

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.042

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛКЕТОНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

Алфия Минеровна Сафиулина¹, Алексей Владимирович Лизунов², Евгений Иосифович Горюнов³, Ирина Борисовна Горюнова⁴, Георгий Владимирович Бодрин⁵, Валерий Кузьмич Брель⁶, Иван Гундарович Тананаев^{7, 8}

^{1, 2}Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара, Москва, Россия

^{3, 4, 5, 6}Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

⁷Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

⁸Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Алфия Минеровна Сафиулина, amsafiulina@bochvar.ru

Аннотация

Обобщены результаты исследований комплексообразующих свойств фосфорилкетонов по отношению к актинидам и лантанидам, позволяющие выявить наиболее эффективный и селективный комплексообразующий лиганд из класса фосфорилкетонов — 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он. С использованием этого лиганда была продемонстрирована возможность эффективного извлечения редкоземельных металлов, а также урана(VI) и тория(IV) из растворов вскрытия фосфогипса в рамках одного технологического экстракционного процесса и проведено сравнение эффективности использования 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она в качестве экстрагента с коммерчески доступными ТБФ и ТОФО.

Ключевые слова:

лантаниды, актиниды, уран, торий, редкоземельные металлы, экстракция, извлечение, разделение, фосфорорганические экстрагенты, фосфорилкетоны, минеральное и техногенное сырье

Для цитирования:

Экстракционные и комплексообразующие свойства фосфорилкетонов по отношению к актинидам и лантанидам / А. М. Сафиулина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 223–227. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.042

Original article

EXTRACTION AND COMPLEXING PROPERTIES OF PHOSPHORYL KETONES WITH RESPECT TO ACTINIDES AND LANTHANIDES

Alfiya M. Safiulina¹, Alexey V. Lizunov², Evgenii I. Goryunov³, Irina B. Goryunova⁴, Georgii V. Bodrin⁵, Valery K. Brel⁶, Ivan G. Tananaev^{7, 8}

^{1, 2}A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM), Moscow, Russia

^{3, 4, 5, 6}A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow, Russia

⁷A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

⁸Federal Research Center, Kola Science Center, RAS, Apatity, Russia

Corresponding author: Alfiya M. Safiulina, amsafiulina@bochvar.ru

Abstract

The paper summarizes the results of studies of the complexing properties of phosphoryl ketones with respect to actinides and lanthanides, which makes it possible to identify the most effective and selective ligand of the phosphoryl ketones class, namely 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one. Using this ligand, the possibility of efficient extraction of rare earth metals, as well as uranium(VI) and thorium(IV) from phosphogypsum leaching solutions within a single stage technological extraction process was demonstrated and the efficiency of using 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one as extractant with commercially available TBP and TOPO was performed.

Keywords:

lanthanides, actinides, uranium, thorium, rare earth metals, extraction, recovery, separation, organophosphorus extractants, phosphoryl ketones, mineral and technogenic raw materials.

For citation:

Extraction and complexing properties of phosphoryl ketones with respect to actinides and lanthanides / A. M. Safiulina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 223–227. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.042

