

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.036

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ АЛКИЛИРОВАННЫМИ ФОСФОРИЛКЕТОНАМИ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Игорь Петрович Лобач¹, Анна Станиславовна Вязовова²

^{1, 2}*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

¹*i.loba4@yandex.ru*

²*ann.viazovova@gmail.com*

Аннотация

В настоящей работе исследовали экстракцию актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами в азотнокислых средах. Показана высокая селективность при экстракционном разделении U, Th и РЗЭ с высоким фактором разделения для U, Th и суммы РЗЭ. Изучено влияние алкилированной цепочки при атоме фосфора. Получены изотермы экстракции урана и тория из модельного раствора алкилированными фосфорилкетонами.

Ключевые слова:

экстракция, лантаноиды, актиноиды, эвдиалит

Для цитирования:

Лобач И. П. Вязовова А. С. Экстракция актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами в азотнокислых средах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 188–193. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.036.

Original article

EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES WITH ALKYLATED PHOSPHORYL KETONES IN NITRIC ACID SOLUTIONS

Igor P. Lobach¹, Anna S. Viazovova²

^{1, 2}*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

¹*i.loba4@yandex.ru*

²*ann.viazovova@gmail.com*

Abstract

This paper studied the extraction ability of alkylated phosphorylketones towards actinides and lanthanides from model solutions. High selectivity was demonstrated in the solvent extraction separation of U(VI), Th(IV), and REE, with high separation factors for U(VI), Th(IV), and the total REE. The influence of the alkyl chain at the phosphorus atom was investigated. Extraction isotherms for uranium and thorium from a model solution using alkylated phosphorylketones were obtained.

Keywords:

extraction, lanthanides, actinides, eudialyte.

For citation:

Lobach P. I. Viazovova A. S. Extraction of actinides and lanthanides with alkylated phosphoryl ketones in nitric acid solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 188–193. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.036.

Введение

При переработке лантаноид-содержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения образуются низкоактивные РАО, обусловленные присутствием в основном урана и тория от 0,5 до 50 мг/л [1, 2].

Требованиями природоохранного законодательства РФ предусматривается передача этих РАО на хранение с последующим захоронением, что существенно снижает экономическую эффективность производства концентратов и другой продукции на основе РМ и РЗМ [3].

Вследствие этого представляется целесообразным предварительная обработка этих растворов, позволяющая селективно выделять эманулирующие уран и торий в отдельную фракцию, а полученный концентрат РЗМ направлять на дальнейшую переработку. Для решения этой задачи часто применяют

технологический прием, основанный на экстракционно-сорбционном выделении радионуклидов из растворов. В результате этой операции, позволяющей осуществить высокоселективное отделение урана и тория, получают растворы со значительно низким содержанием U и Th — до 0,1 мкг/л [4, 5].

Для практического решения проблемы селективного выделения радионуклидов необходимо использование специализированных экстрагентов, позволяющих осуществить поставленную задачу. В качестве селективных экстрагентов могут быть использованы алкилированные фосфорилкетоны, представители данного класса соединений показывали высокую селективность при комплексообразовании с лантаноидами и фактором разделения до 1000 [6].

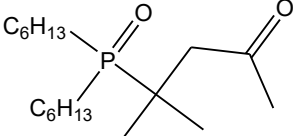
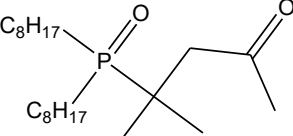
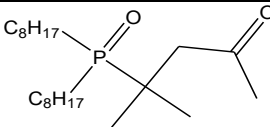
В настоящей работе исследовали экстракционную способность алкилированными фосфорилкетонами для разработки способа выделения радиоактивных элементов при получении редкоземельных элементов из лантаноид-содержащего сырья.

Материалы и методы

В качестве изучаемых экстрагентов были взяты алкилированные фосфорилкетоны: 4-(дигексилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он; 4-(диоктилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он; 4-(дидецилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он, (далее обозначаются С6, С8, С10 соответственно), названия и структурная формула приведены в табл. 1. Данные экстрагенты синтезированы согласно методике [7].

