

RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 2/2017

**WYKORZYSTANIE EFEKTÓW SYNERGICZNYCH
LIPOFILOWYCH MODYFIKATORÓW FAZY
ORGANICZNEJ Z EKSTRAHENTEM TODGA
DO SKUTECZNIEJSZEGO ODDZIELANIA
AMERYKU(III) OD LANTANOWCÓW LEKKICH
W PROCESIE REEKSTRAKCJI LIGANDAMI
HYDROFILOWYMI.
NOWA KONCEPCJA ROZWIĄZANIA PROBLEMU**

**Jerzy Narbutt, Irena Herdzik-Koniecko,
Magdalena Rejnis-Strzelak**

**© Copyright by Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa 2017**

Warszawa 2017

AUTORZY

Jerzy Narbutt, Irena Herdzik-Koniecko, Magdalena Rejnis-Strzelak
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej

© Copyright by Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2017

WYDAWCA

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel. 22 811 06 56, fax: 22 811 15 32, e-mail: sekdyrn@ichtj.waw.pl
www.ichtj.waw.pl

Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autorów

**Wykorzystanie efektów synergicznych lipofilowych modyfikatorów fazy organicznej z ekstrahentem TODGA do skuteczniejszego oddzielania ameryku(III) od lantanowców lekkich w procesie reekstrakcji ligandami hydrofilowymi.
Nowa koncepcja rozwiązania problemu**

Przedstawiono nową, oryginalną koncepcję zwiększenia skuteczności procesu oddzielania ameryku(III) od lantanowców lekkich w procesie reekstrakcji metali z fazy organicznej zawierającej TODGA do roztworów kwasu azotowego zawierających hydrofilowy ligand selektywny względem Am(III). Polega ona na wprowadzeniu do układu lipofilowego modyfikatora – mono- lub bidentnego liganda, który spowoduje wystąpienie efektów synergicznych w ekstrakcji tych metali; silniejszego dla lantanowców lekkich. Wyniki wstępnych badań wskazują, że takie podejście może poprawić efektywność procesu selektywnej reekstrakcji ameryku(III), prowadzonego przy użyciu nowych hydrofilowych ligandów klasy CHON. Zaprezentowano program dalszych badań ukierunkowanych na rozwiązanie problemu.

**The use of synergistic effects of lipophilic modifiers of TODGA-containing organic phase for improving separation of Am(III) from the early lanthanides in the process of stripping the metals with hydrophilic ligands.
A novel concept for solving the problem**

A novel original concept has been presented, directed on improving the efficiency of the separation of americium(III) from the early lanthanides in the process of stripping the metals from the TODGA-containing organic phase to a nitric acid solution containing an Am(III)-selective hydrophilic ligand. The concept consists in the introducing a modifier – a lipophilic mono- or bidentate ligand – to the system. The modifier would cause synergistic effects in the extraction process, stronger for the early lanthanides. The results of preliminary experiments indicate that this approach can improve the efficiency of selective stripping of americium(III) when novel hydrophilic ligands of the CHON class are used. The programme of further experiments directed on solving the problem has been shown.

SPIS TREŚCI

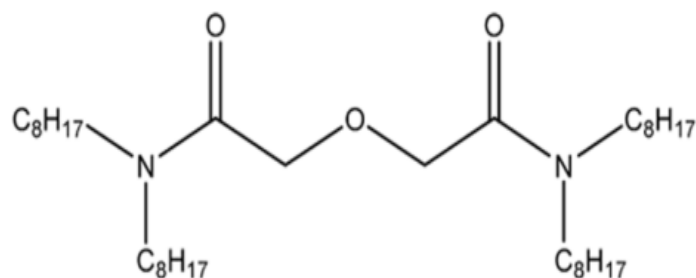
| | |
|---|-----------|
| 1. PRZERÓB WYPALONEGO PALIWA JĄDROWEGO – NOWE KIERUNKI | 7 |
| 2. ACETOFENON JAKO MODYFIKATOR FAZY ORGANICZNEJ – WYNIKI BADAŃ WYKONANYCH W RAMACH PROJEKTU SACSESS | 9 |
| 3. WSTĘPNE TESTY INNYCH MODYFIKATORÓW FAZY ORGANICZNEJ ZAWIERAJĄCEJ TODGA – WYNIKI DALSZYCH BADAŃ WYKONANYCH W RAMACH PROJEKTU SACSESS | 11 |
| 4. WNIOSKI | 13 |
| LITERATURA | 13 |