Введение

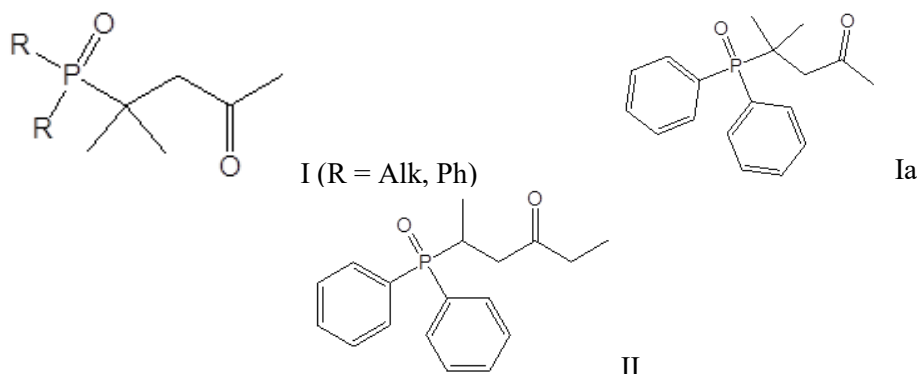
Развитие технологии производства редких металлов (РМ) требует пристального внимания к оптимизации существующих или усовершенствование новых схем переработки минерального и техногенного сырья. Имеющиеся в настоящее время экстракционные и сорбционные технологии с использованием фосфорорганических соединений, обладая необходимой эффективностью и безопасностью в эксплуатации, тем не менее, оставляют за собой по завершении процесса переработки большой объем вторичных водных отходов, в том числе радиоактивных, содержащих природные уран и торий. Поэтому поиск новых эффективных и экологически чистых экстракционных систем концентрирования, разделения и выделения урана, тория, и других ценных компонентов имеет большую научную ценность и практическую актуальность.

Проведение многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов дает основание полагать, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС) различных типов.

Поиск высокоэффективных ФОС базируется на общей проблеме реакционной способности соединений. Одной из главных его задач — определение зависимости экстракционной способности ФОС от их строения.

Нейтральные ФОС (НФОС) — первый класс соединений, для которых систематически была изучена зависимость экстракционной способности от строения. Для фосфатов, фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов реакционный центр (фосфорильная группа) и состав комплексов остаются неизменными, а экстракционная способность в этом ряду существенно увеличивается. В работе [1] была предложена корреляция величин $\ln K_{\text{ex}}$ (где K_{ex} — эффективная константа экстракции) с суммой электроотрицательностей заместителей у атома фосфора. Из расчета вытекает, что экстракционная способность монодентатных НФОС (МНФОС) снижается при введении электроотрицательных заместителей. Дополнительное введение координирующей группы ($-P=O$, $-C=O$) в структуру молекулы ФОС открывает новые возможности для комплексообразования и, как следствие, для варьирования экстракционных свойств этих соединений.

При поиске новых высокоэффективных и селективных экстрагентов в ряду бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений было установлено, что фосфорилкетоны I с алкильными и фенильными заместителями при атоме фосфора экстрагируют актиниды и лантаниды из азотнокислых сред значительно эффективнее известных нейтральных фосфорорганических соединений [2–4].



Результаты

Для установления дентатности комплексообразования фосфорилкетонов с *f*-элементами были исследованы комплексы Ia с нитратом неодима(III) и уранила с использованием спектральных методов и рентгеноструктурного анализа (рис. 1) [5]. При взаимодействии с нитратом уранила вне зависимости от соотношения компонентов фосфорилкетон действует как монодентатный фосфорильный лиганд, образуя бислигандный нейтральный комплекс, структура которого сохраняется в растворе. При взаимодействии с нитратом неодима в зависимости от соотношения реагентов фосфорилкетон образует бис- либо трислигандные комплексы, действуя в первом из них как бидентатный лиганд, а во втором как фосфорильный монодентатный. Вследствие хелатного взаимодействия лигандирующего ансамбля фосфорилкетона, основанного на координации как PO -, так и CO -групп к иону Ln^{3+} , соединения этого класса проявляют большую селективность по отношению к лантанидам в сравнении с актинидами [5].

