

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 544.58

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА(VI) ИЗ КИСЛОТНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Анна Юрьевна Фоминых, Петр Игоревич Матвеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии

Автор, ответственный за переписку: Анна Юрьевна Фоминых, fominyhanna@bk.ru

Аннотация. Обзор посвящен проблеме эффективного и селективного экстракционного извлечения урана(VI) из различных сред системами на основе ионных жидкостей. Рассмотрен применяющийся на данный момент технологический процесс извлечения урана(VI) из растворов отработавшего ядерного топлива, а также определены его недостатки. Изучена и систематизирована информация об основных типах ионных жидкостей, исследуемых для экстракции урана(VI) в качестве растворителей, как экстрагентов, а также в чистом виде. Отдельно были рассмотрены коммерчески доступные аммониевые и фосфониевые ионные жидкости, установлено, что они обладают высокой эффективностью экстракции урана(VI) в солянокислых и щелочных средах, тогда как в азотнокислой среде наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются для четырехвалентных актинидов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ионные жидкости, актиниды, уран

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-6-461-475

Список сокращений: ОЯТ – отработавшее ядерное топливо, ВАО – высокоактивные отходы, ТБФ – три-*n*-бутилфосфат, РЕМИКС-топливо – топливо из смеси регенерированного урана и плутония с добавлением обогащенного урана (англ. regenerated mixture), МОКС-топливо – топливо из смеси оксидов плутония и урана (англ. Mixed-Oxide fuel).

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20138).

Для цитирования: Фоминых А.Ю., Матвеев П.И. Экстракционное извлечение урана(VI) из кислотных и щелочных растворов системами на основе ионных жидкостей // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 6. С. 461–475.

SCIENTIFIC REVIEW

SOLVENT EXTRACTION OF URANIUM(VI) FROM ACID AND ALKALINE SOLUTIONS BY SYSTEMS BASED ON IONIC LIQUIDS

Anna Yu. Fominykh, Petr I. Matveev

Moscow State University, Department of Radiochemistry

Corresponding author: Anna Yu. Fominykh, fominyhanna@bk.ru

Abstract. The review is devoted to the problem of efficient and selective extraction of uranium(VI) from various media by systems based on ionic liquids. The currently used technological process for extracting uranium(VI) from spent nuclear fuel solutions is reviewed, and its disadvantages are identified. Information on the main types of ionic

liquids studied for the extraction of uranium(VI) as solvents, extractants, and also in pure form has been studied and systematized. Separately, commercially available ammonium and phosphonium ionic liquids were examined and it was found that they have a high extraction efficiency of uranium(VI) in hydrochloric acid and alkaline media, while in a nitric acid media the highest distribution coefficients are observed for tetravalent actinides.

Keywords: solvent extraction, ionic liquids, actinides, uranium

Financial Support. The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation grant No. 21-73-20138.

For citation: Fominykh A.Yu., Matveev P.I. Solvent Extraction of Uranium(VI) from Acid and Alkaline Solutions by Systems Based on Ionic Liquids // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 6. S. 461–475.

Уран – ключевой элемент атомной энергетики. На протяжении всего ядерного-топливного цикла неоднократно происходят его концентрирование, выделение или очистка от различных примесей. Извлечение урана и плутония из растворов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) – важный этап замыкания ядерно-топливного цикла. Выделенные уран и плутоний будут в дальнейшем использованы для получения топлива (РЕМИКС, МОКС, урановое топливо), что позволит производить большее количество энергии, а объем подлежащих глубинному захоронению высокоактивных отходов (BAO) при этом сократится. Из-за сложного состава ОЯТ, которое содержит нептуний, трансплутониевые элементы, в том числе америций и кюрий, а также продукты деления, многие из которых являются нейтронными ядами, система, использующаяся для выделения урана и плутония, должна обладать не только высокой эффективностью извлечения целевых элементов, но и хорошей селективностью [1]. Наиболее подходящим методом выделения в этом случае оказалась жидкостная экстракция, в которой необходимый элемент связывается со специальным веществом (экстрагентом) и переходит из водной фазы в органическую [2].

В качестве растворителей и экстрагентов активно исследуются ионные жидкости – соединения, представляющие собой расплавы органических солей, жидкие при комнатной температуре. Одним из наиболее распространенных классов соединений, относящихся к ионным жидкостям, являются четвертичные аммониевые и фосфониевые основания, которые обладают рядом преимуществ: они легко синтезируются из недорогих реагентов, термически и химически устойчивы, а их свойства можно изменять, варьируя структуры аниона и катиона. Кроме того, эти

соединения могут быть использованы как основа экстракционно-хроматографических сорбентов.

Цель настоящего обзора – систематизация данных об использовании ионных жидкостей и органических растворов на их основе для извлечения урана(VI) из растворов разных сред и определения дальнейших направлений работ в этой области.

PUREX-процесс

Основным способом извлечения урана и плутония из растворов ОЯТ в настоящее время является PUREX-процесс, в котором в качестве экстрагента используется трибутилфосфат (ТБФ), растворенный в инертном алифатическом растворителе (обычно в керосине). Водная фаза представляет собой концентрированный азотнокислый раствор урана и плутония, а также других элементов, содержащихся в ОЯТ. Керосин при этом используется для достижения органической фазой необходимых значений плотности и вязкости [3]. В ходе процесса трибутилфосфат избирательно и почти количественно переводит четырех- и шестивалентные актиниды в органическую фазу, а трехвалентные актиниды (в основном америций и кюрий), пентавалентный нептуний, моно-, двух- и трехвалентные продукты деления остаются в водной фазе. Тем не менее, в растворах азотной кислоты нептуний склонен к диспропорционированию [4], в связи с чем большая его часть также переходит в органическую фазу. Для выделения плутония органическую фазу подвергают контакту с водной фазой, содержащей восстановитель. На этом этапе эффективность восстановления плутония значительно снижает переходящий в органическую фазу технеций(VII), в связи с чем в систему приходится вводить избыток восстановителя [5].

Экстрагированный Pu(IV) восстанавливается до Pu(III), который не связывается трибутилфосфатом, а потому легко реэкстрагируется в водную фазу. Затем оставшуюся органическую фазу промывают при повышенной температуре разбавленным раствором азотной кислоты, что приводит к реэкстракции урана. Полученный раствор в дальнейшем дополнительно очищается от нептуния, следов плутония и некоторых продуктов деления.

Благодаря комбинации технологически оптимальных решений PUREX-процесс является единственным используемым повсеместно процессом, для которого накоплен большой опыт эксплуатации. Тем не менее, можно выделить ряд недостатков, усложняющих переработку ОЯТ, связанных в основном с природой используемого экстрагента. Вследствие кислотного гидролиза и радиолиза ТБФ частично разлагается с образованием дибутил- и монобутилфосфорных кислот, которые понижают эффективность экстракции и приводят к большим потерям целевых элементов, а комплексы некоторых металлов (тория, циркония, плутония) с этими кислотами имеют низкую растворимость в водной и органической фазах, могут выпадать в осадок и мешать работе системы. Помимо этого, при экстракции четырехвалентных металлов, таких как торий, цирконий и плутоний, ТБФ склонен к образованию третьей фазы, и для предотвращения этого процесса растворы приходится разбавлять, что также влияет на эффективность извлечения металлов. Еще одна сложность – значительная растворимость ТБФ в водной фазе [6].

Для устранения проблем растворимости экстрагента и/или растворителя в водной фазе, а также для повышения эффективности извлечения и разделения актинидов и облегчения дальнейшей регенерации используемых соединений активно исследуются ионные жидкости – соли, обычно состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона, обладающие температурой плавления менее 100 °С. Одно из главных преимуществ этих соединений состоит в том, что их физико-химические свойства зависят от структуры катиона и аниона, т.е. подобрав подходящий состав ионной жидкости можно добиться нужных для конкретной задачи параметров. Помимо этого, ионные жидкости характеризуются низкими значениями летучести, горючести и термической стабильности, что делает работу с ними более безопасной по сравнению с системами, в которых используются летучие органические соединения [7–10]. Для переработки ОЯТ

изучали применение ионных жидкостей различного состава в качестве как растворителей, так и экстрагентов. Структуры наиболее часто входящих в состав различных ионных жидкостей катионов и анионов с их сокращенными названиями приведены на рис. 1.

