

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»

На правах рукописи

КОЩЕЕВА АЛЕКСАНДРА МИХАЙЛОВНА

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К
ВЫСОКОАКТИВНЫМ РАДИОАКТИВНЫМ ОТХОДАМ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ,
СТОЧНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД**

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

докт. хим. наук

А.В. Ананьев

Москва

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Экстракционные методы извлечения цезия и стронция из облученного ядерного топлива. Литературный обзор	10
1.1 Экстракция цезия и стронция хлорированным дикарболлидом кобальта	10
1.2 Экстракция цезия и стронция макроциклическими соединениями.....	13
1.2.1 Экстракция металлов краун-соединениями во фторированных разбавителях ...	17
1.2.2 Экстракция металлов краун-соединениями в ионных жидкостях.....	18
1.2.3 Экстракция в присутствии модификаторов и дополнительных активаторов	19
Выводы по Главе 1.....	21
Глава 2. Методическая часть.....	23
2.1 Реактивы	23
2.2 Средства измерений и вспомогательные устройства	26
2.3 Условия проведения экспериментов.....	26
2.3.1 Условия проведения экстракции металлов в отсутствие активирующих добавок	26
2.3.2 Условия проведения экстракции металлов в присутствии активирующих добавок	28
2.4 Количественное определение металлов в растворах.....	28
Глава 3. Экстракция цезия и стронция краун-эфирами из кислых сред.....	30
3.1 Раздельная экстракция цезия и стронция из азотнокислых растворов	30
3.1.1 Влияние природы разбавителя на экстракционную способность краун-эфиров к селективному извлечению стронция	30
3.1.2 Влияние природы разбавителя на экстракционную способность краун-эфиров к селективному извлечению цезия	33
3.2 Совместная экстракция цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами	37
3.2.1 Экстракция краун-эфирами селективными по отношению к цезию.....	37
3.2.2 Экстракция краун-эфирами селективными по отношению к стронцию	42

3.2.3 Экстракция смесью краун-эфирами селективных по отношению к цезию и стронцию	47
3.3. Изучение нового разбавителя для краун-эфиров применительно к экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов	50
3.3.1 Совместная экстракция цезия и стронция краун-эфирами в бис(2-хлорэтиловом)эфире	50
3.3.2 Экстракция смесью краун-эфиров селективных по отношению к цезию и стронцию в новом разбавителе	54
3.4 Определение состава экстрагируемых краун-эфирами комплексов цезия и стронция из азотнокислых растворов.....	58
3.5 Сравнительная оценка экстракции цезия и стронция краун-эфирами из солянокислых растворов	61
Выводы по Главе 3.....	65
Глава 4. Экстракция цезия и стронция краун-эфирами в присутствии активирующих добавок	67
4.1 Определение характеристик активирующих добавок на экстракцию цезия и стронция краун-эфирами из нейтральных сред.....	67
4.1.1 Экстракция цезия и стронция растворами краун-эфиров в присутствии бис(трифторметилсульфонил)имида лития	71
4.2 Влияние концентрации бис(трифторметилсульфонил)имида лития на экстракцию цезия краун-эфирами	72
4.3 Влияние концентрации минеральных кислот на совместную экстракцию цезия и стронция краун-эфирами в присутствии бис(трифторметилсульфонил)имида лития	75
4.3.1 Влияние концентрации азотной кислоты на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами в различных разбавителях в присутствии бис(трифторсульфонила)имида лития.....	78
4.4 Влияние концентрации нитратов цезия и стронция при совместной экстракции краун-эфирами в присутствии активирующей добавки.....	85
4.5 Изучение экстракции цезия и стронция краун-эфирами в присутствии активирующей добавки при использовании бис(2-хлорэтилового)эфира	87
Выводы по Главе 4.....	93
Глава 5. Обоснование способов селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами из технологических растворов.....	95
5.1 Определение коэффициентов распределения экстракции цезия и стронция смесью краун-эфиров из сложносолевого азотнокислого раствора.....	95
5.2 Определение степени извлечения цезия и стронция из сложносолевого раствора при многоступенчатой экстракции краун-эфирами	99

5.3 Определение коэффициентов извлечения цезия и стронция из сложносолевого раствора смесью краун-эфиров в двухкомпонентном разбавителе	103
Выводы по Главе 5.....	108
Заключение	110
Список сокращений	111
Список литературы	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Стратегическое развитие ядерной энергетики в России связано с концепцией переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и направлено на замыкание ядерного топливного (ЯТЦ) [1, 2].

На сегодняшний день выделяют два ключевых направления переработки ОЯТ [3]: гидрометаллургическое, связанное с обращением жидких сред [2], и пирохимическое – к которому относят «не водные» технологии [4, 5]. Однако вне зависимости от направления переработки ядерного топлива образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО) различного класса [6], которые согласно Законодательству Российской Федерации [7], федеральным нормам и правилам необходимо перевести в пригодную форму для хранения/захоронения [8, 9]. В связи с этим, актуальной задачей является разработка научных основ для выделения, разделения и концентрирования «ценных» радионуклидов из ОЯТ [10], которая в дальнейшем позволит минимизировать количества образующихся РАО. Согласно [11, 12], сформулированы предпосылки обращения с РАО (как ранее накопленных, так и вновь образующихся) от переработки ОЯТ, заключающиеся во фракционировании отходов.

На основании литературных данных можно выделить следующие принципиальные варианты фракционирования [13]:

- извлечение целевых продуктов (урана и плутония) и минорных актинидов (МА);
- выделение в отдельные фракции урана, плутония и МА, а также короткоживущей фракции цезий-стронциевой.

Второй вариант является более предпочтительным и рассматривается как основной при обращении с РАО. Поскольку позволит существенно снизить затраты на захоронение высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО), сократить объемы образующихся ВАО, повторно использовать делящиеся материалы (уран-плутониевая фракция), практически полностью извлечь долгоживущие МА для последующей трансмутации, а также минимизировать радиационные последствия [14, 15].

Наиболее проработанными и подтвержденными в опытно-промышленном масштабе являются технологические разработки в области извлечения из азотнокислых растворов растворения ОЯТ урана и плутония [16]. Для выделения МА (нептуний и трансплутониевые элементы (ТПЭ): америций, кюрий) и цезий-стронциевой фракции активно ведутся научные разработки в области пригодных к использованию технологий извлечения, концентрирования и разделения/очистки радионуклидов из растворов переработки ОЯТ [10]. Особое внимание при обращении с ВАО уделяется извлечению цезия-137 и стронция-90 как основных

тепловыделяющих радионуклидов [17]. В настоящее время для их выделения и концентрирования из жидких сред предлагаются методы экстракции и сорбции с использованием макроциклических соединений (краун-эфиров), включающие в состав 5 и более атомов кислорода. Данный класс соединений отличается высокой комплексообразующей способностью по отношению к конкретным катионам щелочных и щелочноземельных металлов [18, 19]. В зависимости от типа и строения краун-эфира можно достичь высокой избирательности к определенным радионуклидам [20, 21]. При этом актуальной научно-технической задачей является селективное и количественное выделение из кислых и слабокислых (концентрация азотной кислоты менее 0,1 моль/л) растворов радионуклидов цезия и стронция. Нахождению путей решения данной задачи посвящена выполненная диссертационная работа.

Цель работы

Целями настоящей работы является:

- изучение условий селективного извлечения радионуклидов цезия-137 и стронция-90 краун-эфирами из азотнокислых и нейтральных растворов;
- разработка эффективного способа экстракционного выделения цезий-стронциевой фракции из кислых растворов переработки ОЯТ на основе результатов проведенных исследований.

Задачи работы

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- экспериментально определены коэффициенты распределения и разделения цезия и стронция при их селективном извлечении краун-эфирами из кислых сред;
- исследовано влияние разбавителей на процессы экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами;
- изучено влияние активирующих добавок на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами;
- обоснованы экстракционные системы для селективного выделения цезия и стронция из азотнокислых растворов;
- предложены и обоснованы способы извлечения цезия и стронция из кислых технологических растворов.

Объектами исследования в данной работе являются экстракционные системы, содержащие краун-эфиры, разбавители и активирующие добавки, для извлечения цезия и стронция из нейтральных и кислых сред.

Научная новизна

- впервые в сопоставимых условиях определены зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция от концентрации азотной кислоты для представляющих практический интерес систем, содержащих краун-эфиры, разбавители и активирующие добавки;
- предложен и экспериментально обоснован новый альтернативный разбавитель для селективного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами;
- предложена и изучена новая активирующая добавка для селективного извлечения цезия из слабокислых и нейтральных растворов краун-эфирами;
- впервые установлены составы комплексов смеси краун-эфиров с катионами цезия и стронция в разных разбавителях;
- предложены и экспериментально обоснованы новые экстракционные системы для совместного извлечения цезия и стронция на основе селективных краун-эфиров, позволяющие извлекать до 90 % металлов за одну ступень экстракции.

Практическая значимость работы

- определены условия селективного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов, в том числе и растворов сложносолевого состава;
- разработан способ экстракционного извлечения цезий-стронциевой фракции из раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ. Проведены испытания данного способа в лабораторном масштабе на имитационном растворе и показана перспективность внедрения данной технологии на радиохимические предприятия;
- предложен коммерчески доступный новый разбавитель для селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами;
- предложена для использования новая активирующая добавка, позволяющая эффективно извлекать цезий для последующей его очистки от радионуклидов с целью практического его применения, например в источниках ионизирующего излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Сопоставление экспериментально определенных зависимостей коэффициентов распределения цезия и стронция от концентрации кислот при их экстракции индивидуальными краун-эфирами и их смесями в разбавителях.
2. Экстракционные показатели коммерчески доступного нового разбавителя для селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами.
3. Стехиометрические составы комплексов изученных макроциклических полиэфиров с катионами металлов для систем, состоящих из одиночного экстрагента и смеси селективных краун-эфиров.

4. Экстракционные показатели новой активирующей добавки, позволяющей эффективно извлекать цезий из нейтральных и слабокислых растворов.

5. Способы селективного извлечения цезия и стронция из сложносолевых (технологических) растворов краун-эфирами.

Достоверность полученных результатов подтверждена большим объемом экспериментального материала, применением нескольких независимых методов анализа для каждого раствора, использованием современного технологического оборудования для определения содержания металлов в растворах, соответствием полученных экспериментальных данных литературным значениям в части общих закономерностей экстракционного извлечения цезия и стронция из кислых сред.

Личный вклад автора

Автор на протяжении многих лет занимается вопросами переработки ОЯТ и обращения с РАО, в том числе – экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами из растворов различного состава.

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач проведения экспериментальных исследований, обработке и систематизации полученных результатов в ходе проведения исследований, научных объяснениях происходящих процессов, формулировке выводов. Подготовка и написание статей в научные журналы, входящие в перечень высшей аттестационной комиссии (ВАК) и другие рецензируемые журналы. Подготовка докладов и презентационных материалов для выступлений на конференциях, семинарах и симпозиумах как всероссийских, так и международных.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на:

Международной конференции по химической технологии «Химическая технология – 2012» (Москва, 2012); VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии» (Донецк, 2013); III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2014) по результатам выступления присвоен Диплом III степени; 17 International Radiochemical Conference (Czech Republic, 2014); XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014» (Zvenigorod, 2014); V Международной школе-конференции молодых атомщиков Сибири-2014 (Томск, 2014) по результатам выступления присвоен Диплом III степени; Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012» (Дмитровград, 2012); Всероссийской межведомственной научно-технической конференции «Фундаментальные

аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях» (Москва, 2013); III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2013) по результатам выступления присвоен Диплом за лучший научный доклад; Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2015» (Москва, 2015); IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014); VII Конференции молодых ученых и специалистов АО «ВНИИХТ» (Москва, 2013) по результатам выступления присвоен Диплом II степени; VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, 2015); X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022); XI научном семинаре «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (Снежинск, 2023).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 21 работа, среди них 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним (п. 10 Постановления Правительства РФ № 723 от 30.07.2014), 17 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, опубликованы в статьях:

1. Yakshin, V.V. Separation of cesium and strontium by crown ethers in the presence of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / V.V. Yakshin, A.Yu. Tsivadze, N.A. Tsarenko, A.M. Koshcheev, A.M. Strelnikova (Koscheeva) // *Doklady Chemistry*. – 2013. – Vol. 450. – № 2. – P. 173–175.

2. Ananyev, A.V. Extraction of cesium by crown ethers in the presence of activating additives / A.V. Ananyev, N.A. Tsarenko, A.M. Strelnikova (Koscheeva), A.M. Koshcheev, A.Yu. Tsivadze // *Russian Chemical Bulletin*. – 2014. – Vol. 63. – № 6. – P. 1308 – 1311.

3. Koscheeva, A.M. Recovery of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW with a Mixture of Extractants: 18-Crown-6 and 21-Crown-7 Derivatives in Organic Solvents / A.M. Koscheeva, A.V. Rodin, A.V. Ananiev // *Radiochemistry*. – 2023. – Vol. 65. – № 4. – P. 397 – 403.

4. Кошечева, А.М. Влияние солей – активаторов на экстракцию цезия и стронция из нейтральных и кислых растворов производными -18-краун-6 в бис(2-хлорэтиловом)эфире / А.М. Кошечева, А.М. Кошечев, А.В. Родин, А.В. Ананьев // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2023. – № 3 (119). – С. 65 – 74.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов по главам, заключения, списка использованных библиографических источников (128 наименований). Общий объем работы составляет 125 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков и 49 таблиц.

Глава 1. Экстракционные методы извлечения цезия и стронция из облученного ядерного топлива. Литературный обзор

Серьезную угрозу для окружающей среды представляют накопленные радиоактивные отходы, происхождение которых связано с развитием ядерной энергетики. [22]. С целью уменьшения количества таких РАО необходимо усовершенствовать технологии переработки ядерного топлива, а также для уменьшения объема подлежащих захоронению и утилизации уже имеющихся отходов [23]. Одним из основных способов переработки ОЯТ является жидкостная экстракция, позволяющая отделить трансурановые элементы от продуктов деления с последующей регенерацией целевых компонентов: урана и плутония [11]. Фосфорорганические соединения, такие как трибутилфосфат в углеводородном разбавителе, применяют в настоящее время в экстракционных процессах, в основном, для извлечения урана и плутония [24, 25]. Из-за недостаточной селективности связывания оставшихся радионуклидов в рафинате их применение ограничено [26], в частности, для фракционирования ВАО.

Поскольку в нашей стране принята концепция замкнутого ЯТЦ [2], то одной из основополагающих задач является разработка технологий фракционирования отходов [27], включающая: выделение основных трансплутониевых элементов с редкоземельными элементами (РЗЭ), а также короткоживущей цезий-стронциевой фракции [12]. Именно извлечению цезия и стронция посвящена настоящая работа.

Основными методами извлечения, разделения и концентрирования радионуклидов из растворов различной кислотности являются экстракционные процессы с применением различных экстрагентов [28].

1.1 Экстракция цезия и стронция хлорированным дикарболлидом кобальта

Одним из первых упоминаний об экстракционных свойствах металлоорганической кислоты – хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) – в качестве экстрагента для выделения радионуклидов, является работа авторов [29]. В России в начале XXI века в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина были разработаны технологии, в которых для извлечения цезия из азотнокислых растворов ВАО предлагалось использовать растворы ХДК в нитроароматических соединениях [30, 31]. При этом экстрагируемость цезия понижается с ростом кислотности, однако строгой зависимости не наблюдается из-за высокой растворимости кислоты в нитроароматических соединениях и склонности ХДК к образованию ассоциатов с водой и кислотой [32, 33]. Для экстракции стронция к органической фазе дополнительно вводят полиэтиленгликоль (ПЭГ), причем ПЭГ практически не оказывает влияние на извлечение цезия [29]. Данные исследования показали высокую эффективность ХДК при выделении радионуклидов из азотнокислых растворов и послужили мощным толчком в развитии

экстракционных технологий. Результаты исследований успешно применялись в промышленном масштабе на ПО «Маяк».

На предприятии ФГУП «ПО «Маяк» была разработана опытно-промышленная комплексная схема фракционирования ВАО, включающая экстракцию цезия и стронция системами на основе ХДК в смеси 60 % ортохлорнитробензола 39 % гексахлорбутадиена и 1 % ПЭГ с последующей сорбционной очисткой цезия на ферроцианидном неорганическом сорбенте ФС-10 [34]. Таким образом, были выделены концентраты стронция-90 и цезия-137 объемом от 1,5 до 2,5 м³ каждого, после чего селективно извлечено 300 кКи радиоизотопа цезия и направлено на изготовление источников ионизирующего излучения [34].

Позднее данная технология была оптимизирована. Экстракционное извлечение цезия и стронция в отдельную фракцию осуществляли системой, состоящей из ХДК в «тяжелом» фторированном разбавителе и выделение из полученных рафинатов группы ТПЭ и РЗЭ методом оксалатного осаждения [35].

В работе [36] предложена схема экстракционного процесса фракционирования ВАО, имеющая ряд преимуществ перед схемами, описанными ранее. На Опытно-демонстрационном центре (ОДЦ) экстракцию осуществляли на основе смеси ХДК, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и полиэтиленоксида в полярном растворителе. Лабораторные испытания показали высокую перспективность данной технологии.

На заводе РТ-2 была определена технология фракционирования отходов с использованием ХДК, ПЭГ в полярном растворителе [37]. Авторами работы были предложены следующие фракции: выделение изотопов Cs и Sr; фракция РЗЭ и ТПЭ. Выявленным недостатком предложенной технологии являлось то, что для подготовки раствора к экстракции требовалось разбавление экстрагента в 2 – 3 раза, что значительно увеличивало объем перерабатываемого раствора, и как следствие, способствовало образованию большого количества вторичных отходов.

В экстракционной схеме, описанной в [38], использовали экстрагент состава 0,1 моль/л ХДК в смеси 98 % об. метанитробензотрифториде (Ф-3) и 2 % об. вспомогательного вещества ОП-10 из 10 моль/л HNO₃. Вещество ОП-10 является дешевым техническим продуктом обработки моно- и диалкилфенолов оксидом этилена. Авторами работы отмечено, что применяемый разбавитель Ф-3 характеризуется заметной растворимостью в азотнокислых растворах, поэтому концентрация ХДК во время эксплуатации работы постепенно повышается, что требует дополнительно вносить в оборотный экстрагент – свежую порцию разбавителя.

В работе [39] изучена экстракция таких радионуклидов, как ⁸⁵Sr, ¹³⁷Cs и ¹³³Ba. Показано, что смесь 0,02 моль/л бис-тетразолилпиридина (АТП) с 0,02 моль/л ХДК в Ф-3 экстрагирует цезий и стронций из 1 М HNO₃ с коэффициентами распределения 33 и 1,7 соответственно.

Отмечено, что АТП обладает высокой гидролитической устойчивостью и может работать при длительном контакте с азотнокислыми средами, однако его растворимость в Ф-3 ограничена (до 0,1 моль/л).

Для совместного извлечения цезия [40], стронция, РЗЭ и ТПЭ из растворов ВАО от переработки ОЯТ с высоким выгоранием предложена экстракционная технология, основанная на использовании 1,1 моль/л дибутилфосфорной кислоты + 0,23 моль/л ХДК + 0,065 моль/л п-нонилфенил-замещенный ПЭГ (Slovafol-909) в Ф-3.

Для извлечения долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr и европия из разбавленной азотной кислоты предлагается экстракционный способ, с использованием дихлорэтана и лигандов на основе производных п-(1-адамантил)тиакаликс[4]арена в смесях с хлорированным дикарболлидом кобальта [41]. Показано, что амиды п-(1-адамантил)тиакаликс[4]-арентетракарбоновой кислоты избирательны в отношении стронция, хотя их экстракционная эффективность для изученных ионов меньше, чем у N,N-диэтиламида п-(1-адамантил)каликс[4]арентетракарбоновой кислоты.

В работах [42, 43] извлечение микроколичеств цезия проводили в двухфазной системе: ДБ21К7-ХДК – в нитробензоле. Получены высокие коэффициенты по цезию, равные 6,28, чем аналогичный комплекс цезия с дибензо-18-краун-6 (4,9).

Предложен [44] способ выделения цезия, стронция, технеция, РЗЭ и актинидных элементов из жидких РАО экстракцией, основанный на использовании 0,06 – 0,25 моль/л ХДК и 8 – 10 г/л замещенного ПЭГ в смеси фторированных простых эфиров. Извлечение проводят из растворов с 4 моль/л азотной кислоты. Полученный после экстракции рафинат обрабатывают раствором фосфинооксида в предельных углеводородах. В результате испытаний выход целевых продуктов в реэкстракты составил: цезия 99,5 %, стронция 99,9 %, урана 99,8 %, плутония 99,6 %, технеция 90 % и РЗЭ 98,8 %.

Несмотря на опытно-промышленное освоение экстракционной технологии фракционирования ВАО, основанной на смеси с ХДК, на текущий момент данный способ маловероятен по ряду причин: отсутствие необходимых материалов для синтеза ХДК в России, его высокая растворимость в водных средах, низкие коэффициенты очистки выделенных радионуклидов от других продуктов деления (ПД) и большие объемы образующихся вторичных отходов.

С учетом вышеизложенных недостатков технология с использованием ХДК в настоящее время рассматривается как альтернативной. Поэтому актуален поиск более эффективных катионсвязывающих соединений, которые позволили бы проводить разделение при наименьшем числе ступеней экстракции, на технологических установках компактного размера с меньшими объемами материалов и уменьшенным временем контакта экстрагентов с радиоактивными

веществами [45]. А также синтез экстрагентов, который возможно осуществить с использованием российского оборудования и материалов.

К таким соединениям, с развитием нового направления в химии – супрамолекулярной химии, можно отнести макроциклические соединения [46, 47].

1.2 Экстракция цезия и стронция макроциклическими соединениями

С середины 1970-х годов в качестве перспективных экстрагентов для переработки ядерного топлива и утилизации РАО рассматриваются макроциклические ионофоры и, в первую очередь, макроциклические полиэферы (краун-эферы) [48]. Данный класс соединений характеризуется высокой селективностью комплексообразования с катионами металлов, обладающими близкими химическими свойствами, при этом величина константы устойчивости комплекса может определяться соотношением размера полости макроцикла к величине радиуса катиона [49]. К данным экстрагентам также предъявляются и особые требования, поскольку предполагается их использование с растворами, содержащими тепловыделяющие радионуклиды, например цезия и стронция. В первую очередь, они должны быть гидрофобны, что способствует снижению потерь с водной фазой, хорошо растворимы в доступных органических растворителях, химически и радиологически устойчивыми, доступными для производства в промышленном масштабе. Кроме того, краун-эферы должны быть совместимыми с реагентами других типов, желательно с появлением синергетического эффекта, быть малотоксичными и способными к полной утилизации. Существующие методы синтеза краун-эфиров позволяют получать лиганды с заранее заданной катионсвязывающей способностью по отношению к конкретному металлу [50, 51]. Наиболее эффективными макроциклическими соединениями для выделения цезия и стронция из растворов оказались дибензо- и дициклогексилкраун-эферы и их производные [52, 53, 54, 55, 56, 57].

В соответствии с принципом структурного соответствия при экстракции краун-эферами солей ЩМ и ЩЗМ образуются соединения типа «гость – хозяин», в которых во внутренней полости полиэфирного кольца присутствуют катионы металлов [50, 58]. Из азотнокислых растворов с концентрацией 0,1 – 2 моль/л HNO_3 при экстракции в органической фазе образуется комплекс состава $\text{C}_w\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$, который способен присоединять молекулы кислоты при повышении ее концентрации в водной фазе. Катионы металлов, которые способны вытеснять ион гидроксония из полиэфирного кольца, переходят в органическую фазу в виде соединений $\text{C}_w\text{M}_n^+(\text{NO}_3^-)$, где $n = 1, 2$ для ЩМ и ЩЗМ (например, Cs, Sr) [59]. Сам же катион металла находится во внутренней полости кольца и крепко связан с атомами кислорода макроцикла [60, 61].

Исходя из вышеизложенного, экстракция макроциклическими полиэфирами представляет собой комбинацию нескольких гетерогенных равновесий [62, 63], основными из которых является гидратация краун-эфира, образование комплекса с нитратом гидроксония и вытеснение ионов гидроксония катионами металлов. В работе [64] определены электродонорные свойства макроциклических полиэфиров. В связи с тем, что спектральные параметры полосы валентных колебаний ОН-связи дают возможность рассчитать термодинамические характеристики комплекса, то были исследованы полосы ν_{OH} в инфракрасных спектрах Н-комплексов краун-эфиров с фенолом, метиловым спиртом и водой. В результате было отмечено, что вклад краун-эфиров в электростатическое взаимодействие с акцептором превышает их ковалентный вклад. Энтальпии образования Н-комплексов краун-эфиров со спиртами мало отличаются от аналогичных характеристик алифатических эфиров, исключением является циклопэфир дибензо-18-краун-6.

В работе [65] определяли кристаллическую и молекулярную структуру комплекса нитрата стронция и *цис-син-цис*-дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) (смесь изомеров). Было определено, что кристалл состоит из комплекса $[\text{Sr}(\text{ДЦГ18К6})(\text{NO}_3)_2]$ и сольватных молекул CCl_4 . Ион стронция координирован шестью атомами кислорода краун-эфира четырьмя атомами кислорода двух бидентантных нитрогрупп, расположенных по разные стороны от плоскости макроцикла.

В различных литературных обзорах [63, 66, 67] описан процесс комплексообразования щелочных и щелочноземельных металлов с 18-краун-6, бензо-18-краун-6, дибензо-18-краун-6 в бензоле, толуоле, хлороформе, хлорбензоле, дихлорметане, 1,2-дихлорбензоле и 1,2-дихлорэтаноле из азотнокислых сред. Также есть данные по экстракции металлов дибензо-21-краун-7 и дибензо-24-краун-8 из кислых сред в хлороформе, 1,2-дихлорэтаноле, нитробензоле [55, 68, 69, 70]. При этом содержание краун-эфиров не превышало величину 0,1 моль/л.

Одними из первых примеров практического применения краун-эфиров являлся разработанный в АО «Ведущем научно-исследовательском институте Химической технологии» способ извлечения щелочных металлов (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) из растворов азотной кислоты простейшими макроциклическими соединениями в хлорированном углеводороде [62, 71].

Авторами [72] изучена экстракция примесей ЩМ, ЩЗМ и свинца из азотнокислых урансодержащих растворов. Показано, что ДЦГ18К6 может быть использован в качестве эффективного экстрагента для количественного совместного извлечения ионов свинца и стронция из нитратных растворов с последующим их разделением на стадии реэкстракции – водой. При этом остальные элементы, присутствующие в растворе, не экстрагировались.

В работе [73] представлены результаты исследований по экстракции ионов ЩМ из растворов кислот: HNO_3 , HClO_4 , HCl с органическим растворителем – 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) с использованием ДЦГ18К6. Полученные результаты показывают, что по мере увеличения содержания HNO_3 коэффициенты распределения нитратов ЩМ проходят через максимум (1,5 – 2 моль/л кислоты), а затем уменьшаются. При этом ряд экстрагируемости катионов, характерный для нейтральных и щелочных растворов, сохраняется независимо от кислотности: $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$. Также отмечается, что увеличение коэффициентов распределения происходит в следующем порядке: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$.

В щелочных средах [74] было установлено, что каликс[8]арены извлекают цезий эффективнее, чем их не макроциклический аналог – н-трет-бутилфенол. Однако высокие показатели достигнуты при использовании трет-бутилкаликс[8]аренов, что возможно объяснить образованием в органической фазе частиц диаметром $5,7 \pm 0,8$ нм при рН водной фазы 13,5. Авторами отмечается, что для предложенного метода извлечения цезия и америция из карбонатных сред необходимо разрабатывать новые модернизированные подходы к повышению растворимости каликс[8]аренов в органических разбавителях без снижения их экстракционной способности.

Авторами [75] было выдвинуто предположение, что при замене аниона сохранится принцип структурного соответствия. Однако при переходе от нитратных к хлоридным растворам наблюдается полное подавление экстракции в области концентраций соляной кислоты от 0,5 до 3 моль/л и катионы ЩМ и ЩЗМ не экстрагируются в данных условиях дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и ДЦГ18К6. В то же время из растворов с более высокой концентрацией соляной кислоты (5 – 12 моль/л) наблюдается более заметная экстракция некоторых металлов, которые не соответствуют полости ДБ18К6 и ДЦГ18К6. Таким образом удалось выделить из 9 – 12 моль/л солянокислых растворов изученными краун-эфиром следующие металлы (указаны по убыванию D_M): $\text{Au} > \text{Ga} > \text{Ge} > \text{Sb} > \text{Zr} > \text{Re} > \text{In} > \text{Sn} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr}$. Замена аниона вызывает не только количественные изменения в реакционной способности краун-эфиров, но приводит к изменению механизмов экстракции и комплексообразования.

Также для извлечения цезия рассматривается [76] экстрагент – ДТБДБ24К8 из азотнокислых растворов (3 – 5,5 моль/л кислоты) в присутствии 0,001 моль/л KNO_2 . Показано, что в данных условиях цезий извлекается с коэффициентами распределения 200, а извлечение стронция практически отсутствует ($D_{\text{Sr}} < 0,8$).

Для отдельного определения содержания радионуклидов цезия и стронция из почв и природных вод предлагается [77] использовать краун-эфир: ДБ21К7 и его аддукт с фосфорномолибденовой гетерополикислотой, ДЦГ18К6 (изомер А) из азотнокислых растворов

переменной концентрации 0,63 – 9 моль/л HNO_3 . Было установлено, что в сравнимых условиях аддукт ДБ21К7 значительно эффективнее извлекает цезий, чем сам ДБ21К7, так за одну ступень извлекается 99 % цезия при применении растворителя – нитробензола. Однако в этих условиях в экстракт переходит не более 15 % стронция, доизвлечение которого осуществляют с помощью ДЦГ18К6.

Для извлечения цезия [78, 79] из среднеактивных радиоактивных отходов предлагается использовать экстракционную систему, состоящую из ДБ21К7 с нитробензолом или 1,1,2,2,-тетрахлорэтан с добавлением гетерополикислот: молибденофосфорной, вольфрамофосфорной или вольфрамокремниевой. Отмечены высокие коэффициенты экстракции цезия, минимум потерь экстрагента, высокая химическая стабильность и возможность регенерации экстрагента в присутствии гетерополикислот.

Экстракционные системы для разделения металлов из сложносолевого раствора описаны в [80]. Экстракцию проводили из двухфазных систем, в которых органической фазой являлись растворы 0,1 моль/л краун-эфир (производные 12-краун-4 и 24-краун-8) в хлороформе, водной фазой – растворы минеральных кислот (2 моль/л азотной кислоты и 5 моль/л соляной кислоты), содержащие следовые количества металлов при одновременном присутствии в растворе. Авторами работы сделан вывод о том, что смешанные нитратно-хлоридные кислые растворы являются благоприятными средами для экстракционного извлечения и разделения металлов: Ga, Au, Fe, Sr, Ge, Pb, Cr, Sn с помощью краун-эфиров со средними размерами макроциклического кольца (18-краун-6).

В качестве разбавителя для краун-эфиров в работе [81] было предложено использовать октанол, который позволяет уменьшить потери ДЦГ18К6 за счет растворимости, при этом сохраняя экстракционную способность по отношению к стронцию. Также экстракционная система «ДЦГ18К6 – октанол» была опробована на реальных средне- и высокоактивных растворах [82].

В работе [83] предложен способ экстракционной переработки жидких РАО с помощью электродиализа с использованием жидкой мембраны, содержащей 0,36 – 3,6 масс. % ДБ18К6 и 1,1,7-тригидрофторгептилового спирта (ФГ). В качестве анолита использовали водные растворы солей стронция и цезия, а в качестве католита – азотнокислые растворы с концентрацией 0,2 – 0,4 моль/л. Показано, что совместное извлечение стронция и цезия по предлагаемому способу более эффективно, так как дает возможность выделять оба радионуклида в одном процессе в сопоставимое время при одинаковых параметрах электродиализа.

1.2.1 Экстракция металлов краун-соединениями во фторированных разбавителях

Большое количество исследований посвящено изучению свойств фторированных спиртов, в основном 1,1,7-тригидрододекафторгептилового спирта, как разбавителя при экстракции краун-эфирами. Данный растворитель оптимально сочетает вязкость, плотность, низкую растворимость в водных растворах и растворяющую способность [45, 84, 85, 86, 87].

На ПО «МАЯК» были проведены стендовые испытания, для которых использовали смесь макроциклических полиэфиров в полифторированном спирте-теломере n_3 в присутствии модифицирующей добавки – синтанол АЛМ-2 [88]. В результате эксплуатации вышеуказанной экстракционной системы были выявлены некоторые недостатки, а также отмечены невысокие коэффициенты очистки от примесных элементов цезия и стронция [89].

Активно ведутся исследования в направлении извлечения долгоживущих радионуклидов из ВАО макроциклическими соединениями в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» [90, 91], в том числе изучаются экстракционные системы в присутствии второго экстрагента TODGA в новых фторированных растворителях: бис(2,2,3,3,-тетрафторпропил)карбонате ВК-1 и бис(2,2,3,3,-тетрафторпропокси)метане ФН-1 [92, 93]. Необходимо отметить, что предложенная технологическая схема прошла только лабораторные испытания, что не в полной мере отображает возможность ее использования в промышленном масштабе, а также полученные коэффициенты распределения целевых компонентов не позволяют говорить об эффективной экстракции цезия и стронция в данных разбавителях, поскольку в органическую фазу переходят и другие «конкурирующие» металлы: свинец, барий, серебро. А также предложенные авторами [91] разбавители требуют многостадийной обработки перед процессом экстракции, а, следовательно, образуются большие объемы жидких вторичных отходов.

Авторами работы [94] предложена экстракционная система, в которой для извлечения цезия и стронция использовали смесь краун-эфиров и растворителей Ф-3 и ФГ из азотнокислых растворов. Показано, что растворы краун-эфиров в смеси растворителей Ф-3 и ФГ эффективнее извлекают цезий и стронций из азотнокислых растворов, чем краун-эфиры в индивидуальных разбавителях.

Для экстракции щелочных металлов [84] предлагалось использование ДБ18К6, 4,4'(5')ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), ДБ21К7, ДТБДБ21К7, ДЦГ18К6 (изомер А) в ФГ, 1,1,5-тригидрооктафторпентанол, мета-нитротрифторметилбензол. Водной фазой служили растворы элементов (10 мг/л каждого): Al, В, Ва, Вi, Са, Сd, Со, Сr, Сs, Сu, Fe, Ga, In, К, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Re, Sc, Sr, Tl, Y, Zn в 0,1 – 6 моль/л азотной кислоты. Сделан вывод о том, что экстрагенты ДБ18К6 в 1,1,5-тригидрооктафторпентаноле и мета нитротрифторметилбензоле эффективны в процессах экстракционного извлечения цезия

из 1 – 3 моль/л растворов азотной кислоты, содержащих стократное число ионов натрия в исходном растворе.

В работе [95] изучена экстракция металлов, в том числе стронция и цезия, растворами ДЦГ18К6 и его дитретбутил-производного из модельного раствора рафината PUREX-процесса в системе ФГ – вода. Установлено, что Sr извлекается за один контакт, с D_{Sr} на уровне 100 – 200, при этом хорошо отделяется от Na. А также определены взаимные растворимости компонентов в системе ФГ – вода: вода в спирте – 0,5 масс. %, спирт в воде – 0,16 масс. %.

В [96] описан метод выделения цезия и стронция из жидких ВАО экстракционной системой на основе каликскраун- и краун-эфира в октаноле, достигнуты высокие показатели извлечения металлов 99 % и выше. Однако при таком способе затруднителен процесс реэкстракции элементов, что требует более сложного аппаратного оформления.

Авторами работы [97] исследована экстракция металлов из 0,1 – 7 моль/л HNO_3 растворами в хлороформе 0,05 моль/л функционализированных краун-эфиров, содержащих фрагменты $(n-C_4H_9O)_2P(O)$ – и различающихся размерами полиэфирного кольца: 18-краун-6, 21-краун-7, 24-краун-8. Отмечено, что увеличение полости макроциклического кольца в дифосфорильных дибензокраун-эфирах приводит к заметному повышению экстракции по отношению к нескольким металлам за счет участия в процессе комплексообразования фосфорильных групп. При этом реакционная способность макроцикла изменяется незначительно, что уменьшает селективность извлечения металлов. Все эти особенности необходимо учитывать при моделировании и синтезе новых макроциклических экстрагентов лариатного типа.

1.2.2 Экстракция металлов краун-соединениями в ионных жидкостях

С начала XXI века значительный интерес проявляется к такому классу соединений, как ионные жидкости, которые можно применять в качестве сред для экстракционных процессов [98, 99, 100, 101]. Это связано с наличием у ионных жидкостей ряда уникальных свойств и преимуществ перед традиционными органическими растворителями: малое давление пара, небольшая горючесть, влагоустойчивость, необычные закономерности экстракции и возможность избегания сильного подкисления водной фазы [102]. Данные разбавители также были изучены применительно к экстракции краун-эфирами.

Так в [98] при экстракции использовали растворы 18-краун-6, ДЦГ18К6, 4,4'(5')ди-трет-бутилдидициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) в 1-алкил-3-метилимидазоль гексанофторофосфат для извлечения натрия, цезия и стронция из водных сред. Также для

повышения D_M вводили дополнительно высаливатели: LiNO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В результате авторами отмечается, что в данных условиях $D_{\text{Sr}} > D_{\text{Cs}}$ для всех рассмотренных краун-эфиров.

В работе [103] определены константы устойчивости комплекса цезия с 18-краун-6 в гидрофильной ионной жидкости – N-бутилпиридиний метилсульфат, а также в гидрофобной – 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид. Отмечается, что в гидрофобной ионной жидкости константы устойчивости выше, чем в гидрофильных и близки к константам, определенным в гидрофобном дихлорэтаноле.

Использование гидрофильной ионной жидкости [104] – тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния для экстракции ионов натрия, калия, цезия и стронция с ДЦГ18К6. В качестве высаливателей, обеспечивающих образование двух несмешивающихся фаз в системе ионная жидкость – вода, использовали Na_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Na_2HPO_4 , MgSO_4 . Наилучшие показатели по извлечению металлов достигнуты при применении сульфата магния с концентрацией 1,24 моль/л – 2,15 моль/л.

В работе [105] экстрагирующая способность для дициклогексано-18-крауна-6 в ионной жидкости уменьшается в ряду: $\text{K}^+ \gg \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$. Экстрагирующая способность для N-алкил аза-18-краун-6, в котором алкильную группу заменили на этил или N-додецил уменьшается в ряду: $\text{Sr}^{2+} \gg \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$, в 1-этил-3-метилимидазоле бис[(3-фторметил)сульфонил]имиде и 1-бутил-3-метилимидазоле бис[(3-фторметил)сульфонил]имиде. И для ряда $\text{K}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ – в 1-гексил-3-гексилимидазоле бис[(3-фторметил)сульфонил]имиде и 1-октил-3-метилимидазоле бис[(3-фторметил)сульфонил]имиде.

1.2.3 Экстракция в присутствии модификаторов и дополнительных активаторов

Для усовершенствования экстракционной технологии выделения щелочных, щелочноземельных и других металлов из растворов различной кислотности предлагается использовать новые экстрагенты, разбавители или вносить в экстракционную систему дополнительные анионные группы кислот или солей, которые способствуют повышению D_M [106, 107].

Авторы работы [108], при экстракции стронция ДЦГ18К6 вносили дополнительно пентадекафтор-н-октановую кислоту, которая способствовала подавлению экстракции кальция и магния, при этом наблюдались высокие показатели по извлечению стронция. В работе [109] при извлечении цезия дициклогексано-21-краун-7 использовали перфтороктансульфоновую кислоту, при этом была отмечена конкурирующую экстракцию калия.

