

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) 4-[(ГЕКСИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-3,5-ДИМЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-1H-ПИРАЗОЛОМ ИЗ МОДЕЛЬНОГО НИТРАТНО-НИТРИТНОГО РАФИНАТА ПУРЕКС-ПРОЦЕССА

© Г. Р. Анпилогова, Л. А. Баева, Р. М. Нугуманов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69
E-mail: gans@anrb.ru

Поступила в Редакцию 16 октября 2023 г.
После доработки 29 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Изучена возможность извлечения и концентрирования Pd(II) из модельного нитратно-нитритного рафината пурекс-процесса высокоэффективным экстрагентом 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразолом (разбавитель — хлороформ). Показано, что 0.10 моль·л⁻¹ раствор экстрагента быстро (в течение 5 мин) и полностью извлекает Pd(II) с десятикратным концентрированием его в органической фазе и высокоселективным отделением от Fe(III), Pr(III) и Ni(II). Реэкстракция Pd(II) и соэкстрагированного Ag(I) осуществляется раствором 2 моль·л⁻¹ NH₄OH + 10 г·л⁻¹ NH₄NO₃ более чем на 99.9 и 97.1% соответственно.

Ключевые слова: экстракция; палладий(II); серебро(I); нитратно-нитритный раствор; 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразол

DOI: 10.31857/S0044461823080017; EDN: MFMNGY

Пурекс-процесс является общепринятой в мировой практике технологией переработки отработавшего ядерного топлива. Остающиеся после экстракционного извлечения урана и плутония рафинаты пурекс-процесса представляют собой высокоактивные жидкие отходы сложного состава, содержащие продукты деления ²³⁵U и ²³⁹Pu (актиниды, лантаниды, благородные металлы Rh, Ru, Pd, Ag и другие элементы), продукты коррозии аппаратуры и оболочек тепловыделяющих элементов (Fe, Ni, Cr, Ti и др.), 2–4 моль·л⁻¹ HNO₃ и до 0.01 моль·л⁻¹ радиолитической HNO₂ [1, 2]. Присутствующие в рафинатах платиновые металлы оказывают негативное влияние на процесс остекловывания жидких отходов, работу плавильного оборудования и целостность остеклованных отходов при захоронении. В связи с этим актуальна разработка технологии эффективного и селективного

извлечения этих металлов из нитратно-нитритных рафинатов пурекс-процесса [2, 3]. Отработавшее ядерное топливо содержит от одного до нескольких килограммов Pd на тонну исходного топлива в зависимости от типа реактора, вида топлива, глубины его выгорания, времени выдержки облученного топлива и других факторов. Отработавшее топливо рассматривается в качестве богатого возобновляемого техногенного ресурса палладия [2, 3]. Обсуждаются перспективы промышленного применения осколочного Pd (преимущественно в составе материалов для атомной энергетики в связи с его невысокой радиоактивностью, обусловленной присутствием β-излучающего изотопа ¹⁰⁷Pd) [3, 4].

При переработке отработавшего ядерного топлива в раствор переходит 70–100% палладия, а концентрация его в рафинатах пурекс-процесса составляет

0.001–0.005 моль·л⁻¹ [2, 5]. Перспективными гидрометаллургическими методами извлечения Pd(II) из рафинатов являются сорбция (в том числе твердофазными экстрагентами) и жидкостная экстракция [6–8].

Согласно данным литературы [7–9], для экстракционного извлечения Pd(II) из азотнокислых растворов представляют интерес селективные комплексообразующие S- или (и) N-содержащие экстрагенты. Полидентатные экстрагенты извлекают Pd(II) эффективнее монодентатных в результате различия в стехиометрии экстрагируемых соединений [9–13]. Изучена экстракция Pd(II) из реальных [10, 14] и модельных рафинатов пурекс-процесса рядом S- или N-содержащих комплексообразующих промышленных [5, 14–16] и полидентатных синтезированных экстрагентов [10, 12, 13, 17]. Большинство работ по данной теме выполнено с использованием модельных азотнокислых растворов. Однако при изучении экстракции Pd(II) из модельных рафинатов необходимо учитывать присутствие HNO₂ в растворе, так как Pd(II), а также сопутствующие Ru(III) и Rh(III) образуют достаточно прочные комплексы с нитрит-ионами [2, 18, 19]. Следует отметить отсутствие в литературе сведений по экстракции Pd(II) из модельных рафинатов полидентатными экстрагентами с тиоэфирной группой и азотсодержащим ароматическим гетероциклом в структуре.