Применение ионных жидкостей в качестве растворителей

Множество работ посвящено изучению экстракционных систем, в которых уран экстрагируют трибутилфосфатом или другими хорошо изученными экстрагентами. При этом инертный алифатический растворитель заменяют на ионную жидкость, чтобы выяснить, как это повлияет на эффективность экстракции урана, а также ее селективность по отношению к другим актинидам. В работе [11] использовали 1,1 М ТБФ, а в качестве растворителя применяли 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат ($[bmim]^+[PF_6]^-$), что привело к увеличению коэффициентов распределения урана при использовании азотной кислоты в концентрации более 4 М (рис. 2), однако при увеличении длины цепи алкильных заместителей коэффициенты распределения понижались [12], также как и при замене аниона на *бис*(трифторметансульфонил)имид [13].

При использовании для извлечения актинидов из азотнокислых растворов октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид (CMPO), а также его смеси с ТБФ, растворенных в $[C4mim]^+[PF_6]^-$, коэффициенты распределения для урана, тория, плутония и америция были как минимум на порядок выше, чем при использовании в качестве растворителя *n*-додекана [14].

Следует отметить, что использование ионных жидкостей в качестве растворителей в некоторых случаях повышает устойчивость системы к радиолизу, что является крайне важным параметром в случае экстракции актинидов [15]. Так, устойчивость ТБФ в ионных жидкостях на основе 1,3-диалкилимидазолия с различными анионами значительно выше, чем в керосине [16], а авторы работы [17] исследовали стабильность растворителя на основе катиона метилтрибутиламмония и бистрифлимида-аниона, в результате чего установили, что при дозе гамма-излучения до 2 МГр эта ионная жидкость достаточно устойчива, однако в некоторой степени все же разлагается, причем катион подвергается разрушению сильнее, чем анион. Подробное исследование устойчивости ионных жидкостей на основе катионов имидазолия, четвертичного

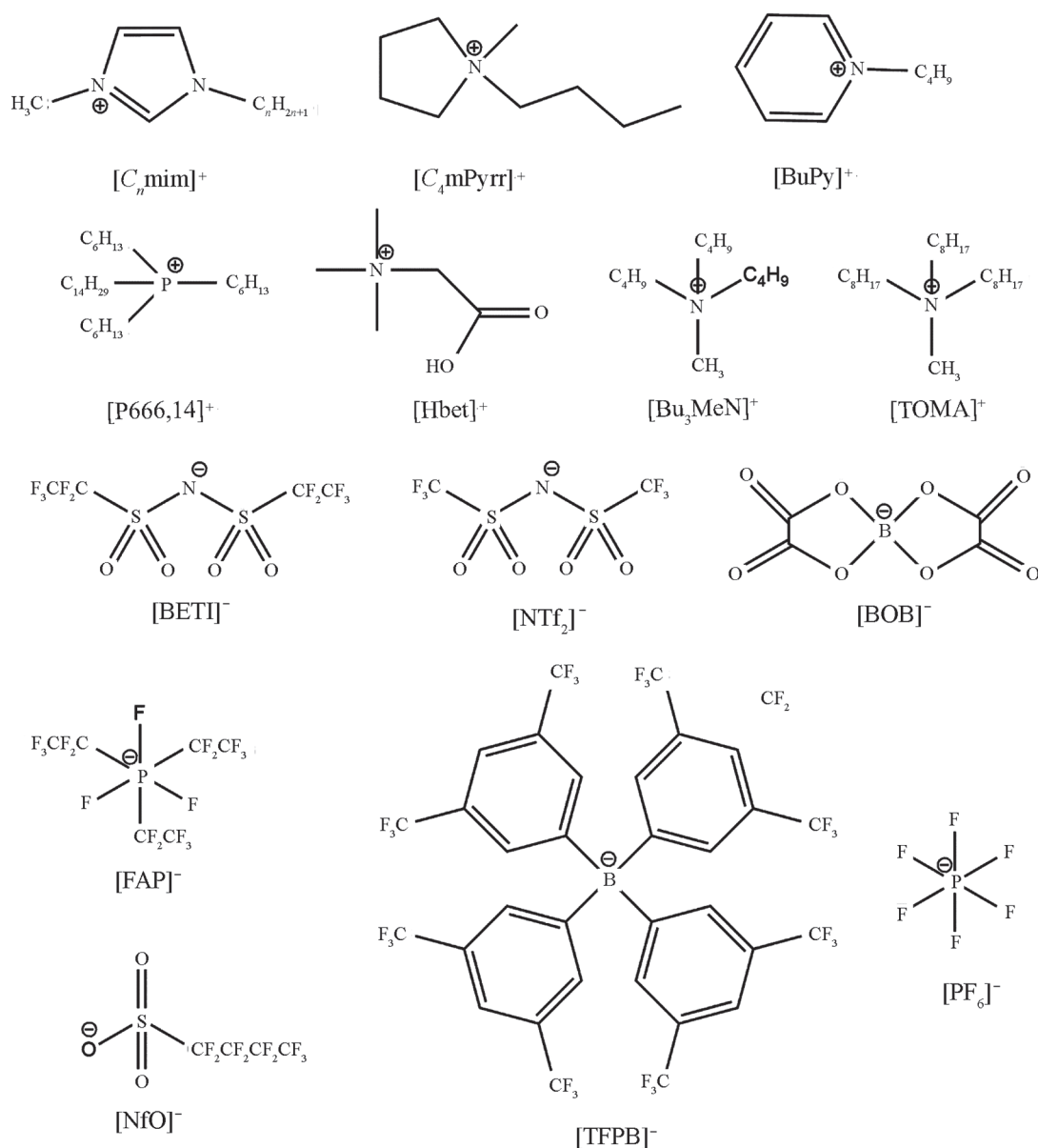


Рис. 1. Структуры органических катионов и анионов, входящих в состав распространенных ионных жидкостей [7]

аммония и протонированных иминов показало, что изменения плотности, вязкости и показателя преломления исследованных веществ были незначительны, тогда как цвет и напряжение разложения существенно изменялись при повышении дозы до 700 кГр [18].

Применение ионных жидкостей в качестве экстрагентов

Ионные жидкости могут применяться как обычные экстрагенты, т.е. в виде раствора в других органических растворителях и в чистом виде, выполняя одновременно обе функции. Экстракция катионных форм актинов в отсутствие экс-

трагента практически не протекает, однако металлы, способные к образованию с присутствующими в системе анионами (нитраты, хлориды) устойчивых отрицательно заряженных комплексов, экстрагируются с коэффициентами распределения, превышающими единицу, причем эффективность экстракции повышается с увеличением содержания соответствующих анионов [19, 20]. Авторы работы [21] синтезировали ионные жидкости на основе имидазолия, модифицировав катион трибутилфосфатом, и получили аналогичные результаты для экстракции уранил-катиона в отсутствие экстрагента: при концентрациях азотной кислоты 1 М и менее коэффициенты распределения не

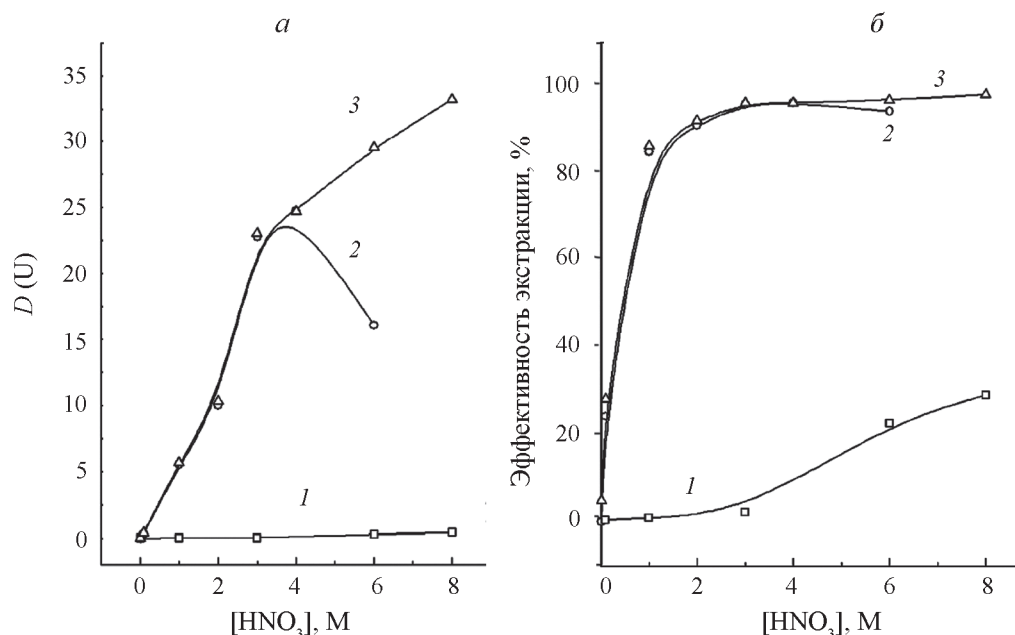


Рис. 2. Коэффициенты распределения урана(VI) (а) и эффективность экстракции (б) в системах: 1 – bmimPF₆, 2 – 1,1 М ТБФ/*n*-додекан, 3 – 1,1 М ТБФ/bmimPF₆ [11]