1. PRZERÓB WYPALONEGO PALIWA JĄDROWEGO – NOWE KIERUNKI

Celem przerobu wypalonego paliwa jądrowego jest dążenie do odzyskania materiałów rozszczepialnych (^{235}U , ^{239}Pu – proces PUREX) oraz do trwałego zestalenia i bezpiecznego składowania pozostałych wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych – odpadów jądrowych. Najbardziej zaawansowana opcja chemicznego przerobu wypalonego paliwa znajduje się w stadium zaawansowanych badań i testowania nowych technologii. Przewiduje ona, że z wypalonego paliwa wydzielany będzie ilościowo nie tylko uran i pluton, lecz także nagromadzone w nim pozostałe długożyciowe aktynowce mniejszościowe (zwłaszcza ameryk), które pojawiły się (podobnie jak izotopy plutonu) w wyniku kolejnych wychwytów neutronów przez jądro uranu i jądra powstających cięższych aktynowców oraz rozpadów β^- nowo powstałych jąder. Planuje się, że wydzielone aktynowce wejdą w skład nowych paliw jądrowych przeznaczonych dla energetycznych reaktorów jądrowych na szybkich neutronach (reaktory IV generacji), gdzie zachodzić będzie proces transmutacji jądrowej wszystkich aktynowców [1]. Wymaga to jednak wcześniejszego oddzielenia (partitioning) wydzielonych aktynowców od tzw. trucizn reaktorowych, czyli tych produktów rozszczepienia (głównie lantanowców), których izotopy mają wysokie przekroje czynne na wychwyt neutronów termicznych. Korzyść wynikająca z takiego rozwiązania polegać będzie nie tylko na znacznie pełniejszym wykorzystaniu energii procesu rozszczepienia, lecz również na usunięciu z odpadów jądrowych i fizycznym unicestwieniu długożyciowych, silnie radiotoksycznych aktynowców, co drastycznie skróci czas, w jakim składowiska odpadów jądrowych stanowią będą potencjalne zagrożenie biosfery, a także znacznie obniży koszty składowania tych odpadów [1]. Strategia *partitioning and transmutation* jest uważana za najbardziej obiecującą drogę prowadzącą do znacznego zmniejszenia długotrwałej radiotoksyczności odpadów jądrowych oraz ilości ciepła generowanego przez te odpady, co umożliwi optymalne wykorzystanie geologicznych składowisk odpadów jądrowych.

Konieczność oddzielenia aktynowców od lantanowcowych produktów rozszczepienia w procesie wydzielania aktynowców z wypalonego paliwa stwarza poważne problemy w przypadku ameryku, który w ciekłym rafinacie po procesie PUREX występuje na swym najtrwałszym +3 stopniu utlenienia. Ze względu na duże podobieństwo właściwości chemicznych ameryku(III) i lantanowców(III), oddzielenie ameryku(III) od lantanowcowych produktów rozszczepienia (pierwiastki od lantanu do dysprozu), które niemal wyłącznie występują na +3 stopniu utlenienia, stanowi trudne zadanie chemiczne.

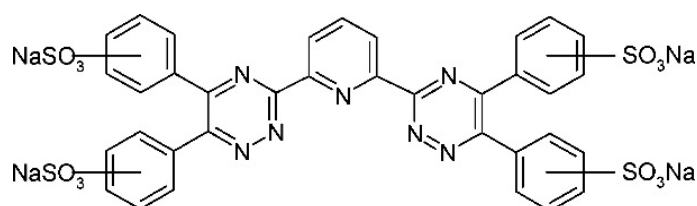
Badania ukierunkowane na rozwiązanie tego problemu prowadzone są intensywnie od wielu lat, a do przerobu najbardziej rozpowszechnionych wypalonych paliw jądrowych typu UOX (tlenki uranu) proponowane są technologie hydrometalurgiczne, wykorzystujące proces ekstrakcji ciecz-ciecz jonów metali z roztworów wypalonego paliwa w kwasie azotowym. Najbardziej obiecującym rozwiązaniem wydaje się ostatnio proces selektywnej reekstrakcji ameryku(III) z fazy organicznej zawierającej nieselektywny ekstrahent aktynowców(III) i lantanowców(III) – *N,N,N',N'*-tetraoktylo-diglikoloamid (TODGA; rys. 1) do nowej fazy wodnej zawierającej konkurujący z TODGA ligand hydrofilowy selektywny względem ameryku(III) [2-4].



Rys. 1. Schemat struktury cząsteczki TODGA.

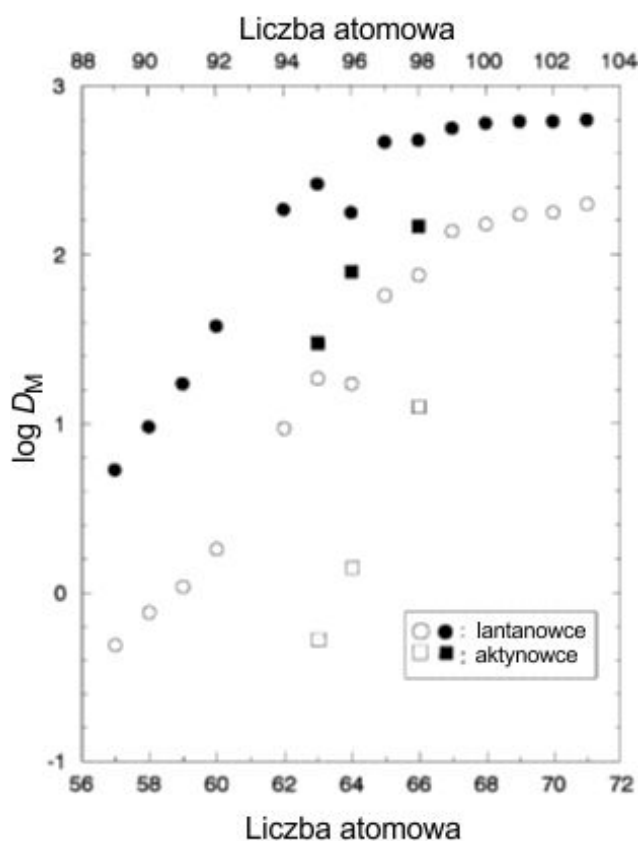
Jednym z najbardziej efektywnych hydrofilowych reekstrahentów ameryku(III) jest tri-*N*-dentny ligand anionowy – 2,6-bis(5,6-di(sulfofenylo)-1,2,4-triazin-3-ylo)pirydyna