В работе [110] для извлечения цезия из азотнокислых растворов предлагается использовать синергетную экстракционную систему, состоящую из 0,05 моль/л бис(трет-бутилбензо)-21-краун-7 и 0,1 моль/л дидодецилнафталинсерную кислоту. Показана

высокая эффективность данной системы по сравнению с системами, в которых применяли ДБ21К7, ДБ18К6, трет-бутил-15-краун-5.

Введение нитрогрупп или атома азота в цикле 15-краун-5 значительно увеличивает константы экстракции натрия и цезия, а также повышает фактор их разделения [61]. Для разделения лития от натрия и цезия [111] раствором бензо-15-краун-5 в хлороформе было отмечено, что в присутствии анионной группы CH_3COO^- наблюдается снижение экстракции по отношению к иону лития и рост D_{Na} , в то время как в присутствии анионов ClO_4^- и SCN^- достаточно хорошо извлекается металл при малой концентрации соли.

В работе [112] была предложена активирующая добавка в виде фрагмента соли ионной жидкости [113] (противоион) – бис(трифторметилсульфонил)имид лития, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, которая показала высокие значения D_{Cs} при экстракции 0,01 моль/л краун-эфиром из нейтральных водных сред. В [114] были рассмотрены другие добавки солей: NaBF_4 , $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, CF_3COONa , однако введение их в экстракционную систему «краун-эфир – разбавитель» не показала перспективность извлечения цезия из кислых сред различными макроциклическими соединениями: дибензо-18-краун-6, дибензо21-краун-7, дибензо24-краун-8 и ДЦГ18К6 в полярных разбавителях нитробензоле (НБ), хлороформе (ХЛ), ДХЭ и ФГ.

В работе [115] экстракцию радионуклидов из азотнокислого раствора, имитирующего состав PUREX-процесса, проводили в системе хлороформ – вода при различных концентрациях ДЦГ18К6 (изомер А) и ДТБДБ18К6. Процесс проводили при постоянной концентрации трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH [116]. Установлено, что введенные алкильные радикалы в циклогексильные фрагменты повышают липофильность краун-соединения, при этом становится возможным сдвинуть экстракционное равновесие в сторону органической фазы [117]. При этом применение CCl_3COOH снижает селективность извлечения стронция, но позволяет расширить круг извлекаемых оставшихся элементов из раствора.

Другим возможным примером [118] повышения коэффициентов распределения ЩМ и ЩЗМ является введение в экстракционную систему высаливающих реагентов. Обязательным условием для которых – низкий коэффициент распределения и высокая ионная сила в водных растворах. Всем этим требованиям в процессах экстракции ЩМ краун-эфиром отвечает LiNO_3 . Экстракцию проводят из 1 моль/л щелочных растворов экстрагентом ДЦГ18К6 (Изомер А) в хлороформе в присутствии высаливателя LiNO_3 с концентрацией 1 – 10 мг/мл. В результате исследований было отмечено, что экстрагируемость катионов в процессах экстракции нитратов из щелочных растворов изменяется в ряду щелочных металлов: $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$ и в ряду ЩЗМ: $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$.

Выводы по Главе 1

Анализ литературных источников показал, что органические экстрагенты на основе краун-эфиров являются эффективным классом соединений для выделения цезия и стронция из растворов различного состава.

Из всего многообразия макроциклических полиэфиров наиболее селективными по отношению к цезию и стронцию являются следующие краун-эфиры:

- для цезия: ДБ21К7, дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), ДТБДБ18К6;
- для стронция: ДЦГ18К6, ДТБДЦГ18К6 и ДБ18К6.

Основное количество исследований посвящено изучению свойств краун-эфиров в процессах экстракции из азотнокислых растворов. При этом есть данные по извлечению металлов из карбонатных сред, хлоридных и нитратно-хлоридных растворов.

Показано, что в процессах экстракции краун-эфирами образуется комплекс $MeL_{Cw}(NO_3)_2$, состав которого подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Комплекс представляет собой координационное соединение включения, в котором металл находится во внутренней полости макроцикла. Наиболее подробно изучены процессы извлечения стронция из вод различного состава экстрагентом ДЦГ18К6 в разбавителях ХЛ и ДХЭ. Установлен механизм комплексообразования для дициклопроизводных 18-краун-6 в зависимости от влияния концентрации и вида аниона.

Показано, что одни и те же краун-эфиры по-разному экстрагируют металлы в зависимости от применяемого разбавителя. В литературном обзоре приведены разбавители, которые позволяют селективно извлекать цезий и стронций в процессах экстракции краун-эфирами: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, нитробензол, тетрахлорэтан, толуол, октанол и другие. Наиболее перспективными являются разбавители – фторированные спирты. Среди которых выделяют 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт, 1,1,5-тригидрооктафторпентанол, а также: бис(2,2,3,3-тетрафторопропил) карбонат и бис(2,2,3,3-тетрафторопропокси) метан. Особое внимание обращено к новым растворителям – ионным жидкостям, из-за их особых физико-химических свойств в процессах экстракции краун-эфирами. Данные растворители показали свою высокую эффективность при выделении радиоизотопов цезия и стронция в виде катионов металлов из модельных растворов жидких радиоактивных отходов.

Изучено добавление в экстракционную систему дополнительных модификаторов или активаторов. Цель введения добавок может быть разной, например увеличить полярность органической фазы, уменьшить осадкообразование, изменить механизм комплексообразования и связывания катиона металла к макроциклу. Однако все добавки способствуют увеличению экстракционной способности краун-эфиров по отношению к щелочным и щелочноземельным

металлам. В зависимости от задач применяют следующие дополнительные агенты: нонилфенол, 2-этилгексанол, синтанол, добавки липофильных кислот и солей и другие.

При анализе литературных данных было выявлено, что экстракция ЩМ и ЩЗМ растворами краун-эфиров отсутствует из водных нейтральных сред. В этих условиях осуществляют процесс реэкстракции металлов из органических сред.

Следует отметить, что большинство исследований направлены на изучение равновесий в экстракционных системах и выявление особенностей применения краун-эфиров для извлечения цезия и стронция. Многие из предложенных систем не достигли своей конечной цели – внедрения в реальные производства, поэтому данная тематика является актуальной и целесообразно исследовать альтернативные способы выделения радионуклидов цезия и стронция в отдельную фракцию, тем, которые рассмотрены в литературном обзоре.

Остаются нерешенными вопросы выбора оптимальных условий извлечения цезий-стронциевой фракции из сложносолевых растворов, например раствора переработки ОЯТ и ВАО, а также выбора экстракционной системы, которая позволила бы эффективно отделить фракцию от оставшихся в растворе продуктов деления, и осуществить процесс реэкстракции металлов из органических сред.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Реактивы

Исходные краун-эфиры:

- дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) (а),
- дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) (смесь изомеров) (б),
- 4,4'(5')ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) (в),
- 4,4'(5')ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) (г),
- дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) (д),
- дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) (е).

Все применяемые в работе краун-эфиры отечественного производства, синтезированные на предприятиях АО «ВНИИХТ», ФГУП ИРЕА – Курчатовский институт, содержащие в своем составе более 90 масс. % основного вещества.

Структурные формулы применяемых в работе краун-эфиров приведены на рисунке 1.

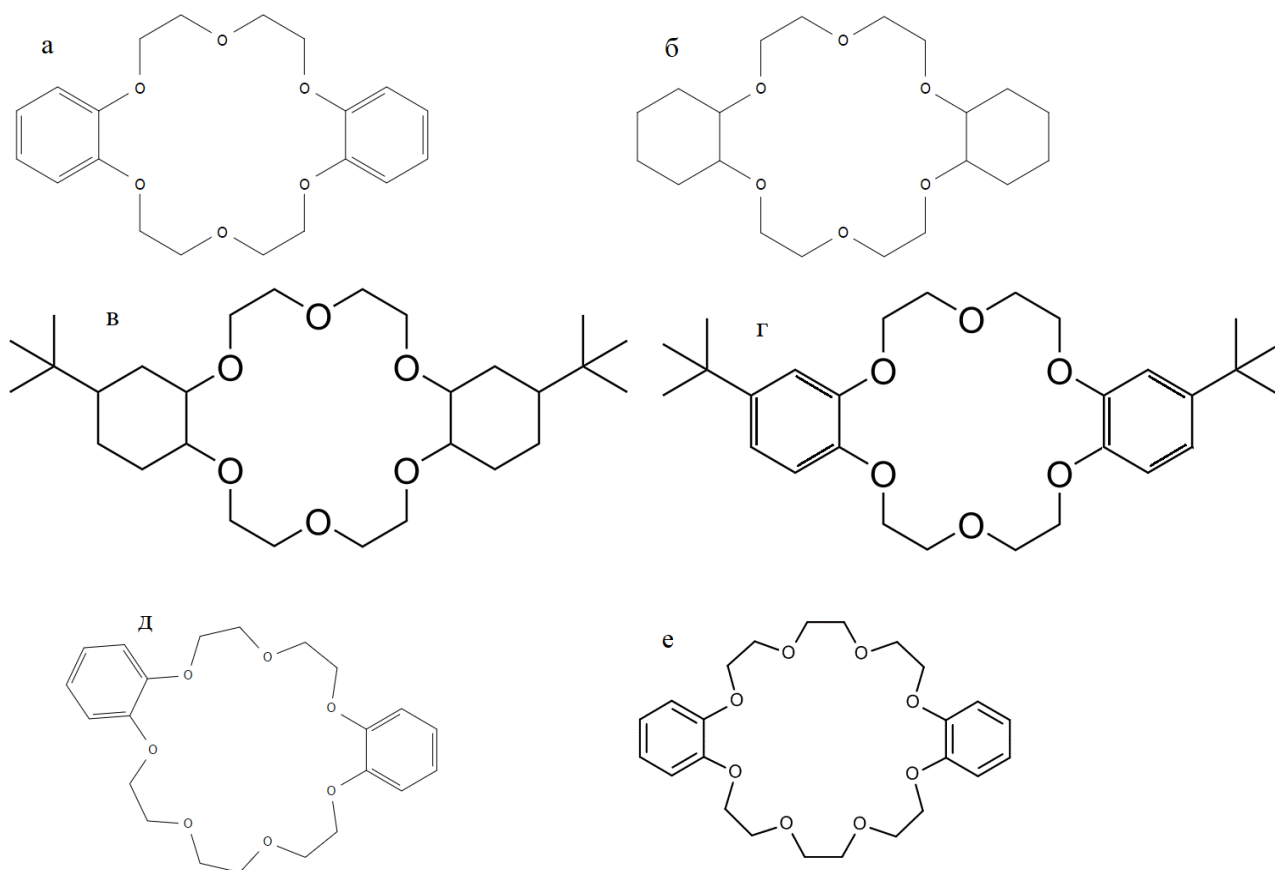


Рисунок 1 – Структурные формулы краун-эфиров

Исходные соли металлов квалификации не ниже «хч»:

- нитрат цезия CsNO_3 ;
- нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$;
- хлорид цезия CsCl ;
- хлорид стронция $\text{Sr}(\text{Cl})_2$;
- сульфат цезия $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$;
- сульфат стронция SrSO_4 ;
- примесный состав нитратов металлов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов и урана.

Все соли металлов использовали без дополнительной очистки.

Исходные минеральные кислоты, «хч» и «осч»:

- азотная кислота, HNO_3 ;
- соляная кислота, HCl ;
- серная кислота, H_2SO_4 .

Кислоты марки «осч» применяли без дополнительной очистки, марки «хч» – подвергали релеевской перегонке кислот без кипения.

Органические разбавители, «хч» и «осч»:

- хлороформ (а);
- 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) (б);
- нитробензол (в);
- 1,1,7 – тригидрододекафторгептиловый спирт 9 (г);
- бис(2-хлорэтиловый)эфир (ХЭ) (д).

Структурные формулы органических разбавителей приведены на рисунке 2.

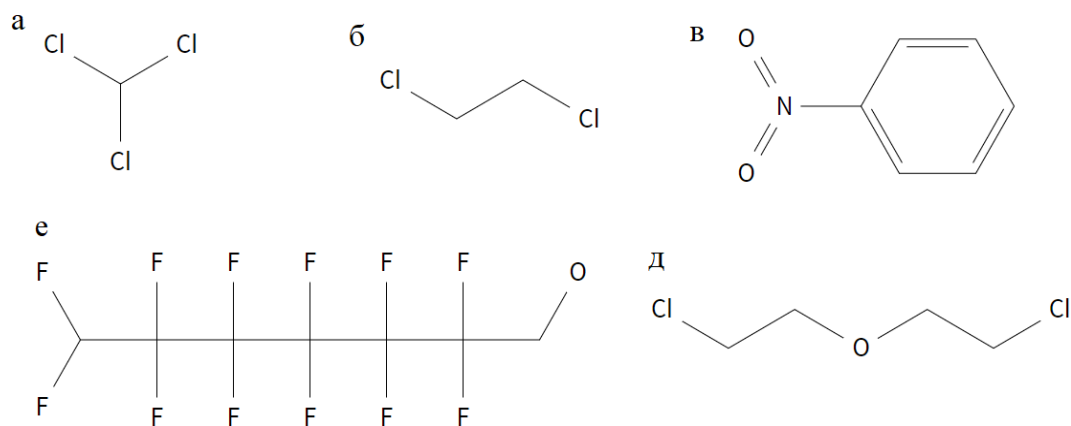


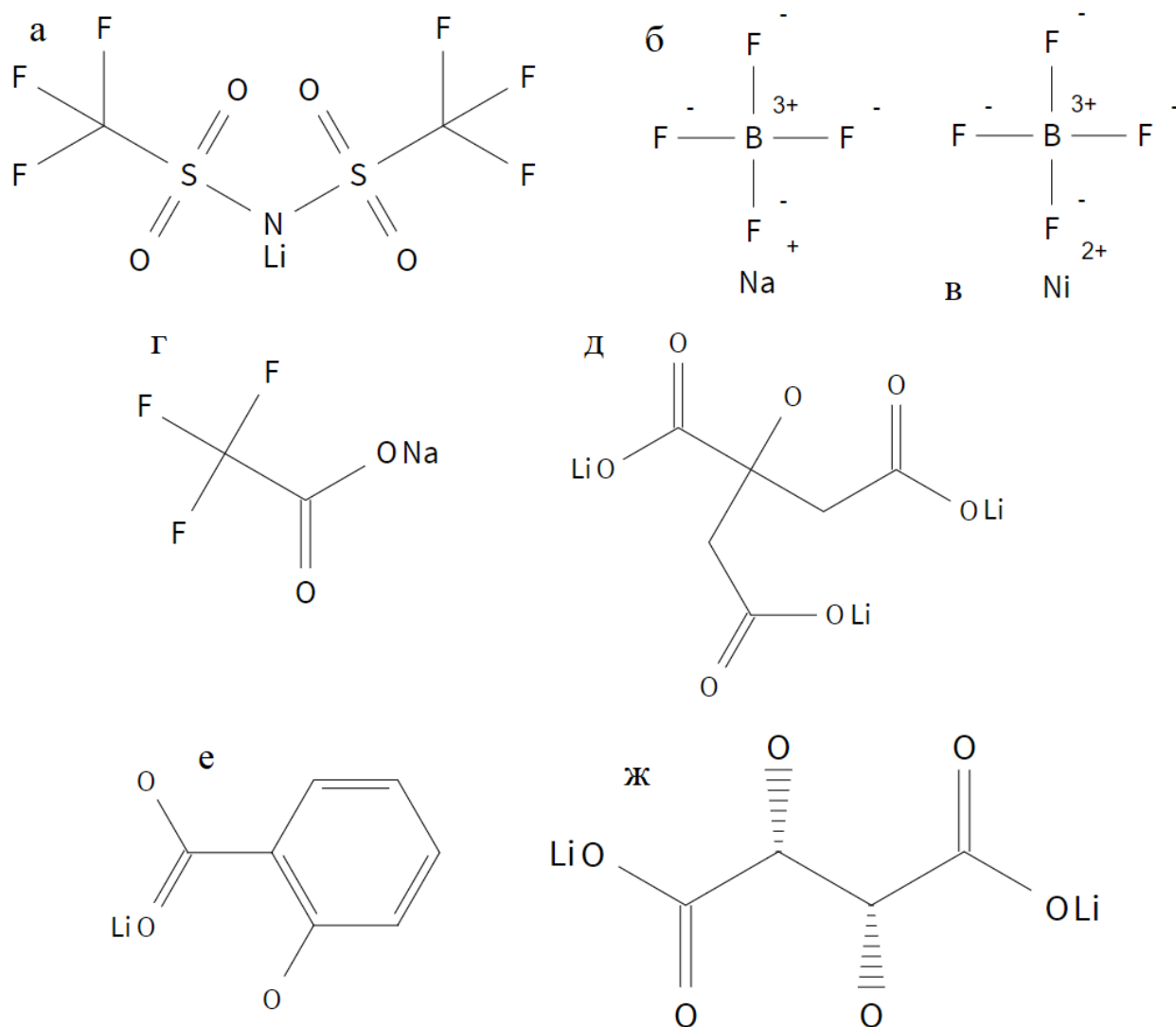
Рисунок 2 – Структурные формулы органических разбавителей

Органические разбавители применяли без дополнительной очистки.

Соли-активаторы:

- бис(трифторметилсульфонил)имид лития (а);
- тетрафторборат натрия (б);
- тетрафторборат никеля (в);
- трифторацетат натрия (г);
- цитрат лития (д);
- салицилат лития (е);
- тартрат лития (ж).

Структурные формулы солей-активаторов приведены на рисунке 3.



а – $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$; б – NaBF_4 ; в – $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$; г – CF_3COONa ; д – $(\text{LiOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOLi}$;
 е – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOLi}$; ж – $\text{LiOOC-CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{-COOLi}$

Рисунок 3 – Структурные формулы солей-активаторов

Все соли-активаторы использовали без дополнительной очистки, непосредственно растворяя навески соли в водной фазе.

Для анализа содержания металлов в растворах, для построения градуировочных кривых и калибровки применяемого прибора методами спектрометрии использовали государственные стандартные образцы и мультикомпонентные стандартные растворы, производства НПО «Скат» (Россия) и Inorganic Venture (США).

Для потенциометрического титрования использовали стандартные буферные растворы, ООО «Русхим».

2.2 Средства измерений и вспомогательные устройства

Средства измерений:

- атомно-абсорбционный спектрофотометр AA – 240 FS (Varian, США);
- масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICPMS-2030 LF (Shimadzu, Япония);
- автоматический потенциометрический титратор АТП-02 (Россия);
- аналитические весы NV 200CE (Япония).

Вспомогательное оборудование и материалы:

- дистиллятор;
- система очистки воды Simplicity;
- автоматический автодозатор переменного объема, наконечники;
- пипетки, 1 и 2 класс точности;
- полипропиленовые пробирки с крышкой, с делением;
- стеклянные и полипропиленовые стаканы;
- стеклянные колбы с притертой крышкой на 50 мл, 100 мл и 1000 мл;
- делительные воронки с притертой крышкой на 50 мл, 100 мл.

2.3 Условия проведения экспериментов

2.3.1 Условия проведения экстракции металлов в отсутствие активирующих добавок

Однокомпонентные растворы нитрата цезия и нитрата стронция представляли собой растворы, в которых концентрация каждого металла составила 100 мг/л в 0,5 – 5 моль/л HNO_3 .

Двухкомпонентный рабочий раствор (далее – рабочий раствор) представлял собой только смесь нитратов Cs и Sr по 100 мг/л каждого металла в 0,5 – 5 моль/л HNO_3 .

Раствор, имитирующий отходы от переработки облученного топлива реактора ВВЭР-1000 (далее – имитационный раствор) представлял собой смесь: нитратов цезия 900 ± 50 мг/л,

стронция 180 ± 50 мг/л и другие металлы (более 20 металлов, в том числе и небольшое количества урана 5 ± 2 мг/л), находящиеся в рафинате экстракционного передела ОЯТ, с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л. В таблице 1 приведен реальный состав РАО от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000. В таблице 2 представлен состав приготовленного имитационного раствора в 2 моль/л HNO_3 .

Определение коэффициентов распределения Cs (D_{Cs}), Sr (D_{Sr}) и других элементов в процессах экстракции из водных сред краун-эфирами в различных органических растворителях проводили при соотношении объемов водной и органической фаз (1:1) в делительных воронках при времени контакта фаз – 5 мин., данного времени оказалось достаточно для установления равновесия в системе, при этом время расслаивания – 30 минут. Температура в ходе экспериментов составляла 20 ± 2 °С.

Следует отметить, что водная фаза в процессе экстракции оставалась прозрачной и без изменения окраски, образование «третьей» фазы, а также изменения объемов фаз после экстракции не наблюдались во всех экспериментах.

Таблица 1 – Исходный состав реального раствора отходов от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000 в 2 моль/л HNO_3

Элемент	мг/л	Элемент	мг/л	Элемент	мг/л
Na	200 ± 50	La	275 ± 25	Cr	130 ± 50
K	75 ± 25	Ce	600 ± 50	Fe	500 ± 100
Cs	900 ± 50	Pr	240 ± 25	Co	150 ± 50
Mg	50 ± 25	Nd	1000 ± 100	Ni	100 ± 50
Ca	50 ± 25	Sm	180 ± 25	Y	100 ± 25
Sr	180 ± 50	Si	250 ± 50	Mn	125 ± 25
Ba	300 ± 50	Zr	900 ± 100	U	5 ± 2
Al	75 ± 25	Mo	700 ± 100	-	-

Таблица 2 – Приготовленный имитационный раствор с кислотностью 2 моль/л HNO_3

Элемент	мг/л	Элемент	мг/л	Элемент	мг/л
Na	233	La	271	Cr	119
K	82,3	Ce	901	Fe	535
Cs	909,7	Pr	242	Co	129
Mg	59,0	Nd	991	Ni	62,1
Ca	65,6	Sm	241	Y	94,5
Sr	167,4	Si	46,1	Mn	80,5

Продолжение таблицы 2

Элемент	мг/л	Элемент	мг/л	Элемент	мг/л
Ba	145	Zr	860	U	5,3
Al	87,5	Mo	766	-	-

2.3.2 Условия проведения экстракции металлов в присутствии активирующих добавок

Исследования экстракционных процессов извлечения цезия и стронция в присутствии активирующих добавок проводили при температуре 20 ± 2 °С, соотношении водной и органической фаз 1:1. Концентрацию краун-эфиров во всех экспериментах составляла 0,01 моль/л, солей металлов – от 10 мг/л до 750 мг/л (по каждому металлу), диапазон концентраций минеральных кислот – от 0 моль/л до 5 моль/л, воду для приготовления растворов использовали деионизированную. Концентрация активирующих добавок варьировалась от 0,01 до 0,2 моль/л. Анализ на содержание металлов проводился аналогичными методами, что и в отсутствие солей-активаторов.

Следует отметить, что водная фаза в процессе экстракции оставалась прозрачной и без изменения окраски, образование «третьей» фазы, а также изменения объемов фаз после экстракции не наблюдались во всех экспериментах.

2.4 Количественное определение металлов в растворах

Для однокомпонентных и рабочих растворов количественно концентрацию цезия и стронция в исходных ($C_{исх}$) и равновесных ($C_{равн}$) водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Относительная погрешность определения концентрации цезия и стронция $C_{исх}$ и $C_{равн}$ данным методом составляла не более 3 %. Измерения каждого раствора проводили три раза, после чего рассчитывали среднеарифметическое значение и относительную погрешность.

Для изучения процессов экстракции из имитационного раствора примесный состав металлов (исходный и равновесный) определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой. Погрешность измерений концентраций металлов в растворе, с учетом пробоподготовки, не превышала 2 %. Измерения каждого раствора проводили три раза, после чего рассчитывали среднеарифметическое значение и относительную погрешность.

Величину коэффициентов распределения металлов D_M рассчитывали по формуле:

$$D_M = (C_{исх} - C_{равн}) / C_{равн}, \quad (1)$$

где $M = Cs, Sr$, примесные элементы.

Далее по тексту представлены только вычисленные средние значения концентраций и D_M , с учетом оцененной относительной погрешности измерений.

Коэффициент разделения металлов β в процессах экстракции краун-эфирами рассчитывали по формуле:

$$\beta = D_{M1} / D_{M2} \quad (2)$$

Кислотность приготовленных растворов определяли методом потенциометрического титрования. Возможности титратора позволяют проводить измерения pH непосредственно в центрифужных пробирках, используемых в дальнейшем для элементного анализа. Настройки и калибровку титратора осуществляли путем автоматической настройки с применением стандартных буферных растворов с pH 1,65; 3,56; 4,01; 6,86.

Глава 3. Экстракция цезия и стронция краун-эфирами из кислых сред

3.1 Раздельная экстракция цезия и стронция из азотнокислых растворов

3.1.1 Влияние природы разбавителя на экстракционную способность краун-эфиров к селективному извлечению стронция

На основании данных литературного обзора (глава 1) для экстракции стронция из кислых растворов наиболее селективными краун-эфирами являются: дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и его производное с привитым дитретбутильным заместителем – ДТБДЦГ18К6. Для каждого краун-эфира использовали три разбавителя: ХЛ, ДХЭ, ФГ.

Условия проведения эксперимента экстракции для однокомпонентных растворов приведены в Разделе 2.3.1.

Результаты определения коэффициентов распределения (D_{Sr}) стронция в 0,1 моль/л растворе ДЦГ18К6 в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе приведены в таблице 3 и показаны на рисунке 4.

Таблица 3 – Зависимость значений коэффициентов распределения стронция (D_{Sr}) при экстракции 0,1М ДЦГ18К6 в различных растворителях

№ опыта	C_{HNO_3} , моль/л	D_{Sr} *		
		ХЛ	ДХЭ	ФГ
1	1	26,9	11,2	3,2
2	2	50,1	12,3	2,6
3	3	58,5	7,9	2,2
4	4	45,1	4,9	2,1
5	5	29,6	3,4	1,7

* значения D_{Sr} определены с относительной погрешностью не более 15 %

Как следует из таблицы 3 наибольшие D_{Sr} во всем интервале измерения азотной кислоты достигаются при использовании в качестве разбавителя – ХЛ, наименьшие – при использовании ФГ.

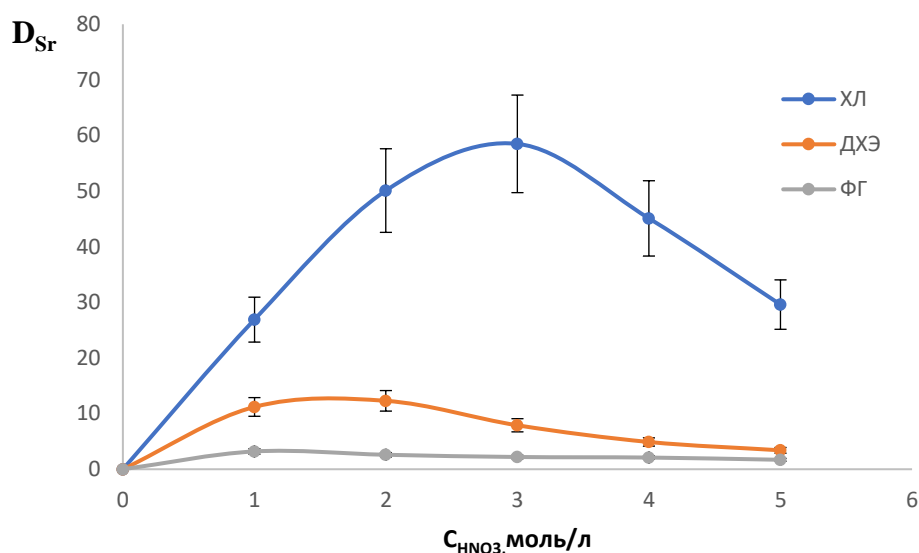


Рисунок 4 – Зависимость D_{Sr} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л растворами ДЦГ18К6

Согласно рисунку 4 зависимости между коэффициентами распределения стронция и содержанием азотной кислоты в водном растворе имеют экстремальный характер. Положения максимумов в ряду ФГ – ДХЭ – ХЛ сдвигаются в сторону больших значений концентрации азотной кислоты. Максимальное значение D_{Sr} оказалось равным около 59 ± 9 для ХЛ при концентрации азотной кислоты в водном растворе 3 моль/л.

В качестве сравнения для ДЦГ18К6 в разбавителе ДХЭ были также определены коэффициенты распределения азотной кислоты в отсутствие нитрата стронция. Результаты исследований приведены на рисунке 5.

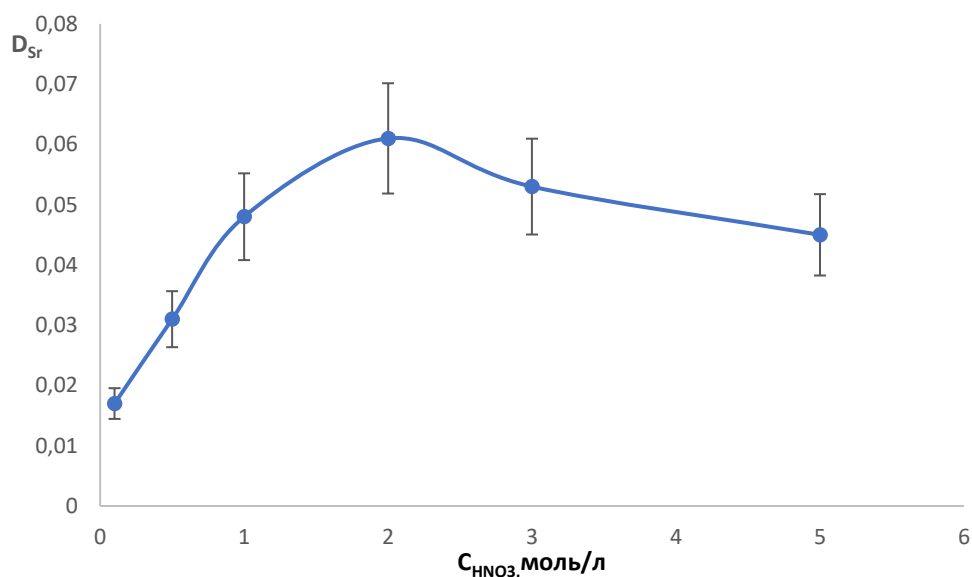


Рисунок 5 – Распределение азотной кислоты между водной фазой и 0,1 моль/л раствором ДЦГ18К6 в ДХЭ в зависимости от исходной концентрации кислоты

Как и в случае экстракции стронция максимальные значения коэффициентов распределения азотной кислоты соответствовало концентрации 2 моль/л, максимальное значение не превышает величины 0,06. При этом распределение азотной кислоты в зависимости от концентрации ДЦГ18К6 в ДХЭ в равновесных условиях переходит в органическую фазу в виде моносольвата – $\text{HNO}_3\text{C}_{\text{ДЦГ18К6}}$. Учитывая используемую при проведении экспериментов концентрацию нитрата стронция (100 мг/л – для однокомпонентных растворов), можно отметить возможную конкуренцию между катионами стронция и ионами азотной кислоты в экстракционных процессах на основе краун-эфиров. Для бензопроизводных краун-эфиров кислота экстрагируется в той же области со значениями D_{HNO_3} менее 0,02.

В аналогичных условиях была проведена экстракция стронция краун-эфиром ДТБДЦГ18К6. Результаты определения D_{Sr} в 0,1 моль/л растворе ДТБДЦГ18К6 в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе приведены в таблице 4 и показаны на рисунке 5.

Таблица 4 – Зависимость значений коэффициентов распределения стронция (D_{Sr}) при экстракции 0,1М ДТБДЦГ18К6 в различных растворителях

№ опыта	C_{HNO_3} , моль/л	D_{Sr}^*		
		ХЛ	ДХЭ	ФГ
1	1	27,2	10,8	3,5
2	2	53,7	15,1	2,9
3	3	58,1	8,9	2,3
4	4	47,3	4,3	1,9
5	5	27,1	3,9	1,8
* значения D_{Sr} определены с относительной погрешностью не более 15 %				

Сравнение данных в таблицах 3 и 4 показывают, что экстрагирующая способность ДЦГ18К6 близка к своему алкильному заместителю ДТБДЦГ18К8 в предложенных разбавителях.

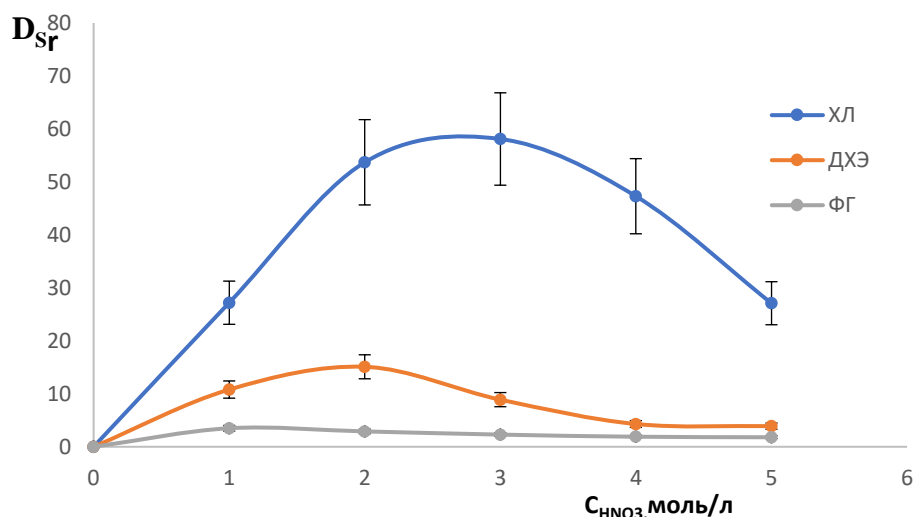


Рисунок 6 – Зависимость D_{Sr} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДТБДЦГ18К6

Аналогичными оказались и зависимости D_{Sr} от концентрации азотной кислоты в водной фазе (рисунок 4 и 6).

Таким образом, при экстракции стронция раствором ДЦГ18К6 наибольший коэффициент распределения отмечен при применении в качестве растворителя ХЛ, при этом зависимость D_{Sr} от концентрации HNO_3 имеет четко выраженный максимум при 2 – 3 моль/л HNO_3 . Аналогичные зависимости наблюдаются и при применении ДТБДЦГ18К6.

3.1.2 Влияние природы разбавителя на экстракционную способность краун-эфиров к селективному извлечению цезия

Для экстракционного извлечения цезия из однокомпонентных азотнокислых растворов селективными краун-эфирами являются: ДТБДБ18К6, ДБ21К7 и ДБ24К8. Экстракцию цезия проводили в аналогичных условиях, что и для стронция. Результаты D_{Cs} в 0,1 моль/л растворе ДТБДБ18К6 в зависимости от концентрации азотной кислоты в различных разбавителях приведены в таблице 5 и на рисунке 7.

Таблица 5 – Зависимость значений коэффициентов распределения цезия (D_{Cs}) при экстракции 0,1М ДТБДБ18К6 в различных растворителях

№ опыта	C_{HNO_3} , моль/л	D_{Cs}^*		
		ХЛ	ДХЭ	ФГ
1	1	0,2	1,1	32,3
2	2	0,67	2,8	24,6
3	3	0,54	4,1	18,7
4	4	0,13	2,7	12,9

Продолжение таблицы 5

№ опыта	С _{ННОЗ} , моль/л	D _{Сs} *		
		ХЛ	ДХЭ	ФГ
5	5	0,1	0,6	3,8

* значения D_{Сs} определены с относительной погрешностью не более 15 %

Анализ данных показывает, что наибольшие D_{Сs} во всем интервале изменения азотной кислоты достигаются при использовании в качестве разбавителя фторированного спирта – ФГ. Наименьшие значения получены при экстракции ДТБДБ18К6 в ХЛ.

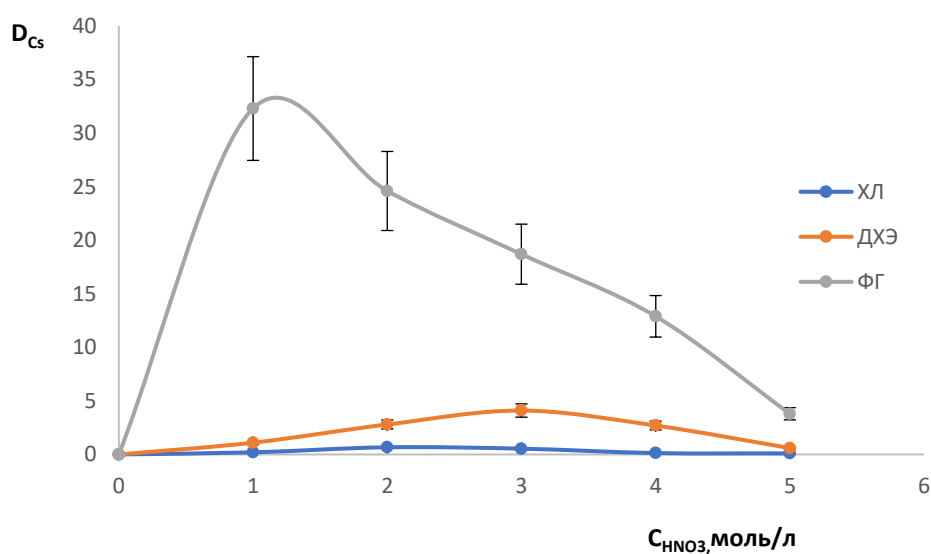


Рисунок 7 – Зависимость D_{Сs} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДТБДБ18К6

Согласно рисунку 7, зависимости между D_{Сs} и содержанием азотной кислоты в водном растворе носят экстремальный характер. При этом значения максимумов наблюдаются в разных областях кислотности для каждого разбавителя:

- ФГ – 1 моль/л азотной кислоты ($D \geq 32$);
- ХЛ – 2 моль/л азотной кислоты ($D \geq 0,6$);
- ДХЭ – 3 моль/л азотной кислоты ($D \geq 4$).

Аналогичные исследования провели для извлечения цезия краун-эфиром ДБ21К7 в органических разбавителях. Результаты D_{Сs} в 0,1 моль/л растворе ДБ21К7 в зависимости от концентрации азотной кислоты в различных разбавителях приведены в таблице 6 и на рисунке 8.

Таблица 6 – Зависимость значений коэффициентов распределения цезия (D_{Cs}) при экстракции 0,1М ДБ21К7 в различных растворителях

№ опыта	C_{HNO_3} , моль/л	D_{Cs} *		
		ХЛ	ДХЭ	ФГ
1	1	0,08	0,34	18,8
2	2	0,1	0,54	16,3
3	3	0,52	0,85	12,7
4	4	0,15	1,3	10,3
5	5	0,1	1,2	6,7

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 15 %

Как показывают полученные данные (таблица 6), наибольшая экстрагирующая способность ДБ21К7 проявлена при применении разбавителя ФГ в процессах экстракции из однокомпонентного раствора нитрата цезия (100 мг/л). Наименьшие D_{Cs} наблюдаются при использовании ХЛ.

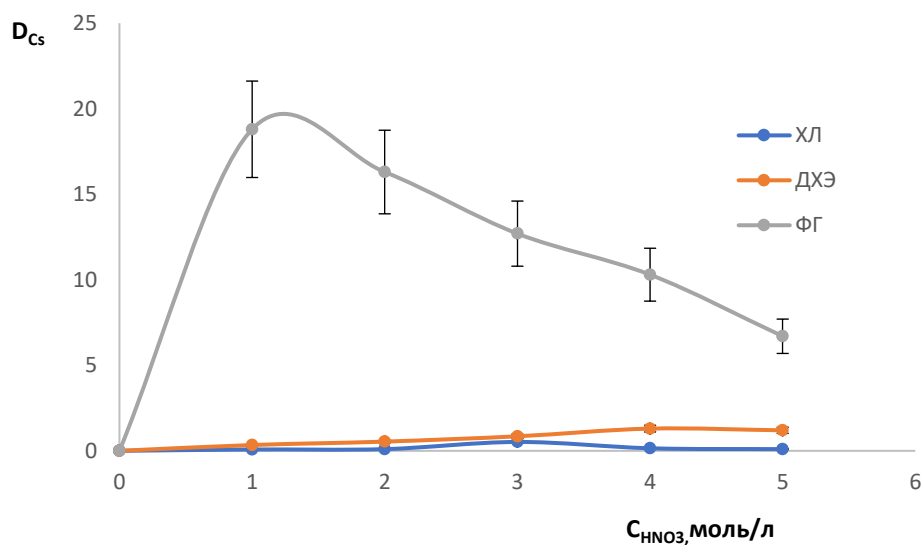


Рисунок 8 – Зависимость D_{Cs} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДБ21К7 в различных разбавителях

Согласно рисунку 8, зависимости между D_{Cs} и содержанием азотной кислоты в водном растворе носят экстремальный характер. При этом значения максимумов наблюдаются в разных областях кислотности для каждого разбавителя:

- ФГ – 1 моль/л азотной кислоты ($D \geq 18$);
- ХЛ – 3 моль/л азотной кислоты ($D \geq 0,5$);
- ДХЭ – 4 моль/л азотной кислоты ($D \geq 1,3$).