Таблица 1

Названия и структурные формулы исследуемых экстрагентов

Химическая формула	Обозначение	Структурная формула
4-(дигексилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	С6	
4-(диоктилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	С8	
4-(дидецилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	С10	

Для оценки экстракционной способности были приготовлены модельные растворы актиноидов и лантаноидов при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л объемно-весовым методом. Аналитический контроль концентрации металлов в модельных растворах, а также контроль распределения ионов металлов в фазах при экстракции осуществляли методом МС ИСП на приборе Agilent7500ce (Agilent Technologies США) с погрешностью определения 5 %. Распределение концентрации ионов металлов модельных растворов иллюстрированы на рис. 1.

Для изучения экстракционной способности алкилированных фосфорилкетонов проводилась экстракция в мерных стеклянных пробирках с притертыми пробками в отношении объемов фаз 1:1 при температуре 20 ± 1 °С при варьировании азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л, концентрация лиганда составила 0,1М. В качестве органического растворителя экстрагентов был взят хлороформ, хч. Перемешивание фаз производили на ротаторе в течение 20 мин. Установлено, что данное время является достаточным для достижения равновесия, поскольку его увеличение не приводило к изменению коэффициентов распределения.

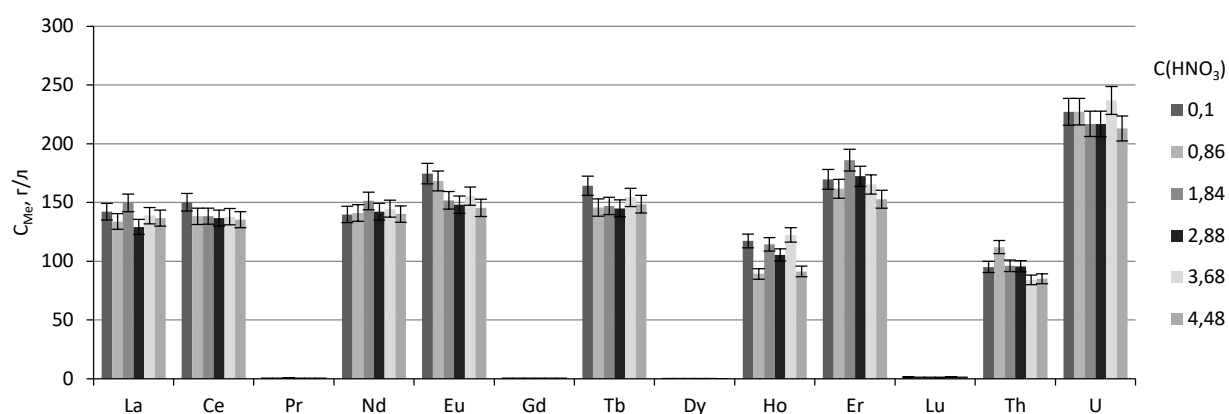


Рис. 1. Содержание актиноидов и лантаноидов в исходных модельных растворах при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л

Кроме того, для определения максимально достижимой концентрации урана и тория в органической фазе была проведена экстракция из раствора с концентрацией азотной кислоты 4,48 М при концентрации экстрагента 0,1 М с варьированием объема фаз с целью получения изотермы экстракции. Схема эксперимента представлена на рис 2.