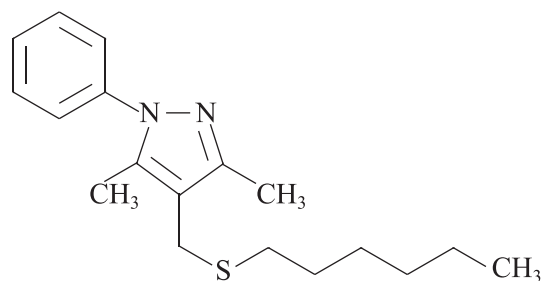
Ранее нами установлено, что комплексообразующий бидентатный экстрагент класса аминокислотидов 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (разбавитель — хлороформ) характеризуется высокой эффективностью при извлечении Pd(II) из азотнокислых растворов и высокой селективностью по Pd(II) относительно таких компонентов рафинатов пурекс-процесса, как Fe(III), лантаниды(III) и Ni(II), при кислотности водной фазы 2–4 моль·л⁻¹ HNO₃. Эффективность извлечения Pd(II) данным экстрагентом выше, а время установления равновесия экстракции (30 мин) меньше, чем при экстракции монодентатными экстрагентами дигептилсульфидом (12 ч) и пенконазолом (50–60 мин). Его высокое экстракционное сродство к Pd(II) позволяет в неравновесных условиях быстро (за 5 мин) и полностью извлекать ионы данного металла из азотнокислого раствора при небольшом стехиометрическом избытке экстрагента в системе [9]. 4-[(Гексилсульфанил)-метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол эффективнее экстрагирует Pd(II) из раствора 3 моль·л⁻¹ HNO₃ (соотношение исходных концентраций $c_{Pd}:c_L = 1:2$, коэффициент распределения $D_{Pd} \sim 10^3$ [9]), чем бидентатные экстрагенты N,N'-диэтил-N,N'-дитолил-

2,9-диамид-1,10-фенантролин ($c_{Pd}:c_L = 1:3$, $D_{Pd} \sim 220$ [13]) и N,N-диоктил-2-[3-(пиридин-2-ил)-1*H*-пиразол-1-ил]ацетамид ($c_{Pd}:c_L = 1:5$, $D_{Pd} = 214$ [12]). 4-[(Гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол с выходом 88% получен взаимодействием фенилгидразина с 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионом [20] — продуктом трехкомпонентной конденсации ацетилацетона, формальдегида и гексантиола [21]. Синтез экстрагента отличается простотой и низкой энергозатратностью, не требует сложного оборудования и осуществляется с применением относительно недорогих и доступных промышленных реагентов.

Цель работы — оценка возможности применения 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразола (разбавитель — хлороформ) для селективного и эффективного экстракционного извлечения и концентрирования Pd(II) из нитратно-нитритного раствора, моделирующего состав рафината пурекс-процесса по ряду компонентов.

Экспериментальная часть

В качестве экстракционного агента использовали 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (далее реагент L),



полученный по методике [20] взаимодействием 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионом (синтезированного по методике [21]) с гидрохлоридом фенилгидразина (х.ч., Merck, кат. номер 1.07253.0100) в кипящем этаноле (высшей очистки, АО «Башспирт») в течение 12 ч и очищенный хроматографированием на колонке с силикагелем MN Kieselgel 60 (0.063–0.2 мкм), элюент — этилацетат–гексан, объемное соотношение 1:2 (растворители квалификации х.ч., АО «ЭКОС-1»). Индивидуальность реагента L подтверждали данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Euro EA 3000 (HEKAtech GmbH). ИК-спектры соединения регистрировали на спектрофотометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в области 4000–400 см⁻¹ (тонкая пленка), спектры ЯМР — на

спектрометре Bruker Avance-III 500 MHz (рабочая частота 500.13 МГц по ^1H и 125.76 МГц по ^{13}C), растворитель CDCl_3 (Carl Roth GmbH + Co. KG, кат. номер EG 212742), внутренний стандарт — тетраметилсилан (99.7%, Merck). Чистота соединения составляла не менее 95% согласно данным газожидкостной хроматографии. Растворы реагента L в хлороформе (х.ч., АО «ЭКОС-1») готовили по точным навескам.

Для приготовления водных растворов использовали раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (ч., Завод химических компонентов «Экотек»), предварительно обработанный азотной кислотой для разрушения гидролизованных и полиядерных форм палладия(II) [16]; HNO_3 (х.ч., ООО «Научно-производственная «Камская химическая компания»), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ЗАО «Уралхимресурс»), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., Новосибирский завод редких металлов), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «Уральский завод химических реактивов»), AgNO_3 (х.ч., АО «ЛенРеактив»), NaNO_3 (ч.д.а., ООО «ХлоренХима»), NaNO_2 (ч.д.а., ОАО «Азот», г. Березники), NH_4NO_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), 25%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»), тиомочевину (х.ч., ООО «НПФ Невский химик»). В работе использовали свежеприготовленные азотнокислые и нитратно-нитритные растворы, содержащие Pd(II). Для приготовления сложных нитратно-нитритных растворов использовали индивидуальные растворы нитратов Ni(II), Fe(III), Pr(III) и Ag(I) в 2 моль·л $^{-1}$ HNO_3 , стандартизованные титриметрическими методами, указанными в работе [16], и стандартизованный азотнокислый (2 моль·л $^{-1}$ HNO_3) раствор нитрата Pd(II).