превышали 1, что авторы связывают с наличием в водной фазе при этих условиях катионного комплекса $[UO_2NO_3]^+$, тогда как при повышении концентрации кислоты уран находился в основном в формах $[UO_2(NO_3)_2]$, $[UO_2(NO_3)_3]^-$, в результате чего коэффициенты распределения повышались и достигали 10. Структуры исследованных соединений и график зависимости коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты представлены на рис. 3.

Высокую эффективность экстракции урана из азотнокислой среды показали авторы в исследовании [22], в ходе которого катион на основе четвертичной аммониевой соли был модифицирован фосфорильными фрагментами, а в качестве аниона был выбран бис(трифторметансульфонил)имид. Схема синтеза и структурные формулы модифицированных ионных жидкостей приведены на рис. 4. В качестве растворителя использовали коммерчески доступную ионную жидкость $[Me_3NBu][Tf_2N]$, которая в чистом виде практически не экстрагирует уран. Условия были максимально близки к условиям PUREX-процесса, а полученные для ионных жидкостей коэффициенты распределения сравнивали с результатами, наблюдаемыми при использовании в качестве экстрагента трибутилфосфата, растворенного в той же ионной жидкости, для которого коэффициент распределения составил 4,7. Соединения 3 и 5 показали существенно меньшие значения – 0,63

и 2,19 соответственно, однако для соединения 2 коэффициент распределения составил 170.

Отдельно следует отметить класс ионных жидкостей, основанных на четвертичных аммониевых и фосфониевых основаниях. Эти соединения активно применяются для извлечения металлов из растворов благодаря таким характеристикам, как относительно легкий синтез из недорогих реагентов и высокая химическая устойчивость [23]. Свойства аммониевых и фосфониевых ионных жидкостей в основном аналогичны. Самое существенное различие между ними состоит в разичии показателей термической стабильности, которая для фосфониевых производных обычно значительно выше [24]. Типичными представителями этого класса соединений являются трикаприлметиламмоний хлорид (торговое название Aliquat-336) и тригексил(тетрадецил)фосфония хлорид (Cyphos IL 101) – они имеют на сегодняшний день широкий спектр применения, а главным их преимуществом по сравнению с другими ионными жидкостями является коммерческая доступность [25].

Экстракция урана(VI) четвертичными аммониевыми основаниями

Возможность применения Aliquat-336 для извлечения урана и других актинидов из разных сред достаточно подробно исследована. Авторы статьи [26] изучили экстракцию нептуния(IV), тория(IV), плутония(IV), урана(VI), америция(III), кюрия(III),

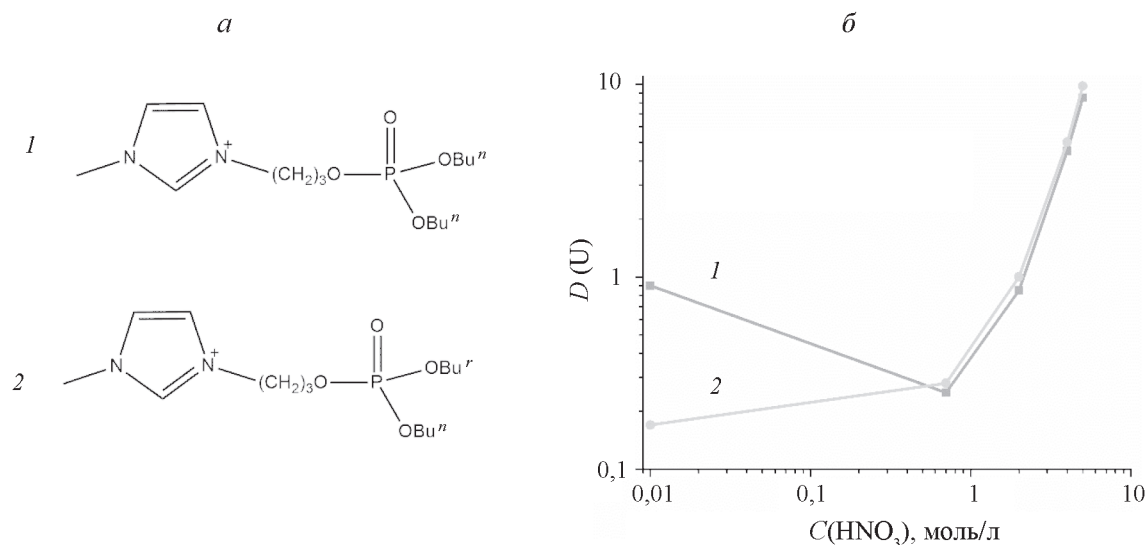


Рис. 3. Структуры модифицированных ионных жидкостей (а) и зависимость коэффициентов распределения урана(VI) при экстракции этими ионными жидкостями (1 – [Phos-C₃-MIM][NTf₂], 2 – [Phos-C₃-MIM][PF₆]) от концентрации азотной кислоты (б) [21]

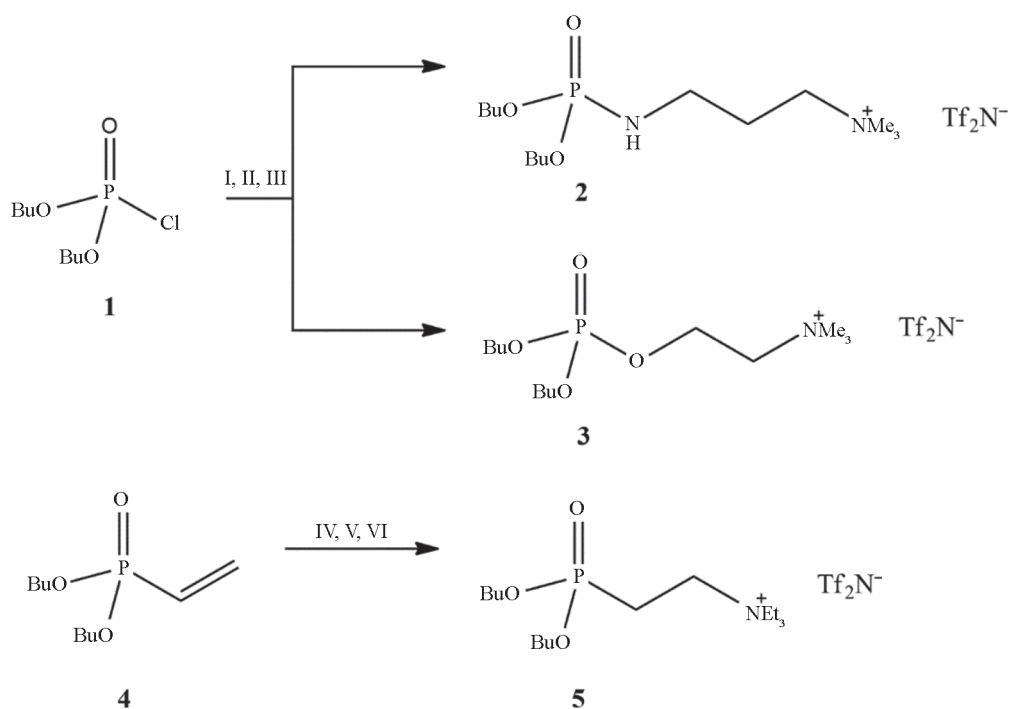


Рис. 4. Общая схема синтеза ионных жидкостей. Реагенты: (I) NEt₃/3-диметиламино-1-пропиламин или N,N-димилэтанолламин/Et₂O; (II) MeI/Et₂O; (III) LiTf₂N/H₂O; (IV) HNEt₂/EtOH; (V) EtI/E; (VI) LiTf₂N/H₂O [22]