Следует отметить, что зависимости схожи при экстракции 0,1 моль/л ДБ21К7 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6. Однако значения D_{Cs} превосходят по величине при использовании в процессах экстракции 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ и ДХЭ, значения D_{Cs} – при 0,1 моль/л ДБ21К7.

Для сравнения экстракционной способности краун-эфиров использовали ДБ24К8 в тех же условиях, что и ДБ21К7 и ДТБДБ18К8.

Результаты D_{Cs} в 0,1 моль/л растворе ДБ24К8 в зависимости от концентрации азотной кислоты в различных разбавителях приведены в таблице 7 и на рисунке 9.

Таблица 7 – Зависимость значений коэффициентов распределения цезия (D_{Cs}) при экстракции 0,1М ДБ24К7 в различных растворителях

№ опыта	C_{HNO_3} , моль/л	D_{Cs} *		
		ХЛ	ДХЭ	ФГ
1	1	0,06	0,15	5,6
2	2	0,08	0,32	4,3
3	3	0,34	0,35	2,3
4	4	0,07	0,35	1,6
5	5	0	0,34	0,9

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 15 %

Анализ полученных данных (таблица 7) показывает, что наибольшая экстрагирующая способность ДБ24К8 проявлена при применении разбавителя ФГ. Наименьшие D_{Cs} наблюдаются при использовании ХЛ.

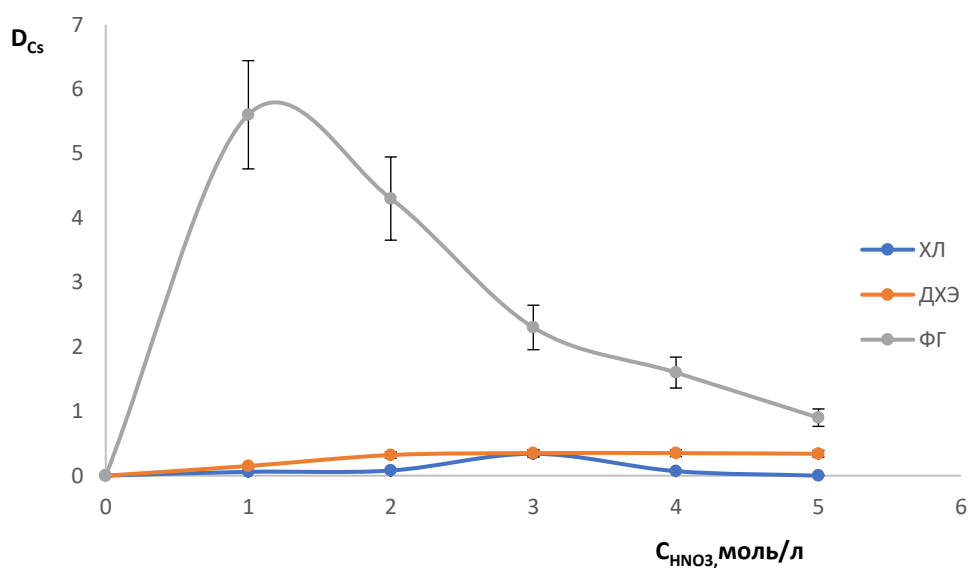


Рисунок 9 – Зависимость D_{Cs} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДБ24К8 в различных разбавителях

Согласно рисунку 9, зависимости между D_{Cs} и содержанием азотной кислоты в водном растворе носят экстремальный характер. При этом значения максимумов наблюдаются в разных областях кислотности в зависимости от применяемого разбавителя:

- ФГ – 1 моль/л азотной кислоты ($D \geq 5,5$);
- ХЛ – 3 моль/л азотной кислоты ($D \geq 0,3$);
- ДХЭ – 3-4 моль/л азотной кислоты ($D \geq 0,3$).

Как и в случае экстракции с 0,1 моль/л раствором ДБ21К7 максимальные значения D_{Cs} при экстракции 0,1 моль/л ДБ24К8 наблюдаются при экстракции из 1 моль/л азотной кислоты в разбавителе ФГ. При этом величина D_{Cs} уступает при экстракции в аналогичных условиях с использованием 0,1 моль/л раствора ДТБДБ18К6, что отражено на рисунке 10.

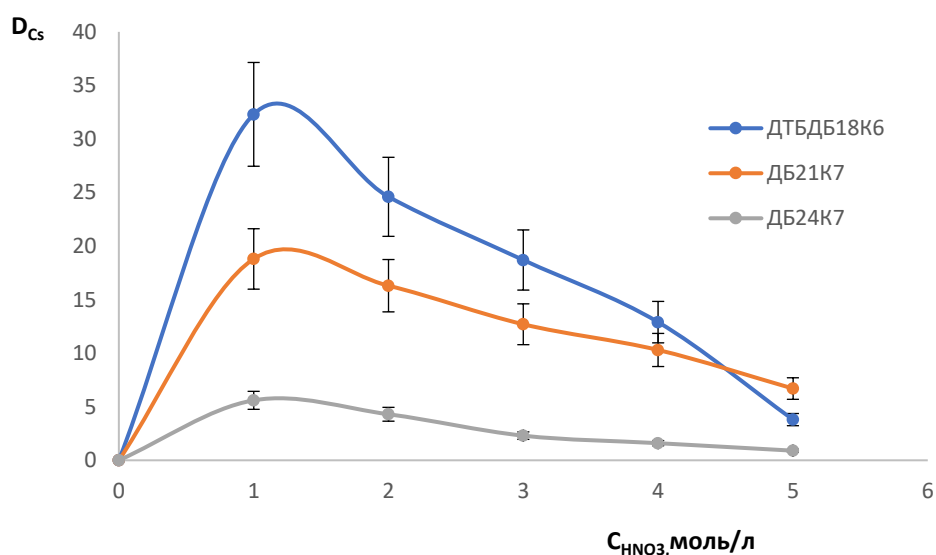


Рисунок 10 – Зависимость D_{Cs} от концентрации азотной кислоты применяемыми краун-эфирами в ФГ

Таким образом, при экстракции цезия наибольший коэффициент распределения наблюдается при использовании ДТБДБ18К6 в ФГ, при этом в хлорзамещенных углеводородах значения D_{Cs} отличаются на порядок и ниже. Наименьшие показатели по экстракции достигнуты при применении ДБ24К8 в ХЛ и ДХЭ.

3.2 Совместная экстракция цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами

3.2.1 Экстракция краун-эфирами селективными по отношению к цезию

Экстракционная способность макроциклических полиэфиров по отношению к неорганическим солям металлов изучали на примере выделения нитратов металлов из рабочих

азотнокислых растворов. Исходное содержание нитратов Cs и Sr для рабочих растворов составляло по 100 мг/л для каждого металла.

В качестве разбавителей в процессах экстракции применяли: ДХЭ, ФГ и НБ.

Результаты определения коэффициентов распределения металлов при совместной экстракции нитратов цезия и стронция из азотнокислых растворов селективными макроциклическими полиэфирами по отношению к цезию представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Экстракция металлов 0,1 моль/л растворами краун-эфиров в органических растворителях из азотнокислых растворов переменной концентрации

Краун-эфир	Растворитель	D _M **	C _{HNO₃} , моль/л				
			0,5	1	2	3	5
ДБ21К7	ХЛ	Cs	0,04	0,08	0,1	0,15	0,09
		Sr	≤ 0,01	0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
	ДХЭ	Cs	0,34	0,47	0,65	1,2	1,3
		Sr	0,1	0,07	0,1	≤ 0,01	≤ 0,01
	ФГ	Cs	15,2	14,8	11,9	10,8	6,4
		Sr	0,08	0,02	0,01	0,08	0,02
	НБ	Cs	5,6	8,7	22,3	17,5	15
		Sr	0,5	0,3	0,2	0,8	0,6
ДБ18К8*	ДХЭ	Cs	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02
		Sr	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	0,08	0,1
	ФГ	Cs	0,03	0,02	0,02	0,01	≤ 0,01
		Sr	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
	НБ	Cs	0,05	0,08	0,09	0,12	0,06
		Sr	≤ 0,01	0,03	0,04	0,06	≤ 0,01
ДБ24К8	ДХЭ	Cs	0,11	0,13	0,3	0,35	0,36
		Sr	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	0,08	0,1
	ФГ	Cs	5,9	5,6	4,1	2,3	0,9
		Sr	≤ 0,01	≤ 0,01	0,07	0,05	0,03
	НБ	Cs	0,9	1,1	1,3	1,4	0,7
		Sr	≤ 0,01	0,03	0,04	0,06	≤ 0,01
ДТБДБ18К6	ДХЭ	Cs	0,6	0,9	2,6	3,2	0,35
		Sr	0,19	0,27	0,29	0,12	0,08
	ФГ	Cs	39,1	36	28,1	17,7	2,9
		Sr	0,09	0,1	0,1	0,3	0,25

Продолжение таблицы 8

Краун-эфир	Растворитель	D _M **	C _{HNO3} , моль/л				
			0,5	1	2	3	5
ДТБДБ18К6	НБ	Cs	1,15	2,3	3,4	2,1	0,4
		Sr	≤ 0,01	0,07	0,09	≤ 0,01	≤ 0,01
* концентрация раствора ДБ18К6 – 0,01 моль/л							
** значения D _M определены с относительной погрешностью не более 15 %							

Анализ данных таблицы 8 показывает, что при экстракции азотнокислого рабочего раствора дибензокраун-эфирами в различных разбавителях наблюдается заметное извлечение цезия во всем диапазоне кислотности. Присутствие нитрата стронция в рабочем растворе практически не оказывает влияние на экстракцию цезия.

Следует отметить, что селективные макроциклические соединения по отношению к цезию во всем диапазоне азотной кислоты не экстрагируют стронций. Полученные результаты можно использовать при очистке радионуклида цезия от стронция, поскольку коэффициенты разделения $\beta_{Cs/Sr}$ достигают значения 10^3 . Результаты по разделению пары цезий/стронций в процессах экстракции краун-эфирами в различных разбавителях из 2 моль/л азотнокислого раствора приведены в таблице 9 [119].

Таблица 9 – Разделение цезия/стронция в процессах экстракции краун-эфирами в различных разбавителях из 2 моль/л азотнокислого раствора

Краун-эфир	Растворитель	D _M **		$\beta_{Cs/Sr}$
		Cs	Sr	
ДБ21К7	ХЛ	Cs	0,1	10
		Sr	≤ 0,01	
	ДХЭ	Cs	0,65	6,5
		Sr	0,1	
	ФГ	Cs	11,9	$1,2 \cdot 10^3$
		Sr	0,01	
	НБ	Cs	22,3	111,5
		Sr	0,2	
ДБ18К8*	ДХЭ	Cs	0,03	3
		Sr	≤ 0,01	
	ФГ	Cs	0,02	2
		Sr	≤ 0,01	
ДБ18К8*	НБ	Cs	0,09	2,25
		Sr	0,04	

Продолжение таблицы 9

Краун-эфир	Растворитель	D_M^{**}	$\beta_{Cs/Sr}$	Краун-эфир
ДБ24К8	ДХЭ	Cs	0,3	30
		Sr	$\leq 0,01$	
	ФГ	Cs	4,1	58,6
		Sr	0,07	
	НБ	Cs	1,3	32,5
		Sr	0,04	
ДТБДБ18К6	ДХЭ	Cs	2,6	9
		Sr	0,29	
	ФГ	Cs	28,1	281
		Sr	0,1	
	НБ	Cs	3,4	37,8
		Sr	0,09	
* концентрация раствора ДБ18К6 – 0,01 моль/л				
** значения D_M определены с относительной погрешностью не более 15 %				

Анализ данных таблицы 9 показывает, что наибольшие коэффициенты разделения достигаются при использовании ДБ21К7 и ДТБДБ18К6 в разбавителе ФГ.

Экстрагирующая способность краун-эфиров по отношению к цезию в зависимости от содержания азотной кислоты для каждого применяемого разбавителя представлена на рисунках 11 – 13.

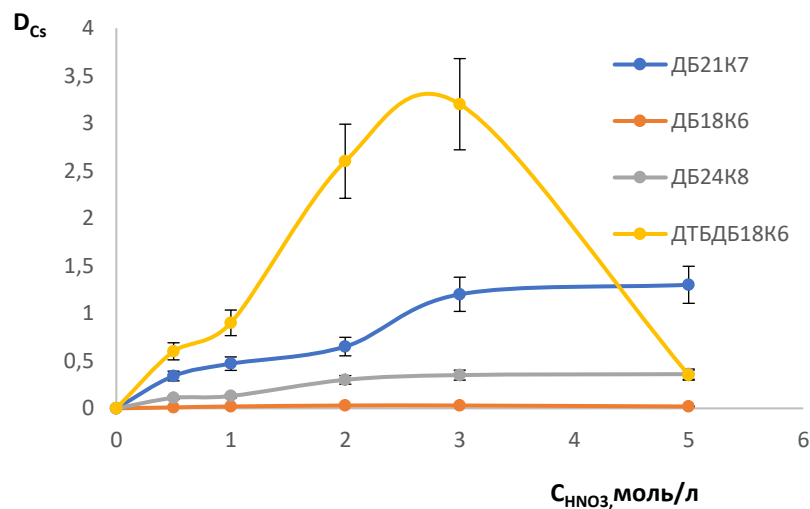


Рисунок 11 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфирами в ДХЭ

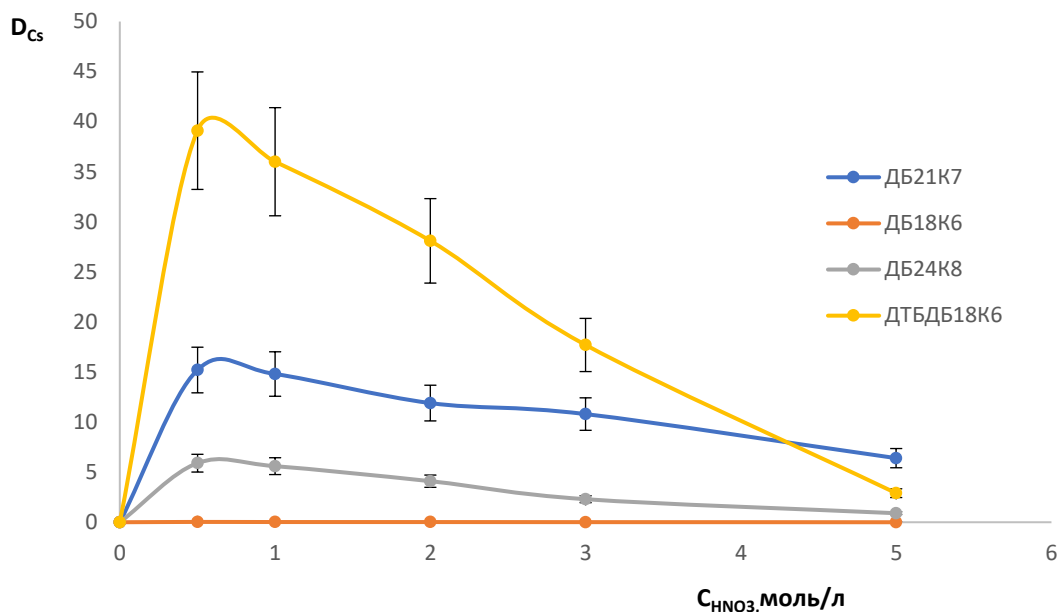


Рисунок 12 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфиром в ФГ

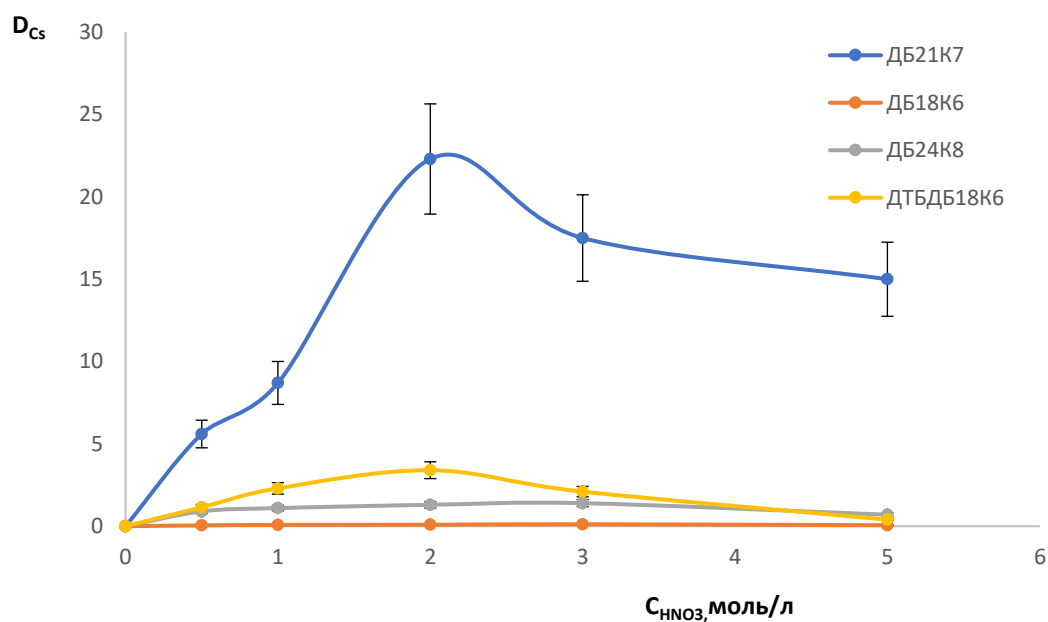


Рисунок 13 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфиром в НБ

На величину D_{Cs} оказывают влияние тип краун-эфира, растворитель и концентрация HNO_3 [120, 121]. Зависимость величин D_{Cs} от концентрации кислоты имеет экстремальный характер, при этом максимум экстракции наблюдается при различных концентрациях HNO_3 в зависимости от разбавителя:

- для НБ, ХЛ при 2 – 3 моль/л HNO_3 ;
- для ФГ при 0,5 – 1 моль/л HNO_3 ;
- для ДХЭ при 3 моль/л HNO_3 .

По экстрагирующей способности по отношению к цезию дибензокраун-эфиры располагаются в ряду:

- в ФГ, ДХЭ: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 > ДБ18К6;
- в НБ: ДБ21К7 > ДТБДБ18К6 > ДБ24К8 > ДБ18К6.

Например, коэффициенты извлечения цезия при экстракции изученными дибензокраун-эфирами в ФГ из раствора 2 моль/л HNO_3 составляют:

$$\text{ДТБДБ18К6} (28 \pm 4) > \text{ДБ21К7} (12 \pm 2) > \text{ДБ24К8} (4 \pm 0,6) > \text{ДБ18К6} (0,02).$$

Для ДБ18К6 в отличие от всех других краун-эфиров использовали растворы с концентрацией 0,01 моль/л, что связано с низкой растворимостью ДБ18К6 в выбранных органических растворителях. Было установлено, что при проведении экстракции была отмечена еще одна особенность – это образование третьей фазы в ДХЭ, НБ и ФГ. В связи с этим было увеличено время расслаивания органической и водной фазы до суток (24 часа). Полученные результаты оказались весьма низкими и для цезия, и для стронция. В связи с особенностями использования ДБ18К6 при совместной экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов, было принято решение в дальнейших экспериментах, в отсутствие активирующих добавок, не использовать данный краун-эфир.

3.2.2 Экстракция краун-эфирами селективными по отношению к стронцию

В качестве разбавителей в процессах экстракции применяли: ХЛ, ДХЭ, ФГ и НБ.

Результаты исследования при совместной экстракции нитратов цезия и стронция из азотнокислых растворов селективными макроциклическими полиэфирами по отношению к стронцию представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Экстракция металлов 0,1 моль/л растворами краун-эфиров в органических растворителях из азотнокислых растворов переменной концентрации

Краун-эфир	Растворитель	D _М *	C _{HNO3} , моль/л				
			0,5	1	2	3	5
ДЦГ18К6	ХЛ	Cs	-	0,03	0,04	0,5	0,02
		Sr	-	18	46	67	30
	ДХЭ	Cs	0,11	0,13	0,12	0,11	0,25
		Sr	12,3	14,8	15,4	9,1	3,7
	ФГ	Cs	0,01	0,11	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01

Продолжение таблицы 10

Краун-эфир	Растворитель	D _M *	C _{HNO3} , моль/л				
			0,5	1	2	3	5
ДЦГ18К6	ФГ	Sr	3,5	4,7	4,1	3,2	2,8
	НБ	Cs	0,4	0,2	0,1	≤ 0,01	≤ 0,01
		Sr	2,7	5,2	5,5	3,2	1,1
ДТБДЦГ18К6	ХЛ	Cs	-	0,1	0,3	0,5	0,37
		Sr	-	23	54	77	42
	ДХЭ	Cs	0,17	0,19	0,21	0,12	0,1
		Sr	17,6	20,3	21,8	11,5	4,2
	ФГ	Cs	≤ 0,01	0,11	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
		Sr	7,5	8,7	8,4	7,2	3,1
	НБ	Cs	0,2	0,1	0,1	≤ 0,01	≤ 0,01
		Sr	5,7	8,4	7,9	3,6	1,5

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 15 %

Согласно данным таблицы 10, дициклогексил-18-краун-6 и его заместитель во всем диапазоне кислотности практически не экстрагируют цезий, и заметно извлекают стронций. При экстракции рабочего раствора данными краун-эфирами наличие нитрата цезия не оказывает влияние на экстракцию стронция. Однако значение величин D_{Sr} в процессах экстракции в ХЛ из рабочего раствора несколько выше, чем при экстракции однокомпонентного раствора нитрата стронция, что возможно объяснить смещением равновесия образующегося комплекса между катионом стронция и краун-эфиром [122].

Необходимо отметить, что селективные макроциклические соединения по отношению к стронцию во всем диапазоне азотной кислоты не экстрагируют цезий. Полученные результаты можно использовать при очистке радионуклида стронция от цезия, поскольку коэффициенты разделения $\beta_{Sr/Cs}$ достигают значения 10^3 . Результаты по разделению пары стронций/цезий в процессах экстракции краун-эфирами в различных разбавителях из 2 моль/л азотнокислого раствора приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Разделение стронция/цезия в процессах экстракции краун-эфирами в различных разбавителях из 2 моль/л азотнокислого раствора

Краун-эфир	Растворитель	D _M *		$\beta_{Sr/Cs}$
ДЦГ18К6	ХЛ	Cs	0,04	$1,2 \cdot 10^3$
		Sr	46	
	ДХЭ	Cs	0,12	128,3

Продолжение таблицы 11

Краун-эфир	Растворитель	D _M *		$\beta_{Sr/Cs}$
		Sr	Cs	
ДЦГ18К6	ДХЭ	Sr	15,4	128,3
		Cs	$\leq 0,01$	
	ФГ	Sr	4,1	410
		Cs	0,1	
	НБ	Sr	5,5	55
		Cs	0,1	
ДТБДЦГ18К6	ХЛ	Cs	0,3	180
		Sr	54	
	ДХЭ	Cs	0,21	103,8
		Sr	21,8	
	ФГ	Cs	$\leq 0,01$	840
		Sr	8,4	
	НБ	Cs	0,1	19,8
		Sr	7,9	

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 15 %

Согласно полученным результатам таблицы 11, наибольшее разделение стронция/цезия наблюдается при использовании: ДЦГ18К6 в ХЛ, ДТБДЦГ18К6 в ФГ.

Экстрагирующая способность краун-эфиров по отношению к стронцию в зависимости от содержания азотной кислоты для каждого применяемого разбавителя представлена на рисунках 14 – 17.

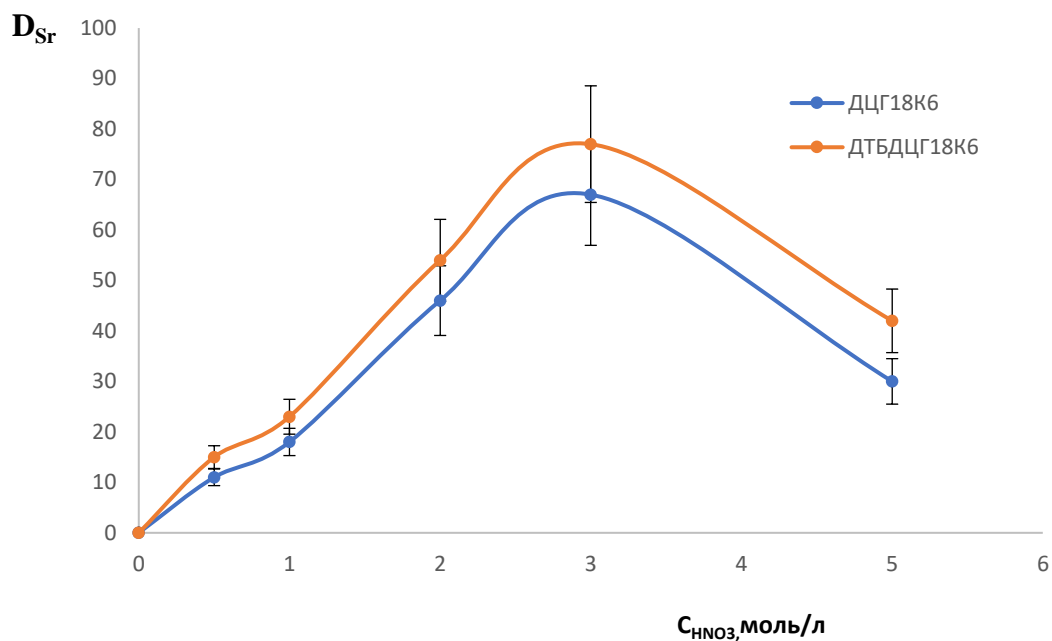


Рисунок 14 – График зависимости коэффициентов распределения стронция от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфирами в ХЛ

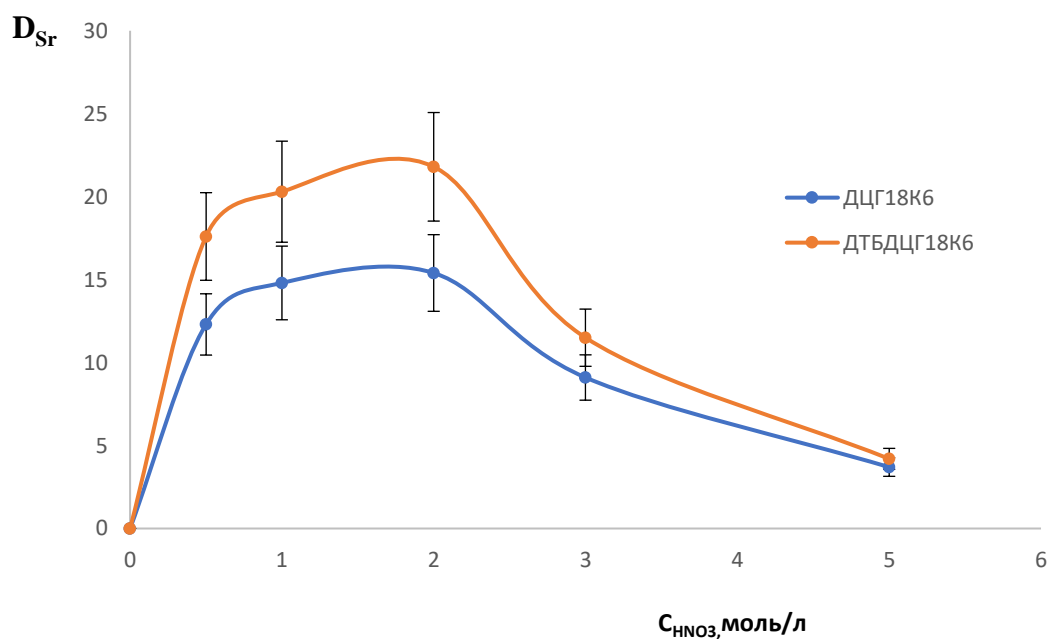


Рисунок 15 – График зависимости коэффициентов распределения стронция от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфирами в ДХЭ

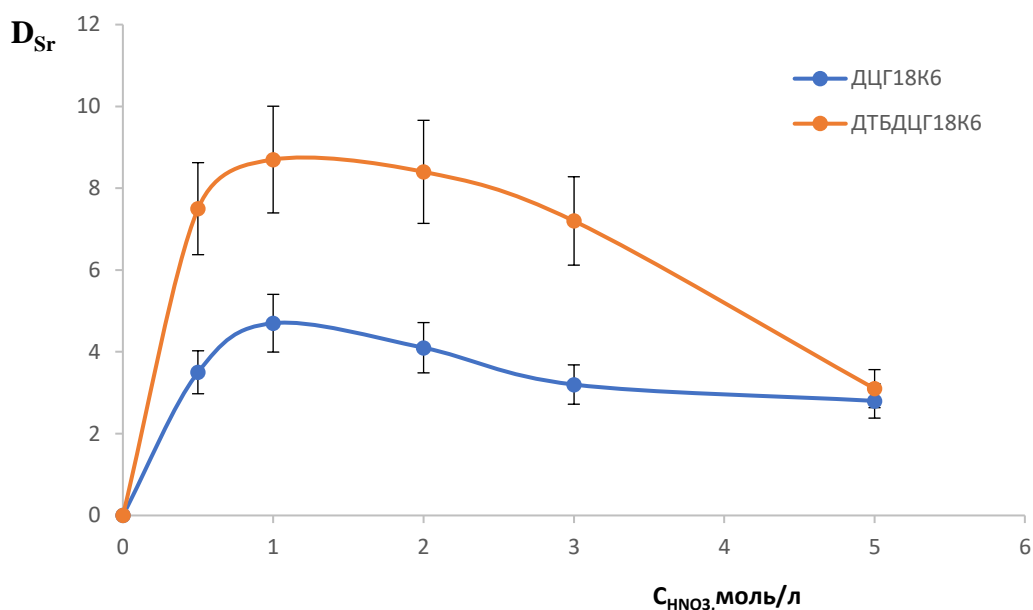


Рисунок 16 – График зависимости коэффициентов распределения стронция от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфиром в ФГ

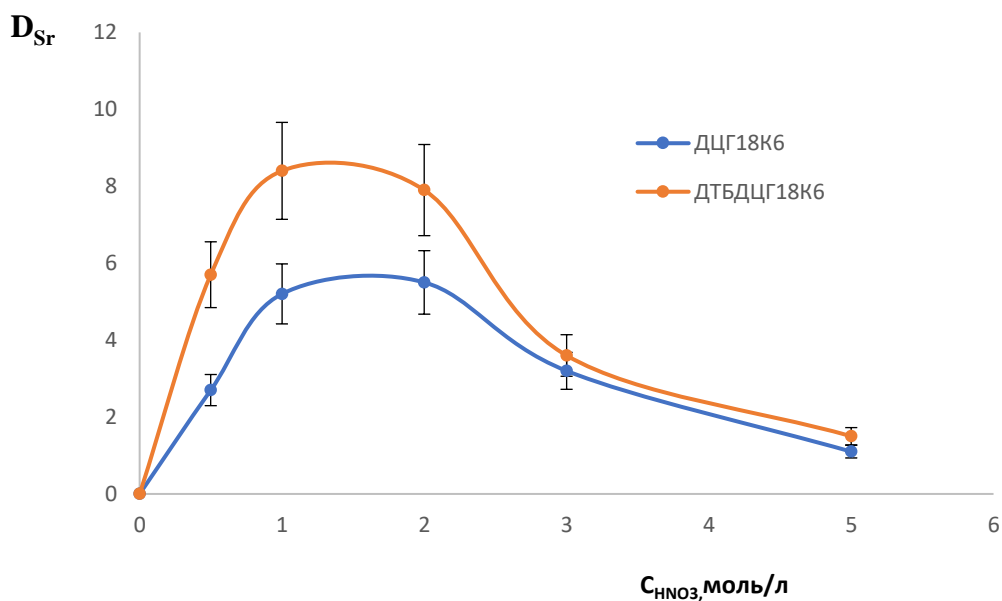


Рисунок 17 – График зависимости коэффициентов распределения стронция от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфиром в НБ

Величина D_{Sr} зависит от концентрации азотной кислоты и типа растворителя. Сравнение экстракционной способности краун-эфиров по отношению к стронцию во всех изученных разбавителях показывает, что ДТБДЦГ18К6 по своей экстрагирующей способности незначительно превосходит ДЦГ18К6.

Зависимость D_{Sr} от концентрации HNO_3 носит экстремальный характер, однако максимум экстракции наблюдается при разных концентрациях азотной кислоты в зависимости от растворителя [123]:

- для ФГ, НБ, ДХЭ при 1 – 2 моль/л HNO_3 ;
- для ХЛ при 3 моль/л HNO_3 .

При этом наибольшие значения D_{Sr} наблюдаются при применении разбавителя ХЛ в 3 моль/л азотной кислоты (значения указаны в скобках): ДТБДЦГ18К6 (77 ± 10) > ДЦГ18К6 (67 ± 9).

Таким образом, из таблицы 8 видно, что все краун-эфиры селективные по отношению к стронцию практически не экстрагируют цезий во всем диапазоне концентраций HNO_3 и заметно извлекают стронций.

Установлено, что максимумы для D_{Sr} при применении ДЦГ18К6 наблюдаются при 1 – 2 моль/л HNO_3 в ФГ, НБ, ДХЭ и в области 2 – 3 моль/л для ХЛ. D_{Sr} в зависимости от разбавителя уменьшается в следующей последовательности: ХЛ > ДХЭ > НБ > ФГ. Аналогичная закономерность наблюдается и при использовании ДТБДЦГ18К6.

3.2.3 Экстракция смесью краун-эфиром селективных по отношению к цезию и стронцию

Результаты по совместному выделению металлов из азотнокислых сред смесью наиболее селективных и эффективных краун-эфиров в органических растворителях представлены в таблице 12 [124]. В качестве селективных краун-эфиров для цезия были выбраны растворы 0,1 моль/л ДБ21К7 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6; для стронция – 0,1 моль/л ДЦГ18К6. Рабочий раствор представлял собой смесь нитратов Cs и Sr по 100 мг/л каждого металла в 2 – 3 моль/л HNO_3

Таблица 12 – Зависимость D_M^* от концентрации азотной кислоты при экстракции смесью макроциклических полиэфиров в полярных растворителях

С _{ННОЗ} , моль/л	Исходный раствор	Смесь краун-эфиров											
		0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6						0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6					
		ФГ		ХЛ		ДХЭ		ФГ		ХЛ		ДХЭ	
		D _{Cs}	D _{Sr}	D _{Cs}	D _{Sr}	D _{Cs}	D _{Sr}	D _{Cs}	D _{Sr}	D _{Cs}	D _{Sr}	D _{Cs}	D _{Sr}
2	Рабочий раствор	14,0	3,7	0,2	28,2	1,0	10,2	10,0	3,3	0,2	30,9	0,4	12,2
3		11,0	3,7	0,2	31,6	0,6	7,1	9,0	3,0	0,12	35,3	0,7	7,3
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %													

Как видно из полученных данных, при совместном извлечении цезия и стронция наибольшие D_{Cs} наблюдаются при применении смеси краун-эфиров 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ. При использовании в экстракционных системах в качестве разбавителя хлорированных углеводородов отмечается значительное снижение D_{Cs} и заметное увеличение D_{Sr} в зависимости от строения хлоруглеводорода. Наибольшее извлечение стронция достигается при использовании смеси 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДБ21К7 в ХЛ.

Можно предположить, что при увеличении концентрации дициклогексил-18-краун-6 в системе 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ цезий и стронций будут экстрагироваться с близкими по значению D_M . Однако при увеличении концентрации ДЦГ18К6 в выше указанной экстракционной системе при использовании рабочего раствора D_{Sr} повышается до $26,7 \pm 4$ для 0,4 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ, а D_{Cs} при этом резко снижается (табл.13).

На рисунке 18 представлена графическая зависимость экстракционной системы 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ с увеличением концентрации ДЦГ18К6.

Таблица 13 – Зависимость D_M * при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из азотнокислых растворов с концентрацией HNO_3 2 моль/л

Смесь краун-эфиров	Рабочий раствор	
	D_{Cs}	D_{Sr}
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6	14,0	3,7
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,2 моль/л ДЦГ18К6	5,5	10,1
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,3 моль/л ДЦГ18К6	4,3	18,3
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,4 моль/л ДЦГ18К6	4,0	26,7
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %		

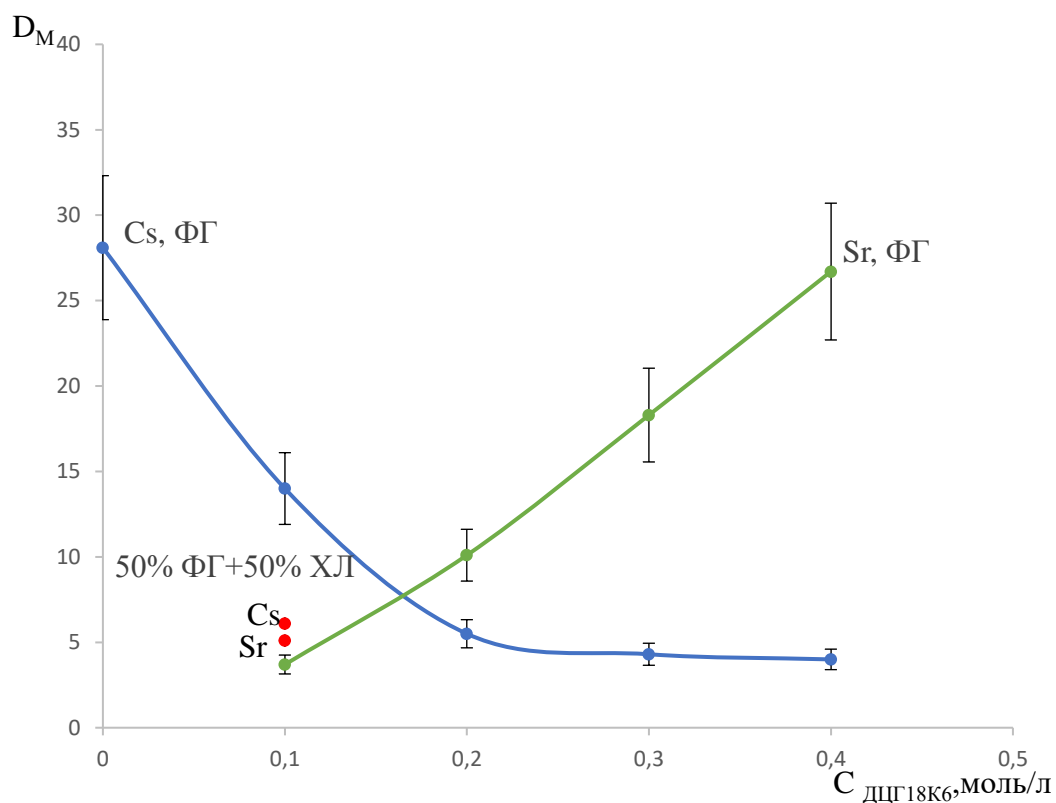


Рисунок 18 – Зависимость D_M при увеличении концентрации ДЦГ18К6 в экстракционной системе ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в ФГ

Анализ полученных результатов показывает (рисунок 18), что цезий и стронций будут экстрагироваться с близкими коэффициентами распределения из 2 моль/л азотной кислоты при соотношении 0,18 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,18 моль/л ДЦГ18К6.

При использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода цезий и стронций экстрагируются с достаточно высокими и близкими по значению коэффициентами распределения. Результаты исследований представлены в таблице 14, в которой отражена зависимость коэффициентов распределения металлов при использовании экстракционной системы ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в смеси растворителей при концентрации азотной кислоты 2 моль/л.

Таблица 14 – Зависимость D_M при экстракции в смеси ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 при применении в качестве растворителей смеси хлоруглеводорода и ФГ

Исходный раствор	D_M *	0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ХЛ + 50% ФГ	0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ДХЭ + 50% ФГ
Рабочий раствор	D_{Cs}	6,1	4,9
	D_{Sr}	5,1	4,5
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

На рисунке 18 обозначены точки «красным» цветом, показывающие что введение дополнительного разбавителя ХЛ или ДХЭ в соотношении 50/50 % в экстракционную систему ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ снижает извлечение цезия и незначительно увеличивает экстракцию стронция.

Аналогичные исследования были проведены и для второй экстракционной системы 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в смеси растворителей. Результаты исследований приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Зависимость D_M при экстракции в смеси ДЦГ18К6 и ДБ21К7 при применении в качестве растворителей смеси хлоруглеводорода и ФГ

Исходный раствор	D_M^*	0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ХЛ + 50% ФГ	0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ДХЭ + 50% ФГ
Модельный раствор	D_{Cs}	5,9	4,6
	D_{Sr}	5,2	4,2
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

В сравнении полученных данных при экстракции смеси краун-эфиров в одиночном разбавителе (таблица 12) и в смеси разбавителей (таблицы 14, 15) можно отметить, что извлечение цезия при добавлении хлорзамещенных растворителей снижается, чем при использовании одиночного ФГ. При этом экстракция стронция увеличивается в экстракционной системе «смесь краун-эфиров – ФГ» при добавлении второго разбавителя.

Однако использование смеси растворителей или отдельного органического растворителя определяется основными свойствами разбавителя (плотность, вязкость, поверхностное натяжение и др.), а также особенностями технологического процесса выделения металлов из растворов.

3.3. Изучение нового разбавителя для краун-эфиров применительно к экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов

3.3.1 Совместная экстракция цезия и стронция краун-эфирами в бис(2-хлорэтиловом)эфире

На процессы извлечения цезия и стронция краун-эфирами существенное влияние оказывает разбавитель, о чем свидетельствуют данные, полученные в разделах 3.1 – 3.2. Поэтому всегда остается открытым вопрос о выборе наиболее подходящего растворителя при практическом применении в процессах экстракции металлов. В данных исследованиях был

впервые опробован новый растворитель ХЭ. Исследования проводили из рабочего раствора нитратов цезия и стронция в индивидуальных краун-эфирах.

Данный растворитель $C_4H_8Cl_2O$ представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом, имеет молекулярную массу, равную 143 г/моль. Общие характеристики нового разбавителя представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Основные характеристики бис(2-хлорэтилового)эфира [125]

Характеристика	Показатель
Температура кипения	178 °С
Температура плавления	-50 °С
Относительная плотность (вода = 1)	1,22
Давление пара кПа при 25 °С	0,206
Растворимость в воде, г/100 мл при 20 °С	0,7
Давление паров, кПа при 20 °С	638
Относительная плотность пара (воздух = 1)	4,9
Температура вспышки	55 °С
Температура самовоспламенения	369 °С
Пределы взрываемости, объем % в воздухе	2,7
Коэффициент распределения октанол/вода как lg Pow	1,29

Результаты, полученные при его использовании в процессах экстракции цезия и стронция краун-эфирами, являются новыми и представлены в настоящем разделе.

При применении органического разбавителя ХЭ получены зависимости D_{Cs} от концентрации HNO_3 (рисунок 19), которые показывают, что наибольшие значения наблюдаются в области 3 моль/л (таблица 17) для всех дибензокраун-эфиров.

Таблица 17 – Зависимость D_{Cs} * от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л растворами дибензокраун-эфирами в ХЭ

C_{HNO_3} , моль/л	Краун-эфир		
	ДБ21К7	ДБ24К8	ДТБДБ18К6
0,5	0,4	0,13	0,82
1	1,1	0,78	3,9
2	2,3	0,8	8,8
3	3,8	0,84	9,6
5	2,9	0,82	3,2

Примечание: величина D_{Sr} во всех экспериментах не превышала 0,01

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %

Данные таблицы 17 показывают, что при использовании в качестве разбавителя ХЭ наибольшая экстракционная способность наблюдается для ДТБДБ18К6, наименьшая – при ДБ24К8.

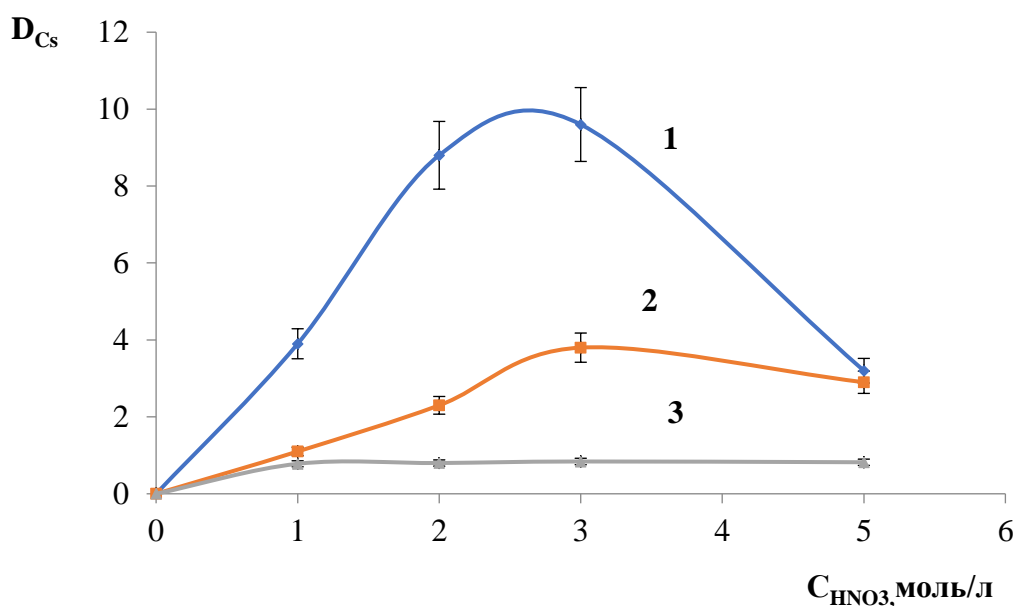


Рисунок 19 – Зависимость коэффициентов распределения D_{Cs} от концентрации HNO_3 в изученных дибензокраун-эфирах в бис(2-хлорэтиловом) эфире:
1 – ДТБДБ18К6, 2 – ДБ21К7, 3 – ДБ24К8

Из полученных данных видно, что для дибензопроизводных в ХЭ экстракция цезия снижается в ряду ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8. При этом стронций не экстрагируется во всем диапазоне кислотности. Полученные результаты согласуются с закономерностями экстракции цезия и стронция селективными краун-эфирами по отношению к цезию в рассмотренных ранее разбавителях.

При экстракции стронция ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в новом разбавителе ХЭ максимальные значения D_{Sr} в зависимости от концентрации HNO_3 наблюдаются при 2 – 3 моль/л. Из полученных данных (таблица 18) видно, что ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 практически не экстрагируют цезий во всем диапазоне кислотности и заметно извлекают стронций. При этом с увеличением концентрации азотной кислоты значения D_{Sr} проходят через максимум и затем постепенно снижаются в 2 – 3 раза. Следует отметить, что при использовании предложенного разбавителя – ХЭ получены достаточно высокие D_{Sr} , которые сопоставимы с традиционно применяемым в аналитических методиках растворителя – ХЛ.

Таблица 18 – Зависимость D_{Sr} и D_{Cs} от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДЦГ18К6 в ХЭ

C_{HNO_3} , моль/л	Краун-эфир		
	D_M *	ДЦГ18К6	ДТБДЦГ18К6
0,5	Cs	0,2	0,1
	Sr	13,8	15,9
1	Cs	0,11	0,2
	Sr	16,2	20,1
2	Cs	0,08	0,2
	Sr	28,7	34,7
3	Cs	0,43	0,3
	Sr	43,4	47,9
5	Cs	0,02	0,01
	Sr	15,7	18,3

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

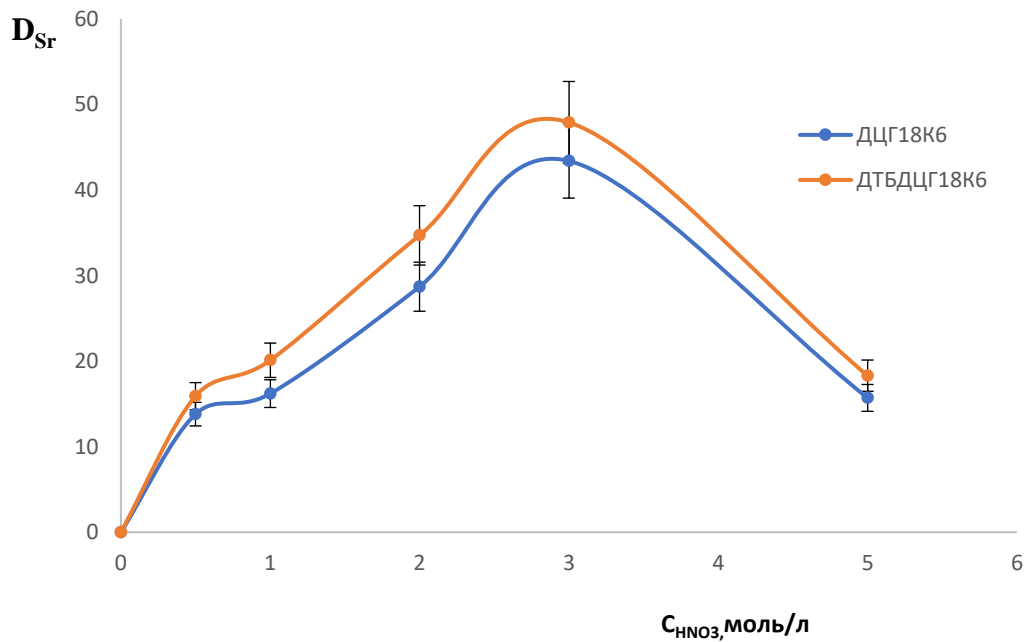


Рисунок 20 – График зависимости коэффициентов распределения стронция от концентрации азотной кислоты при экстракции краун-эфирами в ХЭ

Анализ полученных данных показывает (рисунок 20), что при экстракции стронция 0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДЦГ18К6 значения D_{Sr} имеют близкие показатели и схожие закономерности комплексообразования, то для большинства последующих экспериментов применяли 0,1 моль/л раствор ДЦГ18К6 в различных разбавителях.

Сравнение применяемых разбавителей в процессах экстракции стронция раствором 0,1 моль/л ДЦГ18К6 из азотнокислых растворов приведено на рисунке 21.

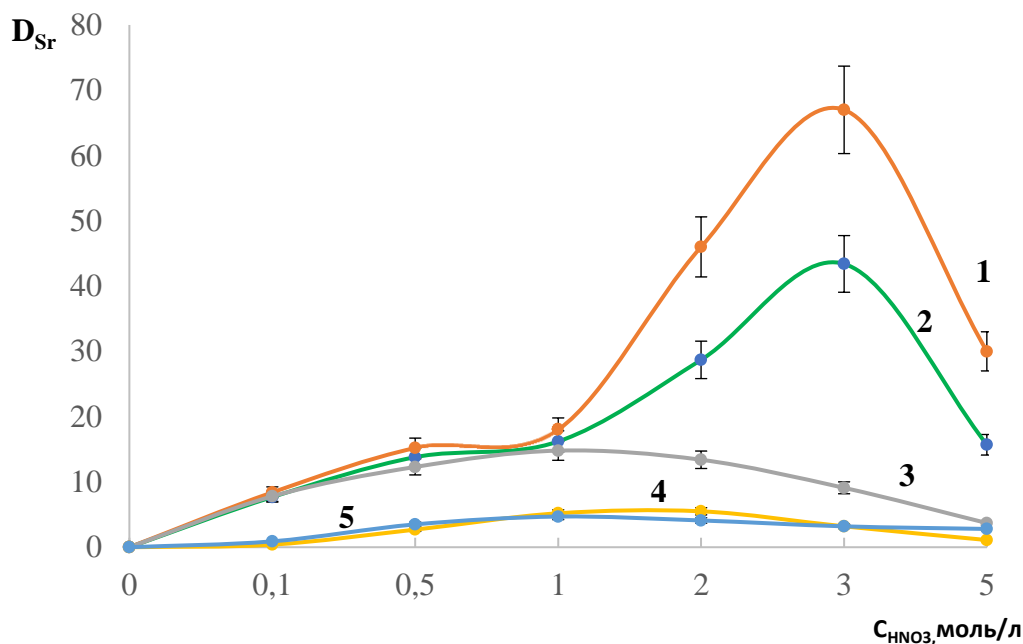


Рисунок 21 – Зависимость коэффициентов распределения D_{Sr} от концентрации HNO_3 в 0,1 моль/л растворе ДЦГ18К6 а различных органических растворителях:
1 – ХЛ, 2 – ХЭ, 3 – ДХЭ, 4 – НБ, 5 – ФГ

Результаты проведенных исследований по извлечению нитратов цезия и стронция из рабочего раствора краун-эфирами показывают высокую эффективность нового разбавителя в процессах экстракции и позволяют рассматривать его в качестве альтернативного разбавителя при выделении/разделении цезий-стронциевой фракции.

3.3.2 Экстракция смесью краун-эфиров селективных по отношению к цезию и стронцию в новом разбавителе

Для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов проведены исследования по экстракции цезия и стронция из рабочих растворов с содержанием азотной кислоты 1–3 моль/л, в которых в качестве растворителей применяли смесь ФГ и ХЭ. В качестве экстрагентов применяли наиболее селективные краун-эфир по отношению к цезию, установленные в разделах 3.2.1. Результаты представлены в таблицах 19, 20.

Таблица 19 – Зависимость D_{Cs} * от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДБ21К7 в различных растворителях и их смеси

C_{HNO_3} , моль/л	Растворитель		
	ФГ	ХЭ	ФГ+ХЭ(50/50 %об.)
1	14,8	1,0	23,4
2	11,9	2,3	20,8
3	10,8	3,8	17,3

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %

Таблица 20 – Зависимость D_{Cs} * от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в различных растворителях и их смеси

C_{HNO_3} , моль/л	Растворитель		
	ФГ	ХЭ	ФГ+ХЭ(50/50 %об.)
1	36	3,9	42,1
2	28,1	8,8	29,2
3	17,7	9,6	19,8

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %

На рисунке 22 приведены графические зависимости коэффициентов распределения цезия от применяемой экстракционной системы.

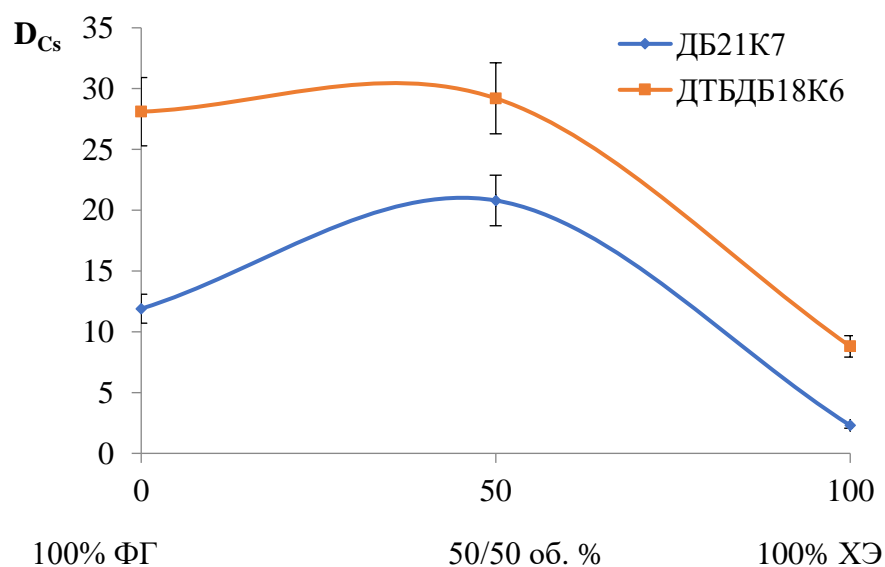


Рисунок 22 – Извлечение цезия в зависимости от применяемой экстракционной системы селективными краун-эфирами по отношению к металлу из рабочих растворов концентрации 2 моль/л HNO_3

При применении двух разбавителей ФГ+ХЭ (50/50 % об.) в вышеуказанных экстракционных системах наибольшие D_{Sr} , наблюдаются из азотнокислого рабочего раствора с концентрацией 1 моль/л HNO_3 .

Для экстракции стронция использовали экстракционную систему 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + разбавитель / смесь разбавителей. Результаты исследований представлены в таблице 21 и на рисунке 23.

Таблица 21 – Зависимость D_{Sr} * от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в различных растворителях и их смеси

C_{HNO_3} , моль/л	Растворитель		
	ФГ	ХЭ	ФГ+ХЭ(50/50 %об.)
1	4,7	16,2	19,8
2	4,1	28,7	30,1
3	3,2	43,4	45,7

* значения D_{Sr} определены с относительной погрешностью не более 10 %

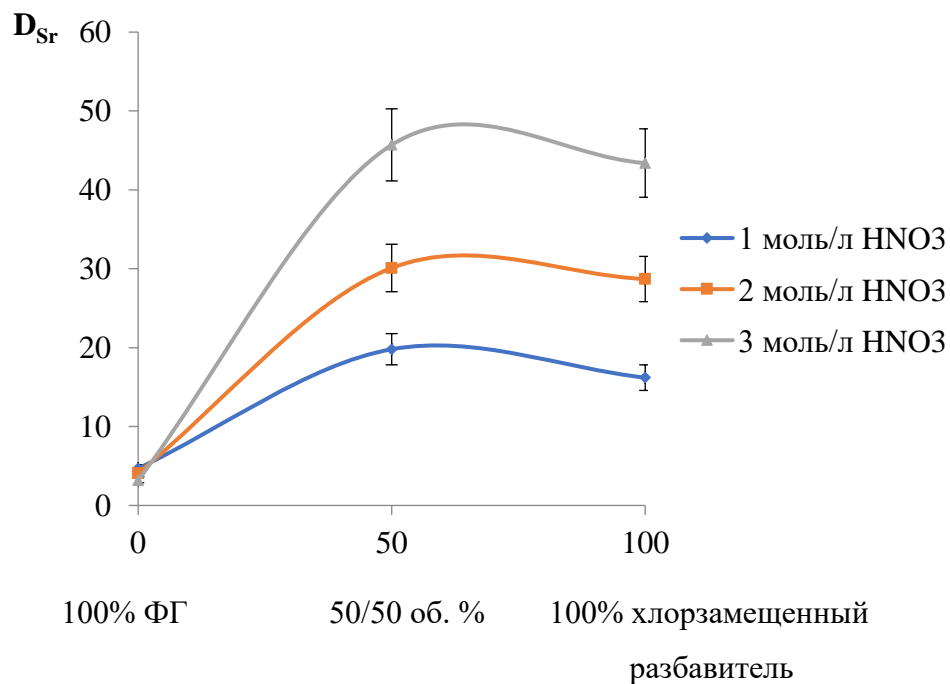


Рисунок 23 – Извлечение стронция в зависимости от применяемой экстракционной системы при различной кислотности рабочего раствора

Наибольшее извлечение стронция из азотнокислых рабочих растворов достигнуто при использовании смеси разбавителей ФГ+ХЭ (50/50 % об.), чем при одиночном разбавителе. При этом наибольшее извлечение стронция наблюдается в точке 50/50 % об., из раствора с концентрацией 3 моль/л HNO_3 .

Полученные высокие результаты по совместной экстракции цезия и стронция соответствующими индивидуальными селективными экстрагентами в смеси разбавителей из азотнокислых растворов позволяют продолжить исследования по совместному извлечению металлов из азотнокислых растворов в смеси наиболее селективных краун-эфиров и растворителей, в том числе в присутствии нового разбавителя ХЭ.

В таблицах 22, 23 показаны D_M в смеси наиболее селективных краун-эфиров для цезия и стронция в органических разбавителях ФГ и ХЭ, а также в их смеси.

Таблица 22 – Зависимость D_{Cs}^* и D_{Sr}^* от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ и ХЭ, а также в их смеси

C_{HNO_3} , моль/л	0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ХЭ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ+ХЭ (50/50 %)	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
1	12,1	3,8	0,65	3,5	10,2	5,7
2	14,0	3,7	1,23	3,93	7,1	5,9
3	11,0	3,7	1,44	2,6	3,2	5,9
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %						

Таблица 23 – Зависимость D_{Cs}^* и D_{Sr}^* от концентрации азотной кислоты при экстракции 0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 в ФГ и ХЭ, а также в их смеси

C_{HNO_3} , моль/л	0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 в ФГ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 в ХЭ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 в ФГ+ХЭ (50/50 %)	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
1	8,3	3,22	0,37	2,62	7,1	4,53
2	9,98	3,31	0,84	3,11	5,74	5,87
3	8,98	2,96	0,92	2,23	3,7	6,0
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %						

При совместном извлечении цезия и стронция смесью краун-эфиров 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ и ХЭ (таблица 22) из рабочих растворов видно, что в системе «смесь краун-эфиров – разбавитель» добавление разбавителя ХЭ в экстракционную систему 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ приводит к повышению извлечения стронция из азотнокислых растворов. В части экстракции стронция наблюдается синергетный эффект при использовании смеси растворителей ФГ и ХЭ, в отличие от аналогичной системы, к которой добавляли ХЛ (таблица 14). При этом экстракция цезия

снижается как в случае добавления ХЭ, так и ХЛ в вышеуказанную экстракционную систему с ФГ. Следует отметить, что при замене в вышеуказанной экстракционной системе ДТБДБ18К6 на ДБ21К7 (таблица 23) наблюдаются схожие закономерности извлечения металлов. При этом D_{Cs} и D_{Sr} незначительно отличаются при экстракции из рабочих растворов.

Выявленный синергетный эффект возможно связан с тем, что в сравнении с традиционно применяемыми растворителями в процессах экстракции краун-эфиром ХЭ отличается высокой полярностью, то есть значение дипольного момента и диэлектрической постоянной выше, чем у ДХЭ и ХЛ и близко к НБ. При этом выявленный механизм взаимодействия не в полной мере изучен и требует дальнейших исследований.

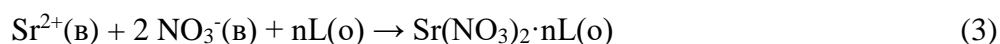
Следует отметить, что для предложенного органического разбавителя ХЭ характерна низкая температура вспышки (таблица 16), что ограничивает его применение в технологических процессах переработки ОЯТ, а также по причине возможного образования хлорсодержащих продуктов деструкции. Однако для ряда задач, таких как:

- аналитическое определение цезия и стронция из растворов, а также аналитическое сопровождение процессов по переработке ОЯТ;
- разработка методик и методов анализа по определению металлов из растворов различного состава, в том числе в присутствии дополнительных активирующих добавок, применение является потенциально перспективным в процессах экстракции краун-эфиров.

3.4 Определение состава экстрагируемых краун-эфиром комплексов цезия и стронция из азотнокислых растворов

Для определения состава комплекса «краун-эфир–катион стронция– нитрат-ион» в органическом растворе был выбран представительный краун-эфир – ДЦГ18К6 в ДХЭ.

Стехиометрию образующегося экстрагирующегося комплекса катиона стронция с ДЦГ18К6 (L) устанавливали методом сдвига равновесия по уравнению (3):



Концентрационная константа экстракции K_p описывается выражением:

$$K_p = D_{Sr} \cdot [NO_3^-(в)]^{-2} \cdot [L(o)]^{-n} \quad (4)$$

В логарифмической форме уравнение (4) приобретает вид:

$$\lg(D_{Sr} \cdot [NO_3^-(в)]^{-2}) = n \lg[L(o)] + \lg K_p \quad (5)$$

где (в) – водная фаза;

(о) – органическая фаза.

В координатах $\lg(D_{Sr} \cdot [NO_3^-(в)]^{-2})$ и $\lg[L(o)]$ зависимость коэффициента распределения от концентрации лиганда имеет вид прямой (рисунок 24), тангенс угла наклона которой соответствует значению сольватного числа n . На основании полученных данных при экстракции из растворов 2 моль/л HNO_3 получаем, что $n = 0,99$.

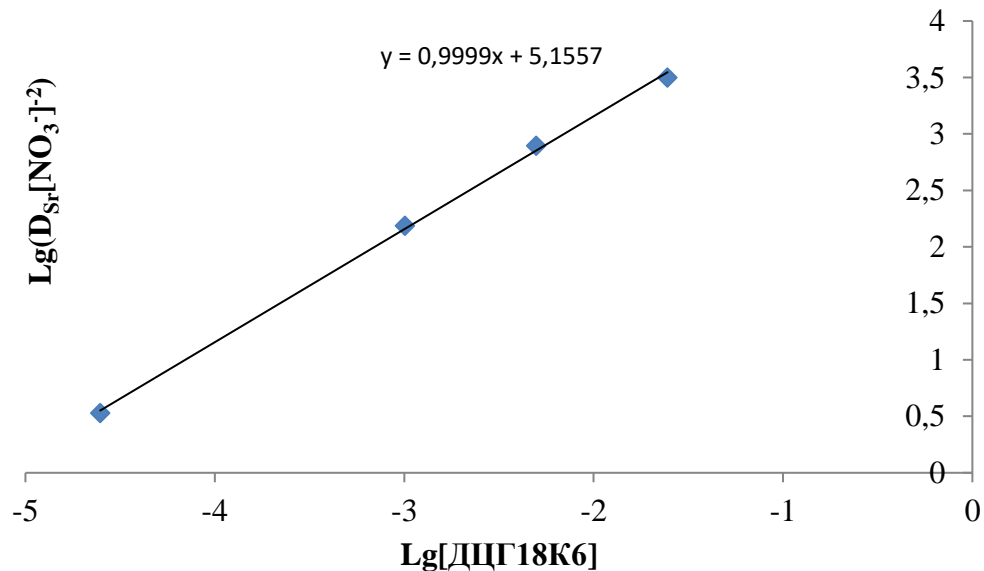


Рисунок 24 – Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения стронция (D_{Sr}) от концентрации ДЦГ18К6 в ДХЭ в процессах экстракции из растворов 2 моль/л HNO_3

Таким образом, при экстракции ДЦГ18К6 в ДХЭ из 2 моль/л азотной кислоты образуется комплекс с катионом стронция в соотношении 1:1, что согласуется с данными [126].

Аналогичным образом определили стехиометрию экстрагирующего комплекса катиона цезия с ДБ21К7 в ДХЭ. Полученная зависимость представлена на рисунке 25.

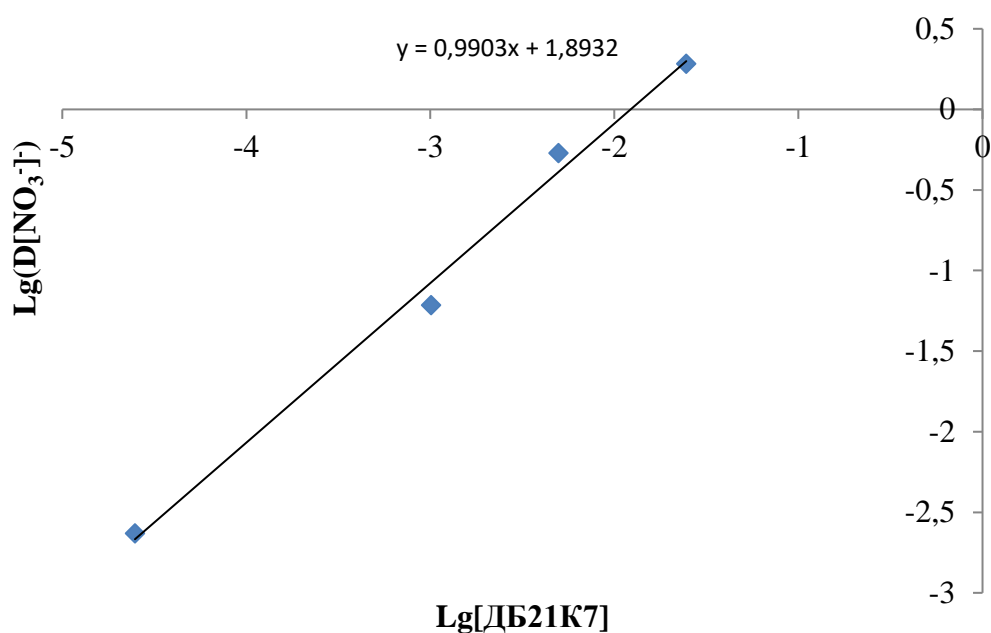


Рисунок 25 – Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения цезия (D) от концентрации ДБ21К7 в ДХЭ в процессах экстракции из растворов 2 моль/л HNO_3

По тангенсу угла наклона прямой определили значение n , которое составило 0,99. Таким образом, при экстракции ДБ21К7 в ДХЭ из 2 моль/л азотной кислоты образуется комплекс с катионом цезия в соотношении 1:1.

Допуская, что экстрагируемый из 2 моль/л HNO_3 состава 1:1 для стронция с ДЦГ18К6 в ДХЭ будет аналогичен и для случая ДТБДЦГ18К6 в ДХЭ и в других разбавителях. Также для цезия допускаем, что экстрагируемый комплекс с ДБ21К7 в ДХЭ состава 1:1 будет аналогичен и для ДТБДБ18К6, ДБ24К8 и ДБ18К6 в ДХЭ и в других разбавителях.

В случае использования сложной экстракционной системы, состоящей из смеси краун-эфиров ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ при совместной экстракции нитратов цезия и стронция, получаем следующую зависимость, представленную на рисунке 26.

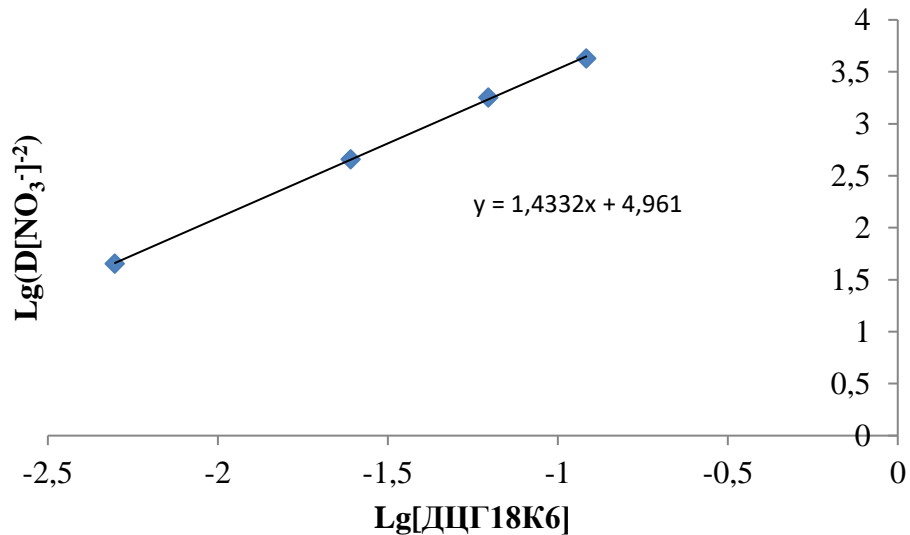


Рисунок 26 – Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения стронция (D) от концентрации ДЦГ18К6 в системе ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ16К6 в ФГ в процессах экстракции из растворов 2 моль/л HNO_3

В результате по тангенсу угла наклона получаем, что значение сольватного числа $n = 1,4$. Полученное значение n возможно объяснить образованием комплекса ДЦГ18К6 с нитратом стронцием более сложной структуры, при этом участвует и второй комплекс, в котором во внутренней полости ДТБДБ18К6 расположен цезий.

3.5 Сравнительная оценка экстракции цезия и стронция краун-эфирами из солянокислых растворов

Результаты исследований, полученные в разделах 3.1 – 3.4, показали высокую экстракционную способность краун-эфиров по отношению к неорганическим солям металлов из азотнокислых растворов. Однако, для возможного отдельного извлечения металлов из водных растворов, необходимо изучить процессы комплексообразования цезия и стронция в солянокислых средах рассмотренными ранее краун-эфирами.

Можно предположить, что подобные закономерности экстракции имеют общий характер и сохраняется при переходе от азотнокислых растворов к солянокислым. Однако при применении в качестве экстрагентов растворы 0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ18К6 в ХЛ для извлечения стронция наблюдается полное подавление экстракции металла в области концентрации соляной кислоты от 0,5 до 3 моль/л. Коэффициенты распределения по стронцию не превышают значения 0,1, полученные результаты полностью совпадают с литературными данными [75]. При использовании в процессах экстракции краун-эфирами других растворителей (ДХЭ и ФГ) наблюдается аналогичная закономерность.

Для дибензопроизводных краун-эфиров (ДБ21К7, ДБ24К8 и ДТБДБ18К8) при экстракции цезия в ДХЭ и ФГ (таблица 24) было выявлено, что по экстрагирующей способности по отношению к цезию рассмотренные краун-эфиры располагаются в ряду:

- в ДХЭ: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8;
- в ФГ: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 ≈ ДБ24К8.

Таблица 24 – D_{Cs} * в процессах экстракции 0,1 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ и ФГ из солянокислых растворов переменной концентрации

С _{НСl} , моль/л	Краун-эфиры					
	ДБ21К7		ДБ24К8		ДТБДБ18К6	
	ДХЭ	ФГ	ДХЭ	ФГ	ДХЭ	ФГ
0,5	11,9	0,01	4,5	0,02	34,5	0,03
1	15,2	0,07	5,5	0,05	43,4	1,2
2	18,1	0,01	5,6	0	55,8	0,05
3	19,6	0,01	5,4	0	51,8	0,06
5	19,8	0,07	5,3	0	25,1	0,1
* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %						

Следует отметить, что для краун-эфиров – ДТБДБ18К6 наблюдается экстремумная зависимость с максимумом экстракции в 2 – 3 моль/л НСl при использовании ДХЭ (рисунок 27). Для ДБ21К7 и ДБ24К8 наблюдается монотонное увеличение D_{Cs} , вероятно связанное с малой величиной коэффициентов распределения соляной кислоты при экстракции в разбавителе ДХЭ, ввиду чего концентрация свободного экстрагента практически не уменьшается с увеличением содержания НСl. Подобная закономерность была установлена авторами [73].

При экстракции цезия краун-эфирами в ФГ значение коэффициентов распределения во всем диапазоне кислотности НСl не превышают величину 0,1, исключение составляет ДТБДБ18К6 в ФГ из 1 моль/л соляной кислоты.

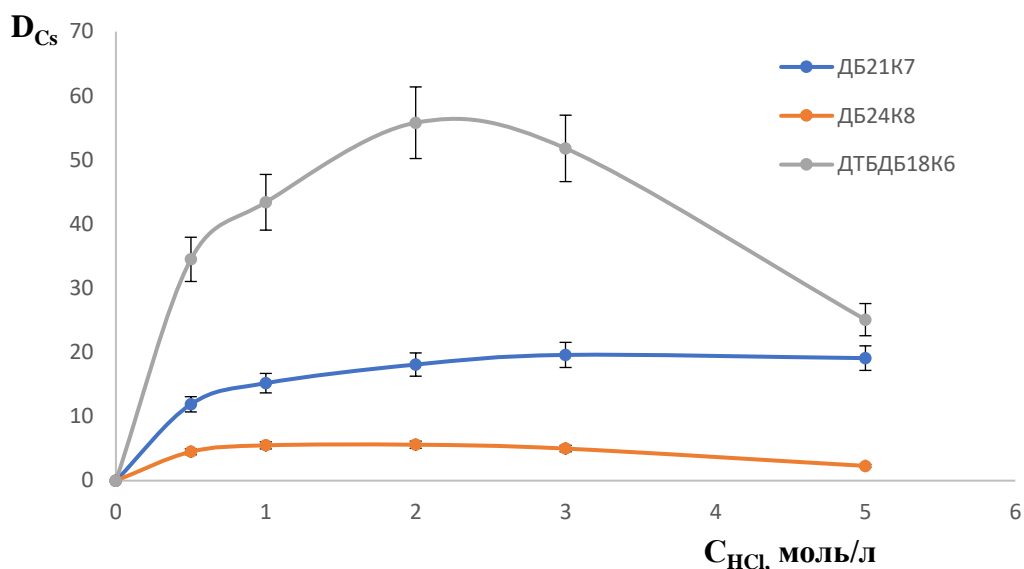
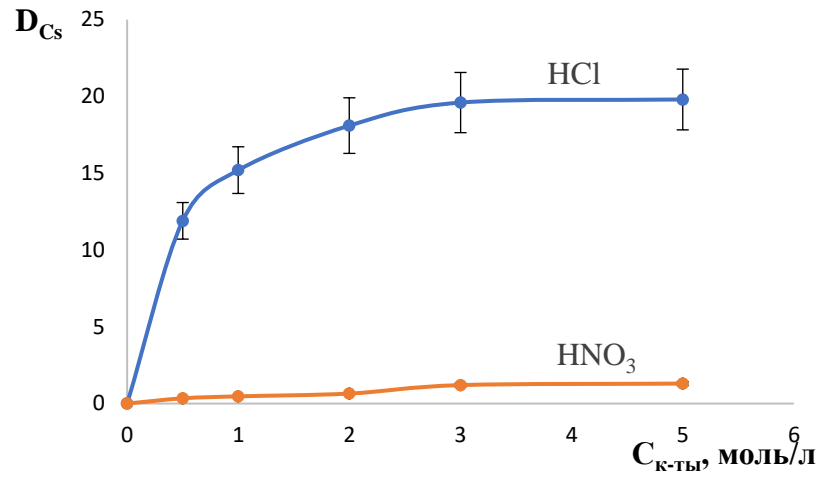


Рисунок 27 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации соляной кислоты при экстракции краун-эфирами в ДХЭ

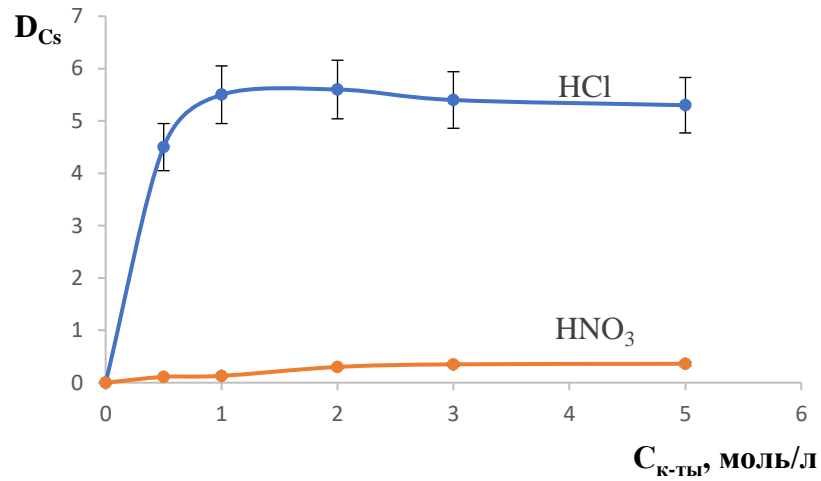
Для сравнения нитратных и хлоридных растворов были построены зависимости для 0,1 моль/л растворов ДБ21К7, ДБ24К8, ДТБДБ18К6 в ДХЭ (рисунок 28).