(SO₃-Ph-BTP; rys. 2 [5]). Przydatność tego liganda do reekstrakcji aktynowców z roztworu TODGA w nafcie została potwierdzona w testach procesu EURO-GANEX [6-7].



Rys. 2. Schemat struktury cząsteczki soli sodowej SO₃-Ph-BTP.

Ligand SO₃-Ph-BTP nie jest związkiem klasy CHON (nie składa się wyłącznie z atomów C, H, O i N) i z punktu widzenia technologii przerobu wypalonego paliwa jądowego jest to jego poważną wadą, ponieważ wtórne odpady promieniotwórcze (nisko- i średnioaktywne) powstałe po użyciu takiego związku nie mogą być w pełni spopielone [2].



Rys. 3. Zależność współczynnika ekstrakcji od liczby atomowej Ln i An(III) w układzie 0,01 M TODGA w dodekanie/1 M HNO₃ (●, ■) lub 0,5 M HNO₃ (○, □) [14].

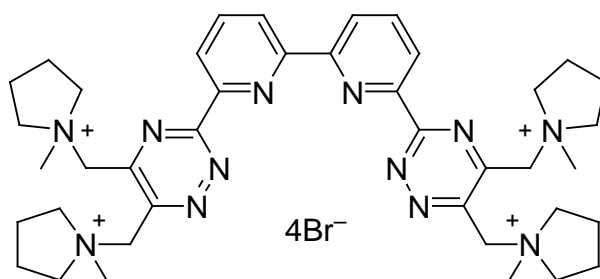
Żaden z badanych hydrofilowych ligandów klasy CHON nie okazał się nawet w przybliżeniu równie efektywnym reekstrahentem ameryku(III) w podobnych układach ekstrakcyjnych jak SO₃-Ph-BTP, albo wymagał specjalnych warunków procesu (np. niska kwasowość roztworu), często trudnych do przyjęcia z punktu widzenia technologii [8-11]. Dopiero niedawne badania nad hydrofilowymi pochodnymi 2,6-bis-triazolylo-pirydyny [12] i 2,9-bis-(1,2,3)-triazolylo-1,10-fenantroliny [13] wykazały, że ligandy te mogą zostać wykorzystane do reekstrakcji Am(III) z fazy organicznej z TODGA, zawierającej lantanowcowe produkty rozszczepienia. Jednak te obojętne triazolylowe ligandy typu CHON są wciąż znacznie mniej efektywne niż ligand SO₃-Ph-BTP. Jedną z przyczyn jest specyfika ekstrakcji lantanowców ekstraktem TODGA, z której wynika znaczne zróżnicowanie wartości współczynników ekstrakcji (D_M) lekkich lantanowców. W układach ekstrakcyjnych TODGA/1 M HNO₃, gdzie wartości D_M

średnich lantanowców są znacznie wyższe od wartości $D_{Am(III)}$, wartości D_M trójwartościowych lantanu, ceru i prazeodymu są od niej niższe (rys. 3).

Niniejszy raport przedstawia nową koncepcję modyfikacji badanych układów ekstrakcyjnych, ukierunkowaną na zwiększenie efektywności oddzielania Am(III) od lantanowców lekkich w procesie reekstrakcji z fazy organicznej z TODGA. Koncepcja ta polega na dodawaniu do fazy organicznej nowych mono- lub bidentnych ligandów, selektywnych dla lantanowców, które zastąpią cząsteczkę H_2O lub 1-oktanolu (składnik rozcieńczalnika) w wewnętrznej sferze nienasyconych koordynacyjnie kompleksów $[Ln(TODGA)_3(ROH)_n]^{3+}$, gdzie Ln – lekki lantanowiec, a ROH – H_2O lub 1-oktanol. Zwiększenie lipofilowości takich kompleksów powinno spowodować efekt synergiczny w ekstrakcji lantanowców lekkich, co przy założeniu, że dla ameryku(III) efekt synergiczny nie wystąpi lub będzie znacznie słabszy, powinno doprowadzić do bardziej efektywnego oddzielenia Am(III) od lantanowców lekkich w procesie reekstrakcji ligandami hydrofilowymi selektywnymi dla Am(III), zwłaszcza nowymi ligandami triazolyłowymi. Powyższa koncepcja jest częściowo oparta na jeszcze nieopublikowanych wynikach badań prowadzonych w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w ramach projektu współpracy SACSESS w 7. Programie Ramowym Unii Europejskiej Euratom-Fission [15, 16].