а также технеция(VII) из азотнокислых растворов. Экстракцию проводили 0,2 М раствором Aliquat-336 в 1,3-диизопропилбензоле с добавлением 5 об.% 1-додеканола в качестве ингибитора образования третьей фазы. Установлено, что эффективность экстракции существенно различа-

ется для актиноидов в разных степенях окисления. Трехвалентные америций и кюрий практически не переходят в органическую фазу как при малой, так и при высокой концентрации азотной кислоты, причем, судя по значениям сольватных чисел, на один атом металла приходилось две молекулы

экстрагента. Уран(VI) в этих условиях экстрагировался более эффективно, однако и для него коэффициент распределения превышал единицу лишь при большой концентрации лиганда (1 М), а сольватное число было равно 1,5, что означает присутствие в органической фазе комплекса с соотношением лиганда и металла, равным 2:1. Наибольшие для актинидов коэффициенты распределения достигались для тория, однако в среде 0,3 М азотной кислоты они не превышали 10 и лишь в 2 М азотной кислоте превышали 100. Авторами также была изучена зависимость эффективности экстракции от содержания нитрат-ионов, которая показала, что Aliquat-336 лучше всего подходит для экстракции четырехвалентных актинидов, таких как нептуний, торий и плутоний, для которых коэффициенты распределения существенно возрастают при увеличении концентрации нитратов в растворе. При этом для урана во всем диапазоне концентраций нитратов от 0,05 до 10 М коэффициенты распределения остаются крайне низкими.

Экстракция урана и тория тем же экстрагентом из различных сред была исследована в рабо-

те [27] в сравнении с трибутилфосфатом (ТБФ) и триоктиламиноом (ТОА). Оба металла экстрагируются Aliquat-336 значительно эффективнее, чем нейтральными экстрагентами, а на селективность извлечения наибольшее влияние оказывает среда. Так, из азотной кислоты, как и в приведенном ранее исследовании, уран практически не экстрагируется, поэтому авторам удалось добиться фактора селективности извлечения тория в присутствии урана 33 при концентрации азотной кислоты 5 М. Наилучшее отделение урана от тория достигалось при использовании 3 М соляной кислоты, фактор селективности составил 25, однако коэффициент распределения урана даже в таких условиях не превышает 7 (рис. 5).

Авторы статьи [28] также исследовали экстракцию урана(VI) из солянокислых сред, однако проводили не только однократные эксперименты в равновесных условиях, но и исследования с использованием микрофлюидных устройств, затем определяли содержание урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для экстракции использовали 0,01 М раствор Aliquat-336 в *n*-додекане с добавкой 1 об.%

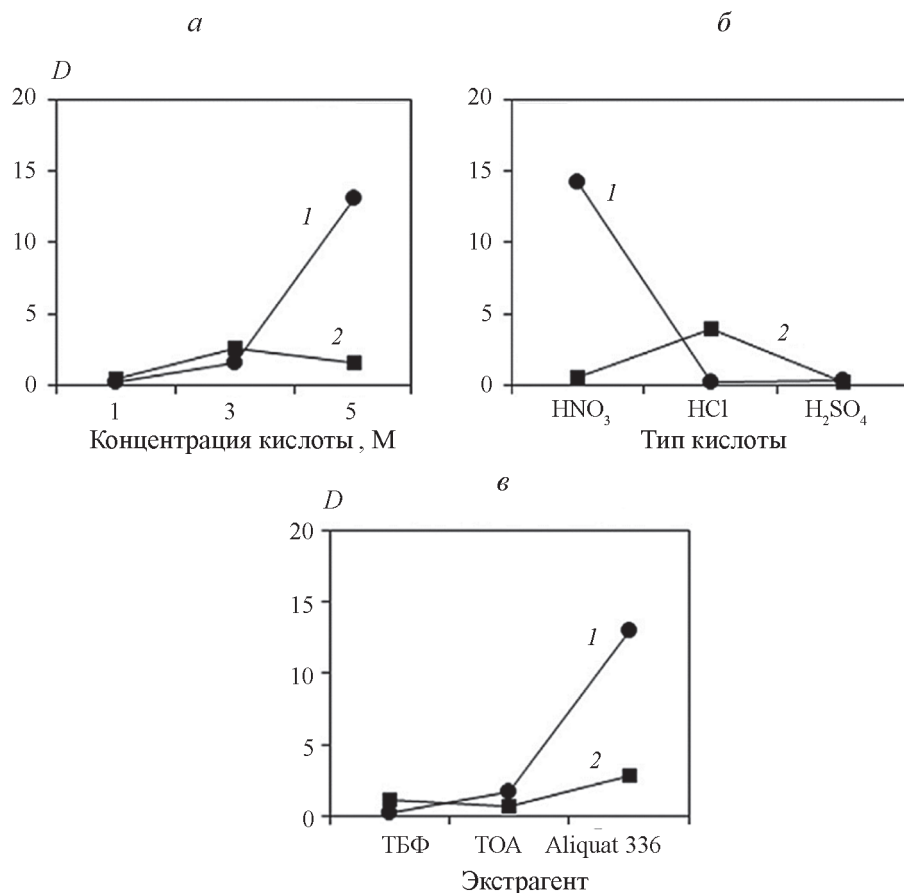


Рис. 5. Коэффициенты распределения (1 – торий(IV), 2 – уран(VI)) при экстракции из азотной, соляной и серной кислот [27]

1-деканола. При однократной экстракции в равновесных условиях максимальный коэффициент распределения составлял 5,9 при концентрации соляной кислоты 5 М, что соответствует эффективности экстракции 85% при соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. При использовании трехфазной микросистемы, обладающей оптимальными параметрами, эффективность экстракции была сопоставимой и составила 87%. Таким образом, авторы показали перспективы использования микрофлюидных устройств, которые позволяют получать данные об экстракции металлов, затрачивая гораздо меньший объем экстрагентов. Тем не менее, если рассматривать это исследование с точки зрения эффективности извлечения урана, можно сделать вывод, что коэффициенты распределения при экстракции из серноокислых сред достаточно низкие.

Исследование экстракции урана в сернокислой среде различными аминами, такими, как Alamine-336 (N,N-диоктил-1-октамин), Alamine-308 (три-*n*-октиламин), Alamine-304 (три-*n*-додециламин), а также Aliquat-336 показали, что Aliquat-336 обладает наименьшей эффективностью экстракции, но при этом демонстрирует наибольший синергический эффект при смешении с фосфорорганическими экстрагентами [29]. Аналогичные результаты были получены и в статье [30], посвященной извлечению урана из сернокислого раствора, образующегося при химической обработке монацита. Эффективность экстракции урана и тория 0,01 М раствором Aliquat-336 в керосине с добавкой 5 об.% тридеканола составила 11,8 и 1,5% соответственно.

Повысить эффективность экстракции урана можно при замене аниона, входящего в состав ионной жидкости. Так, в целях извлечения из водных растворов урана при его низкой концентрации в работе [31] были синтезированы производные Aliquat-336 с тиосалицилат-([A336][TS]), тиоцианат-([A336][SCN]) и метионат-анионами ([A336][Met]). Последнее соединение показало низкую эффективность экстракции урана, а также низкую химическую стабильность, в связи с чем дальнейшие эксперименты проводили только с тиосалицилатным и тиоцианатным производными. Обе ионные жидкости показали высокую эффективность извлечения урана из модельного водного раствора, однако при экстракции из образцов природной воды с использованием в качестве экстрагента [A336][SCN] эффективность экстракции существенно снизилась, тогда как в случае [A336][TS] коэффициент распределения превышал 1000.

