

УДК 66.061.351+542.61

РАЗДЕЛЕНИЕ АКТИНИДОВ И РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ TODGA В *мета*-НИТРОБЕНЗОТРИФТОРИДЕ: РАЗРАБОТКА И ДЕМОНСТРАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

© 2025 г. Л. И. Ткаченко^a, Е. В. Кенф^a, В. А. Бабайн^a, М. Ю. Аляпышев^{b,*}

^aРадиевый институт им. В.Г. Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

^bАО “Полиметалл Инжиниринг”,
198216, Санкт-Петербург, пр. Народного Ополчения, д. 2

*e-mail: mikkaly@gmail.com

Получена 04.04.2024, после доработки 21.01.2025, принята к публикации 24.01.2025

Разработан процесс для выделения и разделения актинидов и РЗЭ из рафинатов Пурекс-процесса с использованием TODGA в *мета*-нитробензотрифториде (F-3). Предложенная технологическая схема испытана в динамических условиях с использованием модельных рафинатов Пурекс-процесса. Схема включает совместное извлечение актинидов и РЗЭ, реэкстракцию азотной кислоты, реэкстракцию актинидов и реэкстракцию РЗЭ. Определены условия селективной реэкстракции америция раствором ДТПА в присутствии высаливателя.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, фракционирование, трансплутониевые элементы, редкоземельные элементы, жидкостная экстракция, диамиды дигликолевой кислоты

DOI: 10.31857/S0033831125010065

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых важных проблем стран с развитой атомной энергетикой является экологически безопасное обращение с радиоактивными отходами. Выделение наиболее долгоживущих и радиотоксичных радионуклидов, в том числе минорных актинидов (Np, Am, Cm), из высокоактивных отходов (BAO), образующихся в процессе переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), позволит минимизировать объем отходов, подлежащих глубинному захоронению. Кроме того, минорные актиниды (МА) могут быть трансмутированы в быстрых реакторах нового поколения. Основной проблемой при выделении минорных актинидов является их отделение от химически близких к ним лантанидов(III).

Для выделения актинидов из рафинатов Пурекс-процесса предложено большое количество экстрагентов разнообразной структуры [1–3]. Одним из наиболее известных и хорошо изученных классов экстрагентов для извлечения актинидов и лантанидов являются диамиды дигликолевой кислоты (ДГА). [4]. Эти соединения содержат три атома кислорода и действуют как тридентатные лиганда для эффективного извлечения An(III) и An(IV) из азотной кислоты. Химия ДГА подробно обсуждалась в работе [5].

Химические и экстракционные свойства дигликольамидов сильно зависят от двух параметров: строения заместителей у амидного азота и типа

используемого разбавителя. Углеводороды являются традиционными разбавителями в радиохимической технологии, поэтому дигликольамиды выбираются таким образом, чтобы обеспечить высокую экстракционную способность и исключить возможность образования третьей фазы. Показано, что увеличение длины алкильного радикала от C_4 (бутил) до C_{12} (додецил) приводит к снижению экстракционной способности лиганда [6]. Диамиды дигликолевой кислоты с короткими радикалами ограниченно растворимы в углеводородах. Например, ДГА с радикалами C_3 (пропил)– C_6 (гексил) мало растворимы в *n*-гексане и их растворы непрозрачны, тогда как ДГА с заместителями C_8 (октил)– C_{12} (додецил) хорошо растворимы в алифатических углеводородах [6, 7]. N,N,N',N' -тетраоктидиамид дигликолевой кислоты (TODGA) представляет собой компромисс между хорошей растворимостью в углеводородах и высокой экстракционной способностью по отношению к *f*-элементам. TODGA плохо растворяется в водных растворах (0.04 М), и его растворы в *n*-додекане или керосине обеспечивают очень высокие коэффициенты распределения при экстракции An(III) и An(IV) из азотной кислоты [8]. Серьезным недостатком экстракционной системы TODGA/*n*-додекан является склонность к образованию третьей фазы. Третья фаза возникает при контакте раствора 0.2 М TODGA в *n*-додекане с азотной кислотой с концентрацией выше 4 М, а также в присутствии высокой концентрации экстрагируемого металла [9].

Это означает, что емкость системы TODGA–н-додекан по экстрагируемому металлу весьма ограничена. Образования третьей фазы можно избежать путем модификации органической фазы, например путем добавления N,N-дигексилоктанамида (DHOA) [10], ТБФ [11] или спиртов [12].

Альтернативой добавления модификаторов к углеводородам является использование полярных соединений в качестве разбавителей. В качестве полярных соединений были систематически рассмотрены легкие разбавители – спирты и кетоны [13], а также тяжелые полярные фторированные растворители [14]. Наилучшие результаты получены для *мета*-нитробензотрифторида (F-3) и фенилтрифторметилсульфона (FS-13), которые обеспечивают высокую экстракционную способность и высокую емкость экстракционной смеси на основе TODGA.

Целью данной статьи является разработка экстракционной схемы отделения америция от РЗЭ экстракционной системой TODGA–F-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, изотопы и растворы

N,N,N',N'-Тетраоктилдиамид дигликолевой кислоты (TODGA), N,N,N',N'-тетраэтилдиамид дигликолевой кислоты (TEDGA) и N,N-диэтилмоноамид дигликолевой кислоты (DEMGA) (с чистотой >98%) приобретали в ООО “Сорбент Технологии” (Москва, Россия) и использовали без дополнительной очистки. *мета*-Нитробензотрифторид (F-3) приобретали в компании Rhodia (Франция). Прочие вещества приобретали в АО “Вектон” (Санкт-Петербург, Россия).

Радиоактивные изотопы (^{152}Eu , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{244}Cm) приобретали в В/О “Изотоп” (Москва, Россия). $^{237}\text{Np(V)}$ и $^{239}\text{Pu(IV)}$, используемые в работе, хранили в виде растворов с концентрацией азотной кислоты 3 и 2 моль/л соответственно. Перед использованием валентные формы контролировали спектрофотометрически при помощи оптоволоконного высокоскоростного спектрометра AvaSpec-ULS2048LTEC-USB 2.0 (Avantes B.V., Нидерланды) с ультринизким рассеиванием света в диапазоне 190–1100 нм и оптическим разрешением от 2.4 нм в кювете с длиной оптического пути 1 см и объемом исследуемого раствора 0.5 мл.

Органические фазы готовили путем растворения точно взвешенных навесок лигандов в разбавителе F-3, водные – путем растворения реагентов в растворах азотной кислоты. Составы модельных растворов, использованных в работе, представлены в табл. 1.