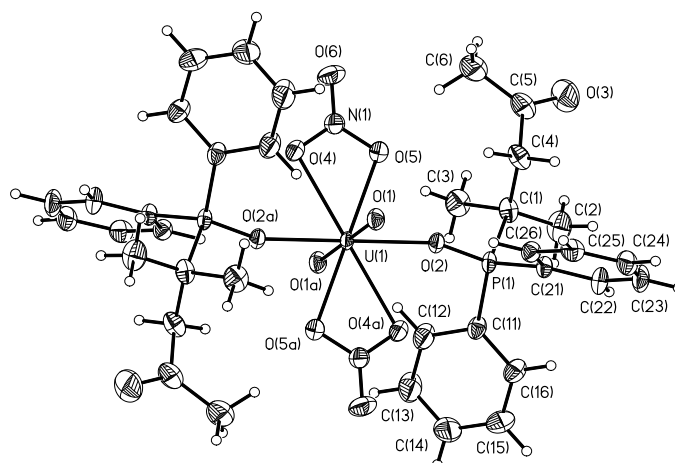


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Ia с нитратом уранила. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50 %. Атомы H показаны сферами произвольного радиуса

При исследовании в направлении дизайна перспективных экстрагентов класса фосфорилкетонов для извлечения *f*-элементов установлено, что модифицирование фосфорилкетона Ia в изомерный ему фосфорилкетон II с изомеризацией алкильной части молекулы фосфорилкетонов может приводить к существенному увеличению их эффективности и селективности как экстрагентов. В работе [6] показано, что II является наиболее эффективным и селективным экстрагентом для извлечения и разделения тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) лантанидов из азотнокислых растворов в хлороформ. Были проведены исследования процесса экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) с помощью соединения II из раствора вскрытия фосгогипса [7] и эвдиалитового концентрата [6, 8]. Первоначально положительный эффект указанной выше трансформации фосфорилкетонов был выявлен в модельных экспериментах по экстракции ряда *f*-элементов из азотнокислых растворов в хлороформ. Было показано, что эффективность и селективность фосфорилкетона II при извлечении лантанидов существенно выше, чем его прототипа Ia и известных НФОС: ТБФ, ТОФО и КМФО (рис. 2).

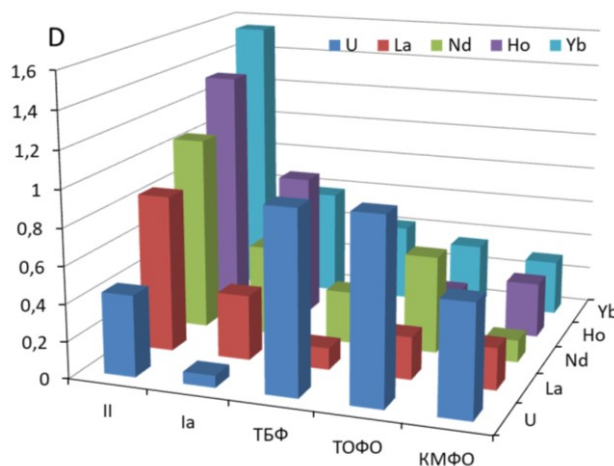


Рис. 2. Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции лигандами II, Ia, ТБФ, ТОФО и КМФО из 3,75 моль/л HNO₃ (0,01 моль/л раствор в CHCl₃, 0,25 ммоль/л раствор соли металла в водной фазе)

При этом оба фосфорилкетона не экстрагируют катионы тория и относительно плохо экстрагируют уран(VI), что весьма полезно при использовании этих соединений для извлечения лантанидов из природного сырья, так как коллективный экстракт РЗЭ практически не будет содержать примесей

радиоактивных актинидов. Возможность использования фосфорилкетона II для экстракционного выделения ценных компонентов из растворов вскрытия рудного материала была исследована в экспериментах, моделирующих жидкостной экстракционный противоточный каскад. Нами использована схема, заключающаяся в имитации противоточного непрерывного процесса периодическим 4-кратным повторением межфазных контактов по схеме перекрестного тока (рис. 3). Эта схема позволяет получить концентрационный профиль компонентов по ступеням каскада и на основании этих данных оценить эффективность экстракционного процесса. Моделирование непрерывной экстракции осуществляли с помощью ряда следующих друг за другом операций периодической экстракции. При использовании предложенной схемы (рис. 3) моделирования принимали, что каждая операция периодической экстракции эквивалентна одной идеальной (теоретической) ступени.