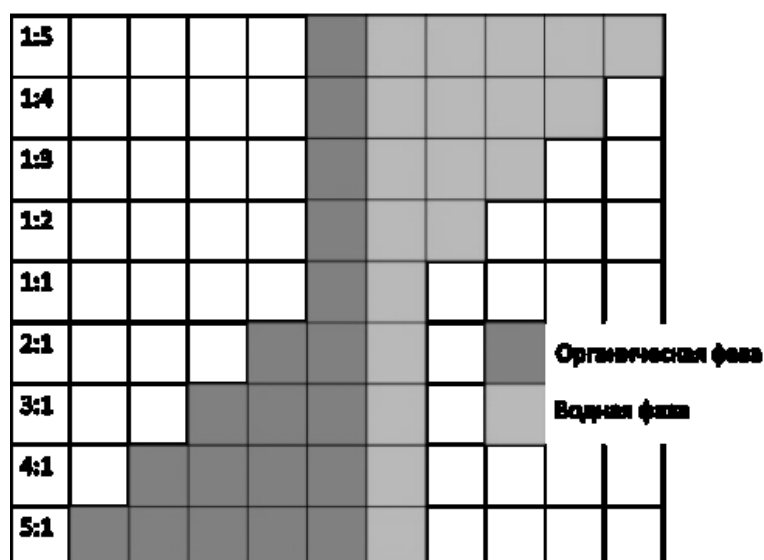


Рис. 2. Схема получения изотермы экстракции методом изменения объемов фаз

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов распределения (D) для урана, тория и РЗЭ при экстракции из модельных растворов с использованием лигандов С6–С10 в хлороформе при соотношении фаз О:В = 1:1 и варьировании концентрации азотной кислоты в пределах 0,1–4,48 М. Как видно из представленных графиков, во всех случаях выполняется условие $D(\text{РЗЭ}) < 1$ и $D(\text{U, Th}) > 1$ независимо от природы лиганда. При этом наблюдается устойчивая тенденция роста коэффициентов распределения с увеличением длины алкильной цепи при атоме фосфора. Таким образом, экстракционная способность возрастает в ряду $\text{C6} < \text{C8} < \text{C10}$.

На основании полученных значений были рассчитаны факторы разделения (S_f) урана и тория относительно суммы РЗЭ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения факторов селективности $Sf(U, Th/PЗЭ)$, рассчитанных на основе значений полученных коэффициентов распределения