Методика экстракционного эксперимента

Эксперименты по экстракции азотной кислоты и металлов проводились по следующей процедуре. В полипропиленовую пробирку помещали равные объемы органической и водной фаз, фазы активно перемешивали (VORTEX, 3000 об/мин) при комнатной температуре ($21 \pm 1^\circ$) в течение 3 мин, после чего фазы разделяли центрифугированием и отбирали аликвоты фаз для анализа. При проведении опытов по экстракции металлов органическую фазу предварительно контактировали с равным объемом раствора азотной кислоты той же концентрации, что и в последующем опыте, в соответствии с вышеописанной методикой.

Для определения коэффициентов распределения радиоактивных изотопов (^{241}Am , ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{239}Pu) использовали водные фазы, меченные этими изотопами.

Содержание металлов в фазах после экстракции определяли радиометрически с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра DeskTop InSpektor 1270 на основе NaI детектора 51×51 мм с колодцем, производства фирмы Canberra. Погрешность определения составляла менее 15%.

Коэффициенты распределения (D) рассчитывали следующим образом:

$$D = A_{\text{опр}} / A_{\text{вод}},$$

где $A_{\text{опр}}$ и $A_{\text{вод}}$ обозначают активности изотопов (Бк/мл) в органической и водной фазах после экстракции соответственно.

Концентрации ионов остальных металлов, в том числе технеция, в растворах определяли методом ICP-OES. Коэффициенты распределения (D) рассчитывали следующим образом:

$$D = ([M]_{\text{исх}} - [M]_{\text{вод}}) / [M]_{\text{вод}},$$

где $[M]_{\text{исх}}$ и $[M]_{\text{вод}}$ обозначают концентрации ионов металлов в исходной и равновесной водной фазах соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция металлов из модельных растворов

Была исследована экстракция Am, РЗЭ, присутствующих в рафинате Пурекс-процесса, и других продуктов деления из растворов 3 М азотной кислоты. Результаты представлены на рис. 1.

Раствор 0.1 М TODGA в F-3 обладает высокой экстракционной способностью по отношению к Am, РЗЭ и Zr. Значение коэффициента распределения Pd близко к 1. Это означает, что палладий будет частично переходить в органическую фазу и снижать емкость последней по отношению к актинидам. Коэффициент распределения молибдена при экстракции

Таблица 1. Составы модельных растворов

Металл	Концентрация, г/л		
	раствор № 1	раствор № 2	раствор для динамического теста
La(III)	2.2	0.54	0.6
Ce(III)	3.6	0.93	1.0
Pr(III)	0.4	0.09	0.1
Nd(III)	6.1	1.74	1.7
Sm(III)	1.5	0.66	0.4
Eu(III)	0.4	0.09	0.1
Gd(III)	0.5	0.09	0.1
Y(III)	0.7	0.17	0.2
ΣРЗЭ	15.4	4.31	4.2
U(VI)	~ 0.5	0.36	0.2
Cs(I)	3.7	1.0	0.9
Zr(IV)	0.5	0.11	0.2
Mo(VI)	0.4	0.14	0.1
Sr(II)	1.6	0.41	0.5
Ba(II)	0.9	0.26	0.4
Mn(II)	0.6	0.16	0.2
Ni(II)	0.8	0.15	0.2
Fe(III)	4.3	1.47	1.6
Cr(III)	0.6	0.19	0.3
⁹⁹ Tc(VII)	—	0.40	0.02
Pd(II)	—	0.51	0.03
²⁴¹ Am(III)	Индикаторные количества	Индикаторные количества	15 МБк/л
²⁴⁴ Cm(III)	—	Индикаторные количества	—
²³⁹ Pu(IV)	—	Индикаторные количества	—
²³⁷ Np(V)	—	Индикаторные количества	—
HNO ₃	190	189	189

из модельного раствора с концентрацией азотной кислоты 3 М раствором 0.1 М TODGA в F-3 был ~0.1.

Известно, что для предотвращения экстракции циркония в органическую фазу может быть использована щавелевая кислота (H₂C₂O₄). Кроме того, для подавления экстракции палладия в работе [15] в качестве комплексона была использована гидроксиэтилендиаминтриуксусная кислота (HEDTA). Была исследована экстракция Pd и Zr из 3 М HNO₃

в присутствии HEDTA. На рис. 2 представлены данные по экстракции палладия и циркония в зависимости от содержания HEDTA (0–0.1 М) в водной фазе. Значения коэффициентов распределения палладия снижаются при введении в водную фазу комплексона. Экстракция циркония также значительно снижается, однако его коэффициенты распределения остаются достаточно высокими, поэтому для удержания циркония в водной фазе все же необходимо использовать H₂C₂O₄.

На рис. 3 представлена изотерма экстракции РЗЭ из модельного раствора № 1 с исходной концентрацией суммы РЗЭ 15.4 г/л, разбавленного 3 М азотной кислотой до необходимых концентраций металлов в зависимости от степени разбавления. Для каждой концентрации суммы РЗЭ на изотерме приведены значения D_{Am}. Максимальное количество РЗЭ, перешедшее в органическую фазу, равняется 4.3 г/л (около 0.031 М), что соответствует сольватному числу 3 (TODGA : РЗЭ = 3 : 1) и образованию сольвата Me(TODGA)₃(NO₃)₃. Повышение концентрации РЗЭ в водной фазе приводит к постепенному вытеснению Am из органической фазы, что

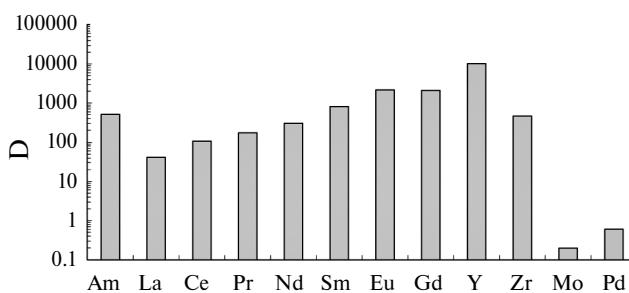


Рис. 1. Значения коэффициентов распределения металлов при экстракции из 3 М HNO₃; 0.001 М каждого металла, индикаторные количества ²⁴¹Am. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3.

