

Санкт-Петербургский Государственный
Университет
Институт химии

Еремин В.В.

Макроциклические соединения в ядерных технологиях

Учебное пособие

Санкт – Петербург
2022 г.

УДК 541.183+543.544

Автор учебного пособия:

к.х.н. ст. преподаватель кафедры радиохимии **Еремин В.В.**

Научный редактор:

и.о. зав. кафедрой радиохимии д.х.н. профессор **Смирнов И.В.**

Редактор: **Ширяева Ю.В.**

Настоящее учебное пособие представляет собой обзор периодической научной литературы, опубликованной с 2010 по 2020 годы по результатам использования макроциклических соединений в ядерных технологиях.

Во многих странах решается приоритетная **задача** сделать атомную отрасль рентабельной и безопасной. Путь к ее решению – создание замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), нацеленного на глубокую переработку отработанного ядерного топлива (ОЯТ) при существенном сокращении объемов высокоактивных отходов (ВАО).

Помимо группы делящихся материалов (U, Pu) большое значение имеет оптимизация условий выделения из ОЯТ и ВАО, уже на ранних стадиях ЗЯТЦ, так называемых «высокоэнергетических» и радиотоксичных изотопов - Cs-137 и Sr-90.

В пособии конкретно и достаточно подробно рассматриваются возможности, связанные с использованием растворов краун-эфиров в методе жидкостно–жидкостной экстракции для сепарации Cs-137 и Sr-90, образующихся в ОЯТ с большим выходом.

Оба изотопа находят самое широкое применение в разных областях народного хозяйства, например, в промышленности, научных исследованиях и медицине.

Данное учебное пособие предназначено, прежде всего, аспирантам кафедры радиохимии, чьи научные интересы либо напрямую, либо косвенно связаны с ядерными технологиями. Оно поможет магистрантам-радиохимикам при подготовке к экзамену или зачету по дисциплинам «Радиохимия 2» и «Атомная отрасль», а также при создании магистерской диссертации. Каждый раздел пособия заканчивается перечнем контрольных вопросов, которые можно использовать при проведении текущего контроля.

Данный материал, на наш взгляд, может быть интересен магистрантам и аспирантам других подразделений Института химии.

Учебное пособие утверждено на заседании учебно-методической комиссии
Института химии СПбГУ по УГСН 04.00.00 Химия

от 28.02.2023 г. № 05/2.1/04-03-04-Выписка-1

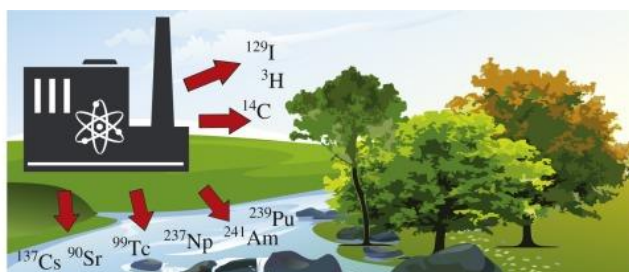
ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Экстракция стронция	6
Экстракция цезия	13
Совместная экстракция цезия и стронция	37
Заключение	43
Цитируемая литература	45

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных проблем современной цивилизации, помимо деградации окружающей природной среды, состоит в быстром истощении запасов природных ресурсов, прежде всего, энергетических. На сегодняшний день и ближайшую перспективу возрастающую потребность человечества в энергии удастся удовлетворять за счет бурного роста атомной (точнее, ядерной) энергетики.

При этом существенно возрастает ее роль в производстве электроэнергии. Первая в мире атомная электростанция (АЭС) была запущена в Обнинске в 1954 году. Уран-графитовый реактор развивал мощность около 5 МВт. АЭС в Обнинске проработала в эксплуатации почти полвека, до 2002 года, причем, что очень важно, без единой аварии. А уже к 2013 году, по данным Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ)



434 АЭС работали в 30 странах мира. В России к концу 2014 года в эксплуатации находились 33 атомных энергоблока на десяти АЭС с общей выходной мощностью 23,6 ГВт [1].

Наша страна находится в числе стран-лидеров в мирном использовании энергии атомного ядра, в том числе, по уровню научно-технического прогресса в этой области. По данным Госкорпорации "Росатом" наши ученые и инженеры помогают проектировать и строить АЭС в КНР, Индии, Турции, Финляндии, Венгрии, Бангладеш, Республике Беларусь. Готовится документация для получения лицензий на сооружение АЭС и в других странах [по ссылке <https://www.rosatom.ru/production/design/stroyashchiesya-aes/>].

Отмечается также, что ядерная энергетика, в отличие от углеводородной, не создает больших выбросов в атмосферу двуокси углерода и других "парниковых" газов, ответственных, по-видимому, за ухудшение состояния климата на нашей планете.

Следует, однако, признать, что интенсивный рост ядерной энергетики породил и ряд серьезных проблем, в частности, экологического свойства. Это связано как с возможной утечкой в природную среду радионуклидов в виде радиоактивных отходов (РАО), так и с непредвиденными техногенными авариями на АЭС или других производствах ядерной индустрии. Например, аварии, произошедшие в Чернобыле в 1986 году и Фукусиме в 2011 году, оказали серьезное негативное влияние на местную окружающую среду, а прилегающие к ним территории по-прежнему классифицируются как опасные регионы, зараженные долгоживущими радионуклидами. Во главе списка таковых располагается изотоп цезий-137, с периодом полураспада ок. 30 лет, и высокими значениями энергии β - и γ -излучения. Не меньшую опасность при попадании в окружающую среду представляет также и изотоп стронций-90, обладающий похожим набором ядерно-физических свойств. Поэтому, с целью обеспечения безопасного и

устойчивого развития ядерной энергетики, пристальное внимание, с одинаковой степенью ответственности, следует уделять, как вопросам обеспечения безопасного и устойчивого функционирования ядерных энергетических установок, так и решению проблемы эффективного обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и высокоактивными отходами (ВАО) [2-5].

В некоторых странах при работе с ОЯТ и ВАО исповедуется концепция открытого ядерного цикла, согласно которой ОЯТ не перерабатывается, а хранится в специальных хранилищах с возможной переработкой или возможным геологическим захоронением в будущем [1]. В РФ и других странах с высокоразвитой ядерной энергетикой, например, Франции, КНР, Японии, Великобритании, Индии созданы условия для переработки ОЯТ с выделением делящихся актинидов (Pu-239 и U-235) для их повторного использования. Таким образом, каждая из перечисленных стран находится, в той или иной степени готовности, на пути создания замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ).

В обзоре [4], опубликованном в 2012 году анализируются достижения научно-технической мысли в области ядерных технологий за предшествующее десятилетие. Далее, со ссылкой на сообщение Международного агентства по атомной энергии от 2008 года, подчеркивается, что целеполагание при разработке концепции ЗЯТЦ заключается в создании условий, обеспечивающих безопасное и устойчивое развитие ядерной энергетики в целом, в комплексе. Для достижения этой цели необходимо решить проблемы более эффективного обращения с ОЯТ и ВАО.

Уже на стадии переработки ОЯТ возникает большое по объему количество ВАО (HLRW), которые представляют собой растворы и шламы, содержащие осколочные элементы и продукты их распада, например, радионуклиды Cs, Sr, Tc, Mo, Zr, многие изотопы РЗЭ. Причем сохраняется большая часть радиотоксичности исходного ОЯТ. Поэтому крайне необходимо постоянное совершенствование процессов переработки ВАО с целью существенного уменьшения их объемов, а также создания новых технологических схем разделения ВАО на несколько групп. Это позволило бы не только обеспечить вполне разумную утилизацию конечных РАО, но и не потерять на всех стадиях переработки ценные радионуклиды. Как правило, ОЯТ в рамках ЗЯТЦ подвергается переработке с извлечением урана и плутония с помощью процесса PUREX (Plutonium-Uranium Extraction) с последующим отверждением жидких РАО. Основы этой технологии с использованием 30% ТБФ в углеводородных разбавителях были разработаны в США около 65 лет назад для переработки облученного природного урана в военных целях [1].

Помимо группы делящихся материалов большое значение имеет оптимизация условий выделения из ВАО так называемых «высокоэнергетических» радионуклидов – Cs-137 и Sr-90, образующихся в ОЯТ с большим выходом. Оба изотопа находят самое широкое применение в разных областях народного хозяйства, например, в промышленности, научных исследованиях и медицине. В целом, как отмечается в работе [6], задача извлечения отдельных радионуклидов для их широкого практического использования тесно увязана с задачей фракционирования ВАО, усовершенствования действующих и разработкой новых технологий их комплексной переработки. Вместе с тем будет обеспечиваться повышение уровня безопасности в обращении с отходами, а также выделения ценных радионуклидов для практического использования. Технологию фракционирования ВАО активно разрабатывают в странах, придерживающихся стратегии замкнутого ядерного топливного цикла, а также США.

Кроме того, если учесть, что жесткое излучение Sr-90 и Cs-137 определяет большую часть тепловой и радиационной нагрузки на ВАО, становится понятным, что их удаление из ВАО, наряду с радиотоксичными изотопами плутония, коренным образом облегчает транспортировку, хранение и, наконец, окончательную обработку ядерных отходов. Таким образом, совершенствование фракционной переработки ОЯТ в рамках ЗЯТЦ позволяет существенно уменьшить объем РАО, способствуя тем самым, решению важной задачи повышения рентабельности ядерной энергетики и обеспечения ее экологической безопасности [1].

В работе [7], опубликованной в 2016 году внимание акцентируется на следующих важных моментах. Концепция ЗЯТЦ, принятая в России, должна обеспечивать: - более полное использование природного ядерного сырья, - вовлечение в топливный цикл искусственных делящихся материалов, образующихся при работе ядерных реакторов, - минимизацию объема РАО. Полномасштабной реализации этой концепции препятствуют экономические факторы: стоимость переработки ОЯТ пока превышает стоимость получаемых при этом продуктов – урана и плутония, которые повторно используются.

Авторы предлагают новые методы и подходы к разработке селективных экстракционных и сорбционных схем концентрирования, разделения, извлечения и очистки ценных радионуклидов, прежде всего, Cs-137 и Sr-90 из ОЯТ. Например, обосновывается целесообразность создания новых технологических схем для экстракционного выделения Cs-137 из азотнокислых растворов с помощью систем, приготовленных на основе дешевых и доступных макроциклических экстрагентов типа дибензо-краун-эфиров в различных подходящих модификаторах - разбавителях.

Авторы обзора [5], который увидел свет в 2018 году, для процедуры извлечения ценных радионуклидов из ОЯТ рассматривают кардинально иной подход. В обзоре обоснована целесообразность разработки технологий переработки ОЯТ, альтернативных ПУРЕКС-процессу. Рассмотрено практическое применение радиохимических технологий, основанных на использовании щелочно-карбонатных сред: например, экстракция радиоцезия из щелочных ВАО, а также КАРБЭКС-процесс. Акцент делается на очевидных недостатках ПУРЕКС-процесса, связанных с использованием растворов азотной кислоты в больших концентрациях. К тому же экстрагент - трибутилфосфат (ТБФ) – оказался недостаточно селективен по некоторым позициям, что приводило к существенному ухудшению экономических показателей процесса. Делается вывод о том, что, несмотря на значительные усовершенствования схемы ПУРЕКС-процесса, делающие его более экономичным и менее отходным, основной принцип, заключающийся в использовании азотнокислых сред для его проведения, остается неизменным. В этой связи недостатки процесса, обусловленные использованием HNO_3 , по мнению авторов, не могут быть устранены. Считается, что использование азотной кислоты – сильного окислителя – ведет не только к активной окислительной деградации экстрагента, но и к существенному коррозионному воздействию на материалы оборудования.

В то же время авторы обзора отмечают успешные примеры использования каликс[арен]краун-эфиров в качестве селективных экстрагентов Cs. Такие соединения, как каликс-крауны [бис(краун)каликсарены BC21–BC23 и монокрауны MC36–MC41], являются эффективными экстрагентами по отношению к цезию только в щелочных средах. Перспективные результаты были получены, например, несколькими годами ранее в ходе разработки CSSX-процесса (США) для выделения цезия из щелочных ВАО.

Далее авторы [5] развивают идею необходимости разработки новых технологических схем одновременного извлечения нескольких радионуклидов из разных водных сред. Так, например, для кислых отходов совместное извлечение Cs и Sr обеспечивает FPEX-процесс (The Fission Product Extraction), который разрабатывался в рамках инициативы Министерства энергетики США по усовершенствованию топливного цикла для совместного выделения Cs и Sr из ОЯТ. Позже аналогичная FPEX-процессу технология, основанная на SREX- и CSSX-процессах, была разработана для обращения со щелочными отходами.

В настоящем обзоре мы кратко рассмотрим новые разработки по экстракционному извлечению стронция и цезия за последнее десятилетие. Попытаемся дать представление текущего состояния дел в этой области, а также указать дальнейшие тенденции ее развития. Для удобства обзорная статья разбита в основном на три раздела. Первый раздел будет посвящен экстракции стронция, второй - экстракции цезия, а третий - совместному извлечению стронция и цезия.

- Контрольные вопросы:**
1. Какие факторы, имеющие отношение к атомной отрасли, оказывают неблагоприятное воздействие на человека и окружающую среду?
 2. В чем состоят приоритетные задачи, связанные с созданием ЗЯТЦ ?
 3. Назовите главные различия процессов ПУРЕКС и КАРБЕКС.

ЭКСТРАКЦИЯ СТРОНЦИЯ

Авторами работы [8] за 2010 год – «Приготовление материала на основе диоксида кремния с краун-эфиром для сепарации стронция» - был разработан метод выделения Sr (II), с помощью композитного материала (DtBuCH18C6+Oct)/SiO₂-P. Он был синтезирован путем пропитки и иммобилизации органическим составом 4,4',(5')-ди(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6 (DtBuCH18C6) + 1-октанол (в качестве модификатора) носителя, состоящего из макропористых частиц SiO₂-P.

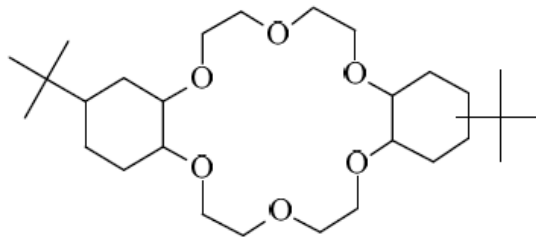


Рис.1 Молекулярная структура ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 (DtBuCH18C6) [13].

Была изучена при 298К адсорбция на (DtBuCH18C6+Oct)/SiO₂-P ряда элементов, имитирующих некоторые типичные продукты деления: Ru (III), Pd (II), Ba (II), Mo (VI), La (III), Y (III), Sr (II), Cs (I) и другие элементы, не относящиеся к таковым: Na (I) и K (I). Исследовалось влияние на адсорбцию концентрации HNO₃ (в широком диапазоне 0,1–5,0 М) и времени контакта.

Сепарацию Sr (II) из 2,0 М раствора HNO₃, содержащего 5,0×10⁻³ М исследуемых металлов, проводили, по сути, методом экстракционной хроматографии, с использованием колонки с композитом (DtBuCH18C6+Oct)/SiO₂-P. Установили, что Pd (II), Mo (VI), Y (III), La (III), Ru (III), K (I), Cs (I) и Na (I) не адсорбируются и попадают в элюент вместе

с 2,0 М HNO_3 . При этом Sr (II) удерживался на $(\text{DtBuCH18C6+Oct})/\text{SiO}_2\text{-P}$, а затем эффективно элюировался H_2O . При этом Ba (II) демонстрировал аналогичное со Sr(II) поведение. Оценивали также вымывание экстрагента, в ходе процесса сорбции из системы $(\text{DtBuCH18C6+Oct})/\text{SiO}_2\text{-P}$. Оно оказалось незначительным.

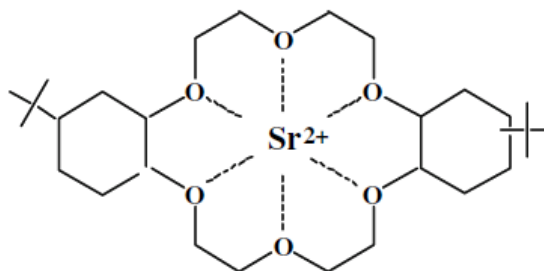


Рис.2 Комплексообразование Sr(II) с атомами O в молекуле 4,4',(5')-ди(трет-бутилциклогексил)-18-краун-6 (DtBuCH18C6) [8].

Модельный эксперимент показал, что в протестированном диапазоне концентраций HNO_3 $(\text{DtBuCH18C6+Oct})/\text{SiO}_2\text{-P}$ имеет отличную адсорбционную способность и высокую селективность по Sr (II) в противоположность ко всем другим протестированным металлам, за исключением Ba (II). Оптимальная адсорбционная кислотность - 2,0 М HNO_3 . 1-октанол оказался гораздо лучшим модификатором для DtBuCH18C6 , чем ТБФ и додеканол.

Эксперимент по разделению на колонке показал, что при использовании 2,0 М HNO_3 и воды в качестве элюентов загруженный из азотнокислого раствора Sr (II) эффективно рекстрагировали водой и снимали с колонки вместе с Ba (II), для устранения которого, возможно, потребуется проведение дополнительной очистки. Полученная кривая элюирования Sr (II) была узкой, острой без хвоста элюирования. Остальные металлы не оказали вредного воздействия на процедуру выделения стронция, из-за почти полного отсутствия у них адсорбции.

Было продемонстрировано, что композит $(\text{DtBuCH18C6+Oct})/\text{SiO}_2\text{-P}$ представляется перспективным адсорбентом для выделения Sr (II) из ВАО.

В опубликованной в 2013 году работе [9] представлены результаты изучения термодинамических параметров процедуры извлечения стронция сорбентом на основе дибензо-18-краун-6. Выбор был обусловлен несколькими причинами. Ранее для селективного извлечения стронция использовали сорбенты, приготовленными на базе дициклогексил-18-краун-6 и его производных, однако они обладают рядом недостатков, например, относительно высокой растворимостью в воде, токсичностью и дороговизной. В отличие от дициклогексил-18-краун-6 дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) практически не растворим в воде, что значительно уменьшает процент вымывания его из сорбционной системы, к тому же он не токсичен и значительно дешевле. В качестве исходной матрицы при приготовлении сорбента, как и в предыдущих своих работах, авторы выбрали смолу «Поролас-Т».

Исследовалась селективность сорбции из раствора 3М HNO_3 как самого стронция, так и групп щелочных (Na, K, Rb, Cs) и щелочно-земельных (Ca, Ba) металлов, а также Со. Из полученных результатов видно, что сорбент проявляет высокую селективность по отношению к Sr, для которого было получено значение коэффициента распределения

ок.135,5 мл/г. Коэффициенты распределения остальных металлов меньше, как минимум, на порядок. В результате был получен следующий ряд селективности сорбента на основе DB18K6: $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ \gg \text{Co}^{2+} > \text{Cs}^+$.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными о соотношении между ионными диаметрами катионов и размерами полости дибензо-18-краун-6.

В 2015 году авторы работы [9] опубликовали в журнале «Успехи химии» статью обзорного характера под названием «СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ» [10]. В обзоре рассмотрены основные подходы к синтезу сорбентов на основе краун-эфиров - иммобилизация с ковалентным связыванием и без него. Приведены примеры получения сорбентов с использованием анодного окисления, химического модифицирования полимеров, реакций поликонденсации, химического модифицирования неорганических носителей, радиационно-химического синтеза для ковалентного связывания фрагментов краун-эфиров.

Из разделов обзора [10] наше внимание привлекли два. В одном - представлены и подробно обсуждаются методы иммобилизации краун-эфиров без ковалентного связывания: получение носителя в присутствии краун-эфира, пропитка готового носителя раствором краун-эфира, использование измельченного краун-эфира в качестве сорбента. В другом – обобщены сведения о применении сорбентов, импрегнированных краун-эфирами. Показаны конкретные примеры практики такого рода: для селективного извлечения стронция из растворов РАО и ОЯТ, для радиохимического анализа (определения содержания стронция в воде, почве и биологических материалах), а также для разделения изотопов стронция и иттрия.

В заключении, на основании проанализированных литературных данных, делается вывод о том, что наиболее простым, эффективным и дешевым методом получения сорбентов для извлечения Sr является иммобилизация без ковалентного связывания.

В этом случае более эффективны сорбенты на основе реагента DCH18C6, который имеет существенный недостаток – высокую растворимость в воде, что ведет к его вымыванию из экстракционной системы, поэтому более широкое применение нашли его производные с алкильными группами в циклогексановых фрагментах, в частности с *трет*-бутильными.