Концентрацию Pd(II) в индивидуальных азотнокислых и нитратно-нитритных растворах определяли спектрофотометрическим методом с SnCl_2 ,* применимым для анализа таких растворов [16], на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss Jena); в индивидуальных тиомочевинных, нитритных и аммиачных реэкстрактах — таким же методом после перевода Pd(II) в аликвоте реэкстракта в форму хлоридных солей способом, описанным в работе [16]. Концентрацию Ag(I) в индивидуальных водных растворах и реэкстрактах определяли методом Фольгарда.** Концентрацию Pd(II) и Ag(I) при совместном присутствии в нитратно-нитритных водных растворах сложного состава и аммиачном реэкстракте определяли методом атомно-абсорбционной спектро-

скопии на спектрофотометре Hitachi 508 (Hitachi), пламя ацетилен–воздух, аналитическая длина волны 247.6 и 328.1 нм для Pd(II) и Ag(I) соответственно. Концентрацию ионов металлов в экстракте рассчитывали по разности концентраций в водной фазе до и после экстракции с учетом объемного соотношения водной (В) и органической (О) фаз.

Экстракцию и реэкстракцию ионов металлов осуществляли в делительных воронках при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании. Время расслоения фаз составляло 30–60 с. Реэкстракцию проводили при В:О = 1:1 и времени контакта фаз 10 мин.

Обсуждение результатов

Комплексообразующие свойства реагента L обусловлены присутствием в его структуре электрондонорных атомов тиоэфирной серы и азота N^2 пиразольного цикла, способных образовывать донорно-акцепторные связи с ионами металлов — мягких и переходных кислот по классификации Пирсона. Pd(II) извлекается из азотнокислых растворов (2 моль·л $^{-1}$ HNO_3) реагентом L с образованием комплексного экстрагируемого соединения типа $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\mu\text{-L}]_n$ ($n > 2$), в котором реагент в качестве мостикового лиганда координирован к ионам Pd(II) через донорные атомы S и N^2 [9].

Известно, что нефтяные сульфиды и диалкилсульфиды (триэтилбензол) с высокой селективностью извлекают Pd(II) из модельных нитратно-нитритных рафинатов относительно большинства сопутствующих элементов (коэффициенты разделения $\beta_{\text{Pd/M}} \sim 10^5\text{--}10^7$) за исключением ионов Ag(I) ($\beta_{\text{Pd/Ag}} \sim 13$, $D_{\text{Ag}} = 63$) [5]. Имеющий в структуре слабоосновное пиразольное кольцо хелатообразующий экстрагент N,N-диоктил-2-[3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-1-ил]-ацетамид (*трет*-бутилбензол) характеризуется хорошей селективностью по отношению к Pd(II) при извлечении его из модельного азотнокислого рафината относительно Ag(I) ($\beta_{\text{Pd/Ag}} = 1.5 \cdot 10^3$, $D_{\text{Ag}} = 0.09$) и ряда других элементов [12]. В нитратно-нитритных рафинатах пурекс-процесса (2–4 моль·л $^{-1}$ HNO_3) доминирующими формами Ru(III) и Rh(III) являются катионные и нейтральные комплексные соединения: акванитрозонитро- и акванитрозонитронитратные комплексы Ru(III) [19], димерные и тримерные ($\mu\text{-OH}$, $\mu\text{-ONO}_2$) аквагидроксонитратные и моноядерные акванитрокомплексы Rh(III) [2], кинетически инертные в реакциях внутрисферного замещения лигандов. Поэтому при обычной температуре и малом времени контакта фаз изучаемый реагент, подобно диалкилсульфидам [5], вероятно, не будет

* Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 321.

** Коростелев П. П. Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 197.

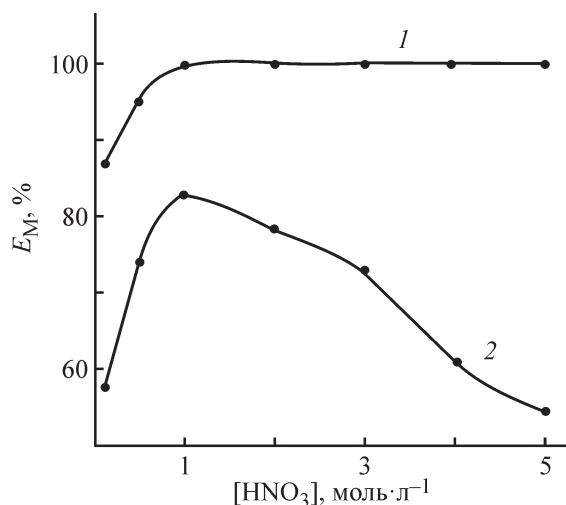


Рис. 1. Влияние исходной концентрации HNO₃ на степень экстракционного извлечения Pd(II) (1) и Ag(I) (2) из индивидуальных растворов.

Объемное соотношение водной и органической фаз В:О = 1:1, время контакта фаз 45 мин.

Исходные концентрации ионов металла в водной фазе и реагента L в органической фазе: 1 — $c_{Pd} = 0.0052$ моль·л⁻¹, $c_L = 0.010$ моль·л⁻¹; 2 — $c_{Ag} = 0.0098$ моль·л⁻¹, $c_L = 0.030$ моль·л⁻¹.

извлекать Ru(III) и Rh(III) из нитратно-нитритных рафинатов, однако может экстрагировать Ag(I).

