

УДК 542.61 : 66.061

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СОВРЕМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Шmidt B. C.

Рассмотрены последние достижения в области количественного прогнозирования влияния состава водной и органической фаз, природы функциональных групп экстрагентов и присоединенных к этим группам заместителей, природы разбавителя на положение экстракционных равновесий при извлечении различных металлов. Проанализировано влияние этих факторов на избирательность разделения различных, а также близких по свойствам элементов, на возможность глубокой очистки извлекаемого элемента от примесей слабо экстрагирующихся элементов. Оценено влияние этих факторов на свойства экстракционных систем, определяемые межфазным натяжением. Показано, что соответствующие количественные прогнозы могут осуществляться с достаточной точностью для широкого круга систем на основе уравнений типа линейных соотношений свободных энергий и табличных параметров BP , BP^* , $\Delta G^*_{\text{гидр}}$ и др., выводимых на основании статистической обработки имеющихся больших массивов данных по экстракции, а также параметров σ^* , σ^*_f , E_s^* , H и др., известных в физической органической химии. Рассмотрены пути применения методов прогнозирования экстракционных равновесий в сочетании с математическим моделированием для оптимизации структуры и режимов экстракционных технологических схем.

Библиография — 183 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1387
II. Прогнозирование и оптимизация свойств экстракционных систем	1388
III. Оптимизация структуры экстракционных схем	1407

I. ВВЕДЕНИЕ

Экстракция в последние десятилетия стала применяться в промышленности как основа технологических схем извлечения и разделения редких и радиоактивных элементов, а также некоторых цветных металлов. Этот прием при соответствующем подборе компонентов органической (экстрагентов и разбавителей) и водной (кислот, солей) фаз позволяет селективно извлекать нужные отдельные элементы из сложных смесей.

Задачей научных исследований в области экстракционной технологии является выбор оптимальных условий, обеспечивающих наиболее полное извлечение и разделение элементов, по возможности с меньшей затратой реактивов и с использованием как можно более простого и компактного оборудования. Важным вопросом при этом является создание безотходных или малоотходных технологических схем, для чего необходимо использование таких экстрагентов, разбавителей и растворимых в водной фазе реагентов, применение которых не приводило бы к загрязнению окружающей среды. В ряде случаев требуется сверхвысокая очистка ценного элемента (более чем в 10^6 — 10^8 раз) при малом числе операций.

Наглядным примером исключительно эффективного применения экстракции является ее использование для извлечения и разделения урана, плутония и непутия при регенерации отработавшего топлива атомных электростанций, когда эти ценные элементы после относительно небольшого числа операций и при очень малом расходе реагентов отделяются от нескольких десятков рассматриваемых как примеси радиоактивных элементов — продуктов деления. Широко используется экстракция так-

же для извлечения ряда ценных элементов из руд и других природных смесей сложного состава.

Разработанные в СССР экстракционные схемы переработки топлива АЭС, которые были представлены на ряде международных конференций [1—4], по всем показателям, например по коэффициентам очистки ценных компонентов за один цикл (до 10^6), значительно превосходят описанные в мировой литературе. Достигнутые показатели в значительной мере являются результатом высокого уровня разработки физико-химических основ экстракционной технологии. Большой вклад в обеспечение высокого уровня исследований в этой области внесен работами советских ученых.

Из большого круга вопросов химии экстракции, представляющих интерес для развития экстракционной технологии, в настоящем обзоре рассматриваются, во-первых, основы выбора оптимального качественного и количественного состава фаз экстракционных систем и, во-вторых, основы выбора оптимальной структуры потоков водной и органической фаз в технологических схемах, основанных на экстракции.

Одним из важнейших условий осуществления такого выбора является оценка и сравнение многочисленных возможных вариантов. Для этого требуется разработка представлений и моделей, которые позволяли бы без проведения или с проведением минимального числа экспериментов прогнозировать различные представляющие интерес для технологии свойства экстракционных систем. Особенно важно это для систем, включающих радиоактивные элементы, в связи с трудоемкостью экспериментов с этими элементами. Вероятно, поэтому основные достижения в рассматриваемой области появились в результате многолетней работы радиохимиков, хотя полученные результаты могут найти и находят широкое применение в области экстракционной технологии переработки и нерadioактивных материалов.

II. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

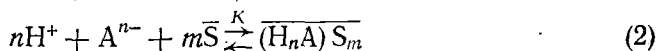
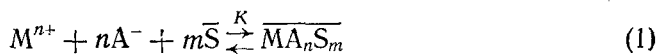
Для прогнозирования коэффициентов распределения элементов D следует учитывать, что экстракция неорганических соединений обычно определяется последовательным или одновременным протеканием двух процессов:

а) реакций образования гидрофобного соединения (сольвата, гидратосольвата, хелата или соли) в результате взаимодействия извлекаемого из водной фазы неорганического иона или соединения с молекулами экстрагента;

б) распределения гидрофобного соединения между фазами, не связанного с образованием новых соединений и поэтому называемого «физическим распределением».

Рассмотрим последовательно оба эти процесса.

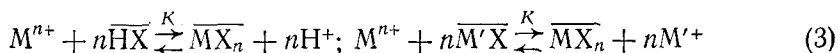
Образование гидрофобного соединения. В случае образования сольвата соли металла (MA_n) или кислоты (H_nA) с нуклеофильным экстрагентом¹ (S) процесс может быть схематически выражен соответственно уравнениями типа



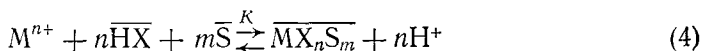
где чертой отмечено соединение, находящееся в органической фазе.

¹ К числу нуклеофильных экстрагентов [5] могут быть отнесены триалкилфосфаты, фосфиноксиды, сульфоксиды, амиды карбоновых кислот, соли аминов и четвертичных аммониевых оснований и другие гидрофобные соединения, включающие функциональные атомы, обладающие электронодонорными свойствами и способные за счет этого образовывать координационные связи с электрофильными катионами металлов или водородные связи с протонодонорными молекулами.

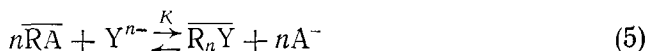
При образовании хелата или соли извлекаемого металла с гидрофобной кислотой НХ протекает реакция катионного обмена, описываемая уравнениями вида



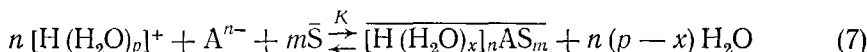
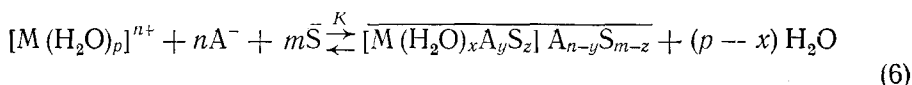
При наличии в системе нуклеофильного экстрагента реакция (3) может дополняться образованием хелатосольвата в соответствии с уравнением:



При образовании соли, включающей извлекаемый элемент в виде простого или комплексного аниона Y^{n-} , реакция экстракции описывается уравнением вида:



Уравнения (1)—(5) описывают принципиальную основу главных типов реакций экстракции по сольватному, катионообменному, хелатосольватному и анионообменному механизмам. В действительности, возможны более сложные разновидности этих процессов, связанных, например, с существованием экстрагентов или экстрагирующихся соединений в виде ассоциатов [6] или даже мицелл [7]. Возможна также гидратация экстрагентов или извлекаемых соединений и неполное вытеснение молекулами экстрагента воды, гидратирующей извлекаемое соединение. Например, если при извлечении по реакциям (1) или (2) нуклеофильная способность экстрагента недостаточна для вытеснения воды из внутренней координационной сферы катиона металла M^{n+} или протона H^+ , то происходит извлечение по механизму, называемому гидратно-сольватным [8] и описываемому уравнениями типа:



Неполное вытеснение воды или ассоциация молекул участвующих соединений может также осложнять протекание процессов по реакциям типа (3) и (5). Однако независимо от того, какой конкретный состав имеет экстрагирующееся гидрофобное соединение, для протекания экстракции необходимо его образование по соответствующей химической реакции, подчиняющейся закону действия масс.

Распределение образующегося гидрофобного соединения между фазами. Этот процесс не связан с дополнительным образованием новых соединений. Например, распределение между фазами сольвата, образовавшегося по реакции типа (1), может быть описано уравнением:



Если присутствующее в водной фазе соединение само по себе гидрофобно (без дополнительного включения в него молекул экстрагента), то экстракция может сводиться к одному процессу типа (8), часто называемому «физическим» распределением.

Количественное описание равновесий (1)—(7) и (8) требует определения констант K и P_0 , называемых константой экстракции и константой распределения соответственно.

Относительный вклад влияния химической реакции и «физического» распределения на равновесие экстракции. В тех случаях, когда образующиеся по реакциям типа (1)—(7) гидрофобное соединение практически полностью переходит в органическую фазу, коэффициент распределения D_0 может быть расчи-

тан [9—13] с помощью уравнений, выводимых на основе закона действия масс с использованием константы экстракции K . Например, для реакций типа (1) можно использовать уравнения вида

$$D_0 = K [A]^{-n} [S]^m \frac{(\gamma_{MA_n}^\pm)^{n+1} (\gamma_S)^m}{\gamma_{MA_n S_m}} = K\Pi \quad (9)$$

где γ — коэффициенты активности соответствующих соединений, Π — произведение всех членов уравнения (9), следующих за K .

Уравнение (9) является предельным случаем более общего уравнения (10), учитывающего как комплексобразование, так и распределение. В общем случае, если экстрагирующийся сольват не очень гидрофобен и частично остается в водной фазе, измеряемый коэффициент распределения D меньше «идеального» коэффициента D_0 , рассчитываемого по (9) и, как показано в [14], связан с D_0 следующим образом:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} + \frac{1}{P_0} = \frac{1}{K\Pi} + \frac{1}{P_0} \quad (10)$$

Легко видеть, что при очень высокой гидрофобности сольвата, т. е. при $P_0 \rightarrow \infty$, член $1/P_0 \rightarrow 0$ и, следовательно, при конечных значениях K и D_0 величина D стремится к $D_0 = K\Pi$. Это позволяет для распределения в таких системах ограничиваться расчетами по уравнению (9). Уравнения типа (9) используют для расчета коэффициентов распределения в большинстве практически важных систем. Для таких систем обычно выбирают высокогидрофобные экстрагенты (чтобы исключить потери за счет их растворимости в воде и свести к минимуму загрязнение водных потоков экстрагентом), образующие по реакции (1) умеренно устойчивые комплексы (для удобства проведения как экстракции, так и последующей рекстракции).

Широкое и успешное применение уравнения типа (9) привело к тому, что иногда исследователи упускают из вида его частный характер и пользуются им в случае менее гидрофобных систем, получая при этом не вполне адекватные результаты. Вместе с тем в общем случае, если по реакции (1) образуются устойчивые комплексы (т. е. значение K очень велико), то даже при использовании высокогидрофобных экстрагентов, величина K может оказаться настолько большой, что $1/D_0$ будет величиной, соизмеримой с $1/P_0$. Тогда, очевидно, должен учитываться вклад обоих членов правой части уравнения (10) в значение реального коэффициента распределения D . Влияние физического распределения на равновесие экстракции должно учитываться и при извлечении по реакциям типа (2)—(8).

Таким образом, в общем случае прогнозирование экстракционной способности сводится к прогнозированию не только констант² K , но и P_0 , на что обращено внимание в работах [14, 15].

Основные подходы к прогнозированию величин K и P_0 . На первой стадии выбора оптимальной экстракционной системы обычно руководствуются известными критериями способности катионов, анионов и молекул экстрагентов к образованию соединений по реакциям (1)—(8) (для оценки K) и общими представлениями о росте гидрофобности при увеличении объема органической части молекулы экстрагента (для оценки P_0). Однако на стадии более точной оптимизации, особенно при использовании математических моделей, часто требуется не только качественное, но и количественное прогнозирование влияния различных факторов на K и P_0 . В обоих случаях более удобным для технологических прогнозов оказывается подход, основанный на использовании принципа линейности свободных энергий, который применительно к экстракции развивается в основном в СССР в течение двух последних

² Самостоятельной задачей является определение коэффициентов активности, необходимых для расчетов по уравнениям типа (5). Обзор методов таких расчетов приводится в монографии [10].

десятилетий [12, 14, 16—29]. Такой подход, как известно, широко используется в физической органической химии [30—32]. В области экстракции приоритет³ в использовании этого подхода принадлежит советским ученым. Принцип линейности свободных энергий включает использование эмпирических параметров, количественно отражающих суммарное влияние различных факторов на равновесие экстракции.

Необходимо отметить, что возможны и широко исследуются также другие подходы для описания влияния природы и концентрации компонентов экстракционных систем на экстракционное равновесие. Однако пока к большинству найденных подходов применимо образное определение авторов работы [34] — «формально строгие». Строгость этих подходов заключается в том, что при выводе формул, связывающих K с составом и природой компонентов фаз, количественно учитывается влияние большого числа различных деталей механизма экстракции, например, всех равновесий комплексообразования (с учетом констант устойчивости и коэффициентов активности всех образующихся в водной и органической фазах комплексов), равновесий гидратации и ассоциации молекул экстрагентов [8, 20, 35—39] или извлекаемых ими веществ [13, 40, 41] и т. д. Формальность же состоит в том, что полученные «строгие» выражения, учитывая те или иные детали взаимодействий в изучаемой системе, вместе с тем обычно включают в себя ряд новых зависимостей, вид которых пока не может быть предсказан теоретически и в конечном счете требует эмпирического определения. Например, при учете гидратации требуется эмпирическое определение зависимостей активности воды в водной фазе от концентрации различных растворенных в ней компонентов [8, 10, 35]; при учете комплексообразования требуется определение коэффициентов активности всех ионов, присутствующих в водной фазе [40], молекул экстрагента и экстрагируемого соединения — в органической [41], а также констант устойчивости всех образующихся в системе комплексных соединений и их коэффициентов активности.