В работе [11] авторы сообщают о продолжении изучения физико-химических характеристик процесса сорбции Sr, полученными ими ранее [9] с образцами, приготовленными на основе стирол-дивинилбензолной полимерной матрицы «Поролас-Т», импрегнированной краун-эфиром DB18C6. Был экспериментально определен коэффициент распределения Sr в полученном сорбенте, построены кинетическая кривая и изотерма сорбции. На основе новых данных увеличена селективность полученного сорбента по Sr. Затем была изучена кинетика его десорбции из сорбента и построена кинетическая кривая десорбции.

Здесь же сообщается о результатах сорбционного извлечения радиоактивного Sr-90 с помощью сорбента, импрегнированного DB18C6. Полученные данные свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения стронция при сорбции радиоактивного Sr-90 близки к коэффициентам на естественной смеси изотопов. Это может косвенно указывать, считают авторы, на радиационную стойкость полученного сорбента, так как сорбция происходит в течение 2 суток, а используемые для сорбции растворы достаточно активны

(исходная концентрация порядка $2,5 \times 10^6$ Бк/л). Возможный радиолит в ходе процесса системе не приводит к значительным структурным изменениям в сорбенте. Следствием этого является сохранение коэффициента распределения Sr-90 на уровне, полученном для естественной смеси изотопов стронция.

В 2017 году опубликованы результаты исследований по извлечению микро- и макроколичеств Sr-90 из азотнокислых растворов с помощью сорбентов импрегнированного типа [12]. Был приготовлен ряд новых сорбентов на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6), который вполне доступен и используется в радиоаналитической химии.

Чаще всего сорбенты данного типа получают методом импрегнирования пористого носителя раствором краун-эфира в соответствующем разбавителе [10]. В данном случае носителями служили гидрофобизированный силикагель (ГС, размер частиц 250–500 мкм), стирол-дивинилбензолный носитель LPS-500 (размер частиц 150–250 мкм) и стирол-дивинилбензолный носитель «Поролас-Т» (размер частиц 400–1600 мкм). В качестве разбавителей для краун-эфира использовали 1-октанол, нитробензол и спирт-теломер n3.

Эксперименты проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески 0.1 г воздушно-сухого сорбента с 10 см^3 раствора в течение 48 ч. При этом сорбцию весовых количеств Sr проводили из растворов 3 и 5 моль/дм³ HNO₃, содержащих 0.005 и 1.05 мг/см³ ионов Sr²⁺, соответственно. В свою очередь сорбция индикаторных количеств осуществлялась из растворов 1, 3, 5 и 7 моль/дм³ HNO₃, содержащих Sr-90 (без носителя) в количестве около 10^5 Бк/дм³.

Полученные результаты показывают, например, что значения коэффициента распределения (K_d) Sr-90 на всех образцах сорбентов резко повышаются при увеличении концентрации HNO₃ от 1 до 3 моль/дм³. Тип носителя и разбавителя практически не влияет на характер зависимости K_d от концентрации HNO₃. Максимальное значение K_d для Sr-90 наблюдается для сорбента, полученного с использованием 1-октанола при концентрации HNO₃ 7 моль/дм³. Авторы исследования пришли к заключению, что сорбенты на основе ДТБДЦГ18К6 могут быть использованы для радиоаналитического определения радионуклидов стронция в жидких РАО и радиоактивно загрязненных природных объектах.

В том же году увидела свет работа японских ученых [13], посвященная изучению особенностей экстракции Sr(II) из ВАО с использованием 4',4'(5'')-ди(трет-бутилциклогексил)-18-краун-6 (DtBuCH18C6) в качестве экстрагента в сочетании с тремя типами ионных жидкостей, [C_nmim][NTf₂] (n = 2,4,6) в качестве растворителей, где [C_nmim]⁺ представляет собой 1-алкил-3-метилимидазол, а [NTf₂] - представляет собой бис(трифторметилсульфонил)амид. Во введении авторы еще раз подчеркнули важность удаления из ВАО опасных нуклидов, обладающих относительно большим периодом полураспада, и главное, повышенным уровнем радиоактивности и тепловыделения. Поэтому селективное отделение Sr-90, наряду с Cs-137, от ВАО является важной экологической проблемой при обращении с ядерными отходами. Основные разделы публикации посвящены приготовлению ионной жидкости, содержащей DtBuCH18C6, исследованию влияния на экстракцию Sr (II) концентрации азотной кислоты, температуры, присутствия в растворе других металлов или неорганических солей.

Диапазон изменений кислотности в изученных системах составлял от 0,015 М до 4 М HNO₃. Интересно, что наблюдалось существенное уменьшение значения коэффициента

распределения D_{Sr} для трех исследованных систем с увеличением концентрации HNO_3 . Ссылаясь на результаты более ранних работ, авторы пришли к выводу, что падение эффективности экстракции (практически на порядок) с ростом кислотности раствора можно объяснить усилением конкуренции со стороны H^+ в ионной жидкости. В пределах изученного диапазона концентраций HNO_3 D_{Sr} менялся в ряду $[C_2mim][NTf_2] > [C_4mim][NTf_2] > [C_6mim][NTf_2]$. Все эти наблюдения, по-видимому, могли свидетельствовать о том, что одним из механизмов экстракции является катионный обмен. Попутно было установлено, что наличие в растворе неорганических солей, таких как KNO_3 , снижает D_{Sr} для трех систем, и степень снижения намного больше, чем у $NaNO_3$.

Компоненты в жидких ВАО после удаления актинидов очень разнообразны. Помимо Sr-90, здесь присутствует много других элементов, таких как Cs, Ba, элементы платиновой группы и РЗЭ. Чтобы понять характер экстракции Sr (II), а также других продуктов деления, был проведен эксперимент по групповой сепарации 25 элементов из растворов (2М HNO_3 при 298 К), моделирующих жидкие ВАО, с использованием DtBuCH18C6/ $[C_nmim][NTf_2]$.

Авторы обосновано сделали вывод о том, что предложенный метод позволяет эффективно отделить Sr(II) от остальных элементов, кроме Ba(II), применяя обычные растворители, и избегая при этом использования HNO_3 высокой концентрации.

В работе [14] сообщается о получении для сорбции Sr из растворов азотной кислоты ряда новых сорбентов на основе стирол-дивинилбензольного носителя, импрегнированного раствором устойчивого к вымыванию ди-(*трет*-бутилциклогексил)-18-краун-6 (DtBuCH18C6) в различных органических модификаторах и без разбавителя. Как справедливо заметили авторы, существуют следующие основные методы получения новых импрегнированных сорбентов: - замещение краун-эфира; - замена носителя; - замена разбавителя.

Отметим, что с целью повышения селективности экстрагента по Sr(II) авторы [14] вместо использованного ими ранее с этой же целью дибензо-18-краун-6 [11] выбрали DtBuCH18C6, который в последние годы стал более популярным реагентом [8,13], чем успешно применявшийся много раньше дициклогексил-18-краун-6. В качестве носителя использовали неионогенный стирол-дивинилбензольный носитель «Поролас-Т», класс «А» (размер частиц 0,4–1,6 мм).

Исследовали сорбцию и десорбцию стронция Sr(II), используя три модификатора для DtBuCH18C6: 1-октанол, нитробензол, 1,1,7-тригидрододекафторгептанол, либо не применяя разбавитель. Сорбцию производили из водной фазы при двух концентрациях HNO_3 – 3,5 и 7 моль/л и содержанием стронция в ней – 8 мг/л. Десорбцию проводили с помощью бидистиллированной воды.

Одним из важных аспектов приготовления сорбентов явилась промывка носителя органическими растворителями (метанолом и ацетоном), что, по-видимому, увеличивает сродство разбавителя и краун-эфира к носителю. Было показано, что эта процедура приводила к росту коэффициента распределения стронция для нитробензола на 5% и на ок. 30 % в других случаях.

Были получены качественные и количественные характеристики изменения параметров сорбции в зависимости от особенностей приготовления носителя, наличия разбавителя и его типа, концентрации краун-эфира в сорбенте, азотной кислоты в растворе. Показана

более высокая эффективность нитробензола и 1,1,7-тригидрододекафторгептанола (спирт-теломер n3) по сравнению с 1-октанолом.

В работе [15] опубликованы результаты, полученные в развитие работы [12]. Обсуждаются некоторые особенности получения и практического применения сорбентов для селективного извлечения Sr-90. Был синтезирован ряд сорбентов импрегнированного типа на основе смеси изомеров ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6), с применением различных разбавителей (октанол-1, нитробензол, 1,1,7-тригидрододекафторгептанол), макропористых носителей (Поролас-Т, LPS-500, гидрофобизированный силикагель) и растворителей (метанол и хлороформ).

Авторы предоставили более подробные и уточненные данные по коэффициентам распределения Sr-90 в зависимости от типа носителя и концентрации азотной кислоты в растворе. Сделан вывод о возможности использования синтезированных сорбентов для радиоаналитического определения радионуклидов стронция в жидких РАО и загрязнённых радиоактивностью природных объектах.

Сообщено о разработке отечественного сорбента для селективного извлечения стронция из азотнокислых растворов марки **Sorbentex-Sr**, представляющий собой 1М раствор ДТБДЦГ18К6 в разбавителе – 1,1,7-тригидрододекафторгептанол, нанесенный на инертный носитель – полимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500.

Данный сорбент имеет более высокие значения коэффициента распределения стронция, чем сорбент иностранного производства Sr Resin, при более низком содержании достаточно дорогого краун-эфира, что достигается применением разбавителя с более высокой плотностью. Также было установлено, что сорбент более устойчив к вымыванию за счёт использования более гидрофобного разбавителя.

В 2019 году была опубликована работа индийских ученых [16] по выделению Sr-90 из жидких РАО. Обозначена цель: селективная и эффективная сепарация Sr-90 из раствора высокоактивных отходов с высоким содержанием соли откроет путь к управлению проблемными отходами, а также к возможности использования выделенного ⁹⁰Sr в общественных целях. Путь к достижению цели: разработать процесс селективного разделения ⁹⁰Sr с использованием 4,4 '(5')-[ди-трет-бутилдициклогексил]-18-краун-6 (DtBuCH18C6), растворенного в промышленной системе разбавителя: изодециловый спирт + н-додекан. Технологичный экстрагент может быть представлен формулой 0,1 М DtBuCH18C6 + 50% изодециловый спирт/н-додекан как перспективная система для эффективной сепарации стронция из ВАО при высоких концентрациях азотной кислоты.

Во введении авторы подчеркивают то обстоятельство, что Индия - одна из избранной группы стран, которая следует четкой политике комплексной переработки и рециклинга ОЯТ. Скорее всего, здесь речь идет об успехах Индии в создании ЗЯТЦ.

Проведенное исследование показало, что DtBuCH18C6, растворенный в смеси изодецилового спирта и н-додекана, является многообещающим экстрагентом для отделения стронция из раствора ВАО с высоким содержанием соли.

Особый интерес вызывает раздел работы по исследованию влияния повышенной кислотности и интенсивного радиоактивного излучения на стабильность экстрагента. Оценка производилась путем измерения эффективности экстрагента, прошедшего процедуру гидролиза и радиолиза в контролируемых условиях. Гидролиз осуществляли путем непрерывного перемешивания равных объемов растворителя и 4М азотной кислоты при 35–40°C в течение трех месяцев (ожидается, что ВАО будут иметь

повышенную температуру из-за присутствия тепловыделяющих нуклидов Sr-90 и Cs-137). После гидролиза органическая фаза была протестирована на D_{Sr} при 4,0 М HNO_3 (условие экстракции) и 0,01 М HNO_3 (условие реэкстракции). Было обнаружено, что в обоих случаях эффективность процесса практически не меняется, что указывает на высокую гидролитическую стабильность экстракционной системы. Исследования радиолитической деструкции проводили путем облучения экстрагента в контакте с равным объемом 4,0 М азотной кислоты с помощью γ -источника Co-60 при мощности дозы 56 Гр/мин и кумулятивной дозе 0,6 МГр. Облученный реагент после отделения его от азотной кислоты был испытан на экстракцию и реэкстракцию стронция. По результатам эксперимента можно считать, что облученный экстрагент лишь незначительно теряет свою эффективность.

В итоге было установлено, что экстрагент показал высокую селективность по стронцию. Он продемонстрировал достаточно высокую устойчивость к гидролизу и радиолитическому распаду. Экспериментальные результаты, полученные в данной работе, позволяют квалифицировать систему 0,1М DtBuCH18C6 + 50% изодециловый спирт/н-додекан для крупномасштабного выделения Sr-90 из ВАО.

В заключение данного раздела рассмотрим работу [17], в которой авторы предложили интересный вариант твердофазной экстракции Sr с использованием магнитных микросфер, импрегнированных рецепторами краун-эфира. По сути дела, речь идет о разработке гибрида, роль экстрагента в котором выполняет ди-трет-бутилциклогексано-18-краун-6 (DtBuCH18C6) в слое инкапсуляции на поверхности микросфер (носителя) следующего состава - $Fe_3O_4@SiO_2$. Полученный гибрид $Fe_3O_4@SiO_2(DtBuCH18C6)$ предназначается, по задумке авторов, для селективного извлечения стронция из сильных растворов HNO_3 с помощью магнитная твердофазная экстракция (MSPE). Полученный продукт обладал хорошим магнетизмом ($M_s = 52,2 \text{ emu/g}$), демонстрируя быстрый отклик в приложенном магнитном поле и легкую способность к редиспергированию благодаря суперпарамагнитной природе.

Были подробно изучены механизм и кинетика адсорбции. Была создана модель процесса с целью описания взаимосвязи между адсорбционной способностью и независимыми факторами, такими как начальная концентрация Sr (II), концентрация HNO_3 , время контакта и т. д. Сконструированная авторами модель хорошо предсказала оптимальную концентрацию HNO_3 (~1,7 моль/л) для достижения наивысшего для выбранных условий значения адсорбционной способности продукта по Sr.

Чтобы подтвердить эти предсказанные результаты, был проведен эксперимент по изучению влияния концентрации HNO_3 на адсорбционную способность магнитных микросфер по отношению к Sr (II), изменяя ее в пределах от 1 до 5 моль/л. Результаты показывают, что адсорбция Sr (II) увеличивается по мере роста концентрации HNO_3 с 1 до 1,5 моль/л, а затем уменьшается, когда ее значение становится больше 2 моль/л.

Таким образом, экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами моделирования. По результатам проведенной работы авторами предлагается новый концептуальный процесс MSPE, с участием магнитных микросфер, для эффективного выделения стронция из жидких РАО с высоким уровнем активности.

Контрольные вопросы: 1. *Изобразите схему распада стронция-90 и охарактеризуйте его ядерно-физические свойства в контексте радиационной безопасности.*

2. Назовите системы краун-эфир/растворитель, которые обычно используются в процессах извлечения радионуклида стронция-90 ?
3. Что показали результаты исследований радиолитической деструкции используемых экстракционных систем ?

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЗИЯ

Удаление радиоактивного Cs-137 из ядерных отходов имеет большое значение как для сохранения окружающей среды, так и для энергосбережения. В обзоре [18] за 2020 год, посвященному развитию технологий сепарации радионуклидов цезия из РАО, говорится о существовании различных методов решения этой задачи. Упомянуты, с указанием конкретных примеров, такие, как химическое осаждение, экстракция растворителем, мембранное разделение и адсорбция. Тем не менее, судя по названию обзора – «Cesium separation from radioactive waste by extraction and adsorption based on crown ethers and calixarenes», авторы отдают пальму первенства жидкостной экстракции, либо ее сочетанию с адсорбцией. Это стало особенно актуально с появлением краун-эфиров и производных каликсаренов, которые, обладая уникальными структурами гость-хозяин, способны избирательно координироваться с ионами цезия и других как щелочных, а также и щелочноземельных элементов.

Авторами [18] были систематически обобщены и проанализированы последние достижения в области применения краун-эфиров и производных каликсаренов для разделения цезия. Особым акцент был сделан на адсорбенты, импрегнированные, например, краун-эфирами, каликсаренами и каликспирролами. Многочисленные исследования, проведенные в этом направлении, свидетельствуют о перспективности использования циклических экстрагирующих агентов в крупномасштабных проектах. Несмотря на недостаток, связанный с образованием дополнительного объема вторичных отходов, метод экстракции растворителем привлекает большое внимание при выделении конкретно цезия из-за его высокой селективности, эффективности и удобства эксплуатации. К тому же, эти супермолекулярные агенты демонстрируют хорошую химическую и радиолитическую стабильность, другими словами, они устойчивы в химически агрессивных средах с высокой радиоактивностью. Количество экстрагентов такого рода, предлагаемых к использованию в больших масштабах, экспоненциально растет из года в год, несмотря на их пока высокую стоимость.

Авторы обзора, ссылаясь на многочисленные примеры, не без основания считают, что структурная модификация каликс[4]аренов, за счет введения в их цепь краун-эфиров, сделает систему более жесткой и существенно повысит их координирующую способность в отношении конкретных ионов металлов.

В работе [19], относящейся к 2010 году, сообщается об исследовании процесса сепарации Cs^+ с помощью экстрагента бис(2-пропилокси) каликс[4]краун-6 (ВРС6) в ионной жидкости $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n=2,4,6$), где $[C_n\text{mim}]^+$ означает 1-алкил-3-метилимидазол, а $[\text{NTf}_2]^-$ - бис(трифторметилсульфонил)имид. Тогда экстракционную систему ради простоты можно обозначить так - ВРС6/RTILs, где аббревиатура RTILs расшифровывается как ионные жидкости при комнатной температуре.

Сначала было исследовано влияние концентрации ВРС6 в органической фазе на экстракцию Cs^+ при комнатной температуре. Затем установили зависимость эффективности экстракции от концентрации HNO_3 и солей в водной фазе. Например,

было установлено, что наивысшее значение эффективности экстракции достигается в нейтральных условиях. С увеличением концентрации кислоты в водной фазе эффективность экстракции резко снижается. Это наблюдение сильно отличается от увиденного при использовании традиционных систем растворителей. Это указывает на то, что здесь может быть задействован другой механизм экстракции. Уменьшение эффективности процесса может быть отнесено на счет конкурентного эффекта от роста присутствия ионов H^+ . На основании полученных результатов был предложен механизм двойного катионного обмена для случая экстракции Cs^+ с помощью ВРС6/RTILs.

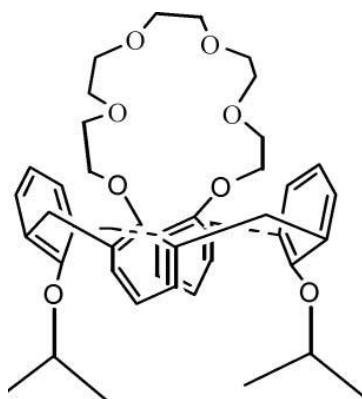


Рис.3 Молекулярная структура бис(2-пропилокси)каликс[4]краун-6 (ВРС6) [19].

Изучалось также радиационное воздействие на систему ВРС6/RTILs. Как упоминалось выше, и экстрагент, и RTIL должны быть устойчивы к высокой дозе облучения для эффективного их использования при выделении радиоактивного Cs^+ . Поэтому оценили радиационную стабильность ВРС6/RTILs путем экстракции Cs^+ с использованием уже облученного RTILs в сочетании с необлученным или облученным ВРС6. Облучение образцов проводили при комнатной температуре с помощью источника $Co-60$. Образцы: 2 мл RTILs или ВРС6/RTILs были подвергнуты γ -облучению при мощности дозы 55–65 Гр $мин^{-1}$. Суммарная доза облучения образца составляла 550 кГр. Авторы заявляют о значительном при этом снижении эффективности экстракции Cs^+ . Дальнейшая их работа будет сосредоточена на механизме радиолитического краун-эфир в ионных жидкостях.

В работе [20], увидевшей свет в 2011 году, авторы поставили перед собой задачу найти новую экстракционную систему для обработки жидких радиоактивных отходов низкого уровня с помощью колоночной хроматографии. Они предложили альтернативу для традиционно используемым в этом случае ионообменным смолам, например, КУ-2. Речь идет об ионообменниках, импрегнированных производными краун-эфиром 4,4'(5')ди-*трет*-бутилбензо-18-краун-6 (DtBB18C6). Например, такими, как – поли(акриламид-акриловая кислота-акрилонитрил)-N,N'-метилendiакриламид-4,4'(5')ди-*трет*-бутилбензо-18-краун-6 [P(AM-AA-AN)-DAM/DtBB18C6].