	C6	C8	C10
$Sf(U/\Sigma PЗМ)$	2000	2500	4500
$Sf(Th/\Sigma PЗМ)$	150	850	5000

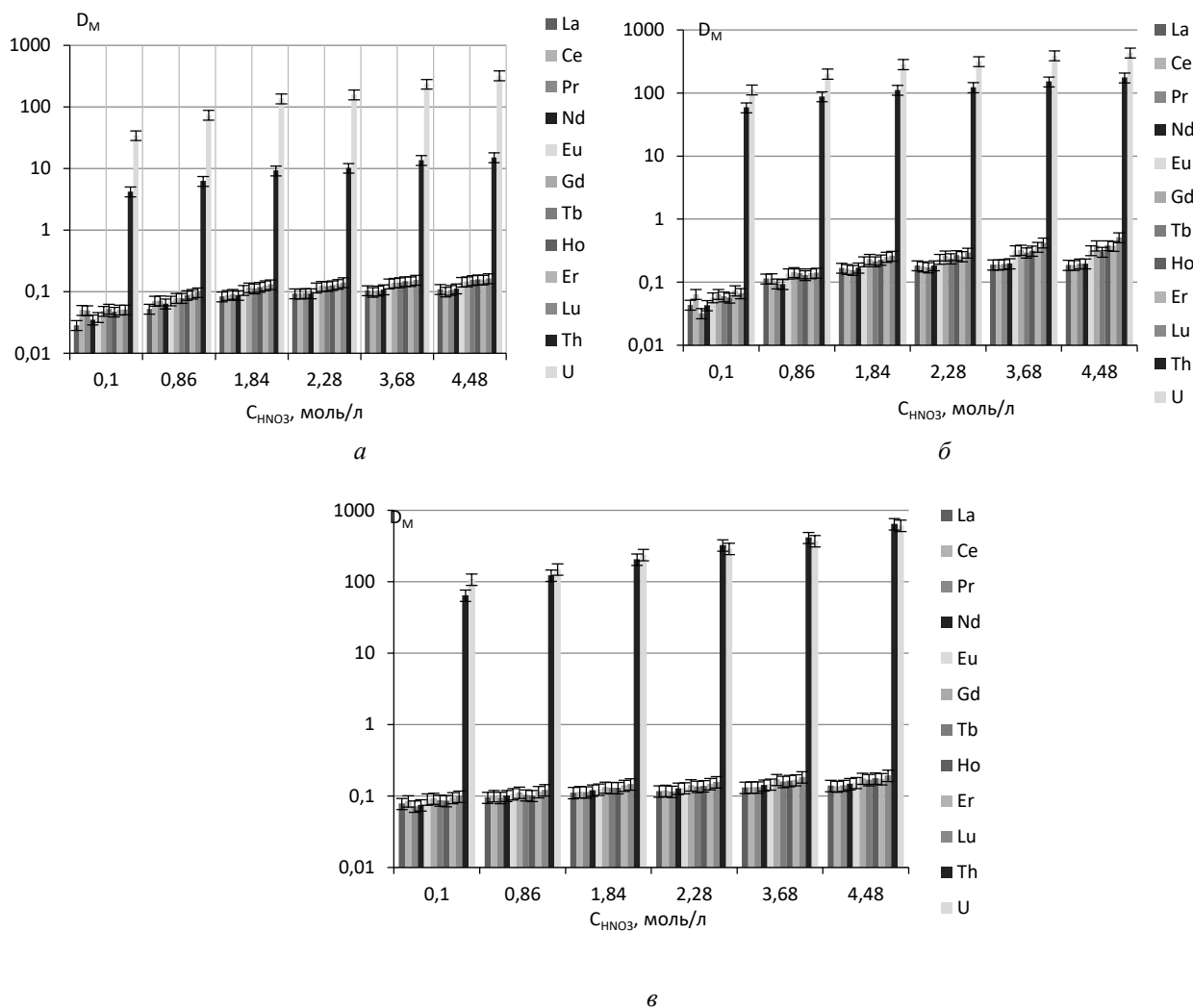


Рис. 3. Коэффициенты распределения металлов при экстракции из модельных групповых растворов 0,1 М лиганда: а — C6; б — C8; в — C10 — в $CHCl_3$ при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 и О:В = 1:1

Как видно из представленных графиков, во всех случаях выполняется условие $D(PЗЭ) < 1$ и $D(U, Th) > 1$ независимо от природы лиганда. При этом наблюдается устойчивая тенденция роста коэффициентов распределения с увеличением длины алкильной цепи при атоме фосфора. Таким образом, экстракционная способность возрастает в ряду $C6 < C8 < C10$.

На основании полученных значений были рассчитаны факторы разделения (Sf) урана и тория относительно суммы РЗЭ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения факторов селективности $Sf(U, Th/PЗЭ)$, рассчитанных на основе значений полученных коэффициентов распределения

	C6	C8	C10
$Sf(U/\Sigma PЗМ)$	2000	2500	4500
$Sf(Th/\Sigma PЗМ)$	150	850	5000

Полученные данные показывают, что наилучшие результаты по отделению урана и тория от РЗЭ достигаются при использовании лиганда с более длинной алкильной цепочкой (C10). Следует отметить, что с увеличением длины цепочки фактор разделения тория возрастает существенно более выражено по сравнению с ураном, что указывает на повышенную селективность C10 по отношению к торию.

Также была построена изотерма экстракции, полученная методом изменения отношения объемов фаз при постоянной концентрации кислоты 4,48 М и экстрагентов, концентрацией 0,1 М. Графики представлены на рис. 4.