Нисколько не умаляя познавательного значения «формально строгих» подходов для содержательного описания и исследования механизма экстракции, следует отметить, что в случае их применения для практического прогнозирования экстракционных равновесий при разработке технологических процессов обычно необходимо проведение значительно большего объема эмпирических исследований, чем это нужно при использовании уравнений, основанных на принципе линейности свободных энергий. Более того, необходимый при «формально строгом» подходе объем экспериментов часто оказывается настолько большим, что значительно проще экспериментально измерить коэффициенты распределения вместо того, чтобы теоретически их прогнозировать. Это привело к тому, что при прогнозировании технологических параметров в большинстве случаев применяются не «формально строгие» подходы, а методы, в которых используются непосредственно измеренные зависимости коэффициентов распределения от различных факторов (иногда аппроксимированные в форме уравнений и часто не учитывающие детали механизма процесса [42—44]), и простые формулы, основанные на принципе линейности свободных энергий, которые комплексно учитывают взаимодействие большого числа различных деталей механизма, влияющих на равновесие экстракции. «Формально строгие» подходы к описанию экстракционных равновесий в будущем по мере развития теории растворов и увеличения вклада полностью теоретически предсказываемых соотношений будут, вероятно, приобретать все большее практическое значение.

Подробное описание всех современных подходов к количественному описанию экстракционных равновесий приведено в монографии [8]. В настоящем обзоре, посвященном наиболее широко используемым в практике методам оптимизации экстракционных технологических процессов, преобладающее внимание уделено уравнениям, основанным на принципе линейности свободных энергий. Применение этих уравнений

³ Краткий обзор истории применения принципа линейности свободных энергий в области экстракции приведен в работе [14].

позволяет делать прогнозы наиболее просто и, по-видимому, с наименьшими в настоящее время затратами труда на проведение экспериментов. Ниже последовательно рассмотрено применение принципа линейности свободных энергий для прогнозирования констант двух основных указанных выше равновесий (P_0 и K).

1. Равновесия процессов экстракции, не включающих образование новых соединений («физическое» распределение)

Такого типа распределение зависит от гидрофобности извлекаемых веществ, и в целом абсолютная величина свободной энергии процесса (и соответственно $\lg P_0$) растет с уменьшением абсолютной величины свободных энергий гидратации распределяющегося соединения. Для распределяющихся соединений найдена аддитивность влияния на $\lg P_0$ инкрементов, характеризующих различные структурные части их молекул. Например, введение в молекулу экстрагента каждого нового звена CH_2 увеличивает $\lg P_0$ на 0,4—0,5. Разработана подробная шкала инкрементов π (табл. 1)⁴, характеризующих структурные элементы, позволяющая прогнозировать [46—50] константы физического распределения для членов каждого гомологического ряда экстрагентов по уравнению

$$\lg P_0 = a + b \sum \pi \quad (11)$$

где a и b — коэффициенты, постоянные в пределах серии экстрагируемых веществ различного строения (природа водной фазы и не смешивающегося с ней органического растворителя в пределах серии остаются неизменными).

Для ряда структурных элементов распределяющегося соединения, способных в индивидуальном состоянии растворяться в водной фазе, параметры π изменяются симбатно изменениям свободной энергии гидратации этих групп и линейно связанных с ней эмпирических параметров $\Delta G^*_{\text{гидр}}$ (табл. 2) [51, 52]. Поэтому, например, для ряда солей аминов, включающих один и тот же катион, но различные анионы, $\lg P_0$ линейно растет с ростом $\Delta G^*_{\text{гидр}}$ этих анионов. Так, распределение серии солей три- n -бутиламмония с различными анионами между водой и хлороформом [54] может быть описано уравнением $\lg P_0 = 2,28 + 0,02 \Delta G^*_{\text{гидр}}$. Для солей аминов разного строения, включающих как различные катионы,

Таблица 1

Инкременты π , характеризующие гидрофобность структурных групп экстрагента применительно к физическому распределению [46, 47]*

Группа	π	Группа	π	Группа	π
$-\text{CH}_2$	0,52	OH	-1,20	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-1,10
$-\text{CH}_3$	0,69	Br	1,01	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	-3,10
$\diagup \text{N}$	-2,50	I	1,30	$\diagup \text{C}$	0,18
$\diagup \text{NH}$	-2,30	$-\text{COOH}$	-0,93	$\diagup \text{CH}$	0,32
Cl	0,92	$-\text{COO}-$	-1,01	$-\text{NH}_2$	-2,25
$\diagup \text{S}=\text{O}$	(-3,8)	$\diagup \text{P}=\text{O}$	(-6,7)	$-\text{C}_6\text{H}_5$	(4,40)
HPO_3^-	(-5,2)	$\diagup \text{NH}^+$	(-3,5)	$\diagup \text{PO}_4$	(-0,80)

* В этой и в других таблицах в круглых скобках приведены значения, полученные путем обработки ограниченных массивов данных, которые, возможно, будут уточняться по мере роста этих массивов.

⁴ Более подробная сводка параметров π приведена в монографии [45].

Средние значения $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ для различных анионов [53]

Анион	$-\Delta G_{\text{гидр}}^*$ Дж/моль	Анион	$-\Delta G_{\text{гидр}}^*$ Дж/моль
Фосфат кислый (H_2PO_4^-)	522	Пропионат	347
Гидроксил	393	Масляной (бутановой) кислоты	338
Фторид	381	Хлорид	330
3-Гидроксibenзоат	365	Фенолят	330
Ацетат	356	Валериановой (пентановой) кислоты	329
Бикарбонат	351	Фенилацетат	324
Иодат	350	Бисульфат	323
Формиат	349	<i>n</i> -Пентоксibenзоат	260
Капроновой (гексановой) кислоты	318	Фтороборат	259
Бромат	317	4-(2-Пиридилазо) резорцина	257
Бензоат	316	3-Нитробензолсульфонат	255
4-Гидроксibenзолсульфонат	308	4-Нитробензолсульфонат	255
Энантовой (гептановой) кислоты	306	Гольденат= $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2^-$	255
Бромид	303	Октансульфат	255
Тропеолина-О	303	Нафталинсульфонат	255
Каприловой (октановой) кислоты	295	HgCl_3^-	249
Нитрат	294	<i>n</i> -Гексоксibenзоат	248
Нафтоат	292	Нафтолового оранжевого	247
Хлорат	291	Тропеолина-ООО	246
3-Нитробензоат	288	Перхлорат	244
Фенобарбитала	287	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	244
4-Нитробензоат	287	$\text{Hg}(\text{CN})_3^-$	243
Геларгоновой (нонановой) кислоты	286	BiCl_4^-	239
Бензолсульфонат	285	Эрдманнат= $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^-$	239
Тринитробензоат	284	<i>n</i> -Гептоксibenзоат	239
<i>n</i> -Пропоксибензоат	280	Перренат	239
Трихлорацетат	277	Динитрофенолят	234
<i>n</i> -Толуолсульфонат	277	3-Фенилпропилсульфат	234
2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфонат	277	<i>n</i> -Октоксibenзоат	232
Метилового красного	275	Метилового оранжевого	229
2-Гидроксibenзоат (салицилат)	275	Тринитробензолсульфонат	228
Амобарбитала	273	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	227
3-Нитрофенолят	273	Нафтолового желтого	226
Каприновой (декановой) кислоты	272	Бутилового оранжевого	219
<i>n</i> -Бутоксibenзоат	272	2-Нафтилсульфат	218
Иодид	267	$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	217
Гексобарбитала	267	Бенгальского розового	216
Пертехнат	266	Антрацен-2-сульфонат	213
Роданид	266	Бромтимолового синего	151
4-Нитрофенолят	265	HgI_3^-	148
BiBr_4^-	207	Диоктилсульфосукцинат	134
HgBr_4^-	206	AuCl_4^-	130
Тропеолина-ОО	203	Гексанитродифениламина	111
Пикрат	197	Дипикриламина	102
TiCl_4^-	191	AuBr_4^-	75
2,4-Динитро-1-нафтоат	183		
Сильного красного А	175		
TiBr_4^-	154		

так и различные анионы, распределение в CHCl_3 можно рассчитать по формуле $\lg P_0 = -3,52 + 0,48n_c + 0,02 \Delta G_{\text{гидр}}^*$, где n_c — число атомов углерода в алкильных цепочках амина, $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ — параметр гидратации аниона, а коэффициент 0,48 соответствует значению π для CH_2 -группы амина.

Прогнозирование изменений $\lg P_0$ при изменениях природы органического растворителя, в который происходит извлечение, для систем, где взаимодействие разбавителя с экстрагируемым соединением носит характер неспецифической сольватации (без возникновения донорно-акцепторных и водородных связей) может проводиться на основе принципа линейности свободных энергий с использованием параметров ВР^* («влияние разбавителя») [55—57], приведенных в табл. 3. Как показано [55] на большом числе примеров, в пределах каждой серии систем,

Таблица 3

Параметры $ВР^*$, π^* , $\lg k_i$ разбавителей* [66]

Растворитель	$ВР^*$	π^*	$\lg k_i$
Алканы			
Декан	-1,1	—	—
Октан	-0,9	—	—
Изооктан (2,2,4-триметилпентан)	-0,8	—	—
Гептан	-0,6	-0,08	—
Гексан	-0,4	-0,08	-5,0

Галогенсодержащие углеводороды

Перфтор- <i>n</i> -гептан	-2,3	-0,39	—
Перфтордиметилдекалин	-1,3	-0,33	—
Тетрахлорэтилен	1,1	—	—
Четырехлористый углерод	1,4	—	—
Хлор-1-гексан	2,0	—	-2,11
1,1,1-Трихлорэтан	2,0	0,49	—
<i>транс</i> -Дихлорэтилен	2,1	0,44	-2,3
Хлор-1-бутан	[2,2]	(0,39)	-1,89
Бром-1-бутан	[2,2]	—	-1,89
Трихлорэтилен	[2,3]	0,53	-2,04
Трихлорбензол	2,4	0,71	-1,15
Пентахлорэтан	[2,5]	(0,62)	-1,48
Бромбензол	2,5	0,79	-1,05
Иодбензол	2,5	0,81	-0,89
1,2-Дибромэтан	2,6	0,75	-0,89
Фторбензол	[2,6]	0,62	—
Бромэтан (этил бромистый)	2,7	—	-1,62
<i>м</i> -Дихлорбензол	[2,5]	0,67	-1,46
<i>о</i> -Дихлорбензол	2,7	0,80	-1,0
1,2,4-Трихлорбензол	2,8	—	—
1,1-Дихлорэтан	[3,0]	—	-1,12
1,4-Дихлорбутан	[3,2]	—	-0,72
<i>цис</i> -Дихлорэтилен	[3,2]	—	-0,85
1,2-Дихлорэтан	3,5	0,81	-0,42
1,1,2-Трихлорэтан	[3,5]	—	-0,48
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	[3,7]	0,95	-0,06
Дихлорметан (хлористый метилен)	4,0	0,82	-0,55
Бромформ	4,0	—	-0,55
Дибромметан (бромистый метилен)	[4,1]	(0,92)	—
Хлороформ	4,5	0,58	-0,89
Диiodметан (иодистый метилен)	[4,6]	(1,12)	—

Азотсодержащие углеводороды

Трибутиламин	[-0,5]	0,16	—
Триэтиламин	[0,3]	0,14	—
N,N-Диметилбензиламин	[1,4]	0,49	—
2,6-Диметилпиридин (мутидин)	[2,8]	(0,80)	—
N,N-Диметиланилин	[3,1]	0,90	—
Хинолин	[3,3]	(0,92)	—
4-Метилпиридин	[3,3]	(0,84)	—
Пропионитрил	[3,4]	0,71	-0,55
Бензонитрил	[3,5]	0,90	-0,41
Фенилацетонитрил	[3,6]	0,99	—
Пиридин	[3,7]	0,87	—
Нитроэтан	[3,7]	—	-0,34
Ацетонитрил	[3,9]	0,75	-0,33
Нитротолуол	4,1	—	—
Нитрометан	[4,2]	0,85	0,04
<i>о</i> -Нитропропан	4,3	—	-0,54
Нитробензол	4,3	1,01	-0,32

Таблица 3 (продолжение)