Реагент L с высокой эффективностью извлекает Pd(II) из растворов 1–5 моль·л⁻¹ HNO₃ (коэффициент распределения $D_{Pd} \sim 10^3$) (рис. 1, кривая 1). В изученном диапазоне концентраций кислоты Ag(I) экстрагируется реагентом L хуже Pd(II). Экстракция Ag(I) максимальна при кислотности водной фазы 1 моль·л⁻¹ HNO₃ (рис. 1, кривая 2) и уменьшается с увеличением концентрации кислоты. Зависимость степени извлечения Ag(I) реагентом L от концентрации HNO₃ аналогична полученной для (RS)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1H-1,2,4-триазола (пенконазола) [22].

Кислотно-основные свойства реагента L обусловлены наличием в его структуре пиразольного кольца и близки к свойствам пенконазола [9]. Снижение экстракции Ag(I) с ростом концентрации кислоты выше 1 моль·л⁻¹ обусловлено, вероятно, увеличением степени протонирования данных реагентов от 12–13 (1 моль·л⁻¹ HNO₃) до 101–103% (5 моль·л⁻¹ HNO₃) [9, 22]. Более высокая эффективность извлечения Ag(I) из растворов 2–4 моль·л⁻¹ HNO₃ реагентом L (рис. 1, кривая 2) по сравнению с пенконазолом (хлороформ + 15 об% н-октанола) [22] обусловлена, вероятно, координацией реагента L к ионам металла не только через донорный атом азота N² непротонированного гетероцикла, но и через атом тиоэфирной серы. Поскольку соэкстракция Ag(I) может понизить эффективность извлечения Pd(II) реагентом L, для изу-

чения экстракции Pd(II) из раствора, моделирующего состав рафината пурекс-процесса, выбрано наименее благоприятное условие для разделения данных металлов — кислотность водной фазы 2 моль·л⁻¹ HNO₃.

Равновесие экстракции Pd(II) реагентом L из нитратно-нитритного раствора при данной концентрации кислоты устанавливается за 10 мин (рис. 2, кривая 1), что в 3 раза быстрее, чем при его экстракции из азотнокислых растворов (1–4 моль·л⁻¹ HNO₃) в аналогичных условиях [9]. Известно, что скорость экстракции ди-н-октилсульфидом присутствующих в нитратно-нитритных растворах (0.010 моль·л⁻¹ HNO₂, 2–3 моль·л⁻¹ HNO₃) акванитритных комплексов $[Pd(H_2O)_{4-n}(NO_2)_n]^{2-n}$ ($n = 1, 2$) выше скорости извлечения аквакатиона Pd²⁺. В связи с этим Pd(II) экстрагируется диалкилсульфидами из нитратно-нитритных растворов быстрее, чем из азотнокислых [18].

Равновесие экстракции Ag(I) из азотнокислого (рис. 2, кривая 2) и нитратно-нитритных растворов (0.010, 0.050 моль·л⁻¹ NaNO₂; 2 моль·л⁻¹ HNO₃) в аналогичных условиях устанавливается в течение 5 мин. Высокая скорость экстракции Pd(II) и Ag(I) не позволяет использовать кинетический фактор для разделения данных металлов.

Ранее нами показано, что присутствие до 2 моль·л⁻¹ NaNO₃ или до 0.5 моль·л⁻¹ NaNO₂ не оказывает негативного влияния на степень извлечения Pd(II) из 2 моль·л⁻¹ раствора HNO₃ [9]. В анало-

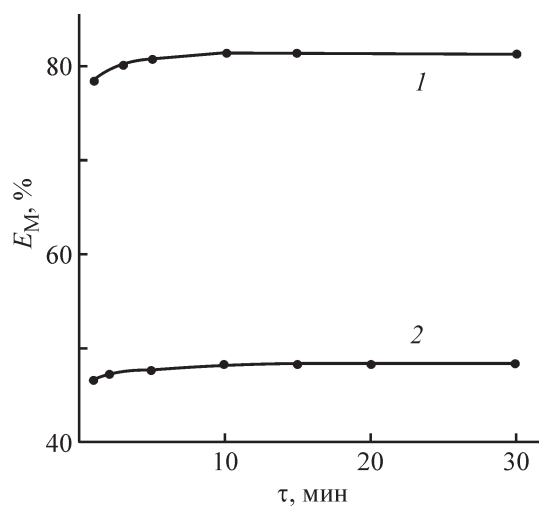


Рис. 2. Кинетические кривые экстракции Pd(II) (1) и Ag(I) (2) из растворов 2 моль·л⁻¹ HNO₃.

Объемное соотношение водной и органической фаз В:О = 1:1.

1 — 0.010 моль·л⁻¹ NaNO₂, исходные концентрации ионов металла в водной фазе и реагента L в органической фазе $c_{Pd} = 0.0053$ моль·л⁻¹, $c_L = 0.0040$ моль·л⁻¹; 2 — $c_{Ag} = 0.0098$ моль·л⁻¹, $c_L = 0.020$ моль·л⁻¹.