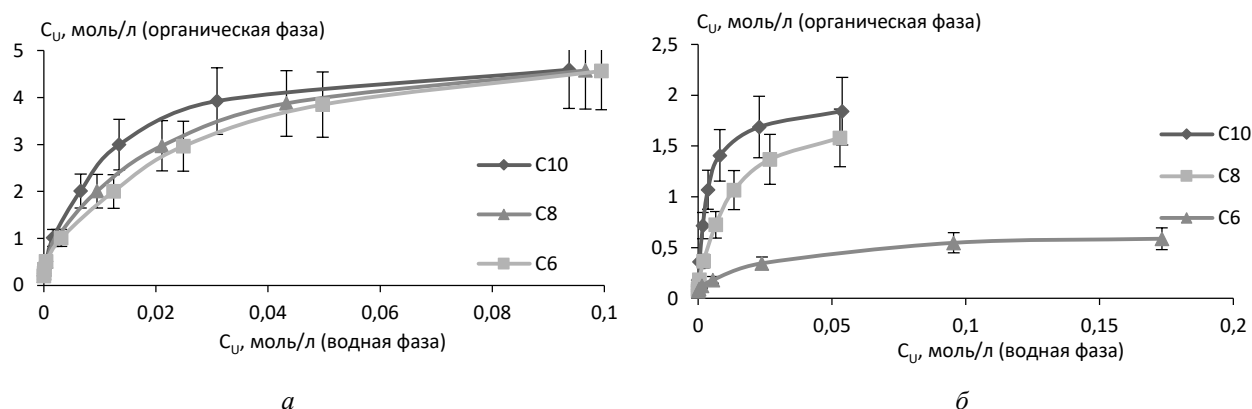


Рис. 4. Изотермы экстракции: а — U(VI) и б — Th(IV) из модельного раствора (4,48 моль/л HNO_3) растворами 0,1 моль/л C6, C8 и C10 в хлороформе при 20 °С

Использование алкилированных фосфорилкетон в качестве экстрагента позволяет сконцентрировать U(VI) и Th(IV) до 4,5 и 2 ммоль/л соответственно. Учитывая исходное содержание U(VI) и Th(IV) в растворе 1,01 и 0,37 ммоль/л, в результате нескольких экстракционных контактов достигается концентрирование более чем в 5 раз.

Вывод

В работе была исследована экстракция актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами из модельных растворов при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л. В условиях эксперимента, независимо от выбора лиганда C6-C10, выполнялось условие $D(Ln) < 1$, $D(U, Th) > 1$, что позволяет разделять уран и торий. Было установлено, что фактор разделения (Sf) U(VI), Th (IV) возрастает с ростом алкилированной цепочки у атома водорода. Наиболее высокий фактор разделения $Sf(U/\Sigma PЗЭ) > 4500$ и $Sf(Th/\Sigma PЗЭ)$ в нашем случае наблюдался при использовании C10. Рост длины алкильной цепи экстрагента оказывает более значительное влияние на селективность по торю, чем по урану. Данный факт указывает на формирование более устойчивых координационных комплексов между крупными лигандами (на примере C10) и катионами Th(IV). Была построена изотерма экстракции методом варьирования объемов фаз при постоянной концентрации азотной кислоты и лиганда, в результате чего возможно концентрирование урана и тория в органической фазе более чем в 5 раз за несколько экстракционных контактов.

Список источников

1. Kogarko L. N. Features of eudialyte ore formation in high-alkaline magmas of the Lovozero deposit (Kola peninsula) // *Doklady Earth Sciences*. 2021. Т. 496. № 2. С. 112–114. doi: 10.1134/S1028334X21020082.
2. Schilling J., Wu F.-Y., McCammon C., Wenzel T., Marks M.A.W., Pfaff K., Jacob D.E., Markl G. The compositional variability of eudialyte-group minerals // *Mineralogical Magazine*. 2011. V. 75. № 1. P. 87–115. doi:10.1180/minmag.2011.075.1.87.
3. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 13 сентября 2021 г. № 299.
4. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Y., Aksenov S. M., Tananaev I. G. Recovery of Uranium, Thorium and Other Rare Metals from Eudialyte Concentrate by a Binary Extractant Based on 1,5-bis[2-(hydroxyethoxyphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-3-oxapentane and Methyl Trioctylammonium Nitrate // *Minerals*. 2022. V. 12. № 11. P. 1469. doi:10.3390/min12111469.
5. Safiulina A. M., Semenov A. A., Lizunov A. V., Lesina I. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tananaev I. G. Recovery and Separation of Rare Metals during the Processing of Eudialyte Concentrate with New Reagents of a Series of Phosphoryl Ketones // *Radiochemistry*. 2022. V. 64. № 6. P. 713–720. doi:10.1134/S1066362222060078.
6. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Лизунов А. В., Бодрин Г. В., Горюнов Е. И., Григорьев М. С., Семёнов А. А., Брель В. К., Нифантьев Э. Е. Фосфорилсодержащий кетон 5- (дифенилфосфорил)гексан-3-он новый эффективный экстрагент для извлечения и разделения лантанидов при переработке эвдиалита // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 6. С. 673–676. doi:10.1134/S001250081502007X.
7. Татаринов Д. А., Миронов В. Ф., Синюкова М. М., Додонов В. А. Синтез и строение 1,3-диадмант-1-ил-1,3-дифенилдисилоксана-1,3-диола // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 7. С. 1211–1213.