Из представленных результатов видно, что экстрагируемость цезия выбранными макроциклическими полиэфирами из азотнокислых и солянокислых растворов различается при применении одного и того же краун-эфира. Это указывает на то, что замена аниона вызывает не только количественные изменения при выделении металлов в процессах экстракции, но и оказывает влияние на механизм комплексообразования.

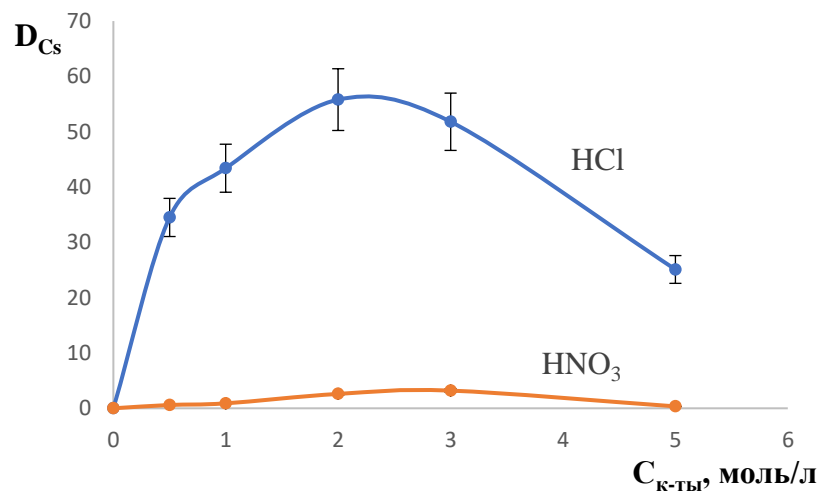
Наибольшие D_{Cs} отмечены при экстракции из солянокислых растворов краун-эфирами в ДХЭ. И напротив, при извлечении цезия рассмотренными дибензокраун-эфирами в ФГ наблюдается обратная зависимость, то есть D_{Cs} из азотнокислых растворов в несколько раз превышают значения, чем из солянокислых растворов.



а) ДБ21К7



б) ДБ24К8



в) ДТБДБ18К6

Рисунок 28 – Сравнение D_M в процессах экстракции из азотнокислых и солянокислых растворов краун-эфирами в ДХЭ

Как показали полученные данные, экстрагент ДТБДБ18К6 по своей экстракционной способности по отношению к цезию из кислых сред значительно превосходит обычно применяемый в промышленности и в научных исследованиях для извлечения данного металла ДБ21К7 в выбранных растворителях.

При извлечении стронция из солянокислых растворов в области 0,5 – 3 моль/л ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 наблюдается полное подавление экстракции. Полученные результаты можно использовать при разработке экстракционных технологий по разделению металлов.

Выводы по Главе 3

1. Было установлено, что при экстракции цезия из однокомпонентного азотнокислого раствора 0,1 моль/л раствором индивидуального экстрагента, краун-эфиры по экстрагирующей способности во всех исследованных разбавителях (ХЛ, ДХЭ, ФГ) располагаются в ряду: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 > ДБ18К6.

2. Показано, что зависимости между D_{Cs} и содержанием азотной кислоты в водном растворе носят экстремальный характер. При этом значения максимумов наблюдаются в разных областях кислотности для каждого краун-эфира и разбавителя.

3. Было установлено, что величина D_{Sr} в процессах экстракции краун-эфиром в значительной степени зависит от концентрации азотной кислоты и типа разбавителя. Наибольшее значения D_{Sr} в сравнимых условиях достигало в ХЛ 59 ± 9 . Положения максимумов на полученных зависимостях соответствовали разным значениям концентрации кислоты для каждого краун-эфира и разбавителя. (при 2 – 3 моль/л HNO_3). Показано, что по экстрагирующей способности краун-эфиры во всех исследованных разбавителях (ХЛ, ДХЭ, ФГ) по отношению к стронцию располагаются в ряду: ДТБДЦГ18К6 > ДЦГ18К6.

4. Показано, что в одинаковых условиях помимо цезия и стронция экстрагируется азотная кислота, однако D_{HNO_3} в области 2 – 3 моль/л кислоты составляет менее 0,06 для дициклогексано производных. Для бензопроизводных краун-эфиров – D_{HNO_3} менее 0,02.

5. При совместной экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов 0,1 моль/л краун-эфиром показано, что все изученные дибензопроизводные-эфиры не экстрагируют стронций и заметно извлекают цезий во всем диапазоне кислотности. И напротив, ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 селективны только по отношению к стронцию.

6. Было установлено, что при использовании в качестве разбавителей ХЛ, ДХЭ, НБ, ФГ наибольшие значения для стронция наблюдаются для ДТБДЦГ18К6 (например, для ХЛ – 54 ± 6), однако различия в величинах D_{Sr} для ДЦГ18К6 незначительны (ХЛ: 46 ± 5). Наибольшие значения D_{Cs} отмечены при применении 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ

7. Предложен новый органический разбавитель ХЭ в процессах экстракции краун-эфирами для извлечения цезия и стронция. При применении нового разбавителя экстракция цезия снижается в ряду: ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 при отсутствии экстрагируемости стронция в интервале 0 – 5 моль/л азотной кислоты. При этом экстракция стронция сильно не отличается для ДТБДЦГ18К6 и ДЦГ18К6 при отсутствии экстрагируемости цезия в том же интервале кислоты. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой эффективности ХЭ, что позволяет рассматривать его в качестве альтернативного для извлечения цезий-стронциевой фракции из кислых сред.

8. На основании полученных данных были выбраны и обоснованы экстракционные системы для изучения совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов: 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6; 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ, ДХЭ, ХЛ. Показано, что при использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода цезий и стронций экстрагируются с достаточно высокими и близкими по значению коэффициентами распределения в экстракционной системе 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6.

9. Для оценки возможных составов экстрагируемых комплексов было установлено, что в органической фазе образуется комплекс с катионом металла состава 1:1 (на примере ДБ21К7). В случае использования экстракционной системы, состоящей из смеси краун-эфиров ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ (при увеличении концентрации ДЦГ18К6 от 0,1 моль/л до 0,4 моль/л) при совместной экстракции нитратов цезия и стронция образуется комплекс состава 1:1,4).

10. Было установлено, что при замене нитрат-иона на хлорид-ион при извлечении цезия и стронция наблюдаются не только количественные изменения при выделении металлов в процессах экстракции, но и оказывается влияние на механизм комплексообразования. В области 0,5 – 3 моль/л HCl 0,1 моль/л растворы ДЦГ18К6, ДТБДЦГ18К6 и ДБ18К6 практически не экстрагирует стронций ($D_{Sr} < 0,1$). Заметная экстракция стронция начинается при 5 моль/л HCl и выше. При извлечении цезия наибольшие D_{Cs} отмечены при экстракции ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 в ДХЭ. Причем зависимость коэффициентов распределения для ДБ21К7 и ДБ24К8 от содержания соляной кислоты не имеет экстремальный характер, в отличие от ДТБДБ18К6. Полученные данные позволяют селективно извлекать металлы из растворов при разной его кислотности.

Глава 4. Экстракция цезия и стронция краун-эфирами в присутствии активирующих добавок

В Главе 3 было показано, что дибензопроизводные краун-эфиров в различных органических разбавителях с достаточно высокими коэффициентами распределения извлекают цезий из азотнокислых и солянокислых растворов. ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 заметно извлекают стронций из нитратных сред.

Для усовершенствования экстракционных процессов возможно вводить в систему дополнительные активирующие добавки для повышения извлечения металлов из растворов.

4.1 Определение характеристик активирующих добавок на экстракцию цезия и стронция краун-эфирами из нейтральных сред

Используемые в данной работе соли-активаторы содержат липофильный преимущественно органический анион (фрагмент-анион ионных жидкостей), который способствует переносу цезия и стронция в органическую фазу. Кроме того, во всех активирующих добавках содержатся катионы металлов (Na, Ni, Li), которые практически не экстрагируются применяемыми в данной работе краун-эфирами.

В работе использовали следующие соли цезия: CsNO₃, CsCl, Cs₂SO₄, соли стронция: Sr(NO₃)₂, SrCl₂, SrSO₄ исходное содержание Cs, Sr во всех экспериментах составляло 100 мг/л. Концентрация краун-эфиров во всех экспериментах составляла 0,01 моль/л. Условия проведения эксперимента аналогичны как и в случае извлечения металлов из азотнокислых растворов в отсутствие добавок солей-активаторов.

При экстракции из нейтральных нитратных, хлоридных и сульфатных водных растворов с использованием в качестве экстрагентов краун-эфиров в отсутствие активирующих добавок было установлено, что D_M близки к нулю. В таблице 25 приведены результаты определения D_M на примере экстракции из водных нейтральных растворов нитрата цезия стронция краун-эфирами в ДХЭ в присутствии активирующих добавок.

Таблица 25 – Величины D_M * при экстракции из нейтральных растворов нитрата цезия и стронция 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии различных активирующих добавок

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,01 моль/л	D _{Cs}	D _{Sr}
ДБ18К6	NaBF ₄	0,1	≤ 0,1
	Ni(BF ₄) ₂	0,12	≤ 0,1
	CF ₃ COONa	0,06	≤ 0,1
	(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi	17,5	≤ 0,1

Продолжение таблицы 25

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,01 моль/л	D _{Cs}	D _{Sr}
ДБ18К6	(LiOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOLi	0,07	0,14
	C ₆ H ₄ (OH)COOLi	0,13	≤ 0,1
	LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi	0,1	≤ 0,1
ДБ21К7	NaBF ₄	0,08	≤ 0,1
	Ni(BF ₄) ₂	0,12	≤ 0,1
	CF ₃ COONa	0,05	≤ 0,1
	(CF₃SO₂)₂NLi	37,6	0,25
	(LiOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOLi	0,03	≤ 0,1
	C ₆ H ₄ (OH)COOLi	0,13	≤ 0,1
ДБ24К8	LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi	0,07	≤ 0,1
	NaBF ₄	0,08	≤ 0,1
	Ni(BF ₄) ₂	0,14	≤ 0,1
	CF ₃ COONa	0,01	≤ 0,1
	(CF₃SO₂)₂NLi	36,6	0,2
	(LiOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOLi	0,03	≤ 0,1
	C ₆ H ₄ (OH)COOLi	0,08	≤ 0,1
LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi	0,09	≤ 0,1	
ДЦГ18К6	NaBF ₄	0,08	≤ 0,1
	Ni(BF ₄) ₂	0,13	≤ 0,1
	CF ₃ COONa	0,06	≤ 0,1
	(CF₃SO₂)₂NLi	30,1	1,3
	(LiOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOLi	0,04	≤ 0,1
	C ₆ H ₄ (OH)COOLi	0,14	≤ 0,1
ДТБДБ18К6	LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi	0	≤ 0,1
	NaBF ₄	0,2	≤ 0,1
	Ni(BF ₄) ₂	0,12	0,1
	CF ₃ COONa	≤ 0,1	≤ 0,1
	(CF₃SO₂)₂NLi	42	0,2
	(LiOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOLi	≤ 0,1	≤ 0,1
	C ₆ H ₄ (OH)COOLi	0,13	≤ 0,1
LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi	≤ 0,1	≤ 0,1	
ДТБДЦГ18К6	NaBF ₄	0,15	≤ 0,1

Продолжение таблицы 25

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,01 моль/л	D_{Cs}	D_{Sr}
ДТБДЦГ18К6	$Ni(BF_4)_2$	0,36	$\leq 0,1$
	CF_3COONa	0,13	$\leq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	25,7	1,1
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$C_6H_4(OH)COOLi$	0,16	$\leq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$

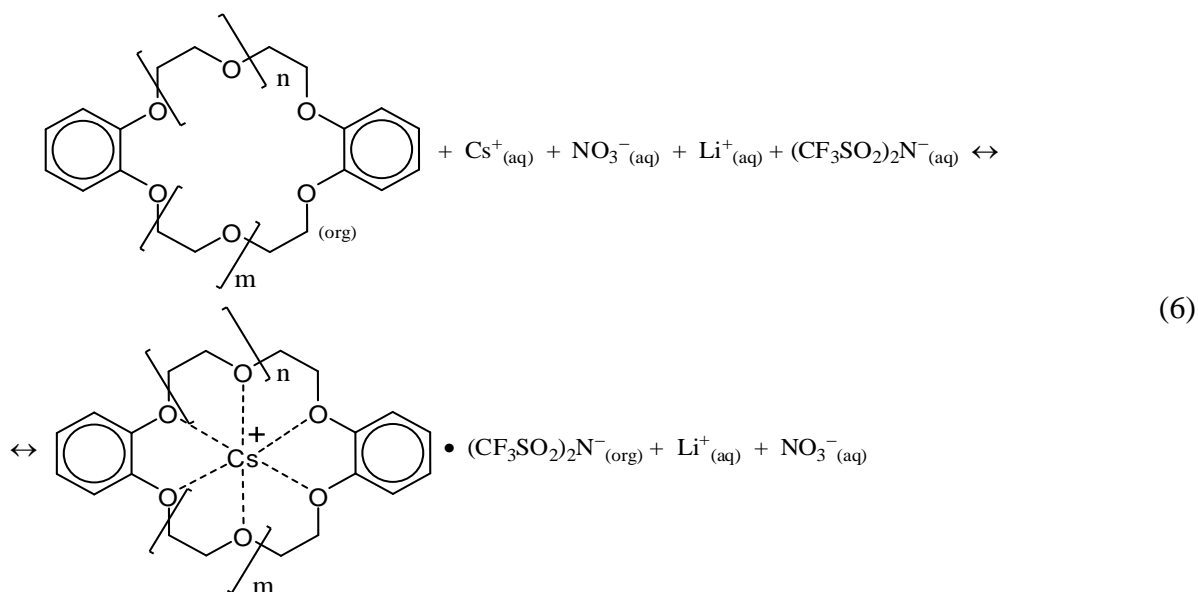
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при добавлении в экстракционную систему в качестве активаторов солей металлов $NaBF_4$, $Ni(BF_4)_2$, CF_3COONa , $(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$, $C_6H_4(OH)COOLi$, $LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$ извлечение цезия и стронция незначительно. Однако при применении в качестве добавки бис(трифторметилсульфонил)имид лития $(CF_3SO_2)_2NLi$ происходит резкое увеличение D_M для всех изученных краун-эфиров.

Следует отметить, что в указанных условиях цезий эффективно экстрагируется при использовании не только дибензопроизводных, но и ДЦГ18К6, ДТБДБДЦГ18К6 которые обычно не извлекают щелочные металлы, а являются селективными экстрагентами для щелочноземельных металлов, например стронция. Показано, что экстракция стронция всеми рассмотренными краун-эфирами отсутствует.

Таким образом, в результате полученных выше данных можно рекомендовать новую активирующую добавку – бис(трифторметилсульфонил)имид лития $(CF_3SO_2)_2NLi$, применение которой позволяет извлекать Cs с достаточно высокими коэффициентами распределения из нейтральных растворов краун-эфирами.

С учетом выявленных особенностей экстракции металлов, можно предположить, что механизм комплексообразования в присутствии активаторов будет отличным от привычных закономерностей. На примере извлечения цезия дибензопроизводными краун-эфирами с добавкой $(CF_3SO_2)_2NLi$ показано, что образуется новый комплекс в органической фазе, уравнение имеет вид [114]:



где $n = 1, 2$; $m = 1, 2$.

Из уравнения реакции видно, что анионной частью является не нитрат-ион, а бис(трифторметилсульфонил)имидный фрагмент.

Дальнейшие исследования проводились в направлении детального изучения экстракции цезия в присутствии предложенной новой активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$.

При извлечении цезия из нейтральных водных растворов в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$ наблюдаются высокие D_{Cs} для различных исходных солей металла при достаточно низкой концентрации краун-эфира 0,01 моль/л. В таблице 26 представлены результаты определения D_{Cs} при экстракции 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии 0,01 моль/л активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$.

Таблица 26 – Величины D_{Cs} * в процессах экстракции из водных нейтральных растворов солей цезия 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии 0,01 моль/л активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

Экстрагент	Нитрат цезия	Хлорид цезия	Сульфат цезия
	D_{Cs}	D_{Cs}	D_{Cs}
ДБ18К6	17,5	17,7	11,0
ДБ21К7	37,6	31,2	16,0
ДБ24К8	36,6	32,6	15,8
ДЦГ18К6	30,1	30,3	20,1

Продолжение таблицы 26

Экстрагент	Нитрат цезия	Хлорид цезия	Сульфат цезия
	D_{Cs}	D_{Cs}	D_{Cs}
ДТБДБ18К6	42	40,8	18,4
ДТБДЦ18К6	25,7	25,3	12,1
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

Результаты исследований показывают, что при применении нитратов и хлоридов цезия D_{Cs} отличаются незначительно, вместе с тем для сульфатных растворов D_{Cs} снижается в 1.5 – 2 раза.

4.1.1 Экстракция цезия и стронция растворами краун-эфиров в присутствии бис(трифторметилсульфонил)имида лития

Важную роль в процессе экстракции краун-эфирами играет растворитель, в том числе в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$. Результаты исследования влияния типа растворителя на процессы экстракции нитратов цезия и стронция в присутствии активатора приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Величины D_{Cs} и D_{Sr} в процессах экстракции из водных нейтральных растворов нитрата цезия и стронция 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в присутствии 0,01 моль/л активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ в различных растворителях

Экстрагент	Растворитель	D_{Cs} *	D_{Sr} *
ДБ18К6	ХЛ	0,3	$\leq 0,1$
	ДХЭ	17,5	$\leq 0,1$
	ФГ	1,5	$\leq 0,1$
	НБ	160,6	$\leq 0,1$
ДБ21К7	ХЛ	1,0	$\leq 0,1$
	ДХЭ	37,6	0,25
	ФГ	12,2	$\leq 0,1$
	НБ	362,4	0,13
ДБ24К8	ХЛ	0,3	$\leq 0,1$
	ДХЭ	36,6	0,2
	ФГ	9,1	$\leq 0,1$
	НБ	434,1	$\leq 0,1$
ДЦГ18К6	ХЛ	2,8	$\leq 0,1$
	ДХЭ	30,1	$\leq 0,1$

Продолжение таблицы 27

Экстрагент	Растворитель	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДЦГ18К6	ФГ	0,6	$\leq 0,1$
	НБ	84,9	0,8
ДТБДБ18К6	ХЛ	1,8	$\leq 0,1$
	ДХЭ	42	$\leq 0,1$
	ФГ	10,8	$\leq 0,1$
	НБ	332	$\leq 0,1$
ДТБДЦГ18К6	ХЛ	2,7	$\leq 0,1$
	ДХЭ	25,7	$\leq 0,1$
	ФГ	0,4	$\leq 0,1$
	НБ	88,9	0,8
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

Как показывают полученные данные, для дибензопроизводных экстракция цезия снижается в ряду НБ > ДХЭ > ФГ > ХЛ, а для ДЦГ18К6 D_{Cs} и ДТБДЦГ18К6 уменьшается в следующей последовательности НБ > ДХЭ > ХЛ > ФГ. Наибольшие коэффициенты распределения цезия получены с использованием НБ и ДХЭ. При извлечении стронция отмечается полное подавление экстракции и только для растворов ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в НБ наблюдаются $D_{Sr} \approx 0,8$.

Следует отметить, что полученные значения по извлечению металлов были определены в процессах экстракции краун-эфирами с концентрацией 0,01 моль/л, что положительно сказывается на экономической составляющей разработки технологического способа извлечения или разделения группы металлов радиохимических технологиях, так и – в разработке методик в аналитических целях.

Поскольку наибольшие D_{Cs} наблюдаются при использовании НБ и ДХЭ, то с учетом эксплуатационных характеристик растворителей для дальнейших исследований был выбран ДХЭ.

4.2 Влияние концентрации бис(трифторметилсульфонил)имида лития на экстракцию цезия краун-эфирами

Полученные ранее высокие результаты по извлечению цезия в присутствии новой добавки диктуют необходимость более детально изучить экстракцию металла с $(CF_3SO_2)_2NLi$. В частности, определить зависимость экстрагирующей способности рассмотренных краун-эфиров

от содержания активирующей добавки для разных солей цезия из нейтральных растворов в разбавителе ДХЭ.

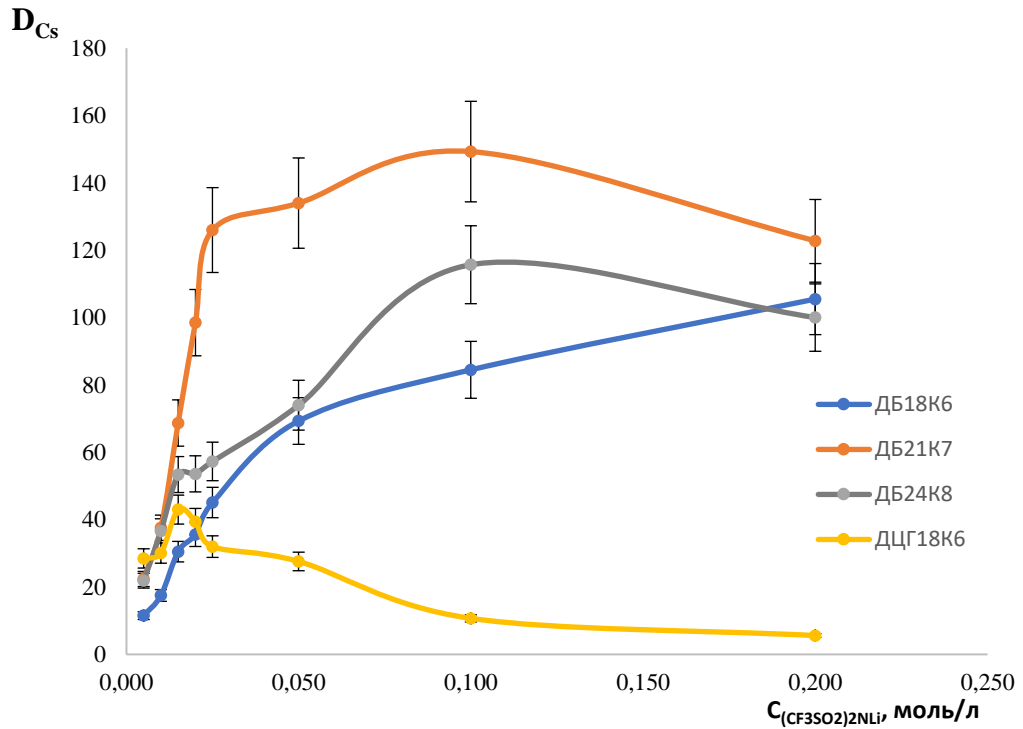
В таблице 28 представлены результаты по исследованию влияния количества активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ на процессы экстракции цезия из нейтральных нитратных, хлоридных и сульфатных растворов в 0,01 моль/л растворы краун-эфиров в ДХЭ.

Таблица 28 – Величины D_{Cs} в процессах экстракции из водных нейтральных растворов солей цезия 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии различных количеств активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

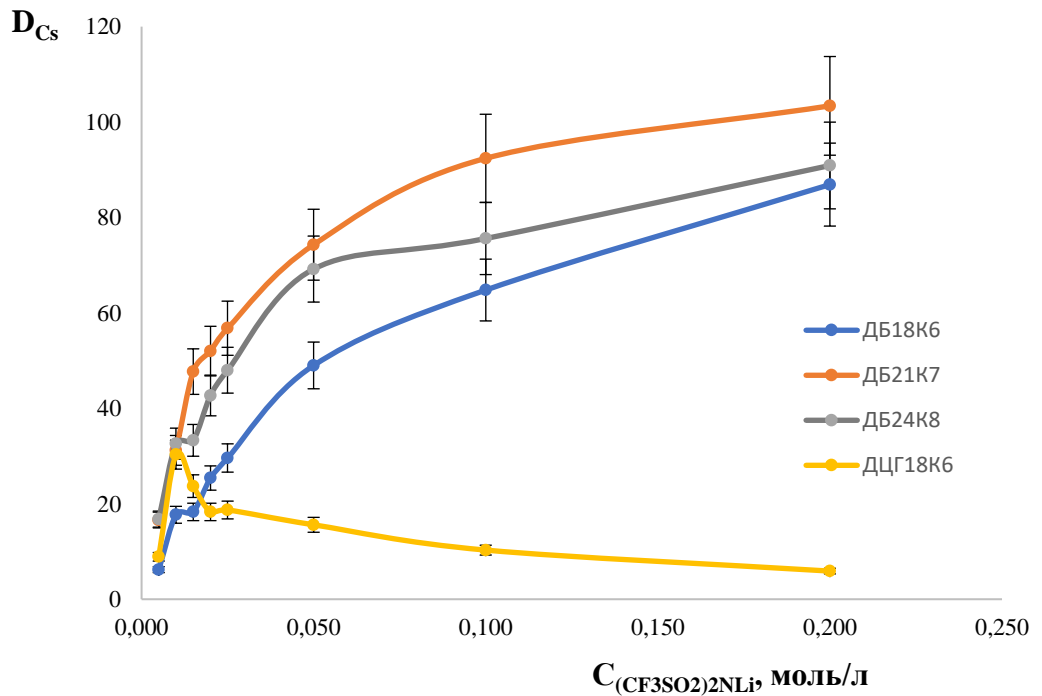
$(CF_3SO_2)_2NLi$, моль/л	Соли цезия	D_{Cs} *			
		ДЦГ18К6	ДБ18К6	ДБ21К7	ДБ24К8
0,005	$CsNO_3$	28,5	11,5	22,4	21,9
	$CsCl$	8,9	6,2	16,6	16,8
	Cs_2SO_4	12,0	5,7	11,9	9,3
0,010	$CsNO_3$	30,1	17,5	37,6	36,6
	$CsCl$	30,3	17,7	31,2	32,6
	Cs_2SO_4	20,1	11,0	16,0	15,8
0,015	$CsNO_3$	43,0	30,5	68,7	53,4
	$CsCl$	23,7	18,3	47,7	33,3
	Cs_2SO_4	26,5	16,3	27,8	24,0
0,020	$CsNO_3$	39,4	35,6	98,5	53,6
	$CsCl$	18,3	25,4	52,0	42,7
	Cs_2SO_4	26,9	16,7	33,3	27,6
0,025	$CsNO_3$	32,0	45,1	126,0	57,3
	$CsCl$	18,7	29,6	56,8	48,0
	Cs_2SO_4	28,2	20,5	36,5	28,5
0,05	$CsNO_3$	27,6	69,3	134,0	74,0
	$CsCl$	15,6	49,0	74,3	69,2
	Cs_2SO_4	23,6	31,4	40,1	38,5
0,1	$CsNO_3$	10,7	84,5	149,3	115,7
	$CsCl$	10,3	64,8	92,4	75,6
0,2	$CsNO_3$	5,6	105,5	122,8	100,0
	$CsCl$	5,9	86,9	103,4	90,9

* значения D_m определены с относительной погрешностью не более 10 %

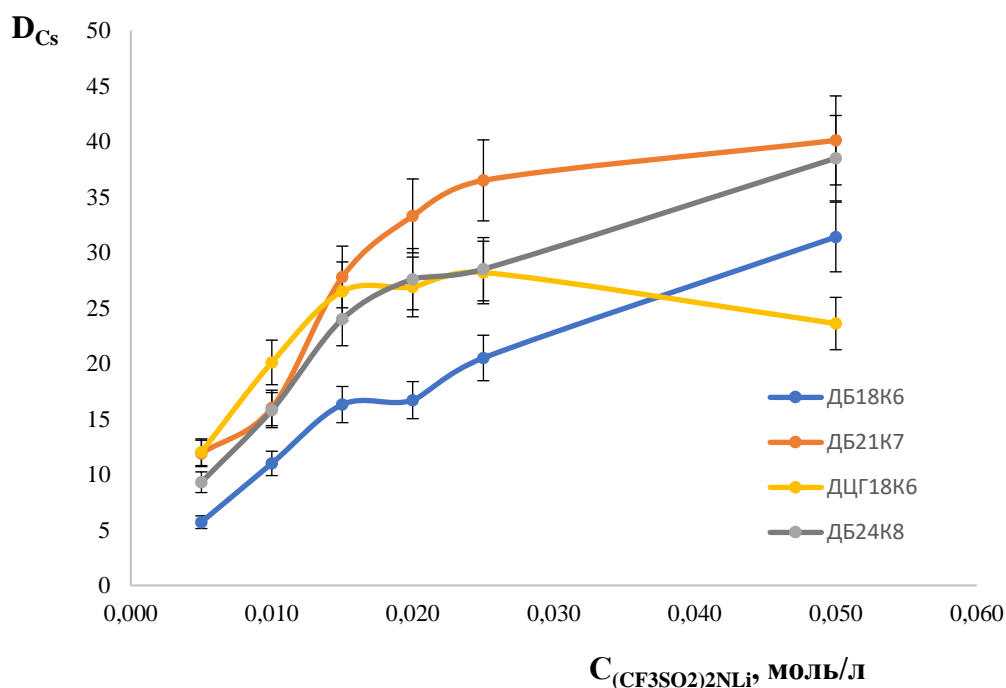
Сравнение нитратных, хлоридных и сульфатных солей цезия в процессах экстракции из нейтральных растворов с ростом активирующей добавки приведены на рисунке 29.



а) экстракция краун-эфирами из водных нитратных растворов солей цезия в зависимости от концентрации активирующей добавки



б) экстракция краун-эфирами из водных хлоридных растворов солей цезия в зависимости от концентрации активирующей добавки



в) экстракция краун-эфирами из водных сульфатных растворов солей цезия в зависимости от концентрации активирующей добавки

Рисунок 29 – Величины D_{Cs} в процессах экстракции из водных нитратных, хлоридных и сульфатных растворов солей цезия 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии различных количеств активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

По полученным зависимостям можно заключить, что D_{Cs} возрастают с увеличением концентрации добавки от 0,005 до 0,2 моль/л для всех изученных дибензопроизводных и проходят через максимум для ДЦГ18К6.

При этом для нейтральных нитратных растворов при использовании 0,01 моль/л раствора ДЦГ18К6 в ДХЭ максимум D_{Cs} наблюдается при концентрации активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ 0,015 моль/л, для хлоридных систем 0,01 моль/л и сульфатных растворов 0,025 моль/л.

4.3 Влияние концентрации минеральных кислот на совместную экстракцию цезия и стронция краун-эфирами в присутствии бис(трифторметилсульфонил)имида лития

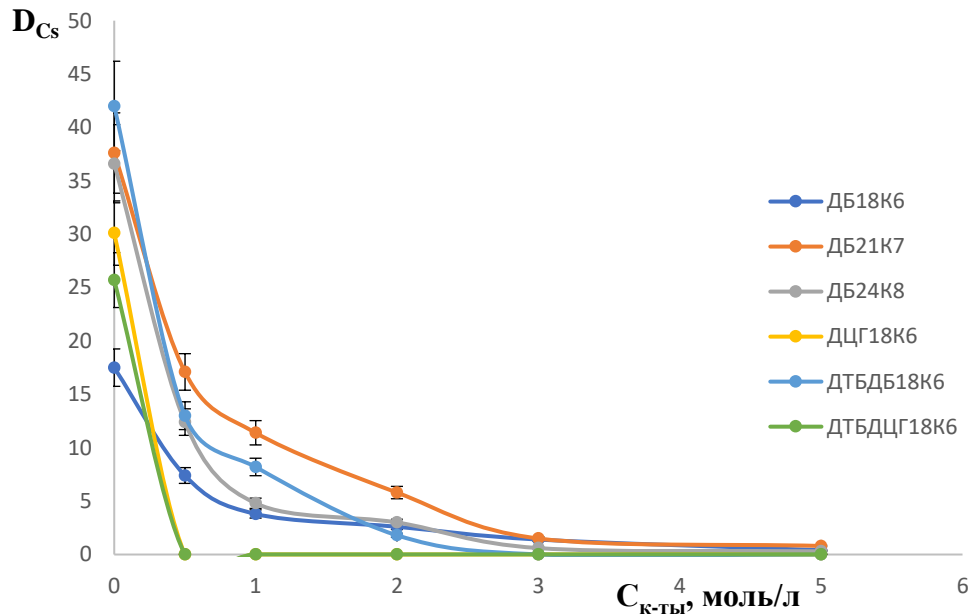
Поскольку в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$ были получены высокие значения D_{Cs} , то целесообразно было проверить данную добавку в процессах совместной экстракции цезия и стронция из кислых растворов рассмотренными краун-эфирами. Результаты исследований по экстракции цезия из кислых растворов 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в присутствии активатора представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Величины D_{Cs} в процессах экстракции из кислых растворов солей цезия 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии 0,01 моль/л активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

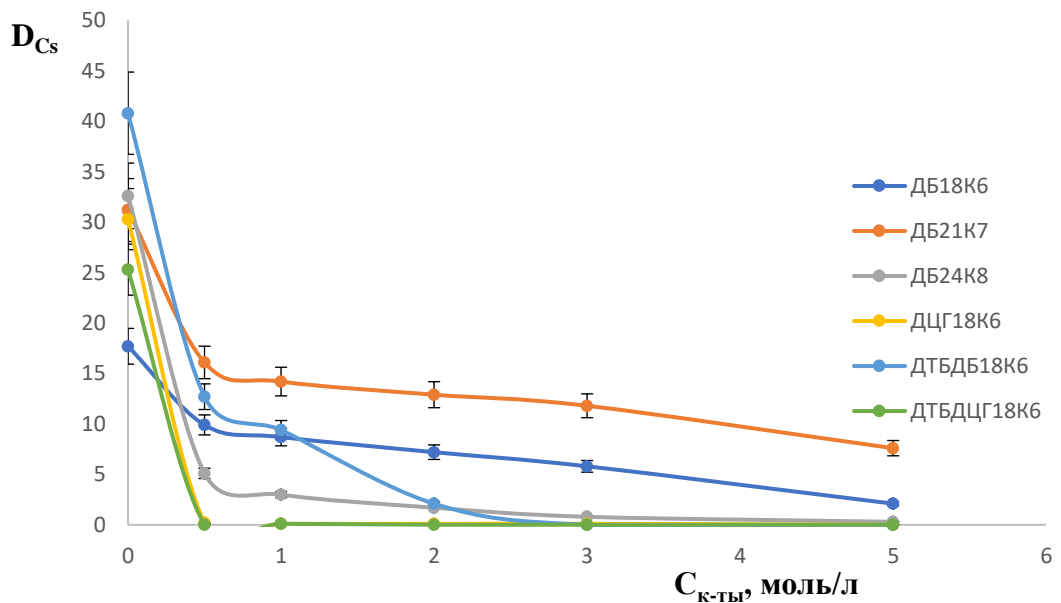
$C_{к-ты}$, моль/л	Экстрагент	D_{Cs}^*		
		HNO_3	HCl	H_2SO_4
0,5	ДБ18К6	7.4	9.9	6.7
	ДБ21К7	17.1	16.1	13.8
	ДБ24К8	12.4	5.1	4.2
	ДЦГ18К6	$\leq 0,01$	0.2	0.1
	ДТБДБ18К6	13	12,7	11,2
	ДТБДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
1	ДБ18К6	3.8	8.7	5.4
	ДБ21К7	11.4	14.2	11.0
	ДБ24К8	4.8	3.0	2.1
	ДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$	$\leq 0,01$
	ДТБДБ18К6	8,2	9,4	8,3
	ДТБДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$	$\leq 0,01$
2	ДБ18К6	2.6	7.2	4.1
	ДБ21К7	5.8	12.9	9.4
	ДБ24К8	3.0	1.7	0.9
	ДЦГ18К6	0	0.1	0.1
	ДТБДБ18К6	1,8	2,1	2,3
	ДТБДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
3	ДБ18К6	1.4	5.8	2.7
	ДБ21К7	1.5	11.8	7.8
	ДБ24К8	0.6	0.8	0.3
	ДЦГ18К6	$\leq 0,01$	0.1	0.1
	ДТБДБ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
	ДТБДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
5	ДБ18К6	0.4	2.1	0.3
	ДБ21К7	0.8	7.6	2.7
	ДБ24К8	0.3	0.3	0.1
	ДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
	ДТБДБ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
	ДТБДЦГ18К6	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$

* значения D_{Cs} определены с относительной погрешностью не более 10 %

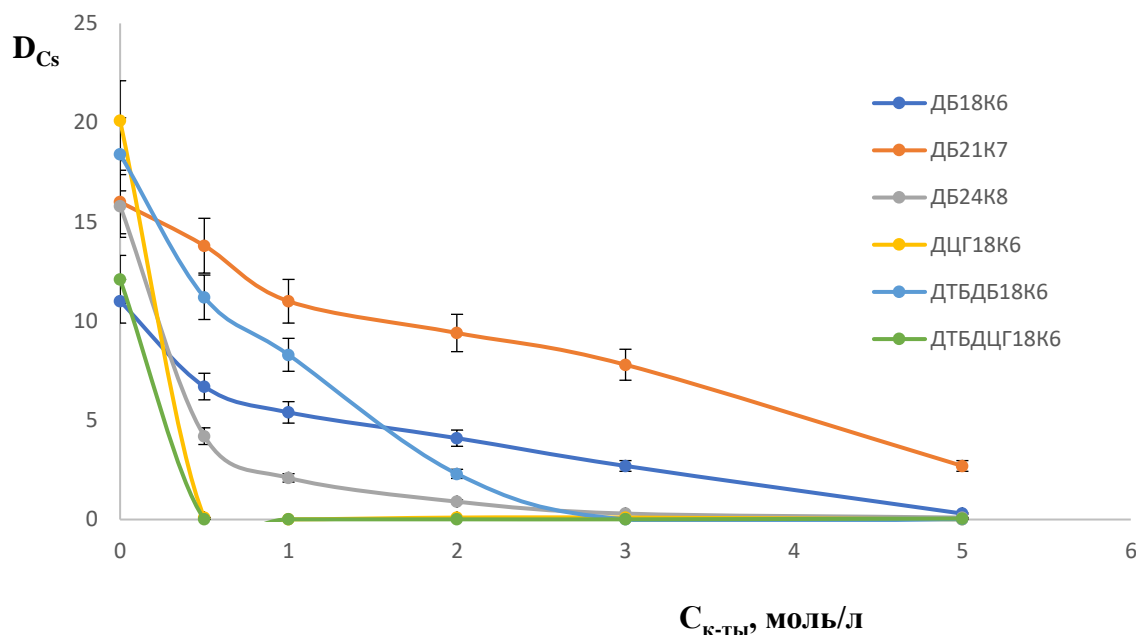
При экстракционном извлечении цезия из кислых растворов в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$ наблюдается постепенное снижение D_{Cs} с увеличением концентрации кислоты в случае дибензопроизводных краун-эфиров и резкое падение D_{Cs} для ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6. Для изученных дибензопроизводных краун-эфиров более резкое уменьшение D_{Cs} с ростом кислоты происходит при применении ДБ24К8. Данная закономерность наглядно представлена на рисунке 30.



а) экстракция цезия краун-эфирами в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ из азотнокислых растворов



б) экстракция цезия краун-эфирами в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ из солянокислых растворов



в) экстракция цезия краун-эфирами в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ из сульфатных растворов

Рисунок 30 – Величины D_{Cs} в процессах экстракции из сернокислых растворов солей цезия 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ДХЭ в присутствии различных количеств активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

Необходимо отметить, что в данном условиях нитраты, хлориды и сульфаты стронция практически не экстрагируются как из нейтральных, так и кислых сред, значения D_{Sr} не превышают величину 0,1.

4.3.1 Влияние концентрации азотной кислоты на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами в различных разбавителях в присутствии бис(трифторсульфомил)имиде лития

В разделе 4.3 рассматривалась зависимость коэффициентов распределения цезия от концентрации кислот в процессах экстракции 0,01 моль/л краун-эфиров в присутствии активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$ в разбавителе ДХЭ. В качестве растворителей использовали: НБ и ФГ.