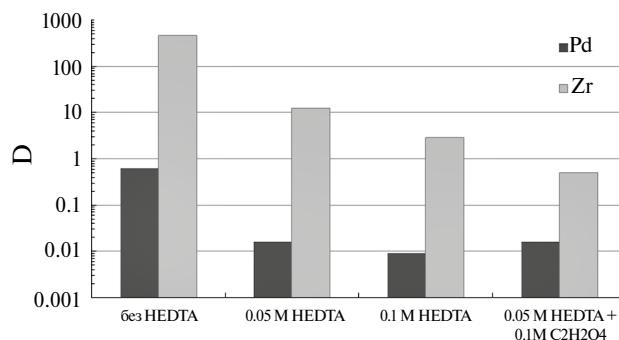


Рис. 2. Коеффициенты распределения Pd и Zr при экстракции из 3 М HNO_3 в присутствии комплексонов. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3.

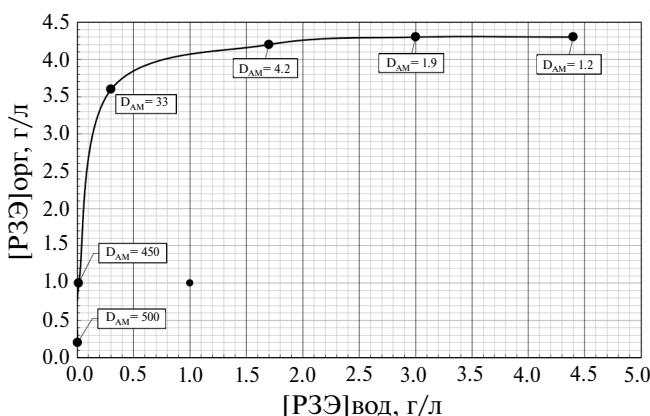


Рис. 3. Изотерма экстракции РЗЭ из модельного раствора № 1, разбавленного 3 М азотной кислотой до необходимых концентраций РЗЭ. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3.

соответственно приводит к снижению значений коэффициента распределения Am. При полном насыщении экстрагента по РЗЭ америций все еще эффективно извлекается в органическую фазу: коэффициент распределения Am равен 1.2, при этом концентрация РЗЭ в равновесной водной фазе равна ~4.5 г/л. В условиях противоточной жидкостной экстракции питающий (исходный) раствор подается в последнюю ступень каскада, куда с предыдущей ступени поступает уже насыщенный экстрагент. Таким образом, для извлечения Am(III) из водной фазы с $D_{\text{Am}} > 1$ концентрация РЗЭ в питающем растворе не должна превышать 4.5 г/л.

С учетом вышеизложенного технологическая схема извлечения и разделения актинидов и РЗЭ на основе экстрагента TODGA в F-3 будет включать стадию совместной экстракции актинидов и РЗЭ. Была исследована экстракция актинидов и РЗЭ из модельного раствора № 2, в котором содержание РЗЭ меньше 4.5 г/л. В модельном растворе № 2 (по сравнению с модельным раствором № 1) кроме Am и РЗЭ также присутствовали индикаторные количества Np(V), Pu(IV) и Cm(III), а также Tc(VII) и Pd(II). Результаты представлены в табл. 2. Для предотвращения

соэкстракции Zr и Pd в водную фазу были добавлены комплексоны (0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0.05 М HEDTA). В табл. 2 представлены коэффициенты распределения металлов при трех последовательных контактах органической фазы с модельным раствором № 2, в который были добавлены комплексоны.

Те же самые комплексоны могут быть использованы для удаления Zr и Pd из насыщенной органической фазы. Была исследована промывка насыщенного экстрагента (экстракта после третьего контакта) раствором, содержащим 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0.05 М HEDTA, с целью удаления Pd и Zr из органической фазы.

Экстрагент состава 0.1 М TODGA в F-3 в присутствии комплексонов эффективно извлекает актиниды и лантаниды из модельного раствора № 2. Коэффициенты распределения актинидов (кроме Np) остаются высокими даже после третьего контакта экстрагента с новой порцией модельного раствора. Введение комплексонов в водную фазу позволяют предотвратить экстракцию Zr(IV) и Pd(II). Технегций извлекается в органическую фазу вместе с РЗЭ и актинидами.

Реэкстракция актинидов

Актиниды и РЗЭ совместно экстрагируются в органическую фазу. Это означает, что для их разделения необходима стадия селективной реэкстракции одной из этих групп металлов.

Эффективность использования короткоцепочечных водорастворимых амидов и диамидов дигликолевой кислоты для селективной реэкстракции актинидов была ранее продемонстрирована в ряде работ [16–18]. В этой работе мы исследовали реэкстракцию Am из насыщенного экстрагента (0.1 М TODGA в F-3) с использованием двух водорастворимых амидов – DEMGA и TEDGA. Структурные формулы исследованных водорастворимых комплексонов представлены на рис. 4.

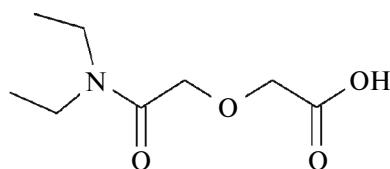
На рис. 5 представлена зависимость значений коэффициентов распределения Am и Eu от концентрации азотной кислоты в присутствии комплексонов. TEDGA более эффективно удерживает металлы в водной фазе, чем DEMGA. В то же самое время селективность по отношению к Am является низкой. В случае DEMGA селективность возрастает с ростом концентрации азотной кислоты, но коэффициенты распределения обоих металлов также резко увеличиваются.

Использование обоих водорастворимых комплексонов не позволяет обеспечить разделение Am и Eu. В качестве селективного комплексона для извлечения ТПЭ из экстракта был проверен ДТПА. Как известно, разделение РЗЭ и ТПЭ с использованием ДТПА происходит в узком интервале pH и требует применения высаливателя для предотвращения реэкстракции РЗЭ. Для выбора оптимальной для разделения области pH была проверена экстракция америция и РЗЭ в интервале pH 1.7–2.2. Корректировку

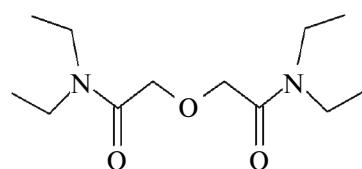
pH производили добавлением концентрированной азотной кислоты либо раствора аммиака. В качестве высушивателя использовали нитрат аммония.