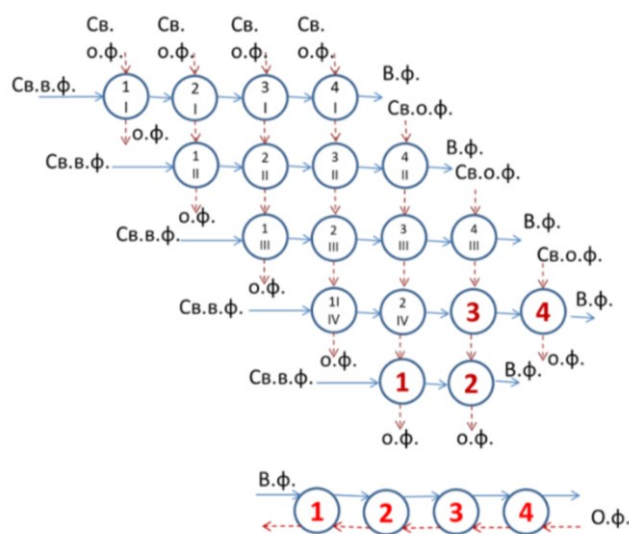


Рис. 3. Моделирование 4-ступенчатого противоточного каскада

С помощью нового экстрагента, 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она (II), суммарный концентрат тяжелых лантанидов, цирконий и скандий могут быть извлечены из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. Уран и торий при этом концентрируются в водной фазе. Этот метод позволяет разделять компоненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки.

Таким образом, предлагаемый новый реагент класса фосфорилкетонов может быть успешно применен при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяет извлекать и концентрировать РЗЭ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана, тория и продуктов их распада.

Список источников

1. Розен А. М., Крупнов Б. В. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079.
2. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Дворянчикова Т. К., Синегрибова О. А., Ту А. М., Татаринцов Д. А., Костин А. А., Миронов В. Ф., Тананаев И. Г. Ацетилсодержащие фосфиноксиды как экстрагенты для извлечения актинидов и лантанидов // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390–396.
3. Матвеева А. Г., Ту А. М., Сафиулина А. М., Бодрин Г. В., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Синегрибова О. А., Нифантьев Э. Е. Экстракция f-элементов из азотнокислых растворов фосфорилкетонами // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1309–1316.
4. Матвеева А. Г., Горюнов Е. И., Ту А. М., Сафиулина А. М., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Лесив А. В., Синегрибова О. А., Брель В. К. Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов по отношению к f-элементам // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493–2501.
5. Матвеева А. Г., Григорьев М. С., Дворянчикова Т. К., Матвеев С. В., Сафиулина А. М., Синегрибова О. А., Пасечник М. П., Годовиков И. А., Татаринцов Д. А., Миронов В. Ф., Тананаев И. Г. Комплексы (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида с нитратами уранила и неодайма: синтез и строение в твердом виде и в растворах // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397–402.

6. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Лизунов А. В., Бодрин Г. В., Горюнов Е. И., Григорьев М. С., Семенов 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 // Докл. АН. 2015. Т. 460, № 6. С. 673–676.
7. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Евтушенко А. В., Лизунов А. В., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Семенов А. А., Брель В. К. Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием нового фосфорорганического экстрагента — 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, вып. 9. С. 1551–1557.
8. Сафиулина А. М., Семенов А. А., Лизунов А. В., Лесина И. Г., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Брель В. К., Тананаев И. Г. Извлечение и разделение редких металлов при переработке эвдиалитового концентрата новыми реагентами класса фосфорилкетонов // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 547–553.