Результаты исследований по влиянию растворителя приведены для раствора 0,01 моль/л ДТБДБ18К6 при экстракции цезия и стронция в присутствии активирующей добавки в зависимости от концентрации азотной кислоты в таблице 30 и на рисунке 31.

Таблица 30 – Влияние концентрации HNO_3 на D_{Cs} *, D_{Sr} * в процессах экстракции 0,01 моль/л ДТБДБ18К6 с добавкой $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ($C_c = 0,01$ моль/л)

Растворитель	НБ		ФГ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
C_{HNO_3}				
0,1	32,8	$\leq 0,01$	3,7	$\leq 0,01$
0,5	17,1	$\leq 0,01$	2,0	$\leq 0,01$
2	1,9	$\leq 0,01$	0,9	$\leq 0,01$
3	0,7	$\leq 0,01$	0,6	$\leq 0,01$
5	0,4	$\leq 0,01$	0	$\leq 0,01$

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

На рисунке 31 приведена графическая зависимость D_{Cs} от концентрации кислоты в процессах экстракции 0,01 моль/л раствором ДТБДБ18К6 в разбавителях: ДХЭ, НБ и ФГ.

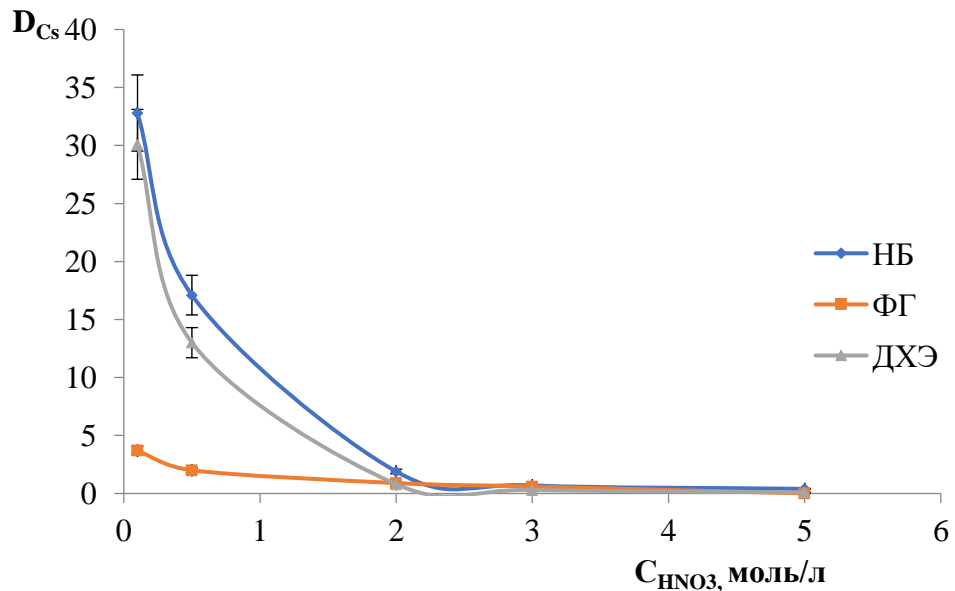


Рисунок 31 – Влияние концентрации азотной кислоты на D_{Cs} , ($C_{\text{Cs}} = 100\text{мг/л}$) с добавкой $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$; $C_c = 0,01$ моль/л при экстракции ДТБДБ18К6 в различных растворителях

Из полученных данных видно, что при использовании 0,01 моль/л ДТБДБ18К6 с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициенты извлечения по цезию уменьшаются в гиперболической зависимости. При этом экстракция стронция не наблюдается во всем диапазоне кислотности. При применении НБ и ДХЭ получены наиболее высокие D_{Cs} для слабокислых растворов ($C \leq 0,1$ моль/л HNO_3), чем при использовании растворителя ФГ.

Результаты исследований по экстракции цезия и стронция 0,01 моль/л ДБ21К7 в разбавителях НБ и ФГ с добавкой активатора в зависимости от содержания азотной кислоты представлены в таблице 31 и на рисунке 32.

Таблица 31 – Влияние концентрации HNO_3 на D_{Cs} *, D_{Sr} * в процессах экстракции 0,01 моль/л ДБ21К7 с добавкой $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ($C_c = 0,01$ моль/л)

Растворитель	НБ		ФГ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
C_{HNO_3}				
0,1	236,1	0,1	10,6	$\leq 0,01$
0,5	113,2	0,1	6,5	$\leq 0,01$
1	62,6	$\leq 0,01$	5,0	$\leq 0,01$
2	41,5	$\leq 0,01$	3,5	$\leq 0,01$
3	19,4	$\leq 0,01$	2,5	$\leq 0,01$
5	3,7	$\leq 0,01$	0,2	$\leq 0,01$

* значения D_m определены с относительной погрешностью не более 10 %

Значения D_{Cs} уменьшаются с ростом содержания кислоты. Для слабокислых растворов ($C \leq 0,1$ моль/л кислоты) отмечены высокие коэффициенты извлечения по цезию для НБ – $236,1 \pm 24$; для ФГ – $10,6 \pm 1$. При этом в области 1 – 3 моль/л HNO_3 наблюдаются достаточно высокие значения D_{Cs} , особенно при использовании НБ.

На рисунке 32 приведена графическая зависимость D_{Cs} от концентрации кислоты в процессах экстракции 0,01 моль/л раствором ДБ21К7 в разбавителях: ДХЭ, НБ и ФГ.

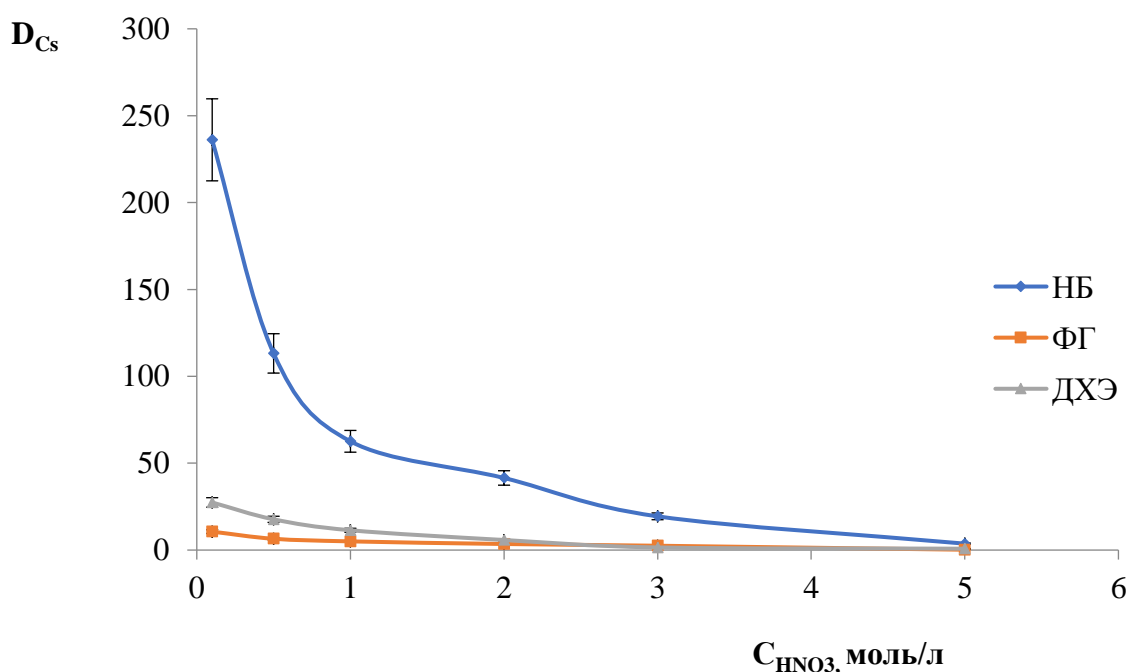


Рисунок 32 – Влияние концентрации азотной кислоты на D_{Cs} , ($C_{\text{Cs}} = 100\text{мг/л}$) с добавкой $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$; $C_c = 0,01$ моль/л при экстракции ДБ21К7 в различных растворителях

С увеличением содержания кислоты значения D_{Cs} уменьшаются, причем более четко выражена данная зависимость при использовании НБ. Рассмотренные разбавители оказывают влияние на процессы экстракции 0,01 моль/л раствором ДБ21К7 в следующей последовательности: НБ > ДХЭ > ФГ. Следует отметить, что экстракция стронция во всех выбранных растворителях отсутствует.

Переходя к макроциклу с большим размером, получены аналогичные зависимости, что и для раствора ДБ21К7. Результаты исследований по экстракции цезия и стронция 0,01 моль/л ДБ24К8 в разбавителях НБ и ФГ с добавкой активатора в зависимости от содержания азотной кислоты представлены в таблице 32 и на рисунке 33.

Таблица 32 – Влияние концентрации HNO_3 на D_{Cs} *, D_{Sr} * в процессах экстракции 0,01 моль/л ДБ24К8 с добавкой $(CF_3SO_2)_2NLi$ ($C_c = 0,01$ моль/л)

Растворитель	НБ		ФГ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
C_{HNO_3}				
0,1	31,5	0,1	6,8	$\leq 0,01$
0,5	9,6	$\leq 0,01$	5,1	$\leq 0,01$
2	1,6	$\leq 0,01$	2,9	$\leq 0,01$
3	1,0	$\leq 0,01$	1,4	$\leq 0,01$
5	0,2	$\leq 0,01$	0,2	$\leq 0,01$
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %				

По данным таблицы 32 видно, что наибольшие D_{Cs} наблюдаются при концентрации азотной кислоты 0,1 моль/л, так при использовании НБ значения D_{Cs} составляет $31,5 \pm 3$; при ФГ – $6,8 \pm 0,7$.

На рисунке 33 приведена графическая зависимость D_{Cs} от концентрации кислоты в процессах экстракции 0,01 моль/л раствором ДБ24К8 в разбавителях: ДХЭ, НБ и ФГ.

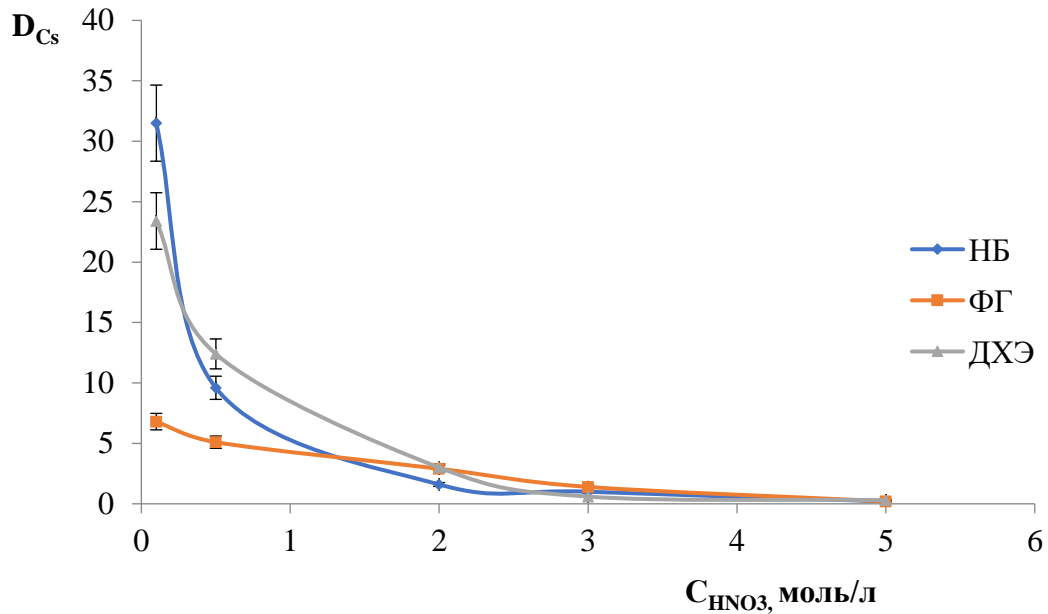


Рисунок 33 – Влияние концентрации азотной кислоты на D_{Cs} , ($C_{Cs} = 100$ мг/л) с добавкой $(CF_3SO_2)_2NLi$; $C_c = 0,01$ моль/л при экстракции ДБ24К8 в различных растворителях

Из полученных данных видно, что при использовании 0,01 моль/л ДБ24К8 с увеличением концентрации азотной кислоты коэффициенты извлечения по цезию уменьшаются, более четко данная тенденция наблюдается при использовании НБ и ДХЭ. При этом экстракция стронция не наблюдается во всем диапазоне кислотности.

Результаты исследований по влиянию растворителя приведены для раствора 0,01 моль/л ДБ18К6 при экстракции цезия и стронция в присутствии активирующей добавки в зависимости от концентрации азотной кислоты в таблице 33 и на рисунке 34.

Таблица 33 – Влияние концентрации HNO_3 на D_{Cs} *, D_{Sr} * в процессах экстракции 0,01 моль/л ДБ18К6 с добавкой $(CF_3SO_2)_2NLi$ ($C_c = 0,01$ моль/л)

Растворитель	НБ		ФГ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
C_{HNO_3}				
0,1	50,6	0,1	1,1	0,1
0,5	18,3	0,1	0,6	$\leq 0,01$
2	3,2	$\leq 0,01$	0,2	$\leq 0,01$
3	1,4	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
5	0,5	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

Экстракция цезия при использовании 0,01 моль/л раствора ДБ18К6 заметно наблюдается при применении НБ. Аналогично другим дибензопроизводным краун-эфирам при увеличении концентрации азотной кислоты, D_{Cs} снижаются и в области 4 – 5 моль/л HNO_3 экстракция цезия

не наблюдается. При применении ФГ в процессе экстракции 0,01 моль/л раствором ДБ18К6 извлечение цезия отсутствует во всем диапазоне кислотности HNO_3 . При этом экстракция стронция не наблюдается в выбранных растворителях.

На рисунке 34 приведена графическая зависимость D_{Cs} от концентрации кислоты в процессах экстракции 0,01 моль/л раствором ДБ18К6 в разбавителях: ДХЭ, НБ и ФГ.

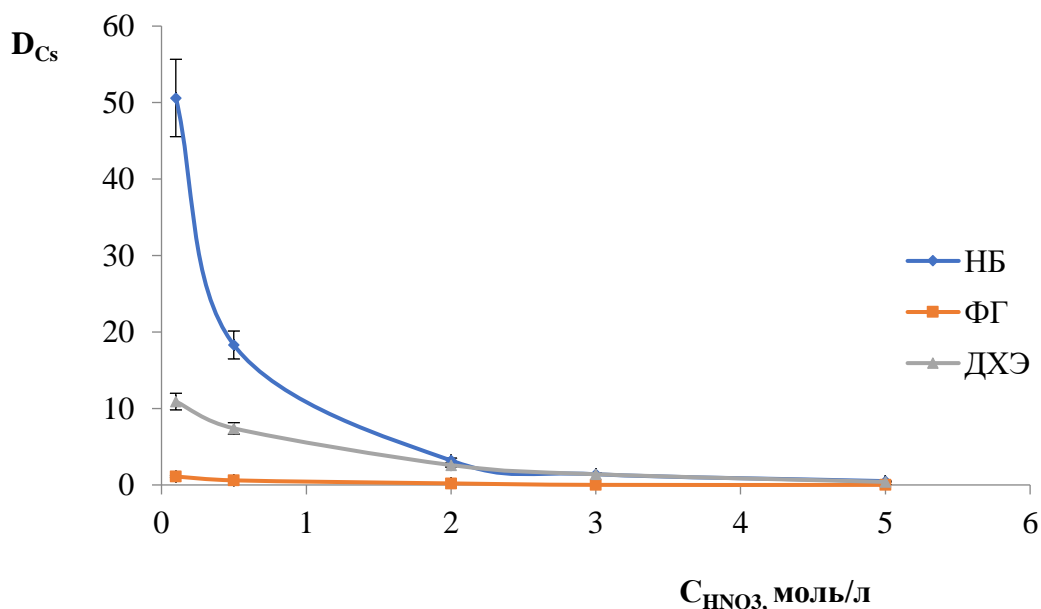


Рисунок 34 – Влияние концентрации азотной кислоты на D_{Cs} , ($C_{\text{Cs}} = 100\text{мг/л}$) с добавкой $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$; $C_c = 0,01$ моль/л при экстракции ДБ18К6 в различных растворителях

С ростом концентрации азотной кислоты D_{Cs} снижаются, более резкое изменение в значениях наблюдаются при использовании НБ. Извлечение цезия заметно в области концентраций азотной кислоты до 0,5 моль/л при использовании НБ, и до 0,1 моль/л кислоты – для ФГ.

При изучении экстракции цезия и стронция краун-эфирами ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6, селективными по отношению к стронцию, в присутствии активирующей добавки из азотнокислых растворов наблюдаются аномальные закономерности. В данных условиях цезий и стронций не экстрагируются. Результаты исследований по влиянию растворителя приведены для растворов 0,01 моль/л ДТБДЦГ18К6 и 0,01 моль/л ДЦГ18К6 при экстракции цезия и стронция в присутствии активирующей добавки в зависимости от концентрации азотной кислоты в таблице 34.

Таблица 34 – Влияние концентрации HNO_3 на D_M^* в процессах экстракции 0,01 моль/л растворами ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 с добавкой $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ($C_c = 0,01$ моль/л)

Экстрагент	ДЦГ18К6				ДТБДЦГ18К6			
	НБ		ФГ		НБ		ФГ	
C_{HNO_3}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1
0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	$\leq 0,01$
1	$\leq 0,01$	0,1	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
2	$\leq 0,01$	0,1	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
3	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
5	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

Полученные результаты являются неожиданными, т.к. при экстракции краун-эфирами из кислых растворов зависимость величин D_{Cs} от концентрации кислоты носит экстремальный характер с максимумом при 1 – 3 моль/л в зависимости от краун-эфира и растворителя, что отражено в Главе 3. В присутствии активирующей добавки зависимость от содержания кислоты для всех рассмотренных краун-эфиров имеет убывающий характер. Исходя из полученных результатов в данном разделе, подавление экстракции цезия в присутствии активирующей добавки $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ можно объяснить тем, что с увеличением концентрации HNO_3 происходит конкуренция между экстракцией азотной кислоты и бис(трифторметилсульфонил)имидом цезия.

Необходимо отметить, что полученные результаты по экстракции стронция в присутствии предложенной активирующей добавки таким краун-эфиром, как ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 являются неожиданными, так как данный краун-эфир хорошо экстрагирует стронций и предлагается к использованию для его экстракции из азотнокислых растворов [88, 90].

Следует заключить, что предложенная активирующая добавка в области концентраций 1 – 3 моль/л HNO_3 мало эффективна для извлечения и разделения цезия и стронция. Однако селективно извлекает цезий из нейтральных и слабокислых растворов ($C_{\text{HNO}_3} \leq 0,1$ моль/л)

Таким образом, предложенная активирующая добавка $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ позволяет получать высокие коэффициенты распределения цезия при экстракции из нейтральных растворов с достаточно низкой концентрацией 0,01 моль/л краун-эфира. При экстракции из кислых растворов наблюдается резкий падение D_{Cs} в сравнении с нейтральными растворами.

4.4 Влияние концентрации нитратов цезия и стронция при совместной экстракции краун-эфирами в присутствии активирующей добавки

На величину D_{Cs} и D_{Sr} помимо самого краун-эфира, типа разбавителя и кислоты, немаловажную роль на процессы экстракции играет количество цезия и стронция. С этой целью были приготовлены рабочие растворы с концентрацией металлов: 10 мг/л, 100 мг/л, 500 мг/л и 750 мг/л. Экстракцию проводили селективными краун-эфирами 0,01 моль/л растворами ДБ21К7, ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в растворителях ДХЭ и ФГ в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ из нейтральных растворов. Результаты исследований представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Влияние концентраций нитратов цезия и стронция в процессах экстракции 0,01 моль/л растворами краун-эфирами в разбавителях из нейтральных растворов в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

Растворитель	$C_{Cs,Sr}, \text{мг/л}$	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДЦГ18К6			
ДХЭ	10	18,32	2,7
	100	30,1	1,3
	500	3,7	0,1
	750	1,4	$\leq 0,1$
ФГ	10	0,6	0,1
	100	0,6	0,1
	500	0,3	0
	750	0,1	0
ДБ21К7			
ДХЭ	10	188,3	0,1
	100	37,6	0,25
	500	4,9	$\leq 0,1$
	750	1,2	$\leq 0,1$
ФГ	10	23,3	$\leq 0,1$
	100	12,2	0,1
	500	3,1	$\leq 0,1$
	750	1,7	$\leq 0,1$
ДТБДБ18К6			
ДХЭ	10	250,7	0,1
	100	42	$\leq 0,1$
	500	4,2	$\leq 0,1$
	750	1,6	$\leq 0,1$

Продолжение таблицы 35

Растворитель	$C_{Cs,Sr}, \text{мг/л}$	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ФГ	10	15,1	0,1
	100	3,8	0,2
	500	0,8	$\leq 0,1$
	750	0,4	$\leq 0,1$

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

На рисунках 35 и 36 представлены зависимости влияния концентрации нитратов цезия при использовании 0,01 моль/л растворов краун-эфирами в разбавителях с добавкой соли-активатора ($C_c = 0,01$ моль/л).

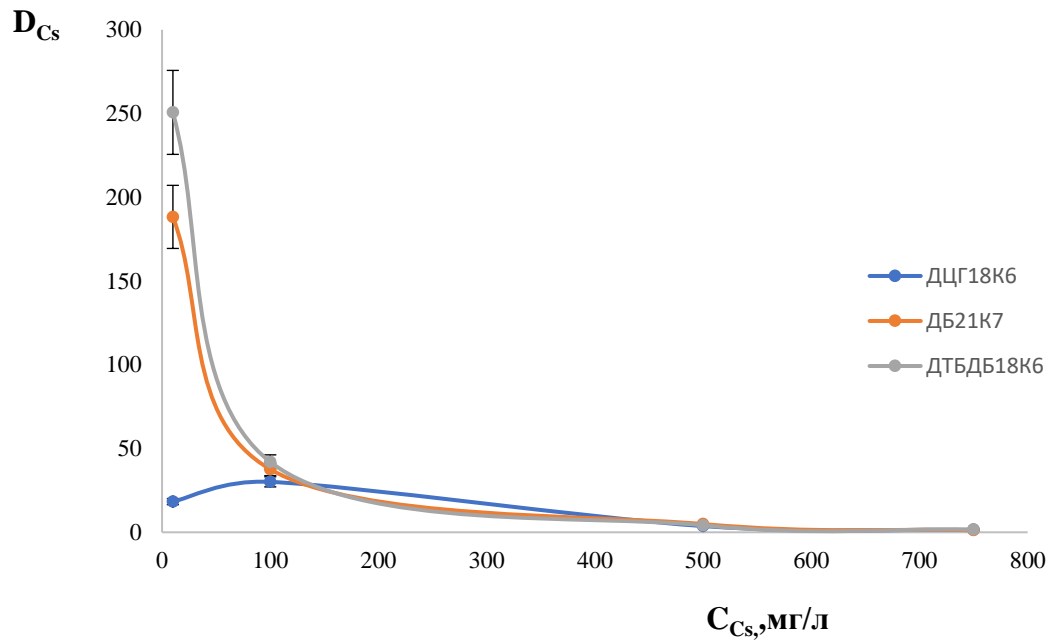


Рисунок 35 – Влияние концентраций цезия на экстракцию краун-эфирами в ДХЭ в присутствии добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

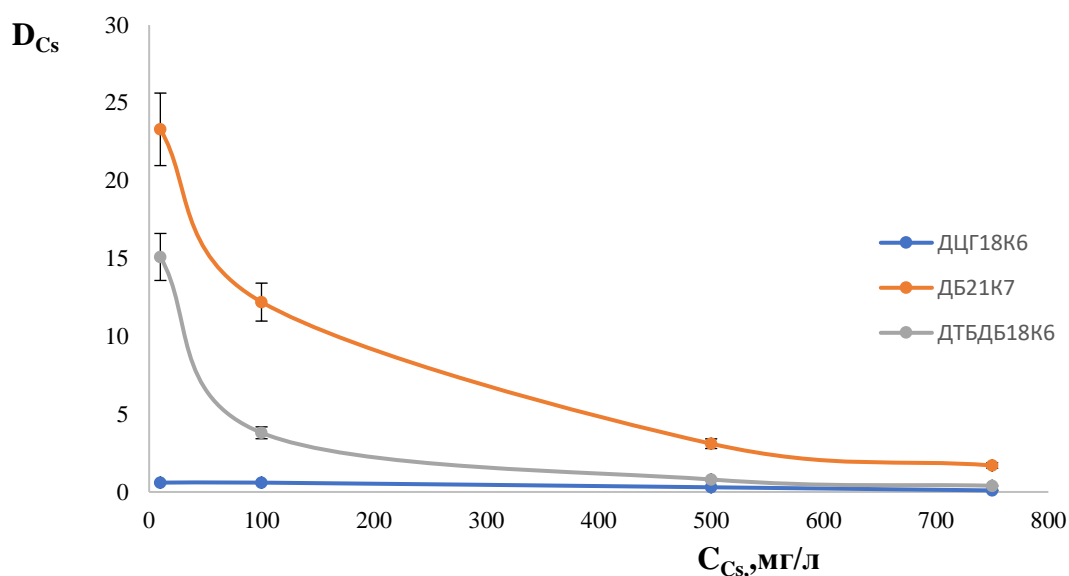


Рисунок 36 – Влияние концентраций цезия на экстракцию краун-эфирами в ФГ в присутствии добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$

В случае дибензопроизводных краун-эфиров в ДХЭ и ФГ с ростом концентрации нитратов металлов зависимость имеет убывающий характер. Данную закономерность, возможно, объяснить как конкуренцией анионов NO_3^- и бис(трифторметилсульфонил)имидного $(CF_3SO_2)_2N^-$ в процессе комплексообразования, так и близостью к насыщению органической фазы нитратами цезия, что приводит к снижению D_{Cs} при 10 мг/л и 100 мг/л в зависимости от применяемого краун-эфира и разбавителя.

4.5 Изучение экстракции цезия и стронция краун-эфирами в присутствии активирующей добавки при использовании бис(2-хлорэтилового)эфира

В процессах экстракции в разделе 3.3 был впервые опробован новый разбавитель для краун-эфиров. ХЭ показал высокую эффективность в процессах экстракции краун-эфирами из азотнокислых растворов, поэтому целесообразно проверить данный разбавитель в присутствии различных активирующих добавок из нейтральных сред.

Значения величин D_M из нейтральных растворов в присутствии солей активаторов, $C_{акт} = 0,01$ моль/л, во всех исследуемых краун-эфирах в новом разбавителе – ХЭ представлены в таблице 36.

Таблица 36 – Величины D_{Cs} и D_{Sr} в процессах экстракции из нейтральных растворов нитратов цезия и стронция ($C_{Cs,Sr} = 100$ мг/л) 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ХЭ в присутствии различных активирующих добавок

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,01 моль/л	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДТБДБ18К6	$NaBF_4$	0,2	$\leq 0,1$
	$Ni(BF_4)_2$	0,16	0,12
	CF_3COONa	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	188,5	0,4
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$C_6H_4(OH)COOLi$	0,13	$\leq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
ДТБДЦГ18К6	$NaBF_4$	0,15	$\leq 0,1$
	$Ni(BF_4)_2$	0,36	$\leq 0,1$
	CF_3COONa	0,13	$\leq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	20,8	1,1
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$C_6H_4(OH)COOLi$	0,16	$\leq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
ДЦГ18К6	$NaBF_4$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$Ni(BF_4)_2$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	CF_3COONa	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	10,9	0,8
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$C_6H_4(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
ДБ21К7	$NaBF_4$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$Ni(BF_4)_2$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	CF_3COONa	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	168,6	$\leq 0,1$
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$C_6H_4(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
ДБ24К8	$NaBF_4$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$Ni(BF_4)_2$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$

Продолжение таблицы 36

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,01 моль/л	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДБ24К8	CF_3COONa	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	130,5	$\leq 0,1$
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$C_6H_4(OH)COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

При добавлении в экстракционную систему солей активаторов $NaBF_4$, $Ni(BF_4)_2$, CF_3COONa , $(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$, $C_6H_4(OH)COOLi$, $LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$ извлечение цезия и стронция совсем незначительно, однако при добавке $(CF_3SO_2)_2NLi$ наблюдаются высокие D_{Cs} из нейтральных сред, подобная закономерность отмечена в разделе 4.1.

При увеличении концентрации солей-активаторов с 0,01 моль/л до 0,05 моль/л в экстракционной системе «краун-эфир – ХЭ – активатор» из нейтральных растворов отмечено, что D_M в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$ незначительно снижаются, при этом остаются такими же высокими, по сравнению с другими активаторами. Увеличение концентраций остальных активирующих добавок повышает экстракцию цезия незначительно, при этом значения D_{Sr} не изменяются (таблица 37) для всех исследуемых краун-эфиров.

Данный характер зависимости возможно объяснить тем, что при увеличении концентрации активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$ до 0,05 моль/л, превышающей в 5 раз концентрацию краун-эфира, при этом основная доля активирующей добавки остается в водной фазе и частично может удерживать катион цезия [127].

Таблица 37 – Величины D_{Cs} и D_{Sr} в процессах экстракции из нейтральных растворов нитратов цезия и стронция ($C_{Cs,Sr} = 100$ мг/л) 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ХЭ в присутствии различных активирующих добавок

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,05 моль/л	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДТБДБ18К6	$NaBF_4$	0,42	0,1
	$Ni(BF_4)_2$	0,28	0,15
	CF_3COONa	$\geq 0,1$	$\geq 0,1$
	$(CF_3SO_2)_2NLi$	119,5	0,34
	$(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$	0,21	$\geq 0,1$
ДТБДБ18К6	$C_6H_4(OH)COOLi$	0,38	$\geq 0,1$
	$LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$	0,17	$\geq 0,1$

Продолжение таблицы 37

Экстрагент	Активирующая добавка, 0,05 моль/л	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДТБДЦГ18К6	NaBF ₄	0,25	≥ 0,1
	Ni(BF ₄) ₂	0,8	≥ 0,1
	CF ₃ COONa	0,13	≥ 0,1
	(CF₃SO₂)₂NLi	8,5	1,5
	(LiOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOLi	≥ 0,1	≥ 0,1
	C ₆ H ₄ (OH)COOLi	0,36	≥ 0,1
	LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi	≥ 0,1	≥ 0,1
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

Поскольку при экстракции 0,01 моль/л растворами ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в разбавителе ХЭ в присутствии добавки соли-активатора (CF₃SO₂)₂NLi получены наибольшие значения по извлечению цезия, то дальнейшие исследования проводили при экстракции данными краун-эфиром в ХЭ.

При изменении концентрации нитратов цезия и стронция с 10 мг/л до 750 мг/л растворами 0,01 моль/л краун-эфиров в присутствии (CF₃SO₂)₂NLi были получены следующие D_M , представленные в таблице 38.

Таблица 38 – Величины D_{Cs} и D_{Sr} в процессах экстракции из нейтральных растворов нитратов цезия и стронция различной концентрации 0,01 моль/л растворами краун-эфиров в ХЭ в присутствии активатора (CF₃SO₂)₂NLi, $C_c = 0,01$ моль/л

Экстрагент	$C_{Cs,Sr}$, мг/л	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
ДТБДБ18К6	10	180,8	0,3
	100	188,5	0,4
	500	16,3	≥ 0,1
	750	4,0	≥ 0,1
ДТБДЦГ18К6	10	16,3	0,9
	100	20,8	1,1
	500	3,7	0,18
	750	2,9	≥ 0,1
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

Следует отметить, что увеличение концентраций нитратов цезия и стронция в процессах экстракции краун-эфиром из нейтральных растворов в присутствии активатора (CF₃SO₂)₂NLi значительно влияет на величину D_M . Зависимость носит экстремальный характер и проходит

через максимум при концентрации нитратов $C_{Cs,Sr} = 100$ мг/л. Данную закономерность, возможно, объяснить с одной стороны конкуренцией анионов NO_3^- и бис(трифторметилсульфонил)имидного $(CF_3SO_2)_2N^-$ в процессе комплексообразования. С другой стороны, подобную закономерность можно трактовать так, что концентрация нитрата цезия близка к насыщению в растворах краун-эфиров, поэтому и наблюдается резкое снижение D_{Cs} .

Необходимо отметить, что полученные высокие значения D_{Cs} из нейтральных растворов краун-эфирами в присутствии соли активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$ являются неожиданными с точки зрения закономерностей экстракционного извлечения щелочных металлов. Данные результаты возможно применить при разработке аналитических методов выделения цезия или при разделении пары/группы металлов из растворов с кислотностью менее 0,1 моль/л HNO_3 , к которым можно отнести сточные, промышленные или природные воды.

Переходя от нейтральных растворов к растворам с кислотностью 0,1 – 5 моль/л HNO_3 в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$ при экстракции растворами 0,01 моль/л краун-эфирами отмечены также интересные и отличающиеся от обычных закономерностей процессы. Однако при добавлении остальных солей активаторов $NaBF_4$, $Ni(BF_4)_2$, CF_3COONa , $(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$, $C_6H_4(OH)COOLi$, $LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$ экстракция цезия и стронция не происходит.

Ранее в Главе 3 было отмечено, что при экстракции цезия и стронция краун-эфирами из азотнокислых растворов в отсутствие активаторов характер взаимодействия является экстремальным, с максимумом в области кислотности 1 – 3 моль/л HNO_3 в зависимости от применяемого растворителя. Предположительно данная закономерность будет соблюдаться и при использовании ХЭ. Однако при добавлении в экстракционную систему активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$ значение D_{Cs} резко снижается от нейтральных растворов до 2 моль/л HNO_3 в случае 0,01 моль/л ДТБДБ18К6 в ХЭ. При использовании 0,01 моль/л ДТБДЦГ18К6 в ХЭ извлечение цезия и стронция происходит только до 0,1 моль/л HNO_3 . При этом экстракция стронция не наблюдается во всех экспериментах в области 0,5 – 5 моль/л HNO_3 для исследуемых краун-эфиров (таблица 39 и рисунок 37).

Таблица 39 – Значение величин D_{Cs} при экстракции 0,01 моль/л краун-эфиром в ХЭ в присутствии соли активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$, $C_{акт} = 0,01$ моль/л, из азотнокислых растворов с разной кислотности

Экстрагент	ДТБДБ18К6		ДТБДЦГ18К6	
	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*	D_{Cs}^*	D_{Sr}^*
C_{HNO_3}				
0,1	102,6	0,1	0,8	0,3
0,5	37,4	$\geq 0,1$	0,1	0,1
2	6,3	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$
3	1,7	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$
5	0,3	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

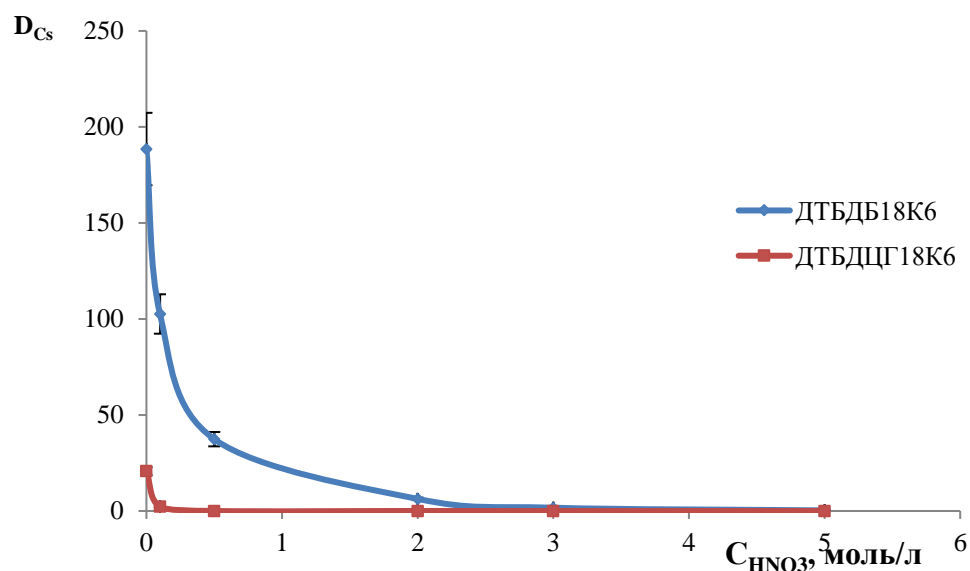


Рисунок 37 – Экстракция цезия 0,01 моль/л краун-эфиром в ХЭ в присутствии соли активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$, $C_c = 0,01$ моль/л, из азотнокислых растворов разной кислотности

Согласно полученным результатам видно, что при использовании ДТБДБ18К6 наблюдается более резкое падение коэффициентов распределения цезия, чем при экстракции ДТБДЦГ18К6 в ХЭ. Заметное извлечение цезия происходит в области кислотности 0,1 моль/л – 2 моль/л HNO_3 .

Подавление экстракции цезия из азотнокислых растворов в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ можно объяснить тем, что с увеличением концентрации HNO_3 происходит конкуренция между экстракцией азотной кислоты и бис(трифторметилсульфонил)имида цезия.

Необходимо отметить, что полученные результаты по экстракции стронция в присутствии всех изученных солей активаторов ДТБДЦГ18К6 являются неожиданными, поскольку в литературных источниках и в технологии для извлечения стронция из растворов, как правило,

применяют именно ДЦГ18К6 и его алкилзамещенный ДТБДЦГ18К6. Однако извлечение данного металла из кислых и нейтральных сред в присутствии активирующих добавок не происходит.

Выводы по Главе 4

1. Изучены закономерности извлечения цезия и стронция краун-эфирами из нейтральных и азотнокислых растворов в присутствии солей – активаторов $(CF_3SO_2)_2NLi$, $NaBF_4$, $Ni(BF_4)_2$, CF_3COONa , $(LiOOCCH_2)_2C(OH)COOLi$, $C_6H_4(OH)COOLi$, $LiOOC-CH(OH)CH(OH)-COOLi$ в различных разбавителях.

2. Было впервые показано, что из нейтральных растворов в присутствии активирующей добавки – бис(трифторметилсульфонил)имида лития получены высокие значения D_{Cs} при экстракции 0,01 моль/л растворами 4,4'(5')-дитретбутилдибензо-18-краун-6 ($188,5 \pm 19$), дибензо-21-краун-7 и 4,4'(5')-дитретбутилдициклогексил-18-краун-6 ($20,5 \pm 2$) в разбавителях НБ, ДХЭ и нового разбавителя ХЭ. При этом экстракцию стронция не наблюдали для всех изученных краун-эфиров. Однако было отмечено, что в экстракционной системе «ДЦГ18К6/ДТБДЦГ18К6 – ХЭ – $(CF_3SO_2)_2NLi$ » D_{Sr} составляет 1,1 – 1,3. Также было установлено, что, в отсутствие активирующей добавки, ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 заметно извлекают стронций из кислых сред.

Согласно полученным результатам, высокая экстракционная способность по цезию достигается при концентрации соли – активатора, равной 0,01 моль/л и при низкой концентрации краун-эфиров (0,01 моль/л). Данное обстоятельство позволяет существенно сократить затраты на реагенты и материалы при практическом применении в технологиях или для решения задач аналитической химии по выделению/разделению цезия из сточных, промышленных или природных вод.

3. Установлено, что увеличение концентрации активатора $(CF_3SO_2)_2NLi$ с 0,01 моль/л до 0,05 моль/л при экстракции 0,01 моль/л растворами ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 приводит к снижению коэффициентов распределения цезия, что может быть связано с конкурирующим взаимодействием краун-эфиров и добавки соли с катионом цезия. При этом на извлечение стронция рост концентрации бис(трифторметилсульфонил)имида лития практически не оказывает никакого влияния. В данных условиях экстракция стронция отсутствует.