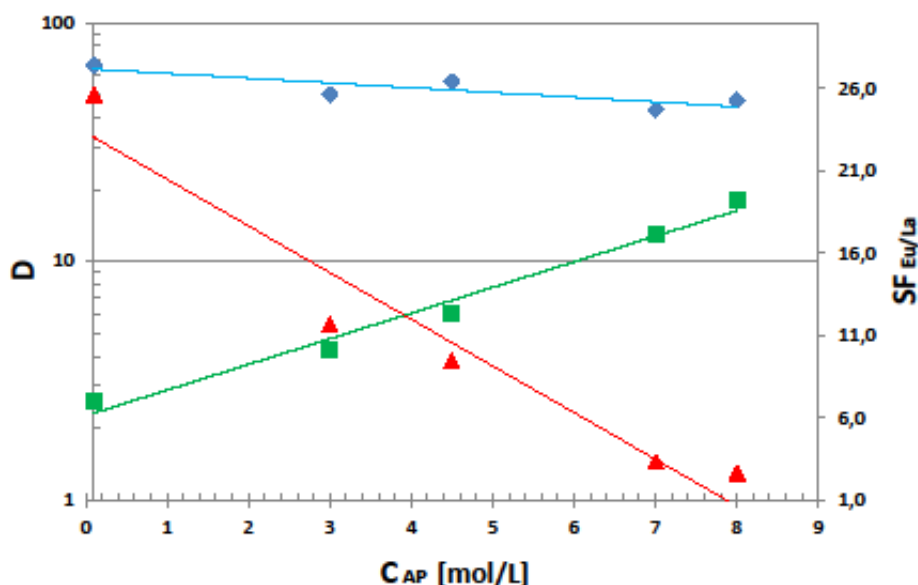
2. ACETOFENON JAKO MODYFIKATOR FAZY ORGANICZNEJ – WYNIKI BADAŃ WYKONANYCH W RAMACH PROJEKTU SACSESS

Pierwsza część wykonanych badań dotyczyła nowego liganda klasy CHON – pochodnej 6,6'-bis(1,2,4-triazyn-3-yl)-2,2'-bipirydyny (BTBP), zawierającej cztery czwartorzędowe grupy aminowe, które w warunkach ekstrakcji łatwo oddysocjują aniony bromkowe tworząc hydrofilowy ligand h-BTBP o ładunku 4+ (rys. 4). Ligand ten został zsyntezowany na Uniwersytecie Reading (UK), jako potencjalny selektywny reekstrahent ameryku(III) z fazy organicznej zawierającej TODGA. Jednak kationowy ligand h-BTBP nie okazał się pod tym względem konkurencyjny ani w stosunku do sulfonowanego anionowego liganda bis-triazynowego SO_3 -Ph-BTP [5], ani nawet w stosunku do nowych obojętnych ligandów triazolyłowych [12, 13], zapewne w wyniku zmniejszania zasadowości donorowych atomów azotu liganda h-BTBP, spowodowanego przemieszczaniem się gęstości elektronowej z tych atomów na dodatnio naładowane grupy aminowe.



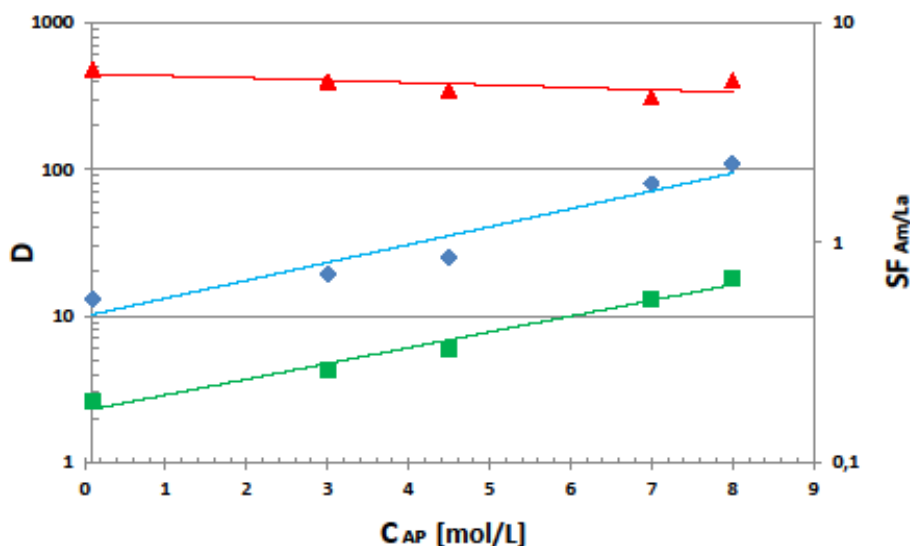
Rys. 4. Schemat struktury cząsteczki liganda h-BTBP.