Данные, представленные на рис. 6 и 7, показывают, что Am может быть селективно реэкстрагирован из насыщенной органической фазы с использованием ДТПА в качестве комплексона. Селективность разделения увеличивается с ростом pH, что

наиболее заметно для легких лантанидов и менее выражено для средних. Также увеличение pH приводит к резкому падению значений коэффициентов распределения металлов. При pH выше 2.1 коэффициенты распределения Nd, Sm, Eu будут ниже 1, и они будут достаточно заметно реэкстрагироваться вместе с америцием. Для того чтобы повысить коэффициенты распределения металлов, необходимо



N, N – диэтилмоноамид дигликолевой кислоты (DEMGA)



N,N,N',N' – тетраэтилдиамид дигликолевой кислоты (TEDGA)

Рис. 4. Структурные формулы исследованных водорастворимых комплексонов.

Таблица 2. Коэффициенты распределения металлов при экстракции из модельного раствора № 2 и промывки. Экстрагент – 0.1 M TODGA в F-3. Промывка – 0.1 M H₂C₂O₄ + 0.05 M HEDTA в 3 M HNO₃

Металл	Водная фаза			Промывка насыщенного экстрагента (после 3-го контакта)	
	модельный раствор № 2	модельный раствор № 2 с комплексонами (0.1 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.05 M HEDTA)			
		1-й контакт	2-й контакт		
Y(III)	470	430	140	66	190
La(III)	2.2	2.8	0.2	0.1	0.3
Ce(III)	5.8	8.3	0.7	0.3	0.8
Pr(III)	22	21	1.4	0.7	1.9
Nd(III)	44	45	2.5	1.1	3.2
Sm(III)	17	18	8.4	4.4	14
Eu(III)	200	200	21	9.7	28
Gd(III)	87	110	25	14	40
Zr(IV)	110	0.7	0.3	0.2	0.1
Mo	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
Cs(I)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Sr(II)	0.1	0.1	0.1	0.1	≤0.01
Ba(II)	0.01	0.01	0.01	0.01	≤0.01
Ni(II)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Fe(III)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Cr(III)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Mn(II)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Tc(VII)	4.7	4.3	4.5	4.6	4.5
Pd(II)	0.7	0.1	0.1	0.1	≤0.01
U(VI)	5.1	5.0	1.5	0.6	1.2
Am(III)	66	70	3.4	1.4	5.6
Cm(III)	–	170	5	2.4	–
Pu(IV)	–	190	60	40	–
Np(V)	–	0.5	0.6	0.7	–

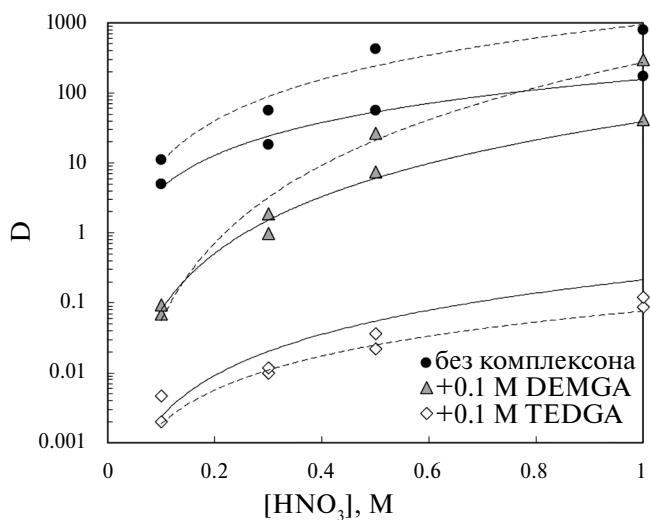


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Am (сплошная линия) и Eu (пунктирная линия) от концентрации азотной кислоты. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3. Водная фаза – азотная кислота + 0.1 М комплексона (DEMGA или TEDGA) + 10⁻⁵ М Eu(NO₃)₃ + индикаторные количества ²⁴¹Am или ¹⁵²Eu.

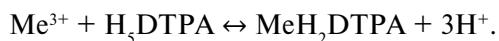
увеличить концентрацию высаливателя. Из всех РЗЭ при pH ~2 наиболее низкая селективность наблюдается при разделении америция и самария (рис. 6).

Для селективного разделения ТПЭ и РЗЭ при использовании ДТПА необходимо поддерживать pH реэкстрагента в достаточно узком интервале. Резкое падение pH может произойти за счет реэкстракции азотной кислоты, содержащейся в органической фазе. На рис. 8 представлена изотерма экстракции азотной кислоты раствором 0.1 М TODGA в F-3. Из представленных данных следует, что концентрация азотной кислоты в экстракте после контакта

с исходным раствором, содержащим 3 М кислоты, может достигать 0.15 М.

Стабилизировать pH можно двумя способами: (1) введением в реэкстрагент буферных добавок; (2) предварительным удалением кислоты из экстракта. Буферными свойствами обладают растворы слабых органических кислот. Также хорошими pH-буферами являются соединения-амфолиты. Одним из наиболее широко используемых в качестве pH-буфера соединений является аминоуксусная кислота (глицин). Буфер на основе глицина позволяет удерживать pH реэкстрагента в требуемом интервале при добавлении к нему 0.15 М HNO₃, но это потребует введения 2 М глицина (рис. 9). Поэтому было решено предварительно удалять большую часть азотной кислоты из экстракта до реэкстракции Am.

Поскольку в реальном экстракте будут содержаться макроконцентрации металлов, то в отсутствие азотной кислоты значение pH будет зависеть от количества протонов, освободившихся при образовании комплекса ДТПА с металлом по реакции:



В водную фазу при реэкстракции будут переходить как ТПЭ, так и часть РЗЭ. Поскольку в модельном растворе содержатся индикаторные количества ТПЭ, их влияние на pH будет несущественным. На примере РЗЭ было рассмотрено влияние макро-количество металлов на значение pH реэкстрагента. На рис. 10 представлена зависимость pH реэкстрагента (10 г/л ДТПА + 120 г/л NH₄NO₃) от концентрации неодима при исходном pH 2.02. Поскольку механизм экстракции РЗЭ и ТПЭ аналогичен, можно считать, что при взаимодействии ДТПА с эквивалентным количеством ТПЭ и других РЗЭ pH реэкстрагента

