

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Сафиулиной Алфии Минеровны
«Экстракция f-элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Сафиулиной А.М. посвящена разработке физико-химических основ экстракции актиноидов и лантаноидов из технологических растворов переработки различных видов минерального сырья и техногенных отходов олигодентатными фосфорорганическими экстрагентами: фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами.

Автором проведены систематические исследования в области экстракции f-элементов и внесен существенный вклад в развитие теории и практики использования фосфорорганических соединений для концентрирования, разделения и выделения лантаноидов, актиноидов и других ценных компонентов из растворов сложного состава.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что развитие технологии производства редких элементов (РЭ) требует пристального внимания к оптимизации существующих или усовершенствованию новых схем переработки минерального природного и техногенного сырья. Известные в настоящее время экстракционные и сорбционные технологии с использованием фосфорорганических соединений, обладая необходимой эффективностью и безопасностью в эксплуатации, тем не менее, не полностью решают проблему выделения РЭ при гидрометаллургической переработке минерального сырья, а также техногенных отходов. Поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для концентрирования, разделения и выделения лантаноидов и актиноидов имеет большую научную ценность и практическую актуальность. Олигодентатные фосфорорганические соединения представляют интерес для фракционирования f-элементов из растворов гидрометаллургической переработки минерального сырья и техногенных отходов, в том числе из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Вследствие того, что фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью по отношению к ряду d- и f-элементов, а фосфорильные соединения синтетически доступны, создание на их основе новых олигодентатных высокоэффективных и селективных экстрагентов представляет научный и практический интерес. Преимуществом соответствующих фосфорсодержащих экстрагентов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей у атома фосфора. Кроме того, конструирование соединений, различающихся количеством координирующих центров, создающих оптимальные лигандирующие ансамбли комплексообразования с целевыми актиноидами и лантаноидами, открывает большие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые систематически изучено влияние природы заместителей у атома фосфора и структуры линкера на экстракционную способность фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, обеспечивающих максимально высокую способность к комплексообразованию с f-элементами. Установлено, что в случае фосфорилмочевин и фосфорилкетонов оптимальными заместителями у атома фосфора являются Р,Р-фенильные группы, а для фосфорилированных кислотных подандов - алкильные заместители линейного строения с числом атомов углерода ≥ 16 . В случае фосфорилкетонов и кислотных фосфорилподандов эффективность экстракции возрастает при наличии в качестве линкера стерически незатрудненных этиленовых фрагментов и диэтиленгликолевых цепочек, соответственно.
- Впервые установлены структуры экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, проявляющих лучшие

экстракционные свойства к f-элементам. Установлено, что из серии изученных фосфорилмочевин лучшими свойствами обладает N-Дифенилфосфорил-N'-н-октилмочевина, из серии фосфорилкетонов – 5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-он, а в ряду кислотных фосфорилподандов – 1,5-Бис[о-(гидрокси-этоксифосфорил)-р-этилфеноксид]-3-оксапентан.

- Впервые выделен ряд индивидуальных комплексов актиноидов и лантаноидов с фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами. Комплексом физико-химических методов изучены и описаны структурные особенности комплексообразования в экстрагированных соединениях. Показано, что N-диорганилфосфорилированные мочевины обладают бидентатной координацией для блока f-элементов; фосфорилкетоны преимущественно координируются к актиноидам монодентатно, а к лантаноидам моно- и бидентатно; фосфорилированные кислотные поданды образуют внутрикислотные соли с катионами f-элементов.

- На примере комплексов катиона уранила с 4-(дифенилфосфорил)-4-диметилбутан-2-оном и 4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-оном проведено верифицирование квантовохимического моделирования строения комплексов f-элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевины, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами, достоверно воспроизводящими структурные параметры, определенные методом РСА.

- Определены особенности экстракции f-элементов стехиометрическими бинарными смесями кислотных фосфорилподандов и ЧАС. Показано, что в азотнокислых средах более 4 М экстракционная способность смеси определяется свойствами кислотного фосфорилподанда с образованием внутрикислотной соли с катионами f-элементов в органической фазе, а ЧАС участвует в смеси как солюбилизатор, повышая липофильность кислотного фосфорилподанда и экстрагированных соединений.

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании модификации структур фосфорорганических экстрагентов различных классов для увеличения реакционной способности при комплексообразовании с актиноидами и лантаноидами, способствующих повышению эффективности и селективности выделения f-элементов из азотнокислых сред; определении состава и структуры экстрагируемых комплексов f-элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевины, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами в азотнокислых средах.

Практическая значимость работы состоит в выявлении условий эффективного экстракционного извлечения и разделения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и редкоземельных элементов (РЗЭ)) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса при использовании олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов, фосфорилированных кислотных подандов, а также в разработке условий использования стехиометрической бинарной смеси кислотного фосфорилподанда и ЧАС для извлечения урана(VI), тория(IV), циркония(IV), гафния(IV), скандия(III) и титана(III) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата с получением концентрата РЗЭ. Полученные результаты могут стать основой новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

Работа характеризуется последовательностью изложения, аргументированностью положений и выводов, достоверность результатов определяется погрешностью использованного аналитического оборудования, базирующегося на комплексе современных инструментальных методов с прослеживаемостью к государственным стандартным образцам. Результаты, полученные различными аналитическими методами, дополняют друг друга, а также обладают согласованностью с опубликованными результатами других авторов. По результатам диссертации опубликовано 62 печатных

работы, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 37 статей в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и по актуальности решаемых задач, новизне, объёму выполненных исследований, уровню их обсуждения и практической значимости отвечает требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Шкинев Валерий Михайлович, доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия, 02.00.02 Аналитическая химия)

Доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции

Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И. Вернадского Российской академии наук

(ГЕОХИ РАН, лаборатория концентрирования)

e-mail: vshkinev@mail.ru

тел.: +7 (495) 9397041

«20» сентября 2024 г.

/Шкинев В.М./

Моходоева Ольга Борисовна, кандидат химических наук (02.00.02 Аналитическая химия)

Старший научный сотрудник лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции

Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И. Вернадского Российской академии наук

(ГЕОХИ РАН, лаборатория концентрирования)

e-mail: olga.mokhodoeva@mail.ru

тел.: +7 (495) 9397041

«20» сентября 2024 г.

/Моходоева О.Б./

Шкинев Валерий Михайлович
Подпись руководителя
удостоверяется
Делегированная
Мокходоева Ольга Борисовна
Мокходоева Ольга Борисовна
Мокходоева О.Б.
ГЕОХИ РАН