Отделение радионуклидов от жидких РАО с низким уровнем активности исследовали с помощью колоночной хроматографии с растворами P(AM-AA-AN)-DAM/DtBB18C6 и солями металлов, за поведением которых наблюдали с помощью соответствующих радионуклидов $Co-60$, $Zn-65$, $Cs-134$ и $Eu-(152+154)$. Предварительное концентрирование на колонке и выделение всех изучаемых радионуклидов проводили с использованием азотной и/или щавелевой кислот различных концентраций. Все данные были получены в

колонке с неподвижным слоем при комнатной температуре с использованием различных высот слоя и скоростей потока. Результаты проведенных авторами экспериментов демонстрируют высокую степень сорбции Cs, Co, Zn и Eu на хроматографической колонке при отделении их от РАО.

В 2013 году была опубликована работа японских ученых [21] в которой предлагается вариант многоступенчатой экстракции цезия из азотной кислоты с помощью одного жидкостно-жидкостного противоточного центробежного экстрактора с вихрями Тейлора. Авторы соглашались с тезисом о том, что продукты деления, выделяющие значительное количество тепла и радиоактивности, такие как Cs-137, оказывают большое негативное влияние на обращение с ВАО. Они считают, что для отделения таких ядер желателен небольшой и высокопроизводительный экстрактор. В качестве экстрагента использовали каликс[4]арен-бис(т-октилбензо-краун-6) (BOVCalixC6), в качестве модификатора фазы - 1-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-3-(4-*sec*-бутилфенокси)-2-пропанол (Cs-7SB) и триоктиламин (ТОА) как ингибитор.

Одним из основных методов выделения радиоактивных веществ из ОЯТ является использование нескольких одновременно и непрерывно работающих центробежных экстракторов. Однако тяжелые условия эксплуатации, связанные с постоянной сложной регулировкой скорости потока, скорости вращения ротора и т.д. требуют много времени для настройки. К тому же следует избегать задержек на длительное время из-за возможного радиолитического разложения растворов и химических компонентов. Поэтому экстракторы для разделения небольших количеств веществ, обеспечивающие быструю и эффективную экстракцию, всегда желательны.

В свете этого авторы разработали противоточный центробежный экстрактор жидкость-жидкость, который индуцирует серию вихрей Тейлора, и успешно его испытали. Для достижения этой цели им пришлось преодолеть принципиальную трудность, связанную с медленной кинетикой процесса Cs с помощью выбранной экстракционной системы.

С этой целью была повышена температура с 25 до 35°C, что увеличило скорость диффузии и скорость образования комплексов Cs-BOVCalixC6-NO₃. Несмотря на ухудшение процента экстракции из-за сдвига химического равновесия, количество нескольких теоретических стадий стало выше при использовании одного центробежного экстрактора. Тефлоновый ротор был заменен на ротор из липофильной эпоксидной смолы. В результате характеристики диспергирования органика-вода улучшились, что также способствовало увеличению количества теоретических ступеней до 2,2 по сравнению с 1,5 ступенями при использовании тефлонового ротора при скорости вращения 1400 об/мин.

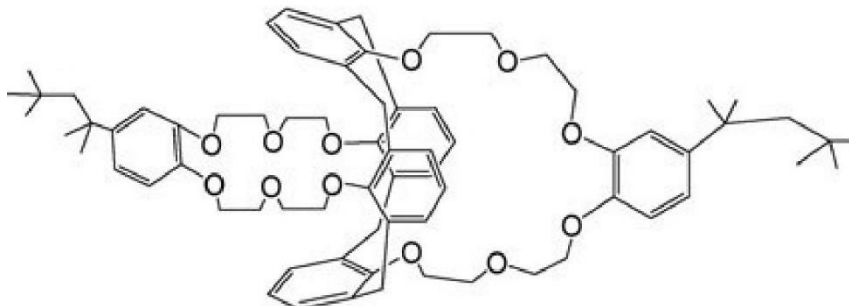


Рис.4 Молекулярная структура каликс[4]арен-бис(т-октилбензо-краун-6) (BOVCalixC6) [21].

Таким образом, авторам удалось продемонстрировать на практике, что экстракция с несколькими теоретическими ступенями («тарелочками») возможна с помощью лишь одного противоточного центробежного экстрактора жидкость-жидкость с вихрями Тейлора даже в случае медленной кинетики экстракции, такой как при выделении Cs с помощью BOVCalixC6.

В работе [22], опубликованной в 2014 году было исследовано селективное отделение цезия от смоделированного жидкого раствора высокого уровня активности с использованием в качестве экстрагента 1,3-диоктилоксикаликс[4]арен-бензокраун-6 (СВС). Работа проводилась с применением двух различных фазовых модификаторов: изодецилового спирта (IDA) и *орто*-нитрофенилгексилового эфира (*o*-NPHE). СВС был выбран, так как он обеспечивает лучшую селективность Cs⁺ по сравнению с ионами Na⁺ при небольшом снижении эффективности экстракции цезия.

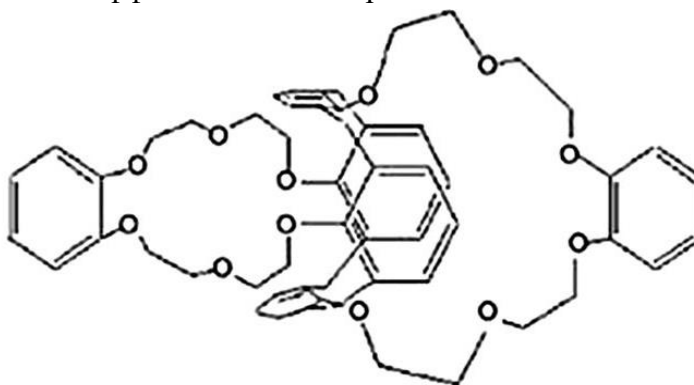


Рис.5 Молекулярная структура каликс[4]арен-бензо-бис-краун-6 (СВС) [24].

Было проведено подробное исследование влияния на эффективность экстракции Cs различных параметров, таких как концентрация модификаторов фазы, концентрация HNO₃ в водной фазе, концентрация лиганда, концентрация нитрат-иона и влияние температуры. Концентрация модификаторов фазы была оптимизирована до 30% в *n*-додекане для обеспечения оптимального извлечения цезия. Стехиометрия экстрагированного комплекса, определенная методом дифференциального анализа, показывает молярное соотношение CsNO₃: СВС: HNO₃ 1:1:1. Было обнаружено, что процесс экстракции является экзотермическим, как было определено по графику зависимости log K_{ex} от 1/T.

Пригодные для использования на практике коэффициенты распределения 1,8 и 2,87 были получены при концентрации 3,5 М азотной кислоты для систем СВС с модификаторами IDA и *o*-NPHE, соответственно.

Авторы показали, что система в составе экстрагента 0,01М СВС/30% фазовый модификатор/*n*-додекан оказалась эффективной для селективного отделения цезия от смоделированного раствора жидких ВАО.

В этом же 2014 году появилась публикация [23], в которой сообщалось о синтезе нового супермолекулярного экстрагента под названием тетра-*трет*-бутил-каликс[4]-бис[(4-метил-1,2-фенилен-краун-6)] (*TertButylCalixC*).

Были выполнены эксперименты по экстракции Na (I), K (I), Rb (I), Cs (I), Sr (II), Ba (II), Ru (III) и Fe (III) из водных растворов с использованием системы *TertButylCalixC*/*o*-нитроанизол, где последний выполнял роль модификатора-разбавителя. Были получены

данные по влиянию на ход экстракции следующих факторов: концентрации HNO_3 , времени контакта и температуры. Равновесие устанавливалось в течение 30 минут, что подразумевает быструю кинетику экстракции. Оптимальная рабочая температура составляла 298 К. Стехиометрия *TertButylCalixC* и Cs (I), по данным масс-спектрометрии с ионизацией электро-распылением, показала молярное соотношение 1:1. Было обнаружено, что экстракционная система *TertButylCalixC*/*o*-нитроанизол была эффективной для селективного удаления Cs (I), демонстрируя замечательные характеристики процесса сепарации.

Посмотрим, например, на график зависимости коэффициента распределения исследуемых металлов D от времени контакта в условиях: $[\text{HNO}_3]_{(a)} = 4,0 \text{ M}$, $[\text{TertButylCalixC}]_{(a)} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Metals}]_{(a)} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, соотношение фаз = 1:1.

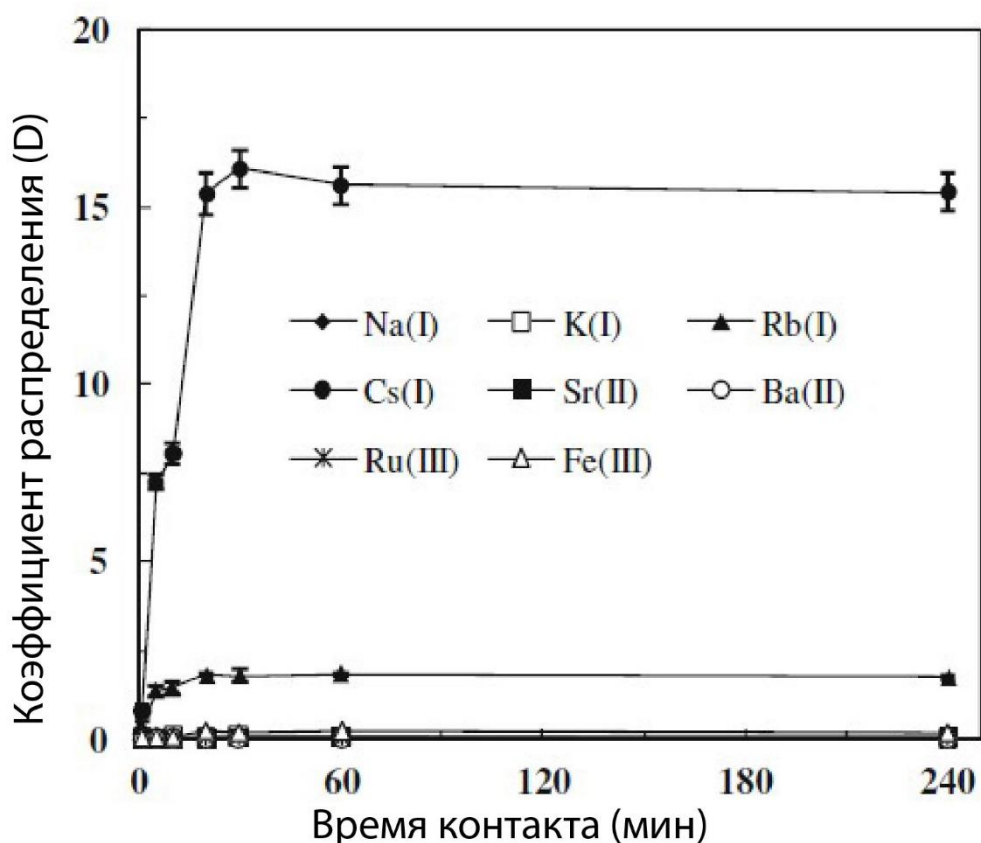


Рис.6 Влияние времени контакта на коэффициент распределения исследуемых металлов. $[\text{HNO}_3]_{(a)} = 4.0\text{M}$, $[\text{TertButylCalixC}]_{(a)} = 8.0 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Metals}]_{(a)} = 5.0 \times 10^{-4}\text{M}$, $T = 298 \text{ K}$, Соотношение фаз = 1:1

Коэффициент распределения (D) рассчитывали по формуле (1), беря соотношение равновесной концентрации иона металла в органической фазе (o) и в водной фазе (a) после экстракции:

$$D = C_{(o)} / C_{(a)} \quad (1),$$

где $C(o)$ и $C(a)$ обозначают равновесные концентрации исследуемых металлов в органической фазе и водной фазе после экстракции, соответственно. Из представленных на графике данных следуют два важных вывода: - время установления равновесия в системе не превышает 30 минут для тестируемых ионов; - D_{Cs} превышает для данных условий значение 17, в то время как коэффициент распределения остальных колеблется в узком интервале между 0 и 2. Было также установлено, что эффективность экстракции существенно зависит от концентрации кислоты в водной фазе. Максимальных значений D у всех тестируемых ионов достигает при использовании 4М HNO_3 . Повышение температуры неблагоприятным образом сказалось на процессе экстракции: подходящая температура составляла 298К. Авторы [23] справедливо считают, что система TertButylCalixC/o-нитроанизол способна эффективно и избирательно извлекать Cs (I) из водных растворов.

Обращает на себя внимание работа [24], также опубликованная в 2014 году, посвященная исследованию радиолитической стабильности недавно разработанных систем растворителей для извлечения Cs-137, содержащих четыре коммерчески доступных лиганда (экстрагента), приготовленных на основе каликс[4]краун-6.

Это каликс[4]арен-бис-краун-6 (CC), каликс[4]арен-бензо-бис-краун-6 (CBC), каликс[4]арен-нафто-бис-краун-6 (CNC) и бис-(октилокси)каликс[4]арен-моно-краун-6 (CMC), растворенные в фенилтрифторметил-сульфоне (PTMS).

Радиолитическую стабильность оценивали по значениям абсолютного коэффициента распределения (D_{Cs}) при данной концентрации азотной кислоты, а также по составу экстрагированных веществ. Продукты радиолитической деградации идентифицировали методом ГХ/МС (Газовая хроматография/Масс-спектрометрия).

По результатам проведенных исследований радиолитической стабильности экстрагенты выстроились в следующем порядке: CBC > CC > CNC ~ CMC. Авторы пришли к выводу, что система (CBC + PTMS в качестве растворителя) наиболее устойчива и обладает хорошими возможностями рециркуляции в процессе сепарации радионуклидов Cs из жидких ВАО.

В том же 2014 году эти же авторы опубликовали в другом журнале статью [25], в которой более подробно осветили достижения в области создания радиолитически стойких комплексообразователей на основе каликс[4]краун-6. Однако в этой работе индийских ученых приведен несколько иной порядок выстраивания приоритетов: CBC > CNC > CMC ~ CC, что объясняется уже не различиями в их радиолитической стойкости, а в эффективности экстракции различных ионов из азотнокислых растворов. Было исследовано влияние концентрации HNO_3 на D_{Cs} . Установлено, что наиболее эффективно Cs экстрагируется из водных растворов 3М HNO_3 .

Авторы замечают, что хотя аналогичные исследования с этими экстрагентами проводились ранее, но в них в качестве разбавителей выступали традиционно используемые вещества, например, нитробензол и толуол. Использование авторами в этом качестве фенилтрифторметил-сульфона (PTMS) заметно улучшило все характеристики процесса селективного выделения Cs из азотнокислых растворов. Было также отмечено, что десорбция экстрагированного Cs-137 существенно упрощается, если органическая фаза дополнительно содержит небольшое количество (0,5 об.%) Alamine 336 в качестве модификатора.

Ввиду высокой концентрации Cs-137 в жидких ВАО, предлагается повысить концентрацию экстрагента. Кроме того, авторы намерены в дальнейшем проводить исследования с использованием смоделированных высокоактивных отходов, а также фактических HLLW для оценки полезности предлагаемых систем растворителей для извлечения Cs.

Перед нами еще одна работа 2014 года [26]: «Селективное удаление цезия из жидких радиоактивных отходов с помощью представителя нового класса конъюгированных адсорбентов, импрегнированных краун-эфирами». Авторы считают, что сопряженные (или, иначе, конъюгированные) материалы могут обеспечивать сохранение химической функциональности лиганда к комплексообразованию с ионами металлов, которая важна в случае их использования в устройствах, предназначенных для удаления и разделения ионов. для практических приложений, таких как устройства для разделения и удаления.

В этом исследовании авторы предложили разработали адсорбент, импрегнированный комплексообразователем, для селективного удаления цезия (Cs) из радиоактивных жидкостей. Адсорбент синтезировали путем прямой иммобилизации дибензо-24-краун-8 эфира (DB24C8) на неорганическом пористом диоксиде кремния.

По данным электронной микроскопии конъюгированный адсорбент имеет сферические наноразмерные полости с большой площадью поверхности и высоким значением отношения площади поверхности к объему, что позволяет существенно увеличить равновесную сорбционную способность по Cs.

Эффективные параметры, такие как pH раствора, время контакта, начальная концентрация Cs и маскирующее влияние ионов Na и K, систематически оценивались и оптимизировались.

Было установлено, что значение pH раствора играет важную роль в процессе: максимальные значения сорбции были получены в области нейтрального значения pH. Сам процесс имеет относительно быструю кинетику и завершается за 60 мин.

Полученные результаты показали, что адсорбент демонстрирует высокую селективность по Cs, даже в присутствии заметных концентраций Na и K. Адсорбированный Cs элюировали 0,20 М HCl кислотой и одновременно регенерировали в исходную форму для следующих операций сорбции Cs. Более того, адсорбент был обратимым и мог использоваться в течение многих циклов в операциях сорбции и регенерации.

Так при проведении контрольных опытов радиоактивным Cs, в оптимальных экспериментальных условиях (при pH 7,0 для 1,0 мл раствора Cs-137, с исходной активностью 112 Бк) адсорбент порциями (по 10 мг каждая) использовали для обработки активного водного раствора. Время контакта радиоактивного Cs с адсорбентом составляло 0,5, 2 и 6 часов. После этого твердый адсорбент отделяли фильтрованием и анализировали радиоактивность раствора. Результаты показали, что адсорбент существенно снижает радиоактивность исходного раствора: через 0,5 часа контакта радиоактивный Cs был удален на 95%. При увеличении времени контакта до 6 ч радиоактивная концентрация полностью удалялась. Однако короткого времени контакта было достаточно, чтобы наблюдать максимальную эффективность импрегнированного адсорбента.

Была изучена также сорбция радиоактивного Cs в присутствии различных концентраций ионов K и Na. В присутствии K (1,03 мМ) эффективность удаления Cs составляла 70%. Аналогичным образом, в присутствии 1,54 мМ K эффективность

удаления была определена как 64%. Кроме того, эффективность удаления составляла 75% даже в присутствии 3,48 мМ Na.

Если эксплуатационные расходы удастся существенно снизить, тогда разработанный авторами адсорбент станет потенциальным кандидатом для его реального применения в крупномасштабных работах, например, для удаления Cs-137 из загрязненного ила и очистке охлаждающей воды на АЭС Фукусима-Дайити, Япония.

Еще одна публикация появилась в 2014 году. В работе [27] индийские коллеги сообщили об успешной разработке ими нового процесса выделения цезия из кислого раствора РАО с использованием экстракционной системы: 1,3-диоктилоксикаликс[4]арен-краун-6 (CC6) + n-додекан, модифицированной изодециловым спиртом. Процесс экстракции Cs был оптимизирован при использовании следующего состава: 0,03 М CC6 + разбавитель-модификатор 30% изо-деканол/n-додекан.

Проверяли зависимость экстракционной способности системы от концентрации HNO_3 в диапазоне от 1 до 6,0М. Экстрагент показал достаточно высокие значения D_{Cs} при использовании 4М HNO_3 и хорошую селективность по цезию.

Сравнительно легко протекает процедура выделения Cs из органической фазы деионизированной водой. Стехиометрия экстрагированного комплекса показывала образование сольватированных ионов в виде $\text{CsCC6}^+ \cdot \text{HNO}_3$ и NO_3^- . Экстракционная система продемонстрировала достаточно высокую устойчивость к гидролизу и радиолизу.

Работа противоточного смесителя-отстойника с четырьмя стадиями экстракции, двумя промывками и четырьмя этапами реэкстракции позволила извлечь около 99% цезия с очень высокой селективностью из смоделированного раствора ВАО.

Эксперименты продемонстрировали эффективное использование системы CC6+изодециловый спирт/n-додекан для сепарации цезия из азотнокислых модельных ВАО. Авторы надеются, что это поможет в дальнейшем использовать данную технологическую схему и для эффективного извлечения цезия из реальных ВАО.

Работа [28] китайских исследователей также датируется 2014 годом. В ней сообщается о синтезе двух новых макропористых гибридных супермолекулярных материала в виде структуры - диоксид кремния-полимер-каликс[4]краун.

Это 25,27-бис(n-октилокси)каликс[4]арен-краун-6 ($\text{BnOCalix [4]C6}/\text{SiO}_2\text{-P}$) и 25,27-бис(изо-октилокси)каликс[4]арен-краун-6 ($\text{BiOCalix[4]C6}/\text{SiO}_2\text{-P}$).