гичных условиях ($V:O = 1:1$, $c_{Pd} = 0.0050$ моль·л⁻¹, $c_L = 0.0052$ моль·л⁻¹) при длительности контакта фаз 10 мин присутствие 0.010 моль·л⁻¹ NaNO₂ также не влияет на степень извлечения Pd(II) ($E_{Pd} > 99.9\%$) из растворов 2–4 моль·л⁻¹ HNO₃. При экстракции Ag(I) из раствора 2 моль·л⁻¹ HNO₃ ($V:O = 1:1$, $c_{Ag} = 0.0097$ моль·л⁻¹, $c_L = 0.020$ моль·л⁻¹, 10 мин) изменение концентрации NaNO₃ от 0 до 1 моль·л⁻¹ или NaNO₂ от 0 до 0.20 моль·л⁻¹ приводит к незначительному увеличению коэффициента распределения Ag(I): от 0.81 до 1.13 и 1.07 соответственно. Можно ожидать, что умеренный солевой фон рафинатов пурекс-процесса и присутствие радиолитической HNO₂ [1, 2, 5, 12–15] не будут снижать эффективность извлечения Pd(II) и Ag(I) реагентом L.

При совместном присутствии Pd(II) и Ag(I) и одинаковых концентрациях ионов данных металлов в нитратно-нитритном растворе Ag(I) извлекается реагентом L значительно хуже Pd(II) (табл. 1). Увеличение концентрации реагента L сопровождается ростом извлечения Ag(I) и уменьшением фактора очистки палладия от серебра. При отсутствии Ag(I) в растворе такого состава полное извлечение Pd(II) за одну ступень экстракции ($E_{Pd} > 99.9\%$) с десятикратным концентрированием его в экстракте достигается при концентрации реагента L 0.070 моль·л⁻¹. В присутствии Ag(I) для этого необходима более высокая концентрация — 0.10 моль·л⁻¹ (табл. 1). Следует отметить, что данная концентрация реагента L в 3 раза меньше оптимальной концентрации менее эффективных монодентатных экстрагентов диалкилсульфидов (триэтилбензол), предложенных для полного извлечения Pd(II) из модельного нитратно-нитритного рафината пурекс-процесса за одну ступень экстракции с десятикратным концентрированием Pd(II) в экстракте [5]. Высокая эффективность реагента L позволяет уменьшить время контакта фаз для полного извлечения Pd(II) при небольшом стехиометрическом избытке реагента L в экстракционной системе. Так,

при времени контакта фаз 5 мин и $c_L = 0.10$ моль·л⁻¹ получены результаты, идентичные таковым для данной концентрации экстрагента и времени контакта фаз 10 мин (табл. 1).

В насыщенном экстракте палладия(II), полученном при извлечении Pd(II) из нитратно-нитритного раствора при $c_L = 0.0040$ моль·л⁻¹, и в насыщенном экстракте серебра(I), полученном при кислотности водной фазы 1 моль·л⁻¹ HNO₃ и $c_L = 0.020$ моль·л⁻¹, соотношение концентрации экстрагированного металла и исходной концентрации реагента L ($c_{M,орг}:c_L$) составляет 1:0.98 и 1:1.11 соответственно (табл. 2). Это свидетельствует об образовании экстрагируемых соединений Pd(II) и Ag(I) с молярным соотношением металл:L = 1:1 в условиях насыщения органической фазы.

Известно, что Pd(II), извлеченный комплексобразующими экстрагентами, эффективно реэкстрагируется растворами NH₄OH и азотнокислыми растворами тиомочевины [5, 12–16]. Изученные нами комплексобразующие реэкстрагенты (табл. 2) не позволяют разделить Pd(II) и Ag(I) на стадии реэкстракции. Оптимальным реэкстрагентом для совместного и наиболее полного извлечения данных металлов из органической фазы является раствор 2 моль·л⁻¹ NH₄OH, содержащий 10 г·л⁻¹ NH₄NO₃. Элементный состав и ИК-спектр реагента L, выделенного из органической фазы после реэкстракции Pd(II) данным раствором (табл. 2), промывки водой и испарения разбавителя, соответствуют характеристикам исходного реагента L. Это свидетельствует о хорошей химической устойчивости реагента L в экстракционных условиях при коротком контакте с растворами 2 моль·л⁻¹ HNO₃ и аммиачного реэкстрагента.

В оптимальных условиях проведены экстракционное концентрирование Pd(II) из нитратно-нитритного раствора, моделирующего состав рафината пурекс-процесса по ряду компонентов (моль·л⁻¹): HNO₃ — 2, NaNO₂ — 0.010, NaNO₃ — 0.075, Pd(II) — 0.0050, Ag(I) — 0.0018, Pr(III) — 0.018, Fe(III) —

Таблица 1

Влияние исходной концентрации экстрагента на параметры экстракционного концентрирования Pd(II) и Ag(I) (степень извлечения E_M , концентрационные коэффициенты распределения D_M и фактор очистки палладия от серебра E_{Pd}/E_{Ag}) из раствора, содержащего HNO₃ — 2, NaNO₂ — 0.010, Pd(II) — 0.0050, Ag(I) — 0.0050 моль·л⁻¹

c_L , моль·л ⁻¹	Степень извлечения Pd(II), %	Коэффициент распределения Pd(II)	Степень извлечения Ag(I), %	Коэффициент распределения Ag(I)	Фактор очистки палладия от серебра
0.070	94.2	162.4	3.0	0.31	31.4
0.082	98.7	759.2	9.0	0.99	11.0
0.100	>99.9	>9990	16.0	1.90	~6.3

П р и м е ч а н и е. Условия экстракции: объемное соотношение водной и органической фаз $V:O = 10:1$, время контакта фаз 10 мин.