References

1. Rozen A. M., Krupnov B. V. Dependence of the extraction ability of organic compounds on their structure. *Russ. Chem. Rev.* 1996, vol. 65, Iss. 11, pp. 973–1000. DOI: 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
2. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Dvoryanchikova T. K., Sinegribova O. A., Tu A. M., Tatarinov D. A., Kostin A. A., Mironov V. F., Tananaev I. G. Acetyl-containing phosphine oxides as extractants for actinides and lanthanides. *Russ. Chem. Bull.* 2012, vol. 61, Iss. 2, pp. 392–398. DOI: 10.1007/s11172-012-0055-0
3. Matveeva A. G., Thu A. M., Safiulina A. M., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Sinegribova O. A., Nifant'ev E. E. Extraction of *f*-elements from nitric acid solutions with phosphoryl ketones. *Russ. Chem. Bull.* 2013, vol. 62, Iss. 6, pp. 1309–1316. doi:10.1007/s11172-013-0184-0
4. Matveeva A. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tu A. M., Sinegribova O. A., Safiulina A. M., Lesiv A. V. Effect of the nature of substituents at the phosphorus atom on extraction properties of phosphorylketones toward *f*-elements. *Russ. Chem. Bull.* 2014, vol. 63, Iss. 11, pp. 2493–2501. doi:10.1007/s11172-014-0767-4
5. Matveeva A. G., Matveev S. V., Passechnik M. P., Godovikov I. A., Grigoriev M. S., Safiulina A. M., Dvoryanchikova T. K., Sinegribova O. A., Tatarinov D. A., Mironov V. F., Tananaev I. G. Complexes of (2-methyl-4-oxopent-2-yl)diphenylphosphine oxide with uranyl and neodymium nitrates: synthesis and structures in the solid state and in solution. *Russ. Chem. Bull.* 2012, vol. 61, Iss. 2, pp. 399–404. doi:10.1007/s11172-012-0056-z
6. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Brel V. K., Lizunov A. V., Semenov A. A., Grigor'ev M. S., Nifant'ev E. E. A phosphorylated ketone, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one, as a new effective extractant for the recovery and separation of lanthanides in the eudialyte processing. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 460(2). P. 57–60. doi:10.1134/S001250081502007X
7. Safiulina A. M., Evtushenko A. V., Matveeva A. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Lizunov A. V., Semenov A. A. Recovery of lanthanides from digested phosphogypsum solutions using a new organophosphorus extractant, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, Iss. 9, pp. 2128–2134. doi:10.1134/S1070363215090170
8. 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, vol. 64, Iss. 6, pp. 713–720. DOI: 10.1134/S1066362222060078

Информация об авторах

А. М. Сафиулина — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, amsafiulina@bochvar.ru;
А. В. Лизунов — кандидат технических наук, директор научно-исследовательского отделения разработки технологий и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции, avlizunov@bochvar.ru;
Е. И. Горюнов — старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений, evg.goryunov@yandex.ru;
И. Б. Горюнова — научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений, evg.goryunov@yandex.ru;
Г. В. Бодрин — старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений, bgeorg49@yandex.ru;
В. К. Брель — доктор химических наук, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений, v_brel@mail.ru;
И. Г. Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Кольского научного центра РАН, i.tananaev@ksc.ru.

Information about the authors

A. M. Safiulina — PhD (Chemistry), Senior Researcher, amsafiulina@bochvar.ru;
A. V. Lizunov — PhD (Technical), Head of department of special non-nuclear materials and isotopic production, avlizunov@bochvar.ru;
E. I. Goryunov — Senior Researcher, evg.goryunov@yandex.ru;
I. B. Goryunova — Researcher, evg.goryunov@yandex.ru;
G. V. Bodrin — Senior Researcher, bgeorg49@yandex.ru;
V. K. Brel — Doctor of Chemical Science, Head of laboratory of organophosphorus compounds, v_brel@mail.ru;
I. G. Tananaev — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Science, Professor, Deputy Director for Research of the Kola Scientific Center RAS, i.tananaev@ksc.ru.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.