Для получения идеальных пористых неорганических-органических гибридных материалов авторами ранее был разработан метод синтеза, состоящий из двух стадий, стадии полимеризации *in situ* и стадии вакуумной пропитки. Во-первых, инертный мономер, стирол, был первоначально введен для сополимеризации *in situ* с дивинилбензолом на поверхности носителя из диоксида кремния для модификации его гидрофильной поверхности. Затем более сложные и селективные лиганды были легко импрегнированы в поры кремнезема для синтеза инновационных органо-неорганических гибридных материалов. На основе этого метода мы подготовили несколько макропористых материалов на основе кремнезема для выделения многих элементов, например, стронция [8].

Полученные материалы были исследованы и охарактеризованы различными методами: с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), термогравиметрического

анализа (TGA), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR), изотерм адсорбции-десорбции азота, твердотельного ЯМР, порошковой рентгенографии.

Далее была исследована адсорбция некоторых типичных продуктов деления и элементов, не относящихся к таковым. Это Na (I), K (I), Rb (I), Cs (I), Sr (II), Ba (II), La (III), Y (III), Pd (II), Ru (III), Zr (IV) и Mo (VI), с использованием $\text{VnOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ и $\text{BiOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ в растворе HNO_3 . Утечка материалов в растворе HNO_3 оценивалась анализом общего органического углерода (TOC).

Изучение влияния на коэффициент распределения K_d времени контакта показало, что для обеих систем выход на максимальные значения для всех тестируемых элементов происходит за время чуть более 60 минут. При этом система $\text{VnOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ показывает лучшую и эффективность и селективность сорбции Cs - K_d более $60 \text{ см}^3/\text{г}$, в то время как для всех значения K_d расположены в диапазоне от 0 до $12 \text{ см}^3/\text{г}$. При использовании $\text{BiOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ картина незначительно меняется: K_d для Cs опускается до значения ок. $40 \text{ см}^3/\text{г}$, а на твердое второе место выходит Rb, поднимаясь с 6 до $12 \text{ см}^3/\text{г}$. При исследовании влияния концентрации азотной кислоты на процесс, картина повторяется, с той лишь разницей, что при использовании $\text{VnOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ значение K_d для Cs достигает потолка в $85 \text{ см}^3/\text{г}$. Этот результат наблюдался для растворов 3M HNO_3 . Все данные получены авторами для температуры 298K.

Таким образом, гибриды $\text{VnOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ и $\text{BiOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ продемонстрировали превосходную адсорбционную способность и высокую селективность в отношении Cs (I) по сравнению со всеми другими протестированными металлами, а $\text{VnOCalix}[4]\text{C}_6/\text{SiO}_2\text{-P}$ является перспективным кандидатом для использования в процессе сепарации Cs из азотнокислых растворов ВАО.

В 2015 году в России вышла работа [29] посвященная изучению физико-химических закономерностей сорбционного извлечения цезия, которые важны для разработки технологических параметров процесса – кинетики, изотерм, селективности. Ранее авторами был получен новый гибридный сорбент импрегнированием лиганда дибензо-24-крауна-8 (ДБ24К8) в полимерный неионогенный носитель «Поролас-Т», который представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола [30]. Этот материал в качестве носителя в синтезе других гибридных сорбентов успешно применялся, например, в работах по извлечению Sr(II) [9,11,12,14,15].

В настоящей работе исследования проводились на модельных нерадиоактивных водных растворах, содержащих ионы Cs(I), Na(I), K(I), Rb(I), Ca(II), Sr(II), Co(II). Исследовали различные физико-химические характеристики сорбции. Данные по изучению кинетики процесса показали, что равновесие процесса сорбции достигается в течение 2 сут. Результаты по селективности процесса свидетельствуют о том, что используемый сорбент проявляет селективность по отношению к цезию.

Десорбцию цезия производили с помощью сильных растворов HNO_3 , но даже при использовании с этой целью концентрированной азотной кислоты смогли перевести в водную фазу всего около 50% цезия. С точки зрения авторов, не вызывает сомнения необходимость дальнейшего изучения сорбции Cs как на модельных, так и на реальных радиоактивных растворах.

В 2016 году была опубликована очередная работа [31] японских ученых, авторов публикации [26], по сходной тематике: «Инкапсуляция цезия из загрязненной воды с

помощью высокоселективного органо-неорганического мезопористого гибридного адсорбента».

Авторы напоминают, что после аварии на АЭС «Фукусима-дайти» в 2011 году огромное количество радионуклидов, включая радионуклиды цезия (Cs), стронций и др., было выброшено в окружающую среду. Среди радионуклидов, радиоактивный цезий, особенно Cs-137, привлек внимание ученых из-за длительного периода полураспада (30,4 года), высокой растворимости в воде, усваиваемой морскими животными, прямого загрязнения пищевых цепей человека и энергетического гамма-излучения. Таким образом, удаление Cs из загрязненной воды крайне необходимо для защиты здоровья человека.

Авторы считают, что среди множества альтернатив именно адсорбенты, функционализированные лигандами, являются одними из подходящих материалов для высококачественной очистки воды благодаря простоте реализации и легко достижимым результатам по снижению уровня загрязнения. Кроме того, эти пористые материалы обладают высокой адсорбционной способностью и селективностью по отношению к ионам целевого металла, и поэтому они более привлекательны, чем традиционные ионообменные материалы.

В последнее время модификация мезопористого кремнезема функциональными органическими лигандами привлекла внимание для разделения и удаления ионов различных металлов из загрязненной воды. Сама природа органических лигандов оказывает большое влияние на успешную иммобилизацию на мезопористом диоксиде кремния.

Авторы разработали новый эффективный мезопористый гибридный адсорбент (МНА) для селективного удаления Cs из загрязненной воды. Был синтезирован макроциклический комплекс ди-о-бензо-п-ксилил-28-краун-8-эфир (DOBPHX28C8) и с помощью метода прямой иммобилизации успешно закреплен на мезопористом диоксиде кремния.

Эффективность адсорбции Cs на МНА рассматривали в различных экспериментальных условиях, включая исходный pH раствора, время контакта, начальные концентрации Cs, присутствие в растворе большого количества калия (K) и натрия (Na). Приемлемым значением pH для эффективного удаления Cs сочли 5,50.

Эффективность адсорбции Cs составила более 75% и 89% даже в присутствии больших количеств других металлов. Содержание K и Na в некоторых образцах превышало содержание Cs в 1025 и в 1739 раз, соответственно. Исследование рекстракции показало, что процесс адсорбции оставался относительно стабильным даже после шести последовательных циклов адсорбции-элюирования на одном образце.

Авторы считают, что самый быстрый массовый перенос, высокая селективность, адсорбционная эффективность, а также возможность многократного использования делают МНА многообещающими для очистки загрязненной воды в районе Фукусимы.

В работе 2016 года [32] сообщается о разработке нового гибридного мезопористого адсорбента, иммобилизованного дибензо-30-краун-10-эфиром (DB30C10). Он предназначен для выделения Cs из сточных вод с высоким содержанием этого элемента.

Авторы напоминают, что в Фукусиме высокорadioактивные сточные воды, содержащие большое количество солей, образовались после аварийного охлаждения морской водой. Точно так же проблема усугубилась из-за небольших и крупных утечек

сточных вод из резервуаров для хранения, которые были установлены на ранних этапах инцидента.

Таким образом, очистка радиоактивных сточных вод имеет большое значение для ученых-ядерщиков из-за попадания радионуклидов в почву и водоемы после аварии на АЭС «Фукусима-дайти». В частности, удаление радиоактивного Cs представляет собой серьезную экологическую проблему из-за неблагоприятных эффектов воздействия излучения от Cs-137 на организм. Следовательно, разработка подходящих материалов имеет решающее значение для эффективного удаления Cs из сточных вод. В этой связи, пристальное внимание ученых привлекли неорганико-органические наноматериалы, с иммобилизованными в них лигандами. Такого рода структуры специально рассчитаны на извлечение ионов металлов из водных сред, из-за их специфической способности к комплексообразованию. В настоящее время востребованы новые надежные, эффективные и экономичные технологии, не требующие при их разработке и эксплуатации больших капиталовложений.

Целью данной работы являлось изучение адсорбции Cs из жидких РАО с использованием наноматериалов, полученных на основе краун-эфира с большим размером кольца с помощью нанотехнологий.

В этом исследовании лиганд DB30C10 был импрегнирован в матрицу диоксида кремния с использованием метода прямой иммобилизации. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), ПЭМ и метод адсорбции-десорбции N_2 использовались для оценки свойств мезопористого кремнеземного субстрата и мезопористого адсорбента с включенным супрамолекулярным лигандом.

Была проведена серия экспериментов для оценки влияния на сорбцию ионов Cs различных экспериментальных параметров: pH раствора, времени контакта, начальной концентрации ионов Cs, присутствия конкурирующих ионов Na и K, эффекта регенерации с использованием подходящего элюента.

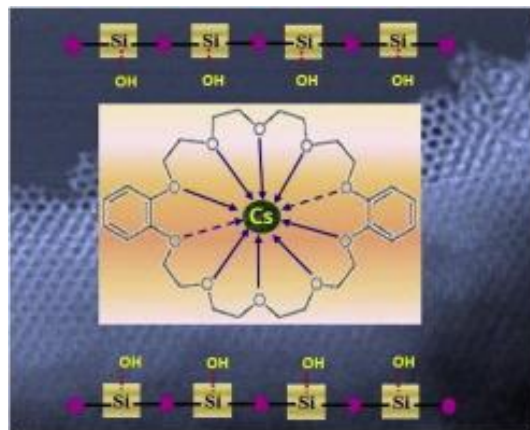


Рис.7 Условная схема включения Cs в комплекс с супрамолекулярным лигандом [32].

Было, например, экспериментально установлено, максимальная эффективность адсорбции Cs достигается при значении pH 5,5.

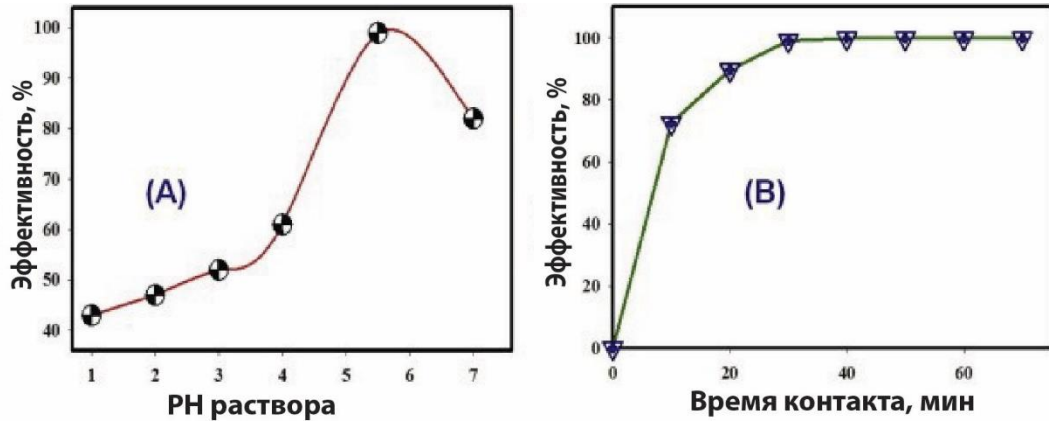


Рис.8 Влияние рН на оценку эффективности адсорбции Cs мезопористым адсорбентом (А) и влияние времени реакции на кинетические характеристики определения (В), где начальная концентрация Cs составляла 0,015 мМ и 0,038 мМ для влияния рН и времени реакции, соответственно.

Особый интерес представляет влияние на сорбцию Cs конкурирующих ионов. Селективность по ионам Cs для мезопористых частиц является важным фактором, поскольку в большом количестве присутствуют несколько одновременно существующих ионов металлов, таких как натрий Na и калий K. Поэтому влияние таких ионов было исследовано при охлаждении реактора Фукусима морской водой. Авторы оценивали этот эффект в условиях, когда концентрация Cs была зафиксирована на уровне 0,0075 мМ, а концентрация Na или K варьировалась от 0,128 до 13,04 мМ. Эффективность адсорбции ионов Cs снижалась по мере увеличения концентрации Na или K. Этот результат можно объяснить двумя способами: конкурентной адсорбцией или действием противоионов во время процесса адсорбции.

Исследовалась также процедура реэкстракции Cs и регенерации адсорбента. Адсорбент эффективно элюировали HCl и затем регенерировали для следующего цикла. Только после семи циклов эффективность адсорбции несколько снизилась. Экспериментальные данные показали, что новый мезопористый адсорбент продемонстрировал способность к регенерации ионов Cs для потенциального использования в больших масштабах. Поэтому постулируется, что мезопористый адсорбент с превосходной адсорбционной способностью, селективностью и эффективной регенерационной способностью может быть применен для удаления радиоактивного Cs из жидких ВАО.

В 2016 года была опубликована еще одна работа индийских ученых [33], в которой предлагалась новая экстракционная система в виде жидких мембран на полых волокнах, предназначенная для селективного отделения радиоактивного Cs из жидких РАО.

В одной из предыдущих работ авторы обосновали возможность использования в жидкой мембране системы каликс[4]арен-бензо-бис-краун-6 (СВС) во фторированном разбавителе (PTMS), выполняющего функции растворителя-носителя [34]. Еще раньше ими было проведено исследование по выделению методом экстракции ионов Cs⁺ из кислых исходных растворов [27]. При этом использовался бис-(октилокси)каликс[4]арен-моно-краун-6 (СМС), растворенный в 30% *изо*-деканол/*n*-додекан в качестве разбавителя [27].

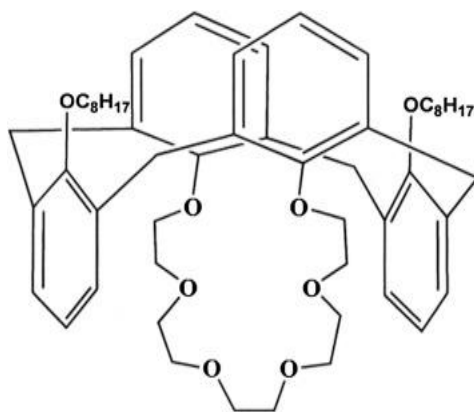


Рис.9 Молекулярная структура бис-октилоксиликаликс[4]арен-монокраун-6 (СМС) [27,33].

В настоящей работе была изучена возможность применения системы СМС+30% *изо*-деканол/*n*-додекан для селективного извлечения радиоактивного Cs из кислых исходных растворов с использованием метода жидкой мембраны на основе полых волокон (HFSLM). В ходе работы были оптимизированы различные экспериментальные условия и параметры диффузии с целью более эффективного извлечения Cs.

Было установлено, что извлечение цезия увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе с 1М до 6М HNO_3 . Уже при умеренной кислотности 4М HNO_3 , которая часто встречается в ВАО, почти количественный (>99%) перенос цезия стал возможен в течение 2 часов работы в количестве 300 мл. Скорость существенно падала в условиях моделирования высокоактивных отходов из-за наличия в растворе больших концентраций цезия (0,32 г/л). В этом случае перенос >90% Cs осуществлялся в течение 6 часов. Эффективность процесса транспортировки можно повысить в системе с HFSLM, увеличив площадь рабочей поверхности до 1800 cm^2 . Стабильность мембраны была превосходной, что было подтверждено через 12 дней непрерывной работы. На основании проделанной работы, авторы делают вывод о возможности практического применения экзотических лигандов, таких как СМС, с использованием метода жидкой мембраны (HFSLM), для обработки ВАО с целью селективного извлечения радионуклидов цезия.

В этом же 2016 году появилась интересная работа [35] в которой сообщалось о получении нового супрамолекулярного гибридного материала для сепарации Cs(I) из жидких РАО, на основе экстрагента 1,3-каликс[4]арен-бис(наф-краун-6) (CalixBNaphC).

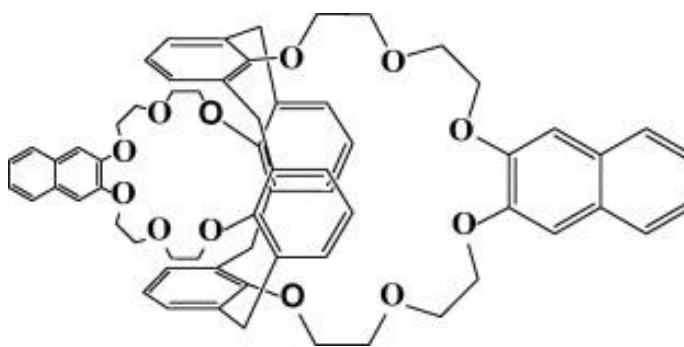


Рис.10 Молекулярная структура 1,3-каликс[4]арен-бис(наф-краун-6) (CalixBNaphC) [35].

Реагент был импрегнирован *in situ* в структуру кремнезема, точнее, иммобилизован порами частиц $\text{SiO}_2\text{-P}$. Полученный материал (CalixBNaphC) $\text{@SiO}_2\text{-P}$ был идентифицирован с помощью нескольких методов, таких как сканирующая электронная микроскопия (SEM), ИК-Фурье спектроскопия (FT-IR) и другие.

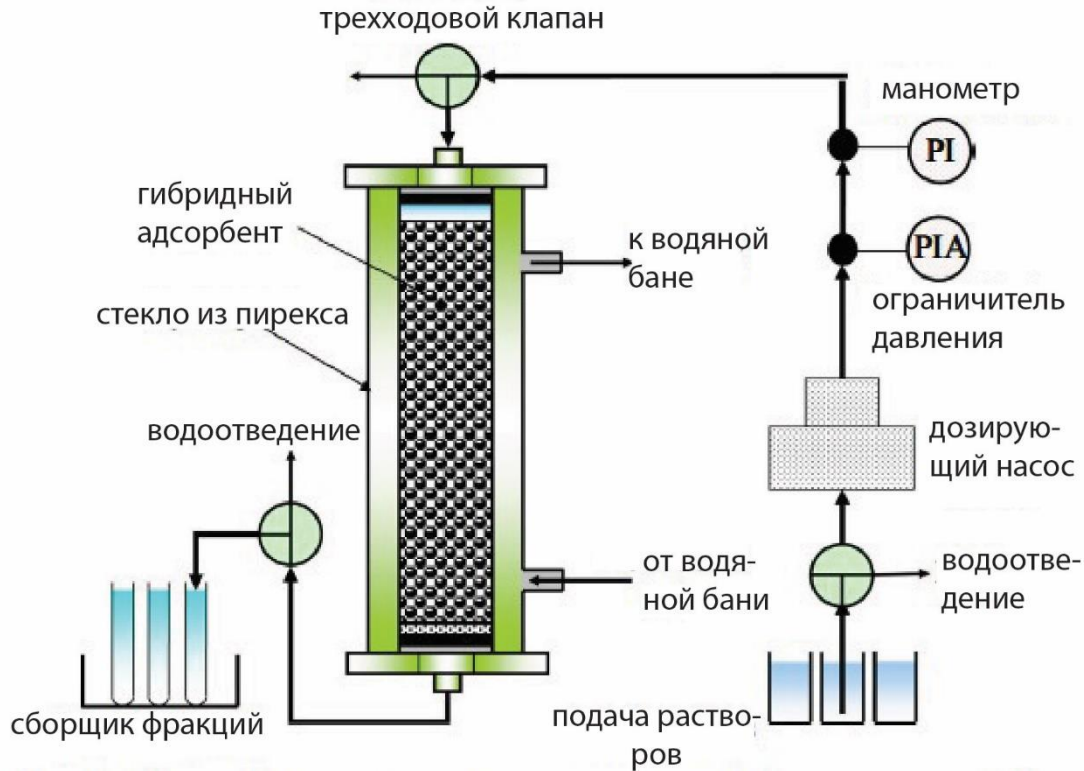


Рис.11 Принципиальная схема экспериментальной установки для извлечения Cs (I) с помощью CalixBNaphC @ $\text{SiO}_2\text{-P}$ [35].

Было изучено влияние времени контакта и концентрации HNO_3 (в диапазоне 0,4–6,0 М) на эффективность адсорбции с применением CalixBNaphC $\text{@SiO}_2\text{-P}$ как Cs(I), так и некоторых типичных металлов (в том числе, относящихся к продуктам деления): Sr (II), Ba (II), Na (I), K (I), Rb (I), Cs (I), Fe (III) и Pd (II).