Таблица 2
Реэкстракция Pd(II) и Ag(I) из индивидуальных экстрактов

Металл	Экстракция				Реэкстракция	
	концентрация компонентов водной фазы, моль·л ⁻¹	c_L , моль·л ⁻¹	объемное соотношение водной и органической фаз	экстракт $c_{M,орг}$, моль·л ⁻¹	состав реэкстрагента, моль·л ⁻¹	степень реэкстракции, %
Pd(II)	Pd — 0.0053	0.0040	1:1	0.0041	NaNO ₂ — 1.0	74.7
	NaNO ₂ — 0.010 HNO ₃ — 2.0				NH ₄ OH — 2.0	98.1
Pd(II)	Pd — 0.0050 NaNO ₂ — 0.010 HNO ₃ — 2.0	0.100	10:1	0.050	NH ₄ OH — 2.0	95.0
					NH ₄ OH — 2.0, NH ₄ NO ₃ — 1.1	99.2
					Тиомочевина — 1.0, HNO ₃ — 0.1	93.1
Ag(I)	Ag(I) — 0.098 HNO ₃ — 1.0	0.020	1:1	0.018	NaNO ₂ — 1.0	42.8
					NaNO ₂ — 2.0	57.5
Ag(I)	Ag(I) — 0.0096 HNO ₃ — 2.0	0.030	1:1	0.0060	NH ₄ OH — 2.0	82.7
					NH ₄ OH — 2.0, NH ₄ NO ₃ — 1.1	99.5

Примечание. Время контакта фаз при экстракции Pd(II) и Ag(I) составляло 5 и 10 мин соответственно.

0.020, Ni(II) — 0.0020, — и реэкстракция извлеченных Pd(II) и Ag(I). За одну ступень экстракции при $c_L = 0.10$ моль·л⁻¹, В:О = 10:1 и времени контакта фаз 5 мин из модельного раствора извлекается более 99.9% Pd(II) с десятикратным концентрированием в экстракте и 18.9% Ag(I). Фактор очистки $E_{Pd}/E_{Ag} = 5.3$. Раствором, содержащим 2 моль·л⁻¹ NH₄OH и 10 г·л⁻¹ NH₄NO₃, при В:О = 1:1 за 10 мин из экстракта полностью (>99.9%) реэкстрагируется Pd(II) и 97.1% Ag(I). Концентрация Pd(II) и Ag(I) в реэкстракте составила 0.0505 и 0.0033 моль·л⁻¹ соответственно.

Выводы

Комплексообразующий экстрагент 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (разбавитель — хлороформ) перспективен для быстрого, высокоэффективного и селективного извлечения Pd(II) из кислых нитратно-нитритных (2–4 моль·л⁻¹ HNO₃, 0.010 моль·л⁻¹ NaNO₂) растворов с умеренным солевым фоном. В оптимальных условиях ($c_L = 0.10$ моль·л⁻¹, В:О = 10:1, время контакта фаз 5 мин) экстрагент позволяет за одну ступень экстракции полностью извлечь Pd(II) из модельного рафината пурекс-процесса с десятикратным концен-

трированием его в экстракте и высокоселективным отделением от сопутствующих элементов Fe(III), Pr(III) и Ni(II). Совместно с Pd(II) экстрагируется 18.9% Ag(I). Оптимальным реэкстрагентом для наиболее полного извлечения Pd(II) и Ag(I) из экстракта является 2 моль·л⁻¹ раствор NH₄OH, содержащий 10 г·л⁻¹ NH₄NO₃.

4-[(Гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол удовлетворяет таким требованиям, предъявляемым к экстрагентам для извлечения Pd(II) из жидких высокоактивных отходов [5, 7], как высокая эффективность, хорошая селективность, возможность быстрого и полного извлечения Pd(II) за минимальное число ступеней экстракции (за одну ступень), легкая и полная реэкстракция Pd(II). Его синтез отличается простотой и осуществляется с применением доступных реагентов. Соединение представляет интерес для дальнейшего изучения и возможного применения в качестве экстракционного агента для извлечения Pd(II) из нитратно-нитритных рафинатов пурекс-процесса.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и Региональный

центр коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН за регистрацию ИК- и ЯМР-спектров экстракционного агента и выражают благодарность младшему научному сотруднику А. А. Ахиярову (Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) за помощь в определении концентрации Pd(II) и Ag(I) в сложных растворах методом ААС.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (темы № 123011300044-5 и № 122031400274-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Анпилогова Галина Рудольфовна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6541-3285>

Баева Лариса Асхатовна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4475-8556>

Нугуманов Радик Маратович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8649-2680>