Zgodnie z przedstawioną wyżej koncepcją autorzy raportu zbadali, czy wzrost stężenia acetofenonu (C_{AP}), wybranego jako modyfikator fazy organicznej, powoduje efekt synergiczny ekstrakcji lantanu(III) w układzie TODGA/wodny roztwór HNO_3 . Warunki eksperymentalne zostały przedstawione w raporcie [15]. Rysunek 5 wskazuje, że zgodnie z oczekiwaniem efekt taki dla La(III) rzeczywiście występuje i zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia acetofenonu, natomiast dla Eu(III) pojawia się nieoczekiwany słaby efekt antysynergiczny. Przy bardzo dużych stężeniach acetofenonu, powyżej 7 M, wartość współczynnika separacji obu metali ($SF_{Eu/La}$) spada do około 3, co wydawało się bardzo dobrym wynikiem.



Rys. 5. Ekstrakcja La i Eu z 0,5 M HNO_3 do 0.2 M TODGA w rozcieńczalniku mieszanym – acetofenon/nafta jako funkcja stężenia acetofenonu ($C_{AP} = 0.1-8$ M): \blacklozenge – D_{Eu} , \blacksquare – D_{La} , \blacktriangle – $SF_{Eu/La}$.

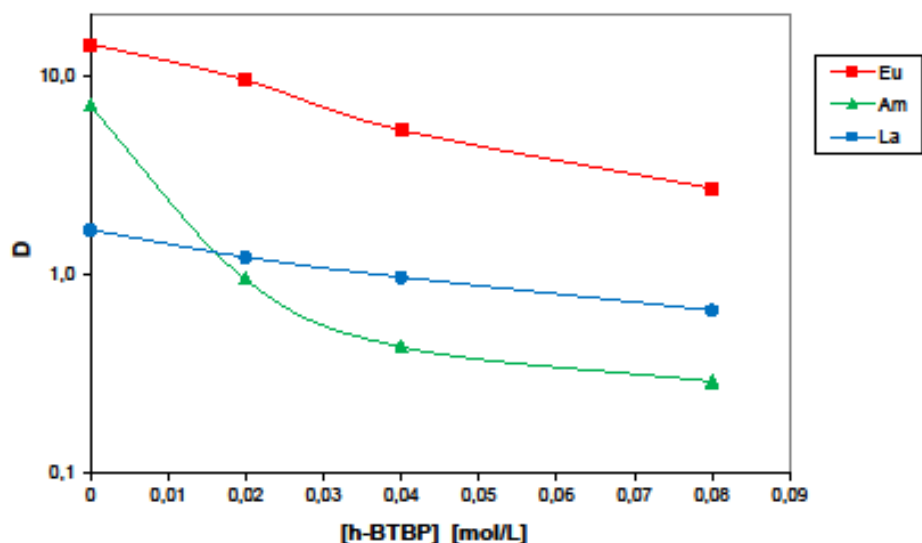
Warunkiem powodzenia pracy był jednak oczekiwany brak wpływu acetofenonu na ekstrakcję Am^{3+} z TODGA, czyli brak synergizmu TODGA-AP, podobnie jak miało to miejsce w przypadku Eu^{3+} , który chemicznie jest znacznie bardziej podobny do Am^{3+} niż La^{3+} . Niestety, wbrew oczekiwaniom okazało się, że wartości współczynników ekstrakcji ameryku (D_{Am}), w odróżnieniu od wartości współczynników ekstrakcji europu (D_{Eu}), rosną wraz ze stężeniem acetofenonu, prawie tak samo jak wartości współczynników ekstrakcji lantanu (D_{La}), wobec czego wartość współczynnika separacji w całym zakresie stężeń AP (0.1-8 M) pozostaje praktycznie stała: $SF_{Am/La} \approx 5$ (rys. 6).



Rys. 6. Ekstrakcja La i Am z 0,5 M HNO_3 do 0.2 M TODGA w rozcieńczalniku mieszanym – acetofenon/nafta jako funkcja stężenia acetofenonu ($C_{AP} = 0.1-8$ M): \blacklozenge – D_{Am} , \blacksquare – D_{La} , \blacktriangle – $SF_{Am/La}$.

Wynik ten jest zaskakujący, ponieważ wartości promieni jonowych Shannona i liczb koordynacyjnych jonów Am^{3+} i Eu^{3+} są zbliżone ($r_{i,LK8} = 1,09$ i $1,07$ Å, $LK \approx 9$), natomiast odpowiednie parametry jonu La^{3+} są wyraźnie większe ($r_{i,LK8} = 1,16$ Å, $LK \approx 10$). Być może przyczyną podobnych efektów acetofenonu na ekstrakcję $Am(III)$ i $La(III)$ w układzie z TODGA jest większa dostępność nieobsadzonych orbitali d^6 ameryku (jako akceptorów gęstości elektronicznej ligandów) niż orbitali d^5 lantanowców [17], dzięki czemu rośnie także trwałość adduktów

Am(III) z ligandem AP. W każdym razie acetofenon nieoczekiwanie wywiera prawie taki sam efekt synergiczny na ekstrakcję do roztworu TODGA zarówno Am(III), jak i La(III), w wyniku czego wartość współczynnika separacji pozostaje praktycznie stała w całym badanym zakresie stężeń acetofenonu.