Оптимальная концентрация HNO_3 для адсорбции Cs(I) находилась в диапазоне 2,0–3,0 М. Коэффициенты распределения выходили на максимальные значения за время около часа в оптимальных условиях: раствор 3М HNO_3 и температура 298К. В «периодических» экспериментах по сепарированию Cs (I) на отдельных образцах было выполнено по шесть циклов адсорбция-десорбция. Эффективность извлечения Cs (I) достигала значения более 99,1%.

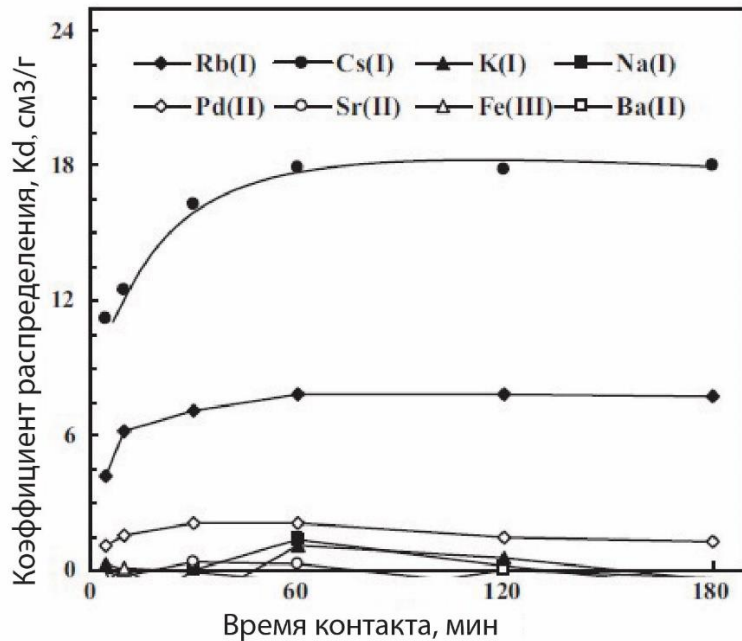


Рис.12 Зависимость поглощения исследуемых металлов на CalixBNaphC@SiO₂-P от времени контакта в 3,0 М HNO₃ при 298 К. [Металл]: 5 мМ, соотношение фаз: 0,25 г/5 см³ [35].

Как видно из диаграммы, CalixBNaphC6 @ SiO₂-P показал отличную способность к поглощению и высокую селективность по Cs (I) по сравнению со всеми другими протестированными металлами, за исключением Rb (I).

В периодических экспериментах процент удаления Cs (I) в циклах адсорбции и десорбции превышал 99,1%. Извлечение Cs (I) из раствора 3,0М HNO₃ в этом случае проводили с использованием насадочной колонки, начиненной CalixBNaphC6 @ SiO₂-P. Cs (I) эффективно элюировался водой вместе с Rb (I).

По результатам проведенных исследований был разработан новый экстракционно-хроматографический процесс эффективного и селективного извлечения Cs (I) с помощью CalixBNaphC6@SiO₂-P, под названием PCEC (Partitioning of Cesium by Extraction Chromatography).

Авторы считают, что полученный новый адсорбент перспективен для целей практического использования при отделении Cs (I) от других щелочных и щелочноземельных металлов. Это даст реальный вклад в значительное снижение радиоактивности ВАО перед следующими этапами их переработки.

Работа [36] вышла в свет в 2016 году. Авторы – ученые из Японии - сообщили о создании нового надежного гибридного адсорбента для эффективного извлечения радиоактивного цезия из загрязненных сточных вод. В преамбуле они снова заострили внимание на экологической стороне дела. «Удаление цезия (Cs) из жидких сточных вод ядерных установок стало новой проблемой для охраны здоровья населения после аварии на АЭС «Фукусима-дайти». С целью оказания помощи в ликвидации последствий этой катастрофы они и разработали новый макроциклический лиганд o-benzo-p-xuyl-22-crown-6-ether (OBPX22C6). Он был синтезирован и успешно иммобилизован на мезопористом диоксиде кремния для получения гибридного адсорбента. Дальнейшие действия по изучению влияния различных технологических факторов на эффективность сорбции им

различных металлов и, главное, селективность по отношению к Cs(I), следуют параллельным курсом с методикой, изложенной в работе [32]. То есть, потенциал возможностей предлагаемого гибридного адсорбента, как селективного по отношению к Cs, оценивали с точки зрения эффективности, селективности и возможности повторного использования. Экспериментальные данные показали, что процесс удаления Cs был быстрым и достигал максимума эффективности за весьма короткое время, около 20 минут. Исследование влияния на эффективность сорбции значения pH показало, что в условиях содержания в 10 мл исходного раствора 0,03 мМ Cs и 10 мг адсорбента, эффективность сорбции резко возрастает с увеличением pH от 1 к 7.

Влияние конкурирующих ионов сказывалось по-разному. Na(I) практически не оказывал влияния на адсорбцию Cs(I). Даже при содержании 13,04 мМ Na в 10 мл раствора, эффективность сорбции Cs не опускалась ниже 77%. K(I) заметно влиял на этот показатель, по-видимому, из-за соразмерности ионных радиусов K^+ и Cs^+ . При содержании 7,69 мМ K в 10 мл раствора эффективность сорбции Cs опускалась чуть ниже 60%.

Тем не менее, авторы считают, что благодаря высокой селективности и возможности повторного применения, синтезированный гибридный адсорбент имеет большие шансы быть использованным в работах по удалению Cs из сточных вод Фукусимы.

В 2017 году коллектив химиков из Индии предложил нашему вниманию результаты своих новых разработок [37] по исследованию возможности использования производных каликс[4]арен-краун-6 для селективного извлечения радионуклидов Cs из ВАО. Таким образом, задача, которую поставили перед собой авторы, фактически не изменилась [22,24,25,33].

В настоящей работе для получения новой информации были использованы два метода: метод экстракции и метод жидкой мембраны на основе полых волоконных контакторов для отделения радио-цезия от реальных растворов ВАО с использованием двух систем растворителей для каликс[4]арен-краун-6. В случае использования метода жидкостной экстракции использовали для комплексообразователя каликс[4]арен-бис-бензо-краун-6 (СВС) растворитель - фенилтрифторметил-сульфон (PTMS). Для работы методом жидкой мембраны использовали контактор с полисульфоновым волокном и экстрагент - бис-октилбензокаликс[4]арен-моно-краун-6 (СМС) с модификатором - 40% изо-деканол + 60% н-додекан.

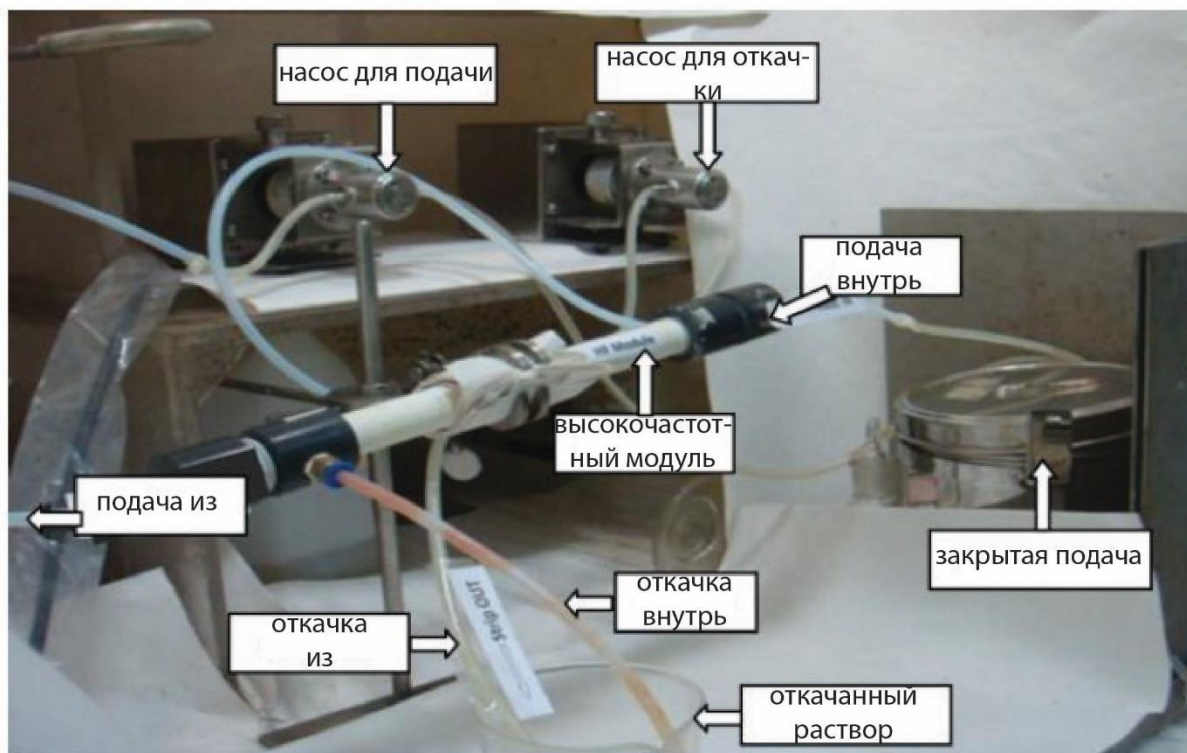


Рис.13 Фотография полого волоконного контактора, используемого в настоящем исследовании [37].

Данные, полученные с использованием обеих технологических схем, свидетельствуют о селективном выделении радионуклидов Cs, при практически полном отсутствии, и в том и другом случае, загрязнений, связанных с другими продуктами деления.

Коллектив ученых из Республики Корея опубликовал в 2017 году работу [38] «Новый метод отделения Cs^+ из жидких радиоактивных отходов с использованием ионных жидкостей и селективного экстрагента». Авторы отмечают то большое внимание, которое уделяется проблеме отделения радионуклидов цезия от жидких ВАО.

Подавляющее количество исследований в этой области, направленных на решение этой задачи, базируется на двух методах: экстракции и адсорбции. В последнее время предпочтение отдается технологическим схемам, в которых успешно сочетаются преимущества обоих методов: рождаются своего рода гибриды. Как при использовании жидкостной экстракции (экстракции разбавителем), так и в гибридных технологиях предпочитают использовать в качестве экстрагентов (комплексообразователей, лигандов) супермолекулярные реагенты – краун-эфиры и производные каликс-аренов.

В настоящей работе для селективного выделения Cs^+ был взят экстрагент дициклогексано-18-краун-6 (DCH18C6). При этом в качестве растворителя использовали ионную жидкость (ИЛ). В последнее время ИЛ привлекают все большее внимание как экологически безвредные альтернативы обычным органическим растворителям в различных химических применениях, из-за их уникальных физических и химических свойств, а также относительной легкости их применения.

Правда, если рассматривать вариант жидкостно-жидкостной экстракции, то для процессов селективного выделения ионов металлов приходится использовать

существенно большее количество растворителя (разбавителя) по сравнению с количеством экстрагента, которое необходимо для эффективного выделения целевого радионуклида. При изготовлении опытных образцов растворяли 0,15 мМ DCH18C6 в 2 мл C_2mimTf_2N . При этом, этот метод продемонстрировал хорошую эффективность сепарации Cs^+ . Однако разделение жидкость-жидкость после экстракции затруднено. Более того, слишком много ИЛ потребляется в экстракции Cs^+ .

Существенно меньше расходуется дорогой ИЛ, если перейти от жидкостно-жидкостной экстракции на метод твердожидкостной экстракции. В экспериментах объем C_2mimTf_2N был уменьшен до 0,2 или 0,4 мл, при этом концентрация DCH18C6 оставалась на уровне 0,6 мМ. Эффективное селективное отделение Cs^+ происходило путем псевдо-осаждения в гидрофобной ионной жидкости. По утверждению авторов, осадок, содержащий Cs^+ , образовался по катион-обменному механизму, что упростило процедуру обработки Cs^+ после экстракции.

Полученный осадок анализировали различными методами с использованием, в том числе, сканирующей электронной микроскопии (SEM), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR).

Из результатов многочисленных экспериментов следует, что предлагаемый твердожидкостной метод экстракции Cs^+ существенно более экономичным, нежели метод жидкостно-жидкостной экстракции. Кроме того, разделение твердой и жидкой фаз является простым методом обработки радиоактивных отходов. После эксперимента по экстракции твердой и жидкой фаз разделение твердой и жидкой фаз проводилось простым выливанием водной фазы и сушкой осадка в печи. Осадок был стабильным и легко поддающимся обработке.

При должном усовершенствовании нового метода, предложенного авторами, он может быть распространен и на масштабные операции по отделению радионуклидов Cs от ВАО.

Авторы работы [39] придерживаются популярной в последнее время концепции работы с ОЯТ, в которой приоритетной, но сложно решаемой задачей, признается необходимость первоочередного выделения из жидких ВАО (HLW) высокорadioактивных теплогенераторов – радионуклидов Cs и Sr. Более того, присутствие Cs и Sr вредно для безопасности остеклованных ВАО при окончательном геологическом захоронении.

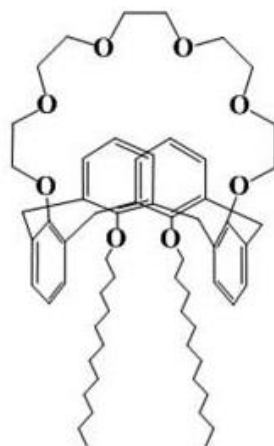


Рис.14 Молекулярная структура (DodCalix[4]C6) [39].

В работе был синтезирован и идентифицирован макроциклический реагент, относящийся к дериватам каликс[4]краун для эффективной сепарации Cs(I) из жидких РАО методом противоточной экстракции: 1,3-ди(1-додецилокси)-2,4-краун-6-каликс[4]арен (DodCalix[4]C6). В качестве разбавителя использовался октанол. С помощью экстракционной системы DodCalix[4]C6/октанол исследовали выделение Cs(I) и более 10 типичных металлов из растворов HNO_3 .

DodCalix[4]C6 продемонстрировал сильную экстракционную эффективность, быструю динамику и высокую селективность по Cs(I) в сравнении с другими металлами, за исключением Rb(I). Авторы провели серию стандартных процедур по изучению влияния различных параметров экстракции на эффективность самого процесса. Эксперименты, кроме одного, проводились при температуре 298К. Было, например, установлено, что оптимальная кислотность при экстракции Cs(I) составляла 3,0М HNO_3 , а полученная зависимость от времени контакта показала высокую скорость протекания процесса.



а) Общая схема для продвинутой стратегии разделения ВАО



б) Процесс разделения Cs/Sr

Рис.15 Предлагаемая схема процесса разделения Cs/Sr в общих рамках усовершенствованной стратегии переработки ВАО путем противоточной экстракции растворителем в промышленных масштабах [39].

С помощью экстракционной системы DodCalix[4]C6/октанол осуществлено эффективное выделение Cs (I) из модельных жидких ВАО путем пятиступенчатой противоточной экстракции. При этом эффективность извлечения Cs(I) превысила 99%.

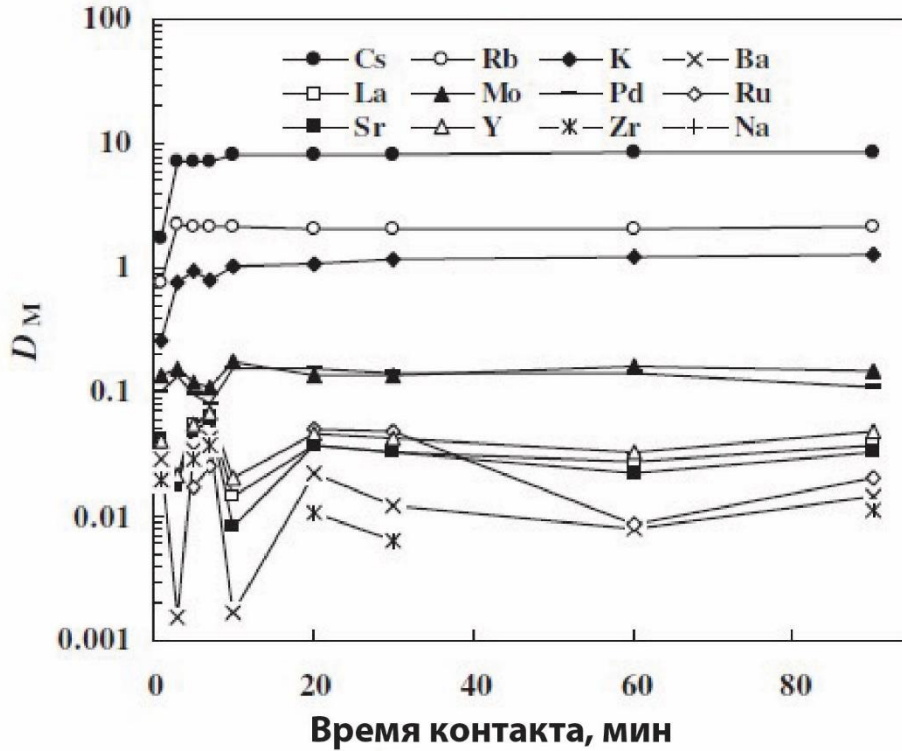


Рис.16 Зависимость извлечения исследуемых металлов с помощью системы DodCalix[4]C6/октанол от времени контакта при 298 К и концентрации 3,0 М HNO₃ в исходном растворе [39].

Авторы не без основания надеются, что полученные в работе [39] результаты укажут новый путь экстракционного отделения Cs (и, возможно, Sr) от ВАО перед извлечением актинидов.

В работе [40] для решения сложной задачи эффективного удаления радионуклидов Cs из водной среды предложили использовать легкодоступный адсорбент.

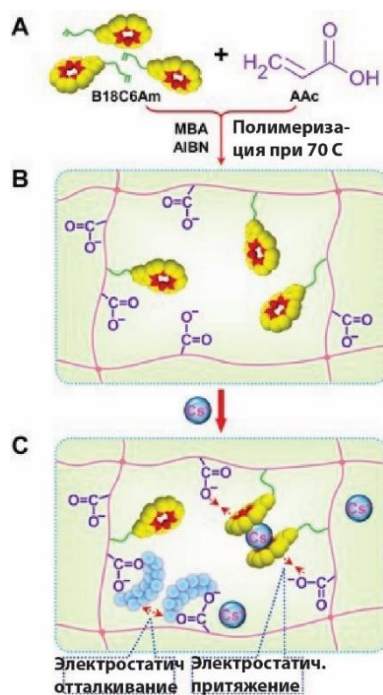


Рис.17 Схема, иллюстрирующая процесс образования адсорбента и его работу по захвату ионов Cs [40].

Он представляет собой гидрогелевый материал, разработанный и полученный авторами, poly(acrylic acid-co-benzo-18-crown-6-acrylamide) (poly(AAc-co-B18C6Am)). Синтез осуществлялся путем термически иницированной свободно-радикальной сополимеризации групп ААс и блоков В18С6Ам.

Адсорбент обладает синергетическим эффектом: группы ААс предназначены для привлечения ионов Cs^+ посредством электростатического притяжения, а «подвесные» блоки В18С6Ам должны захватывать привлеченные ионы Cs^+ с образованием стабильных «сэндвич-комплексов» 2:1.

Авторы, согласно устоявшейся традиции, исследовали кинетику адсорбции, влияние на эффективность процесса величины рН и концентрации Cs^+ в исходном растворе, а также присутствия в нем ионов сопутствующих металлов: Li, Na и K. Оказалось, что эффективность выделения Cs^+ может достигать 95,43% при значении рН=6, и, таким образом, данное оптимальное значение было выбрано для последующих экспериментов по адсорбции. Была произведена оценка оптимального времени контакта адсорбента с раствором. Процесс оказался настолько быстрым, что 90% Cs^+ извлекается уже в течение первых 30 минут.

Результаты проведенного авторами исследования показывают, что предлагаемый poly(AAc-co-B18C6Am) гидрогелевый материал обладает большими возможностями и высоким потенциалом в плане его использования для селективного выделения радиоактивного Cs из ВАО.

В 2018 году была опубликована работа [41], в которой предлагается способ выделения Cs из азотнокислой среды с помощью каликс[4]-бис[(4-*мет*-бутил-1,2-фенилен)-краун-6] (CalixBBS). Во введении авторы обращают внимание на опасность, которую представляют радионуклиды цезия из-за высокой радиоактивности и интенсивного тепловыделения (0,42 Вт/г). Существуют большие трудности не только в ходе

переработки ОЯТ, а затем и ВАО, но и в долгосрочном вредном радиологическом воздействии на объекты захоронения РАО и окружающую среду. Это связано также со значительной химической активностью ионов цезия, что обуславливает их высокую подвижность и растворимость.