Растворитель	ВР *	π *	$\lg k_i$
Эфиры, кетоны			
Диизопропиловый эфир	[0,7]	0,27	—
Дибутиловый эфир	0,8	0,24	—3,4
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	[0,8]	(0,27)	—
Триметилортоацетат	[1,2]	0,35	—
Диэтиловый эфир	[1,3]	0,27	—2,92
Бутилацетат	[1,5]	0,46	—
Диэтилкарбонат	[1,6]	0,45	—
Этилпропионат	[1,9]	(0,47)	—
Диэтилмалонат	[1,9]	0,64	—
Этилацетоацетат	[2,0]	0,61	—
Этилтрихлорацетат	[2,0]	0,61	—
1,2-Диметоксизтан	[2,1]	0,53	—
Дифениловый эфир	[1,9]	0,66	—1,37
Дибензиловый эфир	[2,1]	0,80	—
Этилбензоат	[2,6]	0,74	—1,08
2-Бутанон	[2,9]	0,67	—1,01
Циклогексанон	[3,0]	0,76	—0,8
Пропиленкарбонат	[3,1]	(0,83)	—
Циклопентанон	[3,2]	0,76	—0,66
Фенил-4-бутанон-2	[3,3]	—	—0,48
Фенилпропанон	[3,4]	—	—0,48
Гександион-2,5	[3,4]	—	—0,46
Ацетофенон	[3,4]	0,90	—0,38
Ароматические и циклические углеводороды			
Циклогексан	0,5	0,0	—4,15
Циклогексен	[0,7]	—	—3,7
Триэтилбензол	0,95	—	—
Бутилбензол	1,3	—	—
Мезитилен	[1,4]	0,41	—2,62
Изобутилбензол	1,4	—	—
Триметилбензол (псевдокумол)	1,45	—	—
Изопропилбензол (кумол)	[1,5]	0,41	—2,35
Диэтилбензол	1,6	—	—
<i>n</i> -Ксилол	1,7	0,43	—2,26
<i>m</i> -Ксилол	1,8	0,47	—2,28
Этилбензол	1,8	—	—2,21
<i>o</i> -Ксилол	1,9	—	—
Толуол	2,0	0,54	—2,02
Бензол	2,3	0,59	—1,74
Этоксibenзол (фенетол)	[2,5]	(0,69)	—1,3
Метоксibenзол (анизол)	2,9	0,73	—1,05
Другие соединения			
Сероуглерод	[1,8]	—	—2,6
Гексаметилфосфорамид	[2,5]	0,87	—
Трибутилфосфат	[4,0]	0,65	—
Диоксан-1,4	[2,5]	0,55	—
Бензальдегид	[3,5]	(0,92)	—0,44

* В квадратных скобках приведены значения ВР *, полученные с помощью корреляционных уравнений на основе параметров шкал π * и $\lg k_i$ [66].

включающей данное распределяющееся соединение и различные разбавители, $\lg P_0$ линейно растет с ростом ВР* в соответствии с уравнением типа $\lg P_0 = a + b\text{ВР}^*$.

Наряду со шкалой ВР* для прогнозирования $\lg P_0$ можно использовать, по-видимому, также разработанную позднее шкалу «полярности-поляризуемости» π^* [58], которая хорошо коррелирует со шкалой ВР*. Авторы работы [58], разработавшие шкалу π^* , убедительно показали, что возможно построение шкалы, описывающей влияние только неспецифической сольватации на широкий круг различных явлений. Это нахо-

дится в полном соответствии с опубликованной ранее [51] трактовкой физического смысла шкалы BP^* и представлениями о роли неспецифической и специфической сольватации в процессах экстракции [16, 51, 59]. Авторы работы [66] показали также, что если выбрать растворители, которые взаимодействуют с растворенным веществом только по механизму неспецифической сольватации, то для этих растворителей имеет место удовлетворительная линейная корреляция параметров шкалы π^* с параметрами ряда других шкал, известных в органической химии — E_T [60], Z [61], χ_R [62], $\lg k_i$ [63], S [64], θ [65] и др. Нами показано [66], что шкала BP^* хорошо коррелирует с параметрами π^* и удовлетворительно — с параметрами указанных других шкал для этой выборки растворителей при условии введения поправок на различия мольных объемов растворителей. В работе [67] установлена линейная корреляция шкалы BP^* со шкалой ϵ^0 [68].

При сравнении различных шкал влияния разбавителей необходимо отметить, что шкала BP^* дает наиболее точную корреляцию с $\lg P_0$, поскольку она выведена непосредственно из данных по экстракции и уже включает в себя учет влияния различий мольных объемов растворителей. Кроме того, другие шкалы построены для безводных растворителей, а шкала BP^* — для разбавителей, находящихся в равновесии с водной фазой, т. е. в условиях, наиболее близких к существующим в реальных экстракционных системах. Далее, шкала BP^* специально ориентирована на описание экстракционных равновесий и включает те растворители, которые могут использоваться в качестве разбавителей; другие шкалы включают в основном смешивающиеся с водой растворители и, в меньшей степени, гидрофобные растворители. Тем не менее, в тех случаях, когда параметр BP^* еще не определен для того или иного растворителя, приближенные оценки могут производиться по шкалам π^* или $\lg k_i$, параметры которых также приведены в табл. 3, или по вычисленным из них ориентировочным значениям BP^* , приведенным в табл. 3 в квадратных скобках.

Совместное влияние природы разбавителя и строения распределяющегося соединения может быть выражено едиными двухпараметровыми уравнениями [52] вида

$$\lg P_0 = a + b \Sigma \pi_i + c BP^* \quad (12)$$

где a , b и c — коэффициенты, постоянные в пределах серии систем, различающихся только природой разбавителя и строением экстрагента. Так, распределение триалкиламинов описывается уравнением $\lg P_0 = -2,48 + 0,48 n_G + 0,36 BP^*$. Подобное уравнение найдено [56] и для триалкилфосфатов.

Для оценки распределения солей триалкиламинов, включающих разные анионы, при извлечении различными разбавителями можно использовать уравнение [69] вида $\lg P_0 = a + 0,48 n_G + 0,02 \Delta G_{гидр}^* + 0,36 BP^*$. На основе этого уравнения для практического использования соли амина, в зависимости от природы ее аниона, также может быть подобрана оптимальная длина алкильных цепочек. Из уравнения следует, что для сохранения достаточно малой растворимости соли в водной фазе при переходе от аниона NO_3^- к SO_4^{2-} ($\Delta G_{гидр}^*$ при этом уменьшается на ~ 200 кДж/г-ион), необходимо удлинить алкильные цепочки соли амина на ~ 10 групп CH_2 (в сумме).

Из приведенных выше данных следует, что для обеспечения минимального загрязнения окружающей среды (стоков или получаемых растворов конечных продуктов) растворенным экстрагентом могут быть (в пределах, не нарушающих других экстракционных свойств) удлиненные алкильные цепочки или использованы разбавители с более высокими параметрами BP^* . Примеры использования экстрагентов с удлиненными алкильными цепочками для уменьшения растворимости в водной фазе имеются в работах [70—73], где изучены экстрагенты с цепочками более длинными, чем трибутилфосфат, как возможные заменители его при экстракционной переработке облученного топлива АЭС. При этом предварительная количественная оценка ожидаемого снижения раство-

римости проводилась на основе уравнения типа (11) и параметров π . Если все же необходимо использовать относительно гидрофильный экстрагент, то его примесь можно отмывать из водных стоков свежим растворителем; при этом, очевидно эффективность отмывки будет расти с ростом $ВР^*$ разбавителя. Это позволяет подбирать подходящий разбавитель, пользуясь табл. 2.

Поскольку в экстракционных схемах в принципе возможно применение водных растворов, содержащих гидрофильные органические добавки (иногда роль водной фазы может играть также какая-либо не смешивающаяся с неполярным органическим растворителем полярная органическая жидкость), представляют интерес результаты исследований распределения и в таких системах. В работе [74] показана применимость и к таким системам уравнений, основанных на принципе линейности свободных энергий, причем для каждого нового типа полярной фазы создается специальная шкала параметров типа π , характеризующих вклад в $\lg P_0$ отдельных структурных единиц распределяющегося в неполярную фазу вещества. По мере снижения полярности полярной фазы величины π уменьшаются. Нами найдено, что в таких системах соблюдаются также линейные зависимости $\lg P_0$ от $ВР^*$ неполярной фазы при сохранении в пределах серии неизменной полярной фазы.

Шкалы π_i , $ВР^*$ и $\Delta G^*_{гидр}$ созданы на основании статистической обработки больших массивов данных по экстракционным равновесиям. Для обработки таких массивов с помощью ЭВМ разработана [53] программа «ОПАГ», которая позволяет рассчитать не только величину каждого параметра, но и дать статистические характеристики этой величины, которые служат для количественной оценки точности прогноза, проводимого на основе этого параметра в каждой конкретной экстракционной системе при заданной доверительной вероятности. Работы по расширению и уточнению указанных шкал продолжаются по мере возникновения интереса к новым разбавителям, экстрагентам и анионам. Программа «ОПАГ» позволяет вводить в память ЭВМ новые дополнительные данные и пересчитывать весь накопленный в памяти массив с малым расходом машинного времени.

Как отмечено выше, шкала $ВР^*$ (так же, как и шкала π^*) описывает влияние природы разбавителя в системах, в которых отсутствует специфическая сольватация. Для систем со специфической сольватацией, влияние которой на экстракцию впервые подробно проанализировано в работах [16, 59], возможно, будет полезным уравнение типа (11) с включением дополнительного члена (инкремента), характеризующего способность разбавителя к образованию донорных или акцепторных связей. Шкала такого ряда инкрементов применительно к сольватохромным эффектам растворителей разработана в работах [95, 96]. Подобная шкала инкрементов, отражающих влияние специфической сольватации на физическое распределение, вероятно, может быть создана и на основе данных по экстракции. Для комплексного учета совместного влияния неспецифической и специфической сольватации в случаях, когда разбавитель обладает электроакцепторными свойствами, может использоваться шкала параметров $ВР$, описанная ниже.

В целом, использование табличных значений $ВР^*$, π_i , $\Delta G^*_{гидр}$ в сочетании с уравнением типа (12) позволяет надежно прогнозировать важные характеристики экстрагентов, связанные с физическим распределением.

2. Равновесия процессов экстракции, включающих образование гидрофобных соединений

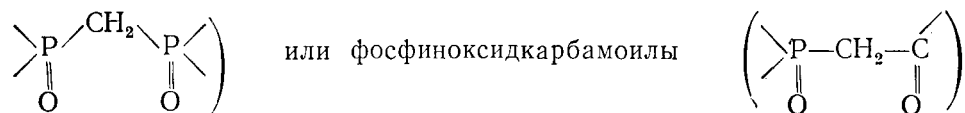
Такого типа равновесные системы наиболее часто используются в технологии и поэтому были изучены в первую очередь (влиянию физического распределения больше внимания стали уделять только в последнее время).

Влияние строения экстрагента. Предварительная оценка экстракционной способности нуклеофильного экстрагента (и соответственно константы K) производится обычно, исходя из сведений о способ-

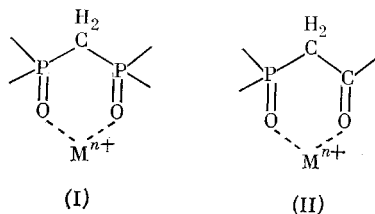
ности к комплексообразованию его функциональной группы по реакции типа (1). Например, если требуется извлечь и отделить палладий(II) от урана(VI) в азотнокислой среде, то очевидно, что в качестве экстрагента можно использовать гидрофобное соединение, включающее в качестве функциональной группы атом S, способный координировать «мягкие» катионы Pd^{2+} [97], но не способный координировать «жесткие» катионы UO_2^{2+} [98].

При выборе функциональной группы экстрагента учитывается также способность извлекаемого по реакции (1) катиона к образованию нейтральных комплексов. Как известно [5, 9—14], константы экстракции по реакциям типа (1) возрастают при увеличении способности катионов M^{n+} координировать анионы A^- . Поэтому для извлечения из нитратных растворов, например, плутония(IV) или урана(VI), катионы которых относительно легко образуют нейтральные комплексы с нитрат-ионами [98], достаточно использовать монодентатные экстрагенты [99], включающие в качестве функциональной группы одну фосфорильную (>P=O) или сульфоксидную (>S=O) группы, такие как трибутил-

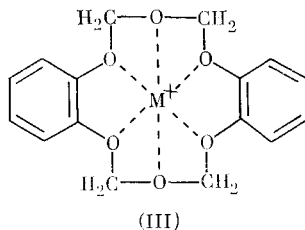
фосфат или диоктилсульфоксид. Для извлечения из азотнокислых растворов менее склонных к комплексообразованию с NO_3^- -ионами трехвалентных редкоземельных элементов приходится использовать бидентатные экстрагенты, например, дифосфиноксиды (с функциональной группой



[100—102], которые дают более прочные сольваты с солями металлов за счет образования шестичленных циклов типа (I) или (II)



Для извлечения из азотнокислых растворов еще менее склонных к комплексообразованию с NO_3^- -ионами катионов щелочноземельных или щелочных элементов требуется использование полидентатных экстрагентов, включающих более двух донорных групп или атомов, расположенных в виде цикла, чтобы создать пространственную возможность одновременного образования большого числа связей с извлекаемым катионом. К такому типу экстрагентов относятся «короны», например дибензилкраун-6 (III) [103, 104].



Предварительный выбор кислых экстрагентов производится с учетом того, что константы экстракции по реакциям типа (3) растут с ростом констант диссоциации этих экстрагентов. После выбора типа функциональных групп или группы экстрагента проводится оптимизация структу-

ры заместителей, присоединенных к этим группам [105], направленная на достижение наилучшего извлечения и избирательности, а также совместимости экстрагента и экстрагируемого соединения с разбавителем [16]. Выбирается также наиболее подходящий разбавитель, в который экстрагент и сольват хорошо извлекались бы за счет физического распределения.