Отдельно следует рассмотреть извлечение урана ионными жидкостями из щелочных и щелочно-карбонатных сред. Авторы статьи [32] рассмотрели проблему извлечения урана из щелочных растворов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагентов были выбраны Alamine 336 и Aliquat-336 в разных растворителях. Растворение Aliquat-336 в керосине приводило при проведении эксперимента к образованию третьей фазы, чего не наблюдалось при использовании ксилола и толуола. Оптимальным для извлечения урана при этих условиях (0,9 М H_2O_2 , 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) был выбран 15%-й раствор Aliquat-336 в толуоле, а максимальная эффективность при экстракции в течение 30 мин составила 93%, причем экстракция была селективна в присутствии магния, железа, стронция, церия и неодима. В статье [33] авторы исследуют возможность применения раствора Aliquat-336 в толуоле той же концентрации для решения проблемы извлечения урана из карбонатно-щелочных растворов, образующихся при производстве молибдена-99, которые содержат такие продукты деления, как цезий-137, стронций-90 и барий-140. Зависимость эффективности экстракции урана от концентрации карбоната аммония приведена на рис. 6. Максимальное значение эффективности достигается при использовании 0,2 М раствора и составляет 98%, а при увеличении концентрации до 1,5 М снижается до 20%. Помимо этого, авторы [33] изучили реэкстракцию с использованием 2 М раствора карбоната аммония, раствора щелочи в присутствии пероксида водорода, а также растворов сульфата аммония при разных значениях pH. Для извлечения урана из органической фазы в водную оптимальным условием сочли раствор сульфата аммония при pH 2, однако в статье отмечено, что эти результаты не совпадают с ранее опубликованными данными, полученными при изучении выделения урана из щелочных сред в присутствии ванадия тем же экстрагентом [34].

Основная цель работы [34] – решение проблемы образования третьих фаз, характерной для ионных жидкостей, а также определение оптимальных условий для эффективного разделения урана и ванадия. Авторы исследовали изодеканол в качестве добавки и установили, что образование третьих фаз не происходит при его концентрации $\geq 1\%$, поэтому дальнейшие эксперименты проводили с добавлением 3%-го изодеканола, что, вероятно, приводит к ухудшению экстракционных свойств. Перед проведением экстракции Aliquat-336 был переведен в сульфатную форму,

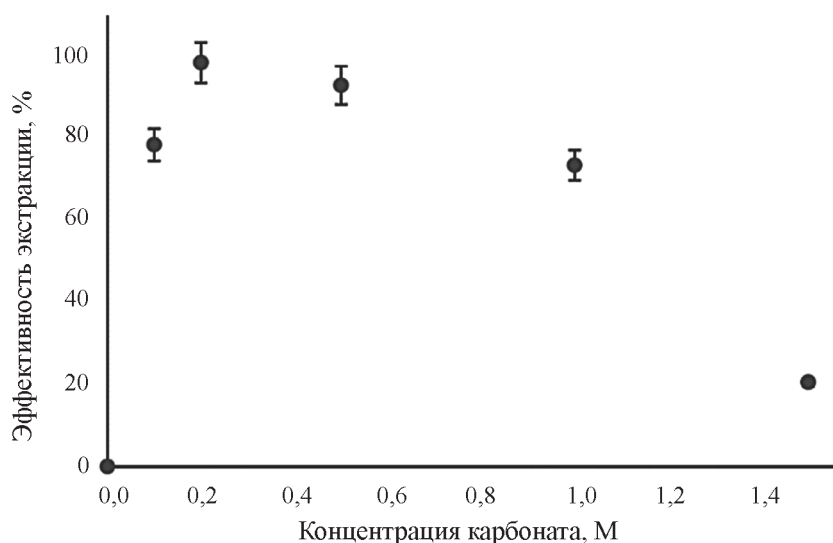


Рис. 6. Зависимость эффективности экстракции урана 15%-м раствором Aliquat-336 в толуоле от концентрации карбоната аммония при концентрации урана 0,01 М [33]

чтобы устранить влияние хлорид-ионов. Было установлено, что эффективность извлечения урана 3%-м раствором Aliquat-336 в Shellsol D70 (нафтенy и парафины C11–C14) при повышении pH увеличивается, а эффективность извлечения ванадия уменьшается, что позволяет при оптимальных значениях pH от 11 до 11,5 получить фактор селективности от 250 до 280 соответственно. Так как 5%-й раствор хлорида натрия используют для элюирования урана с ионообменных смол, основанных на четвертичных аминах, авторы решили установить влияние концентрации хлорид-ионов на эффективность экстракции. Полученная зависимость приведена на рис. 7. С увеличением концентрации хлоридов до 1 г/л эффективность экстракции урана снижается с 98 до 90%, при концентрации 3,8 г/л падает до 34%, а при дальнейшем увеличении практически достигает нуля. Полученные результаты свидетельствуют о наличии конкуренции между хлорид-ионами и карбонатным комплексом урана, поэтому для его извлечения с эффективностью более 90% необходимо следить, чтобы концентрация хлорид-ионов в растворе не превышала 1 г/л. Для реэкстракции авторы предложили использовать раствор сульфата аммония концентрацией 150 г/л при pH около нуля, поскольку при этих условиях в водную фазу переходит более 90% урана.

Способность Aliquat-336 эффективно экстрагировать уран из щелочной среды подтверждается и в исследовании [35], в котором было рассмотрено влияние на экстракцию множества факторов, что позволило в итоге выделить уран из раство-

ра, полученного при выщелачивании монацита, с чистотой не менее 99%. Прежде всего авторы изучили влияние растворителя на извлечение урана, полученная зависимость приведена на рис. 8. Наибольшая эффективность экстракции достигается при использовании ароматических растворителей, таких как ксилол и бензол. В случае керосина она существенно ниже, а самые низкие значения характерны для метилизобутилкетона. Тем не менее, для проведения дальнейших экспериментов в качестве растворителя из практических и экономических соображений был выбран керосин. Следующим рассмотренным фактором, влияющим на эффективность экстракции, стала концентрация карбоната натрия (рис. 9). На основании графика можно сделать следующий вывод: хотя полученные зависимости и различаются для разных концентраций урана, общая тенденция заключается в снижении коэффициента распределения при больших концентрациях карбонат-аниона, что согласуется с ранее приведенными данными [33]. Коэффициент наклона прямых, равный в обоих случаях -1 , может означать, что в ходе экстракции отделяется один карбонат-анион. Также следует отметить, что из анализа соотношений $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{U(VI)}]$, характерных для максимальных значений коэффициентов распределения при экстракции растворов урана различных концентраций, авторы предполагают, что уран экстрагируется в форме анионного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, тогда как образование $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ при повышении концентрации карбонатов приводит к

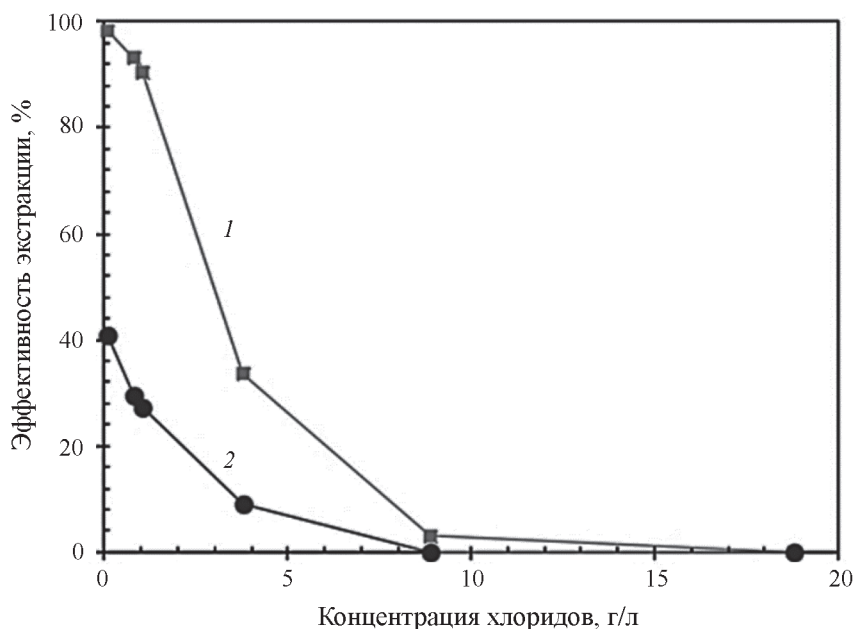


Рис. 7. Зависимость эффективности экстракции урана (1) и ванадия (2) от концентрации хлорид-ионов в растворе с использованием в качестве экстрагента 3%-го Aliquat-336 в Shellsol D70 [34]