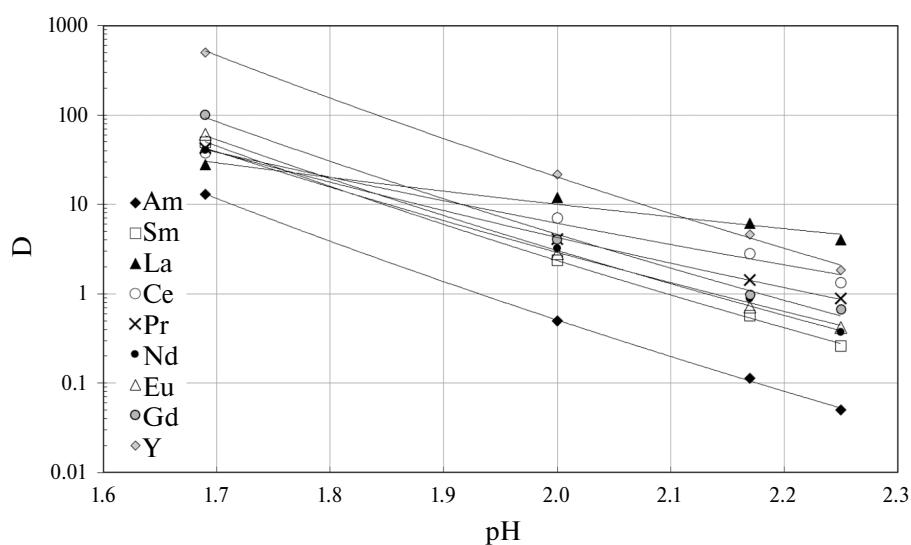


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Am и РЗЭ от pH водной фазы. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3. Водная фаза – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH₄NO₃ + 1 × 10⁻³ М ∑РЗЭ + индикаторные количества ²⁴¹Am.

будет изменяться так же, как при взаимодействии ДТПА с неодимом.

При переходе в реэкстракт макроколичеств металлов происходит снижение pH. При введении в раствор реэкстрагента (с исходным pH ~2) 250 мг/л неодима pH реэкстрагента снижается на 0.1. В реальных условиях концентрация металлов будет изменяться по экстракционному каскаду. Было изучено влияние pH реэкстрагента на значение коэффициентов распределения Am и РЗЭ при различных исходных концентрациях РЗЭ. На рис. 11 показаны значения коэффициентов распределения только Nd и Sm. Самарий характеризуется самыми маленькими значениями коэффициента разделения Sm/Am, а концентрация неодима в рафинате Пурекс-процесса значительно превышает концентрацию всех остальных РЗЭ, что видно из состава модельного раствора (табл. 1).

При увеличении концентрации РЗЭ в системе значение pH, при котором разделение наиболее эффективно ($D_{\text{Am}} < 1$, $D_{\text{РЗЭ}} > 1$), смещается в более кислую область. Было рассмотрено влияние концентрации РЗЭ на равновесное значение pH и значения коэффициентов распределения металлов при экстракции из раствора при исходном pH 2.0 (табл. 3).

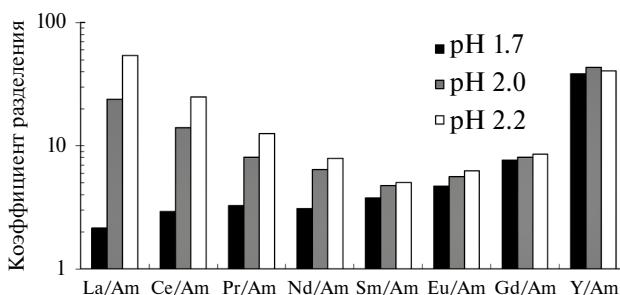


Рис. 7. Коэффициенты разделения $D_{\text{p33}}/D_{\text{Am}}$ в зависимости от pH водной фазы. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3. Водная фаза – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3 + 1×10^{-3} М РЗЭ + индикаторные количества ^{241}Am .

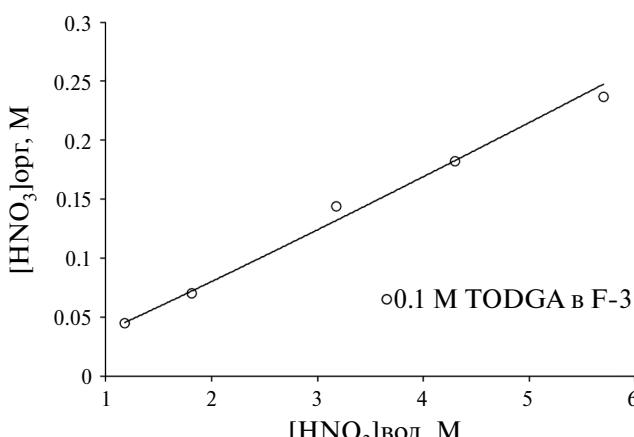


Рис. 8. Изотерма экстракции азотной кислоты. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3.

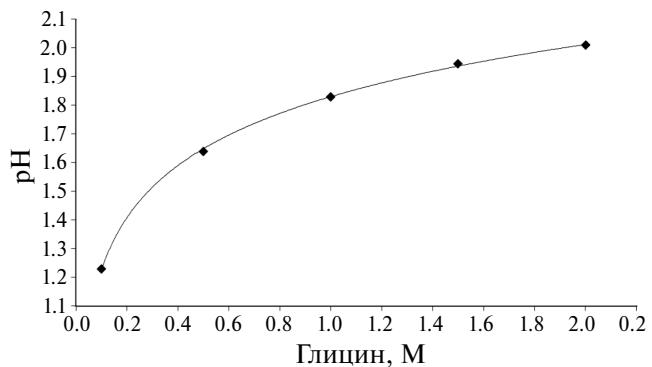


Рис. 9. Зависимость значения pH от количества глицина в реэкстрагенте (10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3) после добавления к нему 0.15 М HNO_3 .

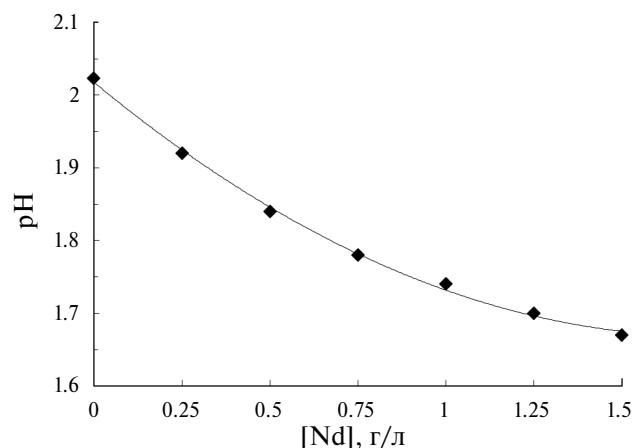


Рис. 10. Зависимость значения pH реэкстрагента (10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3) от концентрации Nd (pH_{исх} 2.02).