References

1. Kogarko L. N. Features of eudialyte ore formation in high-alkaline magmas of the Lovozero deposit (Kola peninsula). *Doklady Earth Sciences* [Doklady Earth Sciences], 2021, Vol. 496, No. 2, pp. 112–114. doi: 10.1134/S1028334X21020082. (In Russ.)
2. Schilling J., Wu F.-Y., McCammon C., Wenzel T., Marks M. A. W., Pfaff K., Jacob D. E., Markl G. The compositional variability of eudialyte-group minerals. *Mineralogical Magazine*, 2011, Vol. 75, No. 1, pp. 87–115. doi:10.1180/minmag.2011.075.1.87.
3. Prikaz Federal'noj sluzhby po jekologicheskomu, tehnologicheskomu i atomnomu nadzoru ot 13 sentyabrya 2021 g. No. 299 [Order of the Federal Service for Environmental, Technological, and Nuclear Supervision No. 299 dated September 13, 2021]. (In Russ., unpublished).
4. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Y., Aksenov S. M., Tananaev I. G. Recovery of Uranium, Thorium and Other Rare Metals from Eudialyte Concentrate by a Binary Extractant Based on 1,5-bis[2-(hydroxyethoxyphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-3-oxapentane and Methyl Trioctylammonium Nitrate. *Minerals*, 2022, Vol. 12, No. 11, p. 1469. doi:10.3390/min12111469.
5. Safiulina A. M., Semenov A. A., Lizunov A. V., Lesina I. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tananaev I. G. Recovery and Separation of Rare Metals during the Processing of Eudialyte Concentrate with New Reagents of a Series of Phosphoryl Ketones. *Radiochemistry* [Radiokhimiya], 2022, Vol. 64, No. 6, pp. 713–720. doi:10.1134/S1066362222060078. (In Russ.).
6. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Lizunov A. V., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Grigoriev M. S., Semenov A. A., Brel V. K., Nifant'ev E. E. Fosforilsoderzhashchii keton 5-(difenilfosforil)geksan-3-on novyi effektivnyi ekstragent dlya izvlecheniya i razdeleniya lantanidov pri pererabotke evdialita [Phosphoryl-Containing Ketone 5-(Diphenylphosphoryl)Hexan-3-One as a New Efficient Extractant for the Recovery and Separation of Lanthanides in the Processing of Eudialyte]. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Chemistry], 2015, Vol. 460, No. 6, pp. 673–676. doi:10.1134/S001250081502007X (In Russ.).
7. Tatarinov D. A., Mironov V. F., Sinyukova M. M., Dodonov V. A. Sintez i stroenie 1,3-diadaman-1-il-1,3-difenildisiloksana-1,3-diola [Synthesis and structure of 1,3-diadamant-1-yl-1,3-diphenyldisiloxane-1,3-diol]. *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 2010, Vol. 80, No. 7, pp. 1211–1213. (In Russ.)

Информация об авторах

И. П. Лобач — студент;
А. С. Вязовова — студент.

Information about the authors

I. P. Lobach — Student;
A. S. Viazovova — Student.

Статья поступила в редакцию 05.10.2025; одобрена после рецензирования 14.10.2025; принята к публикации 27.10.2025.
The article was submitted 05.10.2025; approved after reviewing 14.10.2025; accepted for publication 27.10.2025.