Rys. 7. Zależność współczynników ekstrakcji $D_{Am(III)}$, D_{Eu} i D_{La} w układzie 0.2 M TODGA w 6 M acetofenonie w nafcie/0,5 M HNO_3 od stężenia liganda h-BTBP (0-0.08 M) w fazie wodnej.

Niezależnie od tego, obecność hydrofilowego liganda h-BTBP w fazie wodnej powoduje, że przy stężeniach h-BTBP powyżej 0.02 mol/L następuje odwrócenie selektywności układu ekstrakcyjnego i wartość $SF_{La/Am} = D_{La}/D_{Am}$ staje się większa od 1 (rys. 7). Jednak przy stężeniach h-BTBP większych od 0.04 mol/L wartość ta ustala się na stosunkowo niskim poziomie ($SF_{La/Am} \approx 2,5$), zatem separacja ameryku(III) od lekkich lantanowcowych produktów rozszczepienia, zwłaszcza lantanu, w procesie reekstrakcji ligandem h-BTBP z fazy organicznej z TODGA jest stosunkowo mało efektywna i zapewne wymagać będzie kilkudziesięciu stopni ekstrakcji przeciwprądowej, podobnie jak separacja ameryku(III) od bardzo podobnego chemicznie kiuru(III) w układzie z mieszaniną ekstrahentów DMDOHEMA i HDEHP oraz z hydrofilowym ligandem *N,N,N',N'*-tetraetylo-diglikoloamidem (TEDGA) jako reekstrahentem, gdzie również wyznaczono wartość $SF_{Am/Cm} \approx 2,5$ [18]. Ponieważ jednak proces separacji ameryku od lantanowcowych produktów rozszczepienia prowadzony w tak dużym zestawie ekstraktorów przeciwprądowych jest technicznie skomplikowany, a sama idea wykorzystania efektu synergicznego w procesie ekstrakcji La^{3+} do fazy organicznej zawierającej TODGA okazała się słuszną, autorzy raportu rozpoczęli poszukiwania innych, bardziej pod tym względem efektywnych, potencjalnych modyfikatorów fazy organicznej.

3. WSTĘPNE TESTY INNYCH MODYFIKATORÓW FAZY ORGANICZNEJ ZAWIERAJĄCEJ TODGA – WYNIKI DALSZYCH BADAŃ WYKONANYCH W RAMACH PROJEKTU SACSESS

Jak już wspomniano, przypuszczalną przyczyną podobieństwa efektów, jakie acetofenon wywiera na ekstrakcję Am(III) i La(III) w układzie z TODGA, może być kompensacja korzystnego efektu powstawania adduktu La(III)-TODGA-AP (spowodowanego łatwiejszym dostępem donorowego atomu O grupy ketonowej cząsteczki AP do większego centralnego jonu La^{3+}) równie korzystnym efektem powstawania adduktu Am(III)-TODGA-AP (spowodowanym większą zdolnością akceptorową centralnego jonu Am^{3+} względem elektronów liganda

[17]). W tej sytuacji należało szukać innych czynników utrudniających powstawania adduktu Am(III)-TODGA-AP, np. zawady przestrzennej.

We wcześniejszych pracach autorzy raportu wykazali, że jednym z czynników decydujących o stechiometrii i trwałości kompleksów metali z ligandami bidentnymi, a także ich adduktów z ligandami monodentnymi, jest struktura cząsteczki liganda bidentnego, w szczególności wielkość tzw. kąta bite-owego wyznaczonego przez centralny atom metalu i dwa atomy donorowe tego samego liganda w kompleksie. Kompleks skandu z trzema ligandami tropolonowymi o ostrym kącie bite-owym łatwo tworzył addukt z ligandem TOPO, co przejawiało się w synergicznym efekcie TOPO na ekstrakcję skandu tropolonem, natomiast analogiczny i o podobnej trwałości kompleks skandu z trzema ligandami acetyloacetonowymi, których kąt bite-owy jest znacznie większy, nie tworzył takiego adduktu [19]. Późniejsze eksperymenty i teoretyczne obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT) dotyczące adduktów, jakie tworzą z TOPO tropoloniany trójwartościowych kationów itru, skandu i metali grupy 13, pokazały, że energia tworzenia adduktów, a więc i możliwość pojawienia się synergicznego efektu liganda TOPO w ekstrakcji tych metali tropolonem, zależy zarówno od promienia jonu centralnego, jak i od konfiguracji elektronowej tego jonu. Tropoloniany metali bloku *d* mających łatwo dostępne, nieobsadzone orbitale $(n-1)d$ znacznie łatwiej tworzyły takie addukty niż tropoloniany metali bloku *p* [20].