Как отмечено выше, на стадии оптимизации часто требуется не только качественное, но и количественное прогнозирование влияния различных факторов на K . В обоих случаях прогнозирование может основываться на использовании принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ).

Для реакций типа (1)—(3) начиная с 1964—65 гг. установлена возможность прогнозирования констант равновесия экстракции типа (1) с помощью известных из органической химии параметров заместителей — Гаммета (σ), Кабачника ($\sigma_{\text{с}}$), Тафта (σ^*) и др. [17, 74, 75], присоединенных к функциональной группе экстрагента и включаемых в основанные на принципе ЛСЭ уравнения типа $\lg K = a + b\sum\sigma$. Однако такие уравнения применимы для ограниченных серий экстрагентов, в которых стерические факторы влияния заместителя меняются незначительно. Для общего случая показана [19, 76] необходимость учета и стерических факторов путем использования уравнений вида

$$\lg K = a + b\sum\sigma^* + c\sum E_s^* \quad (13)$$

где σ^* — индукционные константы (Тафта), а E_s^* — стерические параметры заместителей при функциональной группе экстрагентов. Для описания больших массивов данных по экстракции пришлось разработать шкалу E_s^* , несколько отличающуюся от известной шкалы Тафта (E_s) [17, 74, 75]. Примером точного описания большого массива значений K может служить уравнение, найденное [19, 76] для экстракции азотной кислоты нитратами 16 третичных аминов различного строения, растворенными в ксилоле: $\lg K_{\text{HNO}_3} = -0,20 - 0,28\sum\sigma^* + 0,79\sum E_s^*$.

Подобный анализ факторов, влияющих на коэффициенты чувствительности b и c уравнений типа (13), при использовании различных типов экстрагентов, а также подробная сводка корреляционных уравнений типа (13) для различных систем приведены в обзоре [17].

Для фосфорилсодержащих экстрагентов часто оказывается применимым уравнение без члена, включающего константы E_s^* , если использовать параметры Кабачника $\sigma_{\text{с}}$. Анализ количественной взаимосвязи между строением и экстракционной способностью элементоорганических экстрагентов дан недавно в работе [78].

Представляет интерес также разработанный в последние годы подход к количественному описанию влияния строения экстрагента и природы извлекаемого соединения. Подход основан на использовании двухпараметровых уравнений, включающих члены, которые учитывают способность компонентов к образованию как полярных, так и ковалентных связей. Основы этого подхода подробно описаны в работе [77].

Влияние природы разбавителя. Установлено [24], что для серий систем, в которых извлечение определяется реакциями типа (1), соблюдается принцип ЛСЭ при изменении природы разбавителей. На основе статистической обработки большого массива данных по экстракции разработана шкала ВР [12] (табл. 4), которая отражает [55, 57] совместное влияние неспецифической и специфической сольватации нуклеофильных функциональных групп экстрагента молекулами разбавителя. Показано также соблюдение для большого числа серий экстракционных систем, в которых изменяется только природа разбавителей, уравнений типа:

$$\lg K = a + b\text{ВР} \quad (14)$$

Примеры линейных зависимостей этого типа для экстракции HNO_3 нитратами аминов и нитрата плутония(IV) и HNO_3 нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами приведены в [50, 106].

В тех случаях, когда экстракция протекает по реакциям (2) и (3), приводящим к значительным изменениям полярности компонентов органиче-

Параметры ВР разбавителей [12]

Разбавитель	ВР	Разбавитель	ВР
<i>n</i> -Октан	(0,20)	1,2-Дихлорэтан	-0,16
Циклогексан	0,50	Нитробензол	(-0,03)
Бутилбензол	(0,23)	Хлороформ	-1,52
<i>n</i> -Ксилол	0,10	Циклогексан-бензол (1:1)	0,20
<i>o</i> -Ксилол	0,12	<i>n</i> -(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₄	0,12
Бензол	0,0	(C ₂ H ₅) ₃ C ₆ H ₃	(-0,26)
Хлорбензол	-0,15	<i>o</i> -(<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₄	0,35
Бромбензол	-0,30	Толуол	0,03
Анизол	(0,18)	85% Декана+15% хлороформа	-1,12
Бромбензол+CCl ₄ (1:1)	-0,50	90% Тетрадекана+10% хлороформа	-0,75
CCl ₄	-0,60	85% Тетрадекана+15% хлороформа	-1,12
Бромциклогексан	(-0,45)	99% Циклогексана+1% октанола	(0,53)
95% Бензола+5% деканола	(0,30)	98% Циклогексана+2% октанола	(0,53)
Циклогексанон	(0,30)	97% Циклогексана+3% октанола	(0,43)
80% Октана+20% хлороформа	-1,40	96% Циклогексана+4% октанола	(0,38)
80% Декана+20% хлороформа	-1,47	94% Циклогексана+6% октанола	(0,30)
80% Декана+20% октанола	(-2,20)	90% Циклогексана+10% октанола	(0,23)
95% Бензола+5% хлороформа	-0,40	96% <i>n</i> -Гексана+4% октанола	(0,12)
90% Бензола+10% хлороформа	-0,65	95% Бензола+5% <i>n</i> -декана	(-0,20)
85% Бензола+15% хлороформа	-0,80		
80% Бензола+20% хлороформа	-1,20		
90% Октана+10% хлороформа	-0,77		
85% Октана+15% хлороформа	-1,23		
90% Декана+10% хлороформа	-0,80		

ской фазы, влияние разбавителя в большей степени определяется неспецифической сольватацией молекул экстрагента разбавителем. Для этих систем влияние разбавителя определяется уравнением типа (14), однако вместо параметров ВР в этом случае необходимо употреблять параметры ВР* — те же, которые описывают соответствующие эффекты при физическом распределении.

Подробные сводки зависимости $\lg K$ от ВР и ВР* приведены в работе [17], анализ, разграничивающий области применимости этих параметров, дан в работах [55, 57]. В последнее время применимость параметров ВР* подтверждена в работах [67, 72].

Совместное влияние строения экстрагента и природы разбавителя. В 1970 г. впервые найдено [12] нивелирующее действие электрофильных разбавителей, специфически сольватирующих нуклеофильную группу экстрагента, на экстракционную способность нуклеофильных экстрагентов различного строения. Это действие в количественном отношении выражается линейной зависимостью, что позволяет [80, 107] описывать массивы данных для систем, в которых одновременно изменяются строение экстрагента и природа разбавителя, уравнениями с «перекрестным» членом типа:

$$\lg K = a + b\text{ВР} + \rho\Sigma\sigma + d\text{ВР}\Sigma\sigma \quad (15)$$

Например, массив констант экстракции нитрата плутония(IV) нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС) описывается [106, 107] с высокой точностью уравнением $\lg K_{\text{Pu}} = -0,18 + 3,03\Sigma\sigma_{\text{p}} + 0,30\text{ВР} - 0,33\text{ВР}\Sigma\sigma_{\text{p}}$. Уравнениями подобного вида описываются также большие массивы констант экстракции азотной кислоты и нитрата уранила НФОС, сульфоксидами и арсиноксидами различного строения в разных разбавителях [80], а также экстракции HNO_3 солями аминов [19, 50].

Использование уравнений (13)—(15) позволяет надежно прогнозировать экстракционную способность экстрагентов разного строения в различных разбавителях, пользуясь таблицами значений σ_{p} , σ^* , E_s^* и ВР, что используется для выбора экстракционных систем оптимального состава по экстрагенту и разбавителю [70, 82—84]. Такое прогнозирование в достаточной мере освоено для серий с неизменной функциональной

группой экстрагента. При изменении функциональных групп происходящие изменения коэффициентов чувствительности уравнений типа (13) — (15) пока поняты только качественно. Задачей дальнейшего развития теории является разработка методов количественной оценки влияния замены самих функциональных групп экстрагентов на коэффициенты уравнений (13) — (15).

Влияние природы анионов и катионов, участвующих в экстракции. Установлено, что извлечение анионов аминами в виде кислот по реакции нейтрализации [85] или в форме ионных ассоциатов при извлечении солей четвертичного аммония или комплексов солей металлов с краун-эфирами зависит от параметров гидратации анионов $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ в соответствии с уравнением $\lg K = a + \Delta G_{\text{гидр}}^*$. Обработкой большого массива данных по экстракции рассчитаны величины $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ для ~80 различных анионов [27, 53] (см. табл. 2). Используя величины параметров, приведенные в табл. 2, можно прогнозировать влияние изменений природы аниона на константы экстракции.

При обмене анионов A^- и X^- , т. е. при извлечении по реакции (5), константа экстракции может быть выражена уравнением

$$\lg K = \kappa (\Delta G_A^* - \Delta G_X^*) \quad (16)$$

Сводка корреляционных уравнений типа (16) и анализ факторов, влияющих на коэффициент чувствительности κ , приведены в работах [52, 53]. Большое число примеров использования уравнений типа (16) приведено в работах [86—90].

Для оценки влияния природы анионов-лигандов на экстракцию солей «жестких» катионов и кислот по реакциям присоединения типа (1) предложено [92] использовать параметры нуклеофильности Эдвардса N в сочетании с уравнениями типа $\lg K = a + bN$, где a и b — коэффициенты чувствительности, постоянные в пределах серии экстракционных систем, различающихся только природой анионов-лигандов. Примеры подобных зависимостей для экстракции кислот и солей урана(VI) (из растворов одинаковых кислот) солями аминов, а также значения параметров N приведены в обзорах [14, 17].

Для экстракции «жестких» катионов по реакциям типа (1) нуклеофильными экстрагентами также найдено соблюдение принципа ЛСЭ [93], и показана возможность в ряде случаев прогнозировать константы экстракции с помощью уравнения вида $\lg K = a + b \text{ ВЭ}$, где ВЭ — эмпирические параметры («влияние элемента»), характеризующие «жесткие» катионы. Этот подход согласуется с представлениями, развитыми независимо в работе [94], где в качестве параметров, характеризующих катионы, предложено использовать показатели эмпирической шкалы f_M . Недавно для экстракции «мягких» катионов показана возможность подобного использования рассчитанных в работе [108] параметров E_M , характеризующих эти катионы.

Совместное влияние природы анионов и разбавителей. При отсутствии специфической сольватации значения $\lg K$ в случае извлечения кислот по реакциям нейтрализации линейно зависят от параметров ВР^* . Для такого типа систем наклон графика зависимости $\lg K$ от $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ практически не зависит от ВР^* , что позволяет описывать большие массивы данных с помощью двухпараметровых линейных уравнений без перекрестных членов. Например, [90] для экстракции кислот, включающих различные анионы, растворами триоктиламина (ТОА) в различных разбавителях справедливо уравнение $\lg K_{\text{ТОА}} = 16,51 + +1,196 \text{ ВР}^* + 0,181 \Delta G_{\text{гидр}}^*$. Такого типа уравнения справедливы при отсутствии заметной специфической сольватации ($\text{ВР} \geq -0,6$). При использовании специфически сольватирующих разбавителей коэффициент при $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ может снижаться с переходом к наиболее электрофильным разбавителям — спиртам, хлороформу и т. п. [52].

Влияние количественного состава водной фазы может быть описано с помощью уравнений вида $\lg D = a + b \text{ ВВФ}$, где a

и b — коэффициенты, постоянные в пределах серии систем, различающихся только указанным составом, а ВВФ — параметр, характеризующий состав водной фазы [17]. Примеры использования параметров ВВФ для расчета коэффициентов распределения приведены в работах [109—115].

Все рассмотренные выше уравнения позволяют не только прогнозировать величины констант экстракции для различных систем, но и описывать с помощью малого числа уравнений большие массивы данных, что очень важно в связи с постоянным возрастанием объема информации по экстракционным равновесиям.

Равновесное распределение при экстракции смесями экстрагентов. Для усиления экстракционных свойств иногда применяют синергетные смеси. Наиболее распространены смеси кислот и нейтральных экстрагентов. Для этих смесей повышение экстракционной способности объясняется образованием аддуктов нейтральных экстрагентов с гидрофобными солями металлов, образуемыми кислотными экстрагентами. Многие исследователи до настоящего времени проводят трудоемкие эксперименты для определения влияния природы разбавителя на константы экстракции такими смесями, не учитывая того, что установлены простые закономерности, позволяющие прогнозировать положение таких равновесий без проведения или с проведением минимального числа экспериментов. Установлено, что $\lg K$ обычно линейно снижается с ростом BP^* разбавителя, падая более круто, чем для индивидуальных кислотных экстрагентов [116]; падение определяется суммой эффекта разбавителя на $\lg K$ кислотным экстрагентом и $\lg Q$ (константы образования аддукта), которая также линейно падает с ростом BP^* . Как и для кислотных экстрагентов, наклон зависимости $\lg K$ от BP^* уменьшается с ростом гидрофильности экстрагента, поскольку в этом случае растет вклад изменений P_0 .

Изменение природы нейтрального экстрагента, входящего в состав смеси, влияет на синергетность так же, как и на экстракционную способность самого экстрагента, т. е. прогнозирование этого влияния возможно с помощью параметров σ_p , σ^+ и E_s^+ .

3. Избирательность экстракционного разделения близких по свойствам элементов

Обобщение большого количества данных по практическому применению экстракции показывает, что факторы, влияющие на разделение относительно близких по свойствам элементов, часто не совпадает с факторами, влияющими на глубокую очистку хорошо экстрагирующихся элементов от плохо экстрагирующихся примесей. Поэтому анализ факторов, влияющих на избирательность экстракции, в этих двух случаях целесообразно проводить раздельно.