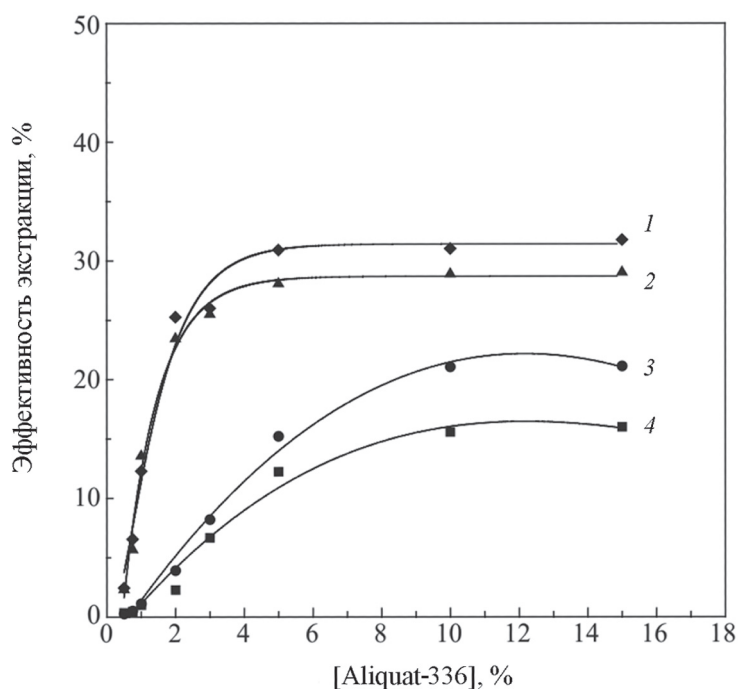


Рис. 8. Эффективность экстракции урана (0,004 M) из раствора, содержащего 20 об.% 1 M Na_2CO_3 , 25 об.% 1 M NaOH и 10 об.% (30%) H_2O_2 , экстрагентом Aliquat-336 в разных растворителях (1 – ксилол, 2 – бензол, 3 – керосин, 4 – MIBK) [35]

существенному уменьшению эффективности экстракции. Повышение концентрации гидроксида натрия также приводит к снижению эффективности, а концентрация пероксида водорода на нее

практически не влияет. Определенное авторами сольватное число, равное 2, свидетельствует о том, что на один атом урана приходятся две молекулы экстрагента.

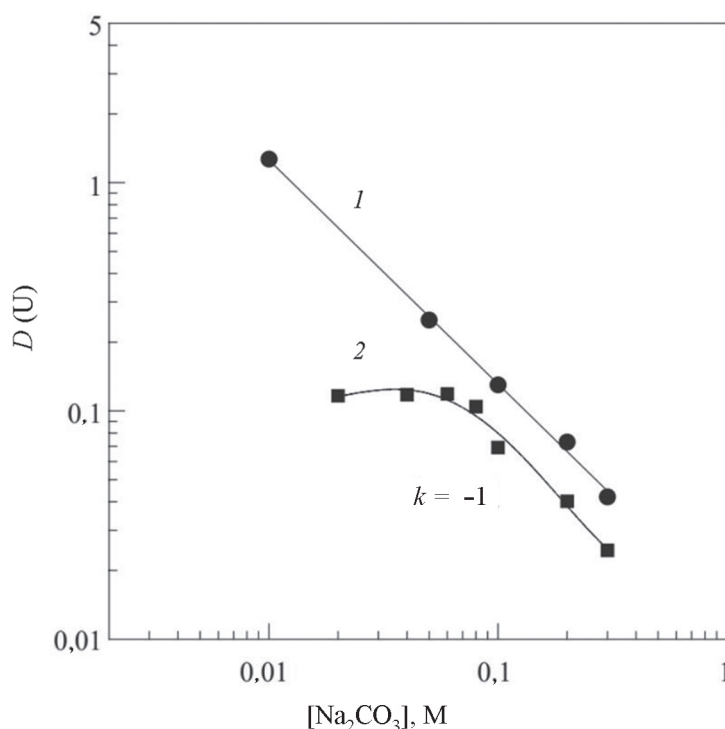


Рис. 9. Влияние концентрации Na_2CO_3 на экстракцию 0,004 М (1) и 0,02 М (2) растворов урана 5 об.% Aliquat-336 в керосине из раствора, содержащего 50 об.% 1 М NaOH и 10 об.% (30%) H_2O_2 [35]

Авторы статьи [36] исследовали экстракцию урана из щелочных сред тиосалицилатным производным Aliquat-336, зависимость эффективности экстракции от pH приведена на рис. 10. При низких значениях pH экстракция практически не протекает, ее эффективность увеличивается при $\text{pH} > 7$ и при дальнейшем повышении pH остается практически постоянной (80–85%). Реэкстракцию проводили 1 М раствором азотной кислоты, ее эффективность составила 80%. Тем не менее, в сравнении с рассмотренными ранее исследованиями нельзя сказать, что замена хлорид-аниона на тиосалицилат привела к какому-либо существенному увеличению эффективности извлечения урана.

Экстракция урана(VI) четвертичными фосфониевыми основаниями

Экстракция урана и других актинидов фосфониевыми ионными жидкостями исследована значительно хуже. Авторы статьи [37] использовали тригексил(тетрадецил)фосфония хлорид (Cyphos IL 101), а также его производные с тетрафтороборат- и гексафторфосфат-анионами, иммобилизованные на полиакрилонитриле, в целях извлечения плутония(IV) из 3 М раствора азотной кислоты. Было показано, что плутоний(IV) наиболее эффективно экстрагируется Cyphos IL 101,

тогда как замена аниона снижает эффективность с 96 до 90 и 93% соответственно. Для исследования селективности извлечения плутония была изучена экстракция урана(VI) и европия(III) в тех же условиях. Значение эффективности экстракции урана было существенно ниже и составило 31%, а европий не экстрагировался совсем. Проведенное недавно исследование экстракции плутония(IV) в присутствии урана(VI), циркония(IV), европия(III) и америция(III) из азотнокислых сред производным Cyphos IL 101 с нитрат-анионом также показало отличную селективность этого экстрагента по отношению к плутонию [38]. Полученная зависимость коэффициентов распределения и фактора селективности от концентрации азотной кислоты для перечисленных металлов представлена на рис. 11. Во всем исследованном диапазоне концентраций коэффициенты распределения урана и других элементов не превышали 1, а фактор селективности плутония по отношению к перечисленным металлам был не менее 1000.

Исследований по экстракции урана с использованием Cyphos IL 101 в азотнокислых средах проведено мало, однако можно сделать вывод, что этот экстрагент подходит для эффективного и селективного извлечения плутония, а уран в подобных условиях экстрагируется значительно хуже.

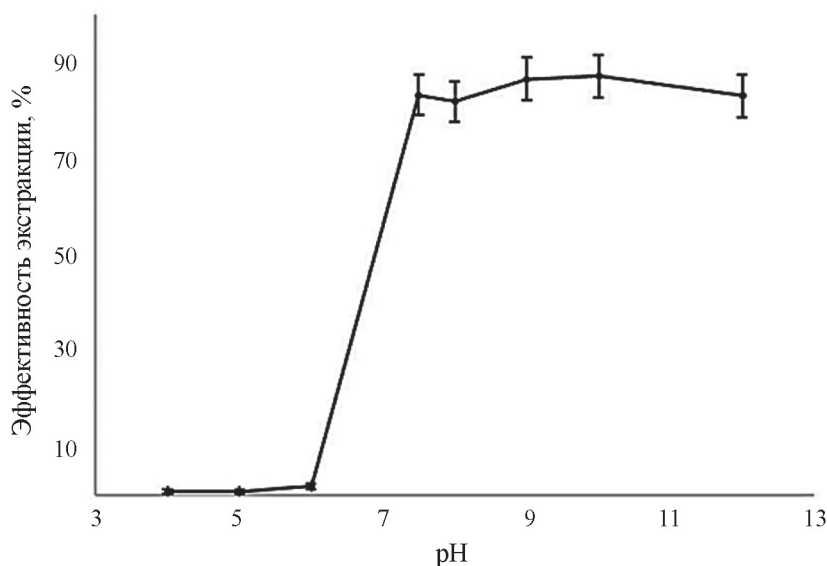


Рис. 10. Зависимость эффективности экстракции урана тиосалицилатным производным Aliquat-336 от pH [36]

Экстракция урана(VI) из растворов соляной кислоты протекает значительно эффективнее. Логарифмическая зависимость, полученная в статье [39], приведена на рис. 12. В сравнении с Aliquat-336 той же концентрации в тех же условиях коэффициенты распределения на порядок больше и достигают 28 для 0,08 М экстрагента. Главная особенность полученной зависимости состоит в том, что коэффициент наклона прямой, т.е. сольватное число, составляет 4, следовательно, на один атом урана приходится 4 молекулы Cyphos IL 101. Авторы объясняют это образованием в солянокислых растворах хлоридного комплекса $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, а также тем, что в состав комплекса входят две положительно заряженные молекулы фосфониевого экстрагента и еще две дополнительные молекулы экстрагента, заряд которых компенсируется наличием связанного хлорид-иона.