Таблица 3. Коэффициенты распределения металлов при различных концентрациях РЗЭ. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3. Реэкстрагент – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3 + РЗЭ + индикаторные количества ^{241}Am ; pH_{исх} 2.0

[РЗЭ] _{исх} , г/л	pH равновесный	D_{Nd}	D_{Sm}	D_{Am}	$D_{\text{Nd}}/D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Sm}}/D_{\text{Am}}$
0.1	1.99	3.6	2.5	0.5	7.2	5.0
1.5	1.88	4.0	2.5	0.6	6.7	4.2
3.0	1.77	4.0	2.7	0.7	5.7	3.9

При увеличении концентрации РЗЭ происходит падение равновесных pH по сравнению с исходным, но резкого изменения коэффициентов распределения металлов не происходит. Таким образом, в результате сложного взаимовлияния pH и концентраций РЗЭ коэффициенты распределения металлов поддерживаются примерно постоянными. Тем не менее при увеличении концентраций РЗЭ наблюдается небольшой рост коэффициентов распределения америция и снижение селективности его отделения от РЗЭ. Для того

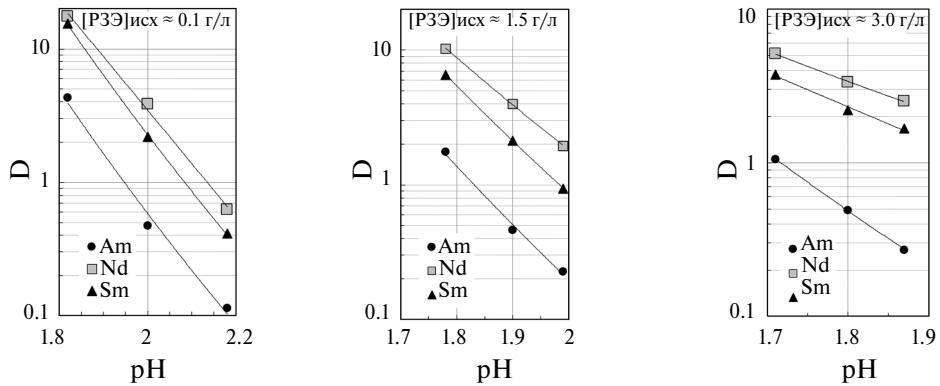


Рис. 11. Зависимость коэффициентов распределения металлов от pH реэкстрагента при разных концентрациях РЭ. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3. Реэкстрагент – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3 + РЭ + индикаторные количества ^{241}Am .

чтобы предотвратить это, возможно добавление небольшого количества буфера в реэкстрагент.

В качестве pH-буфера был проверен глицин, а также две изомерных аминокислоты – пиколиновая и никотиновая. На рис. 12 представлены зависимости равновесного значения pH реэкстрагента от концентрации РЭ, полученные при добавлении концентрированного раствора неодима в исходный водный раствор с pH 2.05.

Все три аминокислоты сдерживают снижение pH, при этом никотиновая кислота и глицин немног

эффективнее пиколиновой кислоты в рассматриваемом интервале pH. Также следует отметить, что никотиновая кислота трудно растворима в данных условиях (pH 2). Поэтому в итоге в качестве буфера был выбран глицин.

Для мягкого регулирования pH требуется небольшое количество буфера. Если его будет слишком много, это может привести к снижению коэффициентов распределения металлов с ростом концентраций РЭ. Было изучено распределение металлов при различных концентрациях глицина в реэкстрагенте (табл. 4).

При концентрации глицина 5 г/л коэффициенты распределения РЭ остаются практически постоянными вне зависимости от исходной концентрации металлов, а при большем содержании глицина они снижаются.

Была проверена реэкстракция металлов, которые будут содержаться в экстракте, поступающем на стадию реэкстракции ТПЭ (РЭ, актиниды и Tc), раствором 120 г/л NH_4NO_3 + 10 г/л ДТПА + 5 г/л глицина; pH_{исх} 2.05. Реэкстракцию проводили из насыщенного раствора, полученного при последовательном насыщении экстрагента (табл. 2). Органическая фаза была предварительно промыта несколько раз раствором высаливателя (3 М NH_4NO_3) для удаления содержащейся в органической фазе азотной кислоты. Результаты, представленные в табл. 5, показывают, что предложенный состав реэкстрагента позволяет удалить из органической фазы все

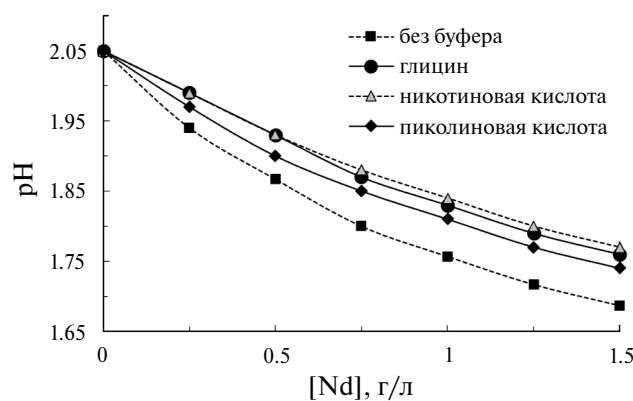


Рис. 12. Зависимость равновесного значения pH реэкстрагента от концентрации Nd. Реэкстрагент – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3 + 0.1 М буфера (pH_{исх} 2.05).

Таблица 4. Коэффициенты распределения металлов при различной концентрации глицина в реэкстрагенте и различной концентрации РЭ. Экстрагент – 0.1 М TODGA в F-3. Реэкстрагент – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3 + глицин; pH_{исх} 2.05

[РЭ] _{исх} , г/л	15 г/л глицина			10 г/л глицина			5 г/л глицина		
	Am	Nd	Sm	Am	Nd	Sm	Am	Nd	Sm
0.1	0.3	3.5	2.6	0.3	3.6	2.6	0.4	3.9	2.4
0.9	0.2	2.0	1.4	0.2	2.5	1.7	0.3	2.7	1.7
3.4	0.2	1.7	1.0	0.2	2.1	1.5	0.2	2.6	1.7

Таблица 5. Значения коэффициентов распределения металлов при реэкстракции ТПЭ из насыщенной органической фазы (табл. 2). Реэкстрагент – 10 г/л ДТПА + 120 г/л NH_4NO_3 + 5 г/л глицина; рН_{исх} 2.05

Металл	<i>D</i>	Металл	<i>D</i>
La(III)	4.1	Y(III)	20
Ce(III)	4.8	Tc(VII)	5.6
Pr(III)	3.1	U(VI)	1.1
Nd(III)	2.5	Np(V)	0.01
Sm(III)	2.0	Pu(IV)	0.001
Eu(III)	2.3	Am(III)	0.4
Gd(III)	3.3	Cm(III)	0.3

актиниды (за исключением U) в реэкстракт ТПЭ, тогда как все РЗЭ и технеций остаются в экстракте.