Задача разделения близких по свойствам элементов исторически предшествовала второй задаче, которая могла быть решена простым повторением циклов экстракции и выдвинута только требованиями экономики. Разделение же относительно близких по свойствам элементов занимает внимание химиков в течение нескольких десятилетий.

Как отмечено (с. 1398), первым шагом при выборе избирательной системы является выбор функциональной группы экстрагента и состава водной фазы, исходя из сведений о комплексообразовании. Следующим шагом является оптимизация строения экстрагента и природы разбавителя с тем, чтобы повысить коэффициент разделения, что особенно важно, когда разделяемые элементы близки по свойствам. Для этого проводят анализ равновесий экстракции с помощью закона действия масс (ЗДМ) и ЛСЭ.

Из ЗДМ следует, что коэффициент распределения извлекаемого элемента пропорционален концентрации экстрагента в степени, равной сольватному числу. Поэтому с ростом концентрации экстрагента значение D для элемента, образующего более высокий сольват, растет быстрее, чем элемента, который образует более низкий сольват. Поэтому если первый

элемент извлекается не хуже, чем второй, очевидно, что коэффициент разделения будет расти с ростом концентрации экстрагента, а в противном случае — падать. Например, $Pu(IV)$ извлекается в нитратных системах амином в виде дисольвата, а $U(VI)$ — в виде моносольвата, причем $Pu(IV)$ извлекается лучше, чем $U(VI)$. Поэтому коэффициент разделения $Pu(IV)/U(VI)$ в этой системе может быть заметно улучшен путем повышения концентрации экстрагента. То же характерно для случая экстракции $Pu(IV)$ и $U(VI)$ кислотными экстрагентами типа теноилтрифторацетона, с которым $Pu(IV)$ соединяется в соотношении 1:4, а $U(VI)$ — в соотношении 1:2.

Далее, при одинаковых сольватных числах и примерно равной способности экстрагироваться коэффициент разделения может быть повышен за счет насыщения экстрагента основным элементом, присутствующим в избытке. При этом концентрация свободного экстрагента уменьшается и, соответственно, по ЗДМ значительно падает извлечение элемента-примеси. Если избыток основного элемента невелик, то его можно создавать искусственно соответствующим построением схемы потоков, обеспечивающим возврат части этого элемента после очистки обратно в цикл. Эффективность такого приема, называемого рефлакс-процессом, показана в работах [117, 119] и др. Приведенные данные показывают плодотворность применения ЗДМ для выбора оптимальных условий экстракционной очистки. Начало использования ЗДМ для анализа условий экстракции положено в нашей стране Фоминым [9], который, начиная с 1955 г., широко использовал и активно пропагандировал это направление, завославшее большое число последователей.

Очень плодотворным является также использование уравнений, основанных на принципе ЛСЭ. Так, изменяя строение экстрагента, следует анализировать влияние различных факторов в терминах выражения $\beta_{1,2} = a + b\Sigma\sigma^* + c\Sigma E_s^*$, где $\beta_{1,2}$ — коэффициент разделения элементов 1 и 2. Это выражение можно получить из уравнения (13), учитывая, что $\lg \beta_{1,2} = \lg D_1 - \lg D_2$. Анализ с помощью этого выражения, например, для условий разделения близких по свойствам трехвалентных актиноидов при экстракции нитратами аминов, показал [120] относительно высокое и положительное значение коэффициента при $\Sigma\sigma^*$ и низкое при ΣE_s^* . Из этого сделан вывод [120], что следует использовать экстрагенты с (по возможности) положительным значением $\Sigma\sigma^*$, но при этом для достижения достаточно высокого значения D можно иметь амин с большой величиной $|\Sigma E_s^*|$. Действительно в ряду третичных аминов метилдиоктиламин превосходит по избирательности триоктиламин, тогда как для триалкиламинов с более длинной цепочкой $\Sigma\sigma^* \approx \text{const}$, а ΣE_s^* падает, и поэтому величины $\beta_{1,2}$ мало различаются.

В некоторых системах, в которых изменяется только один фактор строения, наблюдается повышение коэффициента распределения при увеличении стерических препятствий. Например [50], коэффициент разделения $Pu(IV)/Th(IV)$ при экстракции триалкиламинами растет по уравнению $\lg \beta = a - b\Sigma E_s^*$. Однако это справедливо в случае одинаковых сольватных чисел. Для разных сольватных чисел анализ данных на основе принципа ЛСЭ и установление того факта, что для каждого соединения наклон зависимости $\lg \beta$ от параметров σ^* и E_s^* растет с ростом сольватного числа, позволило нам в 1978 г. сформулировать следующие правила [17], определяющие влияние строения экстрагента, природы разбавителя и природы аниона-лиганда на избирательность экстракции.

1. Для серий экстракционных систем, различающихся только природой извлекаемых металлов, но характеризующихся одинаковыми сольватными числами, составом экстрагирующего комплекса и типом нуклеофильного экстрагента, избирательность извлечения этих металлов растет при таких изменениях индукционных и стерических эффектов заместителей⁵, которые связаны с увеличением $\Sigma\sigma^*$ или уменьшением ΣE_s^* .

2. Если в данной экстракционной системе извлекающиеся комплексы двух элементов различаются сольватными числами, то при изменении

⁵ Это правило сформулировано ранее также в работах [121, 122].

природы заместителей, приводящей к общему снижению экстракционной способности (рост $\Sigma\sigma^*$, уменьшение ΣE_s^*), избирательность экстракции падает, если элемент, комплекс которого имеет меньшее сольватное число, отличается также меньшей способностью экстрагироваться, и увеличивается, если этот элемент извлекается лучше, чем элемент, комплекс которого имеет большее сольватное число.

3. Для систем, в которых влияние разбавителя может быть выражено зависимостью от ВР, при одинаковых сольватных числах двух извлекаемых элементов избирательность экстракции данным нуклеофильным экстрагентом растет при уменьшении параметра ВР разбавителя, т. е. при увеличении способности разбавителя сольватировать нуклеофильную функциональную группу экстрагента.

4. Если соединения солей двух металлов характеризуются разными сольватными числами, то избирательность растет при повышении ВР, если лучше экстрагируемому элементу отвечает комплекс с более высоким сольватным числом.

5. При реакциях катионного обмена увеличение ВР* препятствует протеканию реакций превращения кислот в соли металлов и снижает избирательность извлечения последних (при равных сольватных числах).

6. При реакции анионного обмена увеличение ВР* в большей степени благоприятствует протеканию реакций, приводящих к образованию более полярных соединений в органической фазе, т. е. рост ВР* способствует повышению избирательности экстракции анионов более сильных одноосновных кислот из среды более слабых и однозарядных анионов из среды двух- и многозарядных.

7. Избирательность экстракции по отношению к паре элементов, катион одного из которых является «жесткой», а другой «мягкой» кислотой Льюиса, может быть увеличена переходом к анионам с более высоким значением H — в тех случаях, когда лучше извлекается «жесткий» элемент, или переходом к анионам с низким H — в случае, когда лучше извлекается «мягкий» элемент.

При извлечении двух разделяемых анионов по анионообменному механизму селективность определяется константой анионообменной экстракции для этой пары анионов, которая определяется уравнением (16). Установлено, что коэффициент κ уравнения (16) зависит от природы катиона экстрагента, и в разбавителе, неспецифически сольватирующем, для четвертичных аммониевых оснований равен 0,235; для третичных аминов он составляет 0,16—0,18. Избирательность экстракции анионов резко падает при использовании специфически сольватирующего электрофильного разбавителя, поскольку, как отмечено выше, при использовании таких сильно сольватирующих разбавителей как октиловый спирт зависимость $\lg K$ от $\Delta G_{\text{гидр}}^*$ мало выражена, и соответственно избирательность разделения однозарядных анионов невелика [52].

Пользуясь уравнением (16), шкалой $\Delta G_{\text{гидр}}^*$, известной для ~ 80 анионов, и определенными для ~ 80 серий систем величинами коэффициентов κ , можно прогнозировать избирательность экстракции анионов для различных сочетаний из 80 анионов в 80 сериях, т. е. для $\sim 7,5 \cdot 10^5$ различных экстракционных систем. В работах [27, 53] показано, что с помощью программы «ОПАГ» может быть определена не только $7,5 \cdot 10^5$ констант анионообменной экстракции, но и оценена точность каждого прогноза при заданной доверительной вероятности. Этот результат [53], по-видимому, является наиболее ярким примером эффективности применения принципа ЛСЭ для прогнозирования констант экстракции.

4. Свойства, связанные с взаимодействием на границе раздела фаз и определяющие глубокое разделение различающихся по свойствам элементов

Рассмотренные выше принципы прогнозирования экстракционной способности оказались применимыми для прогнозирования поверхностно-активных свойств экстрагентов и разбавителей на границе раздела фаз (ГРФ) [123—127] и для оценки оптимальных условий глубокого разделения различающихся по свойствам элементов.

Межфазное натяжение является свойством, от которого зависит скорость расслоения двухфазных систем в экстракционных аппаратах, что определяет производительность экстракционного оборудования. Установлено, что межфазное натяжение (γ) на ГРФ вода — разбавитель снижается с ростом параметра $ВР^*$ разбавителя. Для растворов нуклеофильных экстрагентов γ возрастает с ростом параметра $ВР^*$ разбавителя [126, 127]. Все нуклеофильные экстрагенты являются ПАВ. При этом их энергия адсорбции на ГРФ (W), определяющая величину γ , линейно зависит от суммы параметров Кабачника для заместителей при нуклеофильном центре, например при группе $R=O$ [125]. Если экстрагент — соль амина или четвертичного аммониевого основания, величина W линейно изменяется с изменением $\Sigma\sigma^*$ и ΣE_s^* заместителей, а если изменяется природа аниона, то W линейно зависит от параметра $\Delta G_{гидр}^*$ аниона соли амина [128].

Отмеченные закономерности могут быть поняты, если учесть, что поверхностная активность нуклеофильного экстрагента, выражающаяся в его адсорбции на ГРФ, определяется теми же факторами, что и его экстракционная способность, т. е. основностью его функциональной группы. Любые факторы, снижающие эту основность — замена заместителей при функциональной группе, сольватация ее разбавителем, изменение природы аниона соли амина (который сам является функциональной группой), снижают также поверхностную активность. Особенно сильно влияет связывание нуклеофильной функциональной группы при образовании сольвата по реакции типа (I). В работах [129—131] показано, например, что образование дисольватов $UO_2(NO_3)_2(TBF)_2$, $Th(NO_3)_4(TBF)_2$ и $Pu(NO_3)_4(TBF)_2$ при экстракции нитратов этих элементов трибутилфосфатом (ТБФ) очень сильно снижает межфазную активность в соответствующей экстракционной системе.

Найденные закономерности, в сочетании с параметрами $ВР^*$, σ , E_s^* и $\Delta G_{гидр}^*$, также используются при оптимизации строения экстрагента и природы разбавителя для учета происходящих при этом изменений поверхностных свойств [69, 132]. Обзор применения уравнений, основанных на принципе ЛСЭ, для прогнозирования межфазной активности и факторов расслаивания экстракционных эмульсий приведен в работе [123]. Возможность прогнозирования межфазного натяжения подтверждает эффективность концепции ЛСЭ как средства прогнозирования свойств экстракционных систем.

Заместное влияние на свойства ГРФ оказывает приложенные внешних электрического и магнитного полей. Эта область явлений, которые, возможно, будут использоваться в экстракционной технологии будущего, в настоящее время находится в начальной стадии изучения [133, 134].

Если два элемента значительно различаются по коэффициентам распределения, то в принципе, обеспечив достаточное число ступеней промывки экстракта в условиях, когда коэффициент экстракции ценного элемента больше единицы, а элемента-примеси намного меньше единицы, можно ожидать получения как угодно больших коэффициентов разделения (очистки). В действительности, практически достигаемый коэффициент очистки обычно ограничивается величиной 10^5 — 10^6 даже в том случае, если элемент-примесь практически не обладает способностью экстрагироваться в выбранных условиях. Это объясняется тем, что после отделения основной массы примеси остающаяся в экстракте небольшая ее часть (10^{-4} — 10^{-6}) удерживается экстрактом, не удаляясь из него при промывке.

Причинами этого могут быть механический унос этой части примеси в виде микроэмульсии водной фазы в органической, в виде сорбированной на каких-либо захваченных микрочастицах твердого вещества, в виде комплекса с микропримесью в экстрагенте, способной извлекать элемент-примесь, в виде комплекса с микропримесью какого-либо аниона, присутствующего в виде примеси в водной фазе и образующего экстрагируемое соединение с элементом-примесью.

Вероятность образования микроэмульсий, так же как и захвата твердых микрочастиц, повышается с уменьшением межфазного натяжения,

т. е. с ростом поверхностной активности компонентов экстракционной системы на ГРФ. Поэтому повышению глубины очистки способствуют любые мероприятия, понижающие межфазную поверхностную активность. Рассмотрим это положение на примере экстракции триалкилфосфатами. Из данных по параметрам σ_{π} заместителей (см. табл. 3), с учетом закономерностей влияния строения экстрагента на межфазную активность, отмеченных в гл. I, можно заключить, что удлинение алкильных цепочек триалкилфосфатов (ТАФ) приведет к повышению поверхностного натяжения на ГРФ. Это обстоятельство, наряду с рассмотренными выше (с. 1393), должно учитываться при выборе оптимальной длины цепочки. Очевидно, что удлинение алкильных цепочек должно улучшать условия глубокой очистки на стадии экстракции. Вместе с тем, чрезмерное удлинение алкильных цепочек ТАФ может вызвать затруднения при других операциях технологических схем, например при отмывке продуктов гидролиза ТАФ щелочными растворами [135]. Оптимальная длина алкильной цепочки ТАФ выбирается [69] таким образом, чтобы обеспечить наилучшие условия при экстракции, одновременно с достаточно эффективным проведением остальных операций экстракционного цикла.