4. Показано, что влияние концентрации нитратов цезия и стронция в процессах экстракции краун-эфирами в присутствии солей – активаторов носит экстремальный характер, D_m проходят через максимум при $C_{Cs,Sr}$, равной 100 мг/л (по металлу) в случае использования ДЦГ18К6 в ДХЭ, ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 в ХЭ. При увеличении концентрации нитратов цезия и стронция наблюдается резкое снижение D_{Cs} для всех остальных краун-эфиров в различных разбавителях. При использовании ДТБДБ18К6 в ХЭ D_{Cs} уменьшается до значений

$16,3 \pm 2$ и $4,0 \pm 0,6$ для 500 мг/л и 750 мг/л соответственно. Для ДТБДЦГ18К6 – до значений $3,7 \pm 0,6$ и $2,9 \pm 0,4$, при этом D_{Sr} не превышают значений 0,1.

5. Получены неожиданные результаты при экстракции цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфирами в присутствии солей – активаторов. При введении в экстракционную систему «КЭ – разбавитель – Активатор» таких добавок как NaBF_4 , $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, CF_3COONa , $(\text{LiOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOLi}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOLi}$, $\text{LiOOC-CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{-COOLi}$ экстракция металлов не наблюдается в диапазоне кислотности 0,1 моль/л – 5 моль/л HNO_3 . В присутствии предложенной активирующей добавки $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ с концентрацией 0,01 моль/л заметная экстракция цезия имеет место до 0,5 моль/л HNO_3 для всех краун-эфиров, и затем наблюдается резкое снижение D_{Cs} с ростом концентрации азотной кислоты до 5 моль/л. При этом экстракция стронция для изученных краун-эфиров не наблюдается во всех экспериментах в области 0,5 – 5 моль/л HNO_3 .

6. Предложен механизм комплексообразования для экстракции цезия и стронция из нейтральных растворов краун-эфирами в органическом разбавителе в присутствии новой активирующей добавки $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$. Показано, что в экстрагируемом комплексе анионной частью является бис(трифторсульфомил)имидный фрагмент соли.

7. Установлено и подтверждено результатами выполненных исследований, что при отсутствии активирующих добавок при экстракции краун-эфирами из нейтральных растворов D_M близки к нулю и в этих условиях возможно проведение реэкстракции металлов. Вместе с тем, результаты проведенных исследований показали, что при использовании $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ процесс реэкстракции следует осуществлять в кислых средах.

Таким образом, полученные результаты в присутствии солей – активаторов растворами краун-эфиров являются весьма неожиданными и новыми, которые требуют дальнейших более глубоких исследований с точки зрения комплексообразования и смещения равновесия реакций в присутствии различных активаторов, строения краун-эфиров и природы применяемых разбавителей.

Изложенные результаты исследований позволяют обосновать условия селективного извлечения цезий из слабокислых и нейтральных растворов (промышленных и сточных вод) в присутствии новой активирующей добавки – бис(трифторсульфомил)имида лития, а также становится возможным отделить цезий от стронция всеми изученными краун-эфирами из нейтральных сред.

Глава 5. Обоснование способов селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами из технологических растворов

5.1 Определение коэффициентов распределения экстракции цезия и стронция смесью краун-эфиров из сложносолевого азотнокислого раствора

В технологических средах, к которым можно отнести растворы переработки ОЯТ и обращения с РАО, характерна кислотность растворов в области 1 – 4 моль/л HNO_3 .

Для исследований экстракционных закономерностей извлечения цезия и стронция был приготовлен многокомпонентный сложносольевой азотнокислый раствор – имитатор раствора отходов от переработки ОЯТ реактора на тепловых нейтронах, в котором к нитратам цезия и стронция добавили соответствующие соли нитратов других металлов. Состав раствора приведен в Главе 2.

Результаты по извлечению цезия и стронция из сложносолевого азотнокислого раствора смесью наиболее селективных и эффективных краун-эфиров ДБ21К7, ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 для данных металлов (определенные в Главе 3) в органических растворителях представлены в таблицах 40 и 41. Концентрация краун-эфиров во всех экспериментах составляла 0,1 моль/л.

Таблица 40 – Зависимость D_{Cs} * и D_{Sr} * при экстракции смесью макроциклических полиэфиров в полярных растворителях из сложносолевого азотнокислого раствора с концентрацией 2 моль/л HNO_3

Исходный раствор	0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 в ФГ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 в ДХЭ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 ХЛ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
Имитационный раствор	7,9	3,1	0,2	10,2	< 0,1	24,4
* значения D_{M} определены с относительной погрешностью не более 10 %						

Таблица 41 – Зависимость D_{Cs} * и D_{Sr} * при экстракции смесью макроциклических полиэфиров в полярных растворителях из сложносолевого азотнокислого раствора с концентрацией 2 моль/л HNO_3

Исходный раствор	0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ХЛ		0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ДХЭ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
Имитационный раствор	10,4	3,8	3,5	21,8	0,5	8,4
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %						

Как свидетельствуют полученные данные, при совместной экстракции цезия и стронция наибольшие D_{Cs} и D_{Sr} наблюдаются при использовании экстракционной системы 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ из имитационного раствора. При применении в той же системе в качестве растворителя хлорированных углеводов наблюдается значительное снижение D_{Cs} и заметное увеличение D_{Sr} в зависимости от строения хлоруглеводорода, в отличие от разбавителя ФГ.

В работе [128] было предположено, что при увеличении концентрации дициклогексил-18-краун-6 в системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ цезий и стронций будут экстрагироваться с близкими по значению D_M (таблица 42), также как и в случае из раствора, в котором присутствовали только нитраты цезия и стронция.

Таблица 42 – Зависимость D_M * при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из азотнокислых растворов с концентрацией 2 моль/л HNO_3

Смесь краун-эфиров	Имитационный раствор	
	D_{Cs}	D_{Sr}
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6	10,4	3,8
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,2 моль/л ДЦГ18К6	3,8	9,2
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,3 моль/л ДЦГ18К6	3,6	16,9
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,4 моль/л ДЦГ18К6	3,1	24,3
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %		

Однако при увеличении концентрации ДЦГ18К6 в выше указанной экстракционной системе при использовании имитационного раствора D_{Sr} заметно повышается, при этом D_{Cs} резко снижается. Отмеченный эффект свидетельствует о возможном влиянии структуры краун-эфира на процессы комплексообразования в исследуемых экстракционных системах в присутствии других металлов, близких по ионному радиусу.

Необходимо отметить, что при экстракции из имитационного раствора, состав которого приближен к реальному составу экстракционного рафината переработки ОЯТ, наряду с исследуемыми металлами в органическую фазу экстрагируются и другие химические элементы, такие как К, Na, Ba (таблица 43 и рисунок 38).

Таблица 43 – Зависимость D_M * при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из азотнокислых растворов с концентрацией 2 моль/л HNO_3 из имитационного раствора после I ступени экстракции

Смесь краун-эфиров	Концентрация металлов в растворе, мг/л		
	Ba	K	Na
	300 ± 50	75 ± 25	200 ± 50
Коэффициент распределения металлов			
	D_{Ba}	D_K	D_{Na}
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6	1,90	0,93	0,11
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,2 моль/л ДЦГ18К6	6,92	4,81	0,08
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,3 моль/л ДЦГ18К6	10,11	14,70	0,03
0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,4 моль/л ДЦГ18К6	14,50	44,72	0,04
* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %			

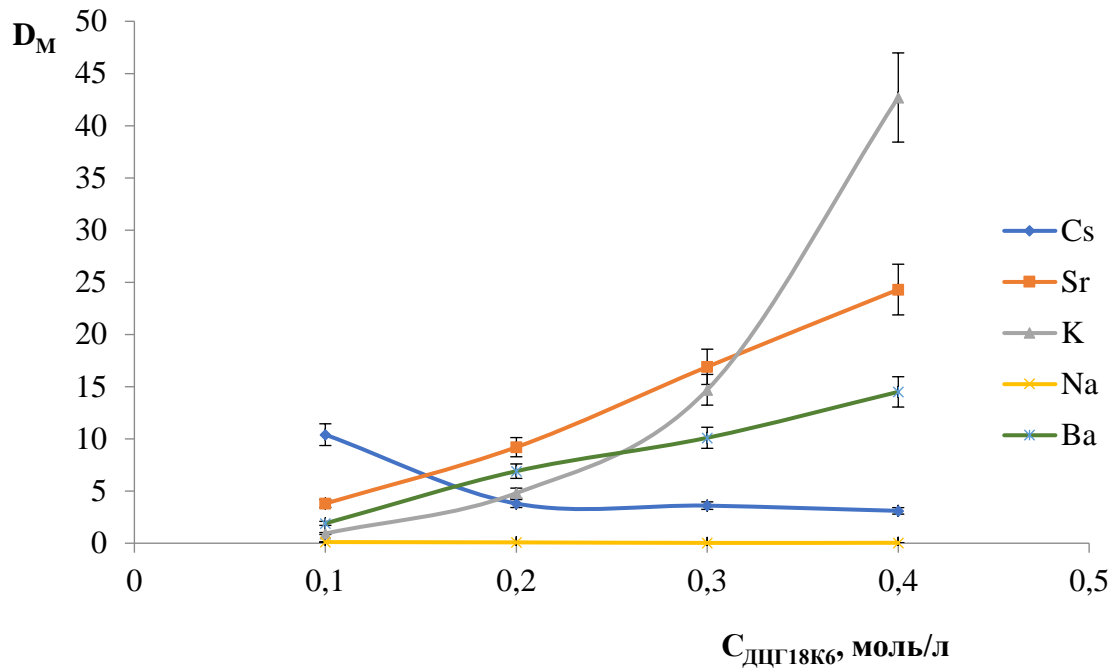


Рисунок 38 – Влияние концентрации ДЦГ18К6 в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в разбавителе ФГ на извлечение металлов из имитационного раствора

Исходя из полученных результатов для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов нецелесообразно в экстракционной системе ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в ФГ увеличивать концентрацию ДЦГ18К6, поскольку экстрагируются К, Ва с близкими коэффициентами распределения, а при концентрации краун-эфира выше 0,3 моль/л D_K превосходят значения D для цезия и стронция.

Следует отметить, что величины D_M остальных металлов, находящихся в рафинате экстракционного передела ОЯТ (РЗЭ, Zr, Mo, U и другие), после контактирования вышеуказанной системы: смесь краун-эфиров + разбавитель с имитационным раствором, не превышает значения 10^{-3} . Тем самым, коэффициенты разделения (K_d), определяемые как соотношение $D_{Cs, Sr}$ к $D_{Pz\acute{e}, Zr, Mo, U}$ и других элементов, превышают 10^4 , что является перспективным для решения вопроса, связанного с получением короткоживущей цезий-стронциевой фракции.

При применении в качестве разбавителя ФГ в исследуемых экстракционных системах, состоящих из 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 и 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К8 получены наибольшие значения D_{Cs} (поскольку его содержание в имитационном растворе превышает концентрацию стронция почти в 5 раз), поэтому для дальнейших исследований в предложенных экстракционных системах добивались степени извлечения цезия и стронция после многократной экстракции выше 99% по каждому металлу.

5.2 Определение степени извлечения цезия и стронция из сложносолевого раствора при многоступенчатой экстракции краун-эфирами

Для проведения многоступенчатой экстракции в лабораторном масштабе были использованы экстракционные смеси краун-эфиров в ФГ, исследованные в разделе 5.1. В качестве исходного раствора применяли имитационный раствор с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л. Схема экстракции представлена на рисунке 39.

Результаты исследований представлены в таблицах 44, 45.

Таблица 44 – Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	D		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	10,4	3,8	91,30	80,30
II ступень	12,80	3,80	99,40	95,90
III ступень	2,90	3,20	99,84	99,01

Таблица 45 – Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	D		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	8,30	2,10	88,90	76,80
II ступень	9,50	3,40	98,90	94,60
III ступень	6,10	3,10	99,85	98,70

Как видно из полученных данных наибольшие коэффициенты распределения и процент извлечения по цезию и стронцию наблюдаются при применении смеси 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ. Так, за три ступени экстракции цезия извлекается свыше 99,80 %, а стронция – 99,00 %. Следует подчеркнуть, что при использовании вышеуказанной смеси экстрагентов после первой ступени экстракции процент извлечения цезия составляет 91,30 %.

При применении экстракционной системы 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ получены достаточно высокие D_{Cs} и D_{Sr} , однако D_M уступают показателям при использовании смеси 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ. После первой ступени экстракции цезия извлекается 88,77 %, стронция – 75,66 %.

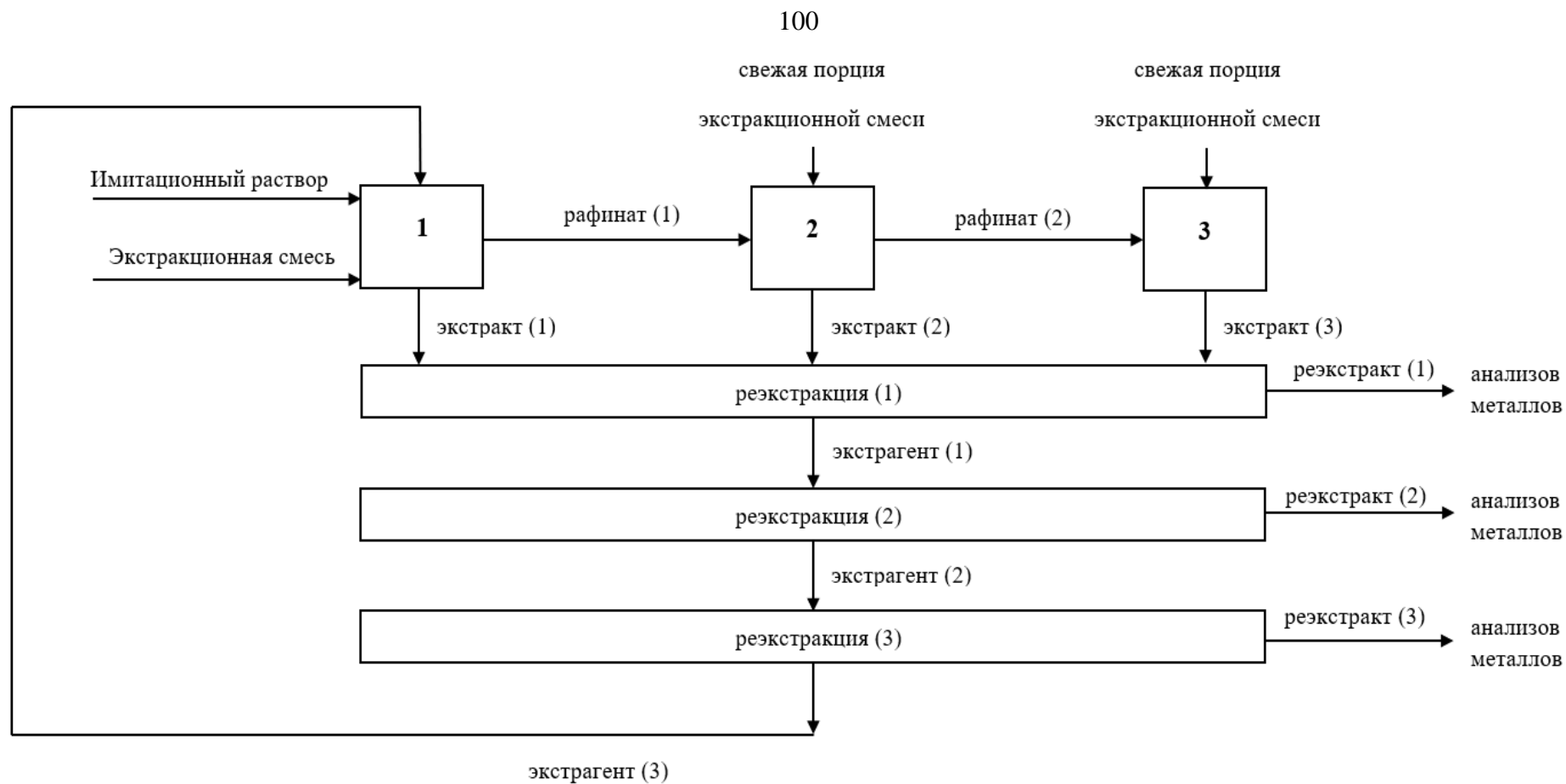


Рисунок 39 – Лабораторная схема экстракционного извлечения цезия и стронция экстракционной смеси: 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 (ДБ21К7) + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ; резэкстрагент – очищенная вода комнатной температуры

На основании вышеизложенных результатов для совместного извлечения цезия и стронция из имитационного раствора при использовании 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 во ФГ были также опробованы другие способы последовательного извлечения цезия и стронция из раствора.

По первому варианту из имитационного раствора с помощью 0,1 моль/л раствора ДТБДБ18К6 во ФГ извлекаем за одну ступень цезий. Из рафината после извлечения Cs без какой – либо дополнительной обработки с помощью 0,1 моль/л раствора ДЦГ18К6 во ФГ извлекаем стронций. На рисунке 40 приведена схема последовательного извлечения цезия и стронция из имитационного раствора селективными краун-эфирами.

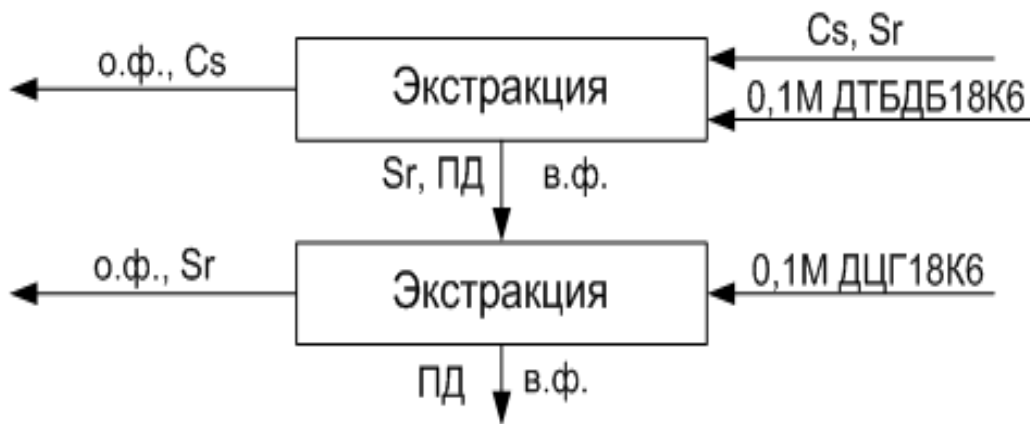


Рисунок 40 – Схема последовательного извлечения цезия и стронция из имитационного раствора селективными краун-эфирами

При этом по данному способу извлечения металлов были получены следующие значения D_M :

- $D_{Sr} = 2,6$;
- $D_{Cs} = 14,1$.

По второму варианту из исходного имитационного азотнокислого раствора вначале с помощью 0,1 моль/л ДЦГ18К6 извлекаем стронций. Далее из рафината с помощью 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 во ФГ извлекаем цезий. На рисунке 41 приведена схема последовательного извлечения стронция и цезия из имитационного раствора селективными краун-эфирами.

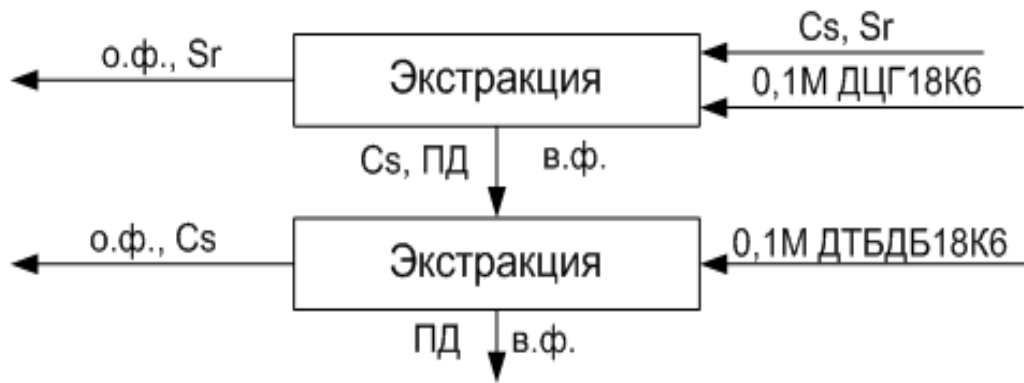


Рисунок 41 – Схема последовательного извлечения стронция и цезия из имитационного раствора селективными краун-эфирами

По второму способу были получены D_M :

- $D_{Sr} = 1,7$;
- $D_{Cs} = 16,4$.

По предложенной первой схеме после извлечения цезия 0,1 моль/л раствором ДТБДБ18К6 из имитационного раствора степень извлечения стронция 0,1 моль/л раствором ДЦГ18К6 выше, чем экстракция стронция без предварительного извлечения цезия.

Похожая закономерность наблюдается с цезием при использовании второй схемы. В этом случае степень извлечения цезия выше после предварительного извлечения стронция.

При практическом применении выбор схемы определяется поставленной задачей технологической задачей.

На основании всех полученных результатов можно рекомендовать для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых отходов от переработки ОЯТ экстракционную систему (третий вариант), состоящую из смеси 0,1 моль/л ДЦГ18К8 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ (рисунок 42).

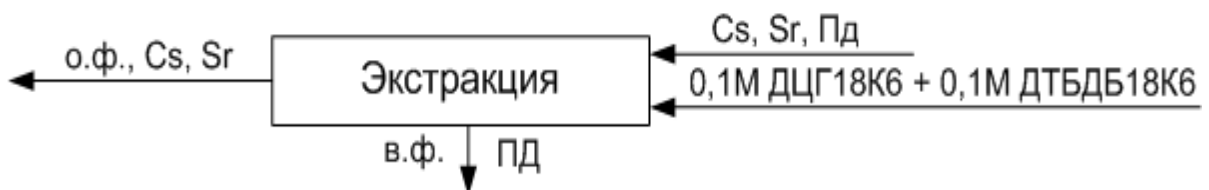


Рисунок 42 – Схема совместного извлечения стронция и цезия из имитационного раствора селективными краун-эфирами

При совместном извлечении металлов экстракционной смесью 0,1 моль/л ДЦГ18К8 и 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в ФГ получены достаточно высокие коэффициенты распределения металлов:

- $D_{Sr} = 3,8$
- $D_{Cs} = 10,4$

При таком способе извлечения металлов D_{Sr} имеет наибольшее значение, чем при последовательной экстракции металлов, однако извлечение по цезию немного уступает при выборе данного способа выделения цезий-стронциевой фракции из имитационного раствора.

Также были проведены исследования по экстракции цезия и стронция из имитационного раствора смесью краун-эфиров ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в смеси растворителей, в том числе с использованием предложенного нового разбавителя – ХЭ.

5.3 Определение коэффициентов извлечения цезия и стронция из сложносолевого раствора смесью краун-эфиров в двухкомпонентном разбавителе

Можно предположить, что использование смеси разбавителей в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ16К6 даст синергетный эффект, который позволит извлекать цезий и стронций из азотнокислых растворов с более высокими коэффициентами распределения. Результаты представлены в таблице 46.

Таблица 46 – Зависимость D_M при экстракции в смеси ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 при применении в качестве растворителей смеси хлоруглеводорода и ФГ

Исходный раствор	D_M *	0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ХЛ + 50% ФГ	0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ДХЭ + 50% ФГ
Имитационный раствор	D_{Cs}	3,9	3,1
	D_{Sr}	4,0	3,9

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

Как видно из таблицы 46 при использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 цезий и стронций экстрагируются с достаточно высокими и близкими по значению коэффициентами распределения. При этом показатели по извлечению цезия из растворов с концентрацией 2 моль/л HNO_3 значительно ниже, чем при применении одного разбавителя – ФГ. При этом варьируя процентным содержанием ХЛ или ДХЭ в экстракционной системе, можно подобрать условия, при которых D_M будет иметь наибольшее значение при совместном извлечении Cs и Sr из кислых многокомпонентных растворов.

Поскольку при экстракции из однокомпонентных и рабочих растворов предложенный новый разбавитель ХЭ показал высокую эффективность по извлечению цезия и стронция из азотнокислых растворов, данный разбавитель также был опробован в процессах экстракции металлов из имитационного раствора. Результаты исследований приведены в таблице 47.

Таблица 47 – Зависимость D_M при экстракции в смесях ДЦГ18К6 + ДТБДБ18К6 в смесях ХЭ и ФГ при концентрации азотной кислоты 2 моль/л из имитационного раствора

D_M^*	0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 В ХЭ	0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 (50%ХЭ + 50%ФГ)
D_{Cs}	7,22	7,0
D_{Sr}	3,17	5,7

* значения D_M определены с относительной погрешностью не более 10 %

Получены достаточно высокие коэффициенты извлечения цезия и стронция из имитационного раствора селективными краун-эфирами в присутствии нового разбавителя.

В сравнении с традиционно применяемыми разбавителями в процессах экстракции краун-эфирами ХЭ не уступает в своих экстракционных свойствах по отношению к данным металлам, чем ХЛ и ДХЭ. А при использовании смеси разбавителей в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 результаты по извлечению цезия даже превосходят ХЛ и ДХЭ. На рисунке 43 приведены графические зависимости по извлечению цезия из имитационного раствора в вышеуказанной экстракционной системе со смесью разбавителей и в сравнении с одиночным.

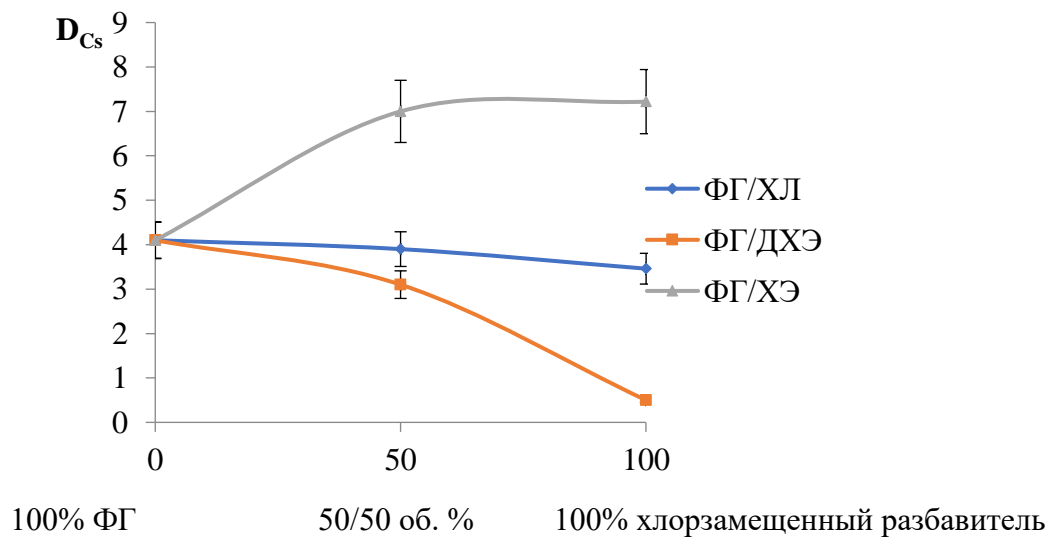


Рисунок 43 – Извлечение цезия из имитационного раствора в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 при использовании одиночного и смеси разбавителей

При этом для извлечения стронция при использовании смеси разбавителей в вышеупомянутой системе также получены наибольшие D_{Sr} . На рисунке 44 приведены графические зависимости коэффициента распределения стронция из имитационного раствора от состава разбавителя в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6.

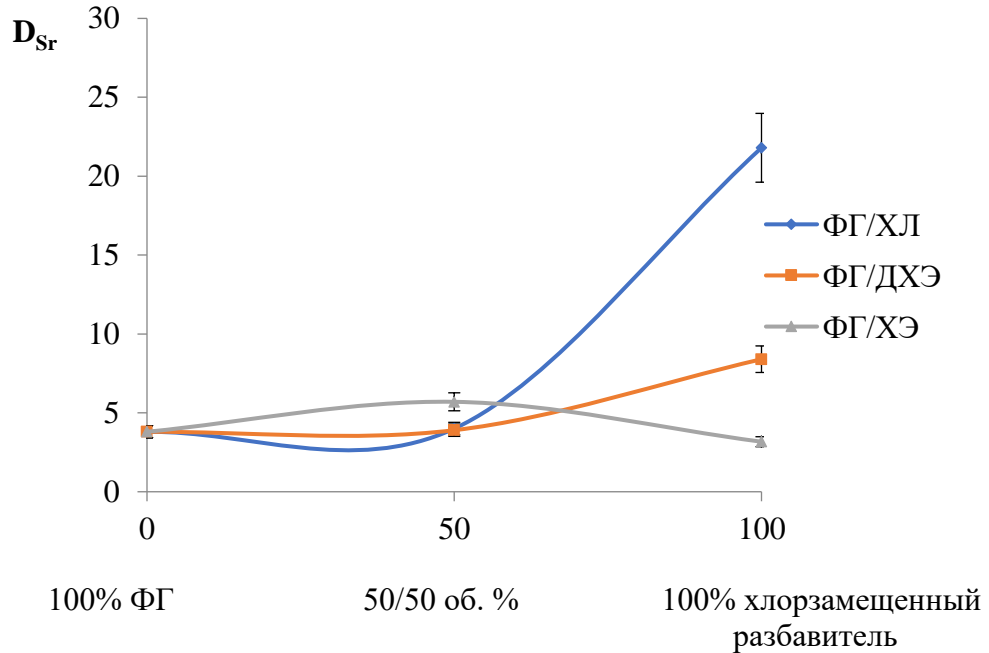


Рисунок 44 – Извлечение стронция из имитационного раствора в экстракционной системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в смеси разбавителей

Необходимо отметить, что экстракция стронция достигает максимальных значений при использовании одиночного хлорированного разбавителя в системе 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 из сложносолевого раствора и уменьшается в ряду: ХЛ > ДХЭ > ХЭ, чем при применении двух разбавителей.

Поскольку при извлечении цезия и стронция экстракционной системой 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в смеси разбавителей ФГ и ХЭ получены наибольшие D_M . Для дальнейших исследований с данной системой проводили многократную экстракцию и реэкстракцию металлов с целью проверки ее работоспособности в лабораторном масштабе.

В смеси разбавителей ХЭ и ФГ была проведена многоступенчатая экстракция цезия и стронция из имитационного раствора и реэкстракция цезия и стронция из органической фазы в аналогичных условиях, что и с системой в одиночном ФГ. Схема экстракции приведена на рисунке 45.

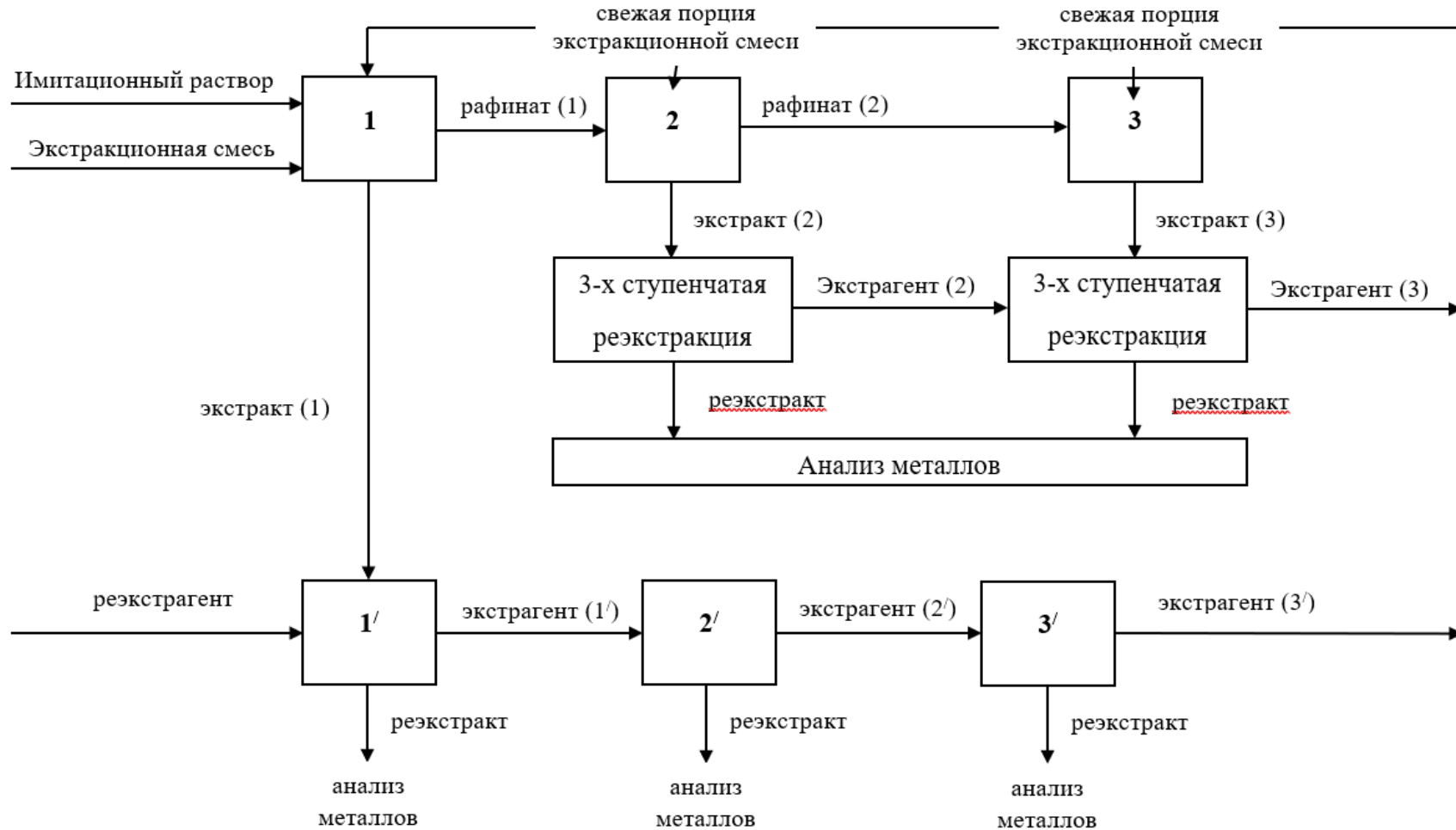


Рисунок 45 – Лабораторная схема экстракционного извлечения цезия и стронция экстракционной смесью: 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 50/50 об.% ФГ/ХЭ; реэкстрагент – очищенная вода комнатной температуры

Описание эксперимента

В делительную воронку на 50 мл помещали по 15 мл имитационного раствора и раствора экстрагентов (0,1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в смеси ФГ и ХЭ 50/50 об. %). Водную и органическую фазы интенсивно перемешивали в течение 5 мин. При комнатной температуре и оставляли до полного расслаивания фаз (I ступень экстракции). После этого органическую фазу отделяли, водную фазу переносили в мерный стакан.

От водной фазы с помощью калиброванной пипетки отбирали 10 мл в сухую делительную воронку на 50 мл и добавляли 10 мл раствора экстрагентов, условия экстракции такие же, как и при проведении I ступени экстракции (II ступень экстракции). Оставшуюся часть водной фазы после I ступени экстракции анализировали для определения равновесных концентраций цезия и стронция.

После II ступени экстракции органическую фазу отделяли, водную фазу переносили в мерный стакан. От водной фазы с помощью калиброванной пипетки отбирали 5 мл в сухую делительную воронку на 25 мл и добавляли 5 мл раствора экстрагентов, условия экстракции такие же, как и при проведении I ступени экстракции (III ступень экстракции). Оставшуюся часть водной фазы после II ступени экстракции анализировали для определения равновесных концентраций цезия и стронция.

После III ступени экстракции органическую фазу отделяли, водную фазу анализировали для определения равновесных концентраций цезия и стронция. В таблице 48 приведены равновесные концентрации цезия и стронция после каждой ступени экстракции, коэффициенты распределения и процент извлечения металлов.

Таблица 48 – Зависимость D_m при экстракции в смесях ДЦГ18К6 + ДТБДБ18К6 в смесях ХЭ и ФГ при концентрации азотной кислоты 2 моль/л из имитационного раствора

Ступени экстракции	D		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	7,0	5,7	87,4	85,1
II ступень	8,0	5,6	98,6	97,7
III ступень	6,6	4,6	99,8	99,6

Реэкстракцию металлов из органической фазы после воздействия экстракционной системы 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в смесях ХЭ и ФГ проводили бидистиллированной водой комнатной температуры.

Для изучения процесса реэкстракции 10 мл органической фазы после I ступени экстракции помещали в сухую делительную воронку на 50 мл и добавляли равный объем дистиллированной

воды, интенсивно встряхивали в течение 5 мин. При комнатной температуре и оставляли до полного расслаивания фаз (I степень реэкстракции).

Далее органическую фазу количественно переносили в сухую делительную воронку на 50 мл и добавляли 10 мл дистиллированной воды, условия реэкстракции такие же, как и при проведении I степени реэкстракции (II степень реэкстракции). После расслаивания фаз органическую фазу отделяли в сухую делительную воронку, добавляли 10 мл дистиллированной воды и проводили III степень реэкстракции.

Водную фазу после каждой степени реэкстракции анализировали на содержание цезия и стронция и рассчитывали процент реэкстракции, данные представлены в таблице 49.

Таблица 49 – Реэкстракция цезия и стронция после каждой степени экстракции из имитационного раствора

Ступени реэкстракции	Реэкстракция, %	
	Cs	Sr
I ступень	19,7	63,7
II ступень	34,8	33,2
III ступень	24,7	0,17
для ступеней после 2 и 3 экстракции	18	2,84
Итого	97,2	99,91

Таким образом, после трех ступеней реэкстракции металлов из органической фазы удалось достичь показателей: по стронцию перешло в реэкстракт свыше 96,9 %; по цезию – 79 %. А за все ступени экстракции каждого металла перешло свыше 97 %. Полученные данные позволяют говорить о возможности использования экстракционной системы 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в смесях ХЭ и ФГ для извлечения цезия и стронция.

В результате проведенных исследований была показана перспективность использования экстракционных систем с производными -18-краун-6 и -21-краун-7 в органических разбавителях для совместного извлечения цезия и стронция из отходов от переработки ОЯТ реактора на тепловых нейтронах ВВЭР-1000.

Выводы по Главе 5

1. Определены D_m при применении экстракционной смеси краун-эфиров 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6, а также 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6, в спирте-теломере n3, хлороформе и 1,2-дихлорэтаноле из азотнокислого имитационного раствора. Показано, что при использовании 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 1,1,7-тригидрододекафторгептиловом спирте за первую степень экстракции процент

извлечения по цезию составляет не менее 91 %, для стронция – 80 %. Установлено, что при замене в экстракционной системе ДТБДБ18К6 на ДБ21К7 в сопоставимых условиях проведения процесса цезия извлекается 88,90 %, стронция – 76,81 %.

2. Установлено, что при введении в 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ и дополнительного разбавителя – хлорзамещенного углеводорода наблюдается снижение D_{Cs} более чем в два раза, при этом D_{Sr} изменяется незначительно. Увеличение в вышеуказанной системе концентрации ДЦГ18К6 с 0,1 моль/л до 0,4 моль/л приводит к значительному росту D_{Sr} , при этом наблюдается подавление экстракции цезия.

3. Согласно полученным результатам, присутствие в азотнокислых растворах других щелочных и щелочноземельных элементов приводит к незначительному снижению D_{Cs} и D_{Sr} . Отмечено, что при экстракции металлов экстракционной системой «0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 – ФГ» с увеличением концентрации ДЦГ18К6 заметно экстрагируются К, Ва, а при концентрации краун-эфира выше 0,3 моль/л D_K превосходят значения D для цезия и стронция. Аналогичные зависимости получены в случае применения системы «0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 – ФГ».

4. Выделение цезия и стронция в отдельную фракцию с использованием изученных экстракционных систем позволило достичь эффективного разделения от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U с коэффициентами разделения на уровне 10^4 и выше.