С учетом того, что метод экстракции по-прежнему находится в лидерах, благодаря высокой производительности, непрерывной работе и возможности достижения больших значений коэффициента распределения для целевых радионуклидов. Остается только правильно подобрать и приготовить подходящую экстракционную систему.

В последнее время перспективными для извлечения цезия из азотнокислых растворов считаются каликс-производные от краун-эфиров. В данной работе авторы сообщили о синтезе каликс[4]-бис[(4-*трет*-бутил-1,2-фенилен)-краун-6] (сокращенно CalixBBC). Затем экстрагент был модифицирован растворением либо в хлороформе, либо в *о*-нитроанизоле, которые использовались в качестве электрон-дефицитных и электрон-донорных растворителей, соответственно.

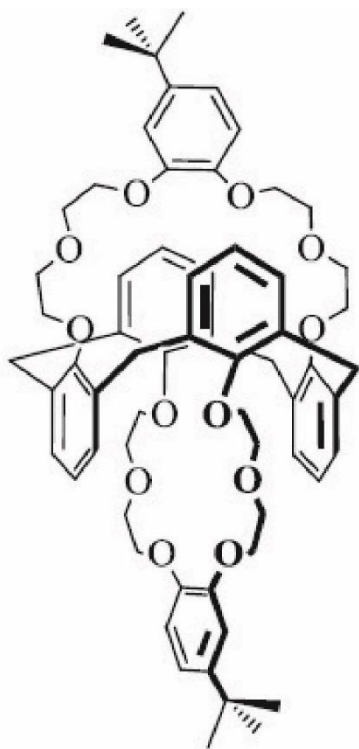


Рис.18 Молекулярная структура каликс[4]-бис[(4-*трет*-бутил-1,2-фенилен)-краун-6] (CalixBBC) [41].

Эксперименты проводили по стандартным схемам жидкостно-жидкостной экстракции. Так как обычно ОЯТ переводят в растворы HNO_3 , исследовали влияние кислотности раствора на эффективность извлечения Cs. Когда разбавителем служил хлороформ, коэффициент распределения D_{Cs} плавно увеличивался с 0,1 до 1,0, с ростом концентрации HNO_3 от 0,4 до 5,0 М. Дальнейшее увеличение кислотности до 6,0 М привело к отскоку D_{Cs} до значения 0,8. В случае использования *о*-нитроанизола в качестве разбавителя, D_{Cs} возрастал с увеличением концентрации HNO_3 в диапазоне 0,4–3,0 М, а затем падал с ростом концентрации HNO_3 до 6,0 М. Оптимальная концентрация HNO_3 была определена как 5,0 М для CalixBBC/хлороформ и как 3,0 М для CalixBBC/*о*-нитроанизол.

Также изучили влияние времени перемешивания (контакта) и температуры на эффективность экстракции Cs. Обе экстракционные системы показали быстрый выход в состояние равновесия – за время порядка 20 минут. Была подробно проанализирована кинетика процесса экстракции с построением соответствующих моделей.

По мнению авторов, оба режима экстракции представляют собой быстрые, спонтанные, экзотермические процессы. Было доказано, что обе экстракционные системы обладают высокой селективностью по цезию. Ионы чужеродных металлов, такие как Na (I), K (I), Rb (I), Sr (II), Ba (II), Ru (III) и Fe (III), мало влияют на экстракцию цезия. Результаты идентификации комплексов с помощью методов FT-IR и ESI-MS подтвердили образование моонуклеарного комплекса 1:1 между Cs (I) и CalixBBC.

Авторы работы [42] придерживаются популярной в настоящее время идеи о том, что одними из наиболее перспективных экстрагентов для селективного извлечения Cs (I) из ВАО являются производные каликс[4]арена. В этой работе были использованы три экстракционные системы, в которых основу представлял экстрагент – синтезированный 1,3-[(2,4-diethylheptylethoxy)oxy]-2,4-crown-6-calix[4]arene (calix[4]arene-R14). Он был растворен в трех разных ионных жидкостях, приготовленных на базе 1-alkyl-3-methylimidazolium + bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, где $n=2$ (ethyl), $n=4$ (butyl), или $n=6$ (hexyl)).

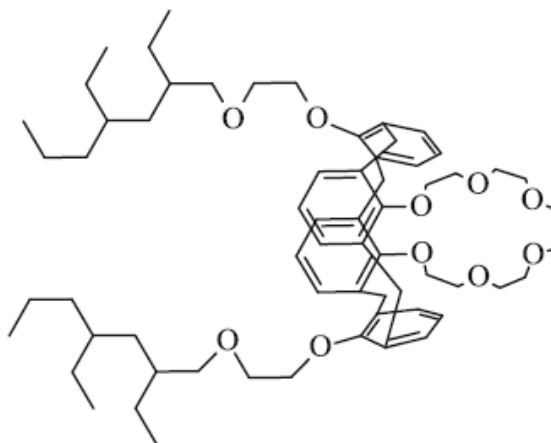


Рис.19 Молекулярная структура 1,3-[(2,4-diethylheptylethoxy)oxy]-2,4-crown-6-calix[4]arene (calix[4]arene-R14) [42].

В настоящей работе по экстракции Cs^+ авторы придерживались программы, которую они успешно реализовали в работе [13], посвященной разработке метода селективного выделения Sr^{2+} из жидких ВАО. В [13] в качестве экстрагента был приготовлен 4',4'(5'')-ди(*трет*-бутилциклогексил)-18-краун-6 (DtBuCH18C6), а в качестве растворителей те же $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, что и в настоящей работе.

Была изучена динамика процесса: установлено, что при выборе оптимальных условий экстракции (calix[4]arene-R14/ $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ILs, $[\text{H}^+] = 2.0 \text{ M}$, [calix[4]arene-R14] = 10 mM, [Cs] = 5 mM, $T = 298 \text{ K}$), время перемешивания (контакта), с выходом на максимальные величины эффективности экстракции (E_{Cs}), составляет не более 5 минут. Процесс предельно динамичен и демонстрирует высокую скорость установления равновесия.

Далее экстракционные свойства этих систем растворителей сравнивали с таковыми при использовании традиционных органических растворителей. Так оказалось, что в пределах исследованного диапазона концентраций HNO_3 , значения E_{Cs} для всех систем с ILs

намного выше, чем те, которые достигаются с летучими органическими растворителями, такими как дихлорметан. Расчет термодинамических данных для экстракции Cs(I) показали, что процесс является спонтанным и экзотермическим.

Параллельно исследовали влияние на экстракцию Cs(I) различных параметров водной фазы, в особенности, кислотности, температуры, присутствия в растворах неорганических солей и ионов сопутствующих металлов. При проведении опытов с модельными жидкими ВАО было обнаружено снижение E_{Cs} с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе. Оптимальным является использование растворов средней кислотности.

Таким образом, при применении экстракционных систем с ионными жидкостями были достигнуты высокие значения эффективности экстракции, а также селективности по отношению к Cs. При этом, как и в случае Sr [13], нет необходимости в использовании высоких концентраций азотной кислоты, которые требуются в работе с обычными растворителями.

В 2018 году была опубликована еще одна работа [43] в которой авторы сообщают о синтезе нового адсорбента на основе диоксида кремния, импрегнированного супермакроциклическим экстрагентом. Композитный материал, обозначенный как C7C6CalixSi, был получен методом межмолекулярной гибридизации. Это было достигнуто путем введения и иммобилизации макроциклического C7C6Calix в поры специально разработанного гибридного кремнеземного носителя. Для идентификации структуры адсорбента были задействованы различные методы, например, такие, как FT-IR-спектроскопия, термический анализ TG-DSC, измерение удельной поверхности BET. Были получены все характеристики адсорбции Cs и других типичных металлов с использованием C7C6CalixSi в диапазоне от 0,4 до 5,0 М HNO_3 .

Установлено, что адсорбент обладает высокой эффективностью сорбции и селективностью в отношении Cs, по сравнению с другими сопутствующими металлами, за исключением Rb. Адсорбционная емкость по Cs составляла 0,1233 мМ/г при следующих оптимальных условиях адсорбции: 1,0 М HNO_3 , 298К и времени контакта 120 мин. Показано, что результаты экспериментов хорошо согласуются с моделью Ленгмюра. Были рассчитаны термодинамические параметры выделения Cs: ΔH° , ΔG° и ΔS° . Стабильность C7C6CalixSi оценивали по измерению концентрации общего органического углерода (ТОС).

По мнению авторов, композит C7C6CalixSi перспективен для использования, с целью извлечения Cs, в самых разных областях химической инженерии.

В работе [44] 2019 года сообщается о создании нового гибридного адсорбента. Наночастицы карбоксила Fe_3O_4 : ($Fe_3O_4@R-COOH$), модифицированные функциональными группами 18-краун-6 эфира, были получены с помощью реакции амидирования и использовались в качестве бифункционального адсорбента для Cs^+ .

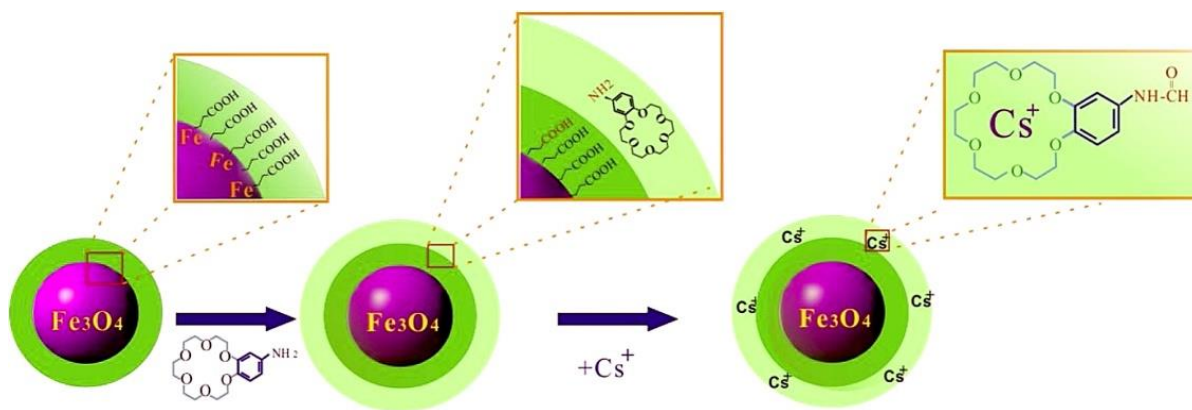


Рис.20 Предлагаемая процедура формирования магнитного адсорбента и адсорбции Cs^+ на поверхности частиц [44].

Адсорбент обладает суперпарамагнитными свойствами, позволяющими легко и многократно рециркулировать. Эффективность адсорбции может достигать 97% при содержании в растворе 25 мг/л Cs^+ и значении $\text{pH}=7$. Материал продемонстрировал также высокую селективность в отношении Cs^+ , несмотря на присутствие в растворе сопутствующих катионов (NH_4^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ и Li^+).

Авторы провели как экспериментальные, так и теоретические исследования адсорбции Cs^+ на магнитном адсорбенте: $\text{Fe}_3\text{O}_4@18\text{-Crown-6}$. Изотермы адсорбции и кинетические закономерности процесса хорошо согласуются с моделью Ленгмюра и кинетическими уравнениями псевдо-второго порядка. Для получения соответствующих данных о хелатирующих взаимодействиях между фрагментом 18-Краун-6 и ионами Cs^+ был проведен расчет в соответствии с теорией функционала плотности (DFT).

В целом, оценка механизма адсорбции Cs^+ на $\text{Fe}_3\text{O}_4@18\text{-Crown-6}$, подтвердила экзотермический характер процесса и хорошее согласие с экспериментальными наблюдениями.

Следили также за величиной pH растворов после добавления адсорбента в течение 5 минут и 4 часов: никаких изменений не наблюдалось. Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) был использован для обнаружения ионов Fe^{2+} в растворах после адсорбции в течение 3 ч. Не было обнаружено явного пика Fe^{2+} , что свидетельствовало о высокой стабильности нанокристаллитов Fe_3O_4 , даже при адсорбции в растворах с низким значением pH .

Результаты данного исследования дают основание полагать, что $\text{Fe}_3\text{O}_4@18\text{-краун-6}$ является перспективным адсорбентом для извлечения радионуклидов Cs^+ из сточных вод, и эта методология может быть применена для сепарации других полезных ионных ресурсов из соленых озер и морской воды.

В 2019 году была опубликована работа [45], посвященная подробному количественному анализу экстракции Cs несколькими экстрагентами, являющимися производными каликс[4]арен-краун-6. Выбор объектов был сделан не случайно. По мнению авторов, с решением трудной задачи – селективного выделения радионуклидов цезия из водной среды – пока удастся эффективно справиться с помощью трех классов экстрагентов. Это дикарболлиды, краун-эфиры и каликсареновые краун-эфиры, среди

которых калекс[4]арен-краун-6 (в 1,3-конформации) показал самую высокую селективность по цезию.

В настоящей работе за основу был взят диалкокси-каликс[4]арен-краун-6 (DOC[4]C6). Шесть его производных были синтезированы либо путем модификации его диалкилокси-цепи, либо введением бензольных колец в структуру краун-эфира. Эти соединения получили условные обозначения: DEHC[4]C6, DDC[4]BC6, DDC[4]DBC6, DOC[4]BC6 и DOC[4]DBC6. Первые 4 - новые соединения, а об исследованиях по экстракции с помощью DOC[4]BC6 и DOC[4]DBC6 в различных разбавителях ранее сообщалось.

Были скрупулезно проанализированы все характеристики процесса экстракции Cs. Исследовалось, например, влияние на коэффициент распределения D_{Cs} выбора экстрагента (лиганда), состава разбавителя, концентраций лиганда, HNO_3 , сопутствующих ионов.

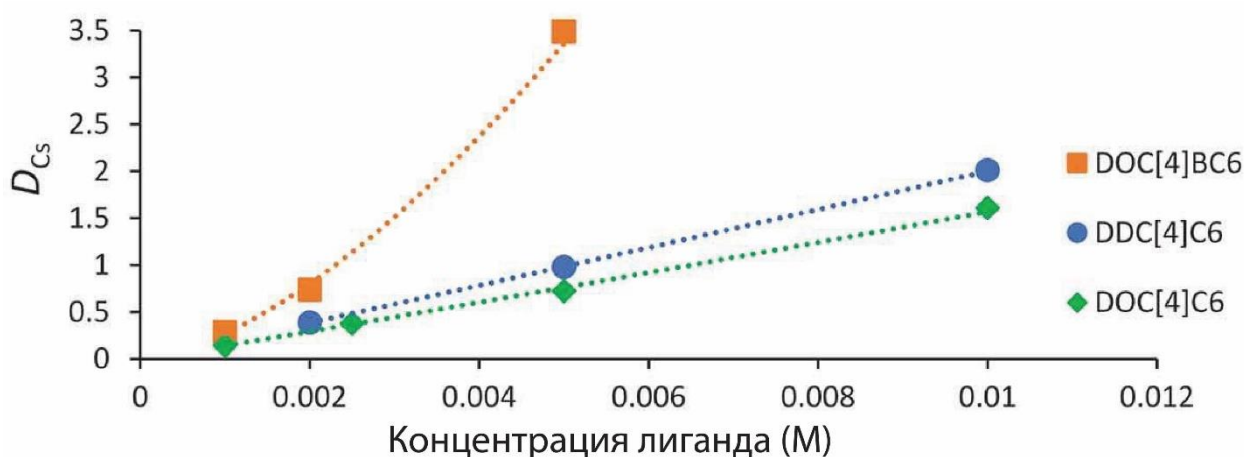


Рис.21 Сравнение экстракции цезия из 3 М HNO_3 тремя калекс [4] краун-6-аренами в смеси 30% октанол/додекан. Анализ производился методом γ -спектроскопии [45].

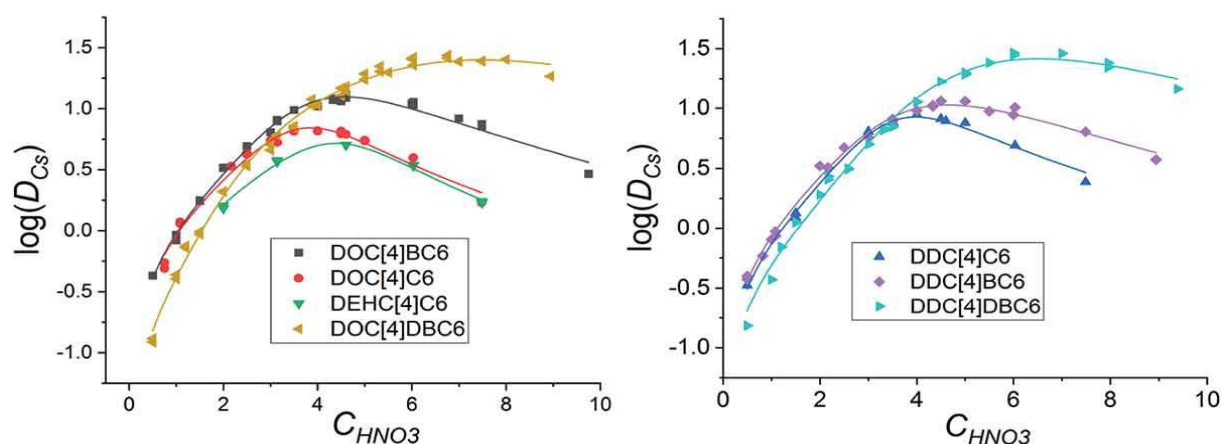


Рис.22 Логарифм коэффициента распределения цезия в зависимости от начальной концентрации азотной кислоты (М) в присутствии 10^{-5} М Rb; 0,01 М лиганд в 2-нонаноне [45].

Можно заметить, что два экстрагента дибензокрауна (DOC[4]DBC6 и DDC[4]DBC6) обеспечивают наивысшие коэффициенты распределения, но они достигаются при высокой

концентрации азотной кислоты (около 6,5 М). При варьировании концентрации азотной кислоты максимум для D_{Cs} был достигнут для каждого из 7 экстрагентов, что объясняется конкурентной экстракцией Cs^+ и H^+ . Этот максимум достигается при разной концентрации азотной кислоты в зависимости от экстрагента и природы разбавителя.

Октил-окси-цепные соединения дают самые высокие проценты извлечения Cs после одного цикла экстракции/реэкстракции. Все экстрагенты проявляют гораздо более высокое сродство к цезию, чем к натрию, а бензозамещение дополнительно снижает количество экстрагированного натрия. По мнению авторов, среди экстрагентов, изученных в этой работе, DOC[4]DBC6 является наиболее перспективным, так как он дает высокий D_{Cs} (61 при концентрации 0,05 М экстрагента и 5 М HNO_3) и низкое извлечение натрия (0,026% от исходного 1 М NaCl в 3 М HNO_3). Кроме того, DOC[4]DBC6 извлекает захватывает лишь небольшое количество HNO_3 .

Один из основных выводов по результатам работы [45], сделанный самими авторами, состоит в том, что на эффективность экстракции в сильной степени влияют параметры среды, такие как выбор разбавителя или состава водной фазы (противоионная активность и природа соли, кислотность, концентрация щелочи). Из-за ограниченной растворимости и гидродинамических параметров многие обычные разбавители не могут быть использованы для соединений каликс-краун-эфир.

Был выбран 2-нонанон из-за хорошего баланса его свойств. В этом разбавителе была обнаружена гиперстехиометрия нитрат-ионов, приводящая к большей разнице между условиями экстракции (высокая кислотность) и условиями реэкстракции (низкая кислотность). Путем простого регулирования pH можно было извлечь от 96% до 98% экстрагированного цезия в одном эксперименте. Более того, 2-нонанон демонстрирует низкую экстракцию натрия, в сравнении с другими распространенными разбавителями, такими как хлороформ или октанол, обеспечивая, тем самым, более высокие значения D_{Cs} и лучшую селективность по Cs. Дополнительные исследования радиолитической и гидролитической стабильности данных экстракционных систем еще предстоит провести, но длинноцепочечные алкилкетоны являются многообещающими разбавителями.

Контрольные вопросы:

- 1. Изобразите схему распада цезия-137 и охарактеризуйте его ядерно-физические свойства в контексте радиационной безопасности.*
- 2. Назовите системы краун-эфир/растворитель, которые обычно используются в процессах извлечения радионуклида цезий-137 ?*
- 3. Какие факты привели в последнее время к выводу о том, что наиболее перспективными экстрагентами цезия-137 являются производные calix[4]arene, растворенные в ионных жидкостях ?*

СОВМЕСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

В работе [46], опубликованной в ДАН за 2013 год, отмечается важность решения проблемы извлечения теплогенерирующих радионуклидов Cs и Sr из сложных по составу водных растворов, которым относятся и жидкие ВАО.