W tej sytuacji, aby znaleźć optymalny ligand L tworzący addukt La(III)-TODGA-L, lecz – w wyniku istnienia zawady przestrzennej – nie tworzący adduktu Am(III)-TODGA-L, należało zbadać zachowanie się ligandów, które nie są monodentne jak acetofenon, lecz są bidentne i mają różne kąty bite-owe. Do tego celu wytypowane zostały nierozpuszczalne w wodzie bidentne ligandy klasy CHON – pochodne kwasu benzoowego (tworzące z jonem metalu pierścienie czteroczłonowe) oraz 1,3,5-triazyny, m.in. szeroko badana TPTZ [2, 21] (tworzące z jonem metalu pierścienie pięcioczłonowe). Po wstępnych doświadczeniach pozostało tylko sześć ligandów umiarkowanie rozpuszczalnych w fazie organicznej (5 vol% 1-oktanol w nafcie) i słabo rozpuszczalnych w fazie wodnej, które wyszczególniono w tabeli 1. Eksperymentalnie wyznaczono współczynniki ekstrakcji trzech badanych metali oraz współczynniki separacji: $SF_{Eu/La}$ i $SF_{Am/La}$, w układach ekstrakcyjnych zawierających w bardzo małym stężeniu każdy z tych ligandów jako modyfikator fazy organicznej (tabela 1).

Tabela 1. Współczynniki ekstrakcji trójwartościowych La, Eu i Am oraz ich współczynniki separacji w układach ekstrakcyjnych: 1 M HNO₃/0.2 M TODGA + 0.01 M modyfikator w 70 vol% roztworze 1-oktanolu w nafcie.

| Nr | Modyfikator | D _{La} | D _{Eu} | D _{Am} | SF _{Eu/La} | SF _{Am/La} |
|----|---|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,4,6-tri(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna (TPTZ) | 36 | 55 | 120 | 1,5 | 3,3 |
| 2 | 2,4,6-tris-(aliloksy)-1,3,5-triazyna | 24 | 59 | 110 | 2,5 | 4,6 |
| 3 | kwas benzoowy | 22 | 58 | 105 | 2,6 | 4,7 |
| 4 | kwas p-chlorobenzoowy | 23 | 67 | 110 | 2,9 | 4,8 |
| 5 | kwas p-metylbenzoowy | 25 | 66 | 102 | 2,6 | 4,1 |
| 6 | kwas p-aminobenzoowy | 49 | 64 | 149 | 1,3 | 3,0 |
| 7 | bez modyfikatora | 15 | 110 | 63 | 7,3 | 4,2 |

Wszystkie badane modyfikatory wywierają podobny efekt synergiczny na ekstrakcję La(III) i Am(III), natomiast dla Eu(III) pojawia się niewielki antysynergizm. Obraz ten jest podobny do obserwowanego wcześniej przypadku z acetofenonem, aczkolwiek pożądany spadek wartości $SF_{Eu/La}$ i $SF_{Am/La}$ dla modyfikatorów nr 1 (2,4,6-tri(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna) i nr 6 (kwas p-aminobenzoowy) jest nieco większy i następuje już przy bardzo niskich stężeniach tych ligandów bidentnych.

4. WNIOSKI

Przedstawiono nową koncepcję modyfikacji układów ekstrakcyjnych TODGA/hydrofilowy ligand selektywny względem Am(III), ukierunkowaną na zwiększenie efektywności oddzielania Am(III) od lantanowców lekkich w procesie reekstrakcji z fazy organicznej z TODGA. Autorzy raportu będą w ramach projektu GENIORS w programie HORIZON 2020 kontynuować oparte na przedstawionej koncepcji badania efektu synergicznego na ekstrakcję La(III), Am(III) i Eu(III) z użyciem większych stężeń wybranych, najbardziej dotąd skutecznych modyfikatorów: TPTZ i kwasu p-aminobenzoesowego, a także z użyciem tropolonu (pięciorzędowe pierścienie z jonem metalu) i malonamidu DMDBTDMA (sześcioczędowe pierścienie z jonem metalu). W dalszej kolejności autorzy zamierzają zbadać, w jakim stopniu najlepszy z przetestowanych modyfikatorów polepszy separację ameryku(III) od lantanu w procesie reekstrakcji jednym z nowych obojętnych hydrofilowych ligandów triazolytowych.