Целесообразно использовать разбавитель с высоким $ВР^*$ при прочих близких свойствах, поскольку, как показано в работах [126, 127], это способствует снижению межфазной активности.

Систематическое исследование влияния различных факторов на межфазную активность показало [129—131], что связывание экстрагента в сольватный комплекс с солью металла снижает его поверхностную активность до величины активности чистого разбавителя, и общая поверхностная активность определяется присутствием несвязанного экстрагента. Из этого следует, что насыщение экстрагента солью извлекаемого металла необходимо не только для подавления экстракции близких по свойствам элементов-примесей (с. 1404), но и для достижения глубокой очистки от механически захватываемых (в виде микроэмульсий или твердых частичек) неэкстрагируемых примесей. Следует отметить, что удаление механически захваченных примесей — элементов, не обладающих способностью к образованию прочных комплексов, может повысить глубину очистки не только на стадии экстракции, но и в ходе последующих операций, если эти операции основаны на комплексообразовании, экстракции или ионообменной сорбции элемента-примеси.

В связи с большим влиянием образования эмульсии на очистку при экстракции этому вопросу уделяется все возрастающее внимание. Интересные результаты получены в работах [136, 137]. К процессам экстракции в полной мере применимы представления о фактах, влияющих на эмульгирование, разработанные первоначально в области процессов нефтехимии, охраны окружающей среды и обобщенные в работах [138—140].

Большое влияние на эмульгирование и расслоение эмульсий оказывает тип эмульсии. Образование микроэмульсии более вероятно в сплошной фазе и менее вероятно в дисперсной. С другой стороны, если микрочастицы, захватываемые органической фазой или концентрирующиеся на ГРФ, лучше смачиваются водным раствором, то их отделение проходит более эффективно, если непрерывной фазой при экстракции является органическая фаза. Полезные данные о фактах, влияющих на скорость расслаивания фаз, в зависимости от типа эмульсии, гидрофильности имеющихся в системе твердых частиц, от длины и разветвленности алкильных цепочек экстрагента приведены в работе [136].

Микропримеси к экстрагенту, которые могут быть, как отмечено выше, второй причиной, ограничивающей глубокую очистку, могут образовываться при незначительном разложении экстрагента в цикле и обычно удаляются при одной из операций цикла за счет растворения в водной фазе. Для оценки возможности удаления микропримеси можно использовать уравнения, связывающие P_0 со строением этих соединений и природой разбавителя. Например, таким способом можно оценить возможность «автоматического» удаления в цикле вредных для очистки приме-

сей кислых алкилфосфатов, образующихся в результате гидролиза триалкилфосфатов или солей первичных аминов, которые образуются при разложении экстрагентов типа триалкиламиннов. Очевидно, что длина цепочки нуклеофильного экстрагента должна быть оптимальной, т. е. такой, чтобы его растворимость в воде была достаточно малой, а растворимость вредных продуктов разложения достаточно высокой для удаления из органической фазы на операциях экстракционного цикла.

Эти соображения используются при выборе оптимального строения экстрагента, природы разбавителя и условий экстракции с целью получения особо высоких коэффициентов очистки в экстракционных циклах. Вероятно, с развитием техники требования к получению сверхчистых материалов будут возрастать, и потребуются повышение коэффициентов разделения до 10^6 и более. Поэтому дальнейший поиск способов повышения разделения различающихся по свойствам элементов на минимальном количестве операций останется актуальной задачей и в будущем.

III. ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СХЕМ

1. Схемы с противотоком (структура, моделирование и управление)

Наиболее полно отвечают требованиям получения высокого извлечения схемы с многоступенчатым противотоком водной и органической фаз. Современные технологические схемы часто характеризуются сложной структурой потоков, организованной так, чтобы в необходимых случаях создать высокое насыщение экстрагента целевым элементом (необходимое, как отмечалось выше для улучшения очистки) или возвратить часть ценного компонента, отмываемую вместе с примесями при промывке экстракта, на повторное извлечение.

Граничные условия работы любой схемы заключаются в том, чтобы концентрация извлекаемого металла в органической фазе не превышала емкости экстрагента и чтобы концентрация в сбросных растворах не превышала заданных нормами потерь. Кроме того, процесс, как правило, должен быть стационарным, т. е. во времени не должно происходить изменений накопления элемента в какой-либо части противоточного аппарата. Для проверки соблюдения этих условий и возможности выбора оптимальной схемы потоков требуется рассчитывать распределение всех компонентов по ступеням схемы в установившемся режиме; часто необходимо оценить перераспределение компонентов по ступеням в случае тех или иных отклонений от номинального режима (в целях разработки систем контроля и управления). В отдельных случаях предпочтительным оказывается использование полунепрерывных схем, в которых намеренно производится накопление (во времени) ценного компонента на данной ступени противоточного аппарата [141]. При этом также требуется оценивать распределение извлекаемого элемента или соединения по ступеням, учитывая дополнительно и время процесса.

Все указанные расчеты проводятся итерационным составлением уравнений материального баланса на каждой ступени с учетом изменения коэффициентов распределения по ступеням при тех концентрациях компонентов, которые получаются при расчете. Начало использования математического моделирования для расчета противоточных процессов экстракции в СССР положено около 25 лет назад Фоминим и Розеном с сотр. [142, 143], и в настоящее время это направление значительно усовершенствовано усилиями большого числа исследователей — как химиков, так и математиков [144—151]. При большом числе ступеней расчеты трудоемки, но сейчас они успешно проводятся с помощью ЭВМ. При этом, например, расчет на ЭВМ типа ЕС-1055 иногда занимает несколько десятков минут. Это время приемлемо для расчета режимов при проектировании или разработке процесса, но слишком велико, если расчет проводится для целей управления процессом. Поэтому построение быстродействующих схем расчета является актуальной задачей при дальнейшей разработке моделей. Примером создания быстродействующего алгоритма расчета противоточной экстракции является работа [152].

Первые модели включали данные по распределению, получаемые на основе ЗДМ; они требовали знания большого числа констант (экстракции, устойчивости всех комплексов в водной фазе) и коэффициентов активности всех присутствующих в системе соединений. В дальнейшем было уделено большее внимание созданию чисто эмпирических моделей с наименьшим количеством констант, требующих определения. Для распределения микроконцентраций -- это функция ВВФ (см. стр. 00), с которой коэффициенты распределения D связаны (на основе принципа ЛСЭ) простой линейной зависимостью. Особенностью функции ВВФ является то, что она одинакова для ряда близких по свойствам элементов, например, для экстракции UO_2^{2+} , WO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} или для U^{4+} , Pu^{4+} , Np^{4+} , Th^{4+} , Hf^{4+} . В более сложных случаях, например при одновременном извлечении макроконцентраций нескольких элементов, можно использовать чисто эмпирические формулы, аппроксимирующие зависимость D от содержания различных компонентов в растворах. Эти зависимости часто оказываются более простыми и точными, чем основанные на ЗДМ. Модели противоточного распределения, построенные с использованием таких формул, позволили создать алгоритмы и программы для расчетов на ЭВМ, отличающиеся большим быстродействием [1].

В системах, для которых имеются большие массивы экспериментальных данных, используются и «формально строгие» описания равновесия, имеющие форму закона действия масс, но включающие ряд допущений, построенных на основе эмпирических зависимостей. К таким успешно реализуемым моделям относятся модели, учитывающие поверхностную плотность гидратации катионов, развитую в работах [40, 153, 154], или включающие «константы» экстракции, выраженные в форме эмпирически определяемой и аппроксимируемой функции от состава водной фазы [43, 44].

Использование математических моделей для аппаратов с дискретными ступенями позволяет определять структуру управления на основе измерения места расположения фронта извлекаемого элемента в противоточном аппарате, выбирая для измерения те ступени, между которыми имеется наибольший градиент концентрации.

Использование математических моделей для аппаратов с дискретными ступенями позволяет рассчитать концентрации на каждой ступени при различных условиях [154, 155], в том числе и при нарушениях нормальных условий процесса, и тем самым дает возможность оценить результаты возможных нарушений.

Для колонных (недискретных) противоточных экстракторов создание математической модели распределения по высоте аппарата более сложно, поскольку на это распределение в значительно большей степени влияют как кинетические факторы, так и гидродинамические, такие как возможные изменения величины «задержки» дисперсной фазы при изменении расхода растворов и подвода внешней энергии для диспергирования фаз. Разработка моделей для таких аппаратов является важной задачей, поскольку колонные экстракторы, наряду с экстракторами смешительнотстойного типа, широко используются в практике [1, 156].

Важной задачей в области моделирования противоточной экстракции является также по возможности более точное количественное описание зависимостей распределения всех интересующих технологических компонентов системы от ее состава. Это требует дальнейшего изучения и описания с помощью подходящих эмпирических формул полученных экспериментальных данных по распределению различных представляющих интерес элементов, вновь поступающих на экстракцию по мере развития техники. Наиболее подробные исследования в этом направлении проведены для описания распределения актинидных элементов и элементов -- продуктов деления.

2. Периодическая экстракция, мембранная экстракция, экстракционная хроматография

Противоточная экстракция не является единственно возможным типом построения экстракционных схем. В некоторых случаях может оказаться целесообразным использование и других вариантов схем осуществления экстракционных процессов. Если необходимо использовать экстрагент со сравнительно высокой растворимостью в водной фазе или особо дефицитный, потери которого должны быть сведены к минимуму, а также в случае, когда надо свести до минимума попадание экстрагента в водный раствор (например, при экстракции из биологических жидкостей), может применяться мембранная экстракция [157]. В этом варианте экстрагент отделяется от водного раствора тонкой полупроницаемой перегородкой. Для ускорения процесса, закономерности которого практически не отличаются в части распределения от закономерностей обычной экстракции, к системе прилагается электрическая разность потенциалов. Разработка теоретических основ этого процесса представляет большой интерес.

Оригинальный метод, называемый «эмульсионной мембранной экстракцией», начал разрабатываться в последнее десятилетие [158, 159]. Он позволяет сочетать экстракцию с реэкстракцией. Метод заключается в том, что вначале реэкстрагирующий раствор заключается в фазу экстрагента в виде стабилизированной эмульсии типа вода/масло. После этого полученная масса диспергируется в водной фазе, образуя эмульсию капель экстрагента с заключенными в нем более мелкими каплями реэкстрагента. В результате экстракция и реэкстракция проходят одновременно, чем обеспечивается высокий коэффициент извлечения на одной ступени экстракции. Возможности этого метода находятся в стадии изучения [159] и, вероятно, будут лимитироваться требованием получения достаточно стабильных эмульсий реэкстрагента в экстрагенте. Подбор соответствующих эмульгаторов, по-видимому, является основной задачей. О возрастающем интересе к эмульсионной мембранной экстракции свидетельствует значительный рост числа публикаций по этому вопросу в последние годы [160—163].

Пограничное место между экстракцией и сорбцией занимает экстракционная хроматография — метод, в котором экстрагент наносится на твердый носитель [164]. Здесь закономерности распределения те же, что и при экстракции. Приведенные выше данные по факторам, влияющим на равновесное распределение, применимы к этому процессу. Что же касается кинетики и аппаратного оформления, то этот метод ближе к сорбционным процессам.

3. Выбор состава водной и органической фаз для безотходной технологии

Как отмечалось выше, особенностью экстракционных методов является почти полное отсутствие расхода реагентов и, соответственно, солевых отходов. Для этого выбираются такие экстрагенты, которые обладали бы достаточной, но умеренной экстракционной способностью, так чтобы реэкстракция могла проводиться водой без применения комплексообразователей и других реагентов. Экстракционная способность должна быть такой, чтобы не требовалось применение высаливателя на стадии экстракции. Например, очень слабые экстрагенты — эфиры карбоновых кислот, требуют для извлечения уранилнитрата добавления высаливателей (нитратных солей), хотя реэкстракция проводится водой [165]. С другой стороны, триоктилфосфиноксид хорошо экстрагирует уранилнитрат из слабой азотной кислоты, но реэкстракция водой невозможна; требуется использование растворов комплексообразователей [166]. Оптимальный экстрагент в этом случае ТБФ — экстракция идет из 2—3 М раствора HNO_3 , реэкстракция проводится водой. Здесь нет других реагентов, кроме HNO_3 , которую можно сконцентрировать (отогнать) из рафината и вернуть в цикл.

Подобные подходы необходимо реализовать и при извлечении других

элементов: это достигают подбором соответствующих по силе экстрагентов. Так, для извлечения америция или РЗЭ из нитратных растворов трибутилфосфатом требуется введение высаливателей. Но более сильные бидентатные экстрагенты [101—105] или триамидофосфаты [167] извлекают эти элементы из 2—3 моль/л HNO_3 и позволяют вести реэкстракцию в воду.

