

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 внутримолекулярные 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 внутримолекулярной 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; определению 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