5. Предложены и опробованы в лабораторном масштабе три способа воздействия органического раствора на имитационный азотнокислый раствор, в которых: первый способ – сначала извлекается цезий соответствующим селективным краун-эфиром в ФГ, затем происходит выделение стронция ($D_{Cs} = 14,1 \pm 1,5$, $D_{Sr} = 2,6 \pm 0,3$); второй – извлекают стронций соответствующим краун-эфиром и только потом цезий ($D_{Cs} = 16,4 \pm 2$, $D_{Sr} = 1,7 \pm 0,2$); третий – совместное выделение цезия и стронция из раствора экстракционной системой на основе селективных краун-эфиров в одиночном разбавителе – ФГ ($D_{Cs} = 10,4 \pm 1$, $D_{Sr} = 3,8 \pm 0,4$).

6. Исследована возможность извлечение цезия и стронция сложной экстракционной системой, состоящей из смеси КЭ и разбавителей ФГ/ХЭ 50/50 % об. Получены близкие по значению коэффициенты распределения ($D_{Cs} = 7,0 \pm 0,7$, $D_{Sr} = 5,7 \pm 0,6$), осуществлена количественная реэкстракция металлов очищенной водой комнатной температуры. После трех ступеней реэкстракции металлов из органической фазы удалось достичь показателей: по стронцию перешло в реэкстракт свыше 96,9 %; по цезию – 79 %.

Полученные результаты могут быть применимы для выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции с целью ее дальнейшего контролируемого хранения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено и экспериментально подтверждено, что на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами из кислых сред заметную роль играют тип краун-эфира, разбавитель и анион, которые существенно влияют на количественное извлечение металлов и на механизм комплексообразования. Определены составы образующихся комплексов нитратов цезия и стронция при экстракции индивидуальными краун-эфирами в изученных органических разбавителях (состав комплекса 1:1), а также при использовании смеси селективных экстрагентов в одиночном разбавителе (состав комплекса 1:1,4).

Предложена новая активирующая добавка – бис(трифторметилсульфонил)имид лития $(CF_3SO_2)_2NLi$, добавление которой в водные растворы нитратов цезия и стронция позволяет селективно извлекать цезий из слабокислых и нейтральных растворов как дибензопроизводными, так и дициклогексильными производными краун-эфиров. Высокие коэффициенты экстракции достигаются при концентрации соли – активатора, равной 0,01 моль/л и при низкой концентрации краун-эфиров (0,01 моль/л).

Для экстракционного извлечения металлов растворами макроциклических полиэфиров впервые был предложен и опробован органический разбавитель – бис(2-хлорэтиловый)эфир $C_4H_8Cl_2O$. Среди всех изученных краун-эфиров наибольшая степень извлечения для цезия достигнута с применением 0,1 моль/л ДТБДБ18К6, для стронция – 0,1 моль/л ДТБДЦГ18К6 и ДЦГ18К6 из растворов с кислотностью 3 моль/л HNO_3 . Зависимости экстракции имеют схожий характер с традиционно применяемыми разбавителями при использовании краун-эфиров. Несмотря на некоторые физические характеристики ХЭ применение данного разбавителя может быть ограничено в технологиях переработки ОЯТ. Однако полученные высокие коэффициенты извлечения цезия и стронция краун-эфирами в ХЭ позволяют рекомендовать его использование для решения задач в аналитической химии.

Предложены новые экстракционные системы из смеси краун-эфиров и разбавителей для извлечения цезия и стронция из технологических растворов. Показано, что система, состоящая из 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ/ФГ+ХЭ (50/50 % об.) превосходит экстракционную систему из ДБ21К7 и ДЦГ18К6 при одинаковых условиях проведения испытаний. Применение изученных экстракционных систем позволяет одновременно извлекать селективно цезий и стронций (за три ступени экстракции достигнуто свыше 99 %), при этом остальные продукты деления не переходят в органическую фазу. Очистку от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U удалось осуществить на уровне 10^4 и выше. Показана возможность осуществления реэкстракции металлов водой комнатной температуры из данных экстракционных систем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе использованы следующие сокращения:

АТП	-	бис-тетразолилпиридин
ВАО	-	высокоактивные радиоактивные отходы
ВАК	-	высшая аттестационная комиссия
ВВЭР	-	водо-водяной энергетический реактор
ДБ18К6	-	дибензо-18-краун-6
ДБ21К7	-	дибензо-21-краун-7
ДБ24К8	-	дибензо-24-краун-8
ДТБДБ18К6	-	4,4'(5')ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6
ДТБДЦГ18К6	-	4,4'(5')ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6
ДЦГ18К6	-	<i>цис-син-цис</i> -дициклогексано-18-краун-6
ДХЭ	-	1,2-дихлорэтан
МА	-	минорные актиниды
НБ	-	нитробензол
ОДЦ	-	опытно-демонстрационный центр
ОЯТ	-	отработавшее ядерное топливо
ПД	-	продукты деления
ПЭГ	-	полиэтиленгликоль
РАО	-	радиоактивные отходы
РЗЭ	-	редкоземельные элементы
ТПЭ	-	трансплутониевые элементы
ХДК	-	хлорированный дикарболит кобальта
ХЛ	-	хлороформ

ХЭ	-	бис(2-хлорэтиловый)эфир
Ф-3	-	метанитробензотрифторид
ФГ	-	1,1,7-тригидрофторгептиловый спирт
ЩЗМ	-	щелочноземельные металлы
ЩМ	-	щелочные металлы
ЯТЦ	-	ядерный топливный цикл

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оленин, Ю.А. Актуальные научно-технические проблемы атомной энергетики / Ю.А. Оленин, В.И. Ильгисонис // Вестник Российской академии наук. – 2019. – Т. 89. – №. 4. – С. 335 – 342.
2. Адамов, Е.О., Асмолов В.Г., Большов Л.А., Иванов В.К. Двухкомпонентная ядерная энергетика / Е.О. Адамов, В.Г. Асмолов, Л.А. Большов, В.К. Иванов // Вестник российской академии наук. – 2021. – Т.91. – № 5. – С. 450 – 458.
3. Шадрин, А.Ю., Двоглазов К.Н., Иванов В.Б., Волк В.И., Шаталов В.В. Химико-технологические вопросы замыкания топливного цикла с реакторами на быстрых нейтронах / А.Ю. Шадрин, К.Н. Двоглазов, В.Б. Иванов, В.И. Волк, В.В. Шаталов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2014. – №. 1. – С. 69 – 80.
4. Kato, T. Actinides recovery from irradiated MOX fuel by pyrochemical reprocessing / T. Kato, T. Murakami, K. Uozumi, T. Koyama, M. Ougier, A. Rodrigues, S. Van Winckel, R. Malmbeck, J.P. Glatz // Proceedings of International Conference, Chiba, Japan, 2011.
5. Bychkov, A.V.. Review of non-aqueous nuclear fuel reprocessing and separation methods, View on world experience from Dimitrovgrad // A.V. Bychkov, O.V. Skiba// Proceedings of International Conference, Dubna, Russia, 1998. – P. 71 – 98.
6. Аляпышев М.Ю. Выделение минорных актинидов из высокоактивных отходов-современные тенденции / М.Ю. Аляпышев, В.А. Бабаин, Ю.А. Устынюк // Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – №. 9. – С. 943 – 961.
7. Федеральный закон "Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" от 11.07.2011 N 190-ФЗ (последняя редакция).
8. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности.
9. РБ-003-21. Оценка долговременной безопасности пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов.
10. Муратов, О.Э. Радиоэкологические аспекты обращения с радиоактивными отходами и облученным ядерным топливом / О.Э. Муратов, В.В. Довгуша, М.Н. Тихонов // Экология промышленного производства. – 2009. – №. 1. – С. 60 – 67.
11. Баторшин, Г. Ш. Комплексное выделение ценных компонентов из техногенных радиоактивных отходов как вариант создания рентабельного ЗЯТЦ / Г.Ш. Баторшин,

С.Н. Кириллов, И.В. Смирнов, Г.А. Сарычев, И.Г. Тананаев, О.В. Федорова, Б.Ф. Мясоедов // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 3. – С. 30 – 36.

12. Кащеев, В.А. Объем радиоактивных отходов от переработки облученного ядерного топлива ВВЭР-1000 и варианты фракционирования / В.А. Кащеев, А.Ю. Шадрин, Г.Н. Рыкованов, Н.Д. Дырда, И.Р. Макеева, Д.В. Хмельницкий, П.Н. Алексеев // Атомная энергия. – 2019. – Т. 127. – № 2. – С. 82 – 87.

13. Юдинцев, С.В. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики / С.В. Юдинцев // Радиохимия. – 2021. – Т. 63. – № 5. – С. 403 – 430.

14. Wigeland, R.A. Separations and transmutation criteria to improve utilization of a geologic repository / R.A. Wigeland, T.H. Bauer, T.H. Fanning, E.E. Morris // Nuclear Technology. – 2006. – Vol. 154. – № 1. – P. 95 – 106.

15. Кащеев, В.А. Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ / В.А. Кащеев, М.В. Логунов, А.Ю. Шадрин, А.А. Рыкованова, О.В. Шмидт // Радиоактивные отходы. – 2022. – № 2 (19). – С. 6 – 16.

16. Волк, В.И. Способ экстракционной переработки облученного ядерного топлива / В.И. Волк, В.Н. Алексеенко, И.А. Меркулов, А.В. Обедин, Л.Н. Подрезова, В.Н. Рубисов // Патент RU2727140C1 опубл. 21.07.2020 Бюл. № 21.

17. Gerow, I. H. Extraction of Cs⁺ and Sr²⁺ from HNO₃ solution using macrocyclic polyethers / I.H. Gerow, J.E. Smith Jr, M.W. Davis Jr // Separation Science and Technology. 1981. Vol. 16. – № 5. – P. 519 – 548.

18. Исупов, В.П. Коэффициенты разделения изотопов лития при химическом изотопном обмене / В.П. Исупов, Р.П. Митрофанова, Л.Э. Чупахина, Н.З. Ляхов, А.Б. Александров, И.М. Белозеров // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9. – № 2. – С. 183.

19. Хираока, М. Краун-соединения. Свойства и применения / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 363 с.

20. Нестеров, С.В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы / С.В. Нестеров // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 9. – С. 840 – 855.

21. Glushko, V.N. Production of Macrocyclic Polyether Benzo-15-Crown-5 and its Functional Derivatives / V.N. Glushko, N.Yu Sadovskaya, V.I. Kozhuhov, L.I. Blokhina, I.A. Antropova, E.S. Petina, V.M. Retiviov, E.Yu Melnikova // Oriental Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 33. – № 4. – P. 1689.

22. Гупало, Т.А. Технико-экономическое моделирование технологических схем подготовки высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива для окончательной изоляции / Т.А. Гупало, В.Н. Чистяков, А.И. Фещенко, А.А. Суворова,

А.Ю. Шадрин, О.В. Шмидт, М.В. Кормилицын // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. – №. 4. – С. 38 – 48.

23. Мясоедов, Б.Ф. Химические технологии замыкания ядерного топливного цикла / Б.Ф. Мясоедов, С.Н. Калмыков, А.Ю. Шадрин // Вестник Российской академии наук. – 2021. – Т. 91. – №. 5. – С. 459 – 469.

24. Burungale, S.H. Facile extractive separation studies of uranium (VI) assisted by dicyclohexano-18-crown-6 through green approach / S.H. Burungale, S.B. Zanje // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 328. – №. 3. – P. 1033 – 1039.

25. Зильберман, Б.Я. Развитие Пурекс-процесса для переработки высоковыгоревшего топлива АЭС в замкнутом ЯТЦ с точки зрения локализации долгоживущих радионуклидов / Б.Я. Зильберман // Радиохимия. 2000. – Т. 42. – № 1. – С. 3 – 15.

26. Двоеглазов, К.Н. Кинетика и механизм окисления урана (IV) азотной и азотистой кислотами в растворах 30 % -ного трибутилфосфата / К.Н. Двоеглазов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2005. – № 2 (65). – С. 234.

27. Шадрин, А.Ю. Радиохимические технологии в топливном цикле «быстрых» реакторов / А.Ю. Шадрин // Наука в России. – 2013. – №. 6. – С. 4 – 9.

28. Тананаев, И.Г. Методы и подходы к технологическому выделению ценных радионуклидов из отработавшего ядерного топлива / И.Г. Тананаев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 222 – 228.

29. Rais, J. Extraction of alkali metals into nitrobenzene in the presence of univalent polyhedral borate anions / J. Rais, P. Selucky, M. Kyrs // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1976. – Vol. 38. – № 7. – P. 1376 – 1378.

30. Romanovskiy, V.N. The universal solvent extraction (UNEX) process. I. Development of the UNEX process solvent for the separation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste / V.N. Romanovskiy, I.V. Smirnov, V.A. Babain, , T.A. Todd, R.S. Herbst, J.D. Law, K.N. Brewer // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2001. – Vol. 19. – № 1. – P. 1 – 36.

31. Казакова, И.А. Аналитический контроль органических соединений, применяемых в технологии фракционирования высокоактивных отходов / И.А. Казакова, Н.А. Медведева, Е.А. Демченко // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5. – № 1. – С. 14 – 19.

32. Macasek, F. Radiolysis of the bis (1. 2-dicarbollyl) cobalt (III) ion in nitrobenzene-bromoform mixture. III. Extraction properties of the dibrom-derivative synthesized by radiation / F. Macasek, L. Matel, M. Kyrs // Radiochemical Radioanalytical Letter. – 1978. – Vol. 35. – № 4. – P. 1 – 6.

33. Law, J. D. The universal solvent extraction (UNEX) process. II. Flowsheet development and demonstration of the UNEX process for the separation of cesium, strontium, and actinides from actual

acidic radioactive waste / J.D. Law, R.S. Herbst, T.A. Todd, V.N. Romanovskiy, V.A. Babain, V.M. Estimantovskiy, I.V. Smirnov // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2001. – Т. 19. – №. 1. – С. 23-36..

34. Логунов, М.В. Разработка и опытно-промышленные испытания комплексной экстракционно-сорбционной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов с получением препарата ^{137}Cs на ФГУП «ПО «Маяк» / М.В. Логунов., К.В. Бугров, И.Б. Иванов, Н.Г. Яковлев // Вопросы радиационной безопасности. – 2016. – № 2. – С. 15 – 27.

35. Логунов, М.В. Опыт освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на ПО «Маяк» / М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, В.А. Бабаин, А.С. Скобцов // Радиохимия. – 2020. – Т. 62. – № 6. – С. 463 – 484.

36. Шишкин, Д.Н., Петрова Н.К., Голецкий Н.Д., Мамчич М.В., Ушанов А.Д., Бизин А.В. Исследование возможности глубокого фракционирования рафината переработки отработавшего ядерного топлива по схеме Опытного-демонстрационного центра экстракцией смесью ХДК, ПЭО и Д2ЭГФК в полярном растворителе / Д.Н. Шишкин, Н.К. Петрова, Н.Д. Голецкий, М.В. Мамчич, А.Д. Ушанов, А.В. Бизин // Радиохимия. – 2022. – Т. 64. – № 3. – С. 227 – 232.

37. Шишкин, Д.Н. Разделение РЗЭ (III) и ТПЭ (III) экстрагентом на основе хлорированного дикарболлида кобальта и полиэтиленгликоля / Д.Н. Шишкин, А.С. Ильин, С.А. Родионов, А.Н. Визный // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 48 – 52.

38. Логунов, М.В. Разработка и опытно-промышленные испытания комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на ФГУП «ПО «МАЯК» / М.В. Логунов, Е.Г. Дзекун, А.С. Скобцов, А.И. Курочкин, Ю.В. Глаголенко, С.И. Ровный, В.Н. Романовский, В.М. Есимантовский // Вопросы радиационной безопасности. – 2008. – № 4. – С. 3 – 15.

39. Артамонова, Т.В. Разделение америция и европия в кислых средах синергетными экстракционными смесями замещенных бис-тетразолилпиридинов с хлорированным дикарболлидом кобальта / Т.В. Артамонова, И.В. Смирнов, А.В. Чирков, В.А. Бабаин, Е.Ю. Покровская // Вопросы радиационной безопасности. – 2009. – № 2. – С. 7 – 20.

40. Родионов, С.А. Экстракция долгоживущих радионуклидов из азотнокислых растворов экстрагентом на основе дибутилфосфорной кислоты и хлорированного дикарболлида кобальта / С.А. Родионов, А.Н. Визный, В.М. Есимантовский, Б.Я. Зильберман // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. – № 6. – С. 545 – 550.

41. Kovalev, V.V. Synergistic extraction of cesium, strontium, and europium with adamantylated thiacalix[4]arenes in the presence of chlorinated cobalt dicarbollide / V.V. Kovalev, E.V. Khomich,

E.A. Shokova, V.A. Babain, M.Yu. Alyapyshev // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2008. – Т. 78. – № 1. – С. 19 – 25.

42. Makrlik E. Extraction of microamounts of cesium by hydrogen dicarbollylcobaltate in the presence of dibenzo-21-crown-7 / E. Makrlik, P. Vanura, P. Selucky // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2006. – Vol. 267. – № 3. – P. 703 – 705.

43. Makrlik E. Extraction distributions of microamounts of strontium and barium in the two-phase water–HCl–nitrobenzene–dibenzo-21-crown-7 –hydrogen dicarbollylcobaltate system / E. Makrlik, P. Vanura, P. Selucky // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2008. – Vol. 275. – № 1. – P. 3 – 7.

44. Зайцев, Б.Н. Способ экстракционного выделения цезия, стронция, технеция, редкоземельных и актинидных элементов из жидких радиоактивных отходов / Б.Н. Зайцев, В.М. Есимантовский, Л.Н. Лазарев, Е.Г. Дзекун, В.Н. Романовский // Патент 2180868 С2 опубл. 27.03.2002.

45. Бабаин, В.А. Полярные разбавители для жидкостной экстракции в радиохимии / В.А. Бабаин // *Труды Радиового института им. В. Г. Хлопина*. – 2007. – Т. 12. – С. 44.

46. Сид Дж.В. Супрамолекулярная химия: в 2 т. / Дж.В. Сид, Дж.Л. Этвуд; пер. с англ. И.Г. Варшавской, Б.И. Харисова, О.В. Белуженко, И.С. Васильченко, Ю.А. Алексеева; под ред. А.Ю. Цивадзе, В.В. Арсланова, А.Д. Гарновского. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т. 1. – 480 с.

47. Зорский П.М. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие и перспективы / П.М. Зорский, И.Е. Лубнина // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. – 1999. – Т. 40. – № 5. – С. 300 – 307.

48. Pedersen, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C.J. Pedersen // *Journal of American Chemical Society*. – 1967. – Vol. 89. - № 26. – P. 7017 – 7036.

49. Pedersen, C.J. New Macrocyclic Polyethers / C.J. Pedersen // *Journal of American Chemical Society*. – 1970. – Vol. 92. – № 1. – P. 391 – 394.

50. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 363 с.

51. Глушко, В.Н. Синтез макрогетероциклических соединений и их аналогов из класса краун-эфиров и их применение для селективной экстракции радиоактивных отходов / В.Н. Глушко, Л.И. Блохина, М.Ю. Жила // *Химическая безопасность*. – 2019. – Т. 3. – № 1. – С. 49 – 55.

52. Якшин, В.В. Применение дициклогексил-18-краун-6 для селективного извлечения радиоактивного стронция из вод / В.В. Якшин, Б.Ф. Мясоедов, О.М. Вилкова, А.М. Тузова, А.Т. Федорова, И.М. Радионова // *Радиохимия*. – 1989. – Т. 31. – № 2. – С. 67 – 71.

53. Тузова, А.М. Экстракционное выделение стронция при анализе $^{89,90}\text{Sr}$ в почвах и биологических материалах с применением экстрагента дициклогексил-18-краун-6 / А.М. Тузова, О.М. Вилкова, Н.Ю. Кремлякова, И.М. Родионова, А.Т. Федорова, Б.Ф. Мясоедов, В.В. Якшин // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С. 125 – 132.

54. Raut, D.R. Extraction of Radio-Strontium from Nitric Acid Medium Using Di-tert-Butyl Cyclohexano-18-Crown-6 in Toluene -1-Octanol Diluent Mixture / D.R. Raut, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // Separation Science and Technology. – 2010. Vol 45. – № 2. – P. 204 – 211.

55. Сапрыкин, Ю.В. Экстракция цезия краун-эффирами в различных средах / Ю.В. Сапрыкин, А.М. Сафиулина, Э.П. Магомедбеков, И.Г. Тананаев // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 5. – № 7 (123). – С. 33 – 37.

56. Цивадзе, А.Ю. Разделение изотопов с помощью макроциклических эфиров / А.Ю. Цивадзе, В.И. Жилов, С.В. Демин // Координационная химия. – 1996. – Т. 22. – № 4. – С. 243 – 252.

57. Gupta, K.K. Effect of diluents on the extraction of Sr^{2+} from HNO_3 solutions with dicyclohexano-18-crown-6 / K.K. Gupta, P.V. Achuthan, A. Ramanujam, J.N. Mathur // Solvent extraction and ion exchange. – 2003. – Vol 21. – №1. – P. 53 – 71.

58. Розен, А.М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения / А.М. Розен, Б.В. Крупнов // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 11. – С. 1052 – 1079.

59. Якшин, В.В. Молекулярный дизайн макроциклических экстрагентов для извлечения и разделения щелочных и щелочноземельных металлов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе // Координационная химия. – 2006. – Т. 32. – № 2. – С. 83 – 87.

60. Яцимирский, К.Б. Синтез макроциклических соединений / К.Б. Яцимирский, А.Г. Кольчинский, В.В. Павлищук, Г.Г. Таланова. – Киев.: Наукова думка, 1987. – 280 с.

61. Абрамов, А.А. Экстракция катионов краун-эффирами / А.А. Абрамов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 3 – 15.

62. Якшин В.В. Стереохимические особенности процессов экстракции краун-эффирами / В.В. Якшин. – М., РХТУ. 2001. – Т. 1. – С. 39 – 47.

63. Абрамов, А.А., Взаимное влияние элементов при экстракции макроциклическими экстрагентами / А.А. Абрамов, О.В. Дубовая, С.В. Волкова // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 341 – 347.

64. Якшин, В.В. Электронодонорные свойства макроциклических полиэфиров / В.В. Якшин, В.М. Абашкин, Б.Н. Ласкорин // Доклады Академии Наук СССР. – 1979. – Т. 244. – № 1. – С. 157 – 160.

65. Краснова, Н.Ф. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса нитрата стронция с цис-син-цис-дициклогексил-18-краун-6 / Н.Ф. Краснова, А.А. Дворкин, Ю.А. Симонов, В.М. Абашкин, В.В. Якшин // Кристаллография. – 1985. – Т. 31. – № 6. – С. 1099 – 1104.

66. Kumpanenko, I.V. Application of sorbents to the collection of crude oil and refined product spills / I.V. Kumpanenko, A.V. Roschin, N.A. Ivanova, E.O. Panin, N.A. Sakharova // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2015. – Т. 9. – № 2. – С. 295 – 299.

67. Hadisaputra, S. Theoretical study of substituent effects on Cs⁺/Sr²⁺-dibenzo-18-crown-6 complexes / S. Hadisaputra, L.R. Canaval, H.D. Pranowo, R. Armunanto // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 2014. – Vol. 145. – P. 737 – 745.

68. Якшин, В.В. Регулирование селективности производных 18-краун-6 в процессах экстракции щелочных металлов из азотнокислых растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе // Доклады Академии Наук. – 2005. – Т. 402. – № 6. – С. 778 – 780.

69. Якшин, В.В. Краун-эфир в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, С.М. Плужник-Гладырь, С.А. Котляр // Макрогетероциклы. – 2010. – Т. 3. – № 2-3. – С. 114 – 120.

70. Ласкорин, Б.Н. Применение краун-эфиров и криптанов для концентрирования и разделения ионов металлов / Б.Н. Ласкорин, В.В. Якшин // Журнал всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. – 1985. – Т. 30. – № 5. – С. 579 – 584.

71. Якшин, В.В. Закономерности извлечения металлов из хлоридных и нитратных растворов краунсодержащими сорбентами / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, Б.Н. Ласкорин // Доклады Академии Наук. – 1992. – Т. 323. – № 2. – С.334 – 337.

72. Якшин, В.В. Экстракция примесей из азотнокислых урансодержащих растворов краун-эфиром ДЦГ18К6 / В.В. Якшин, О.М. Вилкова // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 1. – С. 80 – 83.

73. Абашкин, В.М. Экстракция солей щелочных металлов из кислых растворов краун-эфирами / В.М. Абашкин, В.В. Якшин, Б.Н. Ласкорин // Доклады академии наук СССР. – 1981. – Т. 257. – № 6. – С. 1374 – 1377.

74. Смирнов, И.В. Экстракция цезия и америция п-алкилкаликс[8]аренами из щелочных сред / И.В. Смирнов, Е.С. Степанова, М.Ю. Тюпина, Н.М. Ивенская, С.Р. Зарипов, С.Р. Клешнина, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. № 4. – С. 329 – 335.

75. Якшин, В.В. Экстракция металлов краун-эфирами из концентрированных солянокислых растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова // Координационная химия. – 1996. – Т. 22. – № 4. – С. 260 – 262.

76. Gerow, I.N. The use of 24-crown-8's in the solvent extraction of CsNO₃ and Sr(NO₃)₂. / I.N. Gerow, M.W. Davis // Separation Science and Technology. – 1979. – Vol. 14. – № 5. – P. 395 – 414.

77. Якшин, В.В. Экстракционное разделение радионуклидов цезия и стронция с помощью краун-эфиров / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Б.Н. Ласкорин // Доклады Академии Наук. – 1992. – Т. 325. – № 5. – С. 967 – 969.

78. Blasius, E. The Removal of Cesium from Medium-Active Waste Solutions: II. Solvent Extraction Using Adducts of Dibenzo-21-crown-7 with 12-Heteropoly-Compounds and Hexachloroantimonates (V) in an Organic Solvent: Continuous Extraction; Preparation, Capacities, Bleeding and Regeneration of the Extractants / E. Blasius, K.H. Nilles // Radiochimica Acta. – 1984. – Vol. 36. – №. 4. – P. 207 – 214.

79. Blasius, E. The Removal of Cesium from Medium-Active Waste Solutions: I. Evaluation of Crown Ethers and Special Crown-Ether Adducts in the Solvent Extraction of Cesium / E. Blasius, K.H. Nilles // Radiochimica Acta. 1984. – Vol. 35. – №. 3. – P. 173 – 182.

80. Якшин, В.В. Закономерности экстракции металлов краун-эфирами из смешанных нитратно-хлоридных растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова // Журнал неорганической химии. – 1998. – Т.43. – № 10. – С. 1753 – 1755.

81. Horwitz, E.P. SREX: a new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams / E.P. Horwitz, M.L. Dirtz, D.E. Fisher // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1991. – Vol. 9. – № 1. – P. 1 – 25.

82. Wang, J. Hot test of partitioning strontium from high-level liquid waste (HLLW) by dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) / J. Wang, Ch. Song // Radiochimica Acta. – 2001. – Vol. 89. – № 3. – P. 151 – 154.

83. Бударагин, Л. В. Способ экстракционной переработки жидких радиоактивных отходов / Л.В. Бударагин, И.В. Мамакин, Д.В. Шилов // Патент 2270487 С1 опубл. 20.02.2006.

84. Якшин, В.В. Селективная экстракция щелочных металлов растворами дибензокраун-эфиров во фторорганических разбавителях из азотнокислых сред / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, И.Г. Тананаев, И.В. Смирнов, А.Ю. Цивадзе, Б.Ф. Мясоедов // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 422. – № 5. – С. 641 – 644.

85. Якшин, В.В. Селективная экстракция цезия из сложных по химическому составу растворов с помощью новых экстрагентов на основе дибензокраун-эфиров во фторорганических

разбавителях / В.В. Якшин, О.В. Князькина, И.Г. Тананаев, А.Ю. Цивадзе // Вопросы радиационной безопасности. – 2010. – № 3. – С. 3 – 10.

86. Дзекун, Е.Г. «Способ экстракционного извлечения радионуклидов стронция и цезия» / Е.Г. Дзекун, М.В. Логунов, И.В. Мамакин, В.А. Старченко // Заявка на изобретение: 2001125751/12, дата публ. 10.01.2005 Бюл. № 1.

87. Якшин, В.В. Новые экстракционные системы на основе фосфорорганических соединений и краун-эфиров в полифторированном спирте / В.В. Якшин, О.М. Вилкова // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 419. – № 3. – С. 354 – 357.

88. Ворошилов, Ю.А. Стендовые испытания технологии совместного извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких высокоактивных отходов экстрагентом на основе краун-эфиров / Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, К.В. Смольянихин, Н.Г. Яковлев // Вопросы радиационной безопасности. – 2013. – № 2. – С. 23 – 33.

89. Koscheeva, A.M. Recovery of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW with a Mixture of Extractants: 18-Crown-6 and 21-Crown-7 Derivatives in Organic Solvents / A.M. Koscheeva, A.V. Rodin, A.V. Ananiev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65. – №. 4. – P. 397 – 403.

90. Ткаченко, Л.И. Экстракционная смесь для выделения цезия и/или стронция из азотнокислых растворов / Л.И. Ткаченко, Е.В. Кенф, И.В. Смирнов, В.А. Бабаин, М.Ю. Аляпышев // Патент 2781791 С1 опубл. 18.10.2022.

91. Тимошенко, В.В. Экспресс-метод изучения экстракции компонентов модельных ВАО с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.В. Тимошенко, И.В. Смирнов, А.А. Бречалов, Ю.Е. Ермоленко // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. – 2022. – Т. 19. – С. 29 – 33.

92. Tkachenko, L.I. Development of a new flowsheet for partitioning of long-lived radionuclides from high-level wastes: the «CRAMEX» process / L.I. Tkachenko, E.V. Kenf, V.A. Babain, M. Alyapyshev // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2022. – Vol. 331. – № 9. – P. 4001 – 4010.

93. Smirnov, I.V. Extraction of cesium, strontium and stable simulated HLW components with substituted crown ethers in new fluorinated diluents / I.V. Smirnov, M.D. Karavan, E.V. Kenf, L.I. Tkachenko, V.V. Timoshenko, A.A. Brechalov, T.V. Maltseva, Yu.E. Ermolenko // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2022. – Vol. 40. – № 7. – P. 756 – 776.

94. Ткаченко, Л.И. Экстракционные смеси на основе краун-эфиров для извлечения фракции цезия и стронция из высокоактивных отходов / Л.И. Ткаченко, Е.В. Кенф // Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения. – 2021. – С. 111 – 112.

95. Демин, С.В. Выделение компонентов раствора, моделирующего рафинат PUREX-процесса, экстракцией растворами краун-эфиров в 1,1,7-тригидрододекафторгептанол / С.В. Демин, Е.В. Фатюшина, В.И. Жиров, В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 7. – С. 1234 – 1238.

96. Wang, J. Co-extraction of strontium and cesium from simulated high-level liquid waste by calixcrown and crown ethers / J. Wang // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2015. – Vol. 52. – № 2. – P. 171 – 177.

97. Якшин, В.В. Влияние размера макроцикла дифосфорилированных дибензокраун-эфиров на экстракцию металлов из азотнокислых растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, Л.И. Атамась, И.Г. Тананаев, А.Ю. Цивадзе, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 308 – 310.

98. Visser, A.E. Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids / A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. – № 10. – P. 3596 – 3604.

99. Вендило, А.Г. Термодинамика комплексообразования ионов цезия с дибензо-18-краун-6 в гидрофобных ионных жидкостях / А.Г. Вендило, Д.И. Джигайло, И.В. Плетнев, К.И. Попов, И.И. Торочешникова // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 6. – С. 1010 – 1016.

100. Sun, X.Q. Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced Nuclear Fuel Cycle / X.Q. Sun, H.M. Luo, S. Dai // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112. – № 4. – P. 2100 – 2128.

101. Houzar, J. Solvent extraction of radiostrontium into Ionic Liquids using Crown Ethers / J. Houzar, K. Cubova, M. Semelova, M. Nemes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2022. – Vol. 332. № 5. – P. 1515 – 1519.

102. Вендило, А.Г. Термодинамика комплексообразования цезия с дибензо-21-краун-7 и дибензо-24-краун-8 в 1-бутил-3-метилимидазолий бис((трифторметил)сульфонил)имид / А.Г. Вендило, В.И. Чистов, В.И. Привалов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 4. – С. 694 – 698.

103. Вендило, А.Г. Константы устойчивости комплексов цезия с 18-краун-6 в ионных жидкостях / А.Г. Вендило, Х. Ренккомьяки, М. Ханну-Кууре, М. Лайюнен, Я. Азикала, А.А. Петров, В.Г. Красовский, Е.А. Черникова, П. Оксман, Л. Лайюнен, К.И. Попов // Координационная химия. – 2008. – Т. 34. – № 9. – С. 645 – 650.

104. Джигайло, Д.И. Экстракция нитратов щелочных и щелочноземельных металлов в гидрофильную ионную жидкость с краун-эфиром в присутствии высаливателя / Д.И. Джигайло,

С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, А.Г. Вендило, К.И. Попов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2009. – Т.50. – № 3. – С. 164 – 168.

105 Luo, H. Solvent extraction of Sr^{2+} and Cs^{+} based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers / H. Luo, S. Dai., P.V. Bonnesen // Analytical Chemistry. – 2004. – Vol. 76. – №. 10. – P. 2773-2779.

106. Громов, В.Ф. Краун-эфиры–селективные сорбенты радиоактивных и тяжелых металлов / В.Ф. Громов, М.И. Иким, Г.Н. Герасимов, Л.И. Трахтенберг // Химическая физика. – 2021. – Т. 40. – № 1. – С. 55.

107. Рахмонов, Р.О. Синтез, исследование и ИК-спектральные характеристики галогеналкилпроизводных имидазо[2,1-b][1,3,4]-тиадиазолов / Р.О. Рахмонов, Ю. Ходжибаев, М.Т. Зоидова, У.А. Розиков, М.М. Одилзода, С.Г. Бандаев, Б.Ш. Рахматуллоев // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. Таджикистан. – 2019. – № 1 (45). – С. 157 – 167.

108. Wai, C.M. Supercritical Fluid Extraction of Radionuclides: A Green Technology for Nuclear Waste Management / C.M. Wai // ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC. – 2006. – P. 161 – 170.

109. Wai, C.M. Supercritical carbon dioxide extraction of cesium from aqueous solution in presence of macrocyclic and fluorinated compounds / C.M. Wai, Y.M. Kulyako, B.F. Myasoedov // Mendeleev Communications. – 1999. – Vol. 5. – № 9. – P. 180 – 181.

110. McDowell, W.J. Selective extraction of cesium from acidic nitrate solutions with didodecyl naphthalenesulfonic acid synergized with bis (tert-butylbenzo)-21-crown-7 / W.J. McDowell, G.N. Case, J.A. McDonough, R.A. Bartsch // Analytical Chemistry. – 1992. – Vol. 64. – №. 23. – P. 3013 – 3017.

111. Бездомникова, А.А. Влияние аниона соли на экстракцию лития в системах $\text{LiX-H}_2\text{O-бензо-15-краун-5-CHCl}_3$, где $\text{X} = \text{Br}^-$, ClO_4^- , SCN^- / А.А. Бездомникова, С.В. Демина, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 990 – 994.

112. Yakshin, V.V. Separation of cesium and strontium by crown ethers in the presence of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / V.V. Yakshin, A.Y. Tsivadze, N.A. Tsarenko, A.M. Koshcheev, A.M. Strelnikova // Doklady Chemistry. – 2013. – Vol. 450. – № 2. – P. 173–175.

113. Vendilo, A.G. Crown Ethers Assisted Cesium Extraction from Aqueous Solutions into a Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide / A.G. Vendilo, V.I. Chistov, J.M. Dikareva, K.I. Popov // Macroheterocycles. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 181 – 184.

114. Ananyev, A.V. Extraction of cesium by crown ethers in the presence of activating additives / A.V. Ananyev, N.A. Tsarenko, A.M. Strelnikova, A.M. Koshcheev, A.Yu. Tsivadze // *Russian Chemical Bulletin*. – 2014. – Vol. 63. – № 6. – P. 1308 – 1311.

115. Демин, С.В. Выделение компонентов раствора, моделирующего рафинат PUREX-процесса, с помощью экстракции краун-эфирами / С.В. Демин, В.И. Жилов, В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, А.Ю. Цивадзе // *Журнал неорганической химии*. – 2008. – Т. 53. – №. 7. – С. 1234 – 1238..

116. Демин, С.В. Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов алкильными производными дибензо-и дициклогексано-18-краун-6 / С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе // *Журнал неорганической химии*. – 2006. – Т. 51. – № 10. – С. 1782 – 1785.

117. Yakshin, V.V. Control of the extractive power of crown ethers by alkyl substitution / V.V. Yakshin, O.M. Vilкова, N.A. Tsarenko, A.Yu. Tsivadze, S.V. Demin, V.I. Zhilov // *Radiochemistry*. – 2006. – Vol. 48. – № 2. – С. 170 – 174.

118. Якшин, В.В. Экстракция неорганических солей металлов краун-эфирами из щелочных растворов / В.В. Якшин, А.Т. Федорова, Б.Н. Ласкорин // *Журнал всесоюзного химического общества*. – 1985. – Т. 30. – С. 509 – 514.

119. Стрельникова (Кошечева) А.М. Экстракционное разделение цезия и стронция макроциклическими полиэфирами из нейтральных растворов / А.М. Стрельникова (Кошечева), Н.А. Царенко, А.В. Ананьев // *Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»*. – 28 сентября-03 октября 2014. Краснодар. – С. 173.

120. Якшин В.В. Закономерности экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, А.М. Стрельникова (Кошечева), А.М. Кошечев // *Сборник тезисов Международной конференции по химической технологии «ХТ-2012»*. – 18-23 марта 2012. Москва. – Т.1. – С. 268.

121. Якшин В.В. Экстракция цезия и стронция краун-эфирами в органических разбавителях / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, А.М. Стрельникова (Кошечева), И.Г. Тананаев, А.Ю. Цивадзе // *Материалы VIII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012»*. – 14-18 октября 2012. Димитровград. – С. 461.

122. Tsarenko N.A. Extraction and separation of cesium and strontium by crown ethers in organic solvents / N.A. Tsarenko, A.M. Strelnikova (Koscheeva), A.V. Ananiev, A.Yu. Tsivadze // *Booklet of Abstracts «17th Radiochemical Conference»*, Marianske Lazne. – 2014. – P. 314.

123. Tsarenko N.A. Investigation of macrocyclic polyethers as extractants for extraction of cesium and strontium / N.A. Tsarenko, A.M. Strelnikova (Koscheeva), A.V. Egorov, A.V. Ananiev // Abstracts of XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014». – September 22-26. – 2014. – Zvenigorod. – P. 226.

124. Стрельникова (Кошечева) А.М. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора переработки отработанного ядерного топлива / А.М. Стрельникова (Кошечева) // Сборник статей III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – 26-28 марта 2014. Томск. – С. 291-293.

125. Характеристики бис(2-хлорэтилового)эфира. Электронный ресурс: <https://www.safework.ru/content/cards/RUS0417.HTM> (дата последнего обращения 31.07.2023).

126. Филиппов, Е.А. Экстракция щелочноземельных металлов из растворов азотной кислоты краун-эфиром дициклогексил-18-краун-6 / Е.А. Филиппов, В.В. Якшин, В.М. Абашкин, В.Г. Фоменков, И.С. Серебряков // Радиохимия. – 1982. – Т. 24. – № 2. – С. 214 – 216.

127. Кошечева, А.М. Влияние солей – активаторов на экстракцию цезия и стронция из нейтральных и кислых растворов производными -18-краун-6 в бис(2-хлорэтиловом)эфире / А.М. Кошечева, А.М. Кошечев, А.В. Родин, А.В. Ананьев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 3 (119). – С. 65 – 74.

128. Koscheeva, A.M. Recovery of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW with a Mixture of Extractants: 18-Crown-6 and 21-Crown-7 Derivatives in Organic Solvents / A.M. Koscheeva, A.V. Rodin, A.V. Ananiev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65. – №. 4. – P. 397 – 403.