Извлечение таких элементов, как цезий, проводить еще труднее. Выходом, как отмечалось выше, является использование полидентатных экстрагентов, в которых одновременно действие всех функциональных групп обеспечивается цикличностью строения остова экстрагента (короны). Эти экстрагенты способны извлекать Cs и Sr из азотнокислых растворов без применения высаливателей при реэкстракции водой [168, 169].

При конкретном подборе оптимальной структуры бидентатного экстрагента и выборе разбавителя можно руководствоваться закономерностями, изложенными выше (гл. II).

Перспективным путем устранения реагентов является находящееся сейчас в стадии интенсивного изучения использование электрохимических методов реэкстракции, когда элемент переводится в неэкстрагируемое валентное состояние при пропускании через раствор электрического тока [1]. Представляет интерес использование (для изменения валентности экстрагируемых элементов или их комплексообразования) газообразных реагентов или реагентов, которые разлагались бы в результате реакций до газообразных продуктов [170—174].

Хотя в целом экстракционные схемы являются обычно почти безреагентными, небольшим источником солей, которые могут затем переходить в отходы, являются операции регенерации экстрагента; иногда они проводятся для удаления накапливающихся при длительном использовании экстрагентов микропримесей — продуктов разложения экстрагентов, которые могли бы помешать глубокой очистке ценных элементов. Традиционным способом очистки НФОС от следов кислых продуктов разложения является промывка содой и щелочно-солевыми реагентами. В настоящее время увеличено внимание к замене этих операций сорбцией или применением реагентов, разлагающихся до газообразных продуктов [170]. При разработке способов удаления этих примесей используются рассмотренные выше представления о факторах, влияющих на физическое распределение и прочность комплексов в экстракционных системах.

4. Использование кинетических факторов. Реакции в органической фазе

Кинетика экстракции за последние 10—15 лет является предметом многочисленных исследований, наиболее подробный обзор которых приведен в монографии Ягодина и соавт. [174]. Основным результатом исследований по кинетике является выявление новых особенностей механизма процессов. Например, показано [175], что одной из причин образования микроэмульсии воды в приповерхностном слое органической фазы является то, что массоперенос экстрагируемых соединений из водной в органическую фазу осуществляется быстрее, чем их дегидратация, которая затем происходит в приповерхностном слое и приводит к выделению воды в виде микроэмульсии. Большое значение имеет выявление механизма каталитического воздействия некоторых примесей или добавок на скорость экстракции, что позволяет найти пути ускорения процессов [174, 176]. Не повторяя многочисленных примеров использования данных по кинетике экстракции в технологических схемах, приведенных в [174], отметим некоторые дополнительные факторы, стимулирующие развитие исследований по кинетике.

а) Обнаружены относительно медленные процессы, происходящие при стоянии фаз, например разложение восстановителей при стоянии экстрактов, что снижает эффективность восстановительной экстракции плутония в схеме отделения его от урана [177].

б) Найдена большая степень разрушения экстрагента при стоянии экстракта в контакте с высокорadioактивными растворами [178].

в) Элемент-примесь при стоянии в водной фазе медленно переходит в экстрагируемую форму [179].

В этих случаях целесообразно использование аппаратов с повышенной скоростью разделения фаз, если при этом даже несколько усложняются их конструкция или эксплуатационные расходы.

Установлено, что при использовании фосфорилсодержащих экстрагентов или солей аминов скорость массопередачи при интенсивном перемешивании фаз достаточно велика, и время завершения процесса на 90—95% обычно не превышает 1—2 с, т. е. требуемое время контакта фаз мало по сравнению с временем разделения фаз в гравитационном или даже в центробежном поле, и каких-либо мероприятий по ускорению массопередачи для таких систем в аппаратах с дискретными ступенями не требуется. Кинетика массопередачи для таких систем требует изучения, главным образом, применительно к колонным экстракторам, где дополнительное ускорение процесса привело бы к уменьшению высоты эквивалентной теоретической тарелки и, соответственно, к уменьшению размера аппарата. Эта область кинетики экстракции пока мало разработана и, по-видимому, потребует большего внимания в будущем.

В ряде случаев установлена медленность протекания процессов массопередачи и в аппаратах с дискретными ступенями. Например, относительно медленно идет экстракция кислотными экстрагентами. Для таких систем представляют интерес начатые исследования по использованию «катализаторов» — добавок, ускоряющих этот процесс [180]. Иногда причиной медленности процесса является малая межфазная поверхностная активность экстрагента. Например, экстракция палладия(II) диалкилсульфидами — медленный процесс, поскольку этот экстрагент практически не сорбируется на границе раздела фаз, вследствие чего его концентрация в зоне реакции очень мала [176]. В этом случае катализатором может служить даже слабый, но поверхностно-активный экстрагент, переносящий соединения палладия(II) в объем органической фазы, где может идти быстрая реакция с диалкилсульфидом.

В большинстве случаев скорость экстракции зависит от соотношения межфазной активности экстрагента и экстрагируемого соединения. Нуклеофильные экстрагенты сорбируются на ГРФ из органической фазы, причем такая адсорбция, увеличивающаяся с ростом межфазной активности (которая прогнозируется, как отмечено выше, (с. 1407), ускоряет процесс образования экстрагируемого сольвата. Поскольку сольваты солей металлов с нуклеофильным экстрагентом обычно поверхностно-неактивны, они легко десорбируются с ГРФ и переходят в объем органической фазы. Этим объясняется отмеченная относительно высокая скорость экстракции солей металлов нуклеофильным экстрагентом. Если экстрагент в органической фазе ассоциирован, то его адсорбция на ГРФ снижается и, соответственно, падает скорость экстракции. Так, скорость экстракции ассоциированными солями аминов несколько ниже, чем, например, трибутилфосфатом. Скорость рекстракции солей металлов в таких системах обычно несколько ниже, чем скорость экстракции, вероятно, потому, что концентрация поверхностно-неактивных сольватов на ГРФ очень невелика.

Относительно медленным процессом является экстракция нуклеофильных экстрагентов из водной фазы поверхностно-неактивными растворителями, поскольку хотя адсорбция на ГРФ из водной фазы заметна, десорбция поверхностно-активных молекул экстрагента с ГРФ в объем органической фазы затруднена.

Медленность экстракции ряда элементов кислотными экстрагентами может быть качественно объяснена малой адсорбцией этих экстрагентов на ГРФ вследствие образования прочных ассоциатов, и слабой десорбцией экстрагирующихся соединений с ГРФ в объем экстрагента вследствие того, что такие соединения часто обладают высокой межфазной активностью [123].

Таким образом, в первом приближении влияние межфазных свойств прогнозируемых с помощью принципа ЛСЭ, может быть использовано

для объяснения особенностей экстракции и реэкстракции в различных технологических системах.

Медленным процессом иногда является удаление захваченной экстрактом микропримеси путем промывки водным раствором комплексообразователя или восстановителя. Процесс идет медленно, поскольку примесь целиком находится в органической, а реагент в водной фазе. Традиционным выходом может быть увеличение времени контакта фаз или числа ступеней и концентрации реагента. Нами [181] было показано, что очень эффективным в этих случаях является использование реакций в органической фазе путем введения растворимого в ней реагента (перед промывкой). В гомогенной фазе процесс подготовки к промывке идет значительно быстрее, чем в гетерогенной системе, что позволяет в ряде случаев [182] повысить коэффициенты разделения по сравнению с получаемыми традиционной промывкой на 1—2 порядка без увеличения времени контакта или концентрации реагента.

Привлекает внимание исследователей [33] также использование кинетических факторов для повышения разделения элементов при экстракции, когда имеется существенное различие в скорости их экстракции при соответствующем выборе условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров А. С., Землянухин В. И., Шмидт В. С. Атомная энергия, 1981, т. 50, с. 122.
2. Фокин В. В., Шевченко В. Б., Землянухин В. И., Чугреев Н. С., Шмидт В. С., Кондратьев А. Н., Лазарев Л. Н., Никифоров А. С., Никителов Б. В., Гладышев М. В. Там же, 1977, т. 43, с. 481.
3. Дубровский В. М., Землянухин В. И., Кондратьев А. Н., Косарев Ю. А., Лазарев Л. Н., Любцев Р. И., Микерин Е. И., Никителов Б. В., Никифоров А. С., Седов В. М., Снагинский Б. И., Шмидт В. С. Там же, 1983, т. 54, с. 293.
4. Землянухин В. И., Никифоров А. С., Новоселов Г. П., Прусаков В. И., Скиба О. В., Царенко А. Ф., Шмидт В. С. Радиохимия, 1981, т. 23, с. 743.
5. Шмидт В. С., Шестериков В. Н. Там же, 1971, т. 13, с. 815.
6. Комаров Е. В., Копырин А. А. Экстракция ассоциированными экстрагентами. М.: Энергоатомиздат, 1984.
7. Иванов И. М., Зайцев В. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1981, № 14, вып. 6, с. 67.
8. Сергеевский В. В. Влияние гидратации компонентов органической фазы на экстракционное равновесие. Неорганическая химия (Итоги науки и техники). М.: Изд. ВИНТИ, 1976.
9. Фокин В. В. Химия экстракционных процессов. М.: Атомиздат, 1960.
10. Основы жидкостной экстракции/Под ред. Ягодина Г. А. М.: Химия, 1981.
11. Розен А. М. В сб.: Экстракция. М.: Атомиздат, 1962, т. 1, с. 6.
12. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970, с. 21.
13. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Изд. ВИНТИ, 1975.
14. Шмит В. С. В сб.: Химия экстракции. Новосибирск: Наука, 1984, с. 96.
15. Торгов В. Г., Дроздова М. К., Мардежова Г. А., Ларионова З. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1980, № 9, вып. 4, с. 76.
16. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Межов Э. А. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 2167.
17. Шмидт В. С. Там же, 1978, т. 47, с. 1730.
18. Shmidt V., Mezhev E., Shesterikov V. In: Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC-74, Lyon, 1974, v. 2, p. 1867.
19. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Межов Э. А. В кн.: Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по экстракции. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1978, с. 253.
20. Шмидт В. С., Межов Э. А., Лисицын В. Н. Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 576.
21. Розен А. М., Николотова З. И. Там же, 1964, т. 9, с. 1725.
22. Шмидт В. С., Межов Э. А. Успехи химии, 1965, т. 54, с. 1385.
23. Frolov Yu. G., Ochkin A. V., Sergievsky V. V. Atomic Energy Rev., 1969, v. 7, № 1, p. 71.
24. Шмидт В. С., Межов Э. А., Новикова С. С. Радиохимия, 1967, т. 9, с. 700.
25. Shmidt V., Mezhev E. A. In: Proc. Int. Solvent Extraction Conf., ISEC-83, Denver, 1983, p. 499.
26. Shmidt V., Rybakov K. Ibid., p. 500.
27. Шмидт В. С., Межов Э. А., Герцкин М. Г., Реймаров Г. А., Рубисов В. Н. В кн.: Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии экстракции. М.: Наука, 1984, с. 15.
28. Шмидт В. С., Межов Э. А., Рыбаков К. А., Трояновский Л. В. Там же, с. 15.
29. Шорохов Н. А., Шмидт В. С. Там же, с. 84.
30. Пальм В. А. Основы количественной теории органической реакции. Л.: Химия, 1977.