Авторы предлагают ориентироваться, прежде всего, на экстракционное извлечение этих элементов краун-эфирами, разбавленными подходящими органическими растворителями, в присутствии активирующих добавок.

Экстракционные системы были приготовлены на основе следующих краун-эфиров: дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) и дициклогексил-18-краун-6 (смесь изомеров, ДЦГ18К6), содержащих не менее 99% основного вещества. В качестве органического растворителя применяли 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). В качестве добавки был впервые использован дополнительный активатор бис(трифторметилсульфонил)имид лития $(CF_3SO_2)_2NLi$, который применяли без дополнительной очистки путем введения навески в водные растворы.

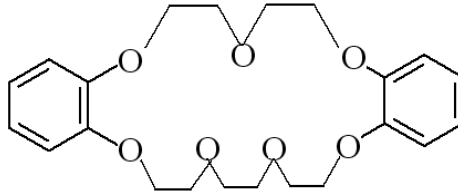


Рис.23 Молекулярная структура дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) [46].

Определение коэффициентов распределения цезия (D_{Cs}) и стронция (D_{Sr}) в процессах экстракции из нейтральных водных растворов проводили в двухфазных экстракционных системах, где водной фазой служили растворы, содержащие соли цезия и стронция в присутствии $(CF_3SO_2)_2NLi$, а органической фазой – 0.01М растворы краун-эфиров в ДХЭ.

Было установлено, что при экстракции из нейтральных водных растворов в отсутствие активирующих добавок величина коэффициента D_{Cs} во всех случаях близка к нулю. Только при внесении в систему $(CF_3SO_2)_2NLi$, краун-эфиры начинают заметно извлекать Cs, игнорируя при этом другие элементы, в том числе и Sr. Это связано, по-видимому, с образованием уникального комплекса в органической фазе, где катионной частью служит ион Cs^+ , расположенный внутри полиэфирного кольца, а анионом является бис(трифторметилсульфонил)имидный фрагмент.

Далее в действие вступает правило соответствия размеров иона Cs^+ и полиэфирного макроцикла. Величина D_{Cs} возрастает в ряду ДБ18К6 < ДБ24К8 < ДБ21К7. При этом было установлено, что экстракция Sr дибензопроизводными краун-эфиров практически отсутствует, даже при больших концентрациях $(CF_3SO_2)_2NLi$. Заметной она становится только при использовании ДЦГ18К6.

На основании проведенного исследования, авторы делают вывод, что применение предложенной активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ позволяет решить задачу эффективного разделения Cs и Sr при экстракции дибензokraун-эфирами из нейтральных растворов. Такие системы могут быть использованы для разработки аналитических методик и решения задач в радиохимии.

Авторы работы [47] справедливо замечают, что только путем фракционирования ВАО можно решать проблему безопасного обращения с каждой выделенной фракцией радионуклидов в соответствии с их физико-химическими характеристиками. Это важно, так как радионуклиды, которые извлекаются на разных стадиях переработки ВАО, будут использованы по-разному. Некоторые из них будут непосредственно отправлены на утилизацию, другие, представляющие ценное сырье, после соответствующей радиохимической обработки, с успехом используются в науке, медицине, промышленности.

Особое внимание уделяется селективному выделению радионуклидов Cs и Sr, генерирующих мощные потоки тепла и радиоактивных излучений, из жидких ВАО уже на ранней стадии их переработки.

В настоящей работе сообщается о результатах динамических испытаний технологии совместного извлечения радионуклидов Cs-137 и Sr-90 из имитационных жидких ВАО. Использовали метод жидкостной экстракции с применением краун-эфиров. Был приготовлен экстрагент, содержащий дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) в смеси спирта теломера п3 и синтанола АЛМ-2. Исходный модельный раствор содержал весовые количества 18 различных химических элементов и индикаторные количества Cs-137 и Sr-90.

Испытания проходили на специальном стенде с применением разных режимов работы. В результате многочасовых испытаний был выбран режим, при котором извлечение стронция и цезия в органическую фазу составило более 98 % и 99 %, соответственно, а основное количество экстрагированных целевых компонентов выводилось в реэкстракт. Дополнительный спектральный анализ проб показал, что концентрат цезия и стронция может содержать некоторые количества К, Рb и Ва, что естественно, поскольку размеры катионов этих элементов сопоставимы с размерами ионов Cs и Sr. Также недостаточно хорошо прошла очистка от Mg, для остальных элементов коэффициенты очистки имеют приемлемое значение.

По мнению авторов, результаты стендовых испытаний экстракционной системы на основе краун-эфиров являются вполне удовлетворительными. Значительным преимуществом данной технологии является возможность проведения реэкстракции цезия и стронция дистиллированной водой. Полученный концентрат Cs и Sr представляет собой незасоленный нейтральный раствор, который можно упаривать, не смешивая с другими растворами. При этом может быть получена высокая степень концентрирования целевых радионуклидов. Данный подход снимает проблемы дальнейшей переработки реэкстракта цезия и стронция и наработки концентратов для изготовления источников радиоактивных излучений.

В 2014 году была опубликована работа [48], в которой сообщалось о разработке нового метода одновременного выделения Cs и Sr методом экстракционной хроматографии с использованием гибридизированного макропористого функционального материала на основе диоксида кремния.

Комбинированный «распознаватель» был приготовлен с помощью межмолекулярной модификации экстрагентов 1,3-[(2,4-диэтилгептилэтокси)окси]-2,4-краун-6-каликс[4]арен (Calix[4]) с 4,4',(5')-ди(*трет*-бутилциклогексано)-18-краун-6 (DBC). Этот реагент был иммобилизован в порах носителя - макропористого диоксида кремния. Таким образом, был получен новый гибридизированный комплексобразующий распознающий материал Calix[4]@DBC/SiO₂-P.

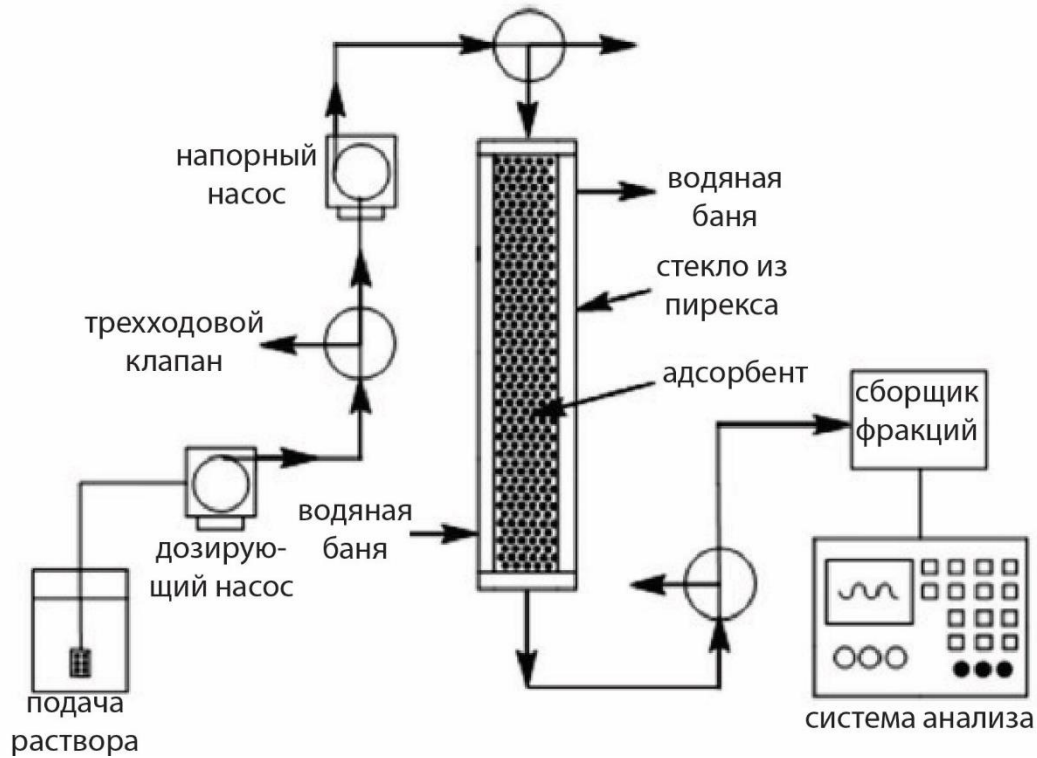


Рис.24 Схематическая диаграмма экспериментального аппарата для одновременного разделения Cs (I), Sr(II) посредством Каликс[4]@DBC/SiO₂-P[48].

Было изучено влияние различных типовых параметров адсорбции на эффективность и селективность процесса извлечения Cs и Sr с помощью Calix[4]@DBC/SiO₂-P. Показано, например, что коэффициенты распределения (K_d) возрастали с увеличением времени контакта и затем оставались постоянными через 60 мин, что отражало достижение адсорбционного равновесия.

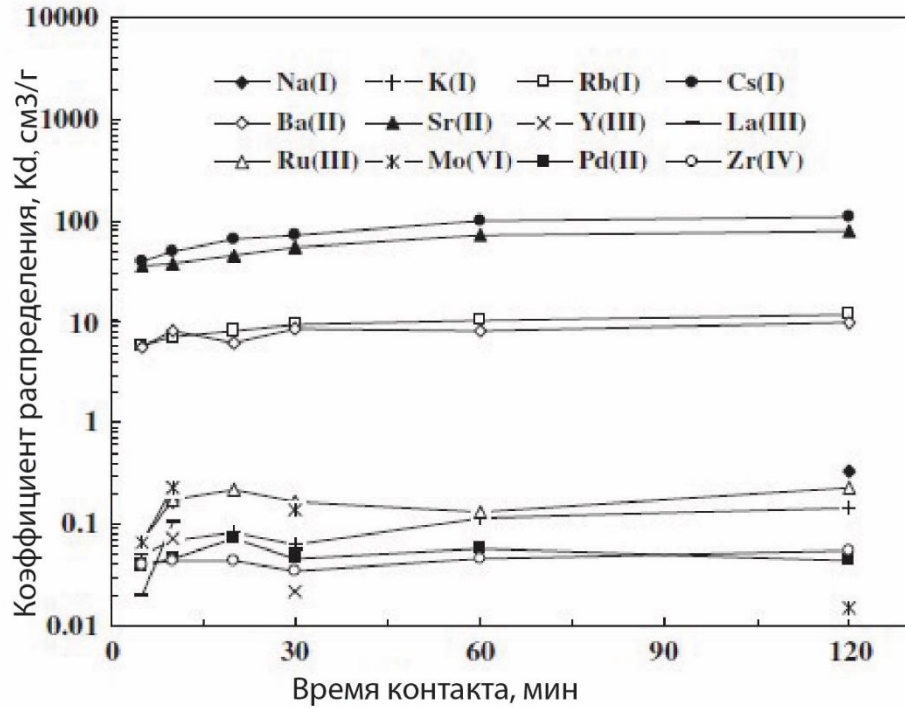


Рис.25 Зависимость адсорбции исследуемых металлов на Calix[4]@DBC/SiO₂-P от времени контакта в 3,0 М HNO₃ при 298 К. [Металл]: 5 мМ, соотношение фаз: 0,25 г/5 см³ [48].

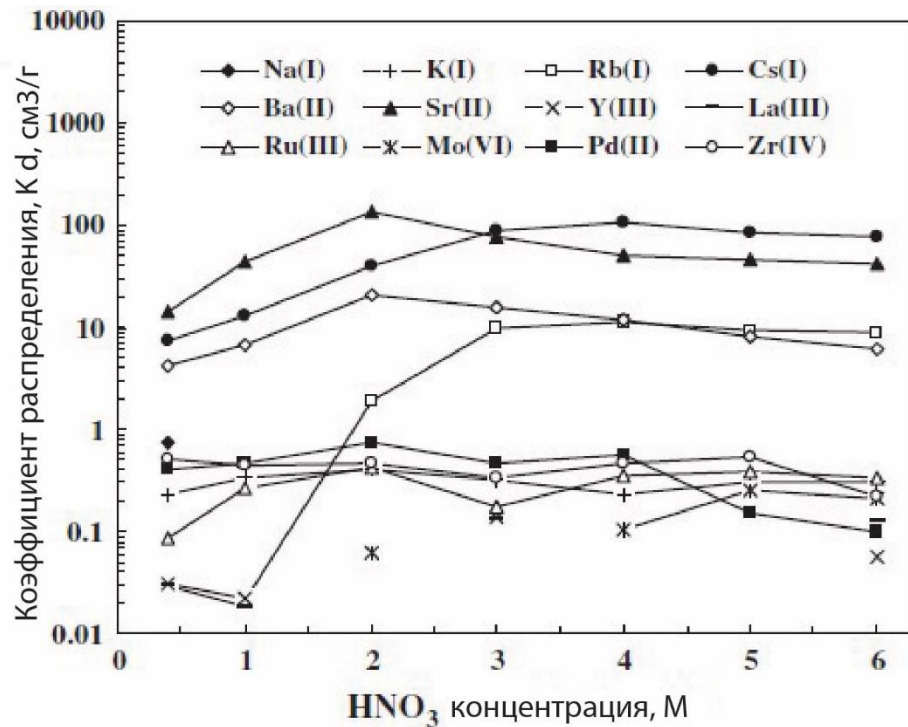


Рис.26 Зависимость адсорбции исследуемых металлов на Calix[4]@DBC/SiO₂-P от HNO₃ диапазона концентраций от 0.4М до 6.0М при 298К. [Металл]: 5мМ, соотношение фаз: 0.25 г/5 см³, время контакта: 120 мин. [48].

Соответствующие коэффициенты распределения (K_d) превысили значение 77 cm^3/g . Такая сильная адсорбция «теплогенераторов» из раствора 3,0 М HNO₃ объяснялась соответствием размеров в паре хозяин-гость, т.е. превосходным соответствием между

диаметром Cs(I) и полостью Calix[4], а также диаметром Sr(II) и полости DBC. Это должно усиливать комплексообразование Sr (II) и Cs (I) с Calix[4]@DBC/SiO₂-P.

В отличие от адсорбции Cs(I) и Sr(II), другие протестированные металлы Mo(VI), La(III), Pd(II), Zr(IV), Na(I), K(I), Ru(III) и Y(III) показали очень слабую адсорбцию на Calix[4]@DBC/SiO₂-P, за исключением Rb (I) и Ba (II).

Анализ полученных авторами экспериментальных данных позволил авторам прийти к выводу о том, что механизм адсорбции Sr (II) и Cs (I) по отношению к Calix[4]@DBC/SiO₂-P в среде HNO₃ рассматривался как химическая адсорбция. Другими словами, комплексообразование Sr (II) с DBC и Cs (I) с Calix[4] может быть этапом регулирования скорости процесса.

Чтобы оценить возможность одновременного извлечения "теплогенераторов", было исследовано влияние некоторых сопутствующих элементов на хроматографическое поведение Cs(I) и Sr(II). Это было выполнено с использованием насадочной колонки Calix[4]@DBC/SiO₂-P.

Было установлено, что при добавлении исходного раствора в адсорбционную колонку исследуемые сопутствующие тестируемые элементы практически не адсорбируются Calix[4]@DBC/SiO₂-P и просачиваются из колонки вместе с 3,0 М HNO₃. Впоследствии, когда в адсорбционную колонку подавали воду в качестве элюента, было обнаружено, что Sr(II) и Cs(I) эффективно элюировались, правда, вместе с Rb(I) и Ba(II).

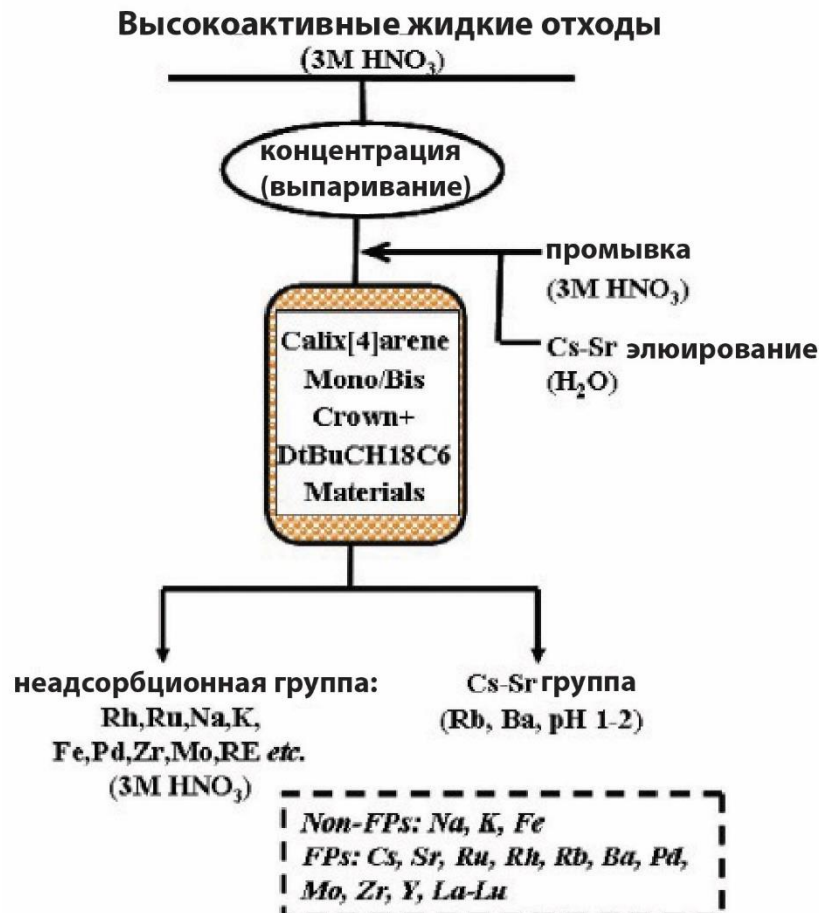


Рис.27 Принципиальная схема процесса GPSC для одновременного отделения цезия и стронция от ВАО методом экстракционной хроматографии [48].

На основании всей совокупности полученных результатов был разработан усовершенствованный процесс хроматографического разделения, названный GPSC (Group Partitioning of Strontium and Cesium by Extraction Chromatography).

По мнению авторов, на базе предлагаемого метода возможно усовершенствование существующих технологических схем, что должно привести к существенному уменьшению количества используемого органического растворителя, параллельно со снижением объемов жидких ВАО, а также улучшению рентабельности радиохимических производств.

Обратимся к результатам работы [49] 2015 года. В ней также, как и в [48] сообщается об использовании с целью совместного извлечения Cs и Sr из модельных жидких ВАО (HLLW) с помощью специально подобранных комплексообразователей.

Экстрагент представлял собой раствор dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C-6) + 25,27-bis(isopropoxy)calix[4]-26,28-crown-6 (iPr-C[4]C-6) в *n*-октаноле. Тестирование процесса экстракции с помощью системы (DCH18C-6)&(iPr-C[4]C-6)/*n*-octanol проводилось как по стандартной схеме жидкостной экстракции из азотной среды, так и с использованием разработанного противоточного каскадного контактора.

Исследовали влияние времени контакта, концентрации HNO_3 и наличие посторонних катионов в водной фазе, а также другие характеристики процесса экстракции. Водная фаза, которая содержала по 0,005 М/л Sr и Cs, приводилась в контакт с 0,1 М/л DCH18C-6 /0,025 М/л iPr-C[4]C-6 в *n*-октаноле. Коэффициенты распределения D_{Cs} и D_{Sr} для различных концентраций HNO_3 показывают, что D_{Sr} положительно коррелирует с концентрацией HNO_3 , а D_{Cs} выходит на максимум при концентрации HNO_3 3 М/л. Таким образом, была выбрана более высокая концентрация HNO_3 для совместной экстракции Sr и Cs.