Реэкстракция HNO_3

Как было указано ранее, поскольку ДТПА, используемая для разделения ТПЭ/РЗЭ, работает в узком диапазоне рН, большую часть азотной кислоты, присутствующей в насыщенной органической фазе, необходимо удалить до стадии реэкстракции ТПЭ. При реэкстракции кислоты выход металлов в реэкстрагент является нежелательным. Для подавления перехода металлов в водную фазу необходимо использовать высаливатель, например NH_4NO_3 . Были получены данные по распределению азотной кислоты и металлов между 0.1 М TODGA в F-3 и раствором 180 г/л NH_4NO_3 (рис. 13). При таких условиях металлы будут эффективно удерживаться в органической фазе, а азотная кислота – переходить в водную фазу.

Реэкстракция РЗЭ

В качестве реэкстрагентов для извлечения РЗЭ рассматривались щелочные растворы комплексонов – ДТПА и лимонной кислоты (рН 8–9). Необходимый рН достигался за счет добавления $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Была проверена реэкстракция металлов из насыщенного экстракта РЗЭ растворами состава 0.1 М лимонной кислоты + 0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 0.05 М ДТПА + 0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Коэффициенты

распределения всех РЗЭ при этом были менее 0.05, что достаточно для эффективной реэкстракции РЗЭ.

Таким образом, оба комплексона (лимонная кислота и ДТПА) одинаково эффективны для удаления металлов из органической фазы.

Разработка технологической схемы и динамический тест

С использованием полученных данных была разработана технологическая схема для выделения ТПЭ из рафинатов Пурекс-процесса. Схема была проверена в нескольких режимах в динамическом режиме с использованием модельного раствора (табл. 1), в котором содержалось 4.2 г/л РЗЭ и индикаторные количества Am [19]. На основе противоточного экстракционного эксперимента были оптимизированы составы и расходы потоков. Технологическая схема представлена на рис. 14. Оптимизированные составы и расходы потоков приведены в табл. 6.

Технологическая схема включает следующие блоки:

– блок экстракции ТПЭ и РЗЭ, включающий 11 ступеней экстракции и 5 ступеней промывки экстракта;

– блок реэкстракции азотной кислоты, включающий 10 ступеней (6 для удаления соэкстрагированной HNO_3 из органической фазы и 4 для удаления

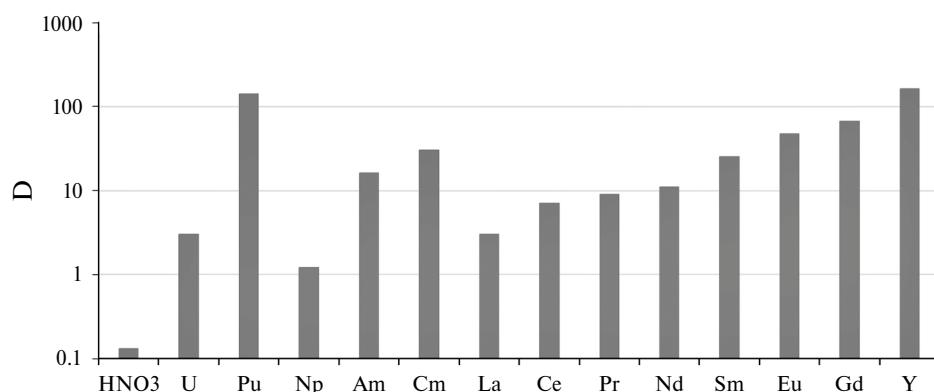


Рис. 13. Значения коэффициентов распределения металлов и азотной кислоты. Органическая фаза – 0.1 М TODGA в F-3. Водная фаза – 180 г/л NH_4NO_3 .

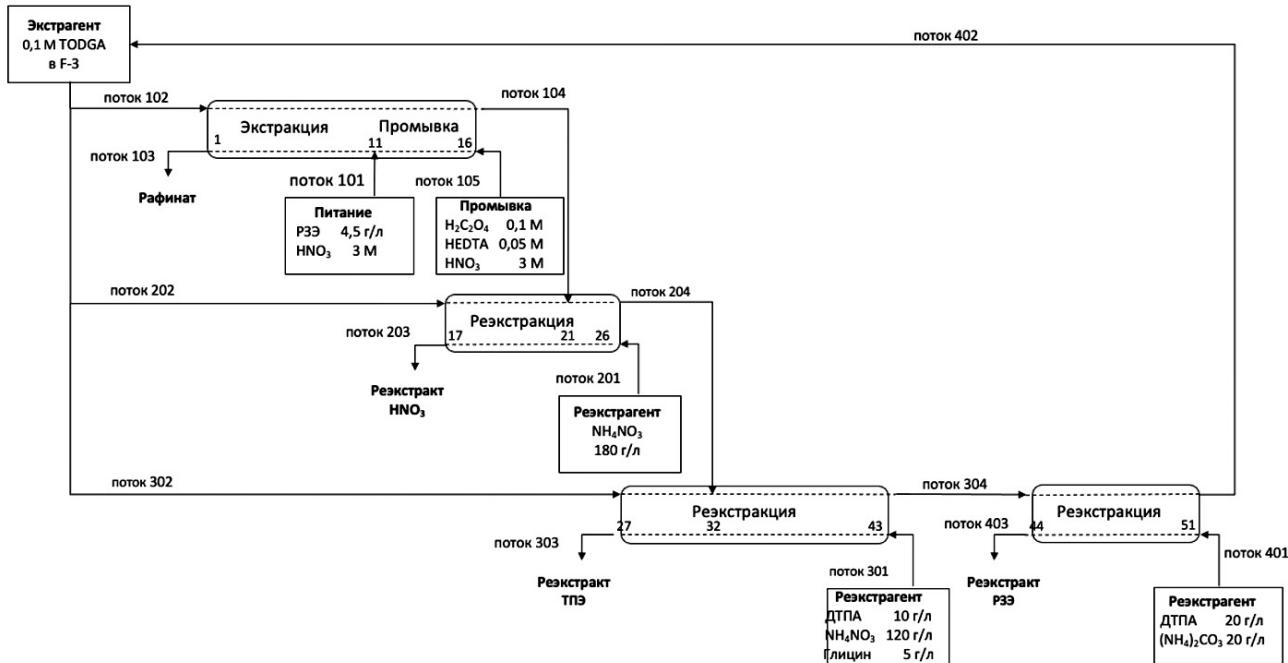


Рис. 14. Технологическая схема для разделения ТПЭ и РЗЭ.