31. *Hammelt L.* Physical Organic Chemistry. N. Y.: McGraw Hill, 1940.
32. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд. Ростовского Гос. ун-та, 1966.
33. *Фомин В. В.* Кинетика экстракции. М.: Атомиздат, 1977.
34. *Белоусов В. П., Попов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Наука, 1983, с. 11.
35. *Ягодин Г. А., Сергеевский В. В., Федякина Л. Б.* Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 746.
36. *Ягодин Г. А., Сергеевский В. В.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, с. 1129.
37. *Ягодин Г. А., Сергеевский В. В., Федякина Л. Б.* Там же, 1978, т. 21, с. 1458.
38. *Ягодин Г. А., Сергеевский В. В., Федякина Л. Б.* Там же, 1978, т. 21, с. 1749.
39. *Степанов С. И., Сергеевский В. В., Ягодин Г. А.* Там же, 1978, т. 21, с. 1639.
40. *Соловкин А. С.* Высаливание и описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969.
41. *Фролов Ю. Г., Очкин А. В., Сергеевский В. В.* Некоторые теоретические вопросы экстракции аминами. М.: Изд. МХТИ, 1969, с. 125.
42. *Розен А. М.* В сб.: Химия экстракции. М.: Атомиздат, 1960, т. 1, с. 3.
43. *Nakashima T., Zimmer E., Merz E.* Solv. Extraction and Ion Exchange, 1984, v. 2, p. 635.
44. *Kolarik Z., Petrich G.* Ber. Buns. Ges. Phys. Chem., 1975, B. 83, S. 1110.
45. *Rekker R.* The Hydrophobic Fragments Constants. Amsterdam: Elsevier, 1972.
46. *Leo A., Hantsch M.* Chem. Rev., 1971, v. 71, p. 725.
47. *Коренман И. М.* Экстракция органических веществ. Горький: Изд. Горьковского Гос. ун-та, 1974.
48. *Коренман И. М.* Справочник по экстракции, т. 1—5. Горький: Изд. Горьковского гос. ун-та, 1974—1979.
49. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
50. *Шмидт В. С.* Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980, с. 259.
51. *Шмидт В. С., Межов Э. А.* Радиохимия, 1986, т. 28, с. 38.
52. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н.* Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1182.
53. *Межов Э. А., Реймаров Г. А., Рубисов В. Н., Шмидт В. С.* Радиохимия, 1986, т. 28, с. 611.
54. *Шнигун О. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
55. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А.* Атомная энергия, 1981, т. 50, с. 403.
56. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Шеменков С. А., Рубисов В. П.* Радиохимия, 1981, т. 23, с. 336.
57. *Шмидт В. С., Смелов В. С., Рыбаков К. А., Кондратьев Б. А.* Там же, 1983, т. 25, с. 191.
58. *Kamlet M. J., Abboud J.-L. M., Taft R. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6027.
59. *Шмидт В. С., Межов Э. А., Новиков С. С.* Радиохимия, 1967, т. 9, с. 317.
60. *Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann F.* Lieb. Ann. Chem., 1963, B. 661, S. 1.
61. *Бургер К.* Сольватация и ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984.
62. *Brooker L., Craig A. J.* Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2443.
63. *Lassau C., Jungers J.* Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 2678.
64. *Brownstein S.* Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 1590.
65. *Söstrom M., Wold S. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1981, p. 104.
66. *Шмидт В. С., Хананашидзе Н. Л., Межов Э. А.* Радиохимия, в печати.
67. *Салов В. В., Петрухин О. М., Темирбаев А. Р.* Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по экстракции. М., 1984, с. 123.
68. *Snyder L.* Principles of Adsorption Chromatography, N. Y.: Marcel Dekker, 1968.
69. *Трояновский Л. В., Межов Э. А., Шмидт В. С.* Радиохимия, 1985, т. 27, с. 601.
70. *Никифоров А. С., Шмидт В. С., Розен А. М., Иложев А. П.* Там же, 1982, т. 24, с. 631.
71. *Никифоров А. С., Розен А. М., Николотова З. И., Карташова Н. А., Шмидт В. С.* Атомная энергия, 1985, т. 58, с. 38.
72. *Розен А. М., Никифоров А. С., Шмидт В. С., Николотова З. И., Карташова Н. А.* Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 1139.
73. *Никифоров А. С., Розен А. М., Шмидт В. С.* Тезисы докл. XVII Менделеевского съезда. Баку: Наука, 1981, т. 1, с. 182.
74. *Шмидт В. С., Межов Э. А., Рыбаков К. А.* Радиохимия, т. 20, с. 265.
75. *Ласкорин Б. И., Якишин В. В., Шарапов Б. Н.* Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 871.
76. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А.* Журн. неорган. химии, 1977, т. 23, с. 2761.
77. *Ласкорин Б. И., Якишин В. В., Шарапов Б. Н.* Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 1140.
78. *Ласкорин Б. И., Якишин В. В., Тымонюк М. И., Росел Н. В.* Радиохимия, 1985, т. 26, с. 161.
79. *Большова Т. А., Ершова Н. И., Каплунова А. М.* Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по экстракции. М.: Наука, 1984, с. 128.
80. *Шмидт В. С., Межов Э. А., Рыбаков К. А.* Радиохимия, 1978, т. 20, с. 269.
81. *Шмидт В. С., Рыбаков К. А.* Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по химии экстракции Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1978, с. 203.
82. *Егоров Г. Ф., Иложев А. П., Никифоров А. С., Смелов В. С., Шевченко В. Б., Шмидт В. С.* Атомная энергия, 1979, т. 47, с. 75.

83. Kalina D. C., Horwitz E. P., Kaplan L., Muscatello A. C. Separation Sci. and Technology, 1981, v. 16, p. 1127.
84. Horwitz E. P., Muscatello A. C., Kalina D. G., Kaplan L. Ibid., 1981, v. 16, p. 417.
85. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970, с. 71.
86. Джигарханов М. С.-А., Абрамов А. А., Силантьев А. И., Иофа Б. З. Радиохимия, 1983, т. 25, с. 128.
87. Чичагова Г. Н., Иванов И. М., Гиндин Л. М. Изв. СО АН СССР, 1981, № 8, вып. 3, с. 48.
88. Гордиевский А. В. Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 1852.
89. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н. Журн. неорганич. химии. 1982, т. 27, с. 1519.
90. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н. Там же, 1978, т. 23, с. 2756.
91. Иванов И. М. Тезисы докл. Всесоюз. конф. по химии неводных растворов. Иваново: Изд. АН СССР, 1982, с. 151.
92. Шмидт В. С., Соколов В. С. Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1454.
93. Шмидт В. С., Соколов В. С. Радиохимия, 1969, т. 11, с. 593.
94. Кумок В. Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: Изд. Томского ун-та, 1972.
95. Taft R., Kamlet M. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2886.
96. Kamlet M., Taft R. Ibid., 1976, v. 98, p. 377.
97. Pearson R. J. Chem. Educ., 1968, v. 45, p. 581.
98. Москвин А. Н. Координационная химия актиноидов. М.: Атомиздат, 1975.
99. Плутоний. Справочник/Под ред. Вика О. М.: Атомиздат, 1971, т. 1, с. 214.
100. Navratil J., Martell J. Separ. Sci. and Technol., 1981, v. 16, p. 1147.
101. Чмутова М. К., Нестерова Н. П., Кочеткова Н. Е., Койро О. Э., Мясоедов Б. Ф. Радиохимия, 1982, т. 24, с. 31.
102. Розен А. М. Тезисы докл. на XI Менделеевском съезде. М.: Атомиздат, 1975, с. 23.
103. Филиппов Е. А., Якишин В. В., Абишкин В. М., Фоменков В. Г., Серебряков И. С. Радиохимия, 1982, т. 24, с. 214.
104. Розен А. М. Тезисы докл. на XII Менделеевском съезде. Баку: Наука, 1981, т. 1, с. 50.
105. Розен А. М. Докл. на II Всесоюз. конф. по химии плутония. Радиохимия, 1984, т. 26, с. 346.
106. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Межов Э. А. Журн. неорганич. химии, 1980, т. 25, с. 2224.
107. Рыбаков К. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1985.
108. Петрухин О. М., Борщ Н. А. Координац. химия, 1982, т. 8, с. 22.
109. Шмидт В. С., Шестериков В. Н. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 219.
110. Шмидт В. С., Шестериков В. Н. Там же, 1977, т. 20, с. 385.
111. Шмидт В. С., Лысенко Г. Ю. Там же, 1980, т. 22, с. 509.
112. Круглова О. Ф., Шмидт В. С. Там же, 1982, т. 23, с. 354.
113. Шмидт В. С., Межов Э. А. Там же, 1983, т. 25, с. 687.
114. Копырин А. А., Комаров Е. В., Пролев А. В. Там же, 1983, т. 26, с. 177.
115. Шмидт В. С., Межов Э. А. Там же, 1983, т. 25, с. 429.
116. Шмидт В. С., Рыбаков К. А. Там же, 1982, т. 24, с. 25.
117. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980, с. 218.
118. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1975.
119. Вольдман Г. М. Основы экстракционных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982.
120. Шмидт В. С., Межов Э. А. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 47.
121. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Рубисов В. Н. Там же, 1978, т. 20, с. 35.
122. Шмидт В. С., Межов Э. А. Там же, 1970, т. 12, № 2, с. 399.
123. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Атомная энергия, 1985, т. 60, с. 398.
124. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии экстракции. М.: Наука, 1984, с. 4.
125. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Радиохимия, 1983, т. 25, с. 419.
126. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Там же, 1983, т. 25, с. 425.
127. Никитин С. Д., Шмидт В. С. Коллоид. журн., 1983, т. 45, с. 1011.
128. Попов А. Н. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 2, с. 461.
129. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Радиохимия, 1984, т. 26, с. 616.
130. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Там же, 1985, т. 28, с. 479.
131. Межов Э. А., Никитин С. Д., Трояновский Л. В., Шмидт В. С. Там же, 1985, т. 28, с. 201.
132. Шмидт В. С., Никитин С. Д. Журн. прикл. химии, 1985, т. 58, с. 175.
133. Kowalski W., Ziolkowski Z. Int. Chem. Eng. 1981, v. 21, p. 323.
134. Попов А. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Рига: ИНХ АН ЛатвССР, 1979.
135. Никитин С. Д., Шмидт В. С. Радиохимия, 1984, т. 26, с. 620.
136. Moye V., McDowell W. Separ. Sci. and Technol., 1981, v. 16, p. 1281.
137. Ягодин Г. А., Тарасов В. В. Тр. МХТИ, 1980, вып. 114, с. 3.
138. Поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. Абрамзон А. А. Л., 1979.
139. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1981.
140. Николаева Н. А. Расслаивание нефтяных эмульсий. Л.: Химия, 1973.
141. Корпусов Г. В. и др. Радиохимия, 1980, т. 22, № 1, с. 100.
142. Фомин В. В., Майорова Ф. П., Каргушова Р. Е. В кн.: Экстракция. Теория, применение, аппаратура. М.: Атомиздат, 1962, т. 1, с. 188.

143. Розен А. М., Зельвенский М. Я., Шилин И. В. Атомн. энергия, 1975, т. 38, с. 367.
144. Измайлов А. В. и др. Теорет. основы хим. технол., 1972, т. 6, с. 290.
145. Розен А. М., Зельвенский М. Я. Атомная энергия, 1979, т. 46, с. 333.
146. Розен А. М., Зельвенский М. Я., Касумова Л. Р. Там же, 1978, т. 44, с. 176.
147. Розен А. М., Зельвенский М. Я. Там же, 1976, т. 44, № 2, с. 91.
148. Розен А. М., Решетько Ю. В., Зельвенский М. Я. Там же, 1974, т. 27, с. 187.
149. Kolarik Z. In: Proc. Int. Solvent Extraction Conf., 1980, v. 3, Liege, S. A., 214/6.
150. Sepulveda J., Muller J. In: Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC-80. Liege (Belgium), 1980, paper № 80—233.
151. Wahrman S., Gar J. Ibid., paper № 80—134.
152. Розен А. М., Зельвенский М. Я. Атомная энергия, 1976, т. 41, с. 91.
153. Соловкин А. С., Рубисов В. Н. Там же, 1984, т. 56, с. 406.
154. Верещин В. Е., Ренард Э. В. Там же, 1978, т. 45, с. 45.
155. Розен А. М., Шилин И. В., Зельвенский М. Я. Там же, 1975, т. 38, с. 317.
156. Карпачева С. М. Пульсирующие экстракторы. М.: Атомиздат, 1980.
157. Голубев В. П., Пурин Г. А., Дюлаев К. М. Хим. пром-сть. 1980, № 5, с. 53.
158. Ягодин Г. А., Лопухин Ю. М., Гусева Т. В., Юртъев Е. В., Сергиенко В. И., Греф А. Э., Коромылов А. С. В кн.: Химия экстракции/Под ред. Михайлова В. А. Новосибирск: Наука, 1984, с. 194.
159. Lee A. Separ. Sci. and Technol., 1981, v. 16, p. 1214.
160. Nakashio F., Konoto K. Ibid., 1980, v. 15, p. 1171.
161. Brown J., Farag A. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 100, p. 669.
162. Лицис Я. К. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1977, с. 363.
163. Rosental A., Chang T. J. Membr. Sci., 1980, v. 6, p. 329.
164. Громов Б. В., Савельева В. И., Шевченко В. Б. Переработка облученного ядерного горючего. М.: Энергоатомиздат, 1983.
165. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. М., 1960, с. 488.
166. Землянухин В. И., Кондратьев А. Н., Ильищенко Е. И., Лазарев Л. Н. Регенерация отработавшего топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1983.
167. Ласкорин Б. Н., Скороваров Д. И., Филиппов Е. А., Якишин В. В. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по химии нептуния и плутония. Л.: Наука, 1982, с. 4.
168. Kimura T. Chem. Letters, 1977, p. 563.
169. Takeda Y., Wada J., Fujita S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 3727.
170. Колтунов В. С., Крот Н. И. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по химии нептуния и плутония. Л.: Наука, 1982, с. 19.
171. Галкин Г. Я., Круницкий С. В., Лазарев В. Н. и др. Там же, с. 22.
172. Tallent O., Mailen J. Nucl. Technol., 1982, v. 59, N 1, p. 51.
173. Koch G., Baumgartner F., Goldacker H., Ochsenfeld W., Schmieder H. In: Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC-77. Toronto, 1977, v. 2, p. 599.
174. Ягодин Г. А., Тарасов В. В., Пичугин А. П. Кинетика экстракции неорганических веществ. М.: Изд. ВИНТИ, 1984.
175. Тарасов В. В., Пичугин А. Н., Ягодин Г. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 1398.
176. Шмидт В. С., Шорохов П. А., Никитин С. Д. Радиохимия, 1985, т. 27, с. 504.
177. Ревякин В. В., Марченко В. И. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по химии экстракции. Л.: Наука, 1982, с. 23.
178. Медведовский В. А., Егоров Г. Ф. В кн.: Исследования в области переработки облученного топлива. Прага, Изд. КАЭ ЧССР, 1975, т. 3, с. 302.
179. Звягинцев О. Е., Никольский В. Д., Шмидт В. С. В кн.: Доклады советских ученых на II Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. М.: Атомиздат, 1959, т. 4, с. 166.
180. Ягодин Г. А. и др. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981, с. 145.
181. Шевченко В. Б., Шмидт В. С., Шестериков В. И. В кн.: Регенерация облученного топлива АЭС. Труды III Симпозиума СЭВ. Прага: Изд. КАЭ ЧССР, 1975, т. 2, с. 192.
182. Шмидт В. С. и др. Радиохимия, 1976, т. 18, с. 216, с. 220.