LITERATURA

- [1]. Salvatores M., Palmiotti G.: Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: achievements and challenges. *Prog. Part. Nucl. Phys.*, *66*, 144-166 (2011).
- [2]. Hill C.: Overview of recent advances in An(III)/Ln(III) separation by solvent extraction. W: *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. Vol. 19. Ed. B. A. Moyer. CRC Press, 2010, s. 119-193.
- [3]. Panak P. J., Geist A.: Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinyipyridine N-donor ligands. *Chem. Rev.*, *113*, 1199-1236 (2013).
- [4]. Narbutt J.: New trends in the reprocessing of spent nuclear fuel. Separation of minor actinides by solvent extraction. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Sec. AA*, *71*(1), 123-140 (2016).
- [5]. Geist A., Müllich U., Magnusson D., Kaden P., Modolo G., Wilden A., Zevaco T.: Actinide(III)/lanthanide(III) separation via selective aqueous complexation of actinides(III) using a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine in nitric acid. *Solvent Extr. Ion Exch.*, *30*, 433-444 (2012).
- [6]. Carrott M., Bell K., Brown J., Geist A., Gregson C., Hérès X., Maher Ch., Malmbeck R., Mason Ch., Modolo G., Müllich U., Sarsfield M., Wilden A., Taylor R.: Development of a new flowsheet for co-separating the transuranic actinides: The "EURO-GANEX" process. *Solvent Extr. Ion Exch.*, *32*, 447-467 (2014).
- [7]. Carrott M., Geist A., Gregson C., Hérès X., Lange S., Malmbeck R., Miguiriditchian M., Modolo G., Wilden A., Taylor R.: Distribution of plutonium, americium and interfering fission products between nitric acid and a mixed organic phase of TODGA and DMDOHEMA in kerosene, and implications for the design of the "EURO-GANEX" process. *Hydrometallurgy*, *152*, 139-148 (2015).
- [8]. Heitzmann M., Gateau C., Chaire L., Miguiriditchian M., Charbonnel M.-C., Delangle P.: Water-soluble tetrapodal N, O ligands incorporating soft N-heterocycles for the selective complexation of Am(III) over Ln(III). *New J. Chem.*, *34*, 108-116 (2010).
- [9]. Borrini J., Favre-Reguillon A., Lemaire M., Gracia S., Arrachart G., Bernier G., Hérès X., Hill C., Pellet-Rostaing S.: Water soluble PDCA derivatives for selective Ln(III)/An(III) and Am(III)/Cm(III) separation. *Solvent Extr. Ion Exch.*, *33*, 224-235 (2015).
- [10]. Gracia S., Arrachart G., Marie C., Chapron S., Miguiriditchian M., Pellet-Rostaing S.: Separation of Am(III) by solvent extraction using water-soluble H₄tpaen derivatives. *Tetrahedron*, *71*, 5321-5336 (2015).
- [11]. Scaravaggi S., Macerata E., Galletta M., Mossini M., Casnati A., Anselmi M., Sansone F., Mariani M.: Hydrophilic 1,10-phenanthroline derivatives for selective Am(III) stripping into aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *303*, 1811-1820 (2015).

- [12]. Macerata E., Mossini E., Scaravaggi S., Mariani M., Mele A., Panzeri W., Boubals N., Berthon L., Charbonnel M.-C., Sansone F., Arduini A., Casnati A.: Hydrophilic clicked 2,6-bis-triazolyl-pyridines endowed with high actinide selectivity and radiochemical stability: toward a closed nuclear fuel cycle. *J. Am. Chem. Soc.*, *138*, 7232-7235 (2016).
- [13]. Edwards A. C., Mocilac P., Geist A., Harwood L. M., Sharrad C. A., Burton N. A., Whitehead R. C., Denecke M. A.: Hydrophilic 2,9-bis-triazolyl-1,10-phenanthroline ligands enable selective Am(III) separation: A step further towards sustainable nuclear energy. *Chem. Commun.*, *53*, 5001-5004 (2017).
- [14]. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.: The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃ – n-Dodecane system. *Solvent Extr. Ion Exch.*, *19*, 91-103 (2001).
- [15]. Narbutt J., Rejnis M.: Raport SACSESS HYBAR-2-ICHTJ. Warszawa 2014, s. 11-13.
- [16]. Narbutt J., Herdzik-Koniecko I., Rejnis M.: Raport SACSESS HYBAR-4-ICHTJ. Warszawa 2015, s. 13-14.
- [17]. Narbutt J., Wodyński A., Pecul M.: The selectivity of diglycolamide (TODGA) and bis-triazine-bipyridine (BTBP) ligands in actinide/lanthanide complexation and solvent extraction separation – a theoretical approach. *Dalton Trans.*, *44*, 2657-2666 (2015).
- [18]. Charbonnel M.-C., Berthon C., Berthon C., Boubals N., Burdet F., Duchesne M.-T., Guilabaud P., Mabile N., Petit S., Zorz N.: Complexation of Ln(III) and Am(III) with the hydrosoluble TEDGA: speciation and thermodynamic studied. *Procedia Chem.*, *7*, 20-26 (2012).
- [19]. Narbutt J., Krejzler J.: High coordination numbers of metal ions in chelate complexes. Molecular adducts of scandium tris- α -diketonates in solution. *Inorg. Chim. Acta*, *286*, 175-180 (1999).
- [20]. Narbutt J., Czerwiński M., Krejzler J.: Seven-coordinate d⁰ and d¹⁰ ions. Computational and experimental studies on tris(tropolonato)metal(III)-TOPO adducts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3187-3198 (2001).
- [21]. Bou-Maroun E., Boos A., Goetz-Grandmont G. J.: Synergistic extraction of lanthanoids with heterocyclic beta-ketoenols and 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine, TPTZ. Part II. Extraction of La(III), Eu(III) and Lu(III) with a bis(4-acyl-5-hydroxypyrazole) and TPTZ. *Sep. Purif. Technol.*, *53*, 250-258 (2007).

Praca naukowa finansowana ze środków finansowych na naukę w latach 2017-2021 przyznanych na realizację projektu międzynarodowego współfinansowanego GENIORS (GEN IV Integrated Oxide Fuels Recycling Strategies) Nr 755171, w programie HORYZONT 2020