Экстракция урана тем же экстрагентом из щелочных сред изучена мало. Авторы статьи [40] предложили использовать неразбавленный Cyphos IL 101 для извлечения урана из карбонатных растворов. Равновесие в подобной системе достигается достаточно долго (в течение 40 мин), однако коэффициенты распределения урана высокие (более 100), а на эффективность экстракции не оказывает значительного влияния концентрация фторид-аниона, который содержится в отходах заводов по обогащению урана. Реэкстракцию проводили 1 М раствором гидроксида натрия, ее

эффективность составила 92%. Помимо этого, преимуществом такого подхода извлечения урана авторы считают его экологичность, так как при экстракции не используются токсичные, воспламеняющиеся органические растворители, а ионная жидкость после реэкстракции и промывки раствором хлорида натрия может быть использована повторно.

Изменение аниона в составе ионной жидкости при использовании ее в качестве экстрагента существенно влияет на ее свойства. Так, с использованием тиоционатного производного Cyphos IL 101 без растворителя удается добиться эффективного отделения переходных металлов (кобальт, цинк и никель) от трехвалентных лантанидов (самарий, европий, лантан) в азотнокислых растворах [41], а при замене аниона на N,N,N',N'-тетра(2-этилгексил)малонамид с использованием в качестве растворителя нитратной формы Cyphos IL 101 селективно извлекаются лантаниды в присутствии переходных металлов [42]. Для повышения эффективности экстракции актинидов авторы статьи [43] синтезировали производное Cyphos IL 101 с 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентадионат-анионом $[\text{P}_{66614}][\text{hfac}]$. При значениях $\text{pH} > 2$ уран(VI), америций(III) и европий(III) экстрагируются с высокими коэффициентами распределения при концентрации экстрагента всего 0,03 М, что отражает влияние введенного аниона. При увеличении концентрации азотной кислоты и, соответственно, понижении pH уран и

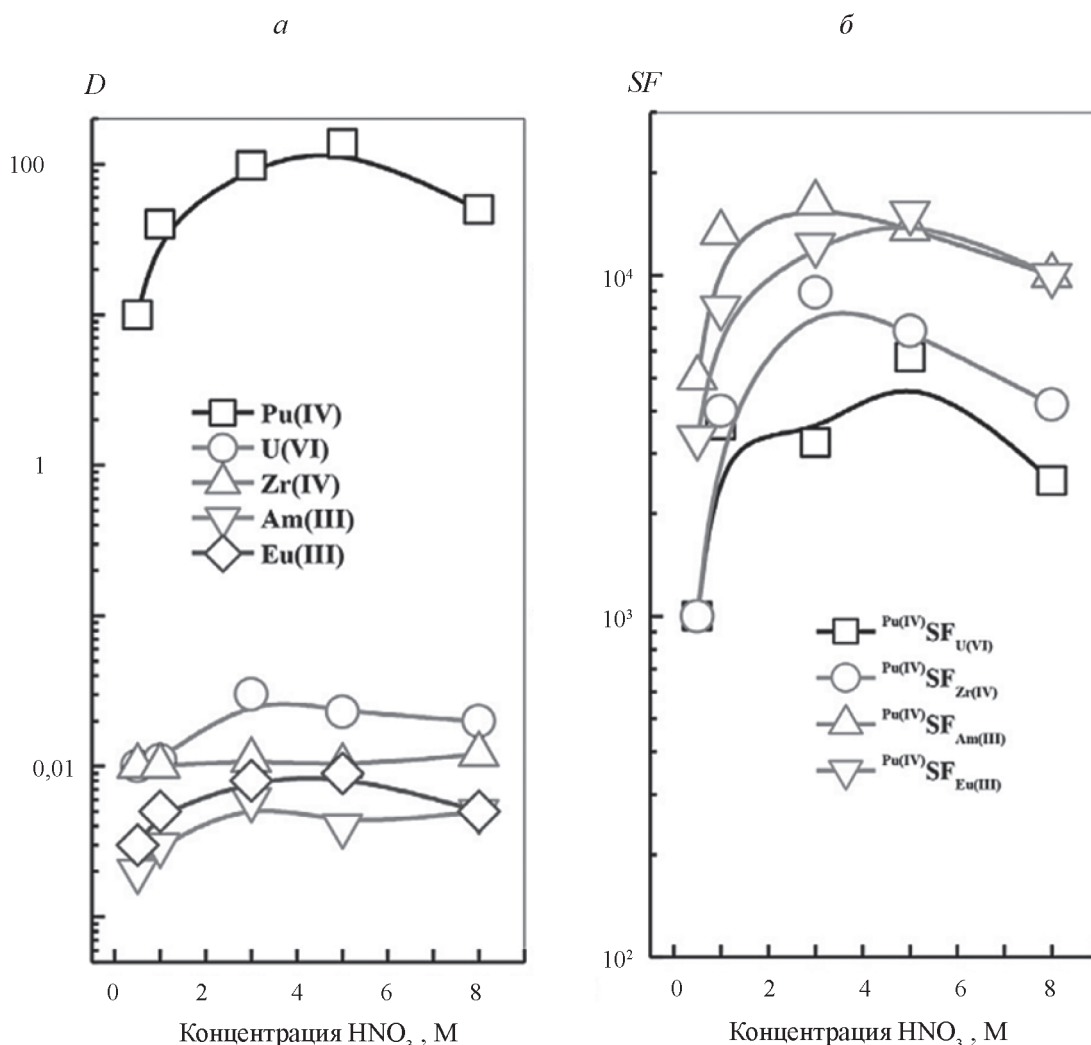


Рис. 11. Зависимость коэффициента распределения (а) и фактора селективности (б) Pu(IV) (метка ^{239}Pu в HNO_3), U(VI) (раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ в HNO_3), Zr(IV) (раствор $\text{Zr(NO}_3)_4$ в HNO_3), Am(III) (метка ^{241}Am в HNO_3) и Eu(III) (метка $^{152+154}\text{Eu(III)}$ в HNO_3) от концентрации азотной кислоты. Органическая фаза: 0,02 М $[\text{P}_{66614}][\text{NO}_3]/1,3$ -дизопропилбензол; водная фаза: 0,5 М – 8 М HNO_3 [38]

трехвалентные элементы практически перестают экстрагироваться. Авторы объясняют такое резкое снижение эффективности тем, что при концентрации азотной кислоты более 0,5 М анион протонируется и ионная жидкость координируется с другими анионами, присутствующими в растворе, в данном случае с нитрат-анионом, т.е. образуется нитратная форма Cyphos IL 101. Такое объяснение подтверждается тем, что полученные авторами при низких рН коэффициенты распределения плутония и урана хорошо согласуются со значениями, полученными в статьях [37, 38].

Выводы

Таким образом, экстракционные свойства аммониевых и фосфониевых ионных жидкостей существенно зависят как от условий проведения

экстракции (рН среды, содержание в растворе различных анионов), так и от структур катиона и аниона, входящих в их состав. Наиболее высокие коэффициенты распределения урана(VI) были достигнуты при экстракции из солянокислых и щелочных сред, тогда как в азотнокислой среде уранил-катион практически не экстрагируется аммониевыми и фосфониевыми ионными жидкостями, при этом высокие коэффициенты распределения достигаются для четырехвалентных актинидов. На наш взгляд, дальнейшее развитие этого класса экстрагентов должно быть связано с синтезом и исследованиями поликатионных соединений, поскольку эта модификация может привести к увеличению эффективности связывания анионных форм U(VI) и, соответственно, повысить эффективность экстракции в азотнокислых средах.

