционных системах – влияние на экстракцию и способы вывода из органической фазы. Используемый в работе растворитель – метанитробензотрифторид – обеспечивает высокую фазовую стабильность. Однако, он не удовлетворяет ШОН-принципу. Также необходимо определить пожаро- и взрывобезопасность для данной системы.

Таким образом, данная система перспективна для дальнейших исследований и адаптации в технологические условия.

ВЫВОДЫ

1. Ужесточение структуры диамидов пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты приводит к увеличению эффективности экстракции на 5-7 порядков в сравнении с аналогичными диамидами, но имеющих разомкнутую структуру.

2. Эффективность экстракции лиганда несущего при амидных атомах азота бутильные группы оказывается значительно ниже, чем в случае этил-парагексилфенильных групп. Эта разница связана с различной энергией предорганизации для этих двух лигандов.

3. Тип заместителя в положениях 4 и 7 диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты уменьшает экстракционную эффективность в следующем ряду: BuO- , H- , Cl- , CN- .

4. Наличие тетрабутильных заместителей при амидных атомах азота для диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты приводит к селективности по отношению к америцию в присутствии лантана. Замена на комбинацию этил-парагексилфенил приводит к невозможности отделить америций от лантана и церия, вне зависимости от заместителей в положении 4 и 7.

5. Диамиды фенантролиндикарбоновой кислоты имеющие парагексилфенильные и этильные группы в качестве заместителей при амидных атомах азота и атомы хлора или циано группы в положениях 4 и 7 демонстрируют высокий коэффициент разделения при экстракции америция(III) и кюрия(III).

6. На основании зависимостей коэффициентов распределения от содержания азотной кислоты, типа растворителя и водорастворимого комплексона ТЕДГА были определены оптимальные условия разделения америция, кюрия и лантаноидов.

7. Радиационная стойкость диамидов 4,7-дихлоро-1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты оказывается низкой (потеря экстракционных свойств при поглощенной дозе менее 50 кГр) вследствие замещения атома хлора на гидрокси-группу. Наличие циано-группы приводит к увеличению радиационной стойкости вплоть до поглощенной дозы до 500 кГр

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. Testing a simple approach for theoretical evaluation of radiolysis products in extraction systems. a case of N,O-donor ligands for Am/Eu separation / **P. I. Matveev**, A. A. Mitrofanov, V. G. Petrov et al. // RSC advances. — 2017. — Vol. 7. — P. 55441–55449. (**Импакт-фактор журнала 3,168**)
2. A novel highly selective ligand for separation of actinides and lanthanides in the nuclear fuel cycle. experimental verification of the theoretical prediction / H.V. Lavrov, N.A. Ustynyuk, **P.I. Matveev** et al. // Dalton Transactions. — 2017. — Vol. 46, no. 33. — P. 10926–10934. (**Импакт-фактор журнала 3,813**)
3. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides / M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, L. I. Tkachenko, E. Kenf, I. Voronaev, D. Dar'in, **P. I. Matveev**, V. G. Petrov, S. N. Kalmykov, Yu.A. Ustynyuk // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2018. — Vol. 316, no. 2. — P. 419–428. (**Импакт-фактор журнала 1,106**)
4. Solvent extraction of rare earth elements by tri-n-butyl phosphate and tri-isomyl phosphate in the presence of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ / **P. I. Matveev**, V. G. Petrov, B. V. Egorova et al. // Hydrometallurgy. — 2018. — Vol. 175. — P. 218–223 (**Импакт-фактор журнала 3,770**)

Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций:

1. Selective extraction of Am(III), Cm(III) and Eu(III) by derivatives of phenantroline and pyridine-dicarboxylic acids // P.I. Matveev, H.V. Lavrov, V. G. Petrov, S.N. Kalmykov, Yu.A. Ustynyuk // тезисы конференции «ATALANTE 2016 - Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles.» — Монпелье, Франция, 2016. — P. 210.
2. 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline-2, 9-dicarboxylic acid amides as extractants for Am (III) and Eu (III): extraction and radiolytic stability // P.I. Matveev, A.A. Mitrofanov, V.G. Petrov, Yu. A. Ustynyuk, S. N. Kalmykov. // тезисы конференции «DAE-BRNS nuclear and radiochemistry symposium», Odisha, Индия, 2017, P. 345
3. Amides of 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic Acid: Solvent Extraction of Am(III), Cm(III) and Ln(III): Ageing Effect and Gamma-Radiolysis // P.I. Matveev, A.A. Mitrofanov, V.G. Petrov, Yu. A. Ustynyuk, S. N. Kalmykov // тезисы конференции «International Nuclear Fuel Cycle Conference Global-2017», Сеул, Южная Корея, 2017, P. 308.
4. Экстракция f-элементов 4,7-замещёнными диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты // П.И. Матвеев, А.А. Митрофанов, В.Г. Петров, С.С.Жохов, А.Л. Тригуб, Ю.А. Устынюк, С.Н. Калмыков // Тезисы конференции «IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия – 2018»», Санкт-Петербург, Россия, 2018, с.140.
5. Амиды 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: экстракция минорных актинидов и РЗЭ, гамма-радиолиз и процессы старения. // Матвеев П.И., Петров В.Г., Устынюк Ю.А., Калмыков С.Н., Жохов С.С. // Тезисы конференции «IX Российская конференция с международным участием «Менделеев– 2017»», Санкт-Петербург, Россия, 4-7 апреля, 2017, с. 256

6. Experimental and theoretical study of gamma-radiolysis of diamides of N-heterocyclic acids promising for separation of trivalent f-elements // Vladimir Petrov, Anastasiya Smirnova, Petr Matveev, Artem Mitrofanov, Igor Rodin, Timur Baygildiev, Stepan Kalmykov // Тезисы конференции «International conference on radiation in various fields of research» (RAD 2019), место издания Herceg novi, Черногория, с. 408

Иные публикации:

1. Научно-технический отчёт по договору № 182/18, «Создание эффективных экстракционных систем разделения америция и кюрия в ядерном топливном цикле на основе полициклических N-донорных лигандов. Проведение динамических экспериментов»

2. Научно-технический отчёт по договору Договор № 754/17 "Национальное интеллектуальное развитие": «Проведение исследований гидролитической и радиационной стойкости синтезированных лигандов по отношению к внешнему гамма-излучению до доз порядка 10^5 Гр»

Автор благодарит: научного руководителя Петрова Владимира Геннадиевича, синтетическую группу лаборатории Металлорганических соединений (№101) ИНЭОС РАН и Юрия Александровича Устынюка, Жохова Сергея Сергеевича, Митрофанова Артёма Александровича, группу технологии регенерации облученного ядерного топлива, выделения актинидов и осколочных нуклидов ЦЗЛ ФГУП «ПО Маяк»; Дубовую Ольгу Валерьевну, Алексея Максимовича Афиногенова, Олега Владимировича Кирюхина, Романчук Анну Юрьевну, Евгения Александровича Гербера, Смирнову Анастасию Андреевну, Евсюнину Марию Валерьевну, Николая Георгиевича Андреади, Калмыкова Степана Николаевича