Список литературы

- [1] Евсюнина М. В., Матвеев П. И., Калмыков С. Н., Петров В. Г. Экстракционные системы для разделения An(III) и Ln(III): обзор статических и динамических испытаний // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2021. Т. 62. № 5. С. 387–424. <https://www.elibrary.ru/xadcds> [Evsyunina M. V., Matveev P. I., Kalmykov S. N., Petrov V. G. Solvent extraction systems for separation of An(III) and Ln(III): Overview of static and dynamic tests // Moscow University Chem. Bull. 2021. V. 76. N 5. P. 287–315. <https://doi.org/10.3103/S0027131421050035>].
- [2] Беляев А. В. Химико-технологические проблемы платиновых металлов при переработке отработанного ядерного топлива // ЖСХ. 2003. Т. 44. № 1. С. 39–47. <https://www.elibrary.ru/oyrnab> [Belyaev A. V. Technological problems of platinum metals in nuclear fuel waste disposal // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. N 1. P. 29–36. <https://doi.org/10.1023/A:1024976829428>].
- [3] Похитонов Ю. А. Выделение платиноидов из отработанного топлива АЭС и перспективы их использования // Атом. энергия. 2019. Т. 127. № 6. С. 332–339. <https://www.elibrary.ru/wbtqwf> [Pokhitonov Yu. A. Recovery of platinumoids from NPP spent nuclear fuel and outlook for their use // Atomic Energy. 2020. V. 127. N 6. P. 367–374. <https://doi.org/10.1007/s10512-020-00638-y>].
- [4] Kolarik Z., Renard E. V. Potential applications of fission platinumoids in industry // Platinum Metals Rev. 2005. V. 49. N 2. P. 79–90. <https://doi.org/10.1595/147106705X35263>
- [5] Татарчук В. В., Дружинина И. А., Корда Т. М., Ренард Э. В., Торгов В. Г. Экстракционное концентрирование палладия органическими сульфидами из кислых нитратно-нитритных растворов для повышения экологической безопасности утилизации отработанного ядерного топлива // Химия в интересах устойчив. развития. 2003. Т. 11. № 3. С. 559–568. <https://www.elibrary.ru/oxpiiv> [Tatarchuk V. V., Druzhinina I. A., Korda T. M., Renard E. V., Torgov V. G. Solvent extraction concentrating of palladium by organic sulphides from acidic nitrate-nitrite solutions for increasing ecological safety of the utilization of spent nuclear fuel // Chem. Sustain. Dev. 2003. V. 11. N 3. P. 547–555].
- [6] Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Методы и подходы к технологическому выделению ценных радионуклидов из отработавшего ядерного топлива // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 222–228. <https://www.elibrary.ru/vxpvhh> [Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Commercial recovery of valuable radionuclides from spent nuclear fuel: Methods and approaches // Radiochemistry. 2016. V. 58. N 3. P. 257–264. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030061>].
- [7] Ruhela R., Singh A. K., Tomar B. S., Hubli R. C. Separation of palladium from high level liquid waste — A review // RSC Adv. 2014. V. 4. N 46. P. 24344–24350. <https://doi.org/10.1039/C4RA0202024C>
- [8] Сафиулина А. М., Семенов А. А., Лизунов А. В., Борисова Н. Е., Макарова Т. В., Шарадзе Г. А. Извлечение, очистка и концентрирование палладия из новых сырьевых источников на основе отработанного ядерного топлива // Аналитика. 2021. Т. 11. № 6. С. 472–478. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2021.11.6.472.478>
- [9] Анпилогова Г. Р., Баева Л. А., Нугуманов Р. М. Экстракционные свойства 4-[(гексилсульфанил)-метил]-3,5-диметил-1-фенил-1H-пиразола при извлечении палладия(II) из азотнокислых растворов // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 5. С. 768–775. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23050116> <https://www.elibrary.ru/dcmkko> [Anpilogova G. R., Baeva L. A., Nugumanov R. M. Extraction properties of 4-[(hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole in the palladium(II) recovery from nitric acid solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. N 5. P. 1115–1121. <https://doi.org/10.1134/S1070363223050110>].