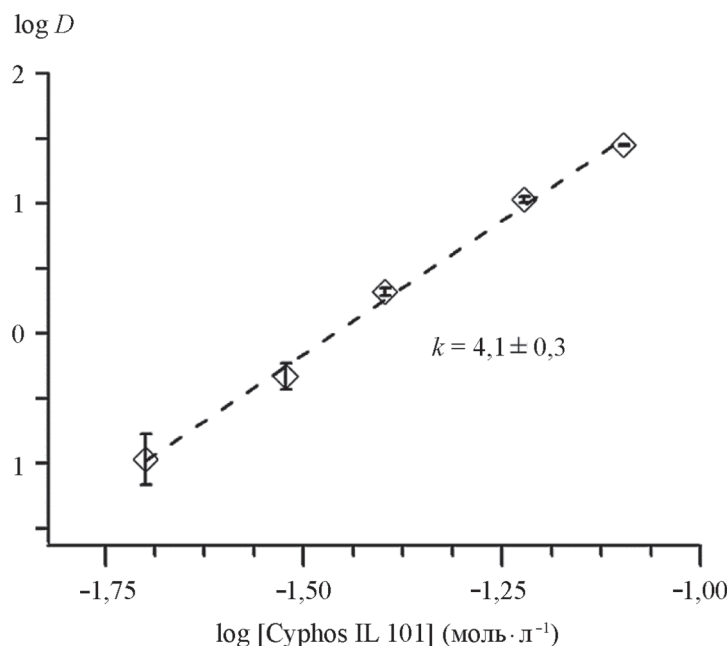


Рис. 12. Влияние концентрации Cyphos IL 101 на коэффициент распределения урана(VI). Водная фаза: 0,1 М HCl + 0,9 М NaCl + 0,21 мМ U(VI). Органическая фаза: от 0,02 до 0,08 М Cyphos IL-101 в ксилоле [39]

Использование ионных жидкостей без растворителя затруднено ввиду высоких значений вязкости при комнатной температуре. Это существенно ограничило их практическое применение в гидрометаллургии в качестве экстрагентов. Однако интересной остается возможность использования

ионных жидкостей для выделения *f*-элементов из расплавов солей при высоких значениях температуры. В этих условиях их вязкость станет существенно ниже, а ранее показанная термическая устойчивость указывает на сохранение экстракционных свойств и при высокой температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baisden P.A., Atkins-Duffin C.E. // Handbook of Nuclear Chemistry. 2011. P. 2797.
2. Eccles H. // Solvent Extr. Ion Exch. 2000. Vol. 18. N 4. P. 633.
3. Herbst R.S., Baron P., Nilsson M. // Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment. Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 141.
4. Paiva A.P., Malik P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 261. N 2. P. 485.
5. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. // Успехи химии. 2003. Т. 72. N 2. С. 115.
6. Suresh A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27. N 2. P. 258.
7. Sun X., Luo H., Dai S. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 4. P. 2100.
8. Ha S.H., Menchavez R.N., Koo Y.M. // Korean J. Chem. Eng. 2010. Vol. 27. N 5. P. 1360.
9. Straka M. // Phys. Sci. Rev. 2016. Vol. 1. N 12. P. 1.
10. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. N 12. P. 4368.
11. Giridhar P., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 265. N 1. P. 31.
12. Giridhar P., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2004. Vol. 5. N 2. P. 21.
13. Giridhar P., Venkatesan K.A., Subramaniam S., Srinivasan T.G., Rao P.V. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 448. N 1–2. P. 104.
14. Visser A.E., Rogers R.D. // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 171. N 1–2. P. 109.
15. Dhiman S.B., Goff G.S., Runde W., LaVerne J.A. // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 453. N 1–3. P. 182.
16. Allen D., Baston G., Bradley A.E., Gorman T., Haile A., Hamblett I., Hatter J.E., Healey M.J.F., Hodgson B., Lewin R., Lovell K.V., Newton B., Pitner W.R., Rooney D.W., Sanders D., Seddon K.R., Sims H.E., Thied R.C. // Green Chem. 2002. Vol. 4. N 2. P. 152.
17. Bossé É., Berthon L., Zorz N., Monget J., Berthon C.,

- Bisel I., Legand S., Moisy P. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 2007. N 7. P. 924.
18. Rao C.J., Venkatesan K.A., Tata B.V.R., Nagarajan K., Srinivasan T.G., Rao P.V. // Radiat. Phys. Chem. Elsevier, 2011. Vol. 80. N 5. P. 643.
19. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Mazan V., Billard I. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 45. P. 35821.
20. Pathak P.N., Prabhu D.R., Kumari N., Mohapatra P.K. // Sep. Sci. Technol. 2015. Vol. 50. N 3. P. 373.
21. Li H., Wang B., Zhang L., Shen L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 433.
22. Ouadi A., Klimchuk O., Gaillard C., Billard I. // Green Chem. 2007. Vol. 9. N 11. P. 1160.
23. Asrami M.R., Tran N.N., Nigam K.D.P., Hessel V. // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 262. P. 118289.
24. Khazalpour S., Yarie M., Kianpour E., Amani A., Asadabadi S., Seyf J.Y., Rezaeivala M., Azizian S., Zolfigol M.A. // J. Iran. Chem. Soc. 2020. Vol. 17. N 8. P. 1775.
25. Stojanovic A., Keppler B.K., Morgenbesser C., Kogelnig D., Krachler R. INTECH Open Access Publisher. Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic Liquids in Chemical and Environmental Engineering. 2011.
26. Landgren A., Liljenzin J.O. Extraction behaviour of technetium and actinides in the aliquat-336/nitric acid system // Solvent Extr. Ion Exch. 1999. Vol. 17. N 6. P. 1387.
27. Eskandari Nasab M. // Fuel. 2014. Vol. 116. P. 595.
28. Hellé G., Mariet C., Cote G. // Talanta. 2015. Vol. 139. P. 123.
29. Kim C.J., Kumar J.R., Kim J.S., Lee J.Y., Yoon H.S. // J. Braz. Chem. Soc. 2012. Vol. 23. N 7. P. 1254.
30. Amaral J.C.B.S., Morais C.A. // Miner. Eng. 2010. Vol. 23. N 6. P. 498.
31. Srncik M., Kogelnig D., Stojanovic A., Körner W., Krachler R., Wallner, G. // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67. N 12. P. 2146.
32. Mathuthu M., Mokhine N.D., Stassen E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 319. P. 687.
33. Mokhine N.D., Mathuthu M., Stassen E. // Phys. Chem. Earth. 2020. Vol. 115. P. 102822.
34. Zhu Z., Pranolo Y., Cheng C.Y. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48. N 9. P. 1402.
35. Daoud J.A.T., Aly H.F. Int. J. Mineral Processing. 2005. Vol. 76. P. 101.
36. Ravi K.P., Mishra S., Sathyapriya R.S., Murali S. // Appl. Radiat. Isot. 2022. Vol. 179. P. 110017.
37. Myasoedova G.V., Molochnikova N.P., Mokhodoeva O.B., Myasoedov B.F. // Anal. Sci. 2008. Vol. 24. N 10. P. 1351.
38. Rout A., Ramanathan N. // J. Ion. Liq. 2022. Vol. 2. N 1. P. 100029.
39. Quinn J.E., Ogden M.D., Soldenhoff K. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. N 5. P. 538.
40. Shen Y., Wu J., Liu Z., Wu W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. N 34. P. 8624.
41. Rout A., Binnemans K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. N 23. P. 16039.
42. Rout A., Binnemans K. // Dalt. Trans. 2014. Vol. 43. N 4. P. 1862.
43. Liu H., Wang X., Lan Z., Xu H. // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 262. P. 118309.

Информация об авторах

Анна Юрьевна Фоминых – аспирант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (fominyhanna@bk.ru);

Петр Игоревич Матвеев – доцент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (petr.i.matveev@gmail.com).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 08.07.2024;
одобрена после рецензирования 16.07.2024;
принята к публикации 25.08.2024.