потоком свежего экстрагента из водной фазы реэкстрагированных с кислотой металлов);

– блок реэкстракции ТПЭ, включающий 17 ступеней (12 для реэкстракции ТПЭ и 5 для очистки рээкстракта ТПЭ от РЗЭ потоком свежего экстрагента);

– блок реэкстракции РЗЭ, включающий 8 ступеней.

Результаты динамического противоточного экстракционного теста [19] показали:

– рафинат не содержал Am (меньше предела обнаружения);

– Am и РЗЭ были полностью реэкстрагированы из органической фазы;

– концентрация РЗЭ в реэкстракте ТПЭ была ниже 5 мг/л; таким образом, степень очистки ТПЭ от РЗЭ составила не менее 800;

– Tc был извлечен вместе с Am и РЗЭ, значительная часть осталась в органической фазе, остальная часть распределилась по реэкстрактам.

Таблица 6. Составы и относительные расходы потоков

Поток	Состав	Относительный расход
101	Питание	1.00
102	Экстрагент: 0.1 М TODGA в F-3	1.20
103	Рафинат	1.25
104	Насыщенный экстрагент	1.20
105	Промывка: 0.1 М H ₂ C ₂ O ₄ , 0.05 М HEDTA, 3 М HNO ₃	0.25
201	Реэкстрагент HNO ₃ : 180 г/л NH ₄ NO ₃	0.40
202	Экстрагент: 0.1 М TODGA в F-3	0.40
203	Реэкстракт HNO ₃	0.40
204	Насыщенный экстрагент	1.60
301	Реэкстрагент ТПЭ: 120 г/л NH ₄ NO ₃ , 10 г/л ДТПА, 5 г/л глицина, pH 2.00–2.05	1.20
302	Экстрагент: 0.1 М TODGA в F-3	0.70
303	Реэкстракт ТПЭ	1.20
304	Насыщенный экстрагент	2.30
401	Реэкстрагент РЗЭ: 20 г/л ДТПА, 20 г/л (NH ₄) ₂ CO ₃	1.00
402	Экстрагент: 0.1 М TODGA в F-3	2.30
403	Реэкстракт РЗЭ	1.00

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была разработана и проверена в лабораторном масштабе новая технологическая схема для выделения ТПЭ из рафинатов Пурекс-процесса с высоким содержанием РЗЭ (до 4.5 г/л). В качестве экстрагента для совместного выделения ТПЭ и РЗЭ был предложен раствор TODGA в F-3. Разделение ТПЭ и РЗЭ происходит на стадии селективной реэкстракции из насыщенной органической фазы. Изучено влияние кислотности водной фазы (рН) и буферных добавок на реэкстракцию ТПЭ. Для селективной реэкстракции ТПЭ в качестве реэкстрагента была выбрана ДТПА. Новая технологическая схема была проверена в лабораторном масштабе в нескольких режимах, произведена оптимизация составов и расходов потоков. В ходе проведения динамических испытаний степень очистки ТПЭ от РЗЭ составила не менее 800 при извлечении ТПЭ более 99%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнялась в рамках государственного контракта с ГК “Росатом”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. N 23. P. 7229.
2. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Ustynyuk Y.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943.
3. Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Y., Taylor R.J. // Prog. Nucl. Energy. 2019. Vol. 117. Article 103091.

4. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. N 1. P. 91.
5. Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 3. P. 1751.
6. Sasaki Y., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. N 1. P. 21.
7. Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Sep. Purif. Rev. 2011. Vol. 40. N 1. P. 43.
8. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. N 2. P. 163.
9. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Kimura T. // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 543. N 1–2. P. 31.
10. Tachimori S., Sasaki Y., Suzuki S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. N 6. P. 687.
11. Magnusson D., Christiansen B., Glatz J.P., Malmbeck R., Modolo G., Serrano-Purroy D., Sorel C. // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27. N 1. P. 26.
12. Woodhead D., McLachlan F., Taylor R., Müllrich U., Geist A., Wilden A., Modolo G. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 2. P. 173.
13. Kajan I., Florianová M., Ekberg C., Matyskin A.V. // RSC Adv. 2021. Vol. 11. N 58. P. 36707.
14. Alyapyshev M., Babain V., Eliseev I., Kenf E., Tkachenko L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. N 2. P. 785.
15. Modolo G., Asp H., Schreinemachers C., Vijgen H. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25. N 6. P. 703.
16. Sasaki Y., Suzuki H., Sugo Y., Kimura T., Choppin G.R. // Chem. Lett. 2006. Vol. 35. N 3. P. 256.
17. Rostaing C., Poinsot C., Warin D., Baron P., Lorrain B. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 367.
18. Meng W., Xiaogui F., Jing C. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48. N 5. P. 741.
19. Tkachenko L., Kenf E., Babain V., Alyapyshev M., Logunov M., Voroshilov Yu. Et al. IAEA-CN245-228. 2017. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/49/085/49085971.pdf

Separation of Actinides and REEs Using TODGA in *meta*-Nitrobenzotrifluoride: Development and Demonstration of Flowsheet

L. I. Tkachenko^a, E. V. Kenf^a, V. A. Babain^a, and M. Yu. Alyapyshev^{b,*}

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*AO Polymetal Engineering, pr. Narodnogo Opolcheniya 2, St. Petersburg, 198216 Russia*

**e-mail: mikkaly@gmail.com*

Received April 4, 2024; revised January 21, 2025; accepted January 24, 2025

A process was developed for the extraction and separation of actinides and REEs from PUREX process raffinates using TODGA in *meta*-nitrobenzotrifluoride (F-3). The proposed flowsheet was tested under dynamic conditions using simulated raffinates of the PUREX process. The scheme includes joint extraction of actinides and REE, nitric acid stripping, actinide stripping, and REE stripping. The conditions of selective MA stripping by DTPA solution in the presence of a salting-out agent were determined.

Keywords: HLW, partitioning, TPE, REE, solvent extraction, diglycolamides