- [10] *Torgov V., Kostin G., Korda T., Stoyanov E., Kalchenko V., Drapailo A., Kasyan O., Wipff G., Varnek A.* Upper rim thioether derivatives of calix[4,6]-arenes: Extraction of fission Pd(II) and Ag(I) // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. V. 23. N 6. P. 781–801.
<https://doi.org/10.1080/07366290500294970>
- [11] *Huang H., Huang C., Wu Y., Ding S., Liu N., Su D., Lv T.* Extraction of palladium(II) from nitric acid solutions with diglycolthioamide // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 156. P. 6–11.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.002>
- [12] *Song L., Wang X., Li L., Wang Z., Xu H., He L., Li Q., Ding S.* Recovery of palladium(II) from strong nitric acid solutions relevant to high-level liquid waste of PUREX process by solvent extraction with pyrazole-pyridine-based amide ligands // *Hydrometallurgy.* 2022. V. 211. ID 105888.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105888>
- [13] *Xiao Q., Song L., Wang X., Xu H., He L., Li Q., Ding S.* Highly efficient extraction of palladium(II) in nitric acid solution by a phenanthroline-derived diamide ligand // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 280. ID 119805.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119805>
- [14] *Dakshinamoorthy A., Dhama P. S., Naik P. W., Dudwadkar N. L., Munshi S. K., Dey P. K., Venugopal V.* Separation of palladium from high level liquid waste of PUREX origin by solvent extraction and precipitation methods using oximes // *Desalination.* 2008. V. 232. N 1–3. P. 26–36.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.052>
- [15] *Rizvi G. H., Mathur J. N., Murali M. S., Iyer R. H.* Recovery of fission product palladium from acidic high level waste solutions // *Sep. Sci. Technol.* 1996. V. 31. N 13. P. 1805–1816.
<https://doi.org/10.1080/01496399608001011>
- [16] *Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И.* Экстракция палладия(II) 1- $\{2-(2,4\text{-дихлорфенил})\text{-}4\text{-пропил-}1,3\text{-диоксолан-}2\text{-ил}\}\text{-метил}\}\text{-}1H\text{-}1,2,4\text{-триазолом}$ из нитратно-нитритных растворов, моделирующих состав рафинагов ПУРЕКС-процесса // *ЖПХ.* 2010. Т. 83. № 6. С. 893–898. <https://www.elibrary.ru/mxifkl>
[*Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Murinov Yu. I.* Extraction of palladium(II) with 1- $\{2-(2,4\text{-dichlorophenyl})\text{-}4\text{-propyl-}1,3\text{-dioxolan-}2\text{-yl}\}\text{-methyl}\}\text{-}1H\text{-}1,2,4\text{-triazole}$ from nitrate-nitrite solutions modeling the composition of raffinates formed in the PUREX process // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 6. P. 945–950.
<https://doi.org/10.1134/s1070427210060030>].
- [17] *Ruhela R., Tomar B. S., Sharma J. N., Seshagiri T. K., Adya V. C., Hubli R. C., Suri A. K.* Studies on the separation and recovery of palladium from simulated high level liquid waste (SHLW) solution with novel extractant N,N,N',N'-tetra(2-ethylhexyl)-dithiodiglycolamide DTDGA // *Sep. Sci. Technol.* 2013. V. 48. N 7. P. 1049–1055.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2012.724140>
- [18] *Татарчук В. В., Дружинина И. А., Корда Т. М., Торгов В. Г.* Комплексообразование при экстракции палладия органическими сульфидами из кислых нитратно-нитритных растворов // *ЖНХ.* 2002. Т. 47. № 12. С. 2082–2086 [Tatarchuk V. V., Druzhinina I. A., Korda T. M., Torgov V. G. Complexation in the extraction of palladium with organic sulfides from acidic nitrate-nitrite solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 47. N 12. P. 1917–1921.
<https://www.elibrary.ru/lhplplz>].
- [19] *Кабин Е. В., Емельянов В. А., Ткачев С. В.* Нитритно-нитратные комплексы нитрозорутения в водных и азотнокислых растворах по данным ЯМР ^{15}N // *ЖНХ.* 2013. Т. 58. № 2. С. 268–278.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13020086>
[*Kabin E. V., Emel'yanov V. A., Tkachev S. V.* Nitrosoruthenium nitrite-nitrate complexes in aqueous and nitric acid solutions as probed by ^{15}N NMR // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 2. P. 229–238.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613020083>
<https://www.elibrary.ru/rfgdvr>].
- [20] *Баева Л. А., Нугуманов Р. М., Фатыхов А. А., Ляпина Н. К.* Синтез 4-[алкилсульфанил(сульфонил)метил]изоксазолов и 1*H*-пиразолов на основе 3-[(алкилсульфанил)метил]-пентан-2,4-дионов // *ЖОрХ.* 2018. Т. 54. № 3. С. 439–446.
<https://www.elibrary.ru/ystawk>
[*Baeva L. A., Nugumanov R. M., Fatykhov A. A., Lyapina N. K.* Synthesis of 4-[alkylsulfanyl(sulfonyl)methyl]isoxazoles and -1*H*-pyrazoles from 3-[(alkylsulfanyl)methyl]-pentane-2,4-diones // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. V. 54. N 3. P. 444–451.
<https://doi.org/10.1134/S1070428018030120>].
- [21] *Баева Л. А., Бикташева Л. Ф., Фатыхов А. А., Ляпина Н. К.* Конденсация ацетилацетона с формальдегидом и тиолами // *ЖОрХ.* 2013. Т. 49. № 9. С. 1300–1303. <https://www.elibrary.ru/racbgx>
[*Baeva L. A., Biktasheva L. F., Fatykhov A. A., Lyapina N. K.* Condensation of acetylacetone with formaldehyde and thiols // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 9. P. 1283–1286.
<https://doi.org/10.1134/S1070428013090078>].
- [22] *Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Голубятникова Л. Г., Муринов Ю. И.* Экстракция палладия(II) (*RS*)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1*H*-1,2,4-триазолом из азотнокислых растворов // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 1. С. 138–144. <https://www.elibrary.ru/yixrod> [Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Golubyatnikova L. G., Murinov Y. I. Extraction of palladium(II) with (*RS*)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1*H*-1,2,4-triazole from nitric acid solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 1. P. 132–138.
<https://doi.org/10.1134/S1070363217010212>].