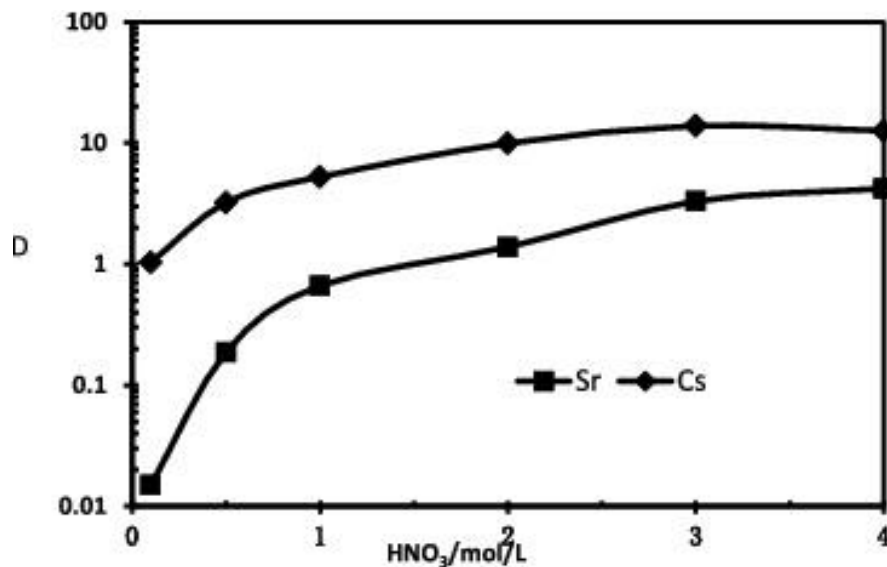


Рис.28 Влияние концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Sr и Cs [49].

Также изучили влияние концентрации HNO_3 на D элементов в модельной среде ВАО. Результаты показывают, что для Sr и Cs мало, что изменилось. Однако наблюдалось большое значение D для калия. Другие элементы (Na, Fe, Ni, Nd и т.д.) показали значительно более низкие значения D .

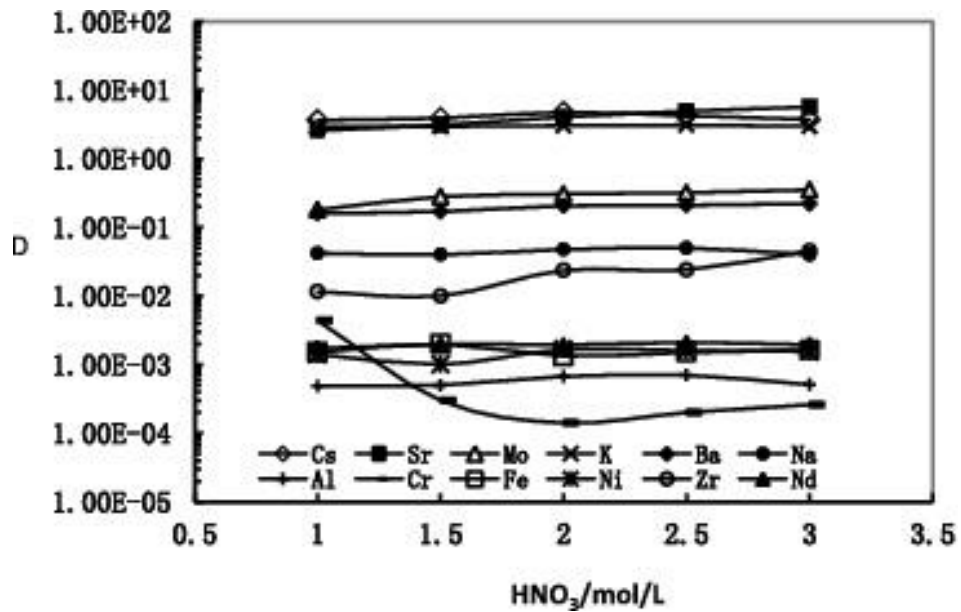


Рис.29 Эффективность извлечения элементов из модельных ВАО [49].

Результаты показывают, что система (DCH18C-6)&(iPr-C[4]C-6)/*n*-octanol демонстрирует сильную экстракционную способность и селективность для Cs и Sr в среде HLLW.

Второе испытание на совместное извлечение Sr и Cs, а также их селективное выделение, проводилось на миниатюрном центробежном контакторе. Авторам удалось в результате использования 10 стадий экстракции и 2 стадий в противоточных каскадных процессах добиться значительной эффективности извлечения Sr и Cs – 99,0% и 99,94%, соответственно.

Авторы заявляют о перспективности разработанной ими технологии.

- Контрольные вопросы:**
1. По каким соображениям целесообразно разрабатывать новые схемы совместного извлечения "высокоэнергетичных" и "высокоактивных" радионуклидов стронций-90 и цезий-137 ?
 2. Назовите системы краун-эфир/растворитель, которые обычно используются в процессах совместного извлечения так называемых "теплогенераторов" стронция-90 и цезия-137 ?
 3. Какие преимущества предоставляет использование в схемах сепарации радионуклидов методик экстракционной хроматографии ?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В развернутом обзоре [50] «Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies» авторы сообщают о практически экспоненциальном росте числа публикаций на темы, связанные с различными аспектами ядерной энергетики. Приведена, например, интересная статистика по конкретной теме, заявленной в названии обзора. Похожие цифры были опубликованы и в [3]. Авторы обзора объясняют столь пристальное внимание исследователей к этим вопросам, прежде всего, с аварией на атомной электростанции «Фукусима-дайти» в 2011 году.

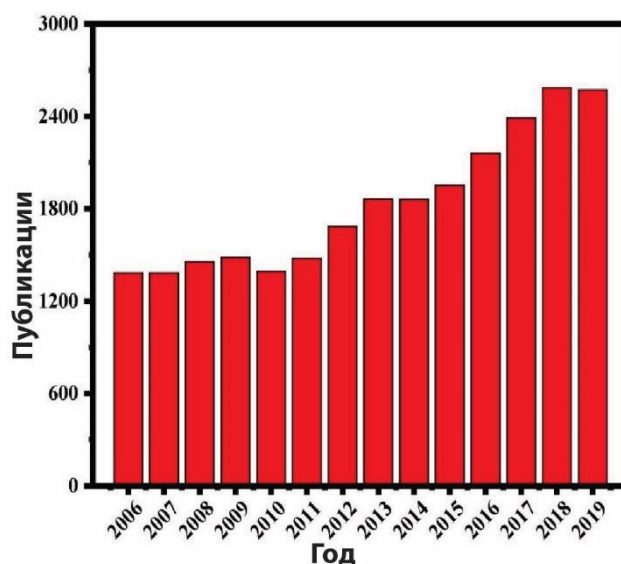


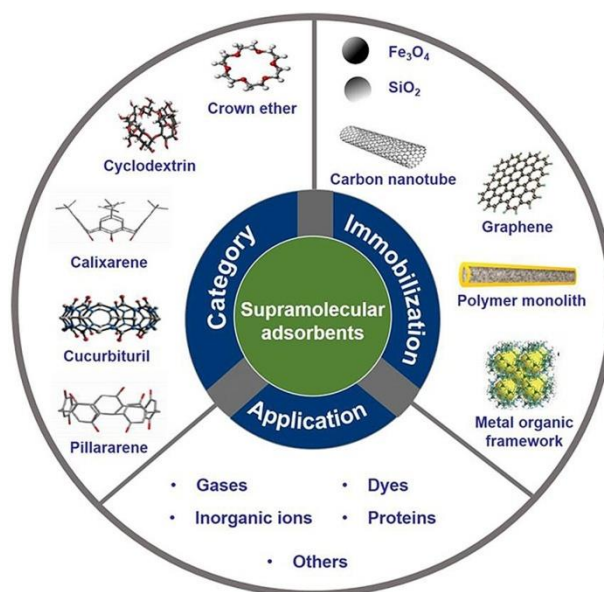
Рис.30 Публикации, касающиеся цезия за последние годы (на основе Web of Science) [3].

Данный обзор [3] «A review on emerging composite materials for cesium adsorption and environmental remediation on the latest decade» посвящен рассмотрению различных вариантов сепарации цезия методом адсорбции с помощью новых композитных материалов. В частности, один из его разделов содержит информацию о разработке гибридных материалов, которые показывают высокую адсорбционную эффективность и селективность в отношении Cs^+ . Речь идет о так называемых «супрамолекулярных композитных материалах» (SCM), где, в качестве матриц-носителей, используются: диоксид кремния, полимерные материалы, металлоорганические каркасные соединения (MOF), ионообменные смолы и т.д. В области SCM, как комплексообразователи для Cs, чаще всего используются краун-эфиры и их производные, которые импрегнированы и иммобилизованы на поверхности и в порах матриц-носителей.

В другой работе [51] под названием «Supramolecular adsorbents in extraction and separation techniques - A review», содержащей 172 ссылки, и посвященной проблеме селективного извлечения ценных радионуклидов из окружающей среды и техногенных отходов, рассматривается в самом широком контексте весь спектр возможностей решения этой сложной задачи на основе SCM.

С точки зрения авторов обзора [51], наиболее перспективным путем развития в этом направлении – разработка новых селективных адсорбентов для **твердофазной экстракции (SPE)**. Данная технология получает все большее распространение благодаря ее достоинствам, связанным с простой конфигурацией, низкой стоимостью, высоким коэффициентом извлечения и обогащения, а также с возможностью автоматизации всего процесса.

Особого внимания заслуживает подход, в котором используются, в сочетании с SPE, супрамолекулярные макроциклы, содержащие большие «полости распознавания». Это краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены, кукурбитурилы и пилларены. Такой подход представляет один из важнейших секторов эффективной стратегии на будущее, что иллюстрирует следующая диаграмма.



Существенный интерес представляют статьи и обзоры, направленные на решение узко практических задач, разумеется, с учетом накопленного за последнее десятилетие экспериментального и теоретического багажа. Так в обзоре [52], опубликованном китайскими учеными, обсуждаются работы, в которых разными методами осуществляется селективное извлечение ионов щелочных металлов, включая Cs^+ , из различных водных сред с высоким содержанием солей, например, из рапы соленых озер.

Авторы большинства публикаций, рассмотренных в нашем обзоре, сходятся во мнении, что в дальнейшем придется преодолеть еще много насущных проблем. Например, следует существенно расширить круг импрегнированных адсорбентов на основе супрамакроциклов, в области хранения и переработки ВАО. При этом необходимо озаботиться снижением объема потребляемых органических реагентов, а значит, и объема жидких РАО. Следует на этом пути оптимизировать энерго- и ресурсопотребление, а также постоянно повышать технологическую и экологическую безопасность на всех стадиях переработки ОЯТ.

Контрольные вопросы:

1. *Какая схема извлечения радионуклидов из растворов ОЯТ и ВАО интенсивно развивается в последние годы: жидкостно-жидкостная экстракция с использованием макроциклов или адсорбция на композитах, импрегнированных краун-эфирами или производными каликс-аренов ?*
2. *Какие другие способы сепарации радионуклидов естественного и техногенного происхождения Вы знаете ?*
3. *Какие преимущества предоставляет использование в схемах сепарации радионуклидов методика экстракционной хроматографии ?*

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B.F.Myasoedov, S.N.Kalmykov, *Mendeleev Communications*, 2015, 25, 319–328. [doi:10.1016/j.mencom.2015.09.001](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.09.001)
2. S.K.Fiskum, L.F.Pease, and R.A.Peterson, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2020, 38, N6, 573-611. doi.org/10.1080/07366299.2020.1780688
3. Sh.Chen, J.Hu, S.Han, Y.Guo, N.Belzile, T.Deng, *Separation and Purification Technology*, 2020, 251, 117340. [doi:10.1016/j.seppur.2020.117340](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117340)
4. Ch.Xu, J.Wang & Jing Chen, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2012, 30, 623–650. doi.org/10.1080/07366299.2012.700579
5. И.В.Смирнов, М.Д.Караван, М.В.Логунов, И.Г.Тананаев, Б.Ф.Мясоедов, *Радиохимия*, 2018, т. 60, N 5, с. 404–419. [doi: 10.1134/S0033831118050027](https://doi.org/10.1134/S0033831118050027)
6. Г.Ш.Баторшин, С.Н.Кириллов, И.В.Смирнов, Г.А.Сарычев, И.Г.Тананаев, О.В. Фёдорова, Б.Ф. Мясоедов, *Вопросы радиационной безопасности*, 2015, N3, 30-36.
7. I.G.Tananaev, B.F.Myasoedov, *Radiochemistry*. 2016, V.58., n 3, s.257-264. [doi: 10.1134/S1066362216030061](https://doi.org/10.1134/S1066362216030061)
8. A.Zhang, Ch.Xiao, Yu.Liu, Q.Hu, Ch.Chen, Et.Kuraoka, *Journal of Porous Materials*, 2010, 17, 153-161. doi.org/10.1007/s10934-009-9287-2
9. Н.А.Бежин, И.И.Довгий, В.Ф.Мышкин, *Известия высших учебных заведений*, 2013, 56, № 11/3, 289-292.
10. Н.А.Бежин, И.И.Довгий, *Успехи химии*, 2015, 84, N12, 1279-1293. doi.org/10.1070/RCR4505
11. N.A.Bezhin, I.I.Dovhyi, A.Yu.Lyapunov, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 303 (3), 1927–1931. doi.org/10.1007/s10967-014-3770-1
12. V.V.Milyutin, N.A.Nekrasova, V.E.Baulin, A.Y.Tsivadze, I.I.Dovhyi, N.A.Bezhin, *Radiochemistry*. 2017, V.59, n 2., s.166-169. [doi: 10.1134/S1066362217020096](https://doi.org/10.1134/S1066362217020096)
13. T.Takahashi, T.Ito, S.-Y. Kim, *Energy Procedia*, 2017, 131, 170-177. doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.462
14. N.A.Bezhin, I.I.Dovhyi, A.Yu.Lyapunov, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 311, 317-322. [doi: 10.1007/s10967-016-4983-2](https://doi.org/10.1007/s10967-016-4983-2)
15. И.И.Довгий, Н.А.Бежин, В.В.Милютин, Д.В.Баулин, В.Е.Баулин, А.Ю.Цивадзе, *Вопросы радиационной безопасности*, 2017, №2, 27-32.
16. J.N.Sharma, P.N.Khan, P.S.Dhami, P.Jagasia, V.Tessy, C.P.Kaushik, *Separation and Purification Technology*, 2019, 229, 115502. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.032
17. Rong Yi, Gang Ye, Fengcheng Wu, Dachao Lv, Jing Chen, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 308, 599-608. doi.org/10.1007/s10967-015-4468-8
18. J.Wang, Sh.Zhuang, *Nuclear Engineering and Technology*, 2020, 52 (2), 328-336.

- [doi: 10.1016/j.net.2019.08.001](https://doi.org/10.1016/j.net.2019.08.001)
19. C.Xu, L.Yuan, X.Shen, M.Zhai, *Dalton Transactions*, 2010, 39 (16), 3897-3902.
[doi: 10.1039/b925594j](https://doi.org/10.1039/b925594j)
 20. M.F.Attallah, E.H.Borai, M.A.Hilal, F.A.Shehata, M.M.Abo-Aly, *Journal of Hasardous Materials*, 2011, 195, 73-81. [doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.007](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.007)
 21. M.Nakase, H.Kinuhata & K.Takeshita, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2013, 50, No.11, 1089–1098. doi.org/10.1080/00223131.2013.835248
 22. V.Kumar, J.N.Sharma, P.V.Achuthan, R.C.Hubli, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 299, 1547–1553. doi.org/10.1007/s10967-014-2973-9
 23. Y.Dai, A.Zhang, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 302, 575-581.
doi.org/10.1007/s10967-014-3287-7
 24. P. Jagasia, P.K.Mohapatra, P.S.Dhami, A.B.Patil, V.C.Adya, A.Sengupta, P.M.Gandhi, P.K.Wattal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 302, 1087-1093.
doi.org/10.1007/s10967-014-3316-6
 25. P.Jagasia, P.K.Mohapatra, P.S.Dhami, P.M.Gandhi, P.K.Wattal, *Separation Science and Technology*, 2014, 49, 2151–2157. [doi: 10.1080/01496395.2014.921203](https://doi.org/10.1080/01496395.2014.921203)
 26. Md.R.Awual, Ts.Yaita, T.Taguchi, H.Shiwaku, Sh.Suzuki, Yo.Okamoto, *Journal of Hasardous Materials*, 2014, 278, 227-235. [doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.011)
 27. J.N.Sharma, A.Kumar, V.Kumar, S.Pahan, C.Janardanan, V.Tessi, P.K.Wattal, *Separation and Purification Technology*, 2014, 135, 176-182. doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.016
 28. Ch.Xiao, An.Zhang, Zh.Chai, *Journal of Hasardous Materials*, 2014, 267, 109-118.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.048
 29. Л.В.Губа, И.И.Довгий, А.Ю.Ляпунов, В.И.Гришковец, *Радиохимия*, 2015, т. 57, № 5, с.442-445.
 30. Л.В.Губа, И.И.Довгий, А.Ю.Ляпунов, *Учен. зап. Таврич. нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер.: Биология, химия*, 2013, Т.26 (65), N 1. С.306–311.
 31. Md.R.Awual, Y.Miyazaki, T.Taguchi, H.Shiwaku, Ts.Yaita, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291, 128-137. doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.109
 32. Md.R.Awual, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303, 539-546.
doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.040
 33. P.Jagasia, S.A.Ansari, D.R.Raut, Pr.S.Dhami, P.M.Gandhi, A.Kumar, P.K. Mohapatra, *Separation and Purification Technology*, 2016, 170, 208-216.
doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.036
 34. P.Jagasia, P.K.Mohapatra, D.R.Raut, P.S.Dhami, V.C.Adya, A.Sengupta, P.M.Gandhi, P.K.Wattal, *Journal of Membrane Science*, 2015, 487, 127-134.
doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.037
 35. A.Zhang, W.Zhang, Y.Wang, X.Ding, *Separation and Purification Technology*, 2016, 171, 17-25. doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.011

36. Md.R.Awual, Ts.Yaita, Y.Miyazaki, D.Matsumura, H.Shiwaku, T.Taguchi, *Scientific Reports*, 2016, 6, 19937. [doi:10.1038/srep19937](https://doi.org/10.1038/srep19937)
37. P.Jagasia, P.S.Dhami, P.K.Mohapatra, S.A.Ansari, S.Y.Jadhav, G.K.Kalyankar, P.M.Gandhi, U.K.Kharul, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4), 4134-4140. [oi.org/10.1016/j.jece.2017.07.055](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.055)
38. S.Kwon, J.Choi, S.Cho, H.Lee, W.Oh, S.-J.Choi, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 311, 1605-1611. doi.org/10.1007/s10967-016-5112-y
39. A.Zhang, Q.Hu, *Separation Science and Technology*, 2017, 52, No 10, 1670–1679. doi.org/10.1080/01496395.2017.1297456
40. H.-R.Yu, J.-Q.Hu, Z.Liu, X.-J.Ju, R.Xie, W.Wang, L.-Y.Chu, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323, 632-640. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.024
41. Y.Dai, R.Lv, Z.Liu, Q.Tao, Z.Zhang, Y.Liu, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 318, 2079-2086. doi.org/10.1007/s10967-018-6292-4
42. T.Takahashi, T.Ito, S.Y.Kim, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 316, 1067-1073. doi.org/10.1007/s10967-018-5876-3
43. A.Zhang, Ch.Chen, Y.Ji, Sh.Liu, S.Guo, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2018, 63(5), 1578-1587. doi.org/10.1021/acs.jced.7b01092
44. Z.Liu, Y.Zhou, M Guo, B.Lv, Z.Wu, W.Zhou, *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371, 712-720. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.022
45. M.Simonnet, Y.Miyazaki, S.Suzuki, T.Yaita, *Solvent Extraction Ion Exchange*, 2019, 37, 81-95. doi.org/10.1080/07366299.2019.1575002
46. В.В.Якшин, Н.А.Царенко, А.М.Кощев, А.М.Стрельникова, А.Ю.Цивадзе, *Доклады Академии наук*, 2013, 450, №6, 682-684. doi.org/10.7868/S0869565213180151
47. Ю.А.Ворошилов, М.В.Логунов, К.В.Смолянихин, Н.Г.Яковлев, *Вопросы радиационной безопасности*, 2013, №2, 23-33.
48. A.Zhang, J.Li, Y.Dai, L.Xu, *Separation and Purification Technology*, 2014, 127, 39-45. doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.022
49. J.Wang, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2015, 52, No.2, 171-177. doi.org/10.1080/00223131.2014.938136
50. J.Wang, Sh.Zhuang, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, 18, 231-269. doi.org/10.1007/s11157-019-09499-9
51. J.Ma, Y.Zhang, B. Zhao, Qi. Jia, *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1122, 97-113. doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.054
52. L.Gao, G.Ma, Yo.Zheng, Y.Tang, G.Xie, J.Yu, B.Liu, J.Duan, *Solvent Extraction Ion Exchange*, 2020, 38, 753-776. doi.org/10.1080/